

THÈSE

en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lyon, délivré par l'École Normale Supérieure de Lyon

Discipline : Chimie

Laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon

Laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés (C2P2), CPE Lyon

École Doctorale de Chimie de Lyon (ED206)

présentée et soutenue publiquement le 8 décembre 2015

par Madame **Anaïs MIRABAUD**

Développement d'une chimie hôte-invité pour la valorisation du CO₂ via une catalyse éco-compatible

Directeur/trice (s) de Thèse : Mme Véronique DUFAUD et M. Jean-Pierre DUTASTA

Après l'avis de : Mme Brigitte BIBAL

M. Franck LAUNAY

Devant la commission d'examen formée de :

Mme Brigitte BIBAL, Maître de conférences à l'Université de Bordeaux

Rapporteur

Mme Véronique DUFAUD, Directrice de recherche à CPE Lyon

Directrice

M. Jean-Pierre DUTASTA, Directeur de recherche à l'ENS Lyon

Directeur

M. Franck LAUNAY, Professeur à l'UPMC Paris

Rapporteur

M. Alexandre MARTINEZ, Professeur à l'Université Aix-Marseille

Membre invité

M. Olivier PIVA, Professeur à l'Université Lyon1

Membre

Mme Adelina VALLRIBERA MASSÓ, Professeur à l'Université de Barcelone

Membre

Remerciements

Mes travaux de thèse se sont déroulés au laboratoire de chimie de l'ENS, au sein de l'équipe de Chimie Supramoléculaire ainsi qu'au laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés à l'Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique (CPE) de Lyon. J'ai donc eu la chance d'utiliser en routine un grand nombre d'équipements d'analyse et de synthèse mais surtout de travailler et d'apprendre auprès de nombreux collègues dont certains sont devenus des amis. Je voudrais ainsi remercier la Région Rhône-Alpes pour le soutien financier de ce projet.

Je tiens ensuite à remercier Véronique Dufaud et Jean-Pierre Dutasta de m'avoir accueillie, encadrée et soutenue pendant ces trois années. Je les remercie de m'avoir tant appris sur leurs domaines d'expertises et pour toutes leurs grandes qualités humaines, en particulier, leur patience, leur écoute, leur gentillesse et leur grande disponibilité. Je retiendrai les heures de discussion pour comprendre les mystères du fonctionnement des complexes hôte-invité (ils portent si bien leur nom) et je leur suis très reconnaissante de m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet complet et varié pour lequel j'ai eu la chance de réaliser toutes les étapes, de la synthèse à l'application des systèmes étudiés.

Je voudrais remercier Alexandre Martinez pour toute l'aide qu'il m'a apportée quant à l'interprétation des résultats grâce à son œil expert et avisé et pour sa motivation à toute épreuve, véritable source d'énergie en cas de période creuse.

Je voudrais adresser mes remerciements à Mme Brigitte Bibal, maître de conférences à l'Université de Bordeaux et M. Franck Launay, professeur à l'Université Pierre et Marie Curie de Paris pour avoir accepté d'être mes rapporteurs. Merci également à Olivier Piva, professeur à l'Université Lyon1 et Adelina Vallribera Massó, professeur à l'Universitat Autònoma de Barcelona d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je voudrais ensuite remercier toutes les personnes qui ont eu l'occasion de m'aider au cours de ces trois ans, que ce soit à l'ENS ou à CPE : tout d'abord Jean-Christophe Mulatier pour avoir partager ses connaissances et son expertise sur la synthèse des cavitands et qui n'a pas hésité à passer du temps à renforcer mes stocks de molécules lorsque j'en ai eu besoin. Je retiendrai sa bonne humeur et ses histoires drôles toujours au rendez-vous. Merci à Sandrine Denis-Quanquin et Christine Lucas pour leur aide en RMN, Kai Szeto, le MacGyver du C2P2, pour son aide technique au laboratoire et pour la mise en place, entre autre, de mon autoclave. Merci à François Bayard pour la modélisation de mes

systemes moléculaires et Philippe Arquillière pour la réalisation de clichés MET des matériaux hybrides.

Je voudrais adresser un très grand merci à mes co-bureaux Benjamin, Andreia et Teresa pour leur bonne humeur, leur générosité et leur amitié. Ils ont toujours été là pour me remonter le moral en cas de coup dur.

Je remercie les autres membres des laboratoires de l'ENS et du CPE : Laure Guy, Christophe Bucher, Thierry Brotin, Catherine Santini pour les échanges scientifiques ainsi que tous les collègues que j'ai pu côtoyer et qui ont su apporter du peps à ces trois années de thèse : Laure-Lise, Sara, Maëlle, Bastien C, Bastien M, Alyssa, Dawei, Estelle, Aline, Iulia, Thibault, César, Youness, Walid le grand, Walid le petit, Anthony, Cherif, Audrey, Jessica, Nicolas, Debora, Fred, Léa, Dominique, David, Quentin, Pascal.

Et pour finir je voudrais remercier ma famille : mes parents, frère, sœurs, parrain, cousins et mes amis pour tout leur soutien pendant cette aventure. Merci à Alexis pour m'avoir soutenue, encouragée, nourrie et supportée pendant les quelques mois compliqués de la rédaction.

Sommaire

Liste des abréviations	1
Introduction générale	4
Chapitre I : Bibliographie	8
Chapitre II : Synthèse de carbonates cycliques catalysée par des systèmes hôte- invité : preuve de concept	60
Annexes du chapitre II	92
Chapitre III : Etude de l'influence de la structure des cavitands sur les performances catalytiques du système	106
Chapitre IV : Catalyse supportée avec des systèmes hôte – invité	128
Annexes du chapitre IV	192
Conclusion générale et perspectives	236
Partie expérimentale	240

Liste des abréviations

ADN = acide désoxyribonucléique

AE = analyse élémentaire

ATG = analyse thermogravimétrique

AZAP = proazaphosphatane

BET = Brunauer, Emmett, Teller

BGE = butyl glycidyl éther

CCS = Carbon Capture and Storage

CTV = cyclotrivétrilène

d = doublet

DABCO = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane

DBU = 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène

DIPEA = N,N-diisopropyléthylamine

DMAP = 4-diméthylaminopyridine

DMF = diméthylformamide

DMSO = diméthylsulfoxyde

DRX = diffraction des rayons X

δ = déplacement chimique

EC = carbonate d'éthylène

HL = high loading

HMTA = hexaméthylènetétramine

HPW = acide polyphosphotungstique

IR = infrarouge

J = constante de couplage en Hz

LL = low loading

m = multiplet

MEK = méthyle éthyle cétone

PC = carbonate de propylène

PO = oxyde de propylène

ppm = parties par million

RMN = résonance magnétique nucléaire

SBA = Santa Barbara Amorphous

t = triplet

TBAB = bromure de tétrabutylammonium

TBAI = iodure de tétrabutylammonium

TBD = 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène

TEAB = bromure de tétraéthylammonium

THAC = chlorure de tétrahéxylammonium

THF = tétrahydrofurane

Introduction générale

Le dioxyde de carbone (CO₂) est une petite molécule essentiellement connue par son impact environnemental comme gaz à effet de serre, mais elle présente néanmoins un fort potentiel dans le domaine de la chimie. C'est une ressource de carbone abondante, renouvelable, non toxique, non corrosive et non inflammable. C'est une brique moléculaire utilisée pour la synthèse de nombreux composés, qui trouve des applications parfois même à l'échelle industrielle, et représente un intérêt économique grandissant. Le CO₂ devient notamment une matière première très recherchée pour la mise au point de procédés aux conditions de réaction plus douces en température et en pression. C'est pourquoi, que ce soit pour des raisons économiques, chimiques ou environnementales, la chimie du CO₂ est un domaine de recherche en pleine expansion. Néanmoins, l'activation du CO₂ reste un défi majeur à relever du fait de sa très haute stabilité thermodynamique ($\Delta H_f = -394 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Dans ce travail de thèse nous abordons la synthèse de carbonates cycliques à partir de la réaction de couplage du CO₂ avec un époxyde (figure 0.1). Cette réaction présente un grand intérêt par sa haute économie d'atome de 100% qui signifie qu'aucun sous-produit n'est formé. De plus, les carbonates cycliques sont des composés aux nombreuses applications comme intermédiaires pour la synthèse d'autres produits de la chimie fine, mais aussi en tant que composant des batteries au lithium ou encore comme solvant "propres". Certains carbonates cycliques sont produits industriellement via des procédés impliquant le phosgène, gaz hautement toxique. Ainsi, l'alternative que représente la réaction de couplage du CO₂ avec un époxyde est certainement plus éco-compatible.

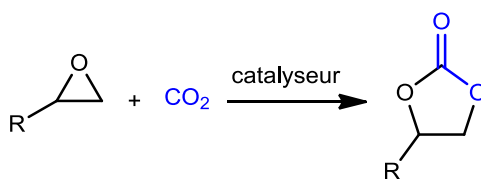


Figure 0.1 : Synthèse des carbonates cycliques à partir du CO₂

Cette réaction est généralement catalysée par des systèmes catalytiques plus ou moins efficaces tant du point de vue de la réactivité qu'en termes de procédés propres. Elle a fait l'objet de très nombreux travaux pour élaborer des systèmes catalytiques performants en conditions de réaction relativement douces. Dans cette thèse, nous proposons une nouvelle approche originale pour la conception de systèmes catalytiques basée sur une chimie hôte-invité combinant des catalyseurs halogénures de tétraalkylammonium, très connus comme catalyseurs de la réaction de couplage du CO₂ sur les époxydes, et bien décrits dans la littérature, avec des récepteurs moléculaires spécifiques pour la

reconnaissance de cations ammoniums. Pour ce faire, notre choix s'est porté sur les "cavitands", molécules organiques comportant une cavité moléculaire très affines des ions ammoniums. Ces assemblages supramoléculaires "sel d'ammonium - molécule hôte", n'ont jusqu'à présent jamais été exploités comme catalyseurs et constituent donc une approche très originale pour la synthèse de carbonates cycliques.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse en co-direction entre le Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure de Lyon, dans le groupe de Chimie Supramoléculaire dont une des thématiques est la synthèse de récepteurs moléculaires organiques et leurs propriétés de reconnaissance, et le laboratoire C2P2 de l'École de Chimie Physique et Électronique de l'Université Claude Bernard (CPE Lyon) dont une partie des activités concerne les processus catalytiques et le développement de matériaux fonctionnels innovants.

Ce manuscrit rapporte les travaux que j'ai effectués dans ces deux laboratoires. Il comprend quatre chapitres dont le premier est une revue bibliographique dédiée à la chimie supramoléculaire en général et les récepteurs moléculaires de type cavitand, suivie d'une présentation de la chimie du CO₂ et des catalyseurs développés dans la littérature pour la synthèse des carbonates cycliques.

Le deuxième chapitre décrit l'élaboration d'un système catalytique efficace alliant halogénure d'ammonium quaternaire et molécule hôte de type cavitand. Le système catalytique que nous avons conçu est hautement réactif sous pression atmosphérique de CO₂ et dans des conditions éco-compatibles, constituant ainsi la preuve de concept de notre nouvelle approche. Dans cette partie la synthèse, la caractérisation et les propriétés des cavitands sont décrites. Les assemblages supramoléculaires "ammonium - cavitand" ont été engagés dans les réactions de couplage du CO₂ avec différents époxydes et les performances catalytiques de ces systèmes sont discutées.

Un troisième chapitre traite de l'influence de la structure de nouveaux cavitands sur les performances catalytiques du système $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ @cavitand dans la réaction de couplage du CO₂ avec le 1,2-époxyhexane. Les synthèses et caractérisations de ces nouveaux récepteurs moléculaires sont rapportées et les résultats catalytiques obtenus sont décrits et discutés.

Le dernier chapitre concerne l'hétérogénéisation de nos systèmes catalytiques pour une utilisation en catalyse supportée. L'élaboration et la caractérisation des matériaux hybrides à base de silice mésoporeuse sont détaillées à partir des analyses obtenues par les techniques usuelles afférentes à ce type de matériaux (DRX, BET, ATG, IR, RMN ...). Leur potentiel catalytique est ensuite évalué. Ce chapitre est suivi d'une conclusion générale sur les travaux effectués et présente les perspectives qu'offrent ces nouveaux systèmes catalytiques.

Chapitre I :

Bibliographie

Sommaire

1. <u>La chimie supramoléculaire</u>	14
1.1 <u>Généralités</u>	14
1.2 <u>Reconnaissance moléculaire et complémentarité</u>	16
1.2.1 Complémentarité stérique	16
1.2.2 Complémentarité d'interaction	17
1.2.3 Effet chélate	17
1.2.4 Pré-organisation	18
1.2.5 Stéréosélectivité	18
1.3 <u>La catalyse supramoléculaire</u>	20
1.3.1 Les Nanoréacteurs	21
1.3.2 Approches combinant site catalytique et site de reconnaissance	24
1.4 <u>Les cavitands</u>	27
1.4.1 Différents types de cavitands	27
• Cavitands en forme de cône.....	27
• Cavitands en forme de bol.....	29
• Cavitands en forme de tore.....	30
• Assemblage de cavitands.....	30
1.4.2 Cavitands phosphorylés	32
• Présentation.....	32
• Cavitands pontés par des groupements phosphonites P (III).....	35
• Cavitands pontés par des groupements thiophosphonates PS.....	35
• Cavitands pontés par des groupements phosphoryles PO.....	35
• Cavitands partiellement pontés par des groupements phosphoryles PO.....	36

1.5 <u>Conclusion</u>	37
2. <u>La chimie du dioxyde de carbone (CO₂)</u>	38
2.1 <u>Vue d'ensemble</u>	38
2.1.1 Idées générales, contexte actuel	38
2.1.2 Solutions pour la diminution de la quantité de CO₂ dans l'air	39
• Par réduction des émissions de CO ₂	39
• Par capture et stockage du CO ₂	39
• Par réutilisation du CO ₂ dans des procédés chimiques.....	40
2.2 <u>Synthèse des carbonates organiques à partir du couplage du CO₂ avec des époxydes</u>	42
2.2.1 Application des carbonates organiques	42
2.2.2 Réaction de couplage du CO₂ avec des époxydes	43
2.3 <u>Systèmes catalytiques pour la synthèse de carbonates cycliques</u>	44
2.3.1 Sels d'onium : ammonium ou phosphonium quaternaire	44
2.3.2 Co-catalyseurs à base de complexes de métaux de transition	46
2.3.3 Co-catalyseurs de type composés phénoliques	49
2.3.4 Catalyseurs de type liquide ionique	51
2.3.5 Catalyseurs de type bêtaïne	53
2.3.6 Catalyseurs de type azaphosphatranes	54
2.4 <u>Conclusion</u>	55
3. <u>Objectifs de la thèse</u>	56

Liste de figures

Figure 1.1 : De la chimie moléculaire vers la chimie supramoléculaire

Figure 1.2 : Complexation sélective ou reconnaissance moléculaire entre un substrat et son récepteur

Figure 1.3 : Structures de plusieurs éthers couronnes et leur valeur de constante d'association (données en log de K_a) pour différents cations

Figure 1.4 : Equilibre en faveur de la formation du complexe chélaté

Figure 1.5 : Exemple de sphérand pré-organisé

Figure 1.6 : Exemple de récepteur combinant plusieurs sites d'interaction et chiralité

Figure 1.7 : Réaction d'alkylation de l'azote

Figure 1.8 : 1,3 cycloaddition entre un azido alcane et un triazole catalysée par le cucurbit[6]uril selon Mock

Figure 1.9 : Structure du nano réacteur par auto assemblage de deux résorcinarènes, par le groupe de Rebek

Figure 1.10 : Cycloaddition 1,3 dipolaire entre un acétylène et un azoture

Figure 1.11 : Hydrolyse d'un phosphodiester par des cyclodextrines développées par l'équipe de Breslow (étudiées pour $n = 1, 2$ ou 3)

Figure 1.12 : Complexe supramoléculaire porphyrinique de manganèse de R. J. M. Nolte (à gauche) et représentation schématique de son fonctionnement (à droite)

Figure 1.13 : Les différentes conformations du tétrarésorcinarène

Figure 1.14 : Réarrangement des groupements R du résorcinarène

Figure 1.15 : Exemple de cavitands en symétrie C_{4v}

Figure 1.16 : Exemple de structure de CTV à symétrie C_3

Figure 1.17 : Exemple de paracyclophane

Figure 1.18 : Exemples d'assemblage de cavitands

Figure 1.19 : Exemple de cavitands phosphorés

Figure 1.20 : Nomenclature des différents cavitands tétraphosphorylés

Figure 1.21 : Représentation des six stéréoisomères des cavitands tétraphosphorylés

Figure 1.22 : Synthèse du premier cavitand tétraphosphorylé de stéréochimie $4i$

Figure 1.23 : Structures RX des complexes $3iPO$ / picrate d'acétylcholine (à gauche) et $4iPO$ / $CH_3NH_3^+Pic^-$ (à droite)

Figure 1.24 : Exemples de transformations chimiques du CO_2

Figure 1.25 : Produits possibles de la réaction de couplage du CO_2 avec des époxydes

Figure 1.26 : Mécanisme proposé pour la réaction de couplage du CO₂ avec des époxydes en présence d'halogénures d'ammonium quaternaires

Figure 1.27 : Structures de complexes métalliques montrant une forte activité catalytique pour la synthèse des carbonates cycliques (complexes de North, Kleij et Ema)

Figure 1.28 : Complexe mono-composant de l'équipe de North pour la synthèse de carbonates cycliques

Figure 1.29 : Structure du complexe pyrrolidine Cr(III)(salen)Cl

Figure 1.30 : Mécanisme possible de couplage du CO₂ avec des époxydes, en présence d'un nucléophile et d'un électrophile proposé par Zhang *et coll.*

Figure 1.31 : Exemples des structures de base de Schiff

Figure 1.32 : Exemple de co-catalyseurs développés par l'équipe de Kleij

Figure 1.33 : Stabilisation d'un intermédiaire réactionnel clé via des liaisons hydrogènes, lors de la synthèse de carbonates cycliques en présence de pyrogallol et de *n*-Bu₄NI

Figure 1.34 : Liquides ioniques utilisés pour la synthèse de carbonates cycliques

Figure 1.35 : Liquides ioniques dérivés de bases de Lewis étudiés par Yang *et coll.*

Figure 1.36 : Mécanisme proposé par Yang *et coll.* avec le liquide ionique [HDBU]Cl

Figure 1.37 : Structure du catalyseur à base de bétaine

Figure 1.38 : Structures d'azaphosphatranes étudiés par le groupe

Figure 1.39 : Mécanisme proposé pour la synthèse de carbonates cycliques catalysée par des dérivés azaphosphatranes

Figure 1.40 : Illustration du concept de notre approche avec le cavitand représenté par un bol vert et l'ammonium représenté par une sphère bleue avec son contre-ion X⁻

Figure 1.41 : Cas de figures homogène / hétérogène explorés durant la thèse dans la mise en œuvre des systèmes catalytiques

1. La chimie supramoléculaire

1.1 Généralités

Le concept de chimie supramoléculaire fut développé à partir de l'étude et de la modélisation de systèmes biologiques. La chimie du vivant a su nous montrer une nouvelle forme d'association via certains assemblages tels que les systèmes enzymatiques ou encore la structure de l'ADN, décrite en 1953 par Watson et Crick et qui résultent de liaisons non covalentes.¹ La chimie de coordination, définie en 1893 par A. Werner, fut le premier point d'ancrage pour comprendre ces phénomènes. Plus tard, les chimistes ont également découvert le principe de reconnaissance moléculaire et ont su l'exploiter sur un plus large domaine. Ainsi, il est devenu possible de synthétiser de nouveaux systèmes capables d'extraction sélective de métaux radioactifs (reconnaissance d'ions) ou encore de détection de gaz (reconnaissance de petites molécules organiques).

Afin de centraliser toutes ces nouvelles connaissances, J-M. Lehn définit le domaine de la chimie supramoléculaire en 1978.² Cette chimie traite d'un nouveau genre d'entité, plus complexe que la molécule : les supermolécules.

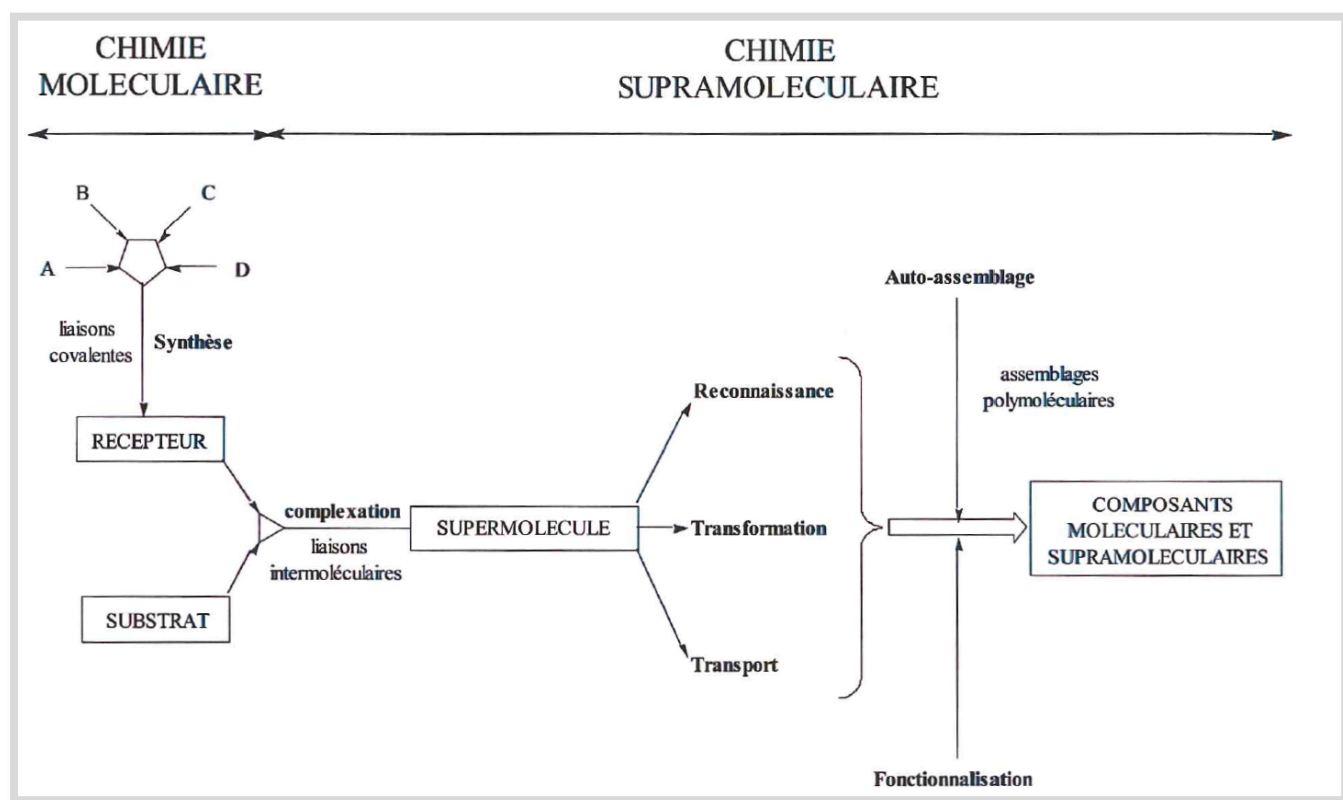


Figure 1.1 : De la chimie moléculaire vers la chimie supramoléculaire²

Une supermolécule est une entité composée d'un récepteur et d'un ou plusieurs substrats, tous associés par des liaisons intermoléculaires non covalentes. Plus généralement, on parle alors de complexe. Les éléments complexés sont spécifiquement associés grâce à un procédé de

1. J. D. Watson. F. H. C. Crick. *Nature*. **1953**, 171, 737.

2. J-M. Lehn. *Pure. Appl. Chem.* **1978**, 50, 871.

reconnaissance moléculaire. Les interactions intermoléculaires non covalentes peuvent être de type liaison hydrogène ou interaction dipôle-dipôle, ion-dipôle, π - π , π -cation ou Van der Waals. Toutes ces interactions ont des énergies de l'ordre de 10 kJ pour les liaisons hydrogènes et inférieures ou égales à 1 kJ pour les autres. Elles sont plus faibles que des liaisons covalentes dont les énergies sont de l'ordre de 100 kJ. Les espèces supramoléculaires sont donc cinétiquement plus labiles et dynamiquement plus flexibles que des molécules puisqu'elles sont thermodynamiquement moins stables. La chimie supramoléculaire traite donc d'édifices à liaisons molles ; c'est un domaine de chimie douce.³

Ces supermolécules ont trois principales fonctions : la reconnaissance moléculaire, la transformation et le transport.

Pour la reconnaissance moléculaire, le substrat doit présenter une topologie adaptée au récepteur afin de favoriser les interactions, suivant ainsi le modèle de la clé et de la serrure énoncé par E. Fisher en 1894.⁴ Cette particularité permet donc à un récepteur donné de reconnaître le substrat qui lui correspond parmi un mélange de molécules.



Figure 1.2 : Complexation sélective ou reconnaissance moléculaire entre un substrat et son récepteur

Dans certains cas, la supermolécule possède des propriétés physiques ou chimiques qui la destinent à une fonction de transport. Par exemple, un récepteur lipophile peut faire passer des molécules ou ions hydrophiles à travers une membrane alors que celle-ci leur est imperméable par sa bicouche lipidique.⁵

Enfin, si le récepteur présente des fonctions réactives alors une transformation peut se produire sur l'ensemble de la supermolécule qui est ainsi considérée comme un réactif. La réactivité du récepteur dépend également de sa complexation avec un éventuel substrat qui pourra marquer son influence par un effet template.

Ainsi, par une association astucieuse, on peut obtenir un catalyseur supramoléculaire pour une réaction choisie. C'est un des grands atouts de la chimie supramoléculaire que nous avons décidé d'exploiter.

3. J. M. Lehn. La Chimie supramoléculaire: Concepts et perspectives, De Boeck. **1995**.

4. E. Fisher. *Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 2985.

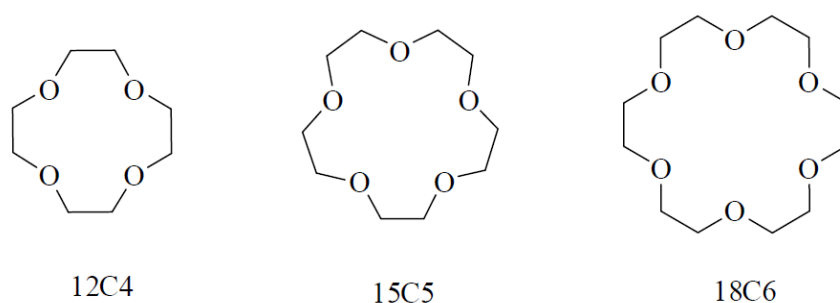
5. L. A. J. Chrisstoffels. F. De Jong. D. N. Reinhoudt. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1376.

1.2 Reconnaissance moléculaire et complémentarité

Les récepteurs sont des structures organiques maintenues par des liaisons covalentes. Ils sont capables de fixer sélectivement des substrats neutres ou ioniques via des interactions intermoléculaires diverses. La formation du complexe dépend de l'énergie consommée ou créée par la fixation d'un substrat ciblé avec son hôte. Pour pouvoir interagir de manière efficace, il doit exister une complémentarité physique et chimique entre les composants afin d'obtenir une enthalpie libre standard de réaction fortement négative et une coopérativité entre les sites de coordination des composants sans générer de répulsions fortes. L'interaction est évaluée par une constante de complexation K_a . Il existe différents types de complémentarité :

1.2.1 Complémentarité stérique

L'hôte doit posséder une structure ou une forme complémentaire à celle de l'invité ciblé. Par exemple, de nombreux récepteurs mis au point possèdent des cavités à base de cycles aromatiques afin de former des cavités convexes qui répondront aux nombreux substrats concaves rencontrés. De même, pour s'adapter correctement à l'invité, l'hôte ne doit être ni trop grand ni trop petit. On en retrouve la preuve dans l'étude de complexation de plusieurs éthers couronnes avec différents cations. La figure 1.3 indique les constantes de complexation mesurées et montre qu'il y a bien corrélation entre les tailles des composants et leur affinité.



	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
Rayon ionique (Å)	0,60	0,95	1,33
12C4	< 0,5	1,73	0,86
15C5	1,21	3,42	3,38
18C6	< 0,5	4,32	6,15

Figure 1.3 : Structures de plusieurs éthers couronnes et leur valeur de constante d'association (données en log de K_a) pour différents cations

1.2.2 Complémentarité d'interaction

Pour pouvoir se lier à un substrat, un récepteur doit posséder des sites de coordination complémentaires à ceux de la molécule invitée. Cette complémentarité dépend des caractéristiques électroniques telles que la polarité, le caractère donneur ou accepteur de liaison hydrogène, la dureté ou mollesse des composants... Par exemple, à un site acide de Lewis, devra correspondre un site base de Lewis.

1.2.3 Effet chélate

La multiplication des sites d'interaction entre deux composés "hôte-invité" est un facteur important dans la conception des supramolécules. Dans de nombreux cas, il existe une synergie entre toutes les interactions qui rend le système plus stable globalement que la somme de toutes les interactions isolées. Ainsi, il est possible de créer des édifices très stables à partir d'interactions faibles à condition que celles-ci soient suffisamment nombreuses. Ce phénomène est lié à l'effet chélate et macrocyclique déjà très connu en chimie de coordination. En effet, il a été observé que des complexes contenant des ligands bidentates sont plus stables que des complexes comportant des ligands monodentates. Ce phénomène est illustré par la figure 1.4 ci-dessous. Elle représente la réaction de substitution du ligand ammoniacque par le ligand 1,2-diaminoéthane dans le complexe avec le nickel (II). La valeur de la constante d'équilibre indique que le complexe avec des ligands bidentates est 10^8 fois plus stable.

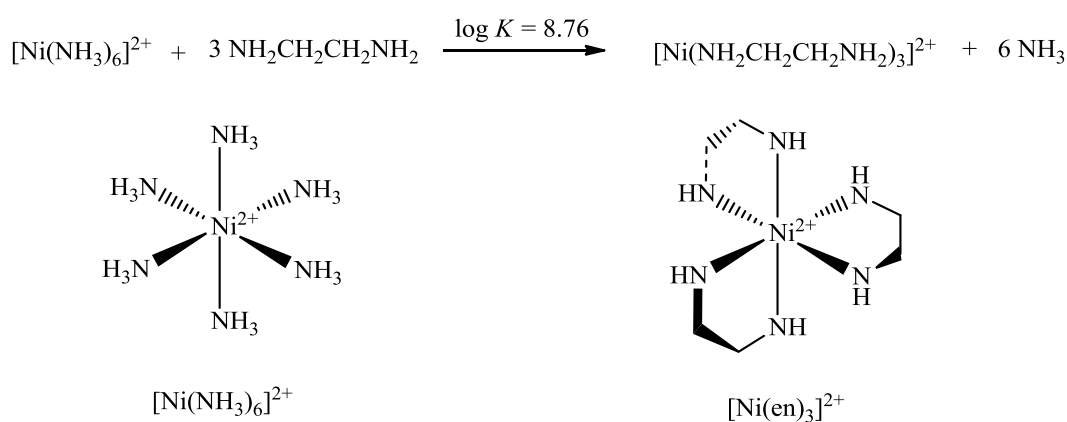


Figure 1.4 : Equilibre en faveur de la formation du complexe chélaté

Cette stabilité est due à des effets thermodynamique et cinétique. En effet, comme dans l'exemple précédent, remplacer 6 ligands monodentates par 3 ligands bidentates va entraîner la libération en solution d'un nombre plus important de molécules et va donc apporter une contribution entropique favorable. Ensuite, la coordination d'un ligand monodentate L se fait à une vitesse similaire à la vitesse de coordination d'un premier site d'un ligand bidentate L-L. En revanche, la coordination du deuxième site du ligand L-L est beaucoup plus rapide que pour la coordination d'un second ligand L puisqu'il est déjà rattaché au complexe et a donc une concentration effective beaucoup plus importante. Enfin, la stabilité apportée par un effet chélate dépend de la taille du cycle formé. Ce sont généralement les cycles à cinq chaînons qui sont les plus stables pour des raisons de tension de cycle.

1.2.4 Pré-organisation

Les molécules hôtes peuvent également posséder des macrocycles qui chélatent les molécules invitées par des sites de coordination. Par leur pré-organisation et par leur effet macrocyclique, les complexes sont très stables. D'une part, les degrés de liberté sont moindres ce qui évite une perte entropique supplémentaire. D'autre part, les sites de coordination du récepteur n'ont pas forcément besoin d'être très proches des sites de coordination de l'invité ce qui réduit le coût enthalpique de la complexation.

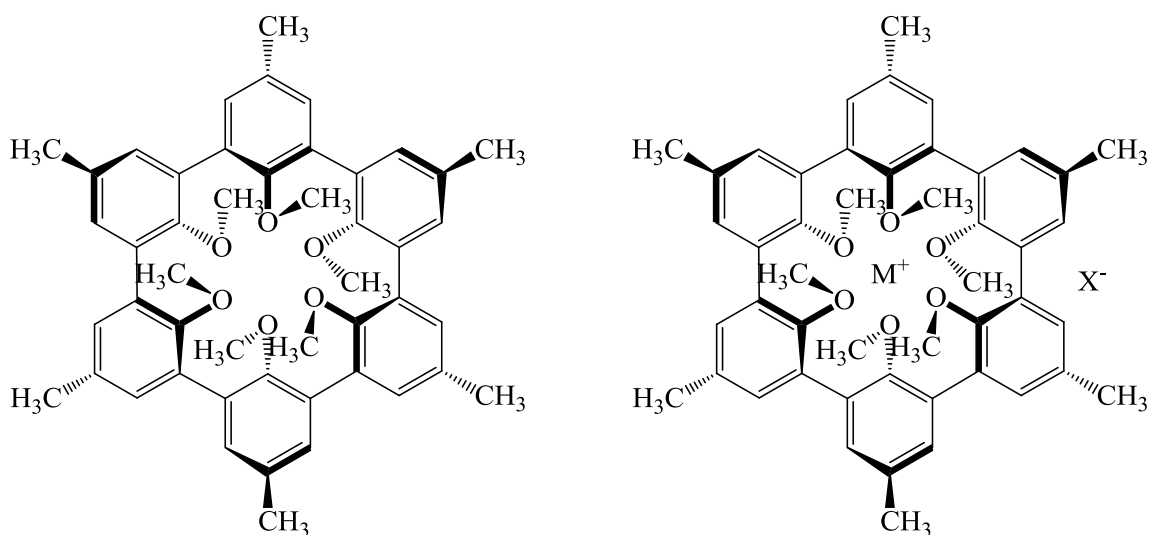


Figure 1.5 : Exemple de sphérand pré-organisé

L'étude des structures cristallines du sphérand de la figure 1.5 a montré que sa conformation avant et après complexation restait la même.⁶ Il n'y a pas de réarrangement nécessaire donc pas de coup énergétique supplémentaire.

1.2.5 Stéréosélectivité

Les substrats biologiques sont souvent chiraux. Il est donc intéressant de concevoir des récepteurs chiraux capables de discriminer deux énantiomères. Les complexes ainsi formés sont des diastéréoisomères et possèdent des énergies différentes, l'un d'eux sera donc favorisé.

C'est en prenant en compte tous ces facteurs que les chercheurs peuvent imaginer et concevoir le parfait récepteur pour un substrat ou une fonction ciblée, dans la limite du possible évidemment. Le récepteur doit posséder une forme et des sites de coordination complémentaires à ceux de la molécule ciblée. Plus il y a d'interactions, plus le complexe sera stable mais il faut aussi que les sites de coordination du récepteur ne soient pas trop proches afin de minimiser les répulsions. Le chercheur peut même moduler la stabilité de son complexe en fonction de son objectif selon s'il désire une complexation forte ou un équilibre entre espèces complexées et espèces non complexées.

6. K. N. Trueblood. C. B. Knobler. E. Maverick. R. C. Helgeson. S. B. Brown. D. J. Cram. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5594.

Mendoza et son équipe, en 1992, ont ainsi conçu un récepteur adapté aux acides aminés et capable de reconnaissance énantiosélective.⁷

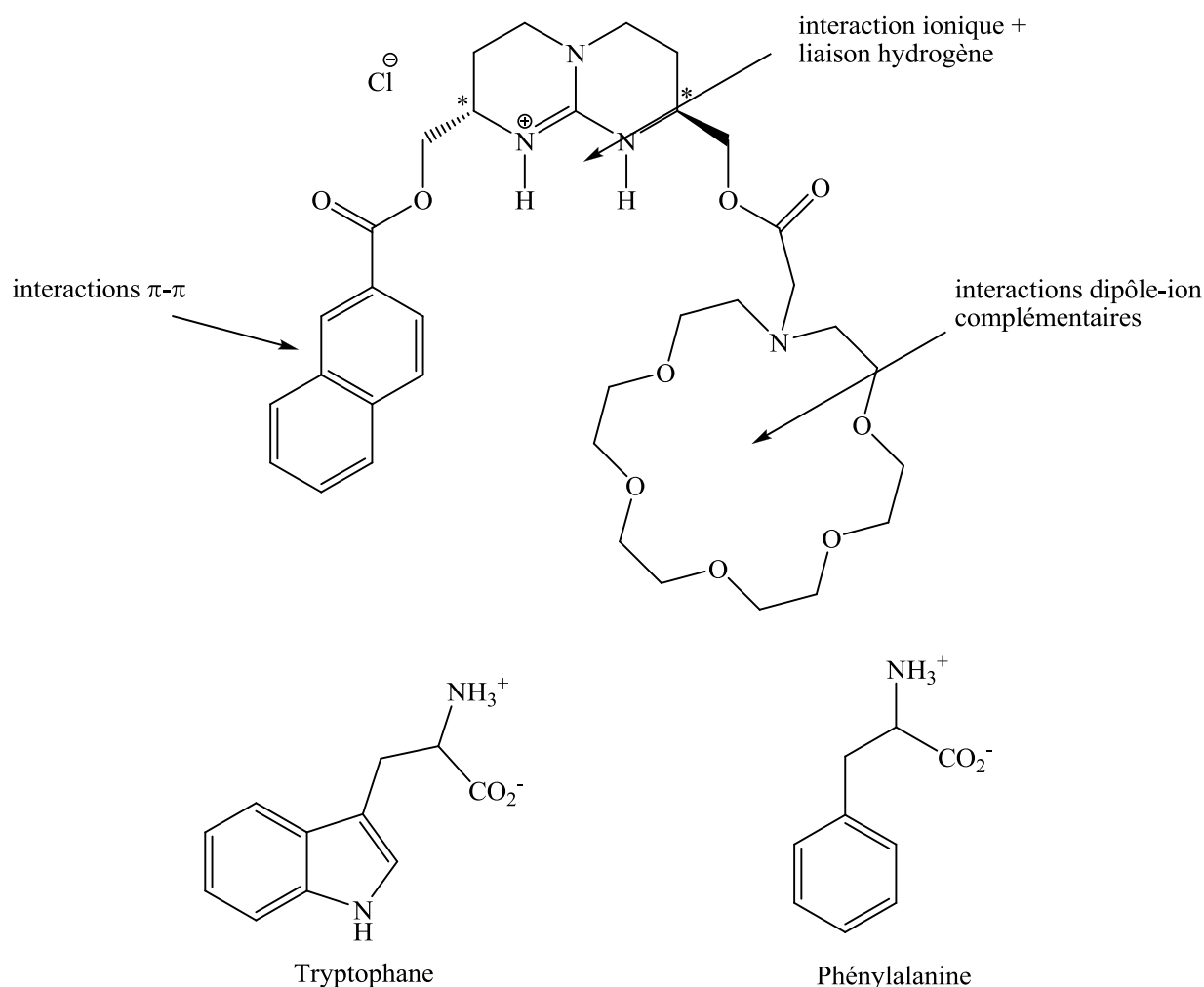


Figure 1.6 : Exemple de récepteur combinant plusieurs sites d'interaction et chiralité

En solution aqueuse neutre, les acides aminés sont sous forme zwitterionique. Les densités électroniques des fonctions carboxylates et ammoniums sont affectées par leur proximité ce qui fragilise les interactions complémentaires avec le récepteur et déstabilise le complexe. Mendoza et son équipe ont pu contrer cet effet par l'ajout d'une fonction naphthalène afin de générer une nouvelle interaction π - π entre sa surface plane aromatique et les chaînes aromatiques des acides aminés. Le complexe est ainsi efficacement stabilisé. De plus, les sites de coordination du carboxylate (fonction guanidinium) et de l'ammonium (éther couronne) ne sont pas complémentaires, évitant ainsi une interaction intramoléculaire qui rendrait le récepteur obsolète. La structure chirale du récepteur permet une reconnaissance énantiosélective.

Mendoza et son équipe ont ainsi su concevoir un récepteur hautement efficace et adapté à leur recherche.

7. A. Galan. D. Andreu. A. M. Echavarren. P. Prados. J. De Mendoza. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1511.

1.3 La catalyse supramoléculaire

La complexation d'un substrat avec son récepteur est une étape cruciale à la suite de laquelle une myriade de réactions vont devenir possible. Ici encore, la meilleure illustration de cette chimie nous vient de la chimie du vivant et plus particulièrement des enzymes.

Les enzymes sont des protéines qui possèdent des sites catalytiques au sein de leur poche hydrophobe en plus de leur site de reconnaissance. Elles sont donc doublement armées pour efficacement transformer un substrat spécifique dans une réaction ciblée. Chaque enzyme a une fonction donnée, décrite par sa structure chimique.

Les enzymes ont également un potentiel de catalyse lié à leur propriété de complexation. En effet, lors de ses recherches, Linus Pauling a observé que les enzymes stabilisaient les états de transition d'une réaction plutôt que l'état initial des réactifs. L'énergie d'activation peut donc être nettement diminuée.⁸

Enfin, le produit final possède une structure différente de l'état initial et ne présente plus de complémentarité avec celle du site catalytique. Il est donc libéré et n'inhibe pas l'enzyme.

Les chimistes ont cherché à reproduire les performances catalytiques des enzymes pour leur formidable potentiel. Cependant, les modèles synthétiques ne présentent, en général, que peu voire une seule des caractéristiques que l'on retrouve dans un système enzymatique biologique. Ces systèmes synthétiques, plus petits et de structures plus simples, sont limités à une ou quelques fonctions mais ils pourront être plus facilement étudiés dans leur globalité. Parmi les travaux décrits dans la littérature, on distingue deux types d'approches :⁹

- La création de nano réacteurs qui ne possèdent pas de sites catalytiques mais qui créent un espace confiné pour les réactifs. C'est ce confinement qui peut ensuite induire une augmentation de vitesse et de sélectivité. Cette approche est inspirée du confinement que l'on retrouve au sein d'une cellule biologique.
- La synthèse de récepteurs combinant un site de complexation proche d'un site catalytique.

8. L. Pauling. *Chemical & Engineering News*. **1946**, 24, 1375.

9. P. Ballester. A. Vidal-Ferran. *Supramolecular catalysis, Introduction to Supramolecular Catalysis* (Eds : W.N.M. van Leeuwen). Wiley-VCH. Weinheim. **2008**.

1.3.1 Les Nanoréacteurs

Le fonctionnement des nano réacteurs est basé sur leur capacité à encapsuler plusieurs réactifs pour les confiner et provoquer leur réactivité par proximité. Le seul confinement des molécules n'est cependant pas suffisant puisqu'il faut aussi qu'elles soient correctement orientées. Les travaux de l'équipe de Mandolini, en 2004, en sont un parfait exemple :¹⁰

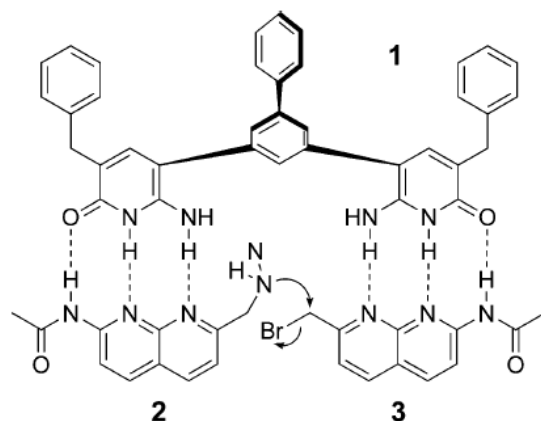


Figure 1.7 : Réaction d'alkylation de l'azote

Ici, le nano réacteur **1** encapsule les molécules **2** et **3** dans la bonne direction pour que celles-ci puissent réagir. Le groupe de Mandolini met également en avant le rôle des liaisons hydrogènes dans la stabilisation de l'état de transition de la réaction.

Une restriction des mouvements des réactifs peut également accroître la régiosélectivité et la stéréosélectivité des produits. Un des inconvénients majeurs de ce type de nano réacteur est qu'il ne peut être utilisé en quantité catalytique. En effet, son affinité avec les réactifs est la même qu'avec les produits. Ceux-ci restent donc accrochés et inhibent le récepteur. Pour contrer ce phénomène, il faut une conception minutieuse du système "nano réacteur / produit" afin que l'affinité des sites d'encapsulation soit plus importante pour les réactifs que pour les produits.

Les cucurbiturils constituent une autre famille de macrocycles utilisés comme nano réacteurs. Dans les travaux de Mock, ces récepteurs prouvent à nouveau leur capacité de sélectivité.^{11,12}

10. R. Cacciapaglia. S. Di Stefano. L. Mandolini. *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 113.

11. W. L. Mock. *Top. Curr. Chem.* **1995**, 175, 1.

12. W. L. Mock. T. A. Irra. J. P. Wepsiec. T. L. Manimaran. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3619.

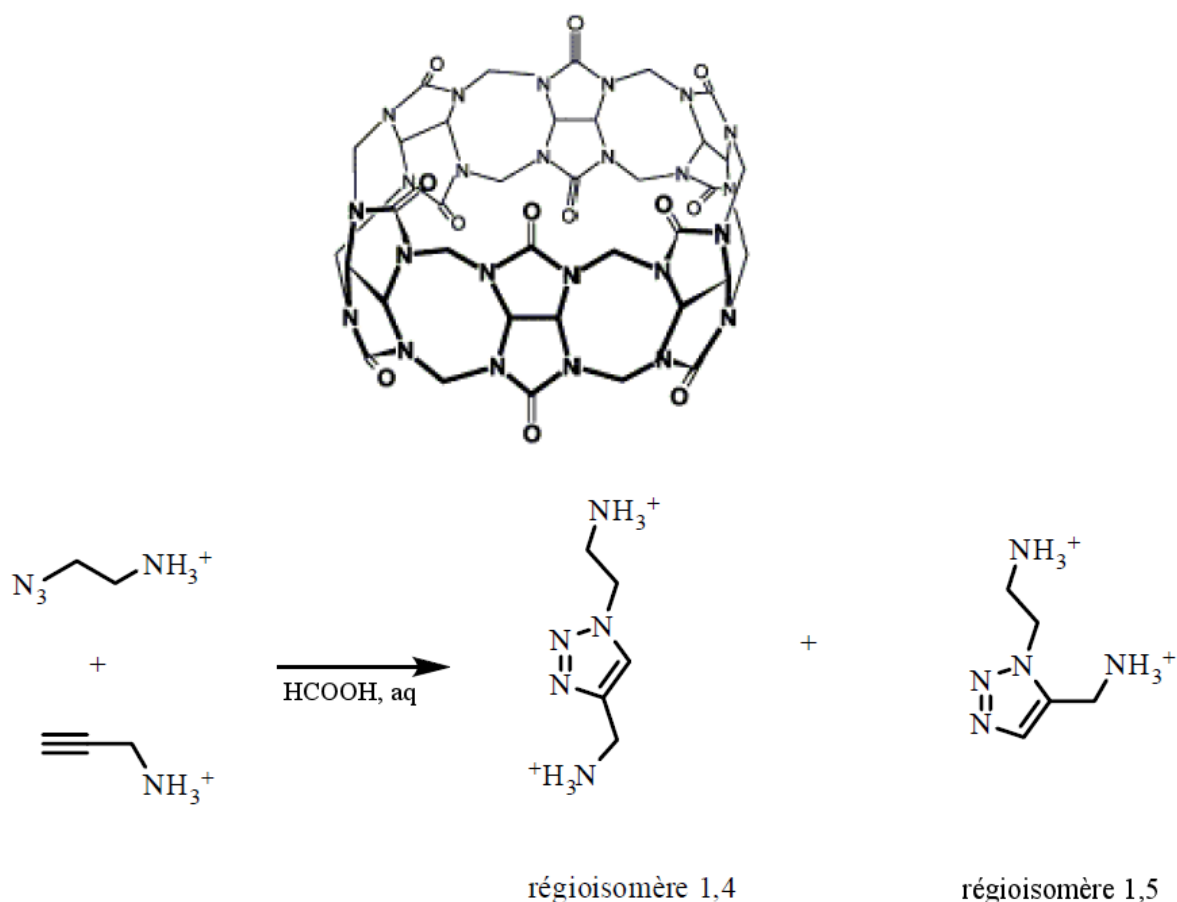


Figure 1.8 : 1,3 cycloaddition entre un azido alcane et un triazole catalysée par le cucurbit[6]uril selon Mock ¹¹

Sans catalyseur, cette réaction mène à un mélange 1:1 des produits 1,4 et 1,5. Avec catalyseur, la vitesse de réaction est accélérée jusqu'à un facteur de $5,5 \cdot 10^4$ grâce aux interactions électrostatiques entre les ammoniums chargés des réactifs et les atomes d'oxygène des groupements urées. Les réactifs s'alignent parfaitement dans la cavité en forme d'anneau et réagissent très rapidement. Ainsi, seul le composé 1,4 est formé. Ici encore, l'étape limitante du système est l'étape de libération du produit puisque son affinité est plus grande que chacun des réactifs.

Les cyclodextrines possèdent, comme les curcubiturils, une structure en forme de tore. Dans les travaux de Rideout et Breslow, leurs formidables propriétés catalytiques ont même permis aux chercheurs de remplir certains critères de chimie verte. En effet, ils ont mis au point un système efficace dans l'eau, solvant vert, et dans des conditions douces. ^{13,14}

Le potentiel des nano réacteurs peut également être couplé au fort potentiel catalytique des métaux. Dans ses travaux, Walter fut un des premiers à mettre au point des récepteurs plus sophistiqués contenant des porphyrines de zinc. ¹⁵

13. D. C. Rideout. R. Breslow. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7817.

14. R. Breslow. T. Guo. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5613.

15. C. J. Walter. H. L. Anderson. J. K. M. Sanders. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 458.

Tous les exemples précédents sont des exemples de systèmes covalents. Ils ont prouvé leur efficacité dans de nombreux cas. Néanmoins, ils présentent aussi certaines limitations telles que la taille des réactifs qu'ils peuvent encapsuler ou leur manque de versatilité qui les destine à une réaction donnée. De même, leur structure doit rester assez simple sans quoi la synthèse de la capsule devient si sophistiquée qu'elle représente un trop grand nombre d'étapes pour une trop faible quantité de produit final. Ainsi, les chercheurs ont mis au point d'autres systèmes dits non-covalents qui sont des nano réacteurs obtenus par auto assemblage de plusieurs composants.

Un des plus beaux exemples de ces réacteurs nous est offert par le groupe de Rebek, qui a été un des leaders dans la conception de capsule qui s'auto assemble par des liaisons hydrogènes.¹⁶

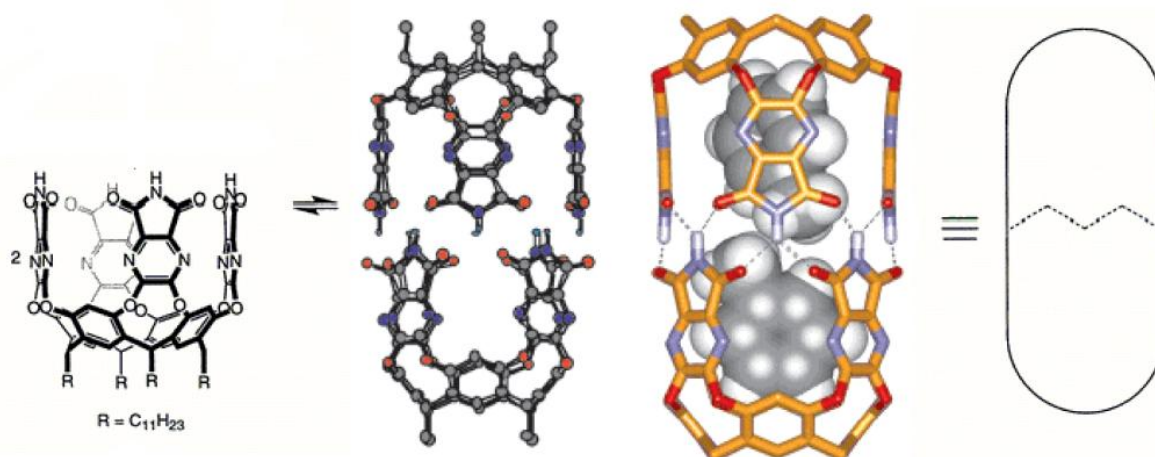


Figure 1.9 : Structure du nano réacteur par auto assemblage de deux résorcinarènes, par le groupe de Rebek¹⁶

Les résorcinarènes utilisés par l'équipe de Rebek appartiennent à la famille des cavitands et leur synthèse a été développée par Cram.¹⁷ L'histoire et les propriétés de cette famille de molécules hôtes seront décrites dans la suite de cette thèse. Ce dimère de cavitand est formé et stabilisé par 12 liaisons hydrogènes.

La cycloaddition 1,3 dipolaire entre le phénylacétylène et l'azoture de phényle a été réalisée en quelques jours au sein de la capsule contre plusieurs années sans catalyseur. De plus, le produit 1,4 est sélectivement formé alors que sans catalyseur, les produits en 1,4 et 1,5 sont synthétisés dans les mêmes proportions (figure 1.10). Cette sélectivité est directement liée à l'encapsulation et à l'espace dont disposent les réactifs pour s'agencer.¹⁸

16. T. Heinz. D. M. Rudkevich. J. Rebek. Jr. *Nature*. **1998**, 394, 764.

17. D. J. Cram. H-J. Choi. J. A. Bryant. C. B. Knobler. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7748.

18. J. Chen. J. Rebek. Jr. *Org. Lett.* **2002**, 4, 327.

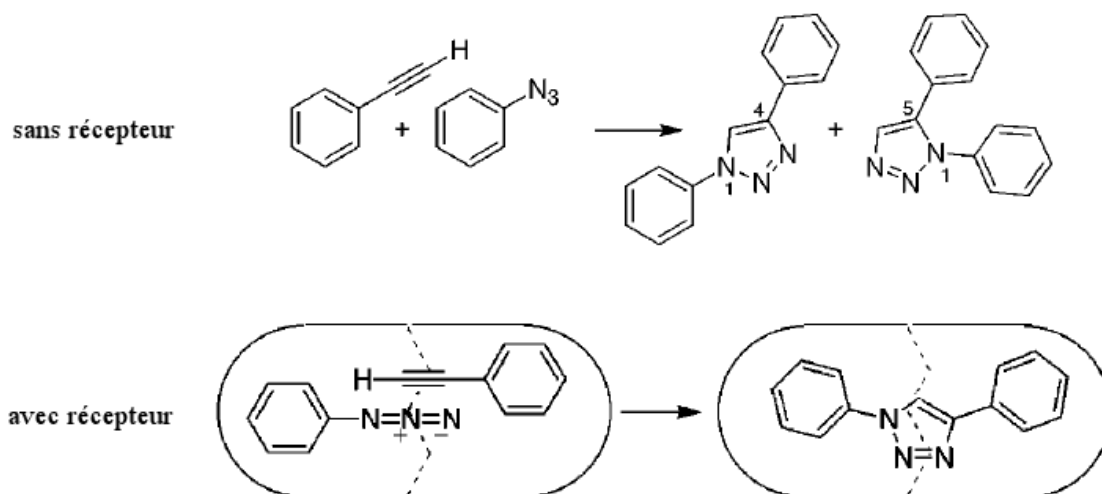


Figure 1.10 : Cycloaddition 1,3 dipolaire entre un acétylène et un azoture ¹⁸

Les travaux de l'équipe de Rebek ont fait apparaître la compétitivité des solvants quant à leur encapsulation. En effet, par des analyses RMN, il a pu montrer que des molécules de toluène, benzène, xylène et d'autres se trouvaient encapsulées.

1.3.2 Approches combinant site catalytique et site de reconnaissance

Les enzymes naturelles et leur si grand potentiel de catalyse ont inspiré les chercheurs et les ont poussés à trouver des moyens pour les imiter. Les chercheurs avaient donc pour but délicat de mettre au point des récepteurs alliant site de reconnaissance et site catalytique au sein d'une même molécule. Les éthers-couronnes et les cryptands présentent des cavités modulables et de nombreux groupes fonctionnels peuvent y être introduits. Ils sont donc devenus un sujet d'étude de prédilection.^{19,20,21,22}

Comme vu précédemment, les cyclodextrines font partie des catalyseurs supramoléculaires les plus utilisés dans les années 1970 et notamment dans les travaux de Breslow. Son équipe a décrit la catalyse de plusieurs réactions par la cyclodextrine avec deux groupements imidazoles attachés à ses carbones primaires.^{23,24,25}

19. J. M. Lehn. *Angew. Chem.* **1988**, 27, 89.

20. D. J. Cram. *Angew. Chem.* **1988**, 27, 1009.

21. C. J. Pedersen. *Angew. Chem.* **1988**, 27, 1021.

22. D. Sémeril. D. Matt. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 279, 58.

23. E. Anslyn. R. Breslow. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5973.

24. R. Breslow. A. Graff. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10988.

25. R. Gramage-Doria. D. Armspach. D. Matt. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 776.

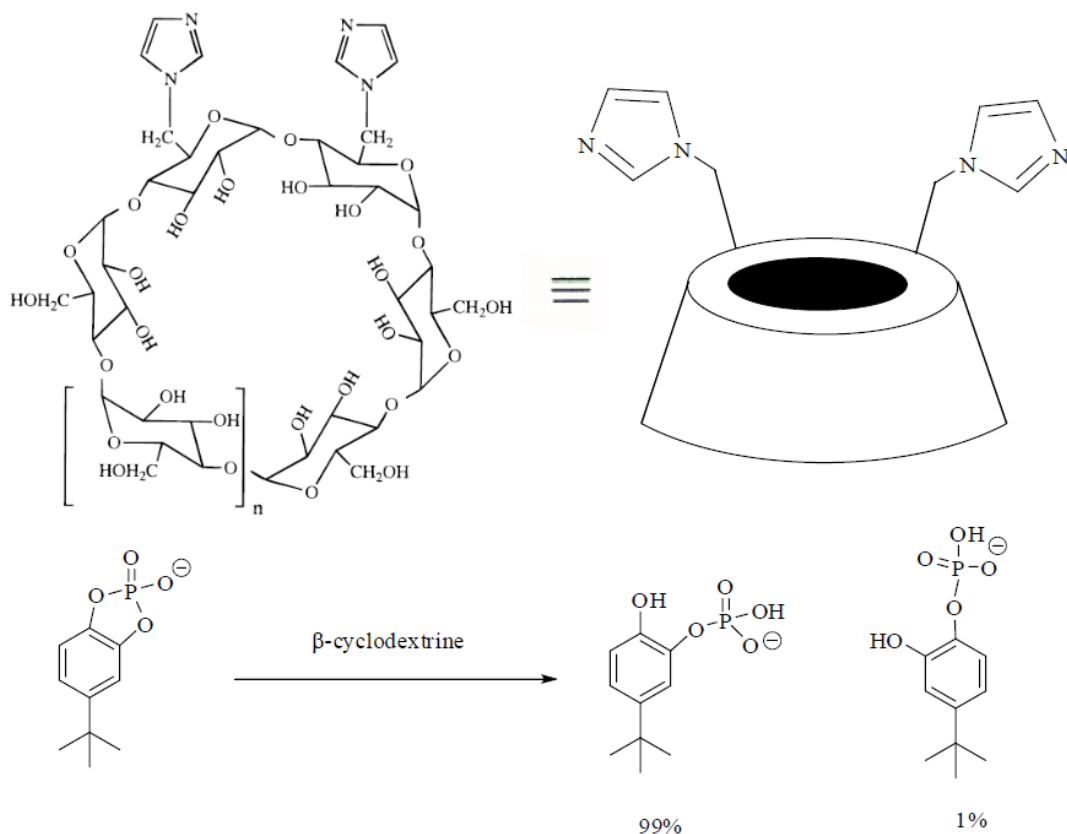


Figure 1.11 : Hydrolyse d'un phosphodiester par des cyclodextrines développées par l'équipe de Breslow (étudiées pour $n = 1, 2$ ou 3)²⁶

La cyclodextrine est considérée comme un mîme de la ribonucléase A, catalyseur à haute sélectivité pour l'hydrolyse d'esters (figure 1.11).²⁶ C'est avec la β -cyclodextrine (β CD, $n = 2$) que l'équipe de Breslow obtient les meilleurs résultats.

A défaut de synthétiser des molécules possédant un site de reconnaissance et un site catalytique, certains chercheurs ont proposé des systèmes dont le site catalytique est encapsulé par le récepteur. Le groupe de Nolte a mis au point un catalyseur formé d'une cavité comprenant une porphyrine de manganèse (III) comme illustré sur la figure 1.12, partie gauche.²⁷

26. R. Breslow. C. Schmuck. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6601.

27. J. A. A. W. Elemans. E. J. A. Bijsterveld. A. E. Rowan. R. J. M. Nolte. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 751.

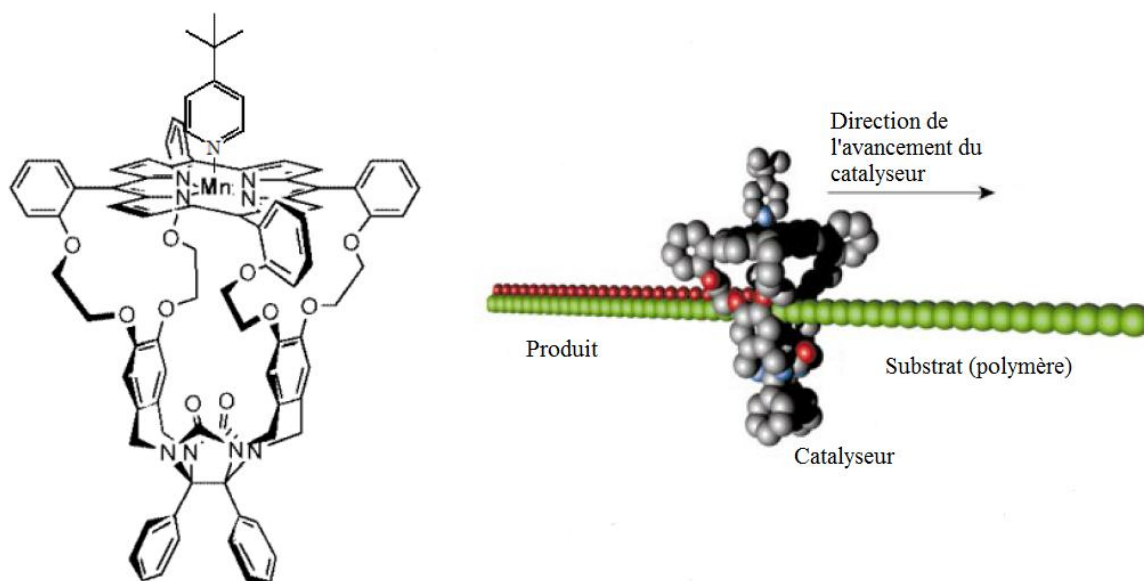


Figure 1.12 : Complexe supramoléculaire porphyrinique de manganèse de R. J. M. Nolte (à gauche) et représentation schématique de son fonctionnement (à droite) ²⁷

La réaction d'époxydation peut avoir lieu au-dessus ou en-dessous de la porphyrine. Mais l'équipe de Nolte parvient à s'affranchir du premier cas de figure en ajoutant une *tert*-butylpyridine, trop grosse pour entrer dans la cavité, qui occupe l'espace au-dessus du catalyseur et qui se lie en position axiale pour activer le manganèse. En présence d'un donneur d'oxygène tel que l'iodosylbenzène (PhIO) ou l'hypochlorite de sodium (NaOCl), le manganèse Mn(V)=O est formé. Il transfère ensuite son oxygène sur le substrat pour former le produit oxydé.

Le catalyseur est capable d'encapsuler un polymère par une extrémité puis de se déplacer sur sa longueur. Dans le cas du polybutadiène, il est capable d'oxyder les fonctions alcènes les unes après les autres comme illustré sur la figure 1.12, partie de droite. L'architecture globale du système ressemble à celle des pseudo-rotaxanes, constitués d'une longue molécule ou d'un polymère traversant un macrocycle.²⁸ Ce catalyseur est une réplique très proche des enzymes biologiques telles que les enzymes de l'ADN ; T4 DNA polymérase holoenzyme et λ -exonuclease. Celles-ci sont également capables de se lier aux biopolymères puis d'effectuer plusieurs cycles catalytiques avant de s'en dissocier.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à une autre famille de supramolécules capables d'encapsulation et utilisées dans le cadre de la catalyse même si leur fonctionnement est différent. Il s'agit de la famille des cavitands.

28. P. Thodarson. E. J. A. Bijsterveld. A. E. Rowan. R. J. M. Nolte. *Nature*. **2003**, 424, 915.

1.4 Les cavitands

Le terme "cavitand" a été défini par D. J. Cram en 1982. Il désigne une famille de récepteurs organiques synthétiques qui comportent une cavité rigide dont les dimensions sont au moins égales à celles de petits ions (Li^+ , F^-), d'atomes (He) ou de molécules (O_2 , CH_4).^{29, 30} Comme vu précédemment, le récepteur et le substrat doivent avoir une topologie adaptée pour une meilleure complémentarité. La plupart des substrats ont des formes globales convexes composées d'atomes d'hydrogène, de carbone ou d'azote car les liaisons chimiques divergent à partir du noyau. Dans ses études, Cram rapporte que des molécules aromatiques telles que le benzène ou le cyclobutane ont des surfaces quasi-planes. C'est ainsi qu'il eut l'idée de construire des récepteurs à surfaces concaves, à partir d'unités planes aromatiques. De plus, les cavités rigides des cavitands sont formées pendant la synthèse du récepteur plutôt que pendant sa complexation. Cette pré-organisation permet de limiter les coûts énergétiques de la complexation car il n'y a pas de réarrangement conformationnel. Elle permet également une meilleure sélectivité des substrats mais cela signifie aussi que le nombre de substrat pour un cavitand donné est plus restreint. C'est pourquoi, il existe beaucoup de cavitands aux formes et aux tailles différentes et comportant des sites de coordination variés.

1.4.1 Différents types de cavitands

Les premiers récepteurs synthétisés par l'équipe de Cram ont été les sphérands mais il existe de nombreux autres cavitands divisés en différentes catégories en fonction de leur forme.

- Cavitands en forme de cône

Les cyclodextrines sont les seuls récepteurs de la famille des cavitands qui soient naturels. Elles ont été très étudiées, très utilisées et sont connues pour leur forme conique. C'est en s'inspirant de cette forme adaptée à un grand nombre de substrat et toujours avec l'envie de mimer les systèmes biologiques que de nouveaux récepteurs ont été conçus avec comme structure de base, un cycle calixarénique. Les calixarènes sont des macrocycles issus de la condensation entre des aldéhydes et un phénol.³¹ Leur structure primaire est très flexible. Il existe donc plusieurs conformères mais il est possible de figer la cavité grâce à l'introduction des substituants adéquats. En partant du bon conformère, le récepteur final possède une forme conique.

L'équipe de D. J. Cram a étudié un cycle calixarène particulier : le tétrarésorcinarène (aussi nommé calix[4]résorcinarène ou résorcine[4]arène). La synthèse du tétrarésorcinarène a été mise au point par A. G. S. Högberg en 1980.³² Il est obtenu à partir de la condensation acido-catalysée entre l'acétaldéhyde et le résorcinol. Ses différents conformères ont été étudiés et répertoriés notamment par le groupe de Reinholdt :³³

29. D. J. Cram. *Science*. **1983**, 219, 1177.

30. J. R. Moran. S. Karbach. D. J. Cram. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5826.

31. J. A. Levine. D. C. Gutsche. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2653.

32. A. G. S. Högberg. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4498.

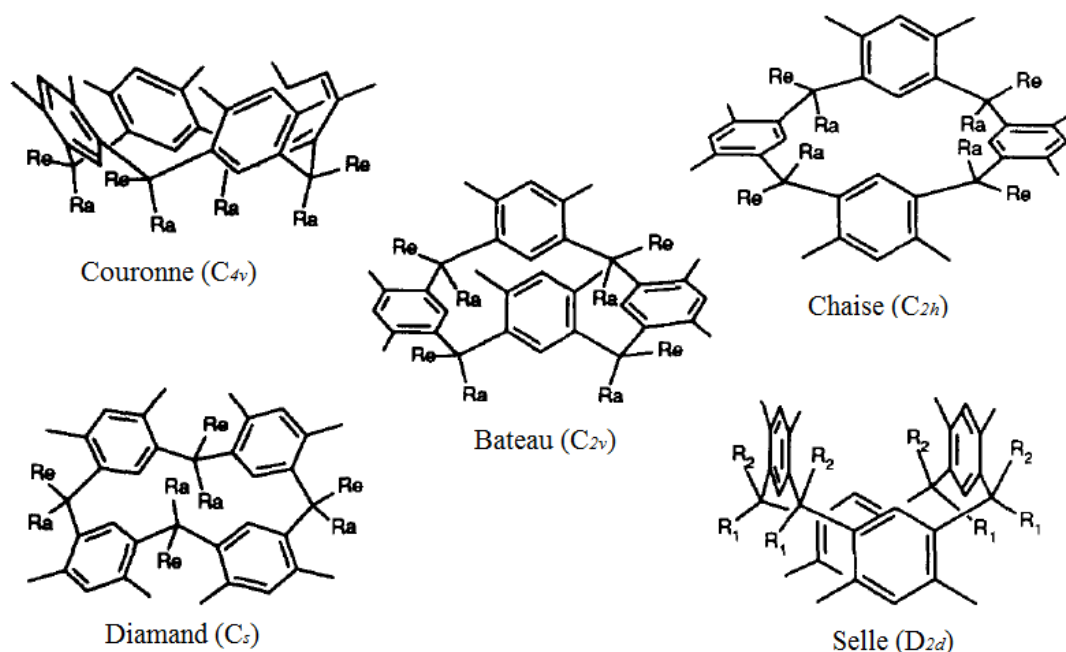


Figure 1.13 : Les différentes conformations du tétrarésorcinarène³³

Le tétrarésorcinarène peut adopter 5 conformations extrêmes à réarrangement symétrique : la conformation couronne (C_{4v}), bateau (C_{2v}), chaise (C_{2h}), diamant (C_s) ou selle (D_{2d}).

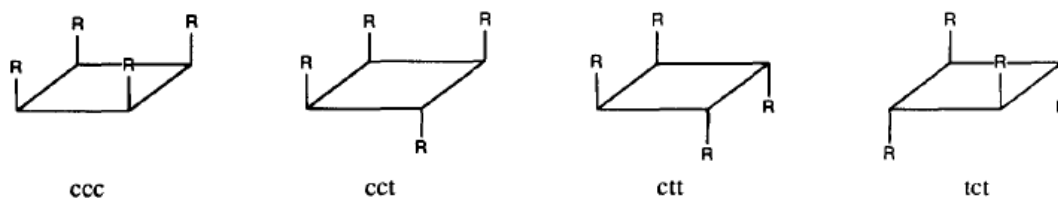


Figure 1.14 : Réarrangement des groupements R du résorcinarène³³

Il est également possible de définir 4 types de réarrangement des groupements R du résorcinarène. Trois des quatre groupes sont indiqués en position cis ou trans par rapport au premier utilisé comme référence et noté r. On obtient ainsi les réarrangements rccc, rcct, rctt et rtct.³³

Selon les conditions opératoires, il est possible d'isoler le conformère de symétrie C_{4v} et de figer sa cavité par le pontage de ses fonctions phénoliques. On obtient ainsi les cavitands.

33. P. Timmerman. W. Verboom. D. N. Reinhoudt. *Tetrahedron*. **1996**, 52, 2663.

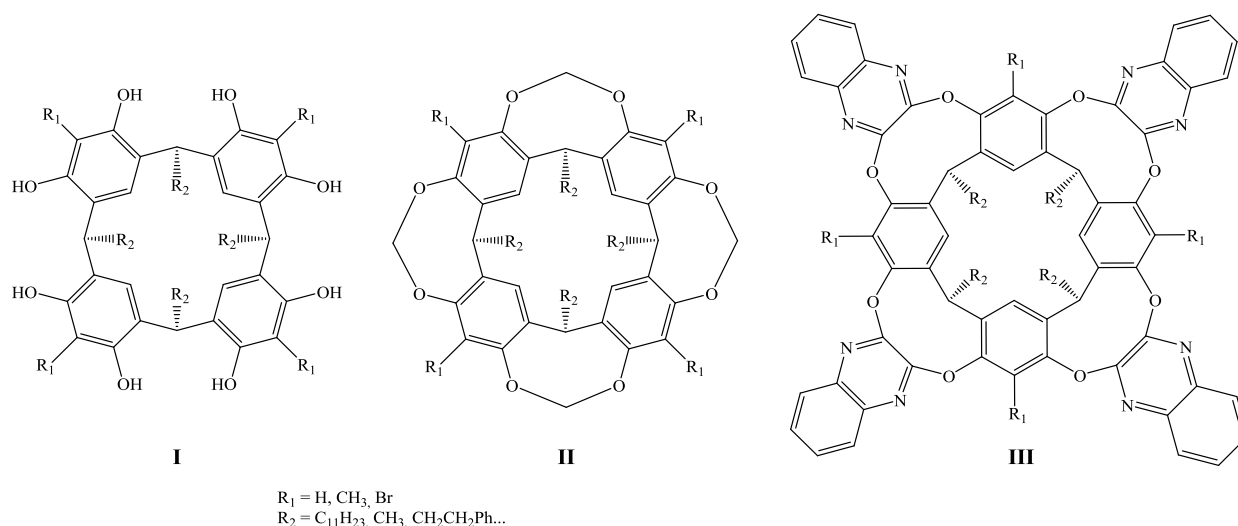


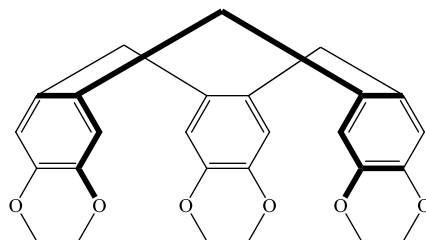
Figure 1.15 : Exemple de cavitands en symétrie C_{4v}

La supramolécule **I** est un exemple de tétrarésorcinarène, précurseur des cavitands **II** et **III**. Les ponts sont choisis en fonction des propriétés que l'on souhaite donner au cavitand. Entre autre, ces molécules sont réputées pour leurs propriétés de complexation. Le cavitand **III** a montré sa capacité à complexer des substrats neutres aromatiques (du type nitrobenzène, 4-nitrotoluène) avec des constantes de complexation comprises entre 29 et 200 M^{-1} dans le solvant acétone.³⁴

Ces récepteurs moléculaires, à base de résorcinarène, n'ont pas de nom spécifique et sont désignés dans la littérature par le terme générique "cavitand". Nous utiliserons donc ce terme dans la suite de ce manuscrit.

- Cavitands en forme de bol

Les cyclotrivératrilènes (CTV) sont des [1.1.1]orthocyclophanes composés de trois noyaux aromatiques. Les premiers CTV décrits par l'équipe de Ryhage en 1964 ont été synthétisés par condensation en milieu acide du formaldéhyde avec la vératrole.³⁵ Plus tard, Lindsey a pu montrer qu'à température ambiante, ce composé possède une structure en forme de bol et à symétrie C_3 .³⁶



Hexaméthoxy-cyclotrivératrilène

Figure 1.16 : Exemple de structure de CTV à symétrie C_3

34. S. Bonsignore. F. Ugozzoli. E. Dalcanale. P. Soncini. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4608.

35. H. Erdtman. F. Haglid. R. Ryhage. *Acta. Chem. Scand.* **1964**, 18, 1249.

36. A. S. Lindsey. *J. Chem. Soc.* **1965**, 1685.

- Cavitands en forme de tore

Les paracyclophanes sont des récepteurs possédant une cavité rigide de forme tubulaire.³⁷

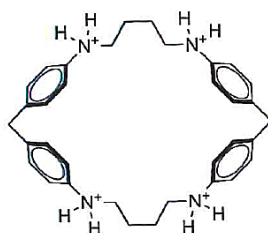


Figure 1.17 : Exemple de paracyclophane

Le cyclophane de la figure 1.17 a été conçu par l'équipe de Koga en 1980.³⁸ Il est soluble dans l'eau et capable de complexer des substrats hydrophobes en solution aqueuse acide ainsi qu'à l'état solide. Ensuite, le groupe a pu faire varier la taille et la nature des chaînes entre les deux unités diphenylméthane ce qui leur a permis d'étendre leur recherche à des substrats plus volumineux ainsi qu'à des molécules aromatiques comportant des groupements anioniques.

Les possibilités de conception de tubes à tailles et à propriétés variables sont très nombreuses grâce au design des chaînes qui le composent. D'autres paracyclophanes ont été étudiés, permettant la complexation également de cations en solution aqueuse³⁹ mais aussi d'hydrocarbures aromatiques polycycliques⁴⁰ avec de très bonnes constantes d'association.

- Assemblage de cavitands

La recherche de nouveaux récepteurs toujours plus performants et adaptés à des situations toujours non résolues a mené à la conception d'assemblages de supramolécules. En effet, il est possible d'associer plusieurs cavitands en des édifices plus grands et plus complexes. Ces cavitands peuvent être associés de manières covalentes ou non, deux à deux ou en plus grand nombre, ou encore identiques ou différents. En voici quelques exemples :

37. F. Voegtle. C. Seel. P-M. Windscheif. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. **1996**, 2, 211.

38. K. Odashima. A. Itai. Y. Iitaka. Y. Arata. K. Koga. *Tetrahedron Letters*. **1980**, 21, 4347.

39. D. A. Dougherty. D. A. Stauffer. *Science*. **1990**, 250, 1558.

40. F. Diederich. D. Griebel. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 8037.

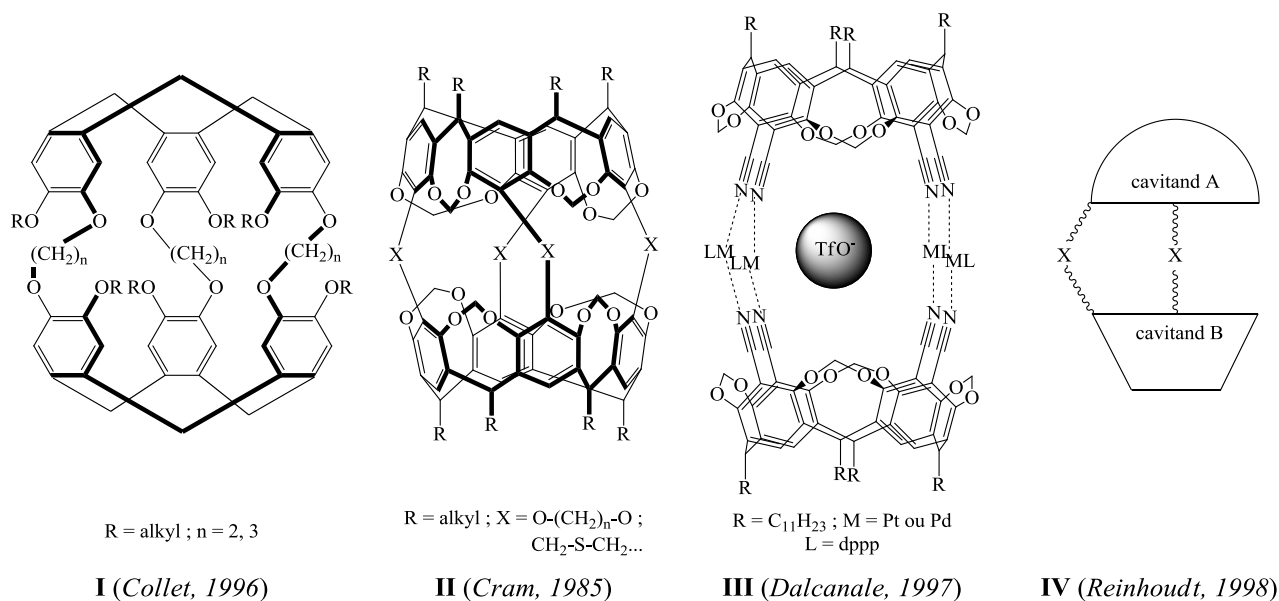


Figure 1.18 : Exemples d'assemblage de cavitands

Les cavitands **I** et **II** représentés sur la figure 1.18 sont des exemples d'assemblage de deux cavitands en *tête-à-tête* (deux CTV **I** et deux cavitands **II**). Ces doubles cavitands sont maintenus par des liaisons covalentes et forment une cavité permanente ovoïde dont les ouvertures vers le milieu extérieur sont assez larges.

La combinaison de deux CTV forme une molécule cage appelée cryptophane. Ils possèdent aussi une cavité sphérique capable de complexer de petites molécules telles que le méthane, des petits halogéno-alcanes (CHCl₃, CHFClBr...), des gaz nobles ainsi que des cations ammonium.⁴¹

Les carcérands **II** ont été conçus par Cram qui a nommé le système "double carcérands + substrat complexé" un carcéplexe.⁴² Avec des petits groupements espaceurs comme indiqués sur la figure 1.18 (O-(CH₂)_n-O ou CH₂-S-CH₂ avec 2 < n < 3), la cage obtenue ne peut complexer que des petites molécules qui ne peuvent plus en ressortir (méthanol, éthanol, acétonitrile, DMF, butanone).⁴³ Ce sont généralement des molécules impliquées dans le processus de reconnaissance favorisant l'approche des deux cavitands pour former le carcéplexe. Avec des groupements espaceurs plus grands tels que -O-(CH₂)_n-O (avec n = 4 ou 6) ou -NH-Ar-NH, les substrats sont libres d'entrer et sortir de la cage qui est alors appelée un hémicarcarand et forment un complexe hémicarcaréplexe. Avec ces cages, il est possible de complexer des molécules plus volumineuses telles que l'antracène ou le menthol ou encore des petits récepteurs supramoléculaires comme les éther-couronnes 12-C-4, 15-C-5 ou le [2,2]paracyclophane.⁴⁴

L'assemblage **III** est un exemple d'assemblage de deux cavitands liés par des interactions non-covalentes. Ce type de système est plus flexible ce qui permet l'échange de substrat ainsi que le contrôle de la dissociation ou de l'association des deux cavités. En particulier, l'assemblage **III** est un exemple d'association par liaison de coordination à un métal. Les cavitands se comportent comme

41. A. Collet. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. **1996**, 2, 325.

42. D. J. Cram. S. Karbach. Y. H. Kim. L. Baczynskyj. G. W. Kallemeyn. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2575.

43. J. A. Bryant. M. T. Blanda. M. Vicenti. D. J. Cram. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2167.

44. M. L. C. Quan. D. J. Cram. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2754.

des ligands. Il a été conçu par l'équipe de Dalcanale par auto-association de deux cavitands en présence de complexe de platine ou de palladium.⁴⁵ La cage est obtenue avec un anion triflate complexé à l'intérieur. Il peut être échangé avec un autre anion mais cela requiert la dissociation puis réassociation de la cage. L'échange est donc lent. L'équipe de Dalcanale a pu ensuite réaliser plusieurs autres cages sur le même modèle, en variant les ligands, en les attachant soit directement sur les cycles aromatiques de la couronne, soit au niveau des fonctions pontantes entre les phénols. De cette manière, il est assez aisé d'associer deux cavitands différents et d'obtenir des propriétés de complexation diverses.

D'autres types d'interactions peuvent être utilisés pour associer les cavitands de manière efficace et avec des complexes finaux stables. L'équipe de Donald. J. Cram a mis au point des assemblages de cavitands maintenus par des liaisons de Van der Waals capables de complexer des substrats aromatiques neutres avec de bonnes constantes de complexation comprises entre 30 et 200 M⁻¹.^{46,47} L'équipe de Rebek a, elle, mis au point des cages formées par auto-assemblage de cavitands reliés par des liaisons hydrogènes.

L'assemblage **IV** est formé de deux cavitands différents ce qui crée une cavité asymétrique. Plusieurs associations de calixarènes, cyclotrivrétrilènes, cavitands dérivés de résorcinarènes ou cyclodextrines ont été étudiées.⁴⁸ Ici encore le champ des possibles est très grand avec l'opportunité d'associer plus de deux cavitands afin de passer à des récepteurs de dimensions supérieures.

1.4.2 Cavitands phosphorylés

- Présentation

L'ajout d'un groupement phosphoré permet de conférer de nouvelles propriétés de complexation à un cavitand. Celles-ci sont liées à la valence du phosphore. Le phosphore trivalent P (III) forme des complexes très stables avec les métaux de transition alors que le phosphore pentavalent, introduit sous forme de P=O ou P=S, forme des complexes avec des cations. Répondant à la théorie HSAB (Hard and Soft Acid and Base) de Pearson, les interactions complexantes ont lieu préférentiellement entre cations et sites de reconnaissance de charges électroniques au comportement proche, dur avec dur et mou avec mou : les groupements phosphorylés PO auront plus d'affinité pour les cations durs et les groupements thiophosphorylés PS auront plus d'affinité pour les cations mous. Plusieurs cavitands contenant des groupements phosphorés tels que des sphérands thiophosphorylés⁴⁹ (figure 1.19, **I**), des paracyclophanes⁵⁰ (figure 1.19, **II**) ou encore des calix[4]arènes phosphorylés (figure 1.19, **III** et **IV**) ont donc été étudiés pour leurs nouvelles propriétés.

45. P. Jacopozzi. E. Dalcanale. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 613.

46. J. A. Bryant. J. L. Ericson. D. J. Cram. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1255.

47. J. A. Bryant. J. L. Ericson. D. J. Cram. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1254.

48. I. Higler. P. Timmerman. W. Verboom. D. N. Reinhoudt. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 12, 2689.

49. J. Mitjaville. A-M. Caminade. R. Mathieu. J-P. Majoral. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5007.

50. B.P. Friedrichsen. H. W. Whitlock. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9132.

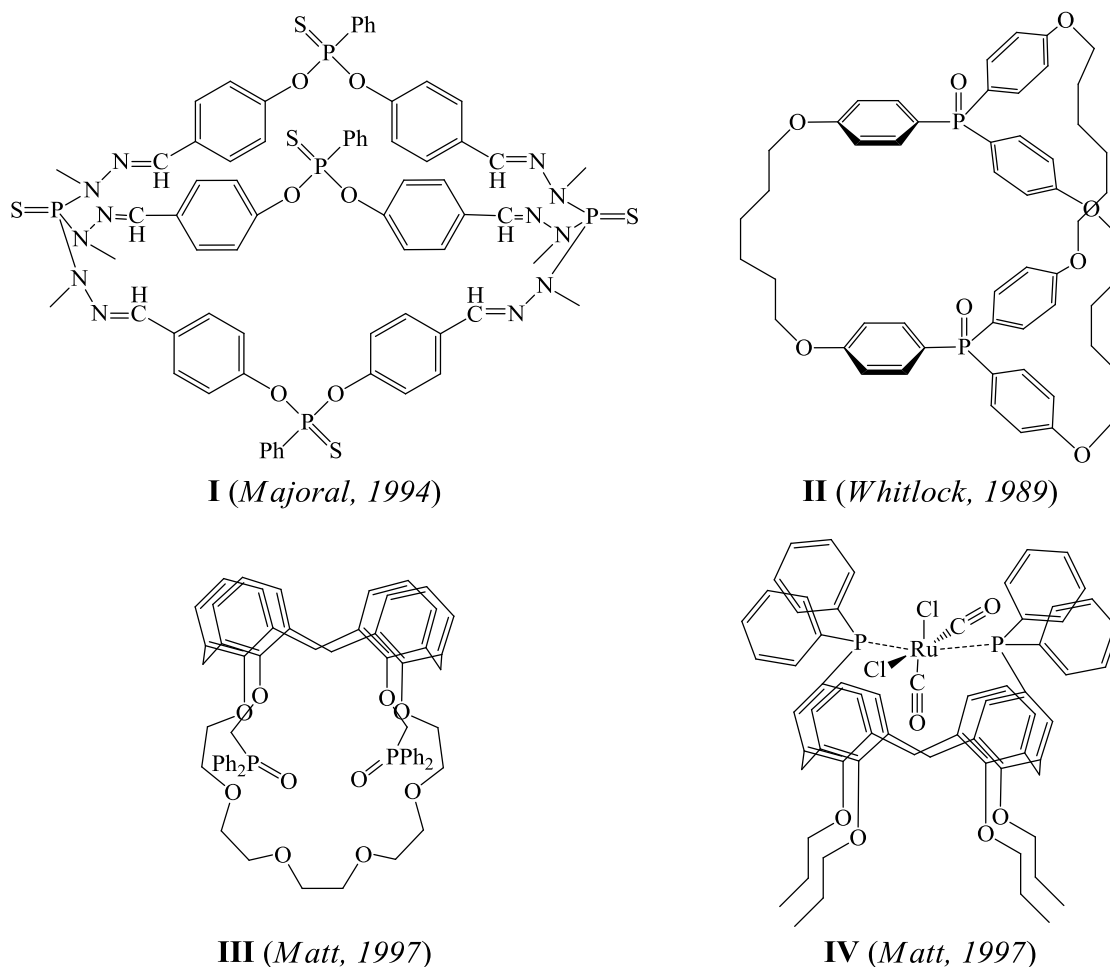


Figure 1.19 : Exemple de cavitands phosphorés

De nombreux travaux ont été réalisés avec les calixarènes phosphorylés. Leur remarquable affinité pour les cations métalliques de transition ou les cations métalliques durs en a fait des récepteurs de qualité pour une utilisation à l'échelle industrielle telle que l'extraction d'ions radioactifs ou polluants. Deux catégories de calixarènes peuvent être identifiées selon leur zone de fonctionnalisation. En effet, les groupements phosphorés peuvent être attachés sur le rebord inférieur (figure 1.19, **III**) ou supérieur (figure 1.19, **IV**) de la cavité.⁵¹ Ici, le cavitand **IV** se comporte comme un ligand.

Enfin, des groupements phosphorés ont été introduits sur des cavitands. C'est cette dernière catégorie que nous avons choisi d'étudier dans ces travaux et en particulier, les cavitands dont le phosphore pont deux atomes d'oxygène voisins du tétrarésorcinarène plutôt que ceux dont le groupement phosphore est présent dans un substituant greffé.

Les cavitands phosphorylés sont très présents dans la littérature. On y rencontre trois types de ponts dont la nature du phosphore modifie les propriétés. Comme indiqué précédemment pour les autres récepteurs, le phosphore peut être sous forme trivalent P (**III**) ou pentavalent PO ou PS. A chacun correspond une nomenclature qui donne également des informations sur les substituants du cavitand.

51. C. Wieser. C. B. Dieleman. D. Matt. *Coordination Chemistry Reviews*. **1997**, 165, 93.

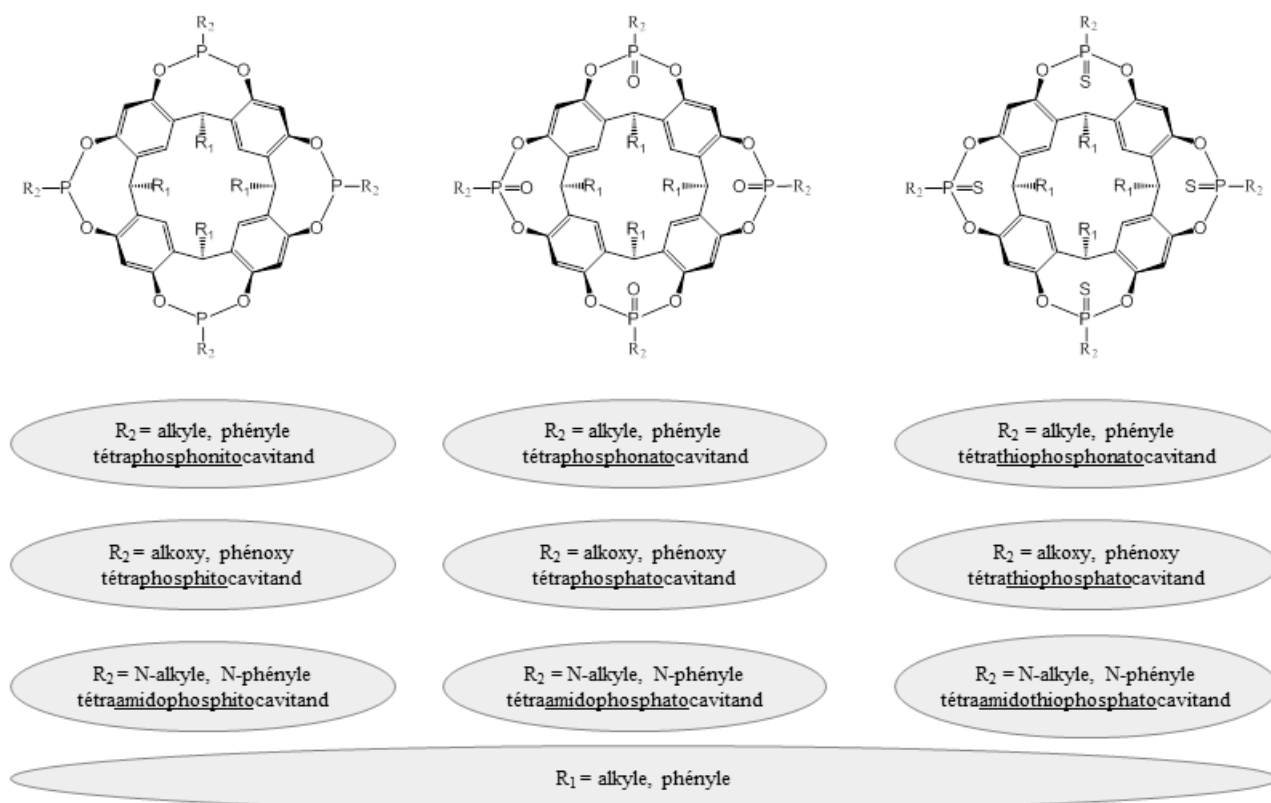


Figure 1.20 : Nomenclature des différents cavitands tétraphosphorylés

Ici ne sont représentés que des cavitands tétraphosphorés mais il est aussi possible de synthétiser des cavitands tripontés ou dipontés. Pour les cavitands tétrapontés, il existe six stéréoisomères définis par l'orientation de la double liaison $P = X$ où X est le doublet non liant, de l'oxygène ou du soufre. Lorsque la liaison est orientée telle que X pointe vers l'intérieur de la cavité, celle-ci est notée *i* pour *inward*. A l'inverse, lorsque X pointe vers l'extérieur de la cavité, l'orientation est notée *o* pour *outward*. On obtient les stéréoisomères *iiii* ou *4i*, *iiio* ou *3io*, *iiio*, *ioio*, *iooo* et *oooo*.

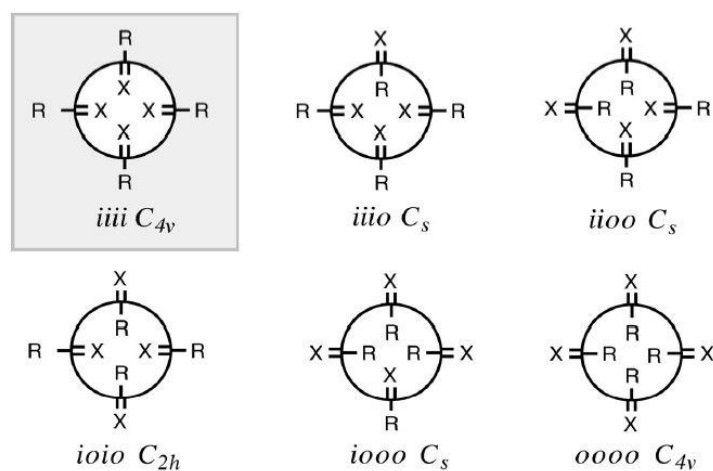


Figure 1.21 : Représentation des six stéréoisomères des cavitands tétraphosphorylés ⁵²

52. J-P. Dutasta. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 232, 55.

Les isomères *4i* sont les plus étudiés, ce sont eux qui présentent les meilleures capacités de complexation. Leurs groupements phosphoryles PX orientés vers l'intérieur de la cavité, en plus du caractère aromatique de celle-ci, multiplient les interactions possibles avec un éventuel substrat et augmentent ainsi le potentiel de complexation du récepteur. Ensuite, c'est la nature du groupement PX qui régit ces propriétés de complexation.

- Les cavitands pontés par des groupements phosphonites P (III) ont été synthétisés en stéréochimie *4i* et utilisés comme ligands dans la formation de nouveaux complexes métalliques grâce à la très forte affinité du phosphore P (III) envers les métaux de transition. L'équipe de R. J. Puddephatt a ainsi pu obtenir des complexes de cuivre, d'argent, d'or et de platine.^{53,54}

- Parmi les cavitands pontés par des groupements thiophosphonates PS, le tétrathiophosphonatocavitand avec des substituants phényles a été en particulier étudié au sein du laboratoire de chimie de l'ENS Lyon pour la complexation de cations.⁵⁵ Ce récepteur a présenté de bonnes capacités de complexation envers les ions argent Ag⁺, thallium Tl⁺ et mercure Hg²⁺ mais pas pour les cations cuivre Cu²⁺, nickel Ni²⁺, cobalt Co²⁺, zinc Zn²⁺, cadmium Cd²⁺ ni pour le plomb Pb²⁺. Ces résultats concordent avec la théorie HSAB de Pearson comme expliqué précédemment. De plus, l'affinité entre l'argent et le soufre étant grande, le cavitand présente une nette préférence pour ces cations.

- Enfin, les cavitands pontés par des groupements phosphoryles PO ont largement été étudiés sous deux catégories distinctes : les cavitands avec des groupements pontants phosphonates et les cavitands avec des groupements phosphates P(O-R₂)=O pour lesquels, les six isomères, repérés par HPLC, étaient formés mais seulement cinq d'entre eux ont pu être isolés puisque le composé *4i* n'a jamais été obtenu. Or, par spectrométrie de masse LSIMS (Liquid Secondary In Mass Spectrometry), les propriétés de complexation des cinq isomères isolés *3io*, *iiio*, *ioio*, *iooo* et *oooo* ont été évaluées de façon qualitative et ont montré que plus il y a de groupements PO orientés *i*, plus la complexation est forte. C'est donc l'isomère *3io* qui a présenté le meilleur pouvoir complexant.⁵⁶

Des recherches ont donc été réalisées au laboratoire afin d'optimiser la formation de l'isomère *4i* puisqu'il s'avérait être le récepteur au plus fort potentiel. Le tétraphosphonatocavitand suivant (figure 1.22) a été synthétisé avec des groupements phényles en tant que substituants du phosphore.

53. W. Xu. J. J. Vittal. R. J. Puddephatt. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 11, 8362.

54. W. Xu. J. P. Rourke. J. J. Vittal. R. J. Puddephatt. *Inorganic Chemistry.* **1995**, 34, 323.

55. B. Bibal. J-P. Declercq. J-P. Dutasta. B. Tianant. A-G. Valade. *Tetrahedron.* **2003**, 59, 5849.

56. T. Lippmann. H. Wilde. E. Dalcanale. L. Mavilla. G. Mann. U. Heyer. S. Spera. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 235.

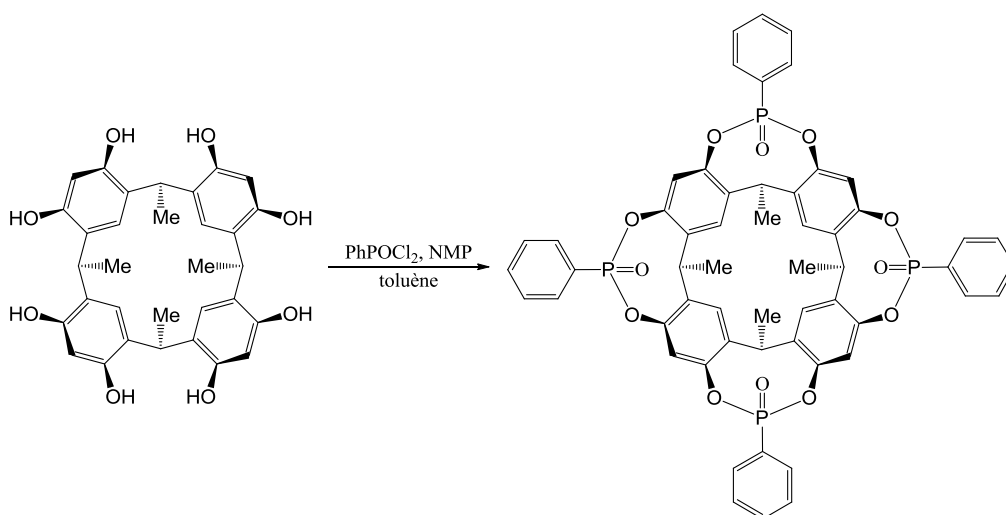


Figure 1.22 : Synthèse du premier cavitand tétraphosphorylé de stéréochimie *4i* ⁵⁷

L'équipe de J-P Dutasta a pu obtenir le stéréoisomère *4i* en majorité et l'isoler.⁵⁷ Cette bonne sélectivité est due à la fonctionnalisation des groupements phosphonates, dans le cas présent des phényles, qui, par encombrement stérique, favorise la formation du composé *4i*. Des études ont montré que ces cavitands sont de très forts complexants envers les cations alcalins, alcalino-terreux et ammoniums avec des constantes d'association variant entre $2,7 \cdot 10^8$ et $1,1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}$.⁵⁸

Parmi les cations alcalins, l'ion césium Cs^+ a la taille la plus compatible et complémentaire à celle de la cavité du cavitand. Il est donc complexé avec la meilleure sélectivité. Pour les ammoniums, les N-alkylammoniums sont favorisés par rapport aux ammoniums non N-substitués ou di/tri N-substitués. Le cation N^+ interagit avec la couronne phosphorée du rebord le plus large. Les fonctions alkyles apportent en plus des interactions avec la cavité aromatique et lipophile du cavitand et comme nous l'avons vu dans la partie "reconnaissance moléculaire", plus il y a d'interactions, plus le complexe est stable. Les interactions mises en œuvre dans cette complexation sont du type ion-dipôle, liaisons hydrogènes, Van der Waals et π -cation.

D'autres études ont montré que les tétraphosphonatocavitands sont aussi capables de complexer, en phase gazeuse, des substrats neutres tels que des amines ou des alcools.⁵⁹

- Il est également possible de synthétiser des cavitands partiellement pontés par des groupements phosphonates et dont les fonctions phénoliques non pontés sont toujours présentes et libres. Ce type de cavitand sera également exploité dans la suite de cette thèse. Ils sont aussi capables d'encapsuler des ammoniums quaternaires.

57. P. Delangle. J-P. Dutasta. *Tetrahedron Letters*. **1995**, 36, 9325.

58. B. Bibal. *Thèse Ecole Normale Supérieure de Lyon*. **2000**.

59. R. Pinalli. M. Suman. E. Dalcanale. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 451.

Voici deux structures RX de complexes cavitand / ammonium obtenues au sein du laboratoire :

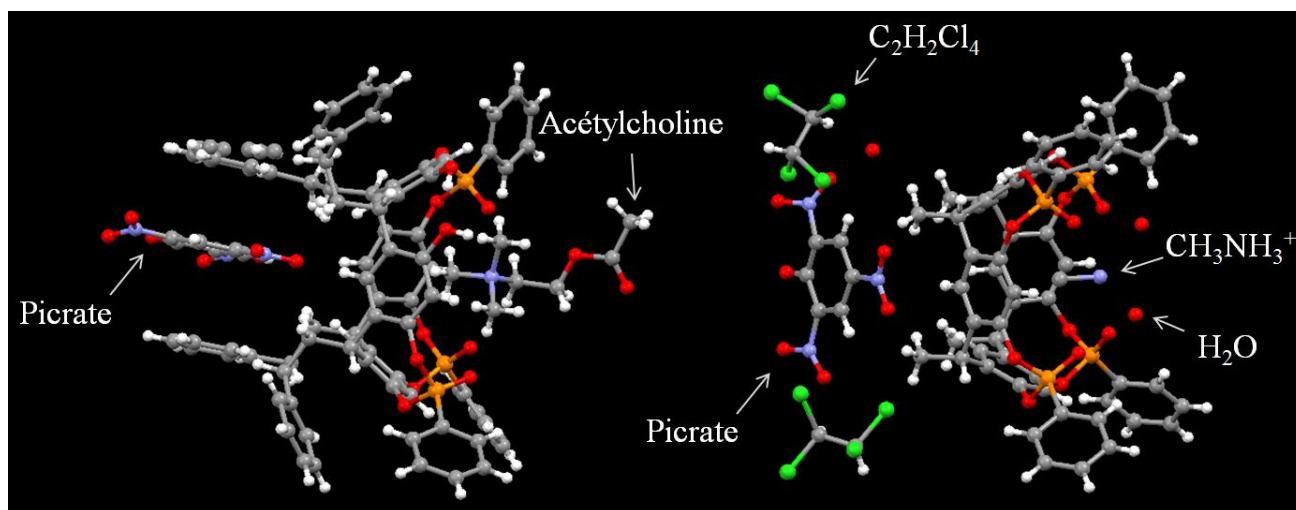


Figure 1.23 : Structures RX des complexes 3*i*PO / picrate d'acétylcholine (à gauche)⁶⁰ et 4*i*PO / CH₃NH₃⁺Pic⁻ (à droite)⁶¹

1.5 Conclusion

La chimie supramoléculaire est un domaine aux multiples facettes. Elle constitue un carrefour scientifique entre chimie, physique et biologie où les chercheurs sont libres d'exploiter ses nombreuses possibilités en matière de création de nouveaux édifices supramoléculaires toujours plus complexes et aux domaines d'applications toujours plus variés. La chimie supramoléculaire offre un terrain de jeu sans limite.

De nombreuses supermolécules sont utilisées pour la catalyse supramoléculaire. Nous avons vu qu'il existait deux types d'approches, sous forme de nanoréacteurs ou sous forme d'édifices comprenant le site de reconnaissance proche du site catalytique. Notre concept est un peu différent puisque nous allons utiliser les cavitands non pas comme catalyseurs mais comme récepteur moléculaire pour exacerber la réactivité du catalyseur choisi.

Notre groupe a choisi d'exploiter les cavitands dérivés des tétrarésorcinarènes, sous forme de cône, inspirés des cyclodextrines naturelles, et phosphorylés pour des capacités de complexation plus spécifiques. En particulier, nous avons choisi les cavitands avec des groupements phosphonates P(Ph)=O afin d'obtenir en majorité l'isomère 4*i*, toujours dans l'optique d'avoir un récepteur au meilleur potentiel de complexation possible notamment envers les ammoniums.

60. H. Abdoul-Carime. M. Harb. C. Montano. C. Teyssier. B. Farizon. M. Farizon. J. Vachon. S. Hartong. J-P. Dutasta. E. Jeanneau. D. M. Tilmann. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 533, 82.

61. P. Delangle. J-C. Mulatier. B. Tinant. J-P. Declercq. J-P. Dutasta. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3695.

2. La chimie du dioxyde de carbone (CO₂)

2.1 Vue d'ensemble

2.1.1 Idées générales, contexte actuel

De nos jours, notre monde fait face à une crise majeure. Les ressources fossiles représentent la plus grande source d'énergie dans le monde mais elles tendent à disparaître. Ce sont des ressources non renouvelables et leurs réserves diminuent de manière alarmante. Il est donc très important de développer de nouvelles technologies basées sur des ressources renouvelables pour subvenir à nos futurs besoin en énergie.⁶²

Ce constat est sans compter l'effet de réchauffement climatique engendré par les émissions d'origine anthropique liées à l'activité humaine. Nous sommes tous concernés par la qualité de notre environnement et nous pouvons tous, à petite ou à grande échelle, agir pour sa préservation. C'est pourquoi, depuis 1952, le groupe de British Petroleum s'attache à communiquer chaque année, un bilan objectif sur les données du marché énergétique mondial dans un souci de transparence. D'après le bilan de juin 2014, la production énergétique en 2013 provenait à 87% du charbon, du gaz naturel et du pétrole, les 13% restant étant issus du nucléaire et des autres sources d'énergie renouvelable en essor telles que l'énergie solaire, le vent ou la biomasse.⁶³

La consommation des ressources fossiles reste donc massive et entraîne la production, entre autre, d'énormes quantités de dioxyde de carbone (CO₂), gaz à effet de serre, qui participe grandement au réchauffement climatique. La production anthropique totale de CO₂ pour l'année 2013 a été estimée à 40 milliard de tonnes en comptant l'activité humaine mais aussi les effets indirects de la déforestation. Cette quantité représente un excès de 3,9 % par rapport au CO₂ éliminé de manière naturelle par le cycle du carbone via les échanges de flux entre l'atmosphère et les mers ou la fixation terrestre par les plantes ou microorganismes, etc... Une telle différence signifie que la concentration en CO₂ dans l'atmosphère n'a cessé de s'accroître sur les 200 dernières années.⁶⁴

Les scientifiques de tous domaines se sont donc attelés à trouver de nouvelles alternatives pour diminuer la concentration du CO₂ dans l'atmosphère. De nouvelles technologies ont vu le jour dans l'industrie pour la réduction d'émission du CO₂. D'autres solutions sont apparues avec la capture, le stockage ou encore avec la réutilisation du CO₂ dans des procédés chimiques.

62. Energy Information Administration official website. <http://www.eia.gov/>

63. British Petroleum. "Statistical Review of World Energy June 2014". Available on <http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/Energy-economics/statistical-review-2014/BP-statistical-review-of-world-energy-2014-full-report.pdf>

64. M. Aresta. A. Dibenedetto. *Dalton Trans.* **2007**, 28, 2975.

2.1.2 Solutions pour la diminution de la quantité de CO₂ dans l'air

- Par réduction des émissions de CO₂

Le protocole de Kyoto, entré en vigueur en 2005, est un des actes fondateurs de la prise en compte des émissions de gaz à effet de serre par le monde industriel mais aussi par notre mode de vie (transport, agriculture, consommation énergétique propre à chacun...). D'après le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) des Nations Unis, il faudrait que les émissions mondiales de CO₂ soient diminuées de 50 à 85% par rapport aux niveaux atteints dans les années 2000 pour limiter l'augmentation des températures moyennes mondiales à long terme considérée comme critique.⁶⁵

Actuellement, les solutions les plus appliquées sont des solutions de réduction des émissions de CO₂ dans l'atmosphère. De nouvelles technologies très efficaces ont vu le jour dans la production et l'utilisation d'énergie électrique avec une meilleure utilisation des ressources fossiles et un dégagement amoindri de chaleur et de CO₂.

- Par capture et stockage du CO₂

En plus de ces alternatives, un très grand intérêt est apparu pour la récupération et le stockage de ces dégagements industriels (en anglais : "Carbon dioxide Capture and Storage, CCS"). La capture du CO₂ issu des centrales électriques où le charbon et le pétrole sont brûlés est un procédé efficace et commercialisé. Des membranes ou du charbon actif sont introduits dans les cheminées d'évacuation pour séparer le CO₂ des autres déchets. Il peut ensuite être confiné dans des sites géologiques naturels tels que des aquifères ou des sites de gisements de gaz naturel ou de pétrole. Le méthane des veines de charbon non exploité peut être remplacé par du CO₂. En effet, si les pores du charbon qui contiennent le méthane ne sont pas tassés lors de l'extraction du gaz, il est possible d'y réinjecter du CO₂. De plus, le méthane peut être vendu et ainsi financer en partie les coûts de stockage du CO₂.⁶⁴

L'Agence française de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) estime que grâce à cette solution, jusqu'à 90% des émissions de CO₂ pourraient être captées et stockées dans le sous-sol. De plus, les sites pouvant accueillir le CO₂ sont assez nombreux dans le monde ce qui peut limiter les coûts énergétique et financier d'un transport sur longue distance du gaz comprimé. Mais le CCS présente aussi des inconvénients tels que le coût de fonctionnement de la technologie puisque le captage est très énergivore. D'autre part, même si les sites géologiques de confinement sont nombreux, on ne connaît pas leur capacité réelle de stockage sans compter que des incertitudes demeurent sur les risques accidentels et les impacts environnementaux et sanitaires d'une trop grande concentration en CO₂ sur un site naturel. Le CO₂ n'est pas toxique mais il peut devenir dangereux si sa proportion dans l'air dépasse 5%. Il ne faut pas négliger les risques de fuites lors du transport ou du stockage, les risques industriels liés au captage ni la possibilité d'une migration du CO₂ stocké sur

65. ADEME. Feuille de route 2011. (<http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/feuille-route-transport-stockage-geologique-co2-2011-7318.pdf>).

le long terme ou encore le rôle des composés minoritaires (oxydes d'azote, de soufre...) présents dans les effluves de CO₂ et qui peuvent être polluants ou toxiques.⁶⁶

Les technologies de réduction des émissions de CO₂ dans l'atmosphère ont du potentiel et sont déjà appliquées à l'échelle mondiale mais elles ne sont pas suffisantes. D'un autre côté, le CO₂ présente un potentiel chimique non négligeable qu'il serait dommage de ne pas exploiter.

- Par réutilisation du CO₂ dans des procédés chimiques

Le CO₂ est un produit chimique qui présente de nombreux intérêts. C'est une ressource de carbone abondante, renouvelable, peu chère et non toxique et en particulier, c'est une brique moléculaire C1 à très fort potentiel. D'après North, une approche prometteuse serait d'utiliser le CO₂ comme matière première plus écologique pour des réactions moins gourmandes en énergie telles que des réactions exothermiques notamment dans le cadre de la mise au point de procédés aux conditions de réaction plus douces en température et en pression.⁶⁷ La grande stabilité thermodynamique du CO₂ ($\Delta H_f = -394 \text{ kJ.mol}^{-1}$) limite ces possibilités mais il trouve malgré tout des applications à l'échelle industrielle, notamment grâce à la conception de nouveaux catalyseurs performants qui permettent de réduire la barrière énergétique pour engager la réaction.

Actuellement, on estime à environ 110 millions de tonnes de CO₂ par an valorisées en tant que réactif chimique ce qui ne représente que 1% de l'émission mondiale.⁶⁸ Elargir les champs d'applications du CO₂ est donc encore largement d'actualité et ouvert à tous les domaines. De plus, la valorisation du CO₂ en produits chimiques déjà commercialisés peut rapidement représenter un grand intérêt économique.

66. ADEME. Avis sur le CSC **2013**. (<http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/avis-ademe-captage-stockage-geologique-co2-csc-2013.pdf>)

67. M. North. P. Villuendas. *Chem. Cat. Chem.* **2012**, 4, 789.

68. H. Arakawa. M. Aresta. J. N. Armor. M. A. Barteau. E. J. Beckman. A. T. Bell. J. E. Bercaw. C. Creutz. E. Dinjus. D. A. Dixon. K. Domen. D. L. Dubois. J. Eckert. E. Fujita. D. H. Gibson. W. A. Goddard. D. W. Goodman. J. Keller. G. J. Kubas. H. H. Kung. J. E. Lyons. L. E. Manzer. T. J. Marks. K. Morokuma. K. M. Nicholas. R. Periana. L. Que. J. Rostrup-Nielson. W. M. H. Sachtler. L. D. Schmidt. A. Sen. G. A. Somorjai. P. C. Stair. B. R. Stults. W. Tumas. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 953.

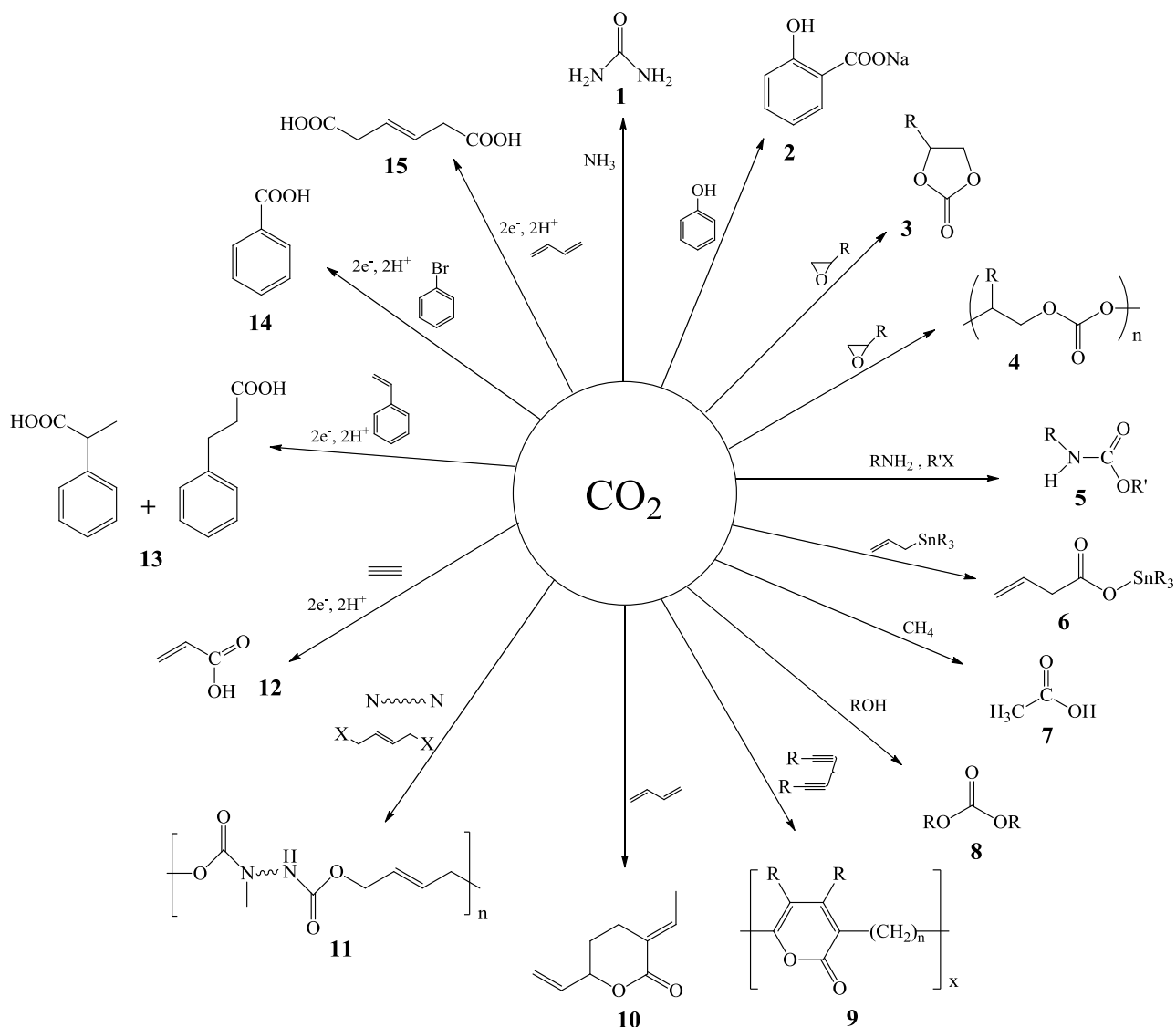


Figure 1.24 : Exemples de transformations chimiques du CO₂

Les transformations chimiques impliquant le CO₂ à l'échelle industrielle sont principalement celles de l'urée (1) et de l'acide salicylique (2).

L'urée est produite à hauteur d'environ 90 millions de tonnes par an. Elle est synthétisée à partir d'ammoniaque (NH₃) et de CO₂ sous fortes pressions (140 à 160 bar) et à hautes températures (160 à 180 °C) par l'enchaînement de deux réactions successives. Le carbamate d'ammonium (NH₂COONH₄) est formé pour ensuite être décomposé en urée et en eau. Ces deux réactions sont en équilibre. Les hautes pressions sont nécessaires pour favoriser la première étape exothermique et les hautes températures pour favoriser la seconde étape endothermique. En bout de chaîne, l'ammoniaque et le CO₂ sont séparés de l'urée et de l'eau par "stripping" qui consiste en l'évacuation des gaz par un autre gaz "laveur" dont le rôle est de faire chuter la pression partielle du constituant à éliminer et d'entraîner ainsi son dégazage. L'urée est ensuite concentrée à haute température.

La synthèse de l'acide salicylique, à partir du phénol et du CO₂, est aussi une synthèse commercialisée depuis 1980. Beaucoup d'autres applications existent même si elles ne sont pas toujours adaptées à l'industrie.

Parmi celles-ci, nous pouvons citer la synthèse de carbamates (5),⁶⁹ d'acide acétique (7),⁷⁰ de lactones (10),⁷¹ de nouveaux polymères tels que les polyprones (9)⁷² ou polyuréthanes (11),⁷³ d'acides propéniques (12),⁷⁴ d'acides carboxyliques (13 et 14),^{75,76} d'acide 3-héxène-1,6-dioïque (15),⁷⁷ d'éthylène (16),⁷⁸ de styrène (17)⁷⁹ ou encore de carbonates cycliques (3) et polycarbonates (4).

En particulier, les carbonates cycliques et les polycarbonates sont des produits qui suscitent un fort engouement pour leurs nombreuses applications qui en font des produits commercialisés à grande échelle.

2.2 Synthèse des carbonates organiques à partir du couplage du CO₂ avec des époxydes

Le marché des carbonates organiques n'est pas encore très développé puisque seulement 100 000 tonnes sont produites par an, dans le monde. Mais leur production est destinée à augmenter de manière drastique grâce aux nombreuses fonctions qu'ils peuvent remplir.

2.2.1 Applications des carbonates organiques

- Les polycarbonates et les polyuréthanes sont utilisés comme matière première dans l'industrie plastique. Ils sont résistants aux impacts et optiquement transparents ce qui en fait de très bons candidats pour la conception de CD, DVD, verre à lunette, hublot en aéronautique...⁸⁰

- Les carbonates organiques sont de bons solvants pour les électrolytes des batteries au lithium actuellement sur le marché. Ils solubilisent très bien les sels de lithium et présentent de bonnes performances électrochimiques. L'utilisation d'appareils électroniques mobiles tels que les caméscopes, ordinateurs portables, téléphones et véhicules électriques est en pleine expansion et avec elle, la demande commerciale en batterie rechargeable dont la batterie au lithium représente la grande majorité. Les carbonates organiques de ces batteries, seront donc de plus en plus demandés.

69. M. Aresta. E. Quaranta. *Tetrahedron*. **1992**, 48, 1515.

70. M. Kurioka. K. Nakata. T. Jintoku. Y. Taniguchi. K. Takaki. Y. Fujiwara. *Chem. Lett.* **1995**, 24, 244.

71. P. Braunstein. D. Matt. D. Nobel. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3207.

72. T. Tsuda. K. Marata. Y. Kitaike. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1498.

73. W. D. Mc Ghee. D. P. Riley. M. E. Christ. *Organometallics*. **1993**, 12, 1429.

74. S. Derien. E. Dunach. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8447.

75. G. Filardo. S. Gambino. G. Silvestri. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 177, 303.

76. C. Amatore. A. Jutand. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2819.

77. J. Bringman. E. Dinjus. *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, 15, 135.

78. Y. Hori. A. Murata. R. Takahashi. S. Suzuki. *Chem. Comm.* **1988**, 1, 17.

79. D. R. Burri. K-M. Choi. S-C. Han. A. Burri. S-E. Park. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, 28, 53.

80. S. Fukuoka. M. Kawamura. K. Komiya. M. Tojo. H. Hachiya. K. Hasegawa. M. Aminaka. H. Okamoto. I. Fukawa. S. Konno. *Green Chem.* **2003**, 5, 497.

- Les carbonates organiques ont un très grand pouvoir de solubilisation, ils ont une toxicité relativement faible et possèdent une température d'ébullition adaptée leur permettant d'être éliminés par simple évaporation. Ils ont donc le potentiel pour remplacer le toluène comme solvant dans les peintures qui représentent un marché de grande envergure. Ils sont aussi utilisés dans de nouveaux procédés chimiques en tant que solvants aprotiques apolaires "verts".⁸¹

- Les carbonates organiques peuvent être utilisés comme additifs dans les carburants en tant qu'agents antidétonants. Le tétraéthyle de plomb a été l'additif le plus utilisé jusqu'ici mais il est maintenant interdit par la législation environnementale pour sa forte toxicité. Il reste néanmoins encore utilisé dans les pays en voie de développement. Cette application représente potentiellement un très grand marché ce qui en fait un terrain d'investigation encore peu exploité qui mérite plus d'attention.⁸²

- Enfin, les carbonates organiques sont utilisés en chimie fine. Ils peuvent servir de substitués à des réactifs toxiques. Ce sont aussi de très bons intermédiaires dans la production de nombreux produits de chimie fine.

Pour toutes ces applications, les carbonates organiques représentent un marché en pleine croissance. Bon nombre d'entre eux sont aujourd'hui synthétisés à l'échelle industrielle via des procédés parfois très polluants tels que les procédés requérant l'utilisation du phosgène mais des solutions de substitution telles que le couplage du CO₂ avec des époxydes sont en développement. De plus, l'Asie participe maintenant à la production de polycarbonates à hauteur de 8 à 10% des besoins mondiaux. De nouvelles usines vont donc voir le jour et, avec elles, la possibilité d'investir dans de nouvelles technologies utilisant le CO₂ comme matière première.

2.2.2 Réaction de couplage du CO₂ avec des époxydes

Les carbonates cycliques et les polycarbonates sont tous deux synthétisés à partir du couplage du CO₂ et des époxydes. Un même système catalytique peut mener à la production de l'un ou de l'autre ou encore des deux à la fois dans des ratios divers. La proportion entre carbonates cycliques et polycarbonates dépend des conditions de réaction telles que la pression en CO₂, la concentration en époxyde et la température ainsi que du catalyseur utilisé et l'éventuel ajout d'un additif.⁸³

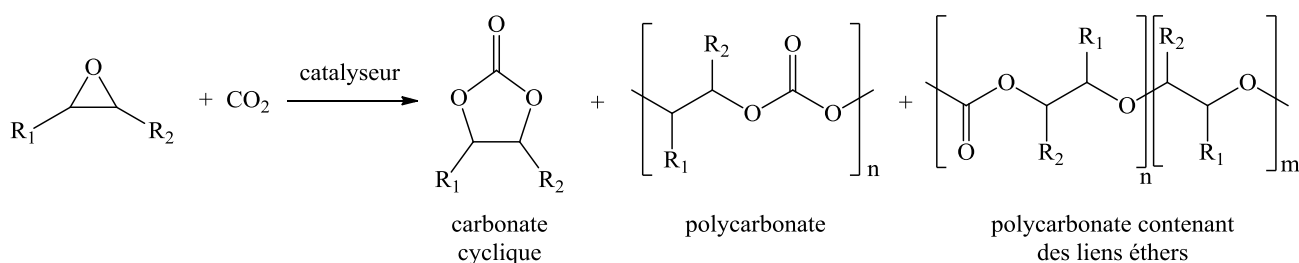


Figure 1.25 : Produits possibles de la réaction de couplage du CO₂ avec des époxydes⁸³

81. B. Schäffner, J. Holz, S. P. Verevkin, A. Börner. *ChemSusChem*. **2008**, 1, 249.

82. M. A. Pacheco, C. L. Marshall. *Energy Fuels*. **1997**, 11, 2.

83. P. P. Pescarmona, M. Taherimehr. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 2169.

Cette réaction représente trois intérêts majeurs :⁸⁴

- Thermodynamiquement, il est très avantageux de cibler des synthèses pour lesquelles le produit et le CO₂ auront une différence d'énergie favorable à la réaction. Le CO₂ est très stable thermodynamiquement. Son degré d'oxydation de IV est le plus haut degré d'oxydation du carbone possible, les molécules fortement oxygénées, c'est-à-dire avec un haut degré d'oxydation, seront les plus appropriées. Dans le carbonate organique, le carbone de la fonction carbonyle a ses quatre liaisons connectées à un atome d'oxygène.

- D'un point de vue environnemental, les procédés industriels qui existent aujourd'hui pour la production de carbonates organiques et en particulier des carbonates cycliques font intervenir le phosgène, produit hautement réactif et facilement disponible. Mais le phosgène est aussi très toxique et il fait partie de la liste noire des produits considérés comme arme chimique potentielle, il est donc très contrôlé. Lui trouver un substitut est très recherché et le CO₂ est un parfait candidat pour tous ses intérêts environnementaux vu précédemment (abondant, non toxique, économique...). La réaction proposée est très intéressante pour sa haute économie d'atome (100%), aucun sous-produit n'est formé, aucun déchet à sous-traiter. La réaction peut se faire sans solvant ou dans des conditions supercritiques, le CO₂ étant utilisé à la fois comme solvant et réactif. Ces critères correspondent à plusieurs critères de chimie verte énoncés par Anastas et Warner en 1998.⁸⁵

- D'un point de vue économique, les carbonates organiques font face à une demande commerciale croissante, comme cela a été discuté dans la partie précédente. Les carbonates cycliques appartiennent notamment à la catégorie des produits à faible masse moléculaire et peuvent servir de monomères pour la synthèse de polycarbonates.

L'objet de cette thèse était de concevoir un système catalytique performant spécifiquement pour la synthèse de carbonates cycliques à partir du CO₂ et des époxydes. Dans la suite de ce chapitre, nous discuterons donc des systèmes catalytiques décrits dans la littérature et ciblant spécialement la production de carbonates cycliques.

2.3 Systèmes catalytiques pour la synthèse de carbonates cycliques

2.3.1 Sels d'onium : ammonium ou phosphonium quaternaire

Des procédés de synthèse des carbonates cycliques à partir du CO₂ existent déjà à l'échelle industrielle. Les carbonates d'éthylène et de propylène sont produits en présence de catalyseurs à base de sels d'ammonium ou de phosphonium quaternaires (principalement des dérivés halogénés). Mais ceux-ci sont parfois présents en grande quantité par rapport aux réactifs (jusqu'à 5 équivalents pour une réaction réalisée dans le sel d'ammonium fondu) ce qui est très éloigné des charges catalytiques conventionnelles attendues pour un catalyseur efficace. De plus, les conditions de

84. T. Sakakura. K. Kohno. *Chem. Comm.* **2009**, 1312.

85. P. T. Anastas. J. C. Warner. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: Oxford. **1998**, p.11.

réactions sont sévères avec des températures supérieures à 120 °C et des pressions entre 40 et 80 bar de CO₂.

Les halogénures d'ammonium quaternaires ont également fait l'objet de développement à l'échelle du laboratoire. Dans leurs travaux, Caló *et coll.* utilisent un mélange de bromure et d'iodure de tétrabutylammonium fondus (TBAB et TBAI), utilisés à la fois comme solvant et catalyseur pour la synthèse de carbonates cycliques à partir d'époxydes terminaux.⁸⁶ Ils obtiennent jusqu'à 80% de rendement en carbonate de styrène en 4 heures à 120 °C et à pression atmosphérique de CO₂ mais, dans ces conditions, TBAB et TBAI sont présents en quantités sub-stœchiométriques. Lorsque l'ammonium est utilisé en plus faible quantité (10% w/w) dans l'époxyde liquide, des temps de réaction plus longs sont nécessaires (22 heures) pour obtenir des rendements élevés (80%).

En 2008, L'équipe de Park a étudié la réaction de cycloaddition du CO₂ sur le butyl glycidyl éther (BGE) en présence de sels de tétraalkylammonium en C₃, C₄, C₆ et C₈ et comportant les anions Cl⁻, Br⁻ ou I⁻.⁸⁷ Ils ont pu voir que l'activité catalytique augmentait avec la longueur des chaînes alkyles de l'ammonium jusqu'à un maximum de 6 carbones. Au-delà, les substituants plus longs n'ont aucun effet bénéfique sur la réactivité ; le tétraalkylammonium en C₈ présente une activité catalytique plus faible que le tétraalkylammonium en C₃. Les meilleurs résultats ont été observés avec le chlorure avec l'ordre de réactivité suivant pour les anions Cl⁻ > Br⁻ > I⁻ que les auteurs attribuent au volume croissant des anions qui limitent la dissociation des paires d'ions. Ainsi le chlorure de tétrahéxylammonium (THAC) a présenté la meilleure activité catalytique avec une conversion en carbonate cyclique de 81% en 6 heures à 100 °C et sous 9 bar de CO₂.

L'étude du mécanisme de couplage du CO₂ avec des époxydes a montré que les halogénures d'ammonium et de phosphonium quaternaires étaient d'excellents candidats pour cette réaction. Les halogénures sont en effet à la fois de bons nucléophiles capables d'initier la réaction par attaque nucléophile et ouverture de l'époxyde et de bons nucléofuges pour être facilement déplacés par l'anion carbonate lors de l'étape finale de cyclisation intra-moléculaire et ainsi former le carbonate cyclique souhaité et régénérer le catalyseur.

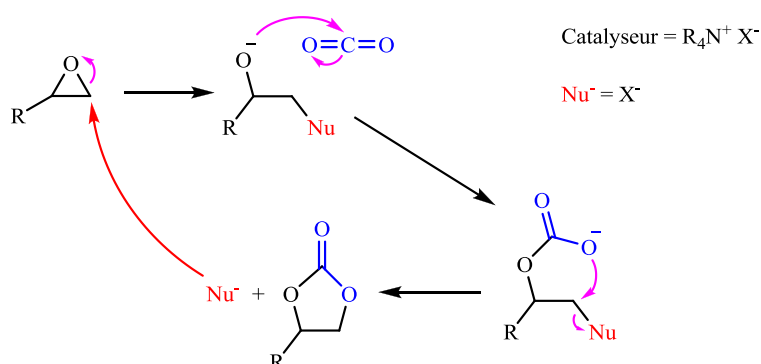


Figure 1.26 : Mécanisme proposé pour la réaction de couplage du CO₂ avec des époxydes en présence d'halogénures d'ammonium quaternaires

86. V. Caló, A. Nacci, A. Monopoli, A. Fanizzi. *Org. Lett.* **2002**, 4, 2561.

87. H-Y Ju, M-D. Manju, K-H. Kim, S-W. Park, D-W. Park. *J. Ind. Eng. Chem.* **2008**, 14, 157.

De plus les halogénures d'ammonium et de phosphonium quaternaires sont des produits commerciaux très faciles à obtenir et peu cher.

Cependant, lorsqu'ils sont utilisés seuls, la réactivité globale reste modérée. De nombreux efforts ont donc été consacrés au développement de nouveaux systèmes catalytiques afin d'améliorer les performances des sels d'onium. Ces systèmes comprennent en général un halogénure d'ammonium quaternaire utilisé en conjonction avec un co-catalyseur. Dans ce manuscrit, nous appellerons catalyseurs, les composés possédant l'espèce nucléophile (halogénure d'ammonium quaternaire) et co-catalyseurs, toutes molécules ou complexes de métaux qui leur seront associés et qui ne présentent aucune activité propre lorsqu'ils sont utilisés seuls.

Nous présenterons d'abord deux types de co-catalyseurs qui peuvent être combinés aux halogénures d'ammonium quaternaires et donner lieu à des systèmes catalytiques hautement performants dans des conditions de réaction relativement douces : co-catalyseurs à base de complexes de métaux de transition ou à base de composés phénoliques. Les complexes de métaux de transition sont une famille de co-catalyseurs à fort potentiel. Leur combinaison avec un nucléophile permet de concevoir des systèmes catalytiques présentant d'excellentes réactivités dans des conditions de réaction douces. Cependant, l'utilisation des métaux entraîne généralement une contamination des produits finaux et les méthodes de séparation de tels catalyseurs homogènes requièrent souvent de grande quantité de solvant et d'énergie qui sont des points négatifs du point de vue économique et environnemental. C'est pourquoi, la suite du manuscrit sera ensuite consacrée aux co-catalyseurs organiques de type composé phénolique⁸⁸ et aux organocatalyseurs développés dans la littérature, tels que les systèmes à base de liquides ioniques,⁸⁹ de bétaine⁹⁰ ou encore d'azaphosphatranes.⁹¹

2.3.2 Co-catalyseurs à base de complexes de métaux de transition

Un très grand nombre de complexes métalliques ont été développés pour la réaction de couplage du CO₂ avec des époxydes : des complexes de cuivre, aluminium, cobalt, chrome... coordonnés à des ligands de structures très variées de la famille des salen, salophen, porphyrine, phénanthroline...

Nous avons rassemblé sur la figure 1.27 quelques exemples récents de complexes de métaux performants pour lesquels les meilleurs résultats ont été obtenus dans des conditions de réaction douces :

88. Y-M. Shen. W-L. Duan. M. Shi. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3080.

89. Z-Z. Yang. L-N. He. C-X. Miao. S. Chanfreau. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 2233.

90. Y. Zhou. S. Hu. X. Ma. S. Liang. T. Jiang. B. Han. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 284, 52.

91. B. Chatelet. L. Joucla. J-P. Dutasta. A. Martinez. V. Dufaud. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 8571.

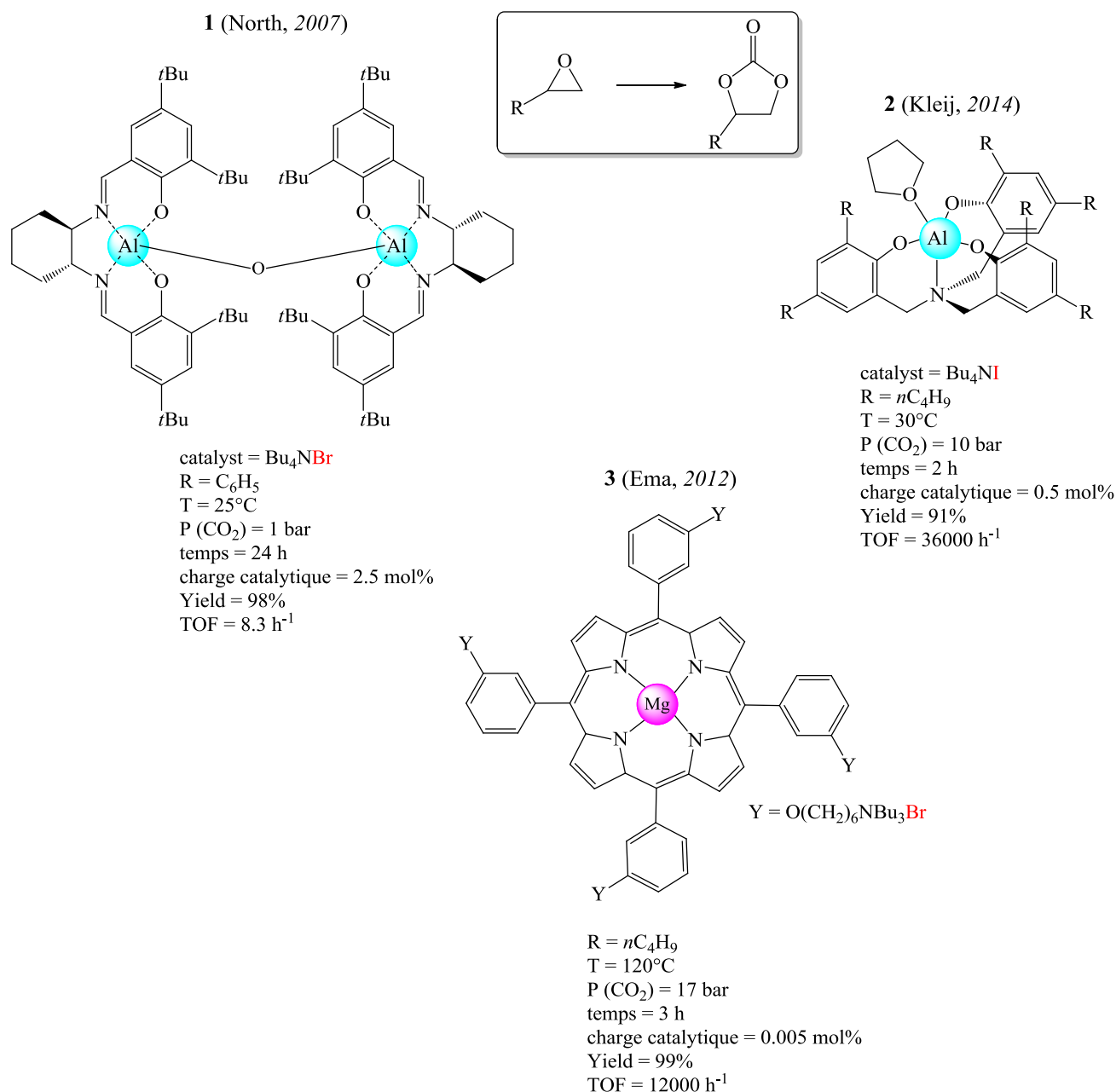


Figure 1.27 : Structures de complexes métalliques montrant une forte activité catalytique pour la synthèse des carbonates cycliques (complexes de North,⁹² Kleij⁹³ et Ema⁹⁴)⁹⁵

Les complexes des équipes de Kleij et de North sont associés respectivement avec de l'iodure (TBAI) et du bromure (TBAB) de tétrabutylammonium. Ce sont des systèmes catalytiques dits bi-composants, en opposition avec les catalyseurs mono-composants bifonctionnels développés comme dans le cas du complexe d'Ema qui contient au sein de sa structure à la fois un acide de Lewis et un nucléophile (ici fournit par ses substituants $\text{Y} = \text{RNBu}_3^+\text{Br}^-$).

92. J. Meléndez. M. North. R. Pasquale. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3323.

93. C. J. Whiteoak. N. Kielland. V. Laserna. F. Castro-Gómez. E. Martin. E. C. Escuardo-Adán. C. Bo. A. W. Kleij. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 2264.

94. T. Ema. Y. Miyazaki. S. Koyama. Y. Yano. T. Sakai. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 4489.

95. C. Martin. G. Fiorani. A. W. Kleij. *ACS Catal.* **2015**, 5, 1353.

North et son équipe ont également développé un catalyseur mono-composant à partir de leur complexe bimétallique d'aluminium en suivant le même principe.⁹⁶ Ce catalyseur présente toujours une très bonne réactivité à température ambiante et pression atmosphérique. Le groupe obtient 89% de rendement en carbonate de styrène après 6 h de réaction. De plus, ce catalyseur est susceptible d'être immobilisé sur support solide en utilisant un de ses groupements ammonium comme point d'encrage.

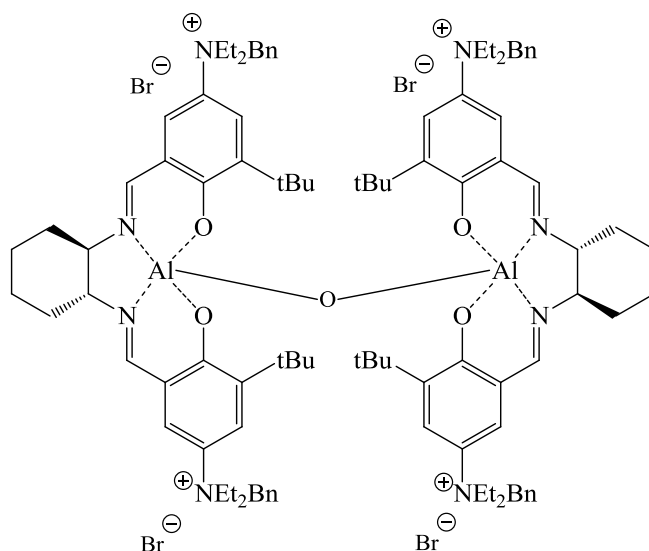


Figure 1.28 : Complexe mono-composant de l'équipe de North pour la synthèse de carbonates cycliques⁹⁶

En 2008, Zhang *et coll.* mettent également au point un catalyseur bifonctionnel à partir d'un complexe Cr(III)(pyrrolidine-salen)Cl contenant un site électrophile (le centre métallique) et un site nucléophile (la base organique forte 1,5,7-triazabicyclo-[4.4.0]-dec-5-ène, TBD) représenté sur la figure 1.29.⁹⁷ Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une valeur n de 6 afin que la chaîne soit suffisamment labile et que le site nucléophile puisse approcher l'époxyde complexé au centre métallique.

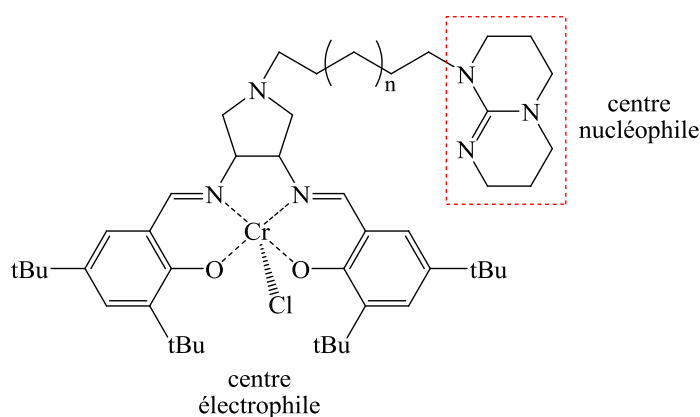


Figure 1.29 : Structure du complexe pyrrolidine Cr(III)(salen)Cl⁹⁷

96. J. Meléndez . M. North. P. Villuendas. C. Young. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 3885.

97. X. Zhang. Y-B. Jia. X-B. Lu. B. Li. H. Wang. L-C. Sun. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 6589.

Ce complexe a montré son efficacité pour la synthèse du carbonate de propylène avec un rendement élevé de 97% en 8 heures, à 20 bar de CO₂, 80 °C et une charge catalytique de 0,2 mmol% (TOF = 609 h⁻¹).

Tous ces co-catalyseurs métalliques permettent d'augmenter la réactivité catalytique grâce à leur propriété d'acide de Lewis. En effet, l'orbitale vacante du métal est susceptible d'entrer en interaction avec l'oxygène de l'époxyde. Cette interaction va conduire à un déplacement de la densité électronique vers l'oxygène de l'époxyde rendant ainsi les carbones de l'époxyde plus électrophiles et sensibles aux attaques nucléophiles. L'action des halogénures s'en trouve facilitée. Zhang *et coll.* proposent un mécanisme pour illustrer ce mode d'action (figure 1.30).

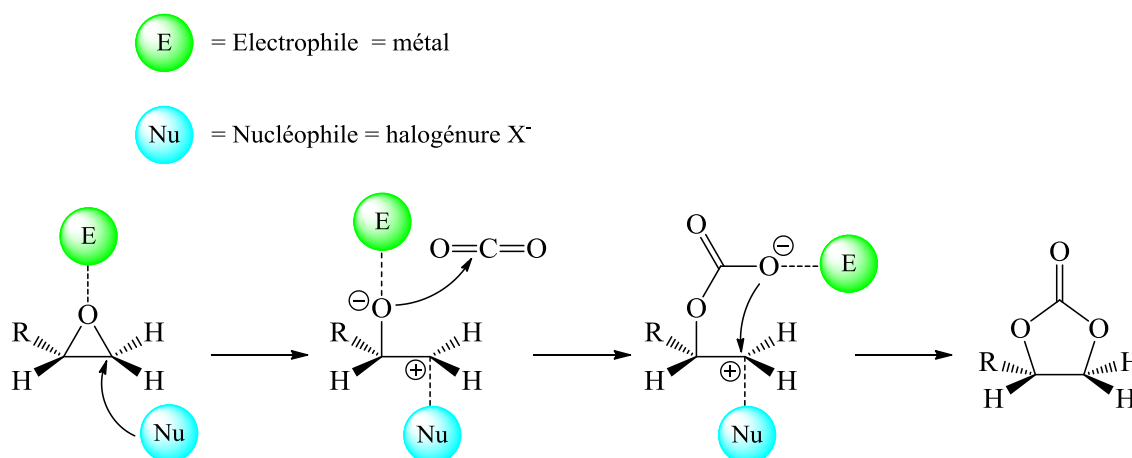


Figure 1.30 : Mécanisme possible de couplage du CO₂ avec des époxydes, en présence d'un nucléophile et d'un électrophile proposé par Zhang *et coll.* ⁹⁷

Suivant le même principe, les sites métalliques sont aussi susceptibles de stabiliser les intermédiaires réactionnels et états de transition et donc de diminuer les énergies d'activation nécessaires à la réaction.

2.3.3 Co-catalyseurs de type composés phénoliques

En 2004, le groupe de Shi étudie l'action de bases de Schiff sur la réaction de couplage du CO₂ avec des époxydes catalysée par des sels d'ammonium quaternaires. On y retrouve des structures semblables à celles des ligands salen ou saloph mais sans métaux (figure 1.31). ⁹⁸

98. Y-M. Shen. W-L. Duan. M. Shi. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3080.

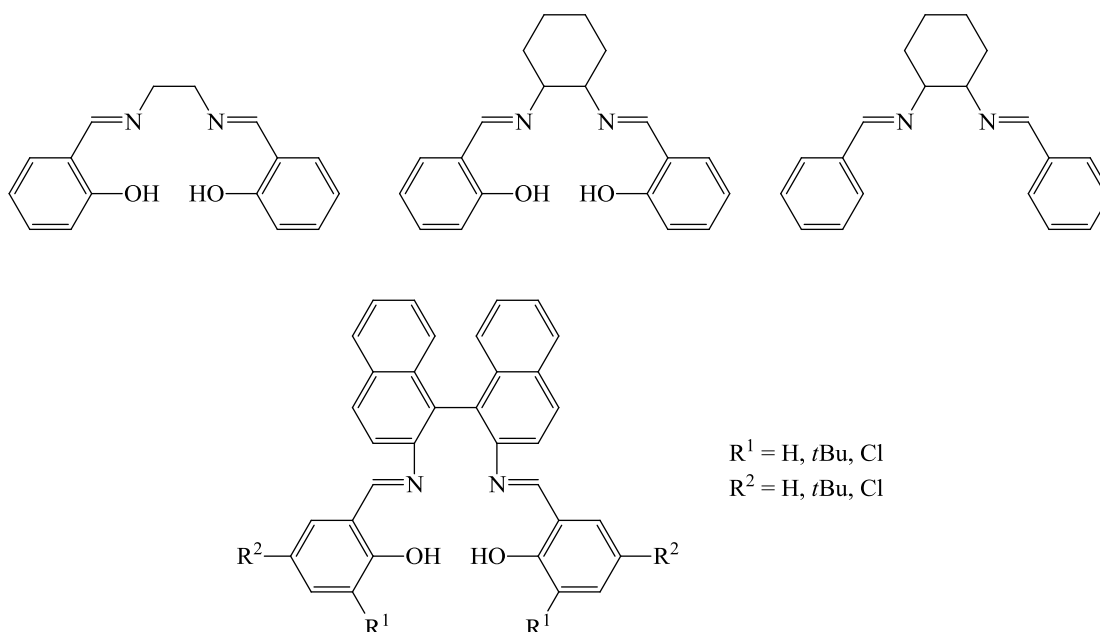


Figure 1.31 : Exemples des structures de base de Schiff ⁹⁸

C'est dans ces travaux qu'il a été remarqué que les groupements hydroxyles étaient responsables d'un gain significatif de l'activité catalytique grâce à l'activation des époxydes par liaison hydrogène entre leur atome d'oxygène et les protons phénoliques. Par la suite, la structure des systèmes catalytiques a été simplifiée. Kleij et son équipe ont travaillé sur des systèmes catalytiques binaires constitués à chaque fois d'un composé phénolique et du *n*-Bu₄NI.⁹⁹

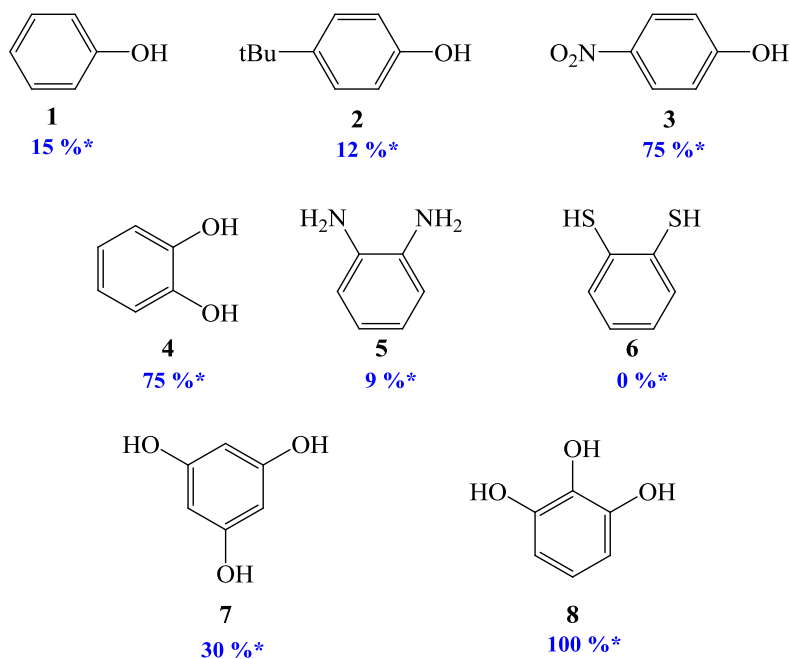


Figure 1.32 : Exemple de co-catalyseurs développés par l'équipe de Kleij ⁹⁹

* rendements indiqués pour la synthèse de carbonates cycliques à partir du 1,2-époxyhexane, à 45 °C, 10 bar de CO₂, 18 h, dans la méthyle éthyle cétone et avec 5 mol% du catalyseur *n*-Bu₄NI

99. C. J. Whiteoak. A. Nova. Feliu. Maseras. A. W. Kleij. *ChemSusChem*. **2012**, 5, 2032.

La comparaison de composés monophénoliques para-substitués (molécules 2 et 3, figure 1.32) a montré que les molécules portant des substituants électroattracteurs présentaient de meilleurs résultats. Les molécules 5 et 6 portant respectivement des fonctions amine et thiol, ne montrent pratiquement aucune activité prouvant la nécessité spécifique de la fonction phénol. L'utilisation de catéchol (composé 4) conduit à une activité cinq fois supérieure à l'activité d'un mono-phénol (75% contre 15% pour le phénol) mais aussi que cette activité reste bien supérieure à la somme des activités de deux unités mono-phénoliques individuelles. Le composé 4 a également un effet promoteur plus marqué que le composé 7 alors que celui-ci possède une fonction phénol de plus. Ces résultats montrent que des fonctions phénols adjacentes ont un potentiel beaucoup plus grand que des fonctions phénols isolées. Le pyrogallol (1,2,3-trihydroxybenzène) 8 est le plus efficace de tous les composés testés. L'étude théorique du système a mis en évidence un effet coopératif entre ces fonctions phénols adjacentes, très bénéfiques en termes de performances catalytiques. Comme illustré sur la figure 1.33, les groupes phénoliques peuvent interagir via des liaisons hydrogènes inter- et intra- moléculaires afin de stabiliser les intermédiaires réactionnels. Avec le pyrogallol 8, une conversion quantitative du 1,2-époxyhexane est obtenue en 18 heures, à 45 °C, sous 10 bar de CO₂ et à 5 mol% de charge catalytique qui sont des conditions de réaction relativement douces en organocatalyse.

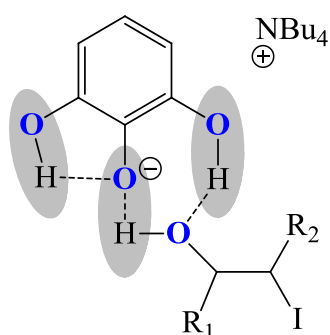


Figure 1.33 : Stabilisation d'un intermédiaire réactionnel clé via des liaisons hydrogènes, lors de la synthèse de carbonates cycliques en présence de pyrogallol et de *n*-Bu₄NI

2.3.4 Catalyseurs de type liquide ionique

Les liquides ioniques possèdent des propriétés assez spécifiques telles que leur bonne capacité de solvation, leur pression de vapeur saturante négligeable, leur polarité très variée ou encore leur facilité d'extraction en fin de réaction.¹⁰⁰ Mais surtout, les liquides ioniques ont démontré leur capacité à catalyser la réaction de cycloaddition du CO₂ avec les époxydes sans ajout de solvant organique et permettent une séparation aisée des produits réactionnels par simple distillation ou décantation pour les températures d'ébullition trop élevées. Les liquides ioniques les plus utilisés sont les liquides ioniques à base de cation ammonium, phosphonium, imidazolium ou pyridinium.

100. T. Sakakura. J-C. Choi. H. Yasuda. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2365.

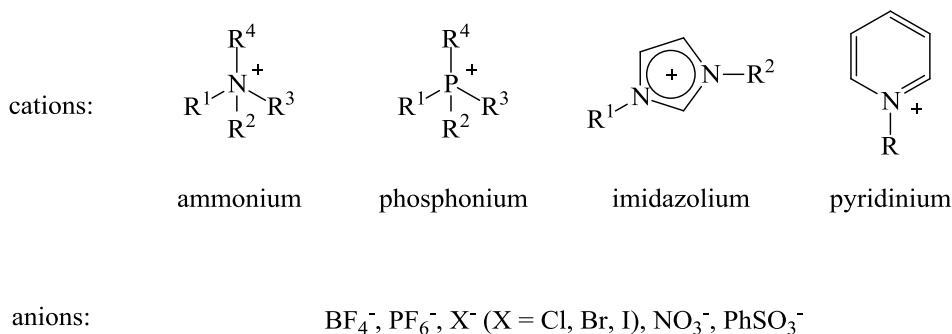


Figure 1.34 : Liquides ioniques utilisés pour la synthèse de carbonates cycliques

Cependant, dans leurs écrits, Yang *et coll.* sont conscients que de nombreux liquides ioniques souffrent d'une faible activité, d'une sensibilité à l'air et à l'eau, de la nécessité de travailler à haute pression de CO_2 ou encore de rajouter des additifs métalliques.¹⁰¹ Pour contrer ces défauts, ils se sont intéressés à une nouvelle classe de liquides ioniques dérivés de bases de Lewis telles que le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO), le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène (DBU), le 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène (TBD) et la hexaméthylènetétramine (HMTA).

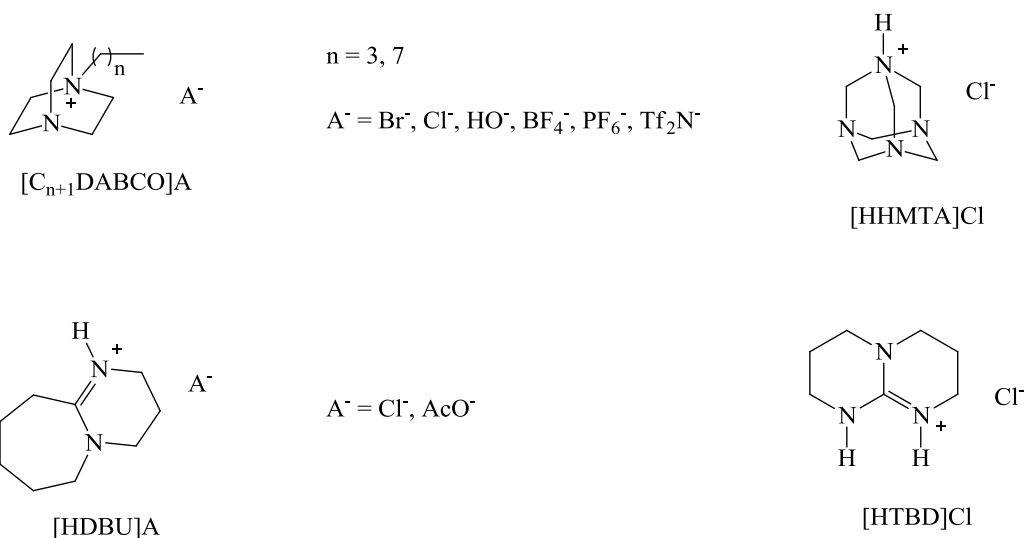


Figure 1.35 : Liquides ioniques dérivés de bases de Lewis étudiés par Yang *et coll.*¹⁰¹

Ces liquides ioniques sont facilement synthétisés à partir de produits commerciaux et relativement peu chers et ils présentent une meilleure stabilité en température, à l'air et à l'eau. L'azote tertiaire est susceptible de former une espèce carbamate avec le CO_2 qui est considérée comme sa forme activée¹⁰² et les époxydes peuvent être activés par liaison hydrogène entre leur atome d'oxygène et le proton de l'ammonium du liquide ionique. Cette double activation rend ces liquides ioniques plus efficaces que les précédents plus conventionnels. Le liquide ionique [HDBU]Cl présente les meilleurs résultats pour la synthèse de carbonates de propylène avec 98% de rendement en 2 heures à 140 °C, sous 10 bar de CO_2 et avec une charge catalytique de 1 mol%. Lorsque les liquides ioniques sont testés avec divers anions, on peut observer que ce sont généralement les halogénures qui

101. Z-Z. Yang, L-N. He, C-X. Miao, S. Chanfreau. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 2233.

102. E. R. Pérez, M. Odnicki da Silva, V. C. Costa, U. P. Rodrigues-Filho, D. W. Franco. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 4091.

génèrent les meilleurs résultats. Appliqué à d'autres époxydes tels que l'épichlorohydrine, l'éther de glycidyl isopropyle ou l'oxyde de styrène, le liquide ionique [HDBU]Cl présente des rendements compris entre 81 et 99% dans les mêmes conditions de réaction. En revanche, il montre une faible réactivité avec les époxydes plus encombrés conduisant à un rendement de seulement 19% dans le cas du carbonate de cyclohexène.

Le mécanisme suivant rendant compte de leur mode d'action a été proposé par Yang *et coll.*

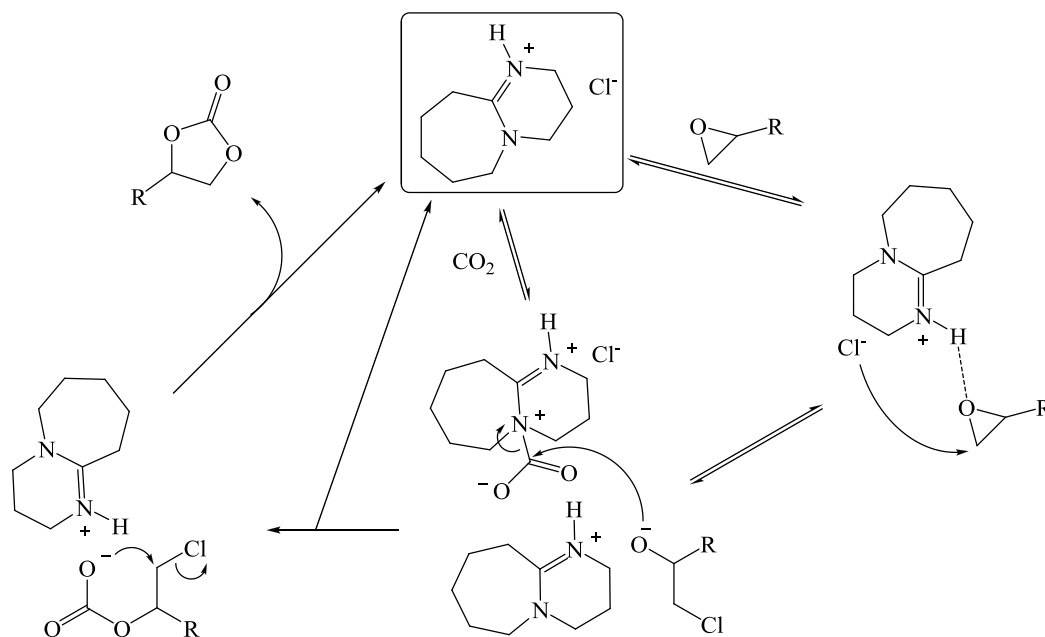


Figure 1.36 : Mécanisme proposé par Yang *et coll.* avec le liquide ionique [HDBU]Cl ¹⁰¹

2.3.5 Catalyseurs de type bétaine

Des catalyseurs à base de bétaine ont montré une activité modérée pour la synthèse de carbonates cycliques.¹⁰³ Le carbonate de propylène a pu être obtenu avec 98% de rendement à 140 °C, sous 80 bar de CO₂ et en présence de la bétaine de la figure 1.37.

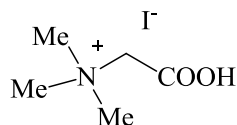


Figure 1.37 : Structure du catalyseur à base de bétaine ¹⁰³

Au sein de sa structure, le catalyseur possède une paire d'ions (cation ammonium quaternaire - anion iodure) et un groupement acide carboxylique. Ainsi, il possède le nucléophile nécessaire à l'ouverture de l'époxyde et un groupement acide carboxylique capable d'activer l'atome d'oxygène

103. Y. Zhou. S. Hu. X. Ma. S. Liang. T. Jiang. B. Han. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 284, 52.

de l'époxyde par liaison hydrogène. Dans les mêmes conditions, le carbonate de cyclohexène a pu être obtenu avec 85% de rendement à partir de l'époxyde disubstitué et encombré correspondant. La bétaine n'est soluble que dans l'eau, le catalyseur reste donc solide dans l'époxyde et a pu être recyclé 4 fois par centrifugation avec une légère baisse d'activité.

2.3.6 Catalyseurs de type azaphosphatranes

De récents travaux du laboratoire ont permis le développement d'un procédé vert sans métaux qui utilise des azaphosphatranes en tant que catalyseurs hautement performants à pression atmosphérique de CO₂.¹⁰⁴ Les proazaphosphatranes, également appelés superbases de Verkade, sont des bases fortes (pKa ≈ 32) qui peuvent se protoner sur l'atome de phosphore. Leurs acides conjugués ou azaphosphatranes (AZAP) sont des composés ioniques possédant une charge positive délocalisée sur le phosphore et les atomes d'azote. Les groupements portés sur les atomes d'azote équatoriaux leur confèrent un caractère lipophile et l'atome de phosphore pentacoordiné rend la structure stable et robuste. Les AZAP possèdent une structure mixte entre un sel de phosphonium et d'ammonium, catalyseurs connus pour la synthèse de carbonates cycliques. L'hydrogène porté par le phosphore permet d'activer l'électrophilie d'un des carbones de l'époxyde par liaison hydrogène avec l'oxygène de l'époxyde et le rôle de nucléophile est rempli par le contre-ion Cl⁻. Les AZAP présentent donc toutes les conditions requises pour être de bons candidats pour catalyser la formation de carbonates cycliques.

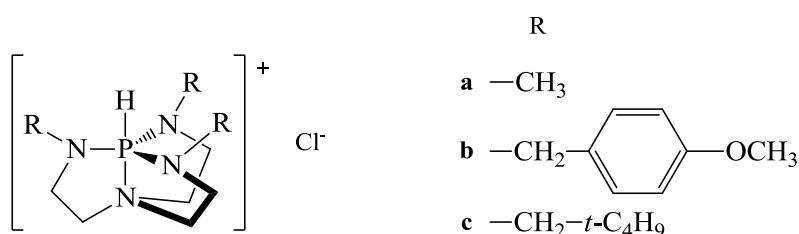


Figure 1.38 : Structures d'azaphosphatranes étudiés par le groupe¹⁰⁴

Des azaphosphatranes possédant différents substituants R ont été testés et comparés dans la réaction de couplage du CO₂ avec l'oxyde de styrène. L'azaphosphatranes possédant les groupements *p*-méthoxybenzyle (figure 1.38) montre la meilleure réactivité : 50% de rendement en carbonate de styrène après 7 heures de réaction à 100 °C, sous 1 bar de CO₂ et avec une charge catalytique de 1 mol%. De plus, ce type de substituant fortement encombré permet de stabiliser l'azaphosphatranes qui est à même de maintenir une activité constante sur plusieurs jours.

Grâce à des études de cinétique poussées, le groupe a pu proposer le mécanisme réactionnel illustré sur la figure 1.39. Comme décrit précédemment, l'hydrogène lié au phosphore va activer l'époxyde par liaison hydrogène alors que le contre-ion Cl⁻ joue le rôle de nucléophile, attaquant le carbone le moins encombré dont l'électrophilie a été exacerbée pour ouvrir l'époxyde. Ce

104. B. Chatelet. L. Joucla. J-P. Dutasta. A. Martinez. K. C. Szeto. V. Dufaud. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5348.

mécanisme montre également une double activation de l'époxyde mais aussi du dioxyde de carbone par l'azaphosphatrane via l'insertion du CO₂ dans la liaison P-N.

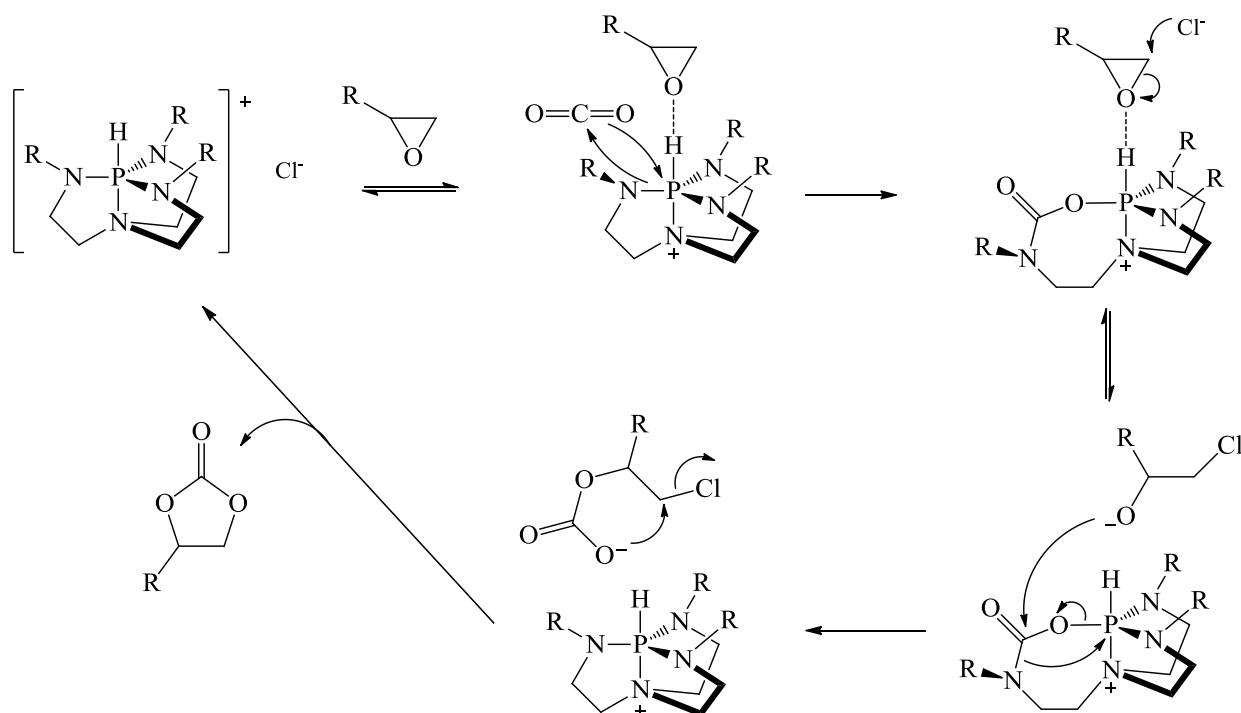


Figure 1.39 : Mécanisme proposé pour la synthèse de carbonates cycliques catalysée par des dérivés azaphosphatranes ¹⁰⁴

2.4 Conclusion

Dans un contexte écologique et économique inconfortable, la nécessité de réduire nos impacts sur la planète se fait ressentir. Un des points cruciaux pour y parvenir est la réduction des émissions des gaz à effet de serre dont le dioxyde de carbone fait partie. Le stockage du CO₂ est un procédé commercial utilisé actuellement mais qui présente des inconvénients. Par ailleurs, le CO₂ peut être valorisé en produits utiles pour la chimie fine, en particulier en carbonates organiques qui représentent un attrait majeur pour leurs applications à grande échelle.

La synthèse des carbonates organiques et notamment des carbonates cycliques a fait l'objet de nombreuses études afin de proposer des procédés catalytiques innovants à partir du CO₂ comme source de carbone. Les halogénures d'ammonium et de phosphonium quaternaires ont prouvé leur efficacité et sont déjà utilisés à l'échelle industrielle. Néanmoins lorsqu'ils sont utilisés seuls, ils requièrent des conditions de réactions sévères pour parvenir à des conversions satisfaisantes. Le dioxyde de carbone est une molécule thermodynamiquement très stable et l'ouverture des époxydes peut être difficile ce qui en font des paramètres limitant pour la réactivité globale du système. De nouveaux procédés ont donc été mis au point associant des halogénures d'ammonium quaternaires à

des acides de Lewis ou de Brønsted capables d'activer l'époxyde et/ou de stabiliser les intermédiaires réactionnels et états de transition. Les complexes de métaux de transition de type salen ou porphyrinique présentent de très bons résultats dans des conditions douces mais ils peuvent conduire à une contamination des produits de réaction par les métaux très gênante surtout si le chrome, hautement toxique, est impliqué. De plus, la séparation des produits en fin de réaction requiert l'utilisation supplémentaire de solvant d'extraction ou d'autres procédés plus consommateurs en énergie tels que la distillation. Les liquides ioniques sont très intéressants pour leur potentiel catalytique mais aussi pour leur grande capacité de solubilisation du CO₂. L'introduction de co-catalyseurs organiques en conjonction aux halogénures d'ammonium a permis de repérer le fort potentiel des composés avec des fonctions hydroxyles ou phénols, bénéfiques à la réaction. Les azaphosphatranes sont également très intéressants pour leur capacité de double activation de l'époxyde et de la molécule de dioxyde de carbone.

3. Objectifs de la thèse

La synthèse de carbonates cycliques à partir de CO₂ est une réaction qui suscite un engouement toujours plus prononcé, provoqué par le contexte actuel de prise de conscience de la crise écologique et du besoin de réduire les émissions de gaz à effet de serre dont le CO₂ fait partie ainsi que par l'attrait majeur des carbonates susceptibles de répondre à une demande commerciale croissante. Depuis les années 60, un très grand nombre de procédés innovants ont été conçus pour répondre à une demande stricte en matière d'environnement et d'économie.

Cependant, bien que la littérature soit dense, la conception d'un système optimal du point de vue environnement et performance reste un enjeu de taille. En effet, on a pu voir de nombreux exemples de catalyseurs nécessitant des conditions de réactions sévères (hautes pressions et températures élevées) et énergivores ou bien des systèmes nécessitant l'utilisation de métaux toxiques, de co-catalyseurs et/ou de solvant alors que le CO₂ ne présente qu'une faible solubilité dans les solvants conventionnels. Les réactions en CO₂ supercritique (sc-CO₂) peuvent représenter une bonne alternative pour pallier aux problèmes de solubilité mais nécessitent des pressions relativement élevées. Notre objectif serait donc de développer un système catalytique non métallique et fonctionnant dans les conditions les plus douces possibles pour parvenir à une optimisation écologique et économique.

Les halogénures d'ammonium quaternaires sont déjà utilisés industriellement pour un procédé de synthèse de carbonate cyclique à partir du CO₂ et des époxydes. Ils sont d'excellents candidats et présentent un fort potentiel. Nous avons donc choisi ces catalyseurs pour notre étude. Cependant, les halogénures d'ammoniums quaternaires requièrent des conditions de réaction sévères. Les solutions envisagées pour obtenir des systèmes efficaces en conditions plus douces prônent l'activation de

l'époxyde par l'addition d'un acide de Lewis ou de Brønsted. Ceux-ci rendent le carbone de l'époxyde plus électrophile donc plus sensible aux attaques nucléophiles par formation de liaison hydrogène en présence de composés comportant des fonctions hydroxyles ou phénols ou d'interactions électrostatiques avec des métaux déficients en électrons. Nous avons choisi de regarder le procédé sous un autre angle et d'apporter une réponse par l'activation du nucléophile.

Pour cela, nous nous sommes inspirés de la chimie supramoléculaire et de ses formidables facultés d'adaptation en fonction des propriétés recherchées pour un nouveau système. Les tétraphosphonatocavitands sont des récepteurs moléculaires parfaitement conçus pour l'encapsulation d'ammoniums. Grâce aux nombreuses interactions formées entre leur cavité et le cation et grâce à leur complémentarité stérique, ils présentent une affinité envers les ammoniums telle que les constantes d'association résultantes sont supérieures à 10^4 mol^{-1} . Les halogénures de tétraalkylammonium sont des catalyseurs qui ont prouvé leur efficacité pour la synthèse des carbonates cycliques. Nous avons donc choisi ce duo pour démontrer la pertinence de notre approche.

Notre système catalytique se compose donc d'un catalyseur halogénure d'ammonium quaternaire et d'un co-catalyseur récepteur moléculaire de la famille des cavitands et en particulier d'isomérie 4i. Notre hypothèse de départ est que le cavitand encapsule le cation ammonium afin de libérer l'anion halogénure X^- , le rendant ainsi plus disponible pour l'attaque nucléophile qui initie la réaction (figure 1.40).

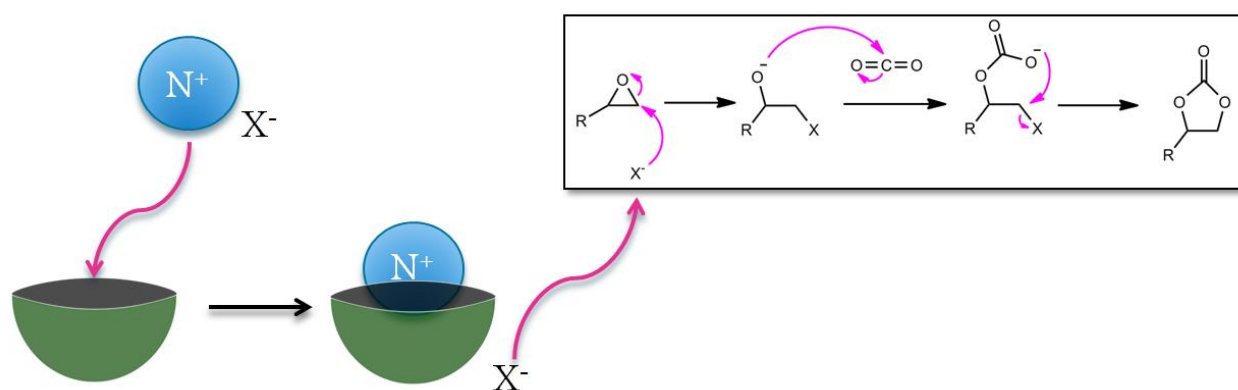


Figure 1.40 : Illustration du concept de notre approche avec le cavitand représenté par un bol vert et l'ammonium représenté par une sphère bleue avec son contre-ion X^-

Dans la suite de ce manuscrit, un second chapitre sera dédié à l'évaluation de la validité de notre système et de son potentiel en milieu homogène et dans des conditions de réaction douces (pression atmosphérique de CO_2). Quatre chlorures d'ammonium $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$, $n\text{-Bu}_3\text{MeNCl}$, Et_4NCl et Me_4NCl seront d'abord étudiés sans cavitand afin d'évaluer leur réactivité catalytique en fonction de leurs longueurs de chaînes alkyles. Deux cavitands, différant par la longueur de leurs chaînes alkyles substituées sur le bord étroit du cavitand, seront ensuite ajoutés au système catalytique précédant et la réactivité résultante sera observée et mesurée afin d'affirmer ou d'infirmer la validité de notre concept.

Dans le troisième chapitre, l'influence de la structure des cavitands sur la réactivité du système sera explorée. Pour cela, trois cavitands seront considérés : un cavitand possédant une cavité avec quatre ponts phosphoryles PO et d'isomérie 4*i* et deux autres cavitands dont la cavité n'aura que trois ponts phosphoryles PO et d'isomérie 3*i*. Parmi les cavitands 3*i*, l'un présentera, en plus, des fonctions phénoliques afin d'évaluer son potentiel d'activation de l'époxyde via ses fonctions acides de Brønsted en plus de sa capacité d'encapsulation des ammoniums.

Enfin, dans un quatrième et dernier chapitre, notre système catalytique sera transposé en phase hétérogène. Dans un premier cas, des catalyseurs halogénures d'ammonium quaternaires seront immobilisés sur des silices mésoporeuses et amorphes et le cavitand sera ajouté en condition homogène. Dans un second cas, l'aménagement des molécules sera inversé : le cavitand sera immobilisé sur le support silicique alors que les halogénures d'ammonium quaternaires seront engagés en phase homogène.

A la fin de ce manuscrit, nous serons donc également en mesure de discuter de l'efficacité et des intérêts et inconvénients des différents cas de figures homogènes / hétérogènes étudiés.

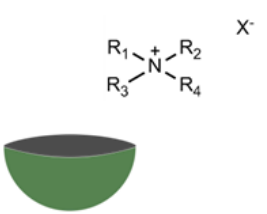
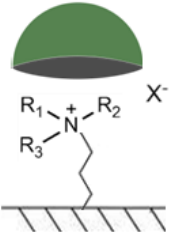
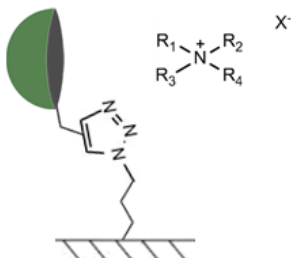
	Chapitres II et III	Chapitre IV	
cavitand – ammonium	homogène - homogène	homogène - hétérogène	hétérogène - homogène
			

Figure 1.41 : Cas de figures homogène / hétérogène explorés durant la thèse dans la mise en œuvre des systèmes catalytiques

Chapitre II :
Synthèse de carbonates cycliques catalysée
par des systèmes hôte-invité :
preuve de concept

Sommaire

1. <u>Introduction</u>	66
2. <u>Synthèse des cavitands</u>	68
2.1 <u>Synthèse des tétrarésorcinarènes</u>	68
2.2 <u>Synthèse des tétraphosphonatocavitands</u>	69
3. <u>Catalyse</u>	72
3.1 <u>Étude de la réactivité de différents époxydes</u>	74
3.2 <u>Effet de la longueur des chaînes alkyles des cations ammoniums</u>	75
3.3 <u>Influence de la présence des cavitands 4<i>i</i>PO C3 et 4<i>i</i>PO C11 sur la réactivité catalytique du système</u>	77
3.4 <u>Etudes complémentaires pour certifier les résultats</u>	83
3.5 <u>Développement de systèmes catalytiques actifs à partir de catalyseurs inactifs</u>	84
4. <u>Conclusion</u>	90

Liste des figures

Figure 2.1 : Systèmes catalytiques étudiés pour la synthèse de carbonates cycliques

Figure 2.2 : Représentation d'un tétrarésorcinarène en conformation couronne et dont tous les substituants sont en position axiale (*rccc*)

Figure 2.3 : Synthèse des tétrarésorcinarènes possédant des chaînes alkyles propyles et undécyles

Figure 2.4 : Synthèse des tétraphosphonatocavitands *4i*PO et *3io*PO en C11 et en C3

Figure 2.5 : Représentation des cavitands *4i*PO et *3io*PO (en haut) et de leurs spectres RMN ^1H (en bas, à gauche) et ^{31}P (en bas, à droite)

Figure 2.6 : Rappel du mécanisme proposé pour la réaction de couplage du CO_2 avec des époxydes

Figure 2.7 : Exemple de spectre RMN ^1H mesuré au cours d'un test catalytique dans le cas du couplage du CO_2 avec l'oxyde de styrène (solvant deutéré : CDCl_3)

Figure 2.8 : Etude de la réactivité de différents époxydes

Figure 2.9 : Comparaison de la réactivité de quatre chlorures de tétraalkylammonium.

Figure 2.10 : Représentation des cavitands *4i*PO C3 et *4i*PO C11

Figure 2.11 : Profils cinétiques des quatre chlorures d'ammonium étudiés sans cavitand (en bleu), avec *4i*PO C3 (en vert) ou avec *4i*PO C11 (en rouge)

Figure 2.12 : Structure RX de l'assemblage de 4 tétraphosphonatocavitands avec l'iodure de tétrakis(N-méthylpyridinium) porphyrine.

Figure 2.13 : Structures RX des complexes picrate d'acétylcholine@*3i*PO $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ (à gauche) et $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Pic}^-$ @*4i*PO C1 (à droite) développés au laboratoire

Figure 2.14 : Evolution de la conversion et du rendement en fonction du temps de réaction

Figure 2.15 : Exemple d'étude de reproductibilité des réactions de couplage du CO_2 avec l'oxyde de styrène catalysées par *n*- Bu_3MeNCl à plus d'un an d'intervalle

Figure 2.16 : Profils cinétiques des halogénures de tétraméthylammonium avec et sans cavitand *4i*PO C3

Figure 2.17 : Courbe de titration de la complexation de Me_4NCl avec le cavitand *4i*PO C3

Figure 2.18 : Courbe de Job obtenue pour l'association de Me_4NCl avec le cavitand *4i*PO C3

Figure 2.19 : Profils cinétiques de $\text{Me}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ sans cavitand puis en présence du cavitand *4i*PO C3 dans les rapports 1:1 et 1:2 (ammonium / cavitand)

Figure 2.20 : Profil cinétique de $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ sans cavitand puis en présence du cavitand *4i*PO C11 dans les rapports 1:1 et 1:2 (ammonium / cavitand)

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Volume d'époxyde engagé dans la réaction

Tableau 2.2 : Rendements en carbonate de styrène obtenus lors de la réaction de couplage du CO₂ avec l'oxyde de styrène catalysée par des chlorures de tétraalkylammonium en présence des cavitands 4*i*PO C3 et 4*i*PO C11

Tableau 2.3 : Effet de l'addition du cavitand 4*i*PO C3 sur la synthèse de carbonate de styrène catalysée par les halogénures de tétraméthylammonium

1. Introduction

La synthèse des carbonates cycliques à partir du CO₂ et des époxydes nécessite l'utilisation d'un catalyseur qui apporte un bon nucléophile pour initier la réaction d'ouverture de cycle de l'époxyde par attaque nucléophile sur le carbone le moins encombré. De plus, ce nucléophile doit être facilement déplacé par l'intermédiaire anion carbonate lors de l'étape finale de cyclisation intramoléculaire afin de produire le carbonate cyclique désiré et de régénérer le catalyseur. A cet égard, les halogénures d'ammoniums quaternaires sont de très bons candidats mais ils requièrent des conditions de réactions sévères pour parvenir à des taux de conversion satisfaisants. De nombreuses études ont porté sur l'addition au système précédent d'un acide de Lewis (complexe de métaux de transition) ou de Brønsted (poly-phénol), capable d'activer l'époxyde et/ou de stabiliser les intermédiaires de la réaction. Ici, nous souhaitons présenter une nouvelle approche inédite dont l'objectif est d'améliorer la réactivité globale de la réaction non par activation de l'époxyde, qui est l'approche communément développée dans tous les travaux de la littérature, mais plutôt par activation du nucléophile.

Les catalyseurs que nous avons choisis d'étudier sont des halogénures de tétraalkylammonium dont nous avons cherché à améliorer la capacité catalytique en augmentant la nucléophilie de l'halogénure via une chimie hôte – invité. Pour ce faire, nous avons utilisé des systèmes supramoléculaires capables de reconnaître les cations ammoniums quaternaires. Ainsi, la paire d'ions est séparée lors de l'encapsulation du cation par le récepteur moléculaire et l'halogénure devient plus libre de réagir et d'initier la première étape d'ouverture de l'époxyde. Les tétraphosphonatocavitands sont connus pour leur grande affinité envers les espèces cationiques (cations alcalins et alcalino-terreux Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, ammoniums RNH₃⁺, R₂NH₂⁺, R₄N⁺...) (voir chapitre I.4). Celle-ci est attribuée au pouvoir électro-donneur des quatre groupements phosphoryles P=O orientés vers l'intérieur de la cavité (configuration 4*i*), combiné aux interactions π-cations et/ou π-CH formées entre l'espèce encapsulée et la cavité aromatique du cavitand (figure 2.1).

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord la synthèse et la caractérisation des cavitands ciblés dans cette étude, puis nous étudierons les réactions de couplage du CO₂ sur des époxydes pour former des carbonates cycliques. Ces réactions seront réalisées dans un premier temps en l'absence de cavitand, avec différents époxydes, puis avec différents halogénures d'ammoniums quaternaires. Par la suite, l'association cavitands / chlorures de tétraalkylammonium (Et₄N⁺Cl⁻, *n*-Bu₃MeN⁺Cl⁻,

$n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ et $\text{Me}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$) sera évaluée dans la réaction de couplage du CO_2 avec l'oxyde de styrène utilisé comme substrat modèle. Les tétraphosphonatocavitands sélectionnés sont les cavitands $4i\text{PO C3}$ et $4i\text{PO C11}$ (figure 2.1) qui possèdent la même cavité moléculaire (structure et taille semblables) mais des chaînes alkyles substituées sur le bord étroit du cavitand de longueurs variables. Enfin, les halogénures de tétraméthylammonium $\text{Me}_4\text{N}^+\text{X}^-$ ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) seront testés pour évaluer le potentiel de notre système catalytique. En effet, d'après les données de la littérature, les halogénures de tétraméthylammonium ne présentent aucune réactivité pour la réaction de couplage du CO_2 avec des époxydes, même dans des conditions de réaction sévères. Dans ces deux séries d'expériences, nous espérons que le complexe d'inclusion $\text{R}_4\text{N}^+@\text{cavitand}$ formé permettra de diminuer les interactions électrostatiques entre le cation et l'anion afin d'augmenter la nucléophilie de l'anion et ainsi amplifier la réactivité globale du système.

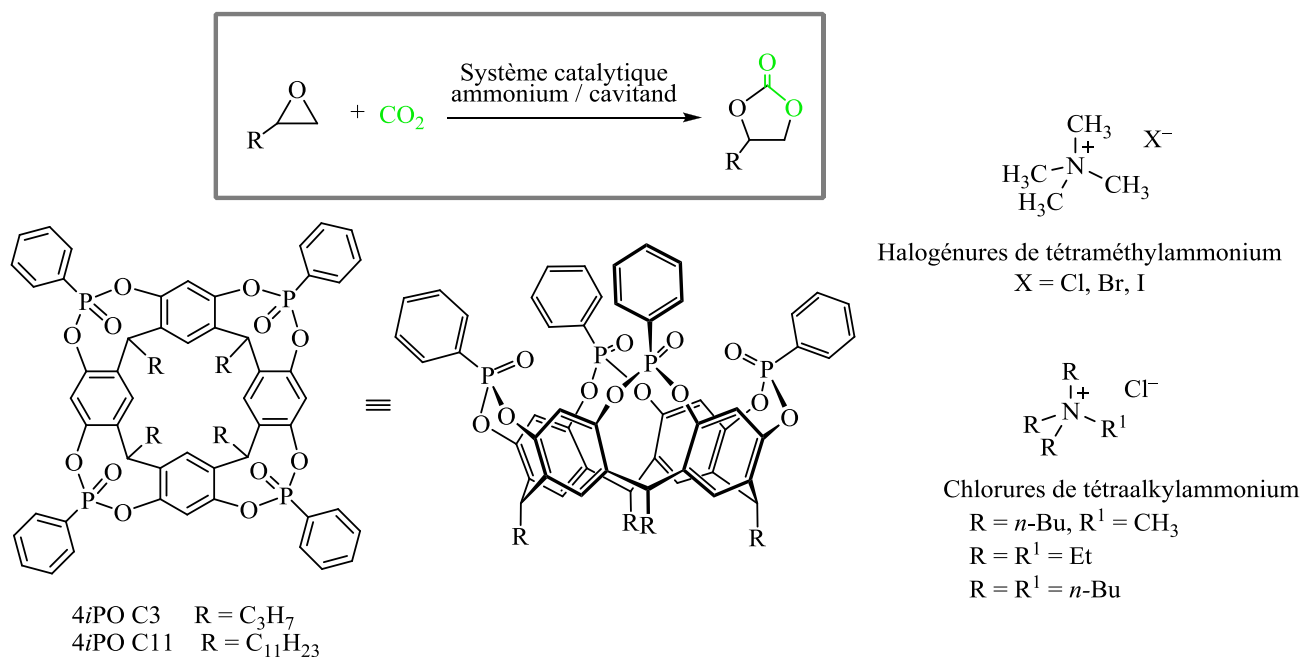


Figure 2.1 : Systèmes catalytiques étudiés pour la synthèse de carbonates cycliques

2. Synthèse des cavitands

La synthèse du tétraphosphonatocavitand 4*i*PO C11 a été développée au laboratoire dans l'équipe de Jean-Pierre Dutasta et a été publiée en 2008.¹⁰⁵ C'est une synthèse en deux étapes comprenant tout d'abord la préparation du tétrarésorcinarène suivie d'une étape de "rigidification" de la structure pour donner le cavitand dans sa forme cône par formation des cycles à 8 chaînons, délimités par les groupements phényles de la cavité aromatique. Le cavitand 4*i*PO C3 est un nouveau cavitand qui a été synthétisé pendant notre travail de thèse en suivant la même procédure, à quelques ajustements près.

2.1 Synthèse des tétrarésorcinarènes

Le tétrarésorcinarène, élément de base constitutif d'un cavitand, est également nommé résorcine[4]arène par analogie au calix[4]arène (nom générique des cavitands en symétrie C_4). Nous avons vu dans le chapitre I qu'il peut exister sous différentes formes isomères caractérisées par la symétrie du macrocycle et par la position relative des quatre substituants R. Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes focalisés sur le tétrarésorcinarène sous sa forme "couronne" ayant la symétrie C_{4v} et dont les substituants R sont tous en position axiale. Les molécules adoptent donc la configuration *rccc* (figure 2.2) (configuration définie et illustrée dans le chapitre I, page 28).

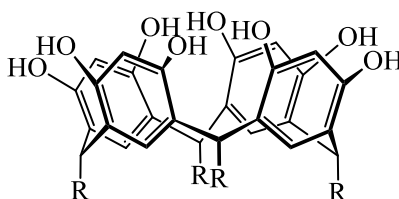


Figure 2.2 : Représentation d'un tétrarésorcinarène en conformation couronne et dont tous les substituants sont en position axiale (*rccc*)

La synthèse des tétrarésorcinarènes a été décrite par l'équipe de Reinhoudt.¹⁰⁶ Les macrocycles sont issus de la réaction de condensation acido-catalysée du résorcinol avec l'aldéhyde souhaité en milieu éthanol / eau.

105. M. Melegari. M. Suman. L. Pirondini. D. Moiani. C. Massera. F. Ugozzoli. E. Kalenius. P. Vainiotalo. J-C. Mulatier. J-P. Dutasta. E. Dalcanale. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5772.

106. P. Timmerman. W. Verboom. D. N. Reinhoudt. *Tetrahedron.* **1996**, 52, 2663.

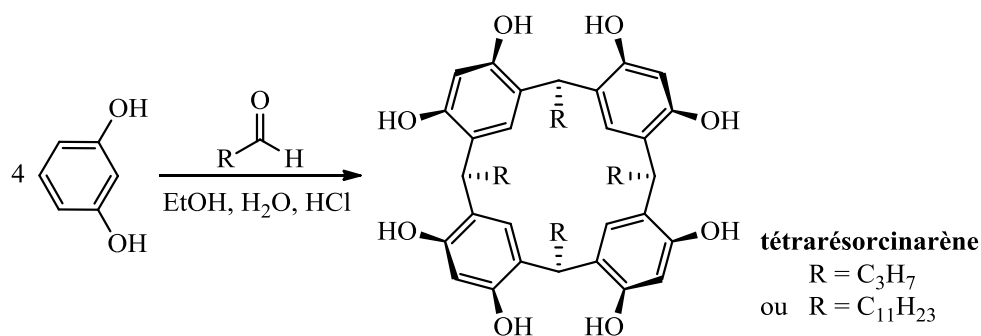


Figure 2.3 : Synthèse des tétrarésorcinarènes possédant des chaînes alkyles propyles et undécyles

La longueur des chaînes alkyles est choisie lors de cette première étape de synthèse du tétrarésorcinarène et dépend de l'aldéhyde engagé dans la réaction de condensation avec le résorcinol. Les rendements obtenus après recristallisation sont de 75% ($R = C_3H_7$: résorcinarène C3) et 83% ($R = C_{11}H_{23}$: résorcinarène C11). Les spectres RMN 1H confirment la conformation C_{4v} en couronne. Les synthèses et purifications de ces composés sont relativement aisées et il est possible de les réaliser sur des quantités de l'ordre de la dizaine de grammes. Le protocole de synthèse et les caractérisations de ces composés sont détaillés en pages 243 et 244 de la partie expérimentale.

2.2 Synthèse des tétraphosphonatocavitands

Le tétrarésorcinarène n'est pas une molécule de la famille des cavitands à proprement parlé. En effet, d'après la définition de D. J. Cram, un cavitand possède une cavité rigide ce qui n'est pas le cas du tétrarésorcinol.¹⁰⁷ La cavité du futur récepteur moléculaire peut être figée en forme de cône par le pontage de ses fonctions phénoliques. Parmi les substituants qui peuvent être utilisés pour ce pontage, nous avons choisis les groupements phosphonates ($R-PO(OR')_2$; $R =$ phényle) pour les propriétés de coordination qu'ils apportent au cavitand, permettant ainsi d'obtenir un récepteur moléculaire possédant une très forte affinité envers les espèces cationiques.

La méthode pour obtenir les cavitands phosphorylés de type 4i a été mise au point au laboratoire en 1995.¹⁰⁸ Dans le cas de notre travail, l'ajout de quatre équivalents d'oxyde de dichlorophénylphosphine à une solution de tétrarésorcinarène dans le toluène à reflux en présence de pyridine

107. D. J. Cram. *Science*. **1983**, 219, 1177.

108. P. Delangle. J-P. Dutasta. *Tetrahedron Lett*. **1995**, 51, 9325.

conduit aux tétraphosphonatocavitands souhaités. Dans ces conditions expérimentales, la réaction produit en général deux isomères : l'isomère de configuration *4i* avec les quatre liaisons P=O orientées vers l'intérieur de la cavité et l'isomère *3io* avec trois liaisons P=O orientées vers l'intérieur de la cavité et la quatrième orientée vers l'extérieur de la cavité (figure 2.4).

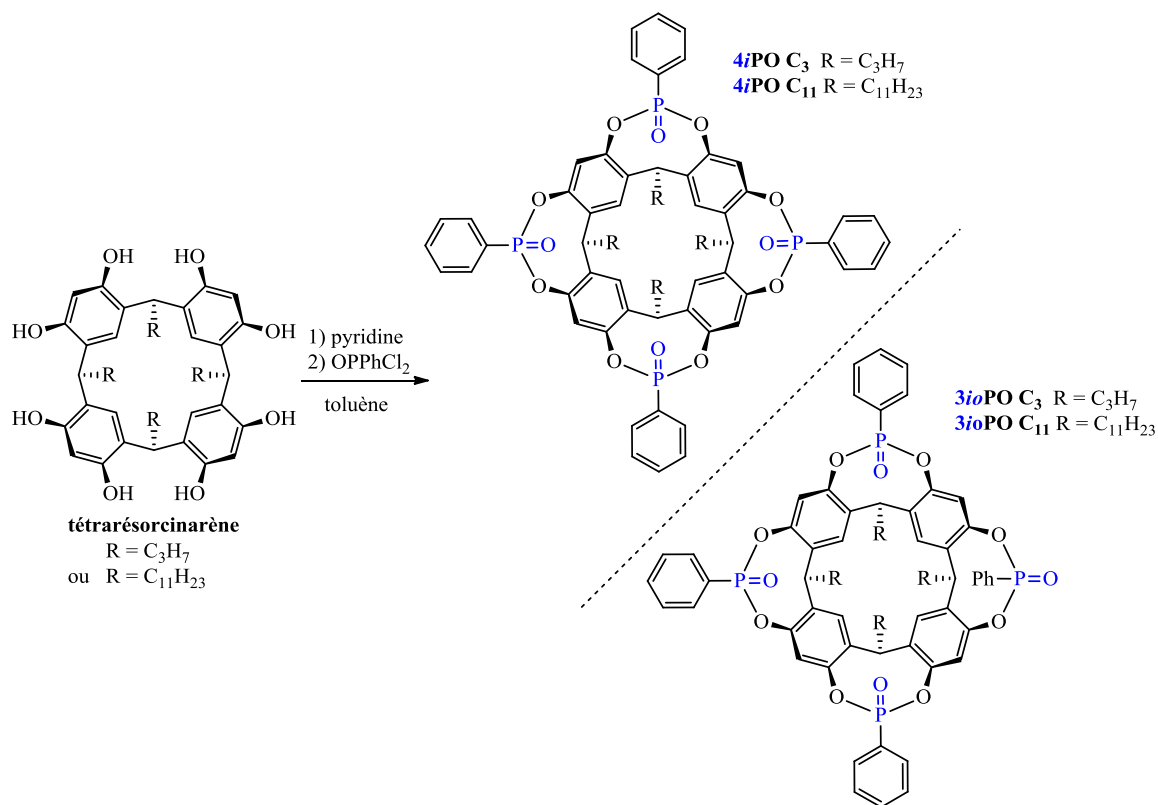


Figure 2.4 : Synthèse des tétraphosphonatocavitands *4iPO* et *3ioPO* en C11 et en C3

Ces isomères sont séparés et isolés par colonne de chromatographie. Ce sont les analyses RMN 1H et ^{31}P qui permettent de déterminer avec certitude la nature des isomères obtenus grâce à l'étude de leur symétrie. L'isomère *4i* présente une symétrie C_{4v} et l'isomère *3io* présente une symétrie C_s , qui se traduisent par des signaux protons et phosphores caractéristiques et identifiables pour chaque composé (figure 2.5).

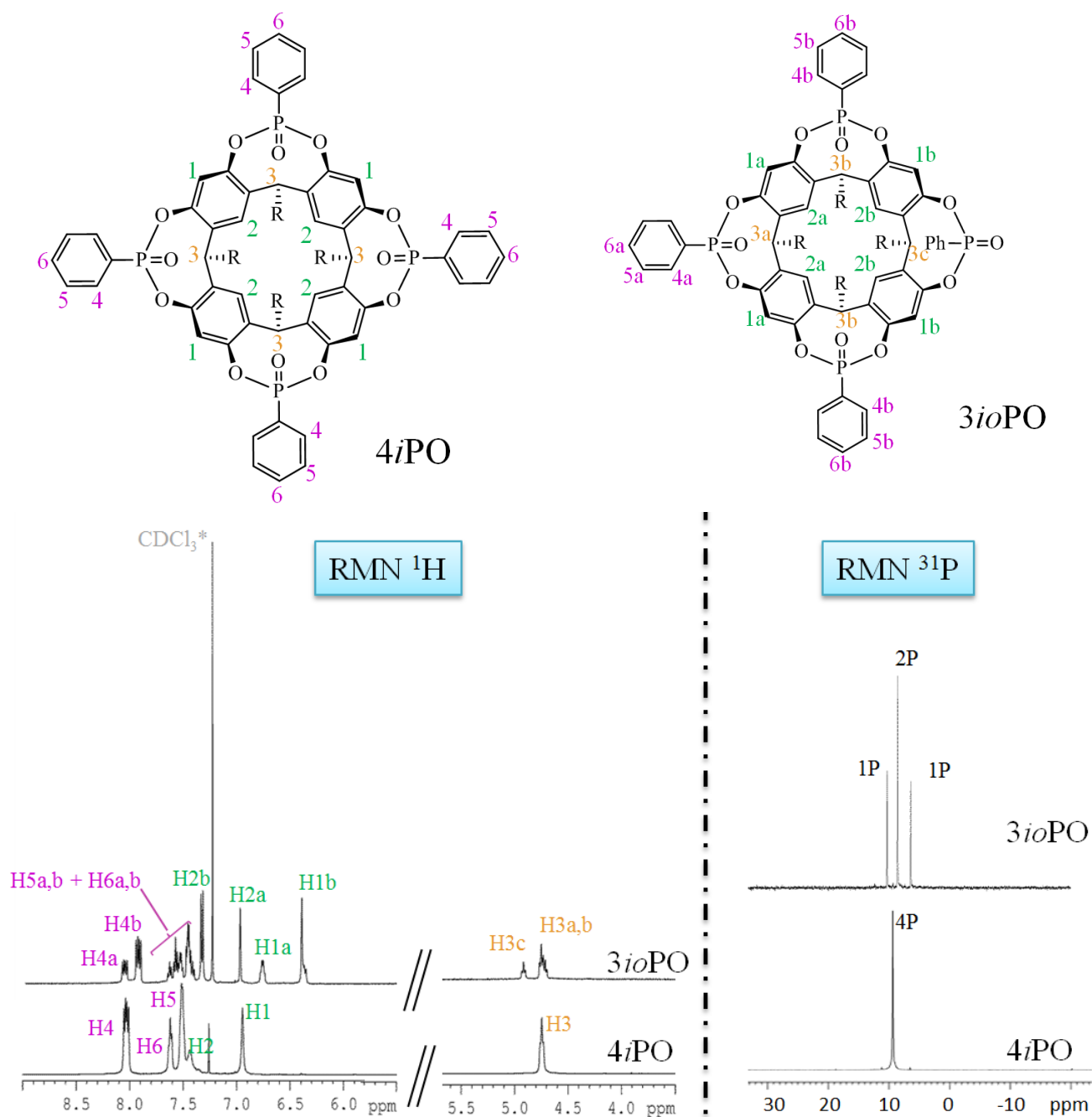


Figure 2.5 : Représentation des cavitands 4*i*PO et 3*io*PO (en haut) et de leurs spectres RMN ¹H (en bas, à gauche) et ³¹P (en bas, à droite)

La symétrie C_{4v} du cavitand 4*i*PO conduit à l'équivalence des protons qui possèdent le même environnement chimique. Chaque groupe de protons équivalents, numérotés de 1 à 6 sur la figure 2.5, montre sur le spectre RMN ¹H un signal unique. De même, les quatre atomes de phosphore de l'isomère 4*i* sont équivalents et ne présentent qu'un seul et unique signal en analyse RMN ³¹P. Dans le cas des cavitands 3*io*PO, la symétrie C_s provoque la non-équivalence des noyaux protons d'un même groupe. Les numérotations a, b et c ont dû être ajoutées pour les distinguer. Les analyses RMN

^1H montrent un dédoublement des signaux cohérent avec cette nouvelle symétrie et ce phénomène est à nouveau observé en RMN ^{31}P où l'on observe trois résonances distinctes dans un rapport 1:2:1.

Ces caractéristiques observées pour le cavitand substitué par des chaînes undecyle (C11), sont aussi valables pour le cavitand portant des groupes propyle (C3). Dans les deux cas, l'isomère *4i* est le produit majoritaire. Les rendements après colonne de chromatographie sont relativement faibles car les cavitands migrent difficilement sur colonne de silice. Notre hypothèse est que leur forte affinité vis-à-vis des cations retenus sur la silice entraîne leur complexation au sein même de la colonne. Les rendements obtenus pour les cavitands en C11 et en C3 sont respectivement de 29% et 11% pour l'isomère *4i* et de 8% et 2% pour l'isomère *3io*. Les propriétés de complexation des phosphonocavitands dépendent, comme nous l'avons vu au chapitre I, non seulement du nombre de groupements phosphoryles mais également de leur orientation par rapport à la cavité. Dans cette étude, pour obtenir une complexation optimale des cations ammonium, nous nous sommes intéressés uniquement aux cavitands *4iPO*.

Les détails des protocoles de synthèse ainsi que les caractérisations complètes de ces molécules hôtes sont donnés dans la partie expérimentale de ce manuscrit (*4iPO* C3 en page 247 et *4iPO* C11 en page 245).

3. Catalyse

Le mécanisme de la réaction de couplage du CO_2 avec des époxydes a été discuté et décrit à la page 45, figure 1.26 du chapitre I. Nous rappelons ici que le rôle du catalyseur (halogénure de tétraalkylammonium) est d'apporter le nucléophile (halogénure) initiant la réaction par ouverture de l'époxyde.

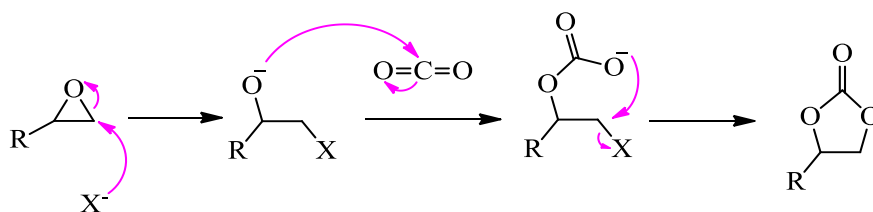


Figure 2.6 : Rappel du mécanisme proposé pour la réaction de couplage du CO_2 avec des époxydes

Dans le souci de répondre aux exigences environnementales pour la conception de nouveaux procédés catalytiques, les réactions ont été réalisées à pression atmosphérique de CO₂ (1 bar) et avec des charges catalytiques de 1 mol%. La température de réaction a été fixée à 100 °C afin d'obtenir des activités mesurables dans un temps suffisamment court dans tous les cas étudiés. Enfin, les rendements ont été estimés par RMN ¹H en utilisant le 2,4-dibromomésitylène comme étalon interne. Des suivis cinétiques ont été réalisés par analyses RMN en prélevant un échantillon du milieu réactionnel à intervalles réguliers dont un exemple est présenté figure 2.7. La procédure générale pour l'obtention des suivis cinétiques est décrite en annexe A1 de ce chapitre.

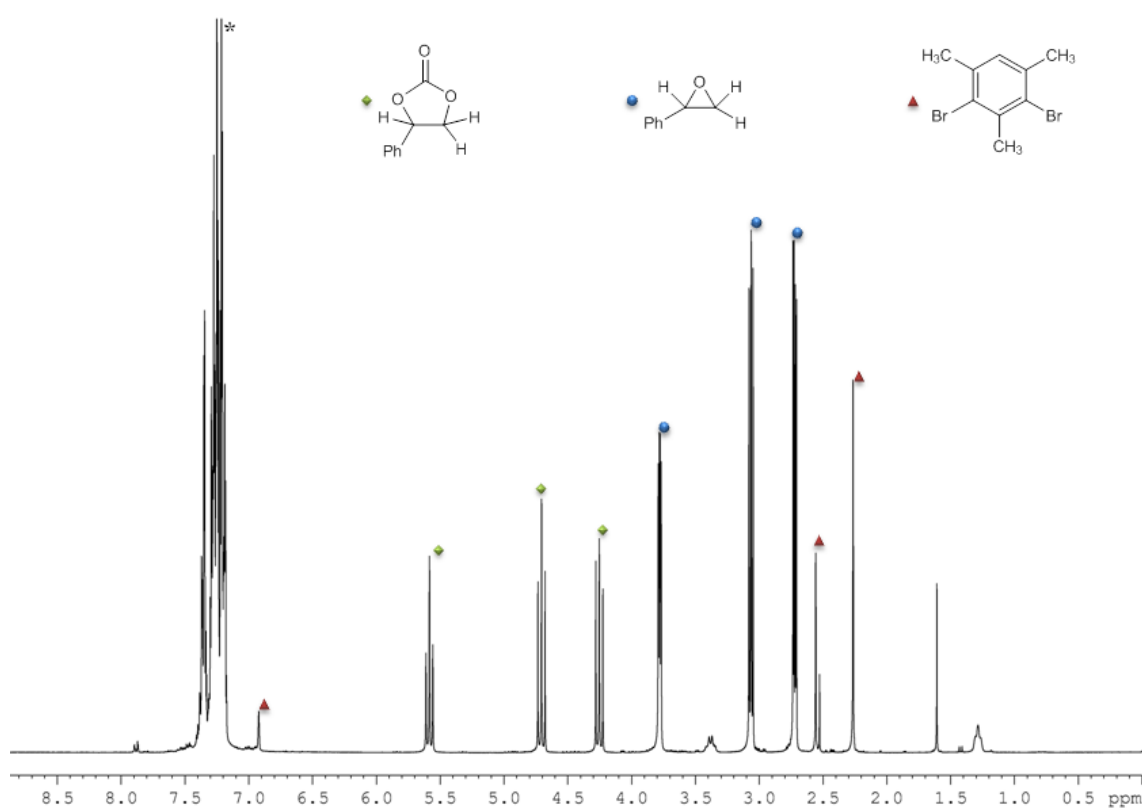


Figure 2.7 : Exemple de spectre RMN ¹H mesuré au cours d'un test catalytique dans le cas du couplage du CO₂ avec l'oxyde de styrène (solvant deutéré : CDCl₃)

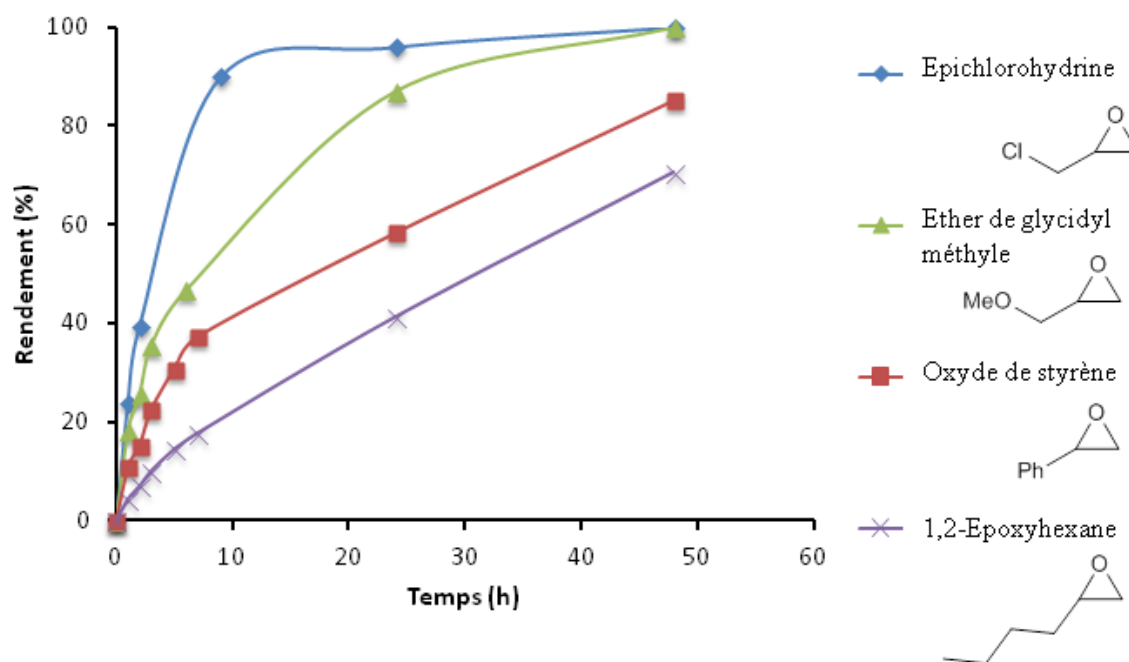
Les tests catalytiques pour la réaction de couplage du CO₂ avec des époxydes ont été réalisés dans des réacteurs en verre de 5 ml. Chaque réacteur est bouché par un septum que traverse une aiguille reliée à un ballon rempli de CO₂ via une tubulure et fournissant ainsi la pression de 1 bar de CO₂. Ces réacteurs sont ensuite plongés dans un bain d'huile à la température désirée.

3.1 Étude de la réactivité de différents époxydes

Les réactivités de l'épichlorohydrine, de l'éther de glycidyl méthyle, de l'oxyde de styrène et du 1,2-époxyhexane ont été testées dans les conditions de réaction décrites précédemment, avec le Bu_3MeNCl comme catalyseur et dans l'époxyde pur utilisé à la fois comme solvant et comme réactif. Le volume total du mélange réactionnel correspond donc au volume que représentent 5 mmol d'époxyde. Ce volume est différent d'un époxyde à l'autre puisque leur densité varie (tableau 2.1).

Tableau 2.1 : Volume d'époxyde engagé dans la réaction

Époxyde	Epichlorohydrine	Ether de glycidyl méthyle	Oxyde de styrène	1,2 – Epoxyhexane
Volume réactionnel	0,39 ml	0,44 ml	0,57 ml	0,60 ml



Conditions de réaction : époxyde (5 mmol), catalyseur (1 mol%), 100 °C, 1 bar de CO_2 , étalon interne : 2,4-dibromomésitylène (0,2 mmol)

Figure 2.8 : Etude de la réactivité de différents époxydes

L'épichlorohydrine (courbe bleue, figure 2.8) est l'époxyde le plus réactif en accord avec les résultats rapportés généralement dans la littérature.^{109,110} L'éther de glycidyl méthyle (courbe verte) présente également une très bonne réactivité, meilleure que celles de l'oxyde de styrène (courbe

109. C. J. Whiteoak. A. Nova. Feliu. Maseras. A. W. Kleij. *ChemSusChem*. **2012**, 5, 2032.
110. Z-Z. Yang. L-N. He. C-X. Miao. S. Chanfreau. *Adv. Synth. Catal*. **2010**, 352, 2233.

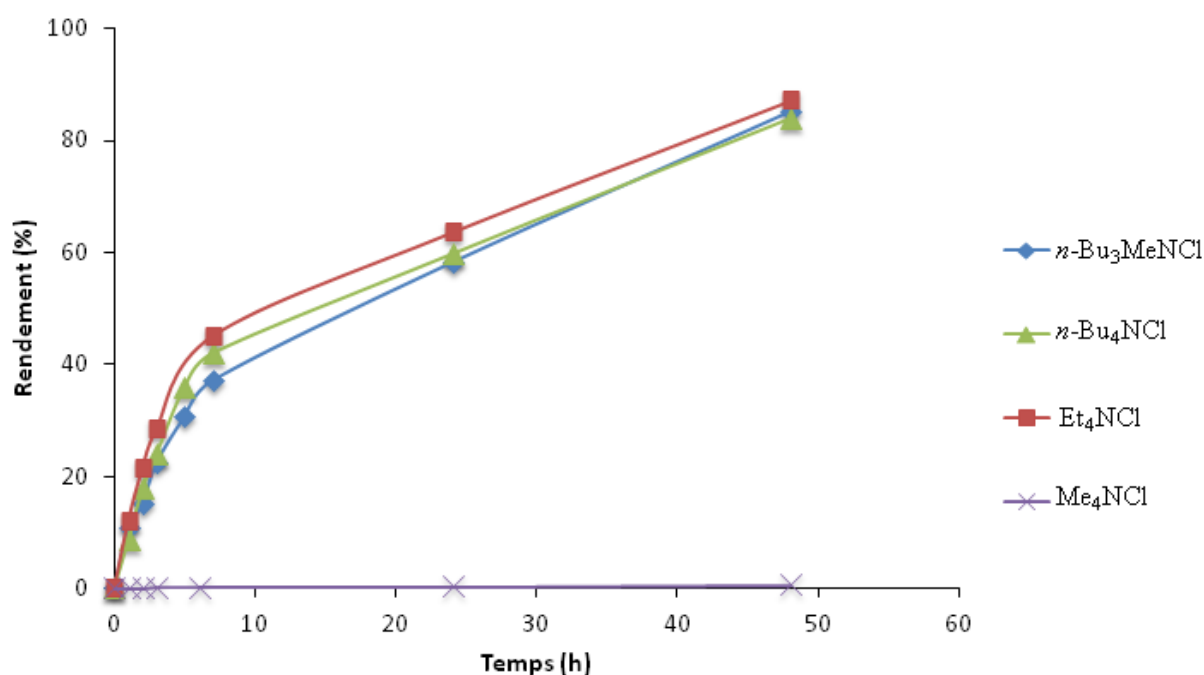
rouge) et du 1,2-époxyhexane (courbe violette), ce qui correspond aussi aux résultats de la littérature qui indiquent que les époxydes plus encombrés sont aussi plus difficiles à activer. Les tests réalisés avec le 1,2-époxyhexane ont révélé une disparition du réactif trop rapide par rapport à sa conversion en carbonate d'hexane. Nous avons attribué ce défaut de bilan matière à la température d'ébullition du 1,2-époxyhexane ($T_{\text{eb}} = 114 \text{ }^\circ\text{C}$) proche de la température de réaction ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) ce qui peut entraîner une évaporation partielle de l'époxyde. C'est pourquoi nous avons choisi de mener les études avec l'oxyde de styrène sous 1 bar de CO_2 . La température d'ébullition de l'oxyde de styrène ($194 \text{ }^\circ\text{C}$) est beaucoup plus adaptée à des réactions réalisées à $100 \text{ }^\circ\text{C}$, évitant ainsi des pertes de matières inopportunes susceptibles d'erreur les valeurs de rendement calculées. De plus, étant moins réactif que l'épichlorohydrine ou que l'éther de glycidyl méthyle, il permettra d'évaluer de manière plus précise, les différences mêmes minimales de réactivité entre les catalyseurs.

3.2 Effet de la longueur des chaînes alkyles des cations ammoniums

Le potentiel catalytique des halogénures de tétraalkylammonium dans la synthèse de carbonates cycliques à partir du CO_2 est fortement relié à la nucléophilie de leur anion. Avant d'évaluer l'influence de la présence de cavité sur ces systèmes, nous avons étudié leur réactivité intrinsèque en fonction de la longueur des chaînes alkyles R du cation ammonium R_4N^+ . À cette fin nous avons sélectionné les cations $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$, $n\text{-Bu}_3\text{MeN}^+$, Et_4N^+ et Me_4N^+ , tous avec le contre-ion chlorure Cl^- .

Les sels d'ammoniums $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ (courbe verte, figure 2.9) et $n\text{-Bu}_3\text{MeNCl}$ (courbe bleue, figure 2.9) présentent de bonnes réactivités, atteignant des rendements de l'ordre de 85% après 48 heures de réaction. Cette activité élevée peut s'expliquer en considérant la théorie HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) selon laquelle les cations $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ et $n\text{-Bu}_3\text{MeN}^+$ stériquement encombrés présentent une répartition de charge électronique qui les oriente dans la catégorie "espèce molle" alors que le chlorure avec une densité de charge plus localisée est plutôt considéré comme une "espèce dure". Ainsi, la force de ces paires d'ions devrait s'en trouver réduite et l'anion serait plus libre d'agir en tant que nucléophile pour catalyser la réaction. À l'opposé, le cation Me_4N^+ est beaucoup plus petit donc plus dur. La force de la paire d'ion $\text{Me}_4\text{N}^+ / \text{Cl}^-$ est beaucoup plus forte avec un anion chlorure beaucoup moins susceptible de réagir pour initier la réaction de couplage du CO_2 avec un époxyde. Cette tendance est retrouvée lors des tests catalytiques effectués au laboratoire. En effet, le

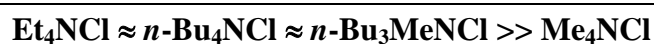
tétraméthylammonium (courbe violette, figure 2.9) est quasiment inactif, avec un rendement inférieur à 1% après 48 heures de réaction.



Conditions de réaction : Oxyde de styrène (5 mmol), catalyseur (1 mol%), 100 °C, 1 bar de CO₂, étalon interne : 2,4-dibromomésitylène (0,2 mmol)

Figure 2.9 : Comparaison de la réactivité de quatre chlorures de tétraalkylammonium

Par contre, le catalyseur Et₄NCl (courbe rouge, figure 2.9) démontre une activité quasi identique voire supérieure à celles de *n*-Bu₄NCl et de *n*-Bu₃MeNCl alors que les remarques précédentes laissaient présager un résultat intermédiaire entre ces deux ammoniums à longues chaînes alkyles et Me₄NCl. En effet, les chaînes éthyles sont plus courtes et la force de la paire d'ion devrait être plus importante que dans le cas du *n*-Bu₄NCl ou du *n*-Bu₃MeNCl mais plus faible que pour Me₄NCl. Cette forte réactivité mesurée dans nos conditions expérimentales signifierait ainsi qu'à partir d'un seuil de valeur de force de paire d'ion d'un couple halogénure d'ammonium quaternaire, l'halogénure présenterait toujours la même réactivité. Au final, nous obtenons donc la séquence de réactivité suivante pour les différents chlorures d'ammonium testés :



Cependant il est vraisemblable que la force de la paire d'ion ne soit pas le seul paramètre à considérer. Le caractère hydrophobe plus ou moins prononcé des substituants portés par le cation et

la solvataion de l'halogénure sont sans doute des paramètres jouant sur la réactivité. Des considérations expérimentales ou théoriques plus approfondies pourraient apporter des réponses, mais sortent du cadre de ce travail.

3.3 Influence de la présence des cavitands 4*i*PO C3 et 4*i*PO C11 sur la réactivité catalytique du système

L'effet de l'addition du cavitand 4*i*PO C11 ou du cavitand 4*i*PO C3 a été évalué dans la réaction de couplage du CO₂ avec l'oxyde de styrène. Les cavités de ces deux cavitands sont identiques, avec quatre groupements phosphonates dont les doubles liaisons P=O sont orientées vers l'intérieur de la cavité. La différence entre ces deux récepteurs se situe au niveau des chaînes alkyles plus ou moins longues substituées sur la partie étroite du cavitand, comme illustré sur la figure 2.10. Cette différence de longueur a tout d'abord un effet sur la solubilité du récepteur (cavitand 4*i*PO C11 plus soluble que le cavitand 4*i*PO C3 en milieu organique) mais elles peuvent également avoir une influence sur l'activité catalytique du système que nous souhaitons explorer. Il est à noter que les cavitands 4*i*PO C3 et 4*i*PO C11 utilisés seuls dans les réactions de couplage du CO₂ avec l'époxyde, sans catalyseurs ammoniums, n'ont montré aucune réactivité.

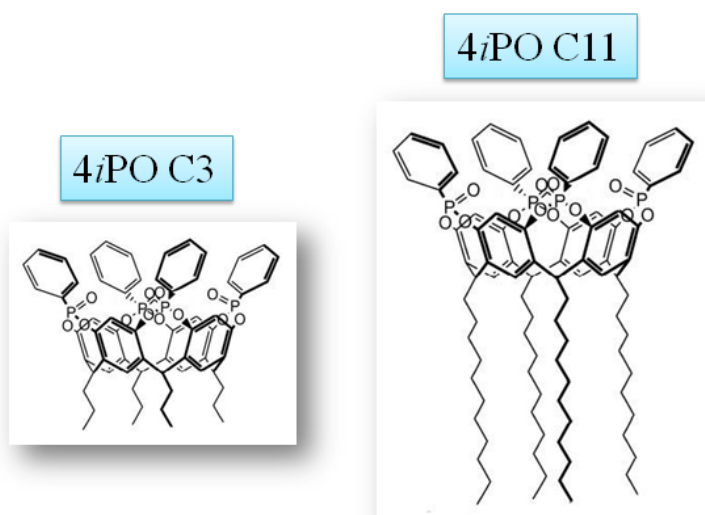


Figure 2.10 : Représentation des cavitands 4*i*PO C3 et 4*i*PO C11

Des études comparatives de l'effet des cavitands 4*i*PO C3 et 4*i*PO C11 sur la réactivité des catalyseurs ont été menées avec les chlorures d'ammonium *n*-Bu₄NCl, *n*-Bu₃MeNCl, Et₄NCl et

Me₄NCl. Dans chaque cas, une courbe cinétique a été établie et est représentée sur la figure 2.11. Les vitesses initiales calculées en $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ pour tous les systèmes catalytiques étudiés sont également rapportées sur la figure 2.11. La méthode de calcul de ces vitesses est décrite en annexe A1 de ce chapitre. Les cavitands sont introduits à hauteur de 1 mol% soit un rapport ammonium / cavitand 1:1.

Pour une meilleure comparaison des systèmes catalytiques, les rendements récapitulés dans le tableau 2.2 sont considérés après 24 h de réaction où les différences de réactivité sont beaucoup plus visibles qu'après 48 h pour lesquelles toutes les courbes de cinétiques ont plus ou moins atteint un plateau.

Tableau 2.2 : Rendements en carbonate de styrène obtenus lors de la réaction de couplage du CO₂ avec l'oxyde de styrène catalysée par des chlorures de tétraalkylammonium en présence des cavitands 4*i*PO C3 et 4*i*PO C11

Entrée	cavitand	<i>n</i> -Bu ₄ N ⁺ Cl ⁻	<i>n</i> -Bu ₃ MeN ⁺ Cl ⁻	Et ₄ N ⁺ Cl ⁻	Me ₄ N ⁺ Cl ⁻
1	–	61%	58%	64%	trace
2	4 <i>i</i> PO C11	55%	57%	44%	12%
3	4 <i>i</i> PO C3	83%	66%	90%	25%

Conditions de réaction : oxyde de styrène (0,57 ml, 5 mmol), catalyseur (1 mol%), cavitand (1 mol%), 100 °C, 1 bar de CO₂, rendements donnés à 24 h, étalon interne : 2,4-dibromomésitylène (0,2 mmol)

Comme vu précédemment, les chlorures d'ammonium *n*-Bu₄N⁺Cl⁻, *n*-Bu₃MeN⁺Cl⁻ et Et₄N⁺Cl⁻ montrent déjà une bonne réactivité sans ajout de cavitand (entrée 1, tableau 2.2). L'addition d'un équivalent de cavitand 4*i*PO C11 conduit à de plus faibles rendements (entrée 2, tableau 2.2). Cet effet négatif a le plus fort impact sur Et₄N⁺Cl⁻ dont le rendement à 24 heures chute de 20% alors que pour les ammoniums plus encombrés *n*-Bu₄N⁺Cl⁻ et *n*-Bu₃MeN⁺Cl⁻, le rendement diminue seulement de 6 et 1% respectivement. A l'inverse, l'addition du cavitand 4*i*PO C3 conduit après le même temps de réaction à une augmentation des rendements de 26% pour Et₄N⁺Cl⁻, de 22% pour *n*-Bu₄N⁺Cl⁻, et de 8% pour *n*-Bu₃MeN⁺Cl⁻ (entrée 3, tableau 2.2). Les mêmes tendances de l'influence des cavitands sur la réactivité sont retrouvées dans les vitesses initiales calculées (figure 2.11). La seule exception est celle de la vitesse initiale de *n*-Bu₃MeN⁺Cl⁻ avec le cavitand 4*i*PO C3 qui est légèrement inférieure à la vitesse initiale de *n*-Bu₃MeN⁺Cl⁻ seul et qui est due à un léger temps d'induction. La différence de réactivité la plus remarquable est la chute de la vitesse initiale du système Et₄N⁺Cl⁻ /

4*i*PO C11 qui est divisée par 2,4 par rapport à Et₄N⁺Cl⁻ seul. Ces résultats catalytiques mettent ainsi en évidence l'importance du rôle de l'hôte impliqué dans la réaction catalytique.

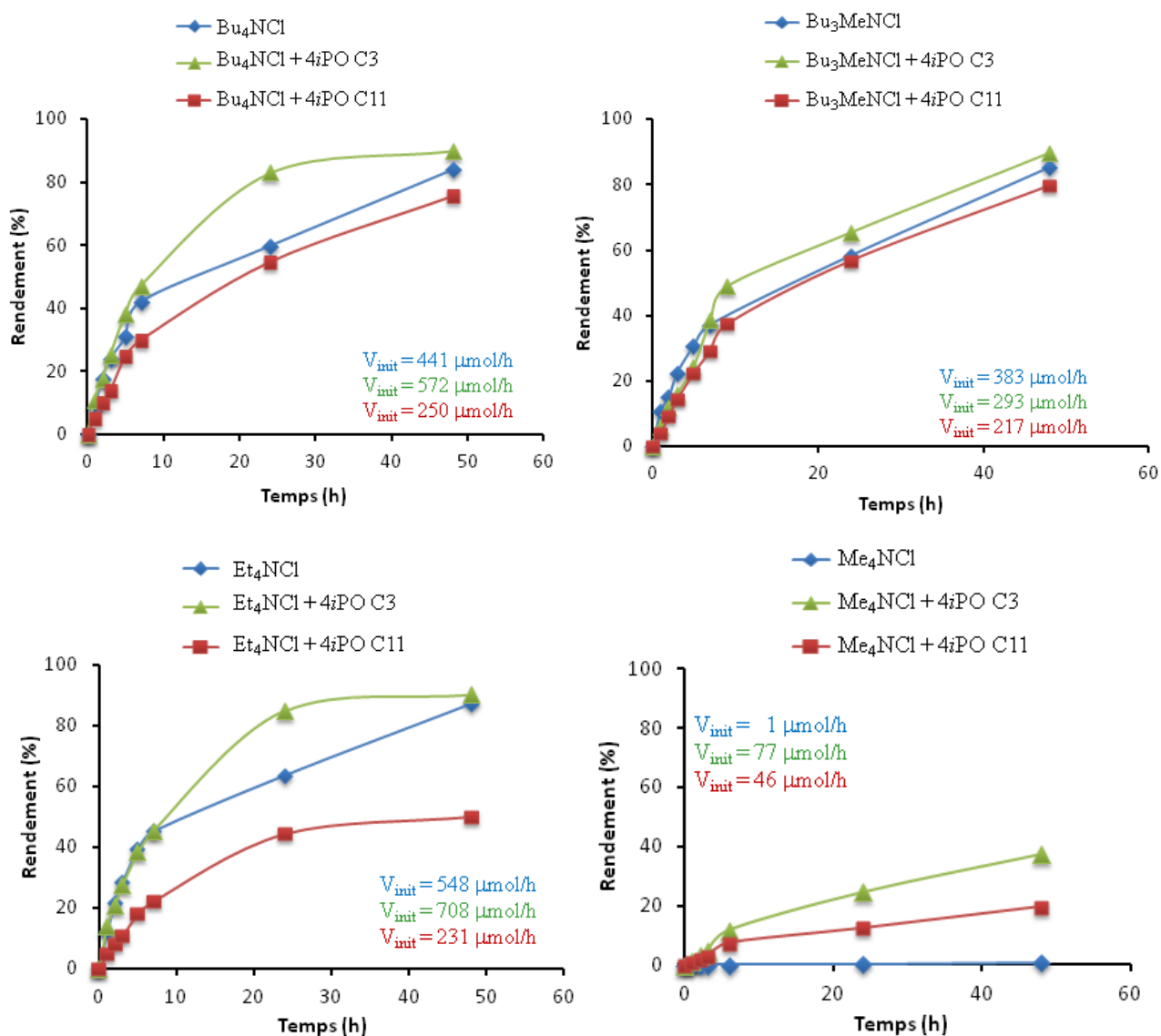


Figure 2.11 : Profils cinétiques des quatre chlorures d'ammonium étudiés sans cavitant (en bleu), avec 4*i*PO C3 (en vert) ou avec 4*i*PO C11 (en rouge)

Dans le cas de Me₄NCl, les résultats montrent que l'addition du cavitant 4*i*PO C3 génère un système catalytique actif à partir d'un catalyseur inactif (tableau 2.2 ; figure 2.11). L'addition du cavitant 4*i*PO C11 exacerbe également l'activité du système catalytique, mais reste moins efficace que le système Me₄NCl / 4*i*PO C3. Ce résultat indique que le cavitant 4*i*PO C11 exerce bien son rôle de récepteur moléculaire en encapsulant le cation Me₄N⁺, augmentant ainsi la nucléophilie de l'anion Cl⁻. Cette différence de réactivité observée entre les systèmes Me₄NCl / 4*i*PO C3 et Me₄NCl / 4*i*PO C11 est en accord avec l'hypothèse que l'anion chlorure interagirait avec les longues chaînes

alkyles du cavitand 4iPO C11 entraînant une baisse de réactivité par rapport au cavitand 4iPO C3. Cette interaction de l'ion chlorure avec la molécule hôte est discutée ci-dessous. Dans le cas présent, compte tenu de l'inactivité de Me₄NCl utilisé seul, l'augmentation de la nucléophilie du chlorure prédomine sur l'effet inhibiteur des chaînes C₁₁H₂₃ contrairement à ce que nous avons pu observer avec les autres halogénures d'ammonium.

Ces données montrent cependant que les systèmes catalytiques basés sur des interactions hôte-invité sont complexes et que plusieurs facteurs doivent être pris en compte pour tenter de mieux appréhender les phénomènes observés.

(1) La capacité du récepteur moléculaire à encapsuler le cation ammonium et ainsi à rompre la paire d'ion R₄N⁺/Cl⁻ est essentielle pour permettre à l'halogénure d'interagir plus efficacement avec l'oxyde de styrène.

(2) La localisation de l'halogénure dans l'assemblage supramoléculaire. En effet, l'halogénure peut interagir avec les chaînes alkyles substituées sur la partie étroite du cavitand, soit pour reformer la paire d'ion en se localisant au plus près du cation, soit pour bénéficier de l'environnement lipophile favorable généré entre les chaînes alkyles via la formation de liaisons H stabilisantes entre l'anion chlorure et les protons environnants. Cette tendance à venir se loger "sous" le cavitand le rendrait moins accessible. Ce phénomène a déjà été observé sur des structures de complexes ammonium@cavitand obtenues en phase solide par diffraction des rayons-X. Par exemple, l'assemblage supramoléculaire de la figure 2.12 montre la complexation des sites ammoniums de l'iodure de tétrakis(N-méthylpyridinium) porphyrine par la cavité des cavitands 4iPO(CH₂CH₂Ph), et la localisation des ions iodures entre les substituants phényles des récepteurs moléculaires.¹¹¹ D'autres exemples ont été rapportés par le groupe de Dalcanale montrant l'incarcération d'un ion chlorure entre les chaînes alkyles de tétraphosphonocavitands dans des complexes de chlorure d'ammoniums diversement substitués.¹¹²

111. R. De Zorzi, B. Dubessy, J.-C. Mulatier, S. Geremia, L. Randaccio, J.-P. Dutasta. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 4528.

112. E. Biavardi, S. Federici, C. Tudisco, D. Menozzi, C. Massera, A. Sottini, G. G. Condorelli, P. Bergese, E. Dalcanale. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9183.

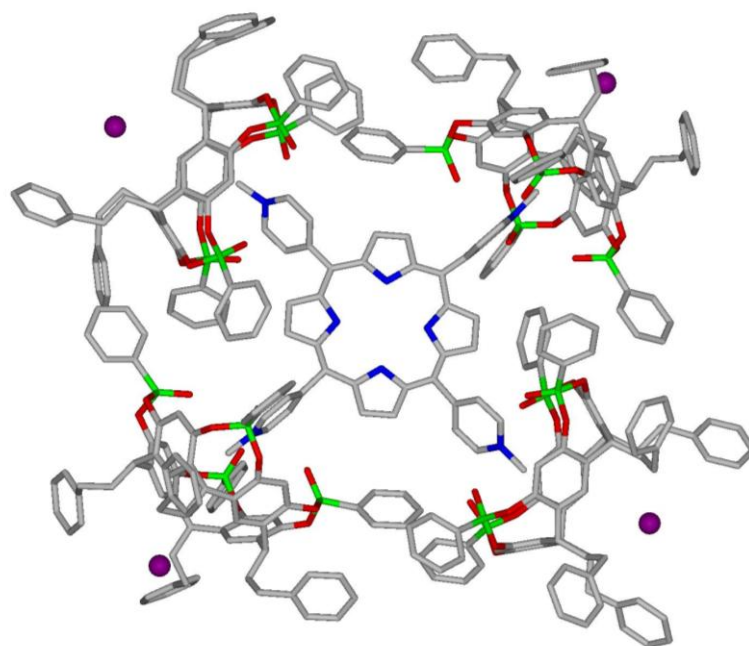


Figure 2.12 : Structure RX de l'assemblage de 4 tétraphosphonatocavitands avec l'iodure de tétrakis(N-méthylpyridinium) porphyrine.

Lorsque l'on considère des anions plus volumineux, le comportement est similaire. Par exemple, dans le complexe picrate d'acétylcholine@3*i*PO(CH₂CH₂Ph) (à gauche, figure 2.13), nous pouvons observer l'anion picrate entre les chaînes phénétyles (–CH₂CH₂Ph) du cavitand tendant à reformer la paire d'ion picrate-acétylcholine à travers le cavitand. Par contre, avec le complexe CH₃NH₃⁺Pic[–]@4*i*PO C1 de la figure 2.13 à droite, l'anion picrate n'est pas localisé entre les chaînes méthyles du cavitand 4*i*PO C1.

Ainsi, dans notre cas, les rendements plus faibles obtenus en présence du cavitand 4*i*PO C11 peuvent être expliqués par la localisation du chlorure entre ses longues chaînes alkyles C₁₁H₂₃. Il serait donc moins disponible pour réagir avec l'oxyde de styrène. Dans le cas du cavitand 4*i*PO C3, les chaînes propyles plus courtes limiteraient le piégeage du chlorure comme observé expérimentalement sur la réactivité catalytique. Cependant, il est important de noter que les chaînes CH₃ du cavitand représenté sur la figure 2.13 sont plus courtes que les chaînes C₃H₇ de notre cavitand 4*i*PO C3 et que le picrate est un anion beaucoup plus volumineux que l'anion chlorure. Il est donc possible que l'anion chlorure soit piégé entre les chaînes alkyles C₃H₇ du cavitand 4*i*PO C3, comme cela a aussi été observé dans certaines structures à l'état solide,¹¹² mais probablement dans une moindre mesure puisque l'effet de l'addition de ce cavitand reste bénéfique à la réactivité globale du système. Nous sommes cependant bien conscients que ces données structurales à l'état solide peuvent ne pas refléter la structure des assemblages en solution.

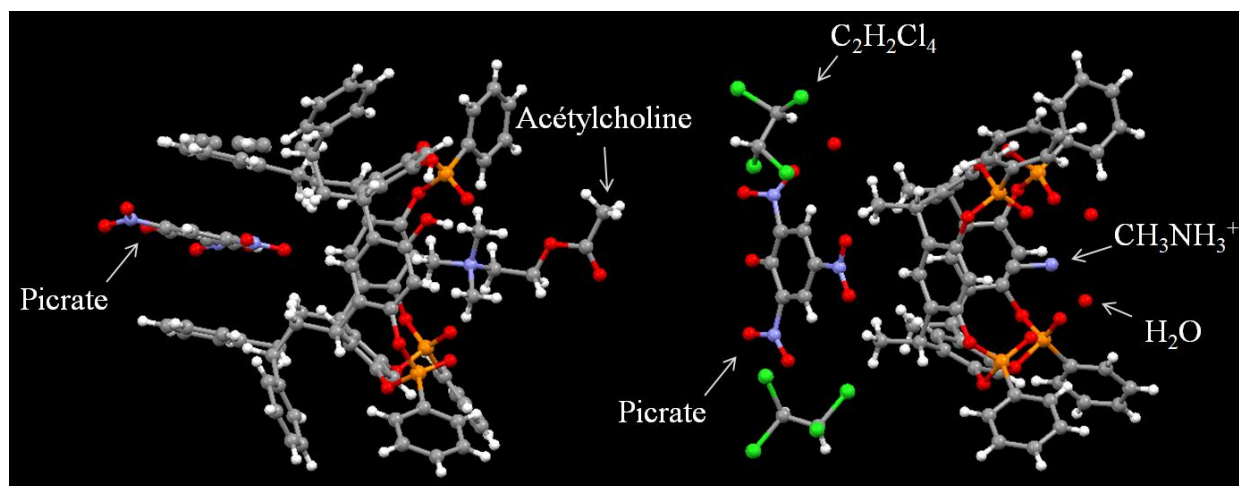


Figure 2.13 : Structures RX des complexes picrate d'acétylcholine@3*i*PO CH₂CH₂Ph (à gauche)¹¹³ et CH₃NH₃⁺Pic⁻@4*i*PO C1 (à droite)¹¹⁴ développés au laboratoire

(3) L'influence du milieu réactionnel (oxyde de styrène, dans des conditions sans solvant) sur le processus de complexation du sel d'ammonium et/ou sur la solvataion des halogénures libres.

Ces différents facteurs peuvent ainsi avoir un impact sur la force des interactions formées entre le cavitant et le cation ammonium lors de la complexation et sur la réactivité globale de l'halogénure. L'efficacité de l'association entre une molécule hôte et son invité dépend fortement de la capacité du récepteur à casser la paire d'ion mais aussi de leur complémentarité stérique. Les cations *n*-Bu₄N⁺Cl⁻ et *n*-Bu₃MeN⁺Cl⁻ sont encombrés et interagissent probablement moins efficacement avec la cavité aromatique des cavitants 4*i*PO C3 et 4*i*PO C11. Cependant, l'effet positif du cavitant 4*i*PO C3 sur les rendements obtenus avec les ammoniums *n*-Bu₄N⁺Cl⁻ et *n*-Bu₃MeN⁺Cl⁻ montre que les interactions qui existent, même faibles, suffisent à améliorer la réactivité catalytique du système.

Avec le chlorure d'ammonium Et₄N⁺Cl⁻, l'effet inhibiteur en présence du cavitant 4*i*PO C11 est encore plus fort. D'une part, le cation Et₄N⁺, plus petit, est sûrement mieux encapsulé par le cavitant, d'autre part, la paire d'ion, plus fortement liée que pour *n*-Bu₄N⁺Cl⁻ et *n*-Bu₃MeN⁺Cl⁻, peut favoriser les interactions anion / cation et mener à la localisation quasi systématique du chlorure dans les chaînes alkyles du cavitant 4*i*PO C11. Ces deux effets combinés peuvent expliquer que l'impact inhibiteur du cavitant 4*i*PO C11 soit plus fort avec Et₄N⁺Cl⁻.

Pour conclure, l'effet positif du cavitant 4*i*PO C3 dans tous les cas étudiés est très encourageant et ces résultats prometteurs nous invitent à penser que cette nouvelle méthode est efficace et peut être

113. H. Abdoul-Carime. M. Harb. C. Montano. C. Teyssier. B. Farizon. M. Farizon. J. Vachon. S. Hartong. J-P. Dutasta. E. Jeanneau. D. M. Tilmann. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 533, 82.

114. P. Delangle. J-C. Mulatier. B. Tinant. J-P. Declercq. J-P. Dutasta. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3695.

appliquée à de nouveaux sels d'ammoniums. En particulier, la combinaison de $\text{Me}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ avec le cavitand 4*i*PO C3 a permis d'obtenir un système catalytique actif à partir d'un catalyseur quasiment inactif avec un rendement de 25% après 24 heures de réaction.

3.4 Etudes complémentaires pour certifier les résultats

Afin de valider le potentiel de notre méthode, les résultats catalytiques doivent être complétés par des études de sélectivité de la réaction envers le carbonate cyclique et de reproductibilité des cinétiques observées :

- Dans tous les cas, le système catalytique produit sélectivement le carbonate cyclique. Aucun sous-produit n'est détecté en RMN ^1H . La figure 2.14 en donne un exemple dans le cas de la formation du carbonate de styrène catalysée par le système *n*-Bu₄NCl / cavitand 4*i*PO C3.

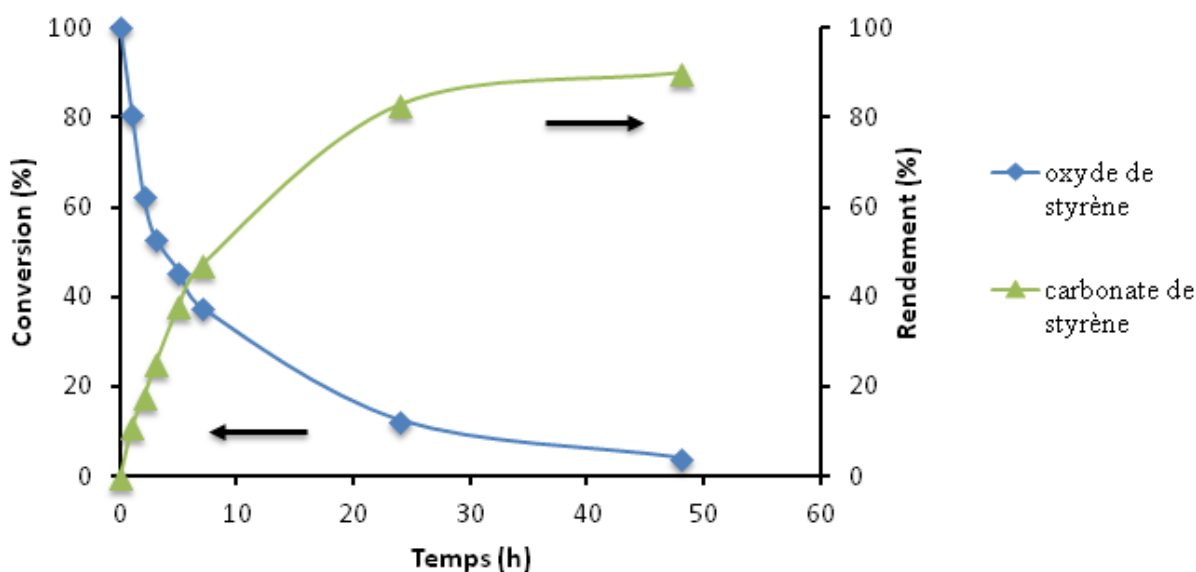


Figure 2.14 : Evolution de la conversion et du rendement en fonction du temps de réaction

- La reproductibilité des résultats a également été testée pour s'assurer de la validité de nos observations.

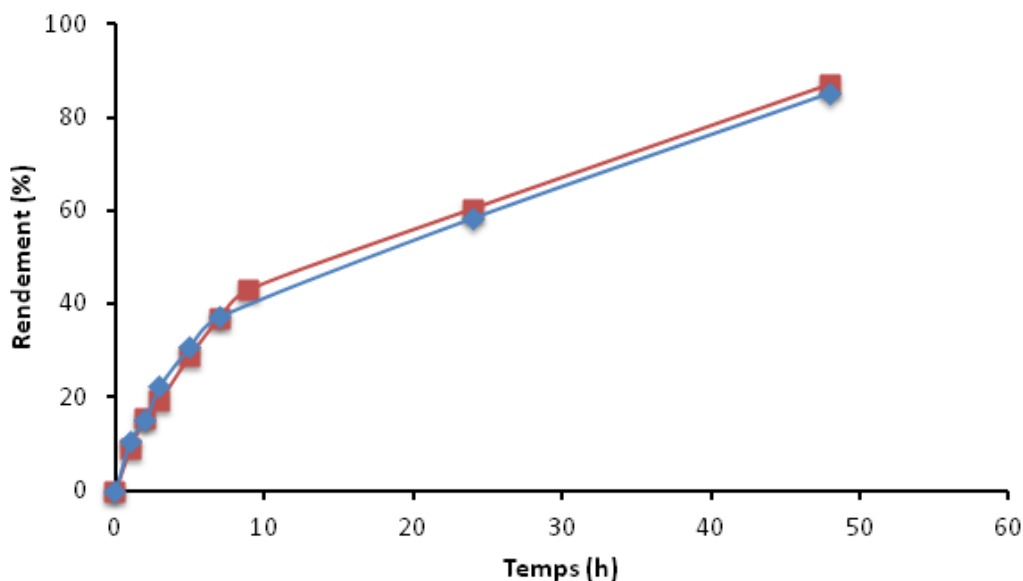


Figure 2.15 : Exemple d'étude de reproductibilité des réactions de couplage du CO₂ avec l'oxyde de styrène catalysées par *n*-Bu₃MeNCl à plus d'un an d'intervalle

La figure 2.15 montre que les réactions, aux erreurs d'intégration des analyses RMN près, sont parfaitement reproductibles. Les rendements estimés à intervalles réguliers sont quasiment identiques et la tendance de la courbe est la même pour les deux réactions.

3.5 Développement de systèmes catalytiques actifs à partir de catalyseurs inactifs

La remarquable capacité du cavitand 4iPO C3 à accroître la réactivité catalytique du chlorure de tétraméthylammonium, produisant ainsi un système catalytique actif à partir d'un catalyseur quasiment inactif nous a poussé à explorer plus avant son potentiel avec d'autres halogénures de tétraméthylammonium, à savoir Me₄NBr et Me₄NI, également inactifs comme rapporté dans la littérature, même dans des conditions de réaction sévères (hautes pressions et températures).^{115,116,117} Les résultats catalytiques obtenus avec les halogénures de tétraméthylammonium, avec et sans

115. L-F. Xiao. F-W. Li. C-G. Xia. *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, 279, 125.

116. J-J. Shim. D. Kim. C. S. Ra. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, 27, 744.

117. J. Song. Z. Zhang. S. Hu. T. Wu. T. Jiang. B. Han. *Green Chem.* **2009**, 11, 1031.

cavitand 4*i*PO C3, sont résumés dans le tableau 2.3 et les profils cinétiques sont présentés sur la figure 2.16.

Tableau 2.3 : Effet de l'addition du cavitand 4*i*PO C3 sur la synthèse de carbonate de styrène catalysée par les halogénures de tétraméthylammonium

Entrée	Me ₄ NX X ⁻	Rendement (%)		Vitesse initiale (μmol/h)	
		sans cavitand	avec cavitand 4 <i>i</i> PO C3	sans cavitand	avec cavitand 4 <i>i</i> PO C3
4	Cl ⁻	trace	25 (38) ^a	≈ 1	77
5	Br ⁻	trace	58 (95) ^a	≈ 1	142
6	I ⁻	trace	92 (100) ^a	≈ 1	430

Conditions de réaction : oxyde de styrène (0,57 ml, 5 mmol), catalyseur (1 mol%), cavitand (1 mol%), 100 °C, 1 bar de CO₂, rendements donnés à 24 h, étalon interne : 2,4-dibromomésitylène (0,2 mmol). ^a Rendements estimés après 48 h de réaction.

Dans ces conditions de réactions, les trois catalyseurs halogénures de tétraméthylammonium seuls sont quasiment inactifs, avec seulement quelques traces de carbonate de styrène au bout de 24 heures à 100 °C. De même, le cavitand 4*i*PO C3 utilisé sans halogénures de tétraméthylammonium n'a démontré aucune réactivité. Aucun produit ni sous-produit ou impureté n'ont été observés. En revanche, l'association du cavitand 4*i*PO C3 avec les halogénures de tétraméthylammonium produit des systèmes catalytiques actifs voire très actifs même dans ces conditions de réactions relativement douces.

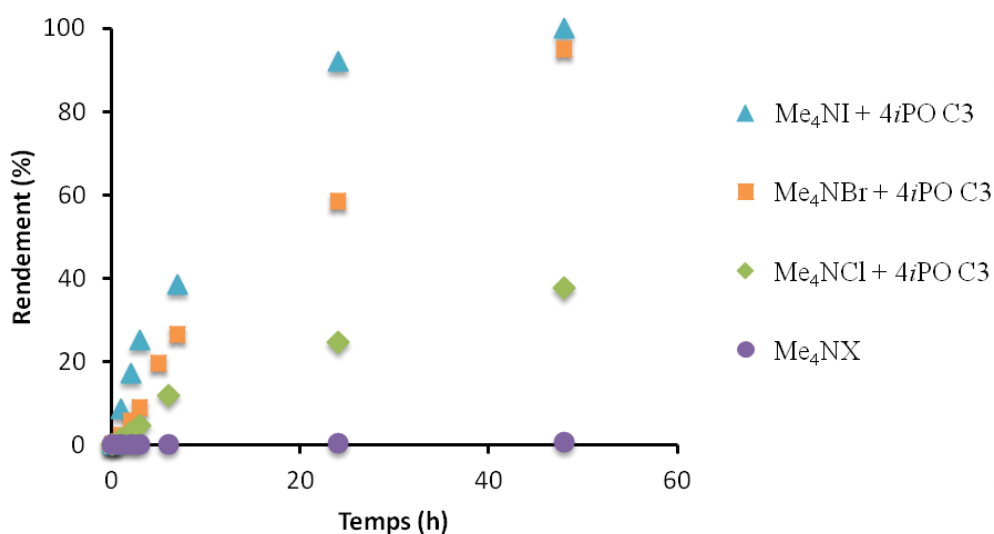


Figure 2.16 : Profils cinétiques des halogénures de tétraméthylammonium avec et sans cavitand 4*i*PO C3

Comme nous l'avons vu précédemment, le mélange 1:1 Me_4NCl / $4i\text{PO C3}$ conduit à des rendements de 25% et 38% après 24 et 48 heures de réaction respectivement (entrée 4, tableau 2.3). Les résultats avec le bromure de tétraméthylammonium, dont l'halogénure Br^- est plus nucléophile que le chlorure, sont encore plus remarquables avec des rendements de 58% à 24 h et de 95% à 48 h. Sa vitesse initiale est 2 fois plus élevée que celle du système ammonium-cavitand avec le chlorure puisqu'elle atteint $142 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ (entrée 5, tableau 2.3). Enfin, les meilleurs résultats sont obtenus avec l'iodure de tétraméthylammonium qui est le système le plus actif de tous les catalyseurs étudiés avec des rendements de 92% et 100% à 24 h et 48 h et une vitesse initiale 5,5 fois supérieure à celle du système Me_4NCl / $4i\text{PO C3}$ (entrée 6, tableau 2.3). Ces résultats montrent clairement que le tétraphosphonatocavitand $4i\text{PO C3}$ est capable d'encapsuler le cation Me_4N^+ avec une très grande efficacité. Le complexe d'inclusion résultant présente beaucoup moins d'interactions coordinantes vis-à-vis de l'halogénure, augmentant ainsi sa nucléophilie.

Afin de démontrer la remarquable affinité entre le cavitand $4i\text{PO C3}$ et le cation Me_4N^+ , des études de complexation ont été réalisées par des mesures de titration suivies par RMN ^{31}P pour déterminer la constante d'association K_a relative au couple Me_4NCl / $4i\text{PO C3}$. Le chlorure de tétraméthylammonium a été choisi comme modèle pour tous les halogénures de tétraméthylammonium Me_4NX . La procédure générale utilisée pour la détermination de la constante d'association K_a est décrite en annexe A2, à la fin de ce chapitre. Les résultats de la titration nous donnent la courbe de la figure 2.17.

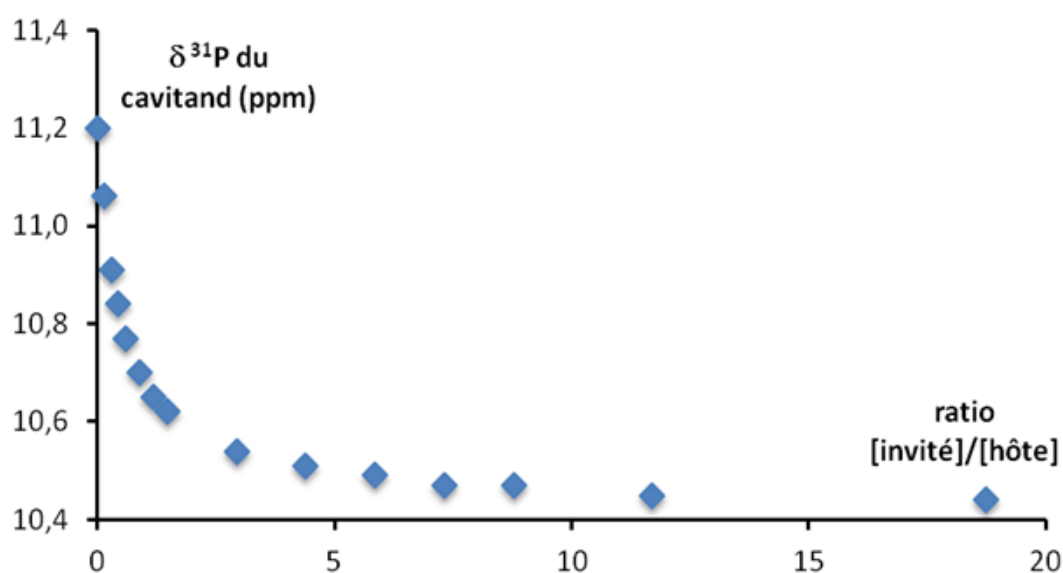


Figure 2.17 : Courbe de titration de la complexation de Me_4NCl avec le cavitand $4i\text{PO C3}$

On peut voir une pente initiale de la courbe très prononcée suivie d'une rupture de pente très rapide. Cette allure de courbe est typique d'une très bonne association. Le logiciel HypNMR2008, capable de réaliser une modélisation à partir de ces données, indique une forte constante d'association de 26100 M^{-2} . Dans cette étude, il est important de tenir compte des conditions d'expérimentation. En effet, le cavitand comme le chlorure d'ammonium sont difficiles à solubiliser et les titrations ont dû être réalisées dans un solvant $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$ (8:2, v:v). Or, le méthanol est un solvant susceptible d'être encapsulé par le cavitand.¹¹⁸ Il entre donc en compétition avec le chlorure d'ammonium lorsque celui-ci est introduit. De plus, nous ne sommes pas dans les conditions exactes de la réaction puisqu'il n'est pas possible de réaliser les titrations dans l'époxyde seul. La constante d'association déterminée dans ces conditions n'est donc vraisemblablement pas la même que celle qui régit le système catalytique en réaction. Il est même possible que la compétition avec le solvant méthanol lors de la titration puisse entraîner l'estimation d'une constante d'association inférieure à ce qu'elle pourrait valoir dans les conditions de réaction de notre système. La valeur de la constante à 26100 M^{-2} n'est donc pas concluante par sa valeur exacte mais par son ordre de grandeur, supérieur à 10^4 , qui démontre une excellente affinité entre le cavitand 4iPO C3 et le cation Me_4N^+ .

Un autre paramètre important de cette étude est que le logiciel HypNMR2008, très performant, n'a pas pu modéliser de constante d'association pour des complexes ammonium / cavitand 1:1 mais uniquement pour des complexes 1:2. Ce résultat est très surprenant car la littérature décrit en général des complexes cation / cavitand de stœchiométrie 1:1 et les structures RX des complexes d'inclusion, obtenues au laboratoire ou dans la littérature, telles que celles décrites figures 2.12 et 2.13 montrent également des complexes 1:1.

Le rapport ammonium / cavitand des complexes formés a donc été évalué par la méthode de la courbe de Job. La procédure générale de cette analyse est décrite en annexe A3, à la fin de ce chapitre. La courbe de Job a été établie pour l'halogénure d'ammonium Me_4NCl à nouveau considéré comme substrat modèle avec le cavitand 4iPO C3 (figure 2.18).

118. M. Melegari. M. Suman. L. Pirondini. D. Moiani. C. Massera. F. Ugozzoli. E. Kalenius. P. Vainiotalo. J-C. Mulatier. J-P. Dutasta. E. Dalcanale. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5772.

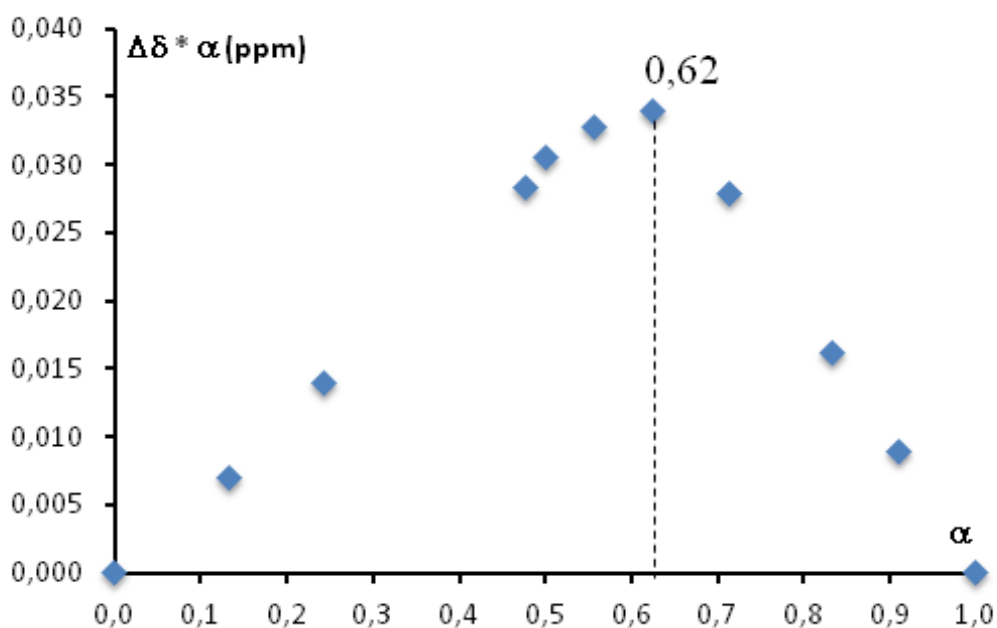


Figure 2.18 : Courbe de Job obtenue pour l'association de Me_4NCl avec le cavitand 4*i*PO C3

Le maximum de la courbe de Job apparaît à une valeur α_{max} de 0,62 ce qui confirmerait que les complexes ammonium / cavitand se forment dans un rapport 1:2. La courbe de Job a également été réalisée dans le solvant des expériences de titration (CDCl_3 / MeOD 8:2).

Pour aller plus loin dans ces observations, la synthèse du carbonate de styrène a été réalisée en présence du système catalytique Me_4NCl / 4*i*PO C3 en rapport 1:2 soit avec 1 mol% de Me_4NCl et 2 mol% de cavitand.

Le profil cinétique de la réaction avec un rapport 1:2 Me_4NCl / 4*i*PO C3 (courbe rouge, figure 2.19) montre une diminution de la réactivité avec un rendement de 14% à 48 h au lieu de 38% avec un rapport 1:1 (courbe verte, figure 2.19). Il est difficile de comprendre exactement comment se comporte le système mais nous pouvons déjà supposer que, dans notre cas, la réactivité dépend considérablement de la concentration en anion chlorure disponible. Les résultats signifieraient par exemple que le mélange ammonium / cavitand en rapport 1:2 favoriserait la capture de l'anion chlorure dans la structure supramoléculaire. Cependant, la réactivité du système avec un rapport ammonium / cavitand 1:2 reste meilleure que la réactivité du chlorure de tétraméthylammonium sans cavitand (courbe bleue, figure 2.19).

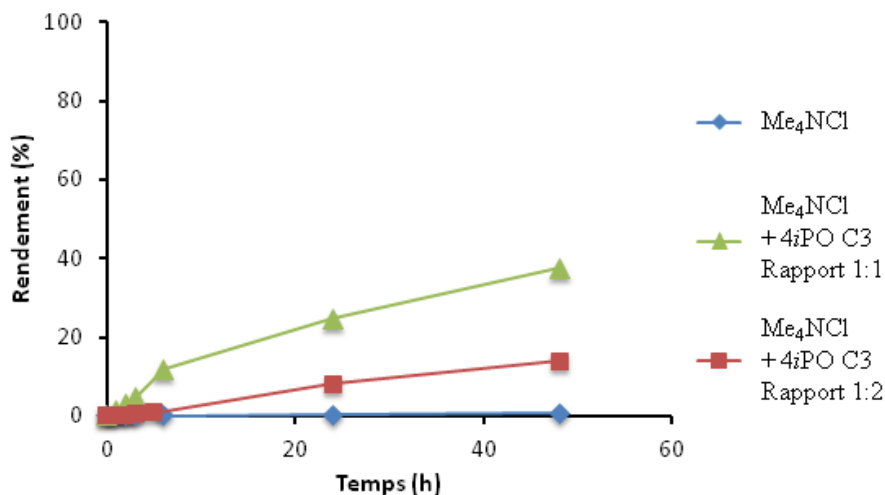


Figure 2.19 : Profils cinétiques de $\text{Me}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ sans cavitand puis en présence du cavitand $4i\text{PO C3}$ dans les rapports 1:1 et 1:2 (ammonium / cavitand)

La réaction de synthèse de carbonate de styrène a également été réalisée en présence du système catalytique $\text{Et}_4\text{NCl} / 4i\text{PO C11}$ en rapport 1:2. La figure 2.20 présente le profil cinétique obtenu et le compare aux profils cinétiques de la réaction catalysée par Et_4NCl seul et avec le système catalytique $\text{Et}_4\text{NCl} / \text{cavitand } 4i\text{PO C11}$ dans un rapport 1:1. Le profil cinétique de la réaction catalysée par un système ammonium / cavitand de rapport 1:2 (courbe rouge, figure 2.20) chute à 15% de rendement en 48 h alors qu'avec un système catalytique en rapport 1:1 (courbe verte, figure 2.20), le rendement est de 50% et qu'avec le catalyseur Et_4NCl seul (courbe bleue, figure 2.20), le rendement en 48 h est de 87%.

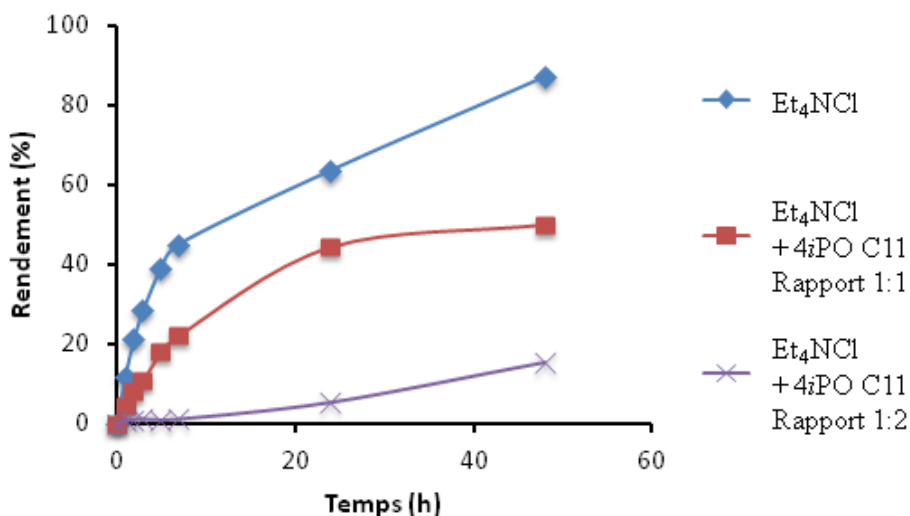


Figure 2.20 : Profil cinétique de $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ sans cavitand puis en présence du cavitand $4i\text{PO C11}$ dans les rapports 1:1 et 1:2 (ammonium / cavitand)

Nous avons vu précédemment que le cavitand 4iPO C11 avait un effet inhibiteur sur la réactivité des catalyseurs ammoniums à l'exception des dérivés méthyles. Cet effet a été attribué à la possibilité que l'anion chlorure se localise entre les chaînes alkyles du cavitand, dans un milieu lipophile qui lui est plus favorable et proche du cation ammonium avec lequel il peut reformer la paire d'ion. Nous pouvons donc supposer que le mélange ammonium / cavitand en rapport 1:2 exacerbe ce phénomène. La concentration en cavitand étant deux fois supérieure dans le milieu, la probabilité des chlorures à être localisés sous le cavitand est également multipliée. Dans les deux cas, la proportion ammonium / cavitand 1:1 est manifestement la plus favorable à la réactivité du système.

Pour en revenir aux tests catalytiques réalisés avec les différents halogénures de tétraméthylammonium, la différence de réactivité entre I^- , Br^- et Cl^- suit la même tendance que leur nucléophilie :



L'anion iodure est le meilleur des candidats. Il est à la fois un excellent nucléophile pour initier la réaction de couplage du CO_2 avec un époxyde en plus d'être un bon groupe partant, facilement déplacé lors de l'étape finale de fermeture de cycle.

4. Conclusion

Le concept de cette thèse, basé sur une chimie hôte-invité, représente une nouvelle approche pour le développement de systèmes catalytiques efficaces pour la réaction de couplage du CO_2 avec des époxydes, encore jamais étudiée pour la valorisation chimique du CO_2 .

L'étude de réactivité de plusieurs époxydes a permis de désigner l'oxyde de styrène comme le substrat le plus adapté pour les tests catalytiques menés à pression atmosphérique de CO_2 et à 100 °C. L'utilisation des chlorures de tétraalkylammoniums $Et_4N^+Cl^-$, $n-Bu_3MeN^+Cl^-$, $n-Bu_4N^+Cl^-$ et $Me_4N^+Cl^-$ pour la production de carbonate de styrène sans cavitand a révélé que les ammoniums plus encombrés, Et_4N^+ , $n-Bu_3MeN^+$ et $n-Bu_4N^+$, présentaient des réactivités supérieures à celles de Me_4N^+ . Ce phénomène peut être expliqué par des forces de paires d'ions plus faibles entre le

chlorure et le contre ion dont la densité de charge électronique est plus faible. Dans ces cas-là, l'anion est plus libre de réagir.

L'addition des cavitands 4*i*PO C11 et 4*i*PO C3 aux chlorures de tétraalkylammonium a montré que les systèmes catalytiques résultants présentaient des comportements très complexes qui dépendent de nombreux facteurs parmi lesquels la nature du récepteur choisi a un rôle déterminant. Le cavitand 4*i*PO C11 a manifesté un effet inhibiteur probablement lié à la localisation du nucléophile entre les chaînes alkyles du cavitand le rendant moins réactif. A l'opposé, le cavitand 4*i*PO C3 a généré un effet bénéfique avec tous les chlorures de tétraalkylammoniums et en particulier avec le tétraméthylammonium devenu actif alors que sa réactivité initiale était quasi nulle. Le potentiel de ce cavitand a donc été évalué avec d'autres halogénures de tétraméthylammonium : le bromure et l'iodure. Associé avec le cavitand 4*i*PO C3, ces deux catalyseurs, également inactifs lorsqu'ils sont utilisés seuls, ont donné des systèmes catalytiques hautement réactifs malgré des conditions de réaction relativement douces.

Les propriétés de complexation du cavitand 4*i*PO C3 vis-à-vis du cation Me_4N^+ ont été examinées et ont montré une remarquable affinité entre le récepteur et son substrat. Au cours des études de complexation (titration et courbe de Job), il a également été observé que les complexes d'inclusion $\text{Me}_4\text{N}^+@4i\text{PO C3}$ se formaient préférentiellement dans un rapport 1:2. Cependant, les tests catalytiques ont démontré que c'est dans le rapport 1:1 que la combinaison ammonium / cavitand était la plus efficace.

Les études rapportées dans ce chapitre ont donc pu démontrer le fort potentiel de cette nouvelle approche avec notamment l'obtention de rendements quantitatifs en 48 heures de réaction à partir d'un catalyseur initialement inactif ($\text{Me}_4\text{N}^+\text{I}$) grâce à son association avec le cavitand 4*i*PO C3. La complexité et les nombreuses possibilités de comportement de ce type d'assemblage moléculaire ont suscité un grand intérêt et nous avons exploré, dans le chapitre suivant, l'influence que peut avoir la structure des cavitands sur les performances catalytiques du système.

Annexes du chapitre II

Sommaire

A1. Procédure générale pour les suivis cinétiques et calculs de vitesse initiale	96
A2. Détermination d'une constante d'association K_a	99
A3. Courbe de Job	102

Liste de figures

Figure A1.1 : Exemple de spectre RMN ^1H mesuré au cours d'un test catalytique dans le cas du couplage du CO_2 avec l'oxyde de styrène (solvant deutéré : CDCl_3)

Figure A1.2 : Profil cinétique de la réaction de couplage du CO_2 avec l'oxyde de styrène catalysée par Et_4NCl

Figure A1.3 : Exemple de calcul de vitesse initiale

Figure A2.1 : Spectres RMN ^{31}P (202,4 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$ 8:2, 298 K) représentatifs du cavitand $4i\text{PO C3}$ après addition de Me_4NCl

Figure A2.2 : Courbe de titration par RMN ^{31}P de la complexation de Me_4NCl par le cavitand $4i\text{PO C3}$

Figure A3.1 : Représentation d'un cavitand $4i\text{PO}$ et numérotation usuelle de ses protons

Figure A3.2 : Exemple de courbe de Job établie à partir des données pour la complexation de Me_4NCl avec $4i\text{PO C3}$

Tableau

Tableau A2.1 : Déplacements chimiques du signal phosphore du cavitand $4i\text{PO C3}$ au cours de l'addition de Me_4NCl

A1. Procédure générale pour les suivis cinétiques et calculs de vitesse initiale

Les réactions catalytiques réalisées à pression atmosphérique de CO_2 sont effectuées dans un réacteur en verre fermé par un septum. Quelques gouttes du mélange réactionnel sont prélevées à l'aide d'une seringue via ce septum et sont analysées par RMN proton après 1 h, 2 h, 3 h, 5 h, 7 h, 24 h et 48 h de réaction. Chaque spectre RMN ainsi obtenu est analysé à l'aide du logiciel TOPSPIN. La figure A1.1 présente un exemple de spectre RMN ^1H obtenu après 5 heures pour la réaction de couplage du CO_2 avec l'oxyde de styrène, catalysée par Et_4NCl seul. On distingue les signaux caractéristiques de l'oxyde de styrène n'ayant pas encore réagi, du carbonate de styrène formé et du 2,4-dibromomésitylène servant d'étalon interne.

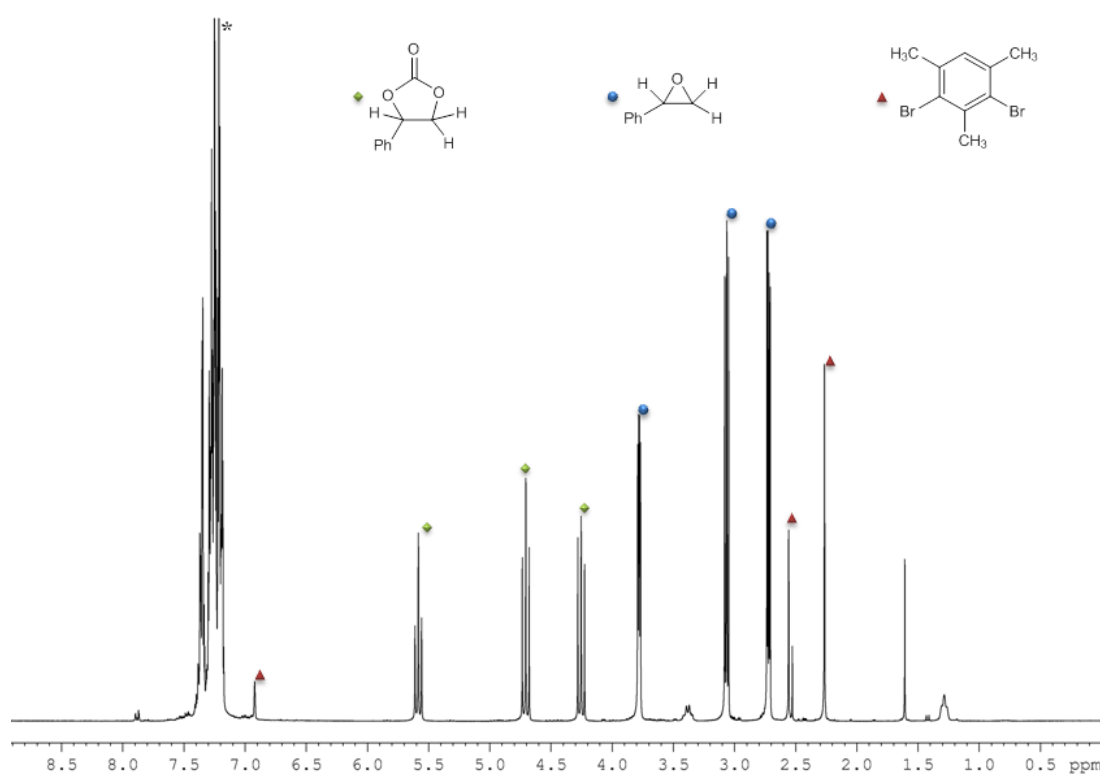


Figure A1.1 : Exemple de spectre RMN ^1H mesuré au cours d'un test catalytique dans le cas du couplage du CO_2 avec l'oxyde de styrène (solvant deutéré : CDCl_3)

Les signaux de l'oxyde de styrène à 2,8 ; 3,1 et 3,8 ppm, correspondant chacun à 1 proton, sont utilisés pour calculer la conversion. Les signaux du carbonate de styrène utilisés pour les calculs de rendement sont les signaux à 4,3 ; 4,7 et 5,6 ppm comptant également pour 1 proton chacun. Les

déplacements chimiques des protons du 2,4-dibromomésitylène se situent à 2,3 (6 protons) ; 2,6 (3 protons) et 6,9 ppm (1 proton).

Dans cet exemple, 0,2 mmol d'étalon interne ont été introduites. L'intégrale de son signal à 2,6 ppm est calibrée à 0,6 (3 protons \times 0,2 mmol) afin de relier directement les valeurs d'intégration des signaux de l'oxyde et du carbonate de styrène à leur quantité en mmol. Les intégrations des deux autres signaux de l'étalon interne permettent de vérifier les mesures : intégrale de 1,2 pour le signal à 2,3 ppm (6 protons) et une intégrale de 0,2 pour le signal à 6,9 ppm (1 proton).

Les quantités, en mmol, de l'oxyde et du carbonate de styrène sont calculées à partir de la moyenne des intégrations de leurs trois signaux respectifs. Les rendements et conversions sont ainsi estimés à partir de ces valeurs obtenues. Par exemple, sur le spectre présenté sur la figure A1.1, les moyennes des intégrations des signaux des composés indique une valeur $n = 2,89$ mmol d'oxyde de styrène restant et une valeur $n = 1,94$ mmol de carbonate de styrène formé. Le rendement en carbonate, après 5 heures de réaction est donc de 39% (avec une quantité initiale exacte d'oxyde de styrène de 4,98 mmol) et la conversion de l'oxyde de styrène est de 58%.

Le profil cinétique correspondant à cet exemple a ainsi pu être établi comme illustré sur la figure A1.2 suivante.

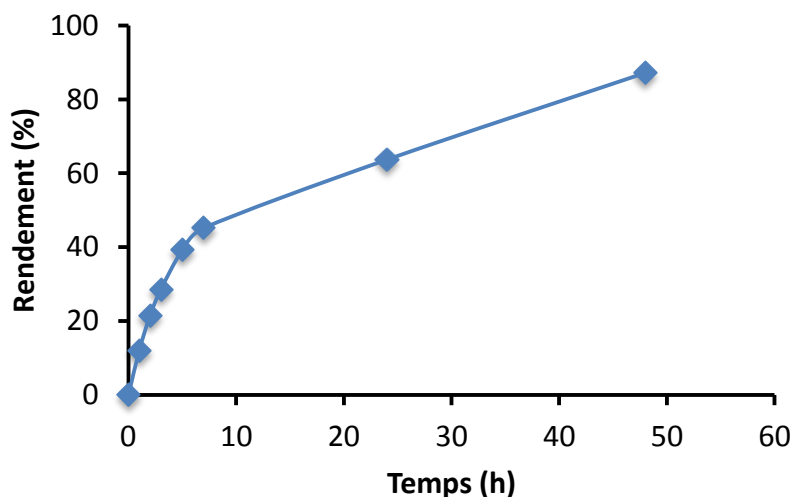


Figure A1.2 : Profil cinétique de la réaction de couplage du CO_2 avec l'oxyde de styrène catalysée par Et_4NCl

Les vitesses initiales sont calculées à partir des premiers points des profils cinétiques à $t = 0, 1$ h et 2 h. Ces points permettent de générer une droite de régression linéaire dont le coefficient directeur

est calculé via le logiciel Excel. La figure A1.3 reprend les premiers points du profil cinétique de l'exemple précédent pour illustrer ce calcul de coefficient directeur.

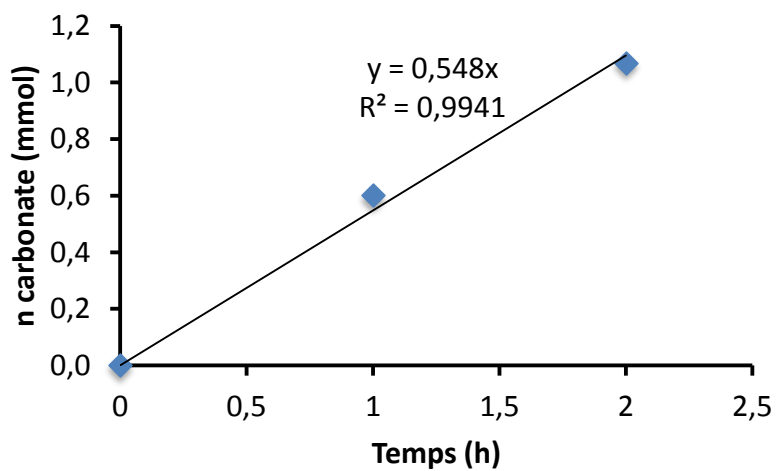


Figure A1.3 : Exemple de calcul de vitesse initiale

La vitesse initiale de la réaction de couplage du CO_2 avec l'oxyde de styrène catalysée par Et_4NCl est donc ici de $548 \mu\text{mol/h}$.

A2. Détermination d'une constante d'association K_a

De manière générale, une solution S1 de l'hôte (cavitand), de concentration connue, est préparée dans un tube RMN. Une autre solution S2 de l'invité (sel d'ammonium), également de concentration connue, est préparée pour être ajoutée, petit-à-petit, à la solution S1. A chaque ajout, un spectre RMN ^{31}P est mesuré et le rapport ammonium / cavitand correspondant est calculé. Pour des raisons de solubilité, les solutions sont réalisées dans un mélange $\text{CDCl}_3 / \text{MeOD}$ (8:2 v/v).

L'encapsulation d'un cation dans un cavitand, entraîne le changement de l'environnement des atomes de phosphore de ce dernier. Leur signal subit un déplacement dont l'amplitude dépend du ratio ammonium / cavitand.

Les figures suivantes servent à illustrer la procédure et sont les résultats de la complexation de Me_4NCl par le cavitand 4iPO C3.

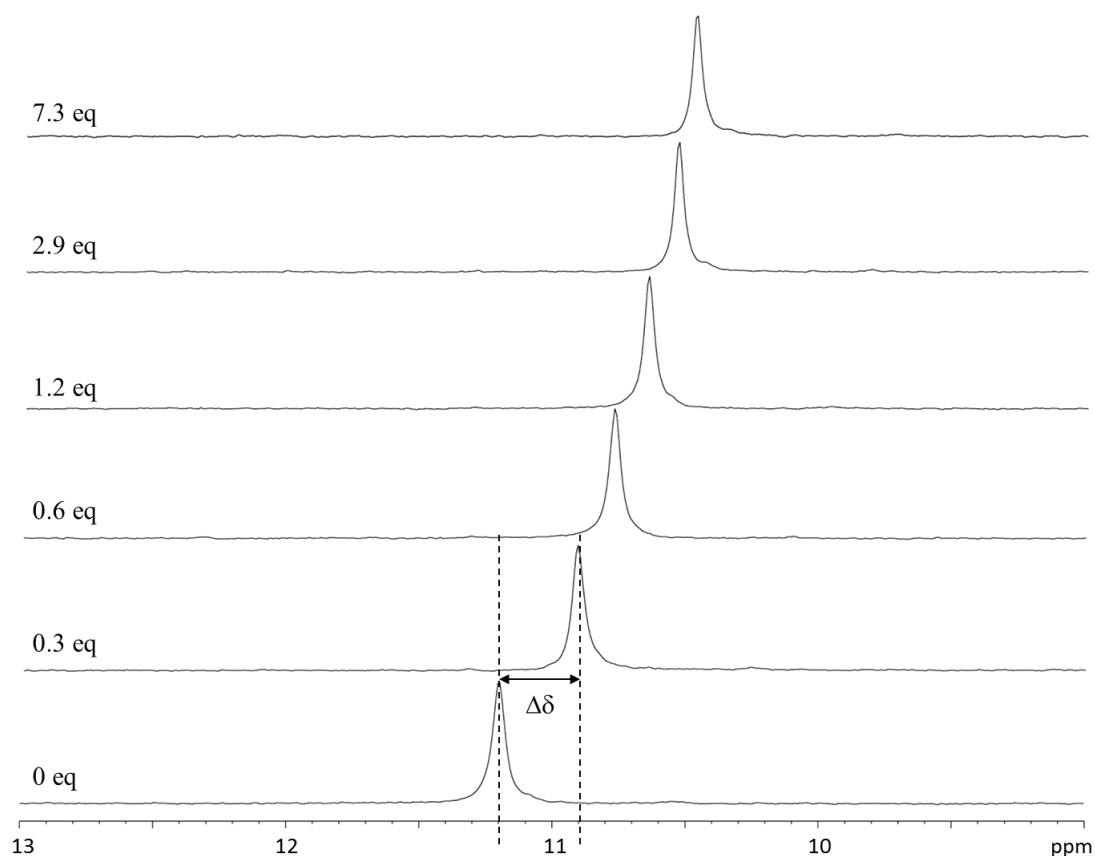


Figure A2.1 : Spectres RMN ^{31}P (202,4 MHz, $\text{CDCl}_3 / \text{MeOD}$ 8:2, 298 K) représentatifs du cavitand 4iPO C3 après addition de Me_4NCl

Lors de la complexation du cation ammonium dans un cavitand, un seul signal est détecté. On parle alors de pic moyen, obtenu lorsque la complexation entre l'hôte et l'invité est en échange rapide à l'échelle de temps de la RMN. Il correspond à la moyenne pondérée des déplacements chimiques RMN ^{31}P du complexe et du cavitand libre.

A chaque ajout de la solution S2 dans la solution S1, le déplacement $\Delta\delta$ du signal RMN ^{31}P est mesuré et la courbe $\Delta\delta$ en fonction du rapport ammonium / cavitand est tracée. L'analyse mathématique de cette courbe et des données saisies est réalisée par le logiciel HypNMR2008 qui donne accès à la constante d'association Ka correspondante.

Tableau A2.1 : Déplacements chimiques du signal phosphore du cavitand 4*i*PO C3 au cours de l'addition de Me_4NCl

Ratio $\text{Me}_4\text{NCl} / 4i\text{PO C3}$	δ (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)
0	11,20	0
0,3	10,91	-0,29
0,6	10,77	-0,43
1,2	10,65	-0,55
2,9	10,54	-0,66
7,3	10,47	-0,73

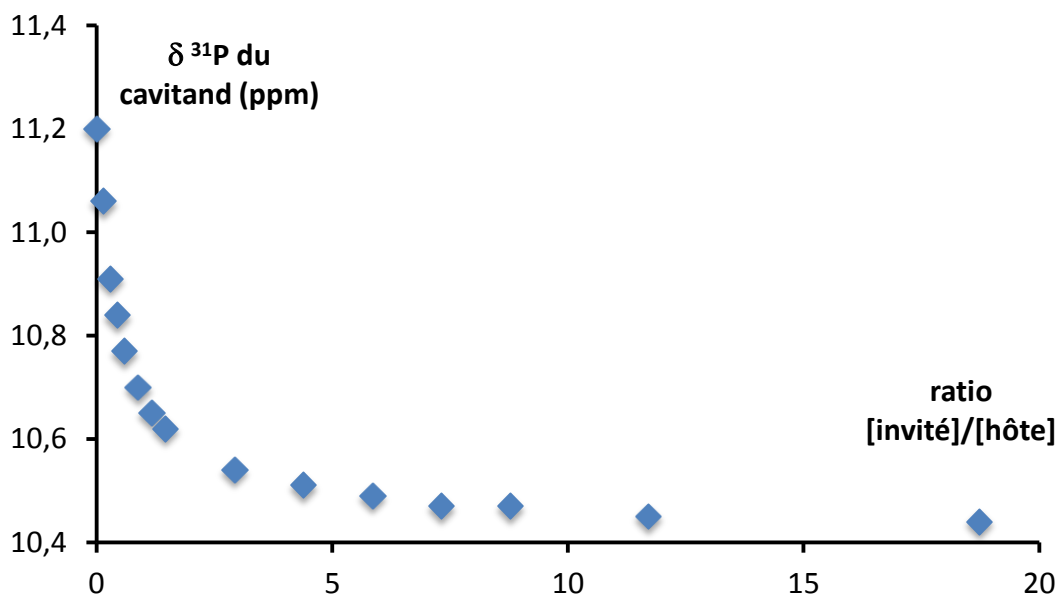


Figure A2.2 : Courbe de titration par RMN ^{31}P de la complexation de Me_4NCl par le cavitand 4*i*PO C3

Page de résultats affichée par le logiciel HypNMR2008 :

HypNMR2008.

Refinement concluded

Converged in 7 iterations with sigma = 10.606266

	value	standard deviation	comments
log beta (4iPO C3/Me ₄ NCl)	4.417	0.0566	4.46(6)

$Ka = 26100 \text{ M}^{-2}$.

A3. Courbe de Job

La courbe de Job est une méthode d'analyse qui permet d'obtenir plus d'information sur la nature de l'association hôte - invité, en particulier, elle permet de déterminer la stœchiométrie du complexe d'inclusion, dans notre cas, le rapport ammonium / cavitand des complexes obtenus.

Une solution S1 de cavitand ainsi qu'une solution S2 de sel d'ammonium sont préparées à des concentrations de 1 mM.

Les solutions S1 et S2 vont être mélangées dans des proportions précises. Grâce à la concentration initiale des deux solutions à 1 mM, la concentration globale [cavitand] + [ammonium] reste constante (1mM) alors que les concentrations en cavitand et en ammonium vont varier en continu. Au cours de l'évolution du mélange et de son ratio ammonium / cavitand, des spectres RMN ^1H sont enregistrés et le déplacement chimique du proton aromatique H_1 du cavitand est mesuré (figure A3.1).

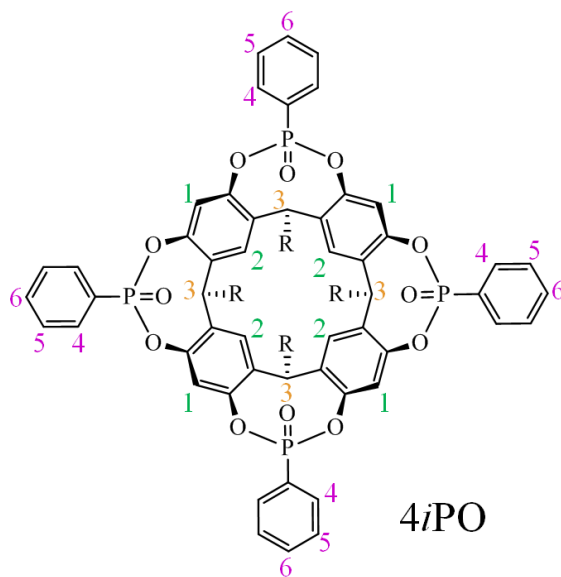


Figure A3.1 : Représentation d'un cavitand 4iPO et numérotation usuelle de ses protons

La courbe de Job est ensuite obtenue en traçant $\Delta\delta^*\alpha$ en fonction de α où $\Delta\delta^*\alpha = (\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{free}})*\alpha$, α est la fraction molaire en cavitand et δ_{free} est la valeur du déplacement chimique du proton aromatique H_1 du cavitand libre. Dans un premier temps, la solution S2 va être ajoutée par petites quantités régulières à la solution S1 placée en tube RMN, afin d'accéder aux données de la première

moitié de la courbe puis ce sera la solution S1 qui sera ajoutée à la solution S2 afin de compléter la courbe de données.

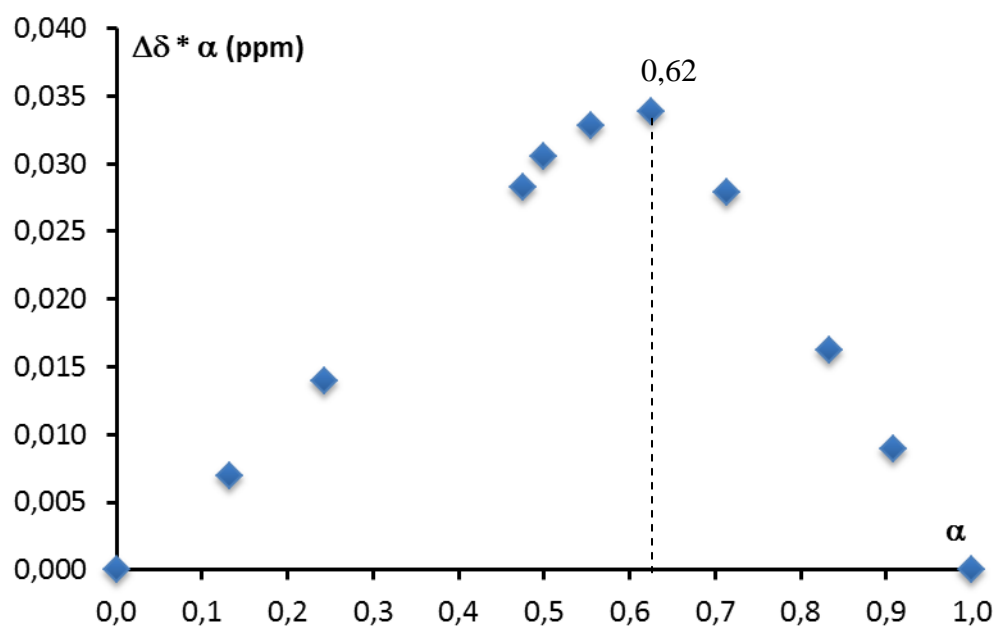


Figure A3.2 : Exemple de courbe de Job établie à partir des données pour la complexation de Me_4NCl avec $4i\text{PO C3}$

La stœchiométrie des complexes est obtenue à partir de la valeur de la fraction molaire α pour laquelle la courbe atteint un maximum. Pour un complexe de type 1:1, la valeur attendue α_{max} est de 0,5 alors que pour un complexe de type 1:2 invité / hôte, la valeur attendue α_{max} est de 0,66.

Ainsi, dans le cas présenté figure A3.2, les résultats obtenus à partir de la courbe de Job indiquent une stœchiométrie pour le complexe d'inclusion $\text{Me}_4\text{NCl}@4i\text{PO C3}$ de 1:2

Chapitre III :

Etude de l'influence de la structure des cavitands sur les performances catalytiques du système

Sommaire

1. <u>Introduction</u>	110
2. <u>Synthèse des cavitands</u>	112
2.1 <u>Synthèse du triphosphonatocavitand 3<i>i</i>PO C11</u>	113
2.1.1 <u>Synthèse du thiophosphonatocavitand 3<i>i</i>PS C11</u>	114
2.1.2 <u>Oxydation du thiophosphonatocavitand en 3<i>i</i>PO C11</u>	115
2.2 <u>Synthèse du triphosphonatocavitand 3<i>i</i>PO propargyle</u>	116
2.3 <u>Caractérisation des cavitands</u>	117
2.3.1 <u>Etudes RMN des cavitands partiellement pontés 3<i>i</i>PO et 3<i>i</i>PO propargyle</u>	117
2.3.2 <u>Etude de la complexation des cations ammoniums par les cavitands 3<i>i</i>PO et 4<i>i</i>PO</u>	119
3. <u>Effets de la structure des cavitands sur la réaction catalytique</u>	121
4. <u>Conclusion</u>	125

Liste de figures

Figure 3.1 : Structures des cavitands 4*i*PO C11, 3*i*PO C11 et 3*i*PO C11 propargyle

Figure 3.2 : Schéma récapitulatif pour la synthèse des cavitands 4*i*PO, 3*i*PO et 3*i*PO propargyle

Figure 3.3 : Schéma de synthèse du trithiophosphonatocavitand 3*i*PS

Figure 3.4 : Représentation des composés issus de la synthèse du cavitand 3*i*PS

Figure 3.5 : Oxydation du thiophosphonatocavitand en 3*i*PO

Figure 3.6 : Schéma de synthèse du cavitand 3*i*PO propargyle

Figure 3.7 : Spectres RMN ^1H et ^{31}P du cavitand 3*i*PO

Figure 3.8 : Spectres RMN ^1H et ^{31}P du cavitand 3*i*PO propargyle

Figure 3.9 : Courbes de titration de la complexation de *n*-Bu₄NCl avec le cavitand 3*i*PO (en rouge) et le cavitand 4*i*PO (en bleu)

Figure 3.10 : Courbe de Job obtenue pour l'association de *n*-Bu₄NCl avec le cavitand 3*i*PO

Figure 3.11 : Profil cinétique de *n*-Bu₄NI combiné avec le cavitand 3*i*PO

Liste de tableaux

Tableau 3.1 : Influence de la structure des cavitands sur la réaction de couplage du CO₂ et du 1,2-époxyhexane catalysée par *n*-Bu₄NCl

Tableau 3.2 : Influence de l'addition du cavitand 3*i*PO sur la réaction de couplage du CO₂ et du 1,2-époxyhexane catalysée par *n*-Bu₄NI

1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons développé une nouvelle approche, basée sur une chimie hôte - invité, pour augmenter les performances catalytiques des halogénures d'ammonium quaternaires dans des conditions de réaction relativement douces. Cette méthode a prouvé son efficacité et fonctionne via l'encapsulation du cation ammonium par le récepteur moléculaire, séparant ainsi la paire d'ions et augmentant la nucléophilie de l'anion, initiateur de la réaction de couplage par l'ouverture de l'époxyde. Ici nous voulons explorer plus avant l'effet de la structure du cavitand sur les performances catalytiques du système. En particulier, deux facteurs clés seront étudiés, individuellement ou en synergie : les propriétés de complexation de différentes structures de cavitand vis-à-vis du cation $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ et l'effet de leur fonctionnalisation avec des groupements hydroxyles acides. En effet, rappelons que l'équipe de Kleij a mis en évidence le potentiel de composés phénoliques à activer l'époxyde via des liaisons hydrogène entre leur fonctions -OH acides et l'oxygène de l'époxyde.¹¹⁹ L'équipe a obtenu de très bonnes réactivités dans des conditions de réaction relativement douces (45 °C, 10 bar de CO_2) avec des systèmes combinant l'iodure de tétraalkylammonium $n\text{-Bu}_4\text{NI}$ avec des composés polyphénoliques.

Les phosphonocavitands développés pour cette étude sont des cavitands de configuration $4i$ ou $3i$ dont les doubles liaisons $\text{P}=\text{O}$ des groupements phosphonates sont orientées vers l'intérieur de la cavité moléculaire (en bleu sur la figure 3.1), possédant ainsi une affinité optimale vis-à-vis des cations ammoniums. Le premier récepteur considéré est le cavitand $4i\text{PO}$ C11, récepteur moléculaire déjà utilisé dans le chapitre II, et caractérisé par sa forte affinité envers les cations R_4N^+ . Le deuxième composé est le cavitand $3i\text{PO}$ C11 qui possède trois groupements phosphonates, gardant ainsi deux fonctions phénols libres (en rouge sur la figure 3.1). Cette molécule conserve ainsi la capacité d'encapsuler les cations ammoniums et introduit en plus des fonctions acides phénoliques susceptibles d'activer l'époxyde. La comparaison directe des résultats catalytiques obtenus en présence des cavitands $4i\text{PO}$ C11 ou $3i\text{PO}$ C11, fait ainsi intervenir à la fois la variation des propriétés de complexation des deux molécules hôtes, mais aussi l'effet de la présence de substituants activateurs, rendant ainsi les corrélations structure-activité difficiles à appréhender en détail. Le troisième récepteur $3i\text{PO}$ C11 propargyle a été obtenu en protégeant les fonctions phénol du cavitand $3i\text{PO}$ C11 en éthers de propargyle (en orange sur la figure 3.1). Cette molécule ne comporte plus de fonctions acides mais présente une cavité de taille et de forme similaire à la cavité du cavitand

119. C. J. Whiteoak. A. Nova. Feliu. Maseras. A. W. Kleij. *ChemSusChem*. **2012**, 5, 2032.

3*i*PO C11. Les différentes réactions catalytiques envisagées permettront d'estimer l'effet des fonctions hydroxyles mais aussi de mieux appréhender le potentiel catalytique d'un tri-phosphonatocavitand par rapport à un tétraphosphonatocavitand.

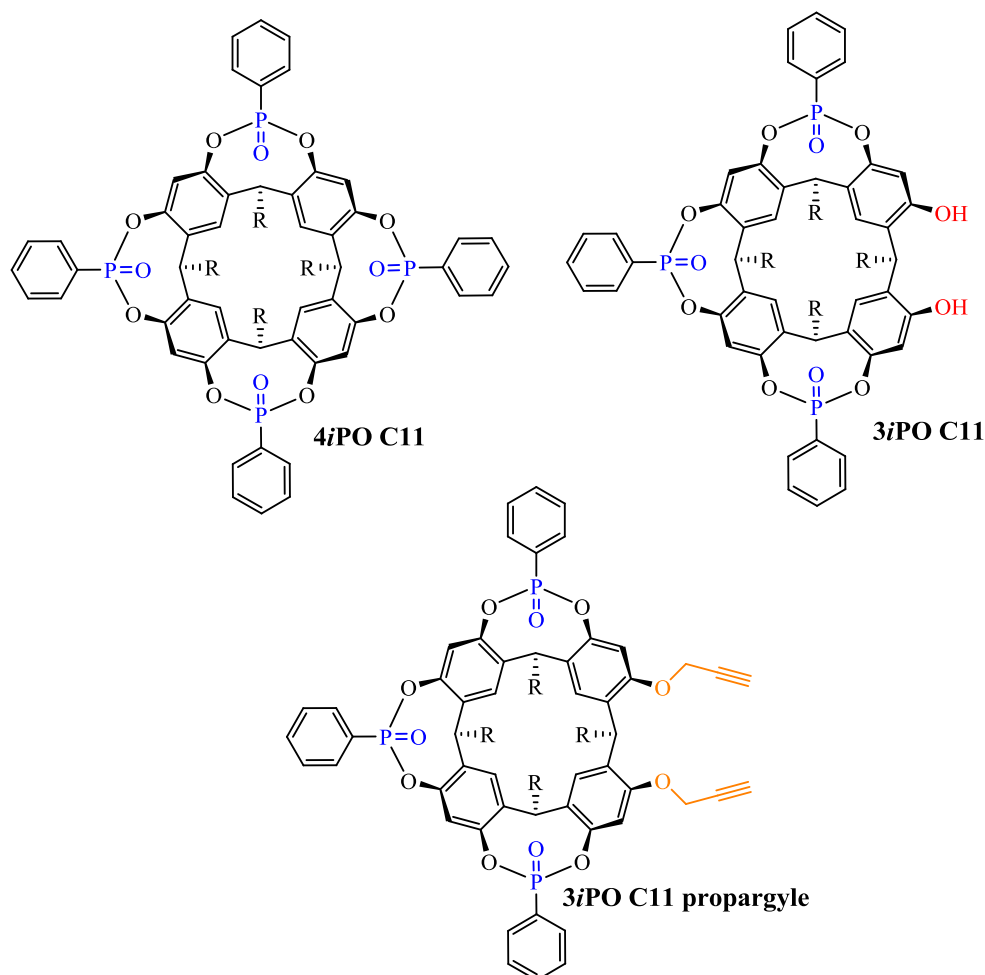


Figure 3.1 : Structures des cavitands 4*i*PO C11, 3*i*PO C11 et 3*i*PO C11 propargyle

Tous ces cavitands sont substitués par des chaînes alkyles C₁₁H₂₃. Ce choix a été imposé par des contraintes liées à la synthèse des tri-phosphonatocavitands qui n'ont pu être préparés qu'à partir du tétrarésorcinarène correspondant. Par la suite, pour simplifier la lecture, nous parlerons dans ce chapitre de cavitand 4*i*PO, 3*i*PO et 3*i*PO propargyle.

Afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux de la littérature et en particulier aux résultats de l'équipe de Kleij, nous avons adapté nos conditions de réaction qui restent néanmoins relativement douces. Les réactions sont réalisées dans la méthyle-éthyle cétone utilisée en tant que solvant, sous 10 bar de CO₂, à 80 °C, sur une durée de 18 heures et avec des charges catalytiques de 2 mol% en ammonium et en cavitand (soit un rapport invité:hôte 1:1). L'halogénure d'ammonium quaternaire

choisi est le $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ pour ses bonnes performances rapportées dans la littérature,¹²⁰ et l'époxyde étudié est le 1,2-époxyhexane. Les rendements sont toujours déterminés à partir des spectres RMN ^1H avec le 2,4-dibromomésitylène comme étalon interne. Les réactions sont menées en autoclave. Pour des raisons techniques, les profils cinétiques des réactions n'ont pas pu être mesurés.

Dans la suite de ce chapitre, les synthèses des nouveaux récepteurs moléculaires $3i\text{PO}$ et $3i\text{PO}$ propargyle ainsi que leurs caractérisations par RMN ^1H et ^{31}P seront rapportées. Les propriétés de complexation d'un triphosphonatocavitand et d'un tétraphosphonatocavitand seront comparées grâce à des études de titration suivies par RMN. Enfin, les cavitands seront engagés dans la réaction de synthèse du carbonate d'hexane à partir du 1,2-époxyhexane avec $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}$ comme catalyseur sous pression de CO_2 . Les performances catalytiques obtenues pour chaque système nous permettront d'évaluer les différents effets liés aux propriétés de complexation des cavitands de configuration $4i$ et $3i$, et à l'introduction de fonctions phénoliques.

2. Synthèse des cavitands

La synthèse du cavitand $4i\text{PO}$ a été décrite dans le chapitre II. C'est une synthèse en deux étapes avec tout d'abord la préparation du tétrarésorcinarène en C11 issu de la condensation du résorcinol avec le dodécanaldéhyde suivie de la formation du cavitand dans sa forme cône par pontage des groupements hydroxyles du tétrarésorcinarène par l'oxyde de dichlorophénylphosphine en présence de pyridine. Les cavitands $3i\text{PO}$ et $3i\text{PO}$ propargyle sont également obtenus en plusieurs étapes, la première étant la formation du tétrarésorcinarène en C11. Les étapes suivantes sont explicitées sur la figure 3.2 et décrites dans le paragraphe suivant.

120. H-Y. Ju. M-D. Manju. K-H. Kim. S-W. Park. D-W. Park. *J. Ind. Eng. Chem.* **2008**, 14, 157.

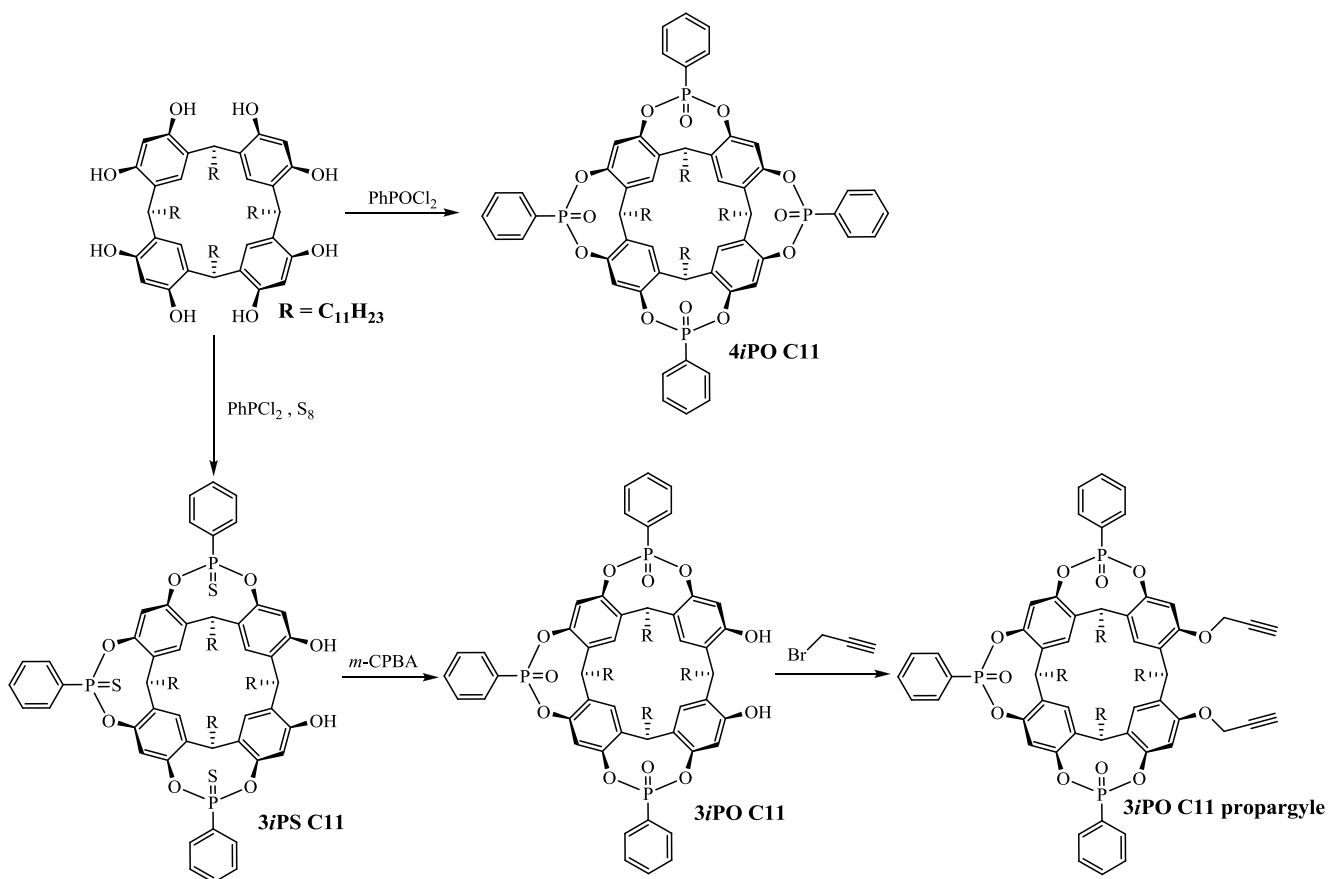


Figure 3.2 : Schéma récapitulatif pour la synthèse des cavitants 4iPO, 3iPO et 3iPO propargyle

2.1 Synthèse du triphosphonatocavitant 3iPO C11

Il existe plusieurs méthodes pour obtenir le cavitant 3iPO. La première consiste à reprendre le protocole de synthèse du dérivé 4iPO en utilisant seulement trois équivalents de dichlorophénylphosphine, en présence de pyridine (voir synthèse du cavitant 4iPO en partie expérimentale, p 245).¹²¹ Lors de cette synthèse, le cavitant tri-ponté 3iPO est formé majoritairement souvent en mélange avec les cavitants di-pontés ABiPO et ACiPO. Comme dans le cas du cavitant 4iPO, les composés di-pontés et tri-pontés sont difficilement séparés par colonne de chromatographie et les produits isolés sont obtenus en faibles quantités. Par conséquent, nous avons utilisé une seconde méthode, dite indirecte, où le cavitant tri-ponté trithiophosphonatocavitant 3iPS C11

121. B. Debussy. *Thèse Ecole Normale Supérieure de Lyon*. 2006.

(dénommé par la suite 3*i*PS) est d'abord synthétisé puis oxydé pour conduire au triphosphonatocavitand 3*i*PO attendu.

2.1.1 Synthèse du thiophosphonatocavitand 3*i*PS C11

La synthèse du composé 3*i*PS comprend deux étapes réalisées successivement sans isolation des produits intermédiaires (figure 3.3).

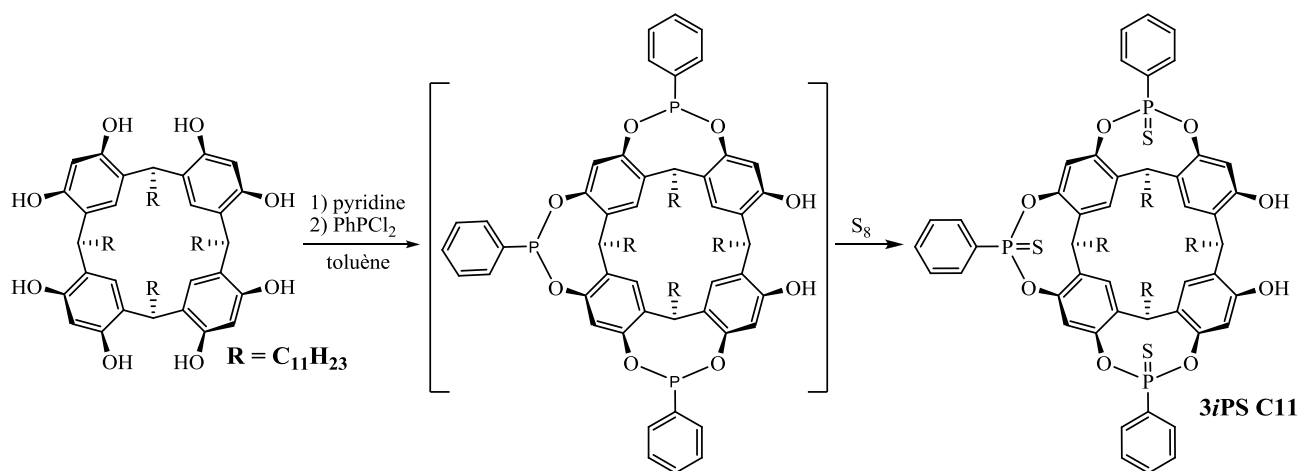


Figure 3.3 : Schéma de synthèse du trithiophosphonatocavitand 3*i*PS

La première étape consiste en l'introduction de groupements phényl-phosphonites par réaction du tétrarésorcinarene C11 avec trois équivalents de dichlorophénylphosphine, en présence de pyridine dans le toluène à 0 °C. Le cavitant obtenu est le triphosphonitocavitand comportant des atomes de phosphore tricoordinés à leur degré d'oxydation III. Après une heure de réaction, du soufre S₈ est ajouté au mélange réactionnel et la solution est chauffée au reflux. Un suivi par RMN ³¹P permet de connaître l'avancement de la réaction avec la disparition des signaux caractéristiques du triphosphonitocavitand ($\delta^{31}\text{P} = 167$ ppm) et l'apparition des signaux du trithiophosphonatocavitand attendu ($\delta^{31}\text{P} = 78-79$ ppm). Lors de cette synthèse, les cavitants di-pontés AB*i*PS et AC*i*PS sont également obtenus. Ils possèdent respectivement deux groupements thiophosphonates en position proximale (positions A et B) ou distale (positions A et C) comme illustré sur la figure 3.4.

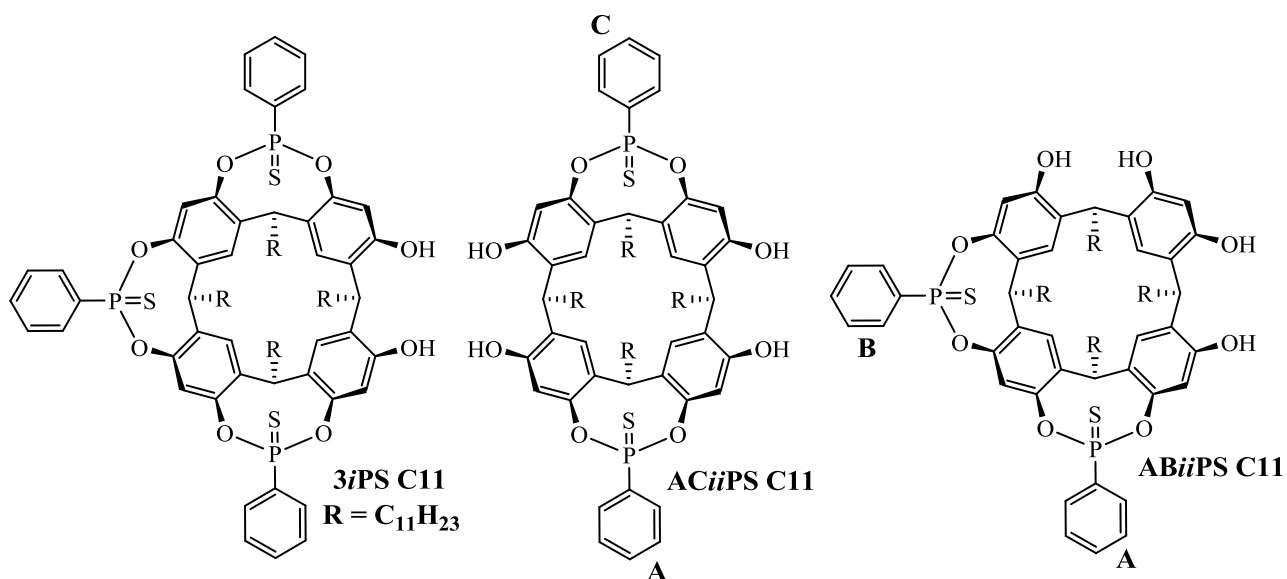


Figure 3.4 : Représentation des composés issus de la synthèse du cavitand *3iPS*

Ces cavitands thiophosphorylés sont aisément séparés par colonne de chromatographie sur silice avec un gradient d'éluant dichlorométhane / acétate d'éthyle de 98:2 à 95:5. Le composé *3iPS* est majoritaire et les rendements en produits isolés sont de 25% pour *3iPS*, 12% pour *ABiPS* et 7% pour *ACiiPS*. La synthèse et les caractérisations complètes de ces trois composés sont détaillées en partie expérimentale p 248.

2.1.2 Oxydation du thiophosphonatocavitand en *3iPO* C11

Il existe plusieurs méthodes permettant d'oxyder une fonction thiophosphoryle en une fonction phosphoryle. Chacune d'elles se distingue par l'espèce oxydante utilisée telle que l'eau oxygénée,¹²² les peracides¹²³ ou les peroxydes.¹²⁴ Ces réactions se font avec rétention de configuration et n'entraînent aucun changement au niveau de la stéréochimie des atomes de phosphore. Elles sont donc toutes exploitables pour notre étude puisque la configuration *3i* est conservée et présente des propriétés de complexation optimales. Dans le cas présent, le thiophosphonatocavitand a été oxydé par un peracide, l'acide méta-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA), dont la procédure expérimentale a été développée par A. W. Henriott en 1971 (figure 3.5).¹²² Cette méthode est très facile à exécuter et conduit à de bons rendements.

122. W. J. Stec. A. Okruszek. J. Michalski. *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 233.

123. A. W. Henriott. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3304.

124. W. N. Setzer. M. L. Brown. X. J. Yang. M. A. Thompson. K. W. Whitaker. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2812.

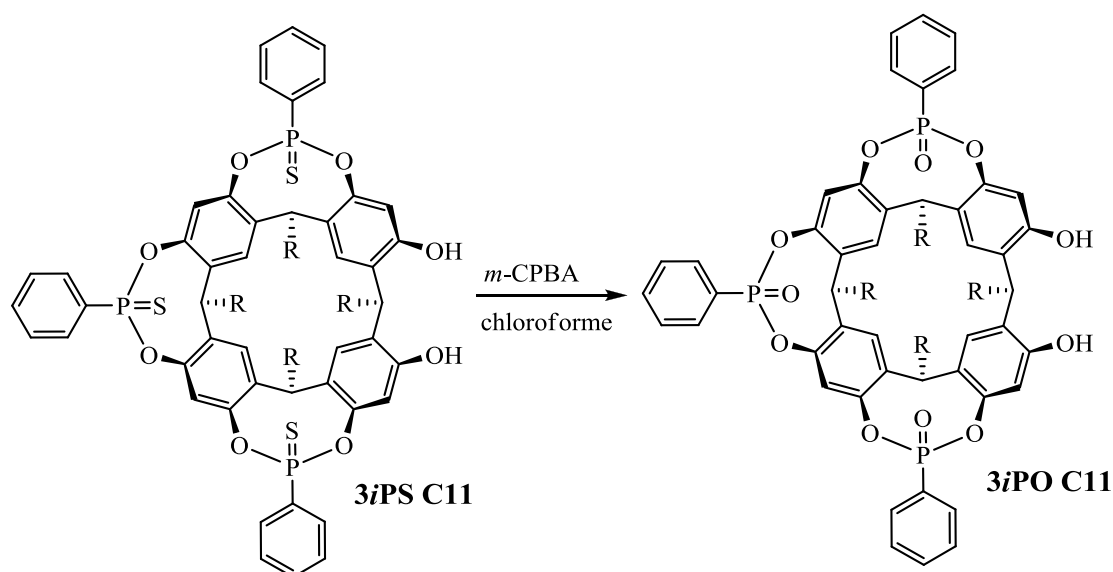


Figure 3.5 : Oxydation du thiophosphonatocavitand en 3iPO

Le peracide *m*-CPBA est ajouté en excès dans une solution de thiophosphonatocavitand dans le chloroforme puis le mélange est agité à température ambiante. A nouveau, l'évolution de la réaction est suivie par des analyses RMN ^{31}P qui permettent d'observer la disparition des signaux caractéristiques du thiophosphonatocavitand autour de 78-79 ppm et l'apparition concomitante des signaux caractéristiques des phosphonatocavitands dans la région spectrale de 8 à 11 ppm. La disparition des signaux du cavitand soufré est totale, la conversion est donc quantitative. Le cavitand 3iPO est obtenu avec un très bon rendement de 97% après purification par chromatographie sur colonne de silice puis recristallisation (solvant MeOH / CH_2Cl_2). Le rendement global de ces deux étapes de synthèse du cavitand 3iPS puis de son oxydation en cavitand 3iPO est donc de 24%. Le protocole expérimental de la synthèse du cavitand 3iPO et les caractérisations de ce composé sont détaillés en partie expérimentale p 251.

2.2 Synthèse du triphosphonatocavitand 3iPO propargyle

Le cavitand 3iPO propargyle est obtenu à partir du cavitand 3iPO. La protection des fonctions hydroxyles sous forme d'éther de propargyle ne modifie pas la cavité du récepteur. Les propriétés de complexation du cavitand 3iPO propargyle devraient donc approcher celles du cavitand 3iPO. Ainsi, comme indiqué auparavant, cette protection permettra de comparer les effets de la cavité partiellement pontée 3i avec ceux de la cavité 4i totalement pontée, tout en s'affranchissant de l'influence annexe des fonctions hydroxyles, qui pourra par ailleurs être isolée.

D'autre part, l'hétérogénéisation du système catalytique est un autre objectif de cette thèse, et la protection des fonctions hydroxyles sous forme d'éther de propargyle a été choisie afin de rendre possible l'immobilisation de ces récepteurs moléculaires sur un support à base de silice pré-fonctionnalisé avec des groupes azidopropyl. Les fonctions alcynes du cavitand *3i*PO propargyle pourront se lier aux fonctions azides de surface grâce à une réaction "click". Cette étude est développée dans le chapitre IV de ce manuscrit.

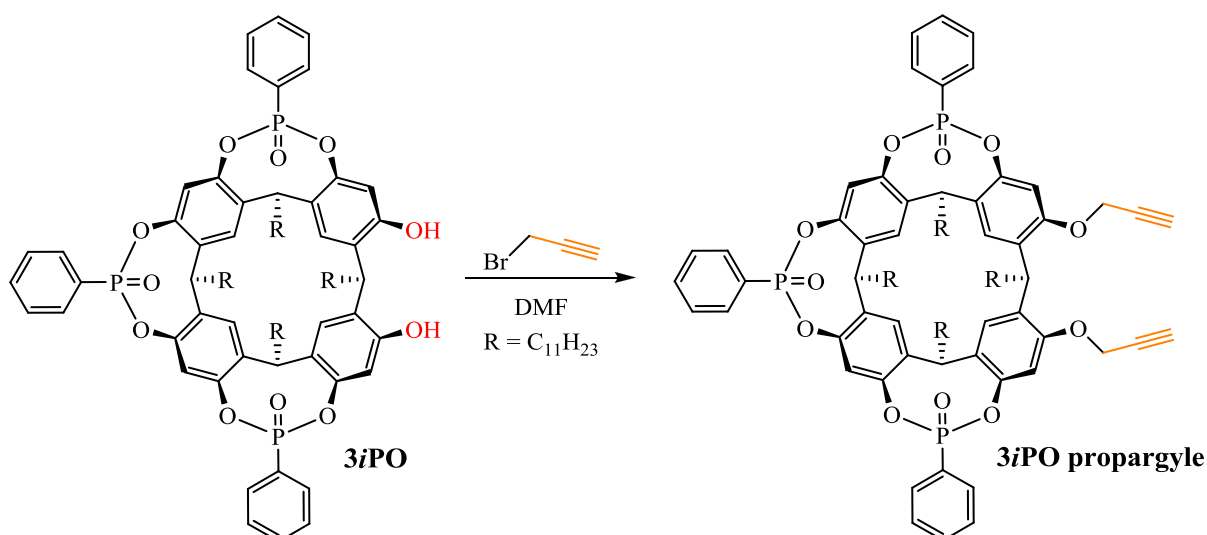


Figure 3.6 : Schéma de synthèse du cavitand *3i*PO propargyle

La protection des deux fonctions phénoliques du cavitand *3i*PO est réalisée par ajout de 2 équivalents de bromure de propargyle au triphosphonocavitand dans le diméthylformamide (DMF) et en présence de K_2CO_3 . Après 36 heures de réaction à 65 °C, le nouveau récepteur moléculaire est isolé par chromatographie sur colonne. Le cavitand *3i*PO propargyle est obtenu avec un rendement de 76% sans modification de la stéréochimie des groupements phosphorés. La synthèse et les caractérisations de ce composé sont présentées dans la partie expérimentale, p 253.

2.3 Caractérisation des cavitands

2.3.1 Etudes RMN des cavitands partiellement pontés *3i*PO et *3i*PO propargyle

Les spectroscopies RMN 1H et ^{31}P sont particulièrement bien adaptées pour caractériser les cavitands *3i*PO et *3i*PO propargyle de symétrie C_3 .

Les spectres RMN ^1H et ^{31}P des cavitands $3i\text{PO}$ et $3i\text{PO}$ propargyle sont présentés respectivement figure 3.7 et figure 3.8.

Les protons H_1 , H_2 et H_3 du cavitand $3i\text{PO}$ sont dédoublés et se présentent sous forme de pics fins bien individualisés alors que les signaux des protons des groupements phényles H_4 , H_5 et H_6 se présentent sous forme de multiplets. De même, le spectre RMN ^{31}P montre la présence de deux signaux dans le rapport 2:1 pour les trois atomes de phosphore compte tenu de la symétrie de la molécule (figure 3.7).

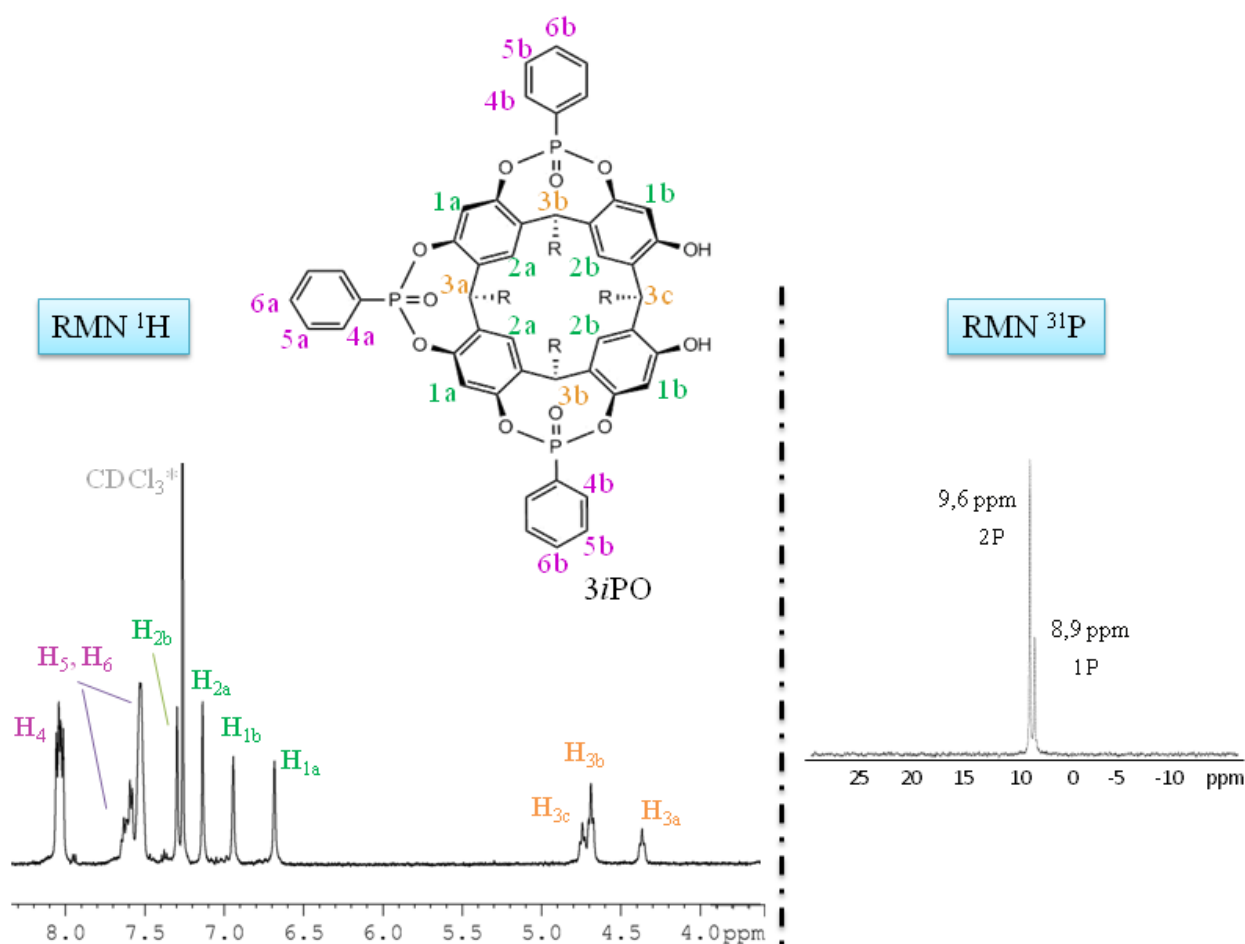


Figure 3.7 : Spectres RMN ^1H et ^{31}P du cavitand $3i\text{PO}$

Le cavitand $3i\text{PO}$ propargyle présente le même type de spectres RMN ^1H et ^{31}P que le cavitand $3i\text{PO}$ avec la présence de deux signaux RMN ^{31}P d'intensité 2:1 à 9,1 et 8,8 ppm et une signature identique au niveau des protons aromatiques. Dans la région spectrale comprise entre 4,5 et 5,5 ppm du spectre proton se trouvent les signaux caractéristiques des protons H_{3a} , H_{3b} et H_{3c} et les signaux des deux protons méthylènes diastéréotopiques H_7 des groupements propargyles (figure 3.8). Ces protons forment un système AB caractéristique ($\delta_A = 4,6$ ppm ; $\delta_B = 4,8$ ppm ; $^2J = 15,6$ Hz)

dédoublé par le couplage à longue distance avec le proton alcyne $\text{C}\equiv\text{CH}$ H_8 ($^4J = 2,4 \text{ Hz}$) qui donne un triplet à 2,5 ppm. L'intégration des signaux alcynes et méthylènes indique que les deux fonctions phénoliques ont bien été protégées.

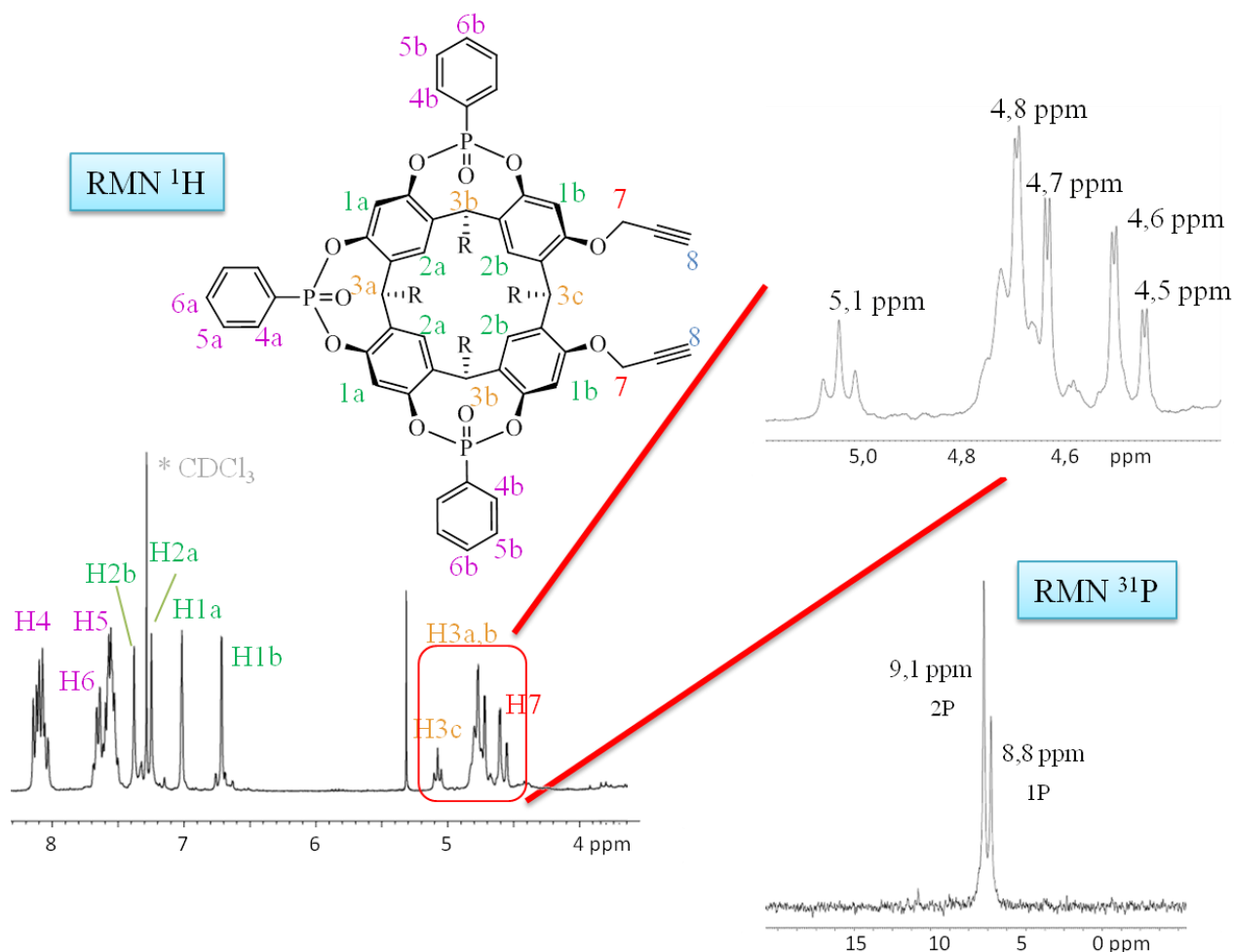


Figure 3.8 : Spectres RMN ^1H et ^{31}P du cavitant 3iPO propargyle

2.3.2 Etude de la complexation des cations ammoniums par les cavitants 3iPO et 4iPO

L'affinité des phosphonocavitants pour les cations ammoniums dépend fortement du nombre de groupements phosphonates.¹²⁵ Les tétra- et tri-phosphonocavitants auront donc des propriétés de complexation différentes vis-à-vis des cations ammoniums. Cette différence d'affinité aura également un impact sur la réactivité catalytique des systèmes étudiés. Les études présentées ici vont permettre

125. A.Irico, M. Vincenti, E. Dalcanale. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2034.

d'évaluer les capacités d'encapsulation des ions ammoniums par les cavitands de configuration 3*i* et 4*i*, et leur répercussion sur les propriétés catalytiques des assemblages ammonium@cavitand.

La détermination des constantes d'association K_a relatives aux couples $n\text{-Bu}_4\text{NCl} / 4i\text{PO}$ et $n\text{-Bu}_4\text{NCl} / 3i\text{PO}$ a été réalisée par des expériences de titration suivie par RMN ^{31}P dans le solvant $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$ 8:2. Le cavitand 3*i*PO est utilisé comme modèle pour estimer les capacités d'encapsulation des cavitands de configuration 3*i*, le cavitand 3*i*PO propargyle possédant le même nombre de groupements phosphonates et une cavité de taille et de forme similaires. La procédure générale pour la détermination de la constante d'association K_a est décrite en annexe A2, à la fin du chapitre II. La complexation entraîne un déplacement des signaux RMN ^{31}P dont les valeurs $\Delta\delta$ sont mesurées en fonction du rapport [invité] / [hôte]. Les variations des déplacements obtenues peuvent ensuite être modélisées par le logiciel HypNMR2008 pour déterminer la constante d'association K_a . Les courbes de titration obtenues pour les deux cavitands 3*i*PO et 4*i*PO ainsi que les valeurs de K_a calculées sont rapportées sur la figure 3.9.

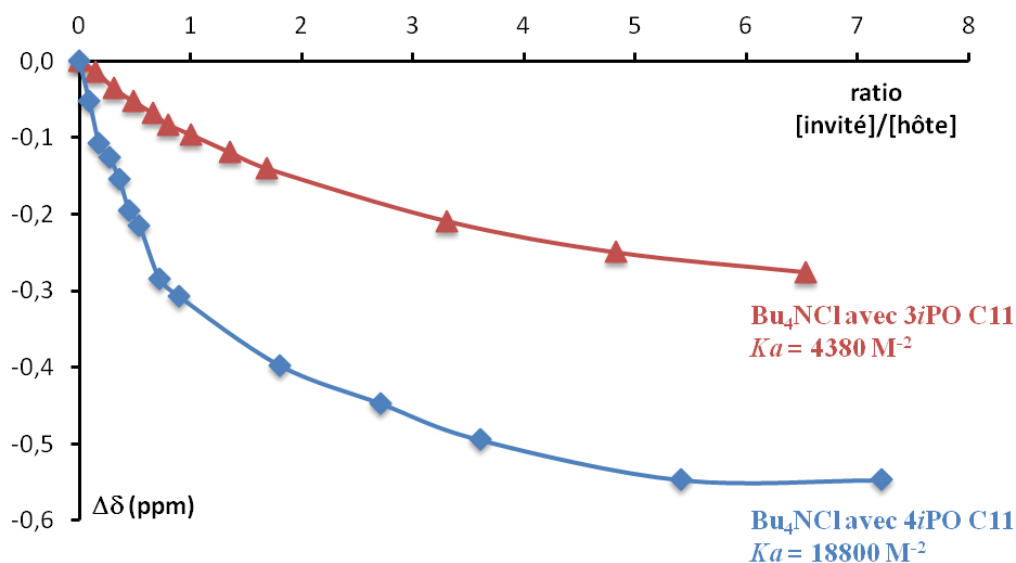


Figure 3.9 : Courbes de titration de la complexation de $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ avec le cavitand 3*i*PO (en rouge) et le cavitand 4*i*PO (en bleu)

Comme vu dans le chapitre II, les conditions expérimentales pour la détermination des constantes d'association ne sont pas les mêmes que celles des réactions catalytiques, conduisant vraisemblablement à des valeurs de constantes K_a sensiblement différentes. Cependant, les mesures effectuées ici permettent la comparaison des propriétés de complexation des cavitands 3*i*PO et 4*i*PO vis-à-vis du cation $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$. Les données expérimentales de la figure 3.9 montrent une grande différence entre les deux courbes de titration de $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ avec les cavitand 4*i*PO et 3*i*PO, qui

indique une affinité plus grande du cavitant *4i*PO pour l'ammonium considéré. La modélisation des courbes avec le logiciel HypNMR2008 donne les valeurs $Ka = 18800 \text{ M}^{-2}$ pour le tétraphosphonatocavitant et $Ka = 4380 \text{ M}^{-2}$ pour le triphosphonatocavitant. Comme mentionné ci-dessus, ce résultat est en accord avec le fait que l'affinité des cavitants vis-à-vis d'un cation ammonium dépend non seulement de l'orientation des groupements phosphonates par rapport à la cavité moléculaire mais aussi de leur nombre. Comme dans le chapitre précédent, la modélisation conduit à des complexes de stœchiométrie 1:2 *n*-Bu₄NCl / cavitant. La courbe de Job établie pour le couple *n*-Bu₄NCl / *3i*PO confirme ce résultat (figure 3.10). La procédure générale de cette analyse est décrite en annexe A3, à la fin du chapitre II.

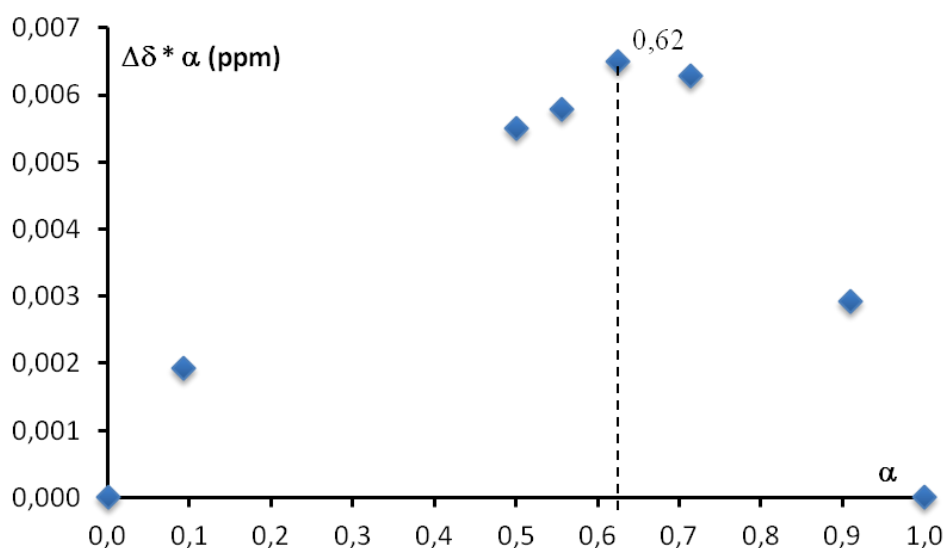


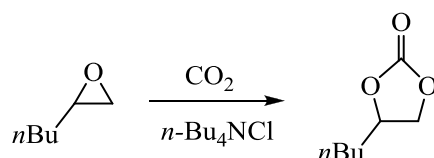
Figure 3.10 : Courbe de Job obtenue pour l'association de *n*-Bu₄NCl avec le cavitant *3i*PO

3. Effets de la structure des cavitants sur la réaction catalytique

Ce chapitre a pour objectif de mettre en évidence l'influence de la structure des cavitants sur les performances catalytiques globales des systèmes étudiés. Ainsi, nous étudierons la réaction de couplage du CO₂ avec le 1,2-époxyhexane dans la méthyle éthyle cétone comme solvant. Afin de comparer nos résultats à ceux de la littérature, nous avons défini nos conditions réactionnelles en

fonction de celles développées par l'équipe de Kleij.¹²⁶ En effet, ce groupe a montré que l'association de molécules phénoliques avec des ammoniums quaternaires conduisait à une exaltation de l'activité catalytique et que ce type de système bi-composant, purement organique, était un des plus performants, capable de travailler dans des conditions de réaction douces. Les charges catalytiques sont de 2 mol% où l'halogénure d'ammonium quaternaire et le cavitand sont introduits dans le rapport 1:1 et les réactions sont réalisées sous 10 bar de CO₂ et à 80 °C pendant 18 heures. Les réactifs sont introduits dans un réacteur en verre de 25 ml confiné dans un autoclave. Trois purges à 5 bar de CO₂ sont exécutées puis la pression de CO₂ est ajustée à 10 bar avant chauffage de l'autoclave. Les rendements sont déterminés par analyse des spectres RMN ¹H en présence du 2,4-dibromomésitylène comme étalon interne en suivant la même procédure que pour l'oxyde de styrène, présentée en annexe A1, à la fin du chapitre II.

Tableau 3.1 : Influence de la structure des cavitands sur la réaction de couplage du CO₂ et du 1,2-époxyhexane catalysée par *n*-Bu₄NCl



Entrée	Co-catalyseur	Rapport <i>n</i> -Bu ₄ NCl / co-catalyseur	Rendements (%)
1	-	-	10
2	4 <i>i</i> PO	1:1	32
3 ^a	4 <i>i</i> PO	-	0
4	3 <i>i</i> PO	1:1	53
5 ^b	3 <i>i</i> PO	1:0,1	39
6 ^a	3 <i>i</i> PO	-	0
7	pyrogallol	1:1	30
8	3 <i>i</i> PO propargyle	1:1	19

Conditions de réaction : 1,2-époxyhexane (2 mmol), *n*-Bu₄NCl (2 mol%), co-catalyseur (2 mol%), 80 °C, 10 bar de CO₂, 18 h, étalon interne : 2,4-dibromomésitylène (0,4 mmol). ^a Réactions réalisées en présence de cavitand mais sans catalyseur *n*-Bu₄NCl. ^b Cavitand 3*i*PO introduit à 0,2 mol%

Les cavitands 4*i*PO et 3*i*PO, sans catalyseur *n*-Bu₄NCl, ne présentent aucune activité (tableau 3.1, entrées 3 et 6). Sans cavitand, le chlorure de tétrabutylammonium présente une activité très modérée avec un rendement en carbonate d'hexane de 10% après 18 heures de réaction (entrée 1). L'addition d'un équivalent de cavitand 4*i*PO par rapport à *n*-Bu₄NCl provoque une nette augmentation de la réactivité avec la production de 32% de carbonate cyclique (entrée 2). Le cavitand est donc bien un récepteur moléculaire efficace et son affinité vis-à-vis du cation génère le complexe d'inclusion *n*-Bu₄N⁺@4*i*PO, diminuant les interactions cation / anion et exacerbant ainsi la nucléophilie de l'anion chlorure. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le mélange 1:1 cavitand 3*i*PO / *n*-Bu₄NCl, avec un rendement de 53% (entrée 4). Même une faible quantité de ce co-catalyseur a un fort impact sur la réactivité puisqu'un rendement de 39% a pu être obtenu avec seulement 0,1 équivalent de cavitand 3*i*PO (entrée 5), une valeur supérieure à celle obtenue avec 1 équivalent de cavitand 4*i*PO (32%).

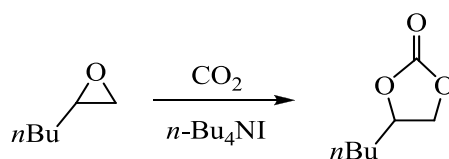
Ces résultats montrent l'importance de la présence des fonctions hydroxyles sur le cavitand 3*i*PO. Grâce à elles, le cavitand est capable d'activer l'époxyde et/ou de stabiliser les intermédiaires réactionnels via leur propriété d'acide de Brønsted en plus d'augmenter la nucléophilie de l'anion chlorure en encapsulant son contre-ion *n*-Bu₄N⁺. Le pyrogallol (1,2,3-trihydroxybenzène) est le composé phénolique utilisé par l'équipe de Kleij qui a présenté les meilleurs résultats catalytiques en tant que co-catalyseur organique dans des conditions de réaction relativement douces.¹²⁷ Dans nos conditions d'expérience, le pyrogallol montre une réactivité similaire à celle obtenue avec le cavitand 4*i*PO avec un rendement de 30% (entrée 7), mais qui reste loin des performances observées avec le cavitand 3*i*PO. Le cavitand 3*i*PO propargyle conduit à une moins bonne réactivité que le cavitand 4*i*PO, avec un rendement modéré de 19% (entrée 8). Ce résultat est cohérent avec les constantes de complexation évaluées dans la partie précédente et montre qu'une moins bonne affinité du cavitand vis-à-vis du cation entraîne des performances catalytiques plus faibles. Cependant, l'excellente réactivité observée avec le cavitand 3*i*PO présentant pourtant une moins bonne affinité pour le cation ammonium que le cavitand 4*i*PO, est donc le résultat de la combinaison de deux effets activateurs cumulés que sont l'association *n*-Bu₄NCl@3*i*PO et la présence des fonctions phénols.

Dans le chapitre II, il a été montré que l'iodure de tétraméthylammonium *n*-Bu₄NI présentait de meilleurs résultats que le composé chloré *n*-Bu₄NCl grâce à la plus grande nucléophilie de l'anion iodure combinée à ses propriétés de bon groupe partant. L'iodure de tétrabutylammonium *n*-Bu₄NI a donc été testé avec le cavitand 3*i*PO. Les résultats sont rapportés dans le tableau 3.2. L'iodure de

127. C. J. Whiteoak. A. Nova. F. Maseras. A. W. Kleij. *ChemSusChem*. **2012**, 5, 2032.

tétrabutylammonium utilisé sans cavitand (entrée 9) montre une réactivité similaire à celle du chlorure de tétrabutylammonium (entrée 1) avec un rendement de 8%. Lorsque *n*-Bu₄NI est associé au cavitand 3*i*PO dans un rapport 1:1, la réactivité du système est exacerbée conduisant à des rendements quantitatifs après 18 h de réaction (entrée 10).

Tableau 3.2 : Influence de l'addition du cavitand 3*i*PO sur la réaction de couplage du CO₂ et du 1,2-époxyhexane catalysée par *n*-Bu₄NI



Entrée	Cavitand	Rendement (%)
9	-	8
10	3 <i>i</i> PO	100

Conditions de réaction : 1,2-époxyhexane (2 mmol), *n*-Bu₄NI (2 mol%), cavitand (2 mol%), 80 °C, 10 bar de CO₂, 18 h, étalon interne : 2,4-dibromomésitylène (0,4 mmol).

Afin d'établir un profil cinétique de ce système catalytique, la réaction a été reproduite sur des temps de 3 heures et de 6 heures (figure 3.11). Après seulement 3 heures de réaction, le système catalytique atteint déjà un rendement de 72 % en carbonate d'hexane. Le cavitand 3*i*PO présente donc un potentiel remarquable pour promouvoir l'activité globale du système avec, lorsqu'il est associé à l'halogénure d'ammonium approprié, une conversion totale de l'époxyde en carbonate cyclique.

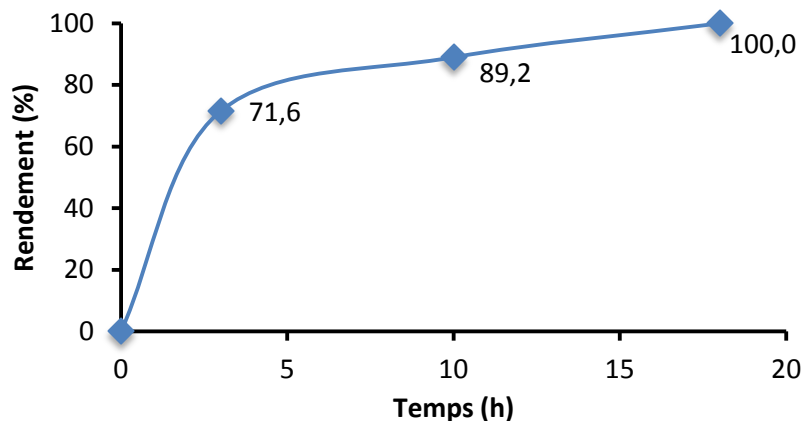


Figure 3.11 : Profil cinétique de *n*-Bu₄NI combiné avec le cavitand 3*i*PO

4. Conclusion

Dans ce chapitre, l'influence de la structure des cavitands sur les performances catalytiques du système a été étudiée. Pour cela, le cavitand 4*i*PO (4*i*PO C11) possédant une cavité comportant quatre groupements phosphonates et les cavitands 3*i*PO (3*i*PO C11) et 3*i*PO propargyle (3*i*PO C11 propargyle) dont la cavité comprend seulement trois groupements phosphonates, ont été considérés. Le cavitand 3*i*PO présente en plus deux fonctions hydroxyles susceptibles d'activer l'époxyde et/ou de stabiliser des intermédiaires réactionnels grâce à ses propriétés d'acide de Brönsted. La comparaison de ces différents systèmes nous a permis d'étudier non seulement les effets de variation des propriétés de complexation des cavitands sur la réactivité catalytique mais aussi le rôle activateur des fonctions phénoliques au sein de leur structure.

L'étude des propriétés de complexation des cavitands a montré que le tétraphosphonatocavitand 4*i*PO présente une meilleure affinité envers le cation $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ que le triphosphonatocavitand 3*i*PO, ce qui n'est pas surprenant compte tenu de son nombre plus élevé de groupements phosphonates.

Les cavitands ont ensuite été engagés dans la réaction de couplage du CO_2 avec le 1,2-époxyhexane catalysée par $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ sous une pression de 10 bar de CO_2 , à 80 °C, avec une charge catalytique de 2 mol% et pendant 18 h. L'importance de l'affinité du cavitand vis-à-vis du cation ammonium a été démontrée par la réactivité catalytique du système plus faible en présence du cavitand 3*i*PO propargyle qu'en présence du cavitand 4*i*PO. Les fonctions hydroxyles du cavitand 3*i*PO ont montré une très forte influence sur les performances catalytiques avec un rendement supérieur au rendement obtenu avec le cavitand 4*i*PO malgré sa moins bonne affinité pour le cation $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$. Ainsi, nous avons pu développer un co-catalyseur capable d'exercer une double activation sur le nucléophile et sur l'époxyde. De plus, la proximité des sites d'activation au sein de la même structure (cavité moléculaire du cavitand et fonctions hydroxyles) met en avant l'action coopérative de ces deux modes d'activation sur la réactivité globale du système. Ce co-catalyseur présente un très fort potentiel et conduit même à des rendements quantitatifs en association avec l'iodure d'ammonium $n\text{-Bu}_4\text{NI}$.

Dans la suite de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'hétérogénéisation des systèmes catalytiques sur des supports solides en considérant deux approches différentes. Ainsi, des matériaux hybrides organique-inorganiques ont été préparés en greffant sur une silice poreuse mésostructurée de type SBA-15 soit un chlorure de tétraalkylammonium soit le cavitand lui-même. Les synthèses et

caractérisations des matériaux obtenus ainsi que leurs propriétés catalytiques seront développées dans le chapitre suivant.

Chapitre IV :
Catalyse supportée avec des systèmes
hôte - invité

Sommaire

1. <u>Introduction</u>	134
2. <u>Exemples bibliographiques de matériaux hybrides pour la synthèse de carbonates cycliques</u>	135
3. <u>Cas 1 : chlorures de tétraalkylammonium greffés sur silice</u>	140
3.1 <u>Synthèse des silices natives SBA-15 et SBA-15 ULP</u>	140
3.2 <u>Synthèse des matériaux hybrides organique-inorganiques</u>	142
3.2.1 <u>Méthodes de fonctionnalisation des silices</u>	142
• Le greffage post-synthèse.....	142
• La co-condensation ou synthèse "one-pot" (synthèse directe).....	143
• La préparation d'organosilice mésoporeuse périodique.....	144
3.2.2 <u>Greffage du chlorure de 3-(triméthoxysilyl)propyl-N,N,N-triméthylammonium</u>	145
3.3 <u>Caractérisation des silices natives SBA-15, SBA-15 ULP et SiO₂</u>	146
3.4 <u>Caractérisation des matériaux hybrides organique-inorganiques</u>	152
3.4.1 <u>Etude des propriétés texturales et structurales (DRX et BET)</u>	153
3.4.2 <u>Détermination quantitative (analyse élémentaire et ATG)</u>	156
3.4.3 <u>Intégrité des greffons (spectroscopies RMN CP-MAS solide ¹³C, ²⁹Si et infrarouge)</u>	161
3.5 <u>Etudes catalytiques</u>	165
3.5.1 <u>Procédure générale des tests catalytiques</u>	165
3.5.2 <u>Résultats catalytiques</u>	166
3.5.3 <u>Conclusion</u>	172
4. <u>Cas 2 : cavitand immobilisé sur silice</u>	173
4.1 <u>Synthèse des matériaux hybrides organique-inorganiques</u>	173

4.1.1 Synthèse de l'azoture organique moléculaire.....	173
4.1.2 Greffage de l'azoture organique sur SBA-15 ULP.....	174
4.1.3 Immobilisation du cavitand 3iPO C11 propargyle par réaction click.....	175
4.2 <u>Caractérisation des matériaux hybrides</u>	175
4.2.1 Etude des propriétés texturales et structurales (DRX et BET).....	175
4.2.2 Détermination quantitative (analyse élémentaire et ATG).....	178
4.2.3 Intégrité des greffons (spectroscopies RMN CP-MAS solide ¹³ C, ²⁹ Si et infrarouge)...	180
4.3 <u>Etudes catalytiques</u>	185
4.3.1 Procédure générale des tests catalytiques.....	186
4.3.2 Résultats catalytiques.....	186
4.3.3 Conclusion.....	188
5. <u>Conclusion</u>	189

Liste des figures

- Figure 4.1** : Structure des liquides ioniques fonctionnalisés avec des diols non supportés (à gauche et au milieu) et supporté sur résine PS (à droite)
- Figure 4.2** : Schéma de synthèse du catalyseur supporté
- Figure 4.3** : Catalyseur de l'équipe de Baba présentant les meilleurs résultats
- Figure 4.4** : Mécanisme réactionnel proposé par le groupe de Baba
- Figure 4.5** : Catalyseurs de type bromure de phosphonium immobilisés sur supports solides
- Figure 4.6** : Schéma de formation d'une silice mésoporeuse de type SBA-15
- Figure 4.7** : Schéma de synthèse de la silice mésoporeuse SBA-15
- Figure 4.8** : Schéma de post greffage proposé par l'équipe de Fröba
- Figure 4.9** : Schéma de synthèse "one-pot" proposé par l'équipe de Fröba
- Figure 4.10** : Schéma de synthèse de silice mésoporeuse périodique proposé par l'équipe de Fröba
- Figure 4.11** : Schéma de fonctionnalisation des silices mésoporeuses par la méthode post-synthèse
- Figure 4.12** : Illustration de la fonctionnalisation des silices avec les groupements chlorures de triméthylpropylammonium
- Figure 4.13** : Comparaison des diffractogrammes des silices SBA-15 et SBA-15 ULP
- Figure 4.14** : Isothermes d'adsorption – désorption de l'azote pour les silices SBA-15 et SBA-15 ULP
- Figure 4.15** : Courbes de distribution de taille des pores des silices SBA-15 et SBA-15 ULP
- Figure 4.16** : Isotherme d'adsorption et de désorption de l'azote de la silice SiO₂
- Figure 4.17** : Analyses thermogravimétriques des silices SBA-15 et SBA-15 ULP
- Figure 4.18** : Spectres infrarouges de la silice SBA-15 avant et après calcination
- Figure 4.19** : Diffractogrammes de la silice SBA-15 native et des matériaux hybrides [N⁺]/SBA-15
- Figure 4.20** : Isothermes d'adsorption – désorption de l'azote de la silice SBA-15 native et des matériaux hybrides [N⁺]/SBA-15
- Figure 4.21** : Courbes de distribution de taille des pores de la silice SBA-15 native et des matériaux hybrides [N⁺]/SBA-15
- Figure 4.22** : Analyses thermogravimétriques de la silice SBA-15 native et des matériaux hybrides [N⁺]/SBA-15
- Figure 4.23** : Superposition du spectre RMN ¹³C liquide du chlorure de 3-(triméthoxysilyl)propyl-N,N,N-triméthylammonium avec les spectres RMN CP-MAS ¹³C des matériaux hybrides [N⁺]/SBA-15

Figure 4.24 : Superposition des spectres RMN CP-MAS ^{29}Si de la silice SBA-15 native et des matériaux hybrides $[\text{N}^+]/\text{SBA-15}$

Figure 4.25 : Spectres infrarouges de la silice SBA-15 native et des matériaux hybrides $[\text{N}^+]/\text{SBA-15}$

Figure 4.26 : Modélisation moléculaire de deux surfaces de matériaux hybrides à base de silice et contenant des groupements triméthylpropylammonium à faible et à moyenne densité de site

Figure 4.27 : Modélisation moléculaire du positionnement de cavitands 4iPO C3 au dessus d'une surface de silice fonctionnalisée avec des groupements triméthylpropylammonium, vue de profil (au milieu) et vue de dessus (à gauche et à droite)

Figure 4.28 : Schéma des étapes de synthèse du matériau hybride 3iPOprop/SBA-15 ULP

Figure 4.29 : Schéma de synthèse du 3-azidopropyltriéthoxysilane $[\text{N}_3]$

Figure 4.30 : Diffractogrammes de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux hybrides $[\text{N}_3]/\text{SBA-15 ULP}$ et 3iPOprop/SBA-15 ULP

Figure 4.31 : Isothermes d'adsorption – désorption de l'azote de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux hybrides $[\text{N}_3]/\text{SBA-15 ULP}$ et 3iPOprop/SBA-15 ULP

Figure 4.32 : Courbes de distribution de taille de pores de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux hybrides $[\text{N}_3]/\text{SBA-15 ULP}$ et 3iPOprop/SBA-15 ULP

Figure 4.33 : Superposition du spectre RMN ^{13}C liquide du précurseur azidopropyl silylé (en noir) avec le spectre RMN CP-MAS ^{13}C du matériau hybride $[\text{N}_3]/\text{SBA-15 ULP}$ (en orange)

Figure 4.34 : Superposition du spectre RMN ^{13}C liquide du précurseur azidopropyl silylé (en noir) et du cavitand 3iPO C11 propargyle (en marron) avec le spectre RMN CP-MAS ^{13}C solide du matériau hybride 3iPOprop/SBA-15 ULP (en bleu clair)

Figure 4.35 : Superposition des spectres RMN ^{31}P liquide du cavitand 3iPO C11 propargyle (en marron) et CP-MAS du matériau hybride 3iPOprop/SBA-15 ULP (en bleu clair)

Figure 4.36 : Superposition des spectres RMN CP-MAS ^{29}Si solide des silices SBA-15 ULP et des matériaux hybrides $[\text{N}_3]/\text{SBA-15 ULP}$ et 3iPOprop/SBA-15 ULP

Figure 4.37 : Modélisation moléculaire de l'agencement du cavitand 3iPO propargyle dans le matériau hybride 3iPOprop/SBA-15 ULP

Liste des tableaux

Tableau 4.1 : Propriétés physiques et texturales des silices natives

Tableau 4.2 : Propriétés physiques et texturales des silices natives et des matériaux hybrides

Tableau 4.3 : Concentrations en N, C et Cl des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$, $[N^+]/SBA-15$ ULP et $[N^+]/SiO_2$ et rapports C/N et Cl/N

Tableau 4.4 : Densités de sites des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$, $[N^+]/SBA-15$ ULP et $[N^+]/SiO_2$

Tableau 4.5 : Comparaison des taux de greffage calculés d'après les mesures d'analyse élémentaire ou ATG des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$, $[N^+]/SBA-15$ ULP et $[N^+]/SiO_2$

Tableau 4.6 : Essais catalytiques préliminaires en condition homogène sur la réaction de couplage du CO_2 avec l'oxyde de styrène

Tableau 4.7 : Réactivité des matériaux hybrides et influence de leurs propriétés sur la réaction de couplage du CO_2 avec l'oxyde de styrène

Tableau 4.8 : Influence du cavitand 4*i*PO C3 sur la réaction de couplage du CO_2 avec l'oxyde de styrène

Tableau 4.9 : Propriétés physiques et texturales de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux hybrides $[N_3]/SBA-15$ ULP et 3*i*POprop/SBA-15 ULP

Tableau 4.10 : Concentrations en N, C et P des matériaux hybrides $[N_3]/SBA-15$ ULP et 3*i*POprop/SBA-15 ULP

Tableau 4.11 : Concentrations en groupement $[N_3]$ et $[3iPOprop]$ des matériaux hybrides $[N_3]/SBA-15$ ULP et 3*i*POprop/SBA-15 ULP

Tableau 4.12 : Comparaison des taux de greffage calculés d'après les mesures d'analyse élémentaire ou ATG des matériaux hybrides $[N_3]/SBA-15$ ULP et 3*i*POprop/SBA-15 ULP

Tableau 4.13 : Influence de différents co-catalyseurs sur la réaction de couplage du CO_2 avec l'oxyde de styrène catalysée par *n*-Bu₄NI en conditions homogène ou hétérogène

1. Introduction

La synthèse de carbonates cycliques à partir du CO₂ et des époxydes représente un domaine de recherche très actif et de nombreux efforts ont été dernièrement consacrés au développement de systèmes catalytiques efficaces qu'ils soient homogènes ou hétérogènes. Les catalyseurs homogènes sont idéaux pour la chimie fine car ils conduisent généralement à des activités et sélectivités élevées. Cependant, il peut être difficile de les séparer du mélange post-réactionnel et la purification des produits de synthèse peut vite devenir très énergivore ou générer de grande quantité de déchets. Les catalyseurs hétérogènes, quant à eux, sont plus faciles à séparer, parfois par simple filtration offrant ainsi l'opportunité de les récupérer aisément et de les recycler. De plus, les catalyseurs hétérogènes sont souvent plus adaptés à une exploitation dans le domaine industriel, notamment dans des procédés en flux continu. Une approche prometteuse pour combiner ces différents avantages en un seul catalyseur est l'immobilisation directe d'un catalyseur moléculaire sur un support insoluble de nature organique ou inorganique. Pour cela, plusieurs méthodes existent telles que l'adsorption, l'échange d'ions ou l'encapsulation, différant les unes des autres par la nature des interactions mises en jeu. Ces procédures variées permettent l'obtention d'une large variété de matériaux hybrides comportant des propriétés de catalyse.^{128,129,130,131}

Dans ce nouveau chapitre, nous allons donc nous intéresser à l'immobilisation de nos systèmes catalytiques sur des supports à base de silice. Les silices poreuses, mésostructurées de type SBA-15 et SBA-15 ULP *Ultra Large Pores* ont été choisies pour leur très grande surface spécifique (jusqu'à 1000 m².g⁻¹) pouvant avoir un effet bénéfique sur la réactivité du système et pour leur taille de pores modulable (2 à 100 nm de diamètre). La silice SBA-15 ULP est une silice à larges pores, idéale pour être utilisée avec les cavitands, récepteurs moléculaires de grande taille (cavité d'environ 2 nm de diamètre). La silice Degussa est une silice de flamme amorphe ; elle possède une surface plane et a été choisie comme référence. Pour plus de simplicité, elle pourra être notée SiO₂. La silice Degussa est commercialisée et l'échantillon que nous avons utilisé provenait du fournisseur Acros.

Dans notre projet, nous avons voulu distinguer deux cas de figure dans la mise en œuvre des systèmes catalytiques : un premier cas où le sel d'ammonium quaternaire est immobilisé sur la silice et le cavitand introduit en milieu homogène et un second cas où l'aménagement des molécules sera

128. C. E. Song, S-G. Lee. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3495.

129. A. P. Wight, M. E. Davis. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3589.

130. D. E. De Vos, M. Dams, B. F. Sels, P. A. Jacobs. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3615.

131. M. Heitbaum, F. Glorius, I. Escher. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4732.

inversé avec cette fois-ci fixation du cavitand sur silice et introduction du sel d'ammonium quaternaire solubilisé.

La structure et les caractéristiques texturales des matériaux hybrides synthétisés ont été analysées par des méthodes de caractérisation propres aux matériaux mésoporeux telles que la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la mesure des isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) et l'intégrité des espèces moléculaires immobilisées a été confirmée par analyse élémentaire (AE), spectroscopie infrarouge (IR) et par RMN solide ^{13}C , ^{31}P et ^{29}Si .

Nous commencerons ce chapitre par une introduction bibliographique sur les différents catalyseurs hétérogènes développés pour la synthèse de carbonates cycliques. Les synthèses et caractérisations des matériaux hybrides conçus dans le premier cas de figure seront ensuite décrites et leur activité catalytique sera évaluée dans la réaction de couplage du CO_2 avec l'oxyde de styrène. Enfin, le second cas sera présenté selon la même suite logique et nous conclurons quant à la validité de ces nouveaux systèmes hétérogène-homogènes.

2. Exemples bibliographiques de matériaux hybrides pour la synthèse de carbonates cycliques

Comme nous l'avons mentionné en introduction, la catalyse hétérogène présente de nombreux avantages tels que la stabilisation d'un catalyseur via son immobilisation sur un support, la facilité de récupération du catalyseur qui pourra être recyclé ou encore la possibilité d'adapter le système à un procédé en flux continu. De précédentes études ont déjà porté sur le développement de catalyseurs hétérogènes, pour la réaction qui nous intéresse, parmi lesquels nous pouvons citer : les oxydes métalliques,¹³² les résines échangeuses d'ions¹³³ et tous types de catalyseurs homogènes supportés sur silice¹³⁴ ou polymères¹³⁵ ... Les chercheurs spécialisés en catalyse homogène se sont tournés vers les matériaux hybrides qui sont le résultat de la fixation d'un catalyseur moléculaire sur un support

132. K. Yamaguchi. K. Ebitani. T. Yoshida. H. Yoshida. K. Kaneda. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4526.

133. Y. Du. F. Cai. D-L. Kong. L-N. He. *Green Chem.* **2005**, 7, 518.

134. M. North. P. Villuendas. *ChemCatChem.* **2012**, 4, 789.

135. R. A. Watile. K. M. Deshmukh. K. P. Dhake. B. M. Bhanage. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 1051.

solide, combinant les hautes performances de la catalyse homogène aux avantages de la catalyse hétérogène. Voici quelques exemples de matériaux hybrides conçus pour la synthèse de carbonates cycliques à partir du CO₂ et des époxydes.

En 2012, Bhanage et son équipe mettent au point un système catalytique à base de liquide ionique immobilisé sur un polymère.¹³⁶ Le liquide ionique imidazolium est conçu avec deux fonctions hydroxyles supplémentaires afin d'accroître la réactivité globale du système par l'activation de l'époxyde (liaisons hydrogènes). Il est ensuite lié chimiquement par des liaisons covalentes à une résine polystyrène commerciale (figure 4.1).

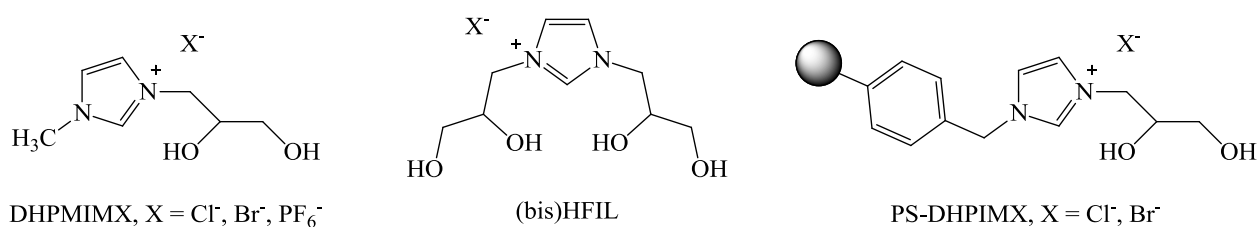


Figure 4.1 : Structure des liquides ioniques fonctionnalisés avec des diols non supportés (à gauche et au milieu) et supporté sur résine PS (à droite)

Le liquide ionique supporté est comparé à deux liquides ioniques utilisés en conditions homogènes comportant également des fonctions hydroxyles. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le liquide ionique DHPMIMBr (figure 4.1, à gauche) avec un rendement de 99% en carbonate de propylène obtenu en seulement 30 minutes, à 125 °C, sous 2 bar de CO₂ et avec une charge catalytique de 1,2 mol%. Les deux fonctions hydroxyles du (bis)HFIL (figure 4.1 au milieu) ne conduisent pas à une amélioration de la réactivité. Le PS-DHPIMBr présente presque la même réactivité que son analogue homogène (97% de rendement dans les mêmes conditions) et a pu être recyclé jusqu'à 5 fois sans perte d'activité.

En 2009, North *et coll.* immobilisent un de leur complexe bimétallique à base d'aluminium sur des supports à base de silice.¹³⁷ Ils testent trois silices distinctes : une silice amorphe, une silice mésoporeuse (MCM-41) et une silice alumine. De plus, les groupements amines sont quaternarisés par traitement avec un excès de bromure de benzyle (figure 4.2). Le catalyseur résultant est donc

136. R. A. Watile. K. M. Deshmukh. K. P. Dhake. B. M. Bhanage. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 1051.

137. M. North. P. Villuendas. C. Young. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 11454.

mono-composant, il comporte les espèces nucléophiles ainsi que l'acide de Lewis activateur sur la même molécule, elle-même supportée sur silice. Aucun additif ou co-catalyseur n'est nécessaire pour la réaction de synthèse de carbonates cycliques.

C'est avec la silice amorphe qu'ils obtiennent les meilleurs résultats avec 86% de conversion d'oxyde de styrène en carbonate cyclique correspondant en 24 h, à 25 °C et sous pression atmosphérique de CO₂ en conditions sans solvant.

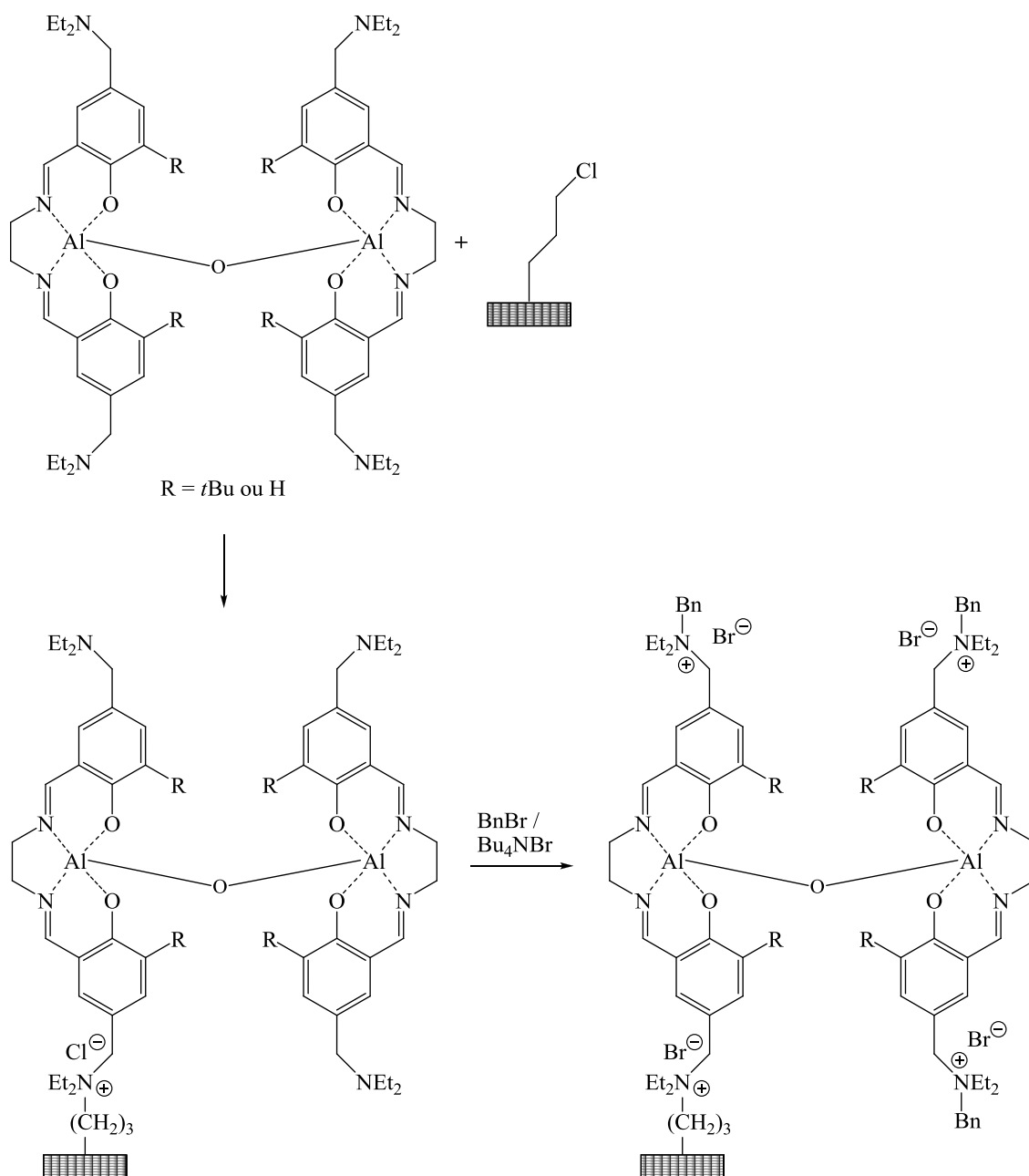


Figure 4.2 : Schéma de synthèse du catalyseur supporté¹³⁷

En 2009 également, l'équipe de Baba développe des catalyseurs à base d'aminopyridinium supportés sur silice.¹³⁸ Ces catalyseurs hétérogènes sont comparés à leurs homologues moléculaires et montrent une meilleure réactivité. Le groupe obtient jusqu'à 89% de rendement isolé en carbonate de styrène en 20 heures, à 100 °C, sous pression atmosphérique et avec une charge catalytique de 0,86 mol%. Le catalyseur utilisé pour cette réaction est représenté sur la figure 4.3.

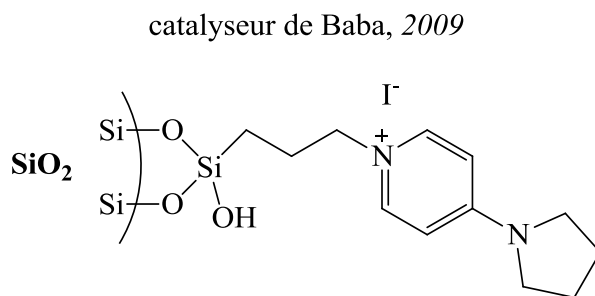


Figure 4.3 : Catalyseur de l'équipe de Baba présentant les meilleurs résultats¹³⁸

Le groupe explique l'augmentation de réactivité observée avec les catalyseurs hétérogènes par la présence de groupements silanols sur la surface de la silice. D'après eux, ces groupements Si-OH se comportent comme des acides faibles capables de générer les liaisons hydrogènes pour activer les époxydes et/ou stabiliser les intermédiaires réactionnels. A la suite de l'activation de l'époxyde, les groupements pyridiniums fournissent le nucléophile nécessaire pour initier la réaction. Les auteurs décrivent ainsi leur matériau comme une surface catalytique bifonctionnelle acide-base présentant un site acide et un site basique.

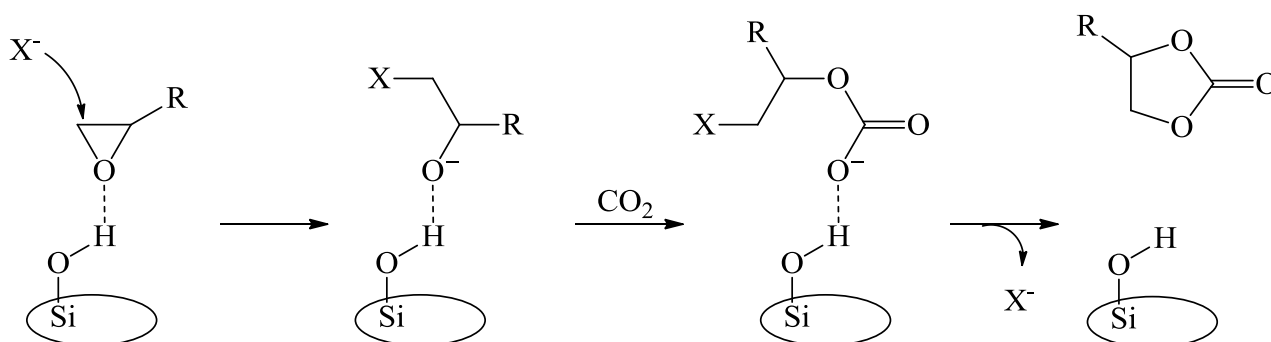


Figure 4.4 : Mécanisme réactionnel proposé par le groupe de Baba¹³⁸

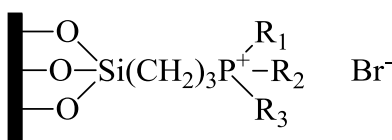
Les silices mésoporeuses possèdent une haute densité de groupements silanols sur leur surface. Ces nombreux groupements permettent une fonctionnalisation plus facile mais nous espérons

138. K. Motokura. S. Itagaki. Y. Iwasawa. A. Miyaji. T. Baba. *Green Chem.* **2009**, 11, 1876.

également qu'ils permettront d'exacerber la réactivité observée pour la synthèse de carbonates cycliques.

Nous nous intéressons en particulier à l'immobilisation d'halogénures d'ammonium quaternaires sur des supports de type silice.

En 2008, Sakai *et coll.* ont présenté des exemples de catalyseurs hétérogènes composés de phosphoniums quaternaires de type bromure de 3-(triéthoxysilyl)propyltrialkylphosphonium supportés sur divers matériaux solides (figure 4.5).¹³⁹ Les matériaux hybrides obtenus ont été testés dans la réaction de couplage du CO₂ avec le 1,2-époxyhexane avec 1 mol% de charge catalytique sous 10 bar de CO₂, à 90 °C et pendant 6 heures.



1: Silice A	a: R ₁ = R ₂ = R ₃ = Ph
2: Silice B	b: R ₁ = R ₂ = R ₃ = <i>p</i> -Me-C ₆ H ₄
3: Toyonite	c: R ₁ = R ₂ = R ₃ = <i>p</i> -F-C ₆ H ₄
4: Alumine	d: R ₁ = R ₂ = Ph, R ₃ = <i>n</i> -Bu

Figure 4.5 : Catalyseurs de type bromure de phosphonium immobilisés sur supports solides¹³⁹

Les résultats ont montré que les bromures de phosphonium immobilisés sur silices mésoporeuses A et B présentaient de meilleures conversions que leurs homologues supportés sur Toyonite ou alumine avec des conversions supérieures à 99% pour les matériaux **1a** et **2a** contre 90% et 52% pour respectivement les matériaux **3a** et **4a**. Les mêmes tendances sont observées avec les variations des substituants sur le cation phosphonium. Les chercheurs ont ainsi remarqué que la partie inorganique du matériau hybride, soit la silice, pouvait participer à la réactivité globale du système. En 2009, l'équipe de Baba définit cette participation par la capacité des groupements silanols présents à la surface de la silice à activer l'époxyde via des liaisons hydrogènes.¹⁴⁰

139. T. Sakai. Y. Tsutsumi. T. Ema. *Green Chem.* **2008**, 10, 337.

140. K. Motokura. S. Itagaki. Y. Iwasawa. A. Miyaji. T. Baba. *Green Chem.* **2009**, 11, 1876.

3. Cas 1 : chlorures de tétraalkylammonium greffés sur silice

3.1 Synthèse des silices natives SBA-15 et SBA-15 ULP

Les matériaux qui présentent une structure poreuse ordonnée sont classés en fonction de leur taille de pores selon la nomenclature IUPAC.^{141,142} Les matériaux microporeux possèdent des pores dont le diamètre n'excède pas 2 nm. Pour des diamètres de pores compris entre 2 et 50 nm, le matériau est dit mésoporeux puis macroporeux pour des diamètres de pores supérieurs à 50 nm. Les matériaux mésoporeux présentent une grande surface spécifique et leur taille et volume poreux sont modulables. Ce sont donc les plus adaptés à notre projet qui fait intervenir des molécules larges.

La synthèse des matériaux mésoporeux a souvent été décrite et discutée dans la littérature, notamment par Stucky et Zhao.^{143,144,145} Elle est basée sur la condensation / polymérisation de précurseurs siliciques autour d'un gabarit moléculaire (en anglais template) qui présente la forme ordonnée requise pour obtenir la structure finale souhaitée (figure 4.6). Les précurseurs de silice utilisés sont généralement le tétraéthoxysilane (TEOS) ou le tétraméthoxysilane (TMOS). Les gabarits moléculaires sont généralement des tensioactifs composés d'une longue chaîne carbonée hydrophobe et d'une tête hydrophile qui forment des micelles en solution aqueuse, organisées en nanostructures dont la nature dépend de leur concentration. Ces molécules, aussi appelées surfactants, sont ensuite éliminées par extraction ou par calcination laissant ainsi place à la porosité du matériau structuré : les pores sont "l'empreinte moléculaire" des micelles de surfactants.

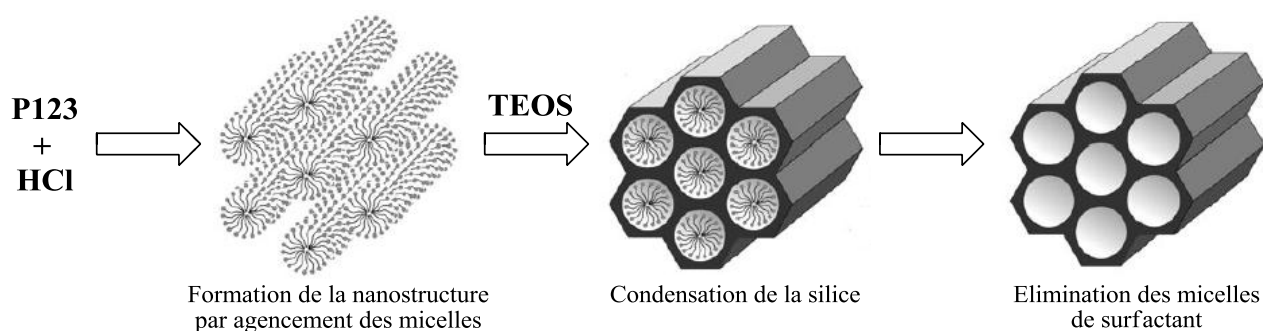


Figure 4.6 : Schéma de formation d'une silice mésoporeuse de type SBA-15

141. L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 58, 3.

142. F. Liebau. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 58, 15.

143. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. *Science.* **1998**, 279, 548.

144. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024.

145. D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G. D. Stucky. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 275.

Les silices SBA-15 et SBA-15 ULP ont été synthétisées suivant une procédure mise au point par une doctorante du laboratoire, Andreia Nunes, à partir des protocoles proposés dans la littérature (références ^{141, 142, 143} pour la silice SBA-15 et référence ¹⁴⁶ pour la silice SBA-15 ULP). En effet, pour obtenir une structure parfaitement ordonnée, tous les paramètres du procédé tels que la vitesse de rotation de l'agitateur magnétique, la forme du récipient utilisé ou encore la durée d'addition des composés au goutte-à-goutte sont très importants et relatifs à chaque laboratoire. Les détails sont indiqués dans le protocole expérimental décrit en annexe A5.

- Pour la silice SBA-15, le tétraéthoxysilane TEOS a été condensé par catalyse acide autour de l'agent directeur de structure, le Pluronic 123 (P123) qui est un polymère tribloc (poly(éthylèneglycol)-poly(propylèneglycol)-poly(éthylèneglycol)) de masse moléculaire moyenne de 5000 g.mol^{-1} (figure 4.7). Typiquement, le P123 est solubilisé en milieu aqueux acide puis le TEOS est ajouté au goutte-à-goutte et le mélange est agité pendant 20 heures à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ pour l'étape de mûrissement. Le mélange est ensuite chauffé à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ en autoclave pour l'étape de vieillissement. Pendant ces deux étapes, la polycondensation du réseau silicique progresse jusqu'à former un matériau solide autour des micelles. Pour finir, le matériau est filtré et lavé à l'eau jusqu'à neutralité de la solution, séché à l'étuve à $50 \text{ }^\circ\text{C}$ et calciné en four à moufle jusqu'à $490 \text{ }^\circ\text{C}$ pour éliminer tout le Pluronic 123 résiduel.



Figure 4.7 : Schéma de synthèse de la silice mésoporeuse SBA-15

- La synthèse de la silice SBA-15 ULP suit un protocole très similaire. La principale différence vient de l'addition de décane et de NH_4F avant l'ajout du TEOS. Le décane est un agent gonflant, c'est une molécule hydrophobe qui va se loger au sein des micelles et faire augmenter leur volume, agrandissant la taille finale des pores de la silice. Le fluorure d'ammonium NH_4F est ajouté pour catalyser l'hydrolyse. Ensuite, le mélange est mis en autoclave pour l'étape de vieillissement pendant 48 h au lieu de 24 h pour une SBA-15 classique. Enfin, lors de la calcination, la température est élevée jusqu'à $540 \text{ }^\circ\text{C}$.

146. W-H. Zhang. J. Lu. B. Han. M. Li. J. Xiu. P. Ying. C. Li. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 3413.

3.2 Synthèse des matériaux hybrides organique-inorganiques

3.2.1 Méthodes de fonctionnalisation des silices

La fonctionnalisation organique de silices structurées est très documentée dans la littérature. Il existe plusieurs méthodes de greffage : greffage post synthétique d'un composé organique sur une silice préalablement synthétisée, co-condensation d'espèces inorganiques siliceuses condensables avec des molécules organiques silylées ou encore utilisation de précurseurs organiques bi-silylés qui pourront générer des organosilices mésoporeuses périodiques.¹⁴⁷

- Le greffage post-synthèse

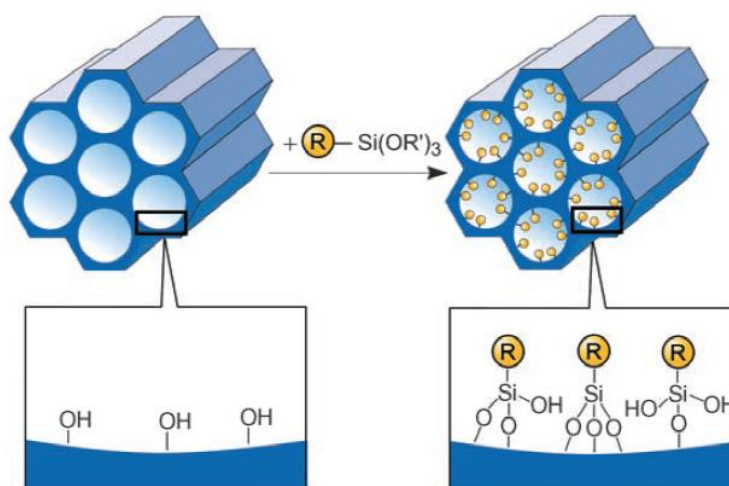


Figure 4.8 : Schéma de post greffage proposé par l'équipe de Fröba¹⁴⁷

Le greffage post-synthèse implique la fonctionnalisation d'une silice mésostructurée préalablement synthétisée avec des groupements organiques silylés tels que des organoalcoxysilanes $(R'O)_3SiR$, des chlorosilanes $ClSiR_3$ ou des silazanes $HN(SiR_3)_3$ moins fréquemment utilisés (figure 4.8). Ces groupements réagissent avec les groupements silanols disponibles du support avec la création de liaisons covalentes siloxanes Si-O-Si. En principe, ce type de fonctionnalisation permet de concevoir une large gamme de matériaux fonctionnels grâce à la grande diversité des organosilanes disponibles dont les substituants R peuvent être très variés. Cette méthode permet aussi de garder la structure mésoporeuse de la silice intacte mais le diamètre et volume poreux seront diminués proportionnellement à la taille des molécules greffées ainsi qu'au taux de greffage. De plus, si les organosilanes réagissent préférentiellement avec les silanols situés aux entrées des pores de la silice dès le début du greffage, la diffusion des molécules peut être entravée et provoquer une

147. F. Hoffmann. M. Cornelius. J. Morell. M. Fröba. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3216.

répartition inhomogène des groupements organiques dans les canaux. Poussé à l'extrême, ce phénomène peut entraîner l'obstruction des pores. Cette méthode est la plus facile de mise en œuvre et est de loin la plus documentée.

- La co-condensation ou synthèse "one-pot" (synthèse directe)

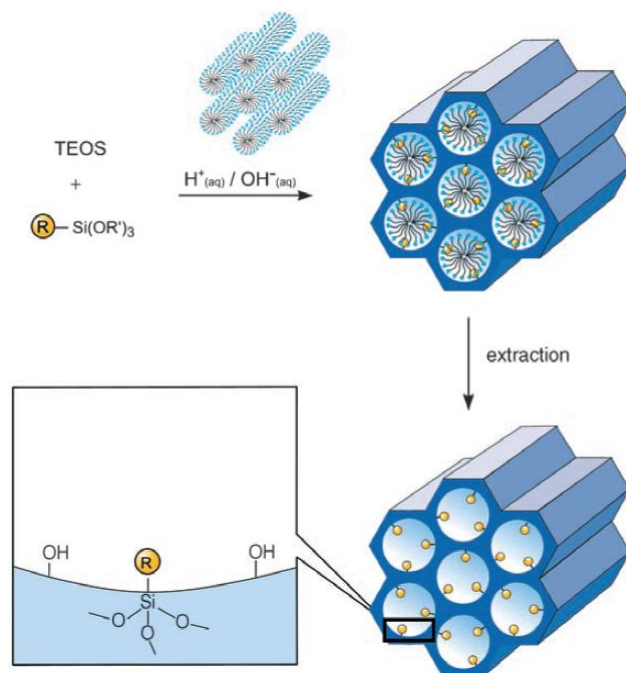


Figure 4.9 : Schéma de synthèse "one-pot" proposé par l'équipe de Fröba¹⁴⁷

Une autre méthode pour synthétiser une silice mésoporeuse fonctionnalisée est d'introduire simultanément des trialcoxyorganosilanes de type $(R'O)_3SiR$ avec la source de silice (généralement TEOS ou TMOS) en présence des agents structurants qui régissent la structuration du matériau. Ainsi, les molécules à greffer sont présentes au moment même de la formation du matériau et sont ancrées de manière covalente aux parois des pores via leur groupement alcoxyasilane. Cette méthode permet une distribution plus homogène des fonctions, évitant ainsi l'obstruction des pores. En revanche, si la concentration en organosilane est trop importante, la formation de la silice sera perturbée et le matériau résultant présentera une structure moins bien ordonnée. Le taux de greffage est donc limité et ne peut normalement pas excéder 40 mol%. De plus, il arrive que les groupements silylés des organosilanes se condensent entre eux. La proportion finale de groupements organiques incorporés dans le matériau est donc plus faible que la concentration initiale en organosilane. Enfin, par cette méthode, l'élimination des surfactants en fin de synthèse est délicate puisqu'il ne faut pas détruire les groupements organiques introduits. La calcination n'est pas adaptée et l'opérateur est

contraint d'utiliser des méthodes d'extraction avec des solvants appropriés (le plus souvent des alcools) capables de solubiliser les gabarits.

- La préparation d'organosilice mésoporeuse périodique

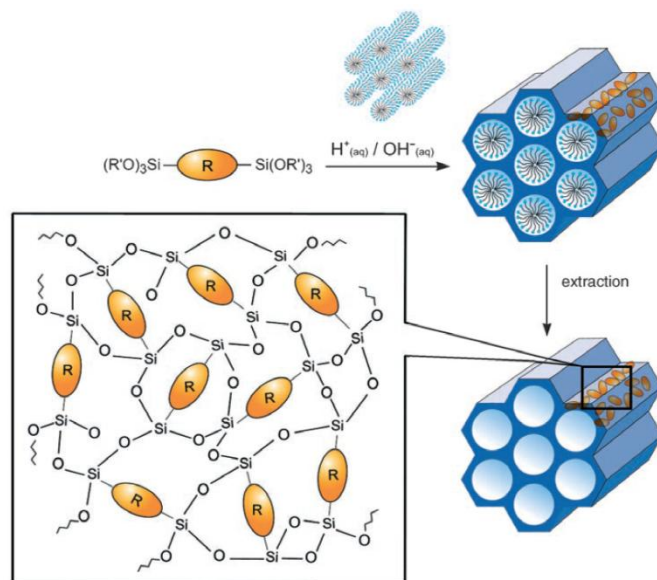


Figure 4.10 : Schéma de synthèse de silice mésoporeuse périodique proposé par l'équipe de Fröba¹⁴⁷

La synthèse d'organosilice mésoporeuse périodique est basée sur l'hydrolyse et la condensation de précurseurs organosiliciques du type $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$ en présence d'un agent de structure. Contrairement aux précédentes méthodes de greffage post-synthèse ou de synthèse directe, les unités organiques sont incorporées dans la structure tridimensionnelle de la silice par liaisons covalentes et sont réparties de manière beaucoup plus homogène. Les matériaux issus de cette méthode ont des surfaces spécifiques encore plus grande (jusqu'à $1800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) mais une distribution des tailles de pores relativement large.

Dans ce projet, nous avons choisi la méthode de greffage post-synthèse car c'est la méthode avec laquelle nous avons le meilleur contrôle du taux de greffage et parce que l'extraction du surfactant, pour les silices SBA-15 et SBA-15 ULP avant greffage, était plus facile et efficace par calcination. Pour favoriser au maximum l'homogénéité de répartition des molécules greffées, celles-ci ont été mélangées avec le support en suspension dans le toluène pendant plusieurs heures pour une meilleure diffusion des molécules avant de chauffer et d'initier la réaction.

3.2.2 Greffage du chlorure de 3-(triméthoxysilyl)propyl-N,N,N-triméthylammonium

Le greffage post-synthétique des ammoniums silylés est assez simple (figure 4.11). Le support solide est activé une nuit, sous vide dynamique à 130 °C pour éliminer l'eau physisorbée de la surface du support puis le solvant est introduit suivi de la molécule silylée comportant le groupement ammonium quaternaire. Le mélange est agité à température ambiante pendant 3 h afin de favoriser la diffusion des molécules dans le support puis il est agité 24 h à 65 °C, le tout sous atmosphère inerte. Le support est ensuite filtré puis placé dans un appareil soxhlet pour extraire les molécules organiques non greffées. Enfin, le matériau est séché à l'étuve à 50 °C. Ce protocole type est le même pour les trois silices et quel que soit le taux de greffage ciblé.

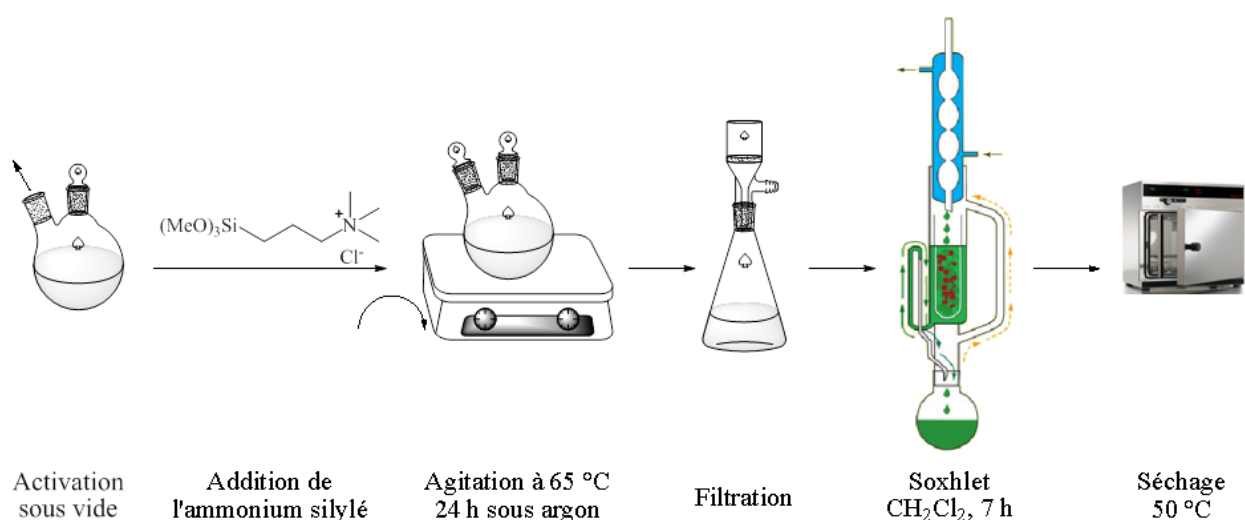


Figure 4.11 : Schéma de fonctionnalisation des silices mésoporeuses par la méthode post-synthèse

L'organosilane comportant l'ammonium quaternaire ciblé est le chlorure de 3-(triméthoxysilyl)propyl-N,N,N-triméthylammonium commercial et donne des matériaux fonctionnalisés comme illustré sur la figure 4.12.

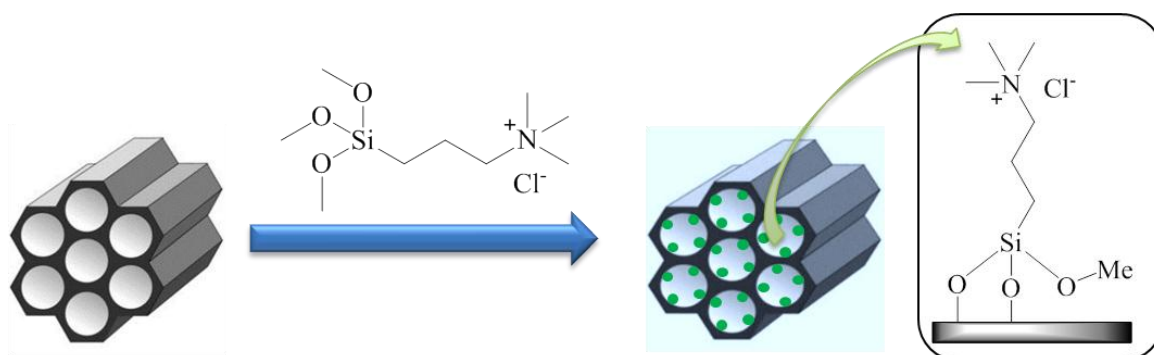


Figure 4.12 : Illustration de la fonctionnalisation des silices avec les groupements chlorures de triméthylpropylammonium

Comme le montre la figure 4.12, nous faisons l'hypothèse qu'il reste, en moyenne, un groupement O-Me résiduel par précurseur moléculaire greffé en accord avec l'analyse élémentaire (tableau A6.4 en annexe A6).

Nous avons tenté de fonctionnaliser chaque type de support avec des taux de greffage de $0,2 \text{ mmol.g}^{-1}$ et de $1,2 \text{ mmol.g}^{-1}$ afin d'étudier les effets de densité de site. Pour cela, les quantités d'organosilanes ont été adaptées à chaque réaction de greffage. Cependant, les analyses élémentaires des matériaux ont montré que ces taux de greffage ne sont pas toujours atteints. Pour simplifier la distinction entre les matériaux, nous parlerons donc de "high loading (HL)" pour les matériaux au taux de greffage plus élevé et de "low loading (LL)" pour les matériaux à taux de greffage plus faible. Si nous prenons l'exemple de la silice SBA-15, il y aura donc deux matériaux hybrides dérivés de sa structure, l'un noté $[\text{N}^+]/\text{SBA-15 LL}$ et l'autre noté $[\text{N}^+]/\text{SBA-15 HL}$. La notation $[\text{N}^+]$ désigne le groupement chlorure d'ammonium quaternaire commun à tous les supports. Les détails des protocoles de synthèse sont décrits en annexe A6 de ce chapitre et les caractérisations des matériaux seront discutées dans la partie suivante.

3.3 Caractérisation des silices natives SBA-15, SBA-15 ULP et SiO_2

Avant toute réaction de greffage, l'intégrité des silices SBA-15 et SBA-15 ULP a été vérifiée et leurs propriétés texturales déterminées par diffraction des rayons X (DRX) et porosimétrie par adsorption-désorption d'azote. La description générale des appareils et des conditions d'analyse fait l'objet de l'annexe A4 à la fin de ce chapitre.

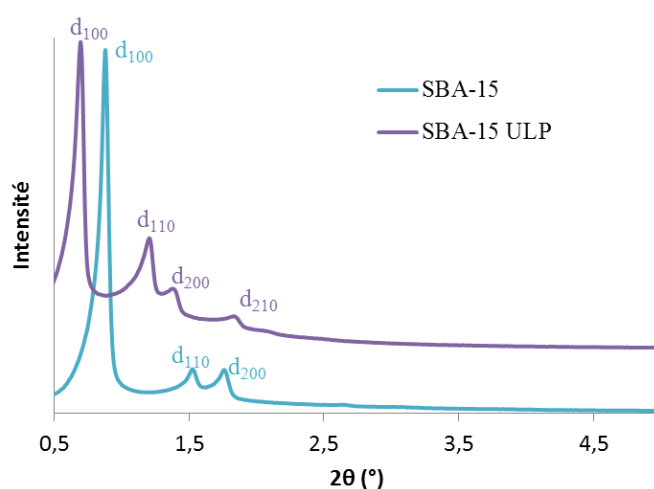


Figure 4.13 : Comparaison des diffractogrammes des silices SBA-15 et SBA-15 ULP

La diffraction des rayons X donne des informations sur la mésostructuration des matériaux. La figure 4.13 représente les diffractogrammes caractéristiques de la silice SBA-15 (en bleu clair) et de la SBA-15 ULP (en violet). Ces deux diffractogrammes sont typiques d'une mésostructure ordonnée avec un arrangement 2D hexagonal des pores (symétrie $p6mm$).

Pour la SBA-15, nous observons la présence de trois pics compris entre 0,5 et 2 degrés (sur l'échelle 2θ). Le pic principal est situé à $0,87^\circ$ suivi de deux pics moins intenses à $1,50^\circ$ et $1,74^\circ$. Les pics peuvent être attribués à des diffractions sur des plans réticulaires indexés par les indices de Miller hkl . La position du pic le plus intense correspond à la diffraction provoquée par le plan réticulaire (100). Les pics à $1,50$ et $1,74^\circ$ correspondent respectivement aux diffractions provoquées par les plans (110) et (200).

Dans le cas de la silice SBA-15 ULP, nous observons la présence d'un pic supplémentaire à $1,83^\circ$ attribué à la diffraction sur le plan (210) indiquant un matériau très bien structuré à longue distance. Notons que la position du pic de diffraction du plan (100) de la silice SBA-15 ULP est décalée vers la gauche ($0,70^\circ$) par rapport à celle de la silice SBA-15 ($0,87^\circ$). Cela se traduit par une distance inter-réticulaire a_0 plus grande (valeur indiquée dans le tableau 4.1).

Les analyses de porosimétrie par adsorption d'azote ont été réalisées selon la méthode BET (théorie de Brunauer, Emmett et Teller),¹⁴⁸ et ont permis de tracer les isothermes d'adsorption – désorption de l'azote ainsi que les courbes de distribution de taille des pores de chaque silice.

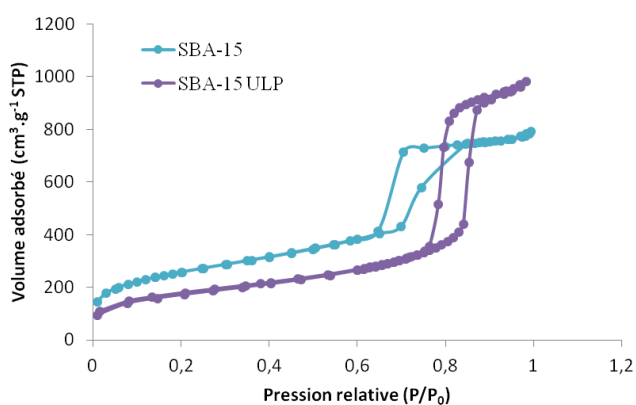


Figure 4.14 : Isothermes d'adsorption – désorption de l'azote pour les silices SBA-15 et SBA-15 ULP

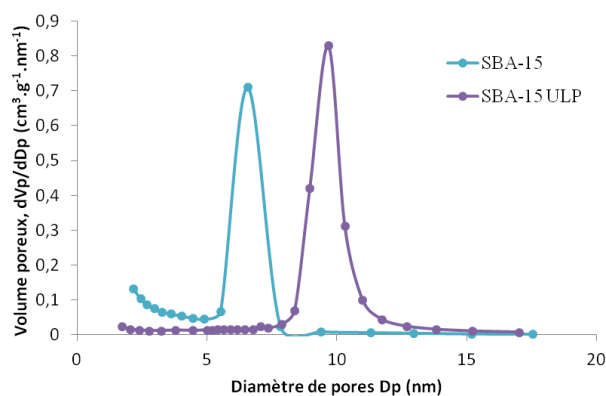


Figure 4.15 : Courbes de distribution de taille des pores des silices SBA-15 et SBA-15 ULP

148. S. Brunauer. P. H. Emmett. E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.

Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote des deux silices, représentées sur la figure 4.14, sont de type IV d'après la classification IUPAC. Ce sont des isothermes caractéristiques de matériaux mésoporeux.¹⁴⁹ La partie initiale de l'isotherme donne des indications sur la surface spécifique du matériau car elle correspond à la physisorption de la première couche de molécules d'azote sur la surface du matériau. Sur la figure 4.14, nous pouvons voir que le "premier plateau" correspond à un volume adsorbé supérieur dans le cas de la silice SBA-15 (150 à 380 cm³.g⁻¹) qui montre que sa surface spécifique est supérieure à celle de la silice SBA-15 ULP (100 à 280 cm³.g⁻¹). La marche abrupte de l'hystérèse des isothermes des deux silices témoigne de l'homogénéité des tailles des pores. Le plateau qui suit l'hystérèse des isothermes donne des informations sur le volume poreux global de la silice. Ainsi, le volume poreux de la silice SBA-15 ULP (jusqu'à 980 cm³.g⁻¹ de volume adsorbé) est clairement supérieur au volume poreux de la silice SBA-15 (jusqu'à 780 cm³.g⁻¹) alors que sa surface spécifique est plus petite ce qui suggère que ses pores sont bien plus larges. Cette observation est confirmée par les courbes de distribution de taille de pores sur la figure 4.15 où l'on peut voir que la courbe de la silice SBA-15 ULP est étroite et centrée autour d'une valeur de diamètre de pores de 10 nm alors que la courbe correspondant à la silice SBA-15 est plutôt centrée autour d'une valeur de diamètre de pores de 7 nm.

L'analyse BET de la silice Degussa SiO₂ a également été réalisée pour être comparée aux silices de type SBA-15 (figure 4.16). L'analyse DRX n'apporte que peu d'informations puisque la silice SiO₂ n'est pas structurée, elle n'a donc pas été effectuée.

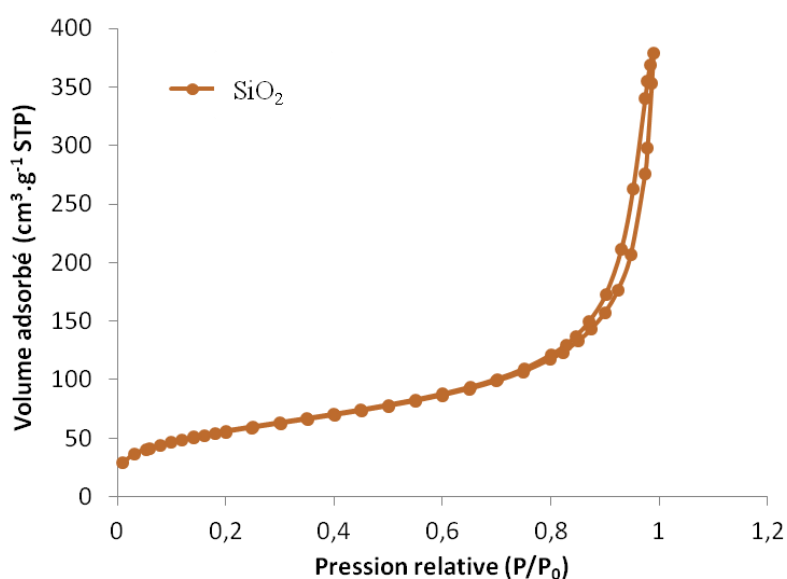


Figure 4.16 : Isotherme d'adsorption et de désorption de l'azote de la silice SiO₂

149. IUPAC Recommendations. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.

L'isotherme de la silice SiO₂ de type III (d'après la classification IUPAC)¹⁴⁹ indique que les interactions adsorbat-adsorbant sont faibles mais surtout, l'absence d'hystérésis prouve que la silice n'est pas poreuse (figure 4.16). La partie initiale de l'isotherme de la silice SiO₂ correspond à un volume poreux entre 25 et 100 cm³.g⁻¹ largement inférieur aux valeurs de volume poreux des parties initiales des silices SBA-15 ULP (entre 100 et 280 cm³.g⁻¹) et SBA-15 (entre 150 et 380 cm³.g⁻¹) ce qui montre que sa surface spécifique est nettement plus faible que pour les silices de type SBA-15 (valeurs données dans le tableau 4.1)

Les analyses BET combinées aux résultats de DRX nous permettent d'évaluer les propriétés physiques et texturales des silices natives qui seront utilisées pour le greffage.

Tableau 4.1 : Propriétés physiques et texturales des silices natives

Silice	$d_{100}^{[a]}$ (Å)	$a_0^{[b]}$ (Å)	Épaisseur des murs ^[c] (Å)	$V_p^{[d]}$ (cm ³ .g ⁻¹)	$D_p^{[e]}$ (Å)	$S_{BET}^{[f]}$ (m ² .g ⁻¹)	C_{BET}
SBA-15	101	117	51	1,2	66	916	164
SBA-15 ULP	126	145	48	1,5	97	618	222
SiO ₂	-	-	-	-	-	201	95

^[a] Distance inter-réticulaire entre les plans (100) issue de la diffraction des rayons X

^[b] Paramètre de maille correspondant à la distance entre 2 centres de pores : $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$

^[c] $e = a_0 - \text{diamètre de pores}$

^[d] Volume total poreux à $P/P_0 = 0,973$

^[e] Taille des pores issue de la branche de désorption appliquant l'analyse BJH

^[f] Surface spécifique donnée par la BET

La raie la plus intense des diffractogrammes correspond au plan réticulaire 100. Sa position permet d'accéder à la distance entre les plans d_{100} et, par calcul géométrique, de déterminer la distance a_0 qui sépare deux pores consécutifs de centre à centre et ainsi de remonter à la mesure de l'épaisseur des murs du support (tableau 4.1). Les autres valeurs sont obtenues par les analyses BET et confirment nos observations : la taille de pore et le volume poreux d'une silice SBA-15 ULP sont bien plus élevés (diamètre de pores de 97 Å et un volume poreux de 1,5 cm³.g⁻¹) que pour une silice SBA-15 (respectivement 66 Å et 1,2 cm³.g⁻¹). On peut également noter que sa surface spécifique, comme attendu, est plus faible (618 m².g⁻¹ contre 916 m².g⁻¹ pour une silice SBA-15 classique).

Le paramètre C_{BET} permet de quantifier l'interaction qui existe entre l'azote et la surface. Une valeur de 100 à 200 représentera une surface hydrophile, tandis qu'une valeur basse de 10 à 30

reflétera plutôt une surface hydrophobe. Le tableau 4.1 montre une valeur C_{BET} de 164 pour la silice SBA-15 et de 222 pour la silice SBA-15 ULP. Ces deux silices possèdent donc des surfaces hydrophiles qui peuvent se traduire par une concentration importante en silanols de surface. La silice SiO_2 présente un paramètre C_{BET} de 95 qui est inférieur aux silices de type SBA-15 mais reste un indicateur que la silice est hydrophile.

Des analyses infrarouges et ATG ont également été réalisées pour vérifier que tout l'agent structurant avait été éliminé des pores lors de l'étape de calcination.

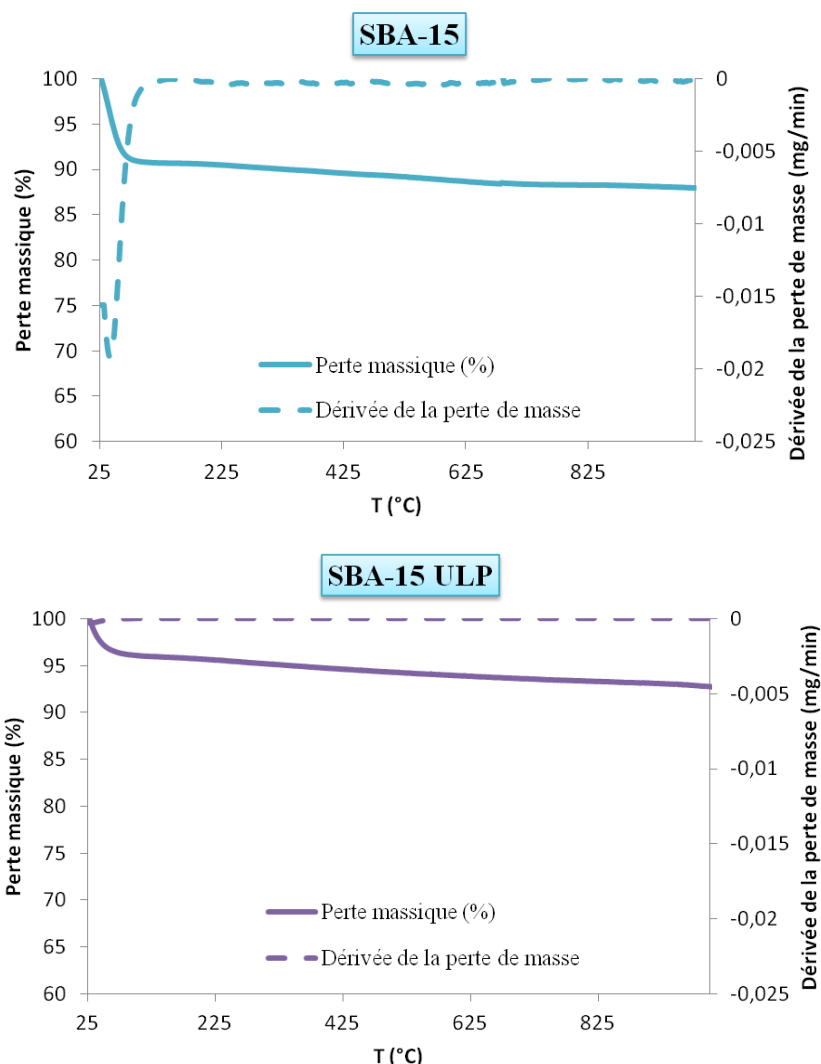


Figure 4.17 : Analyses thermogravimétriques des silices SBA-15 et SBA-15 ULP

Les analyses ATG des deux silices montrent une perte de masse entre 25 °C et 130 °C environ qui correspond à la perte de l'eau physisorbée à la surface des matériaux (figure 4.17). Entre 130 °C et

670 °C, les pertes de masses sont liées à la calcination des éventuelles molécules organiques qui seraient présentes sur le support et à la condensation des silanols de surface (formation d'une liaison Si-O-Si avec perte d'eau). Au-delà de 130 °C, les courbes de dérivée de la perte de masse des silices SBA-15 et SBA-15 ULP apparaissent quasiment sous la forme d'un plateau ce qui confirmerait l'absence de Pluronic P123 résiduel dans les matériaux synthétisés en considérant que la très légère pente est uniquement liée à la condensation des silanols.

L'analyse ATG doit donc être complétée par l'analyse infrarouge du matériau afin de s'assurer qu'il n'y a plus de molécules organiques résiduelles et que notre postulat est correct. Pour cela, les spectres infrarouges (IR) des silices SBA-15 avant et après calcination ont été mesurés et sont présentés sur la figure 4.18.

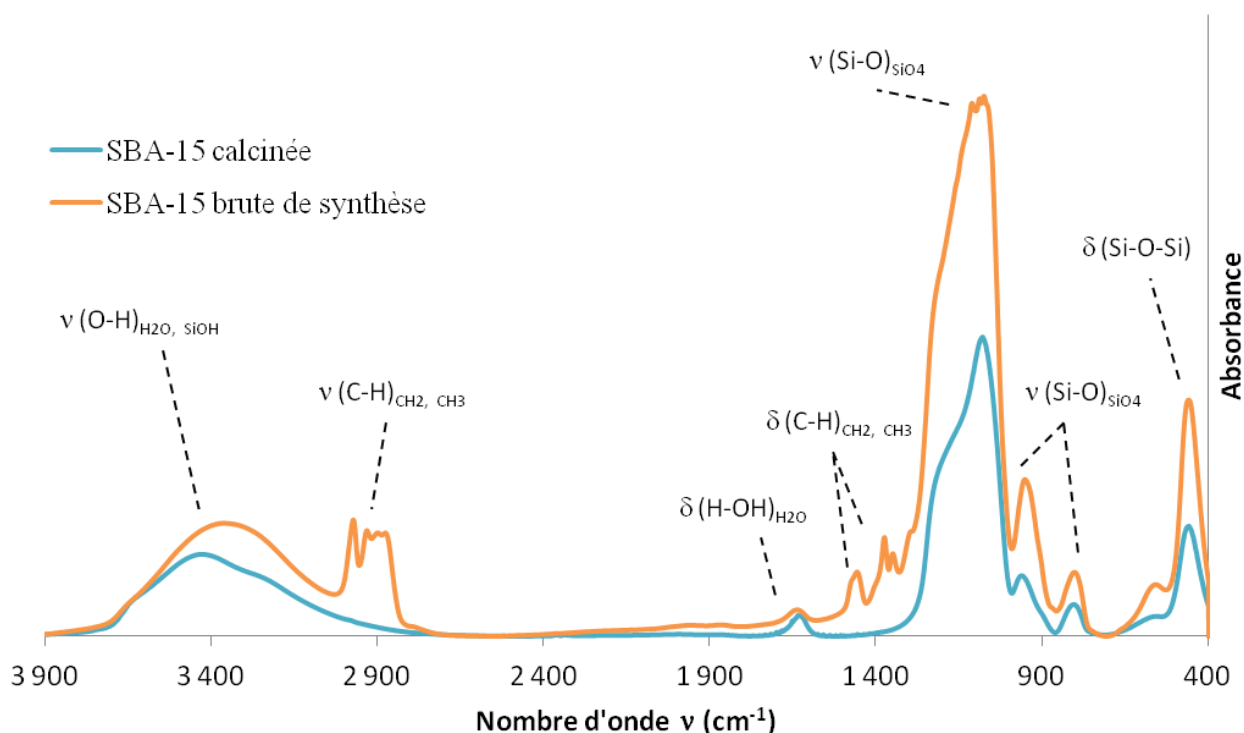


Figure 4.18 : Spectres infrarouges de la silice SBA-15 avant et après calcination

La silice SBA-15 avant calcination est appelée silice "brute de synthèse" (en orange sur la figure 4.18). Sur ce spectre, les bandes correspondant aux vibrations d'élongation $\nu(\text{C-H})$ et de déformation $\delta(\text{C-H})$ sont visibles respectivement dans les régions de 3000 à 2700 cm^{-1} et 1500 à 1100 cm^{-1} . Elles sont caractéristiques des groupements alkyles et signalent la présence de molécules organiques telles que le Pluronic 123 dans le matériau. Après calcination (spectre bleu clair, figure 4.18), ces bandes

ont disparu ce qui prouve que le Pluronic 123 ou toute autre impureté organique ont bien été éliminés lors de l'étape de calcination. Il ne reste plus que les bandes caractéristiques de la silice et de l'eau qui peut être physisorbée à sa surface. Le tableau A5.1 de l'annexe A5 répertorie toutes les bandes de vibrations caractéristiques des silices ainsi que les bandes caractéristiques de la présence de composés carbonés sur la surface du support.

Les mêmes observations sont faites sur les spectres infrarouges de la silice SBA-15 ULP avant et après calcination : tout le Pluronic a bien été éliminé. Les spectres et les nombres d'onde associés sont présentés en annexe A5 à la fin de ce chapitre (figure A5.1 et tableau A5.1).

3.4 Caractérisation des matériaux hybrides organique-inorganiques

Les matériaux hybrides préparés durant la thèse ont été caractérisés par une combinaison de techniques physico-chimiques et spectroscopiques.

Nous pouvons distinguer trois domaines d'analyses :

- La détermination des structures et des textures des solides via la diffraction des rayons X (DRX) qui donne des indications sur la mésostructuration des matériaux et l'étude de porosimétrie à l'azote 77 K (selon la méthode BET) qui nous informe sur les paramètres de texture des solides.

- La quantification des groupements fonctionnels constituant les matériaux via les analyses élémentaires et analyses thermogravimétriques.

- L'intégrité des groupements organiques introduits au sein des matériaux est vérifiée via la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide (^{13}C , ^{29}Si et ^{31}P) et la spectroscopie infrarouge (IRTF).

Pour plus de clarté, toutes les analyses relatives aux matériaux hybrides sont discutées dans ce chapitre mais seules les figures correspondant aux analyses des matériaux hybrides dérivés de la silice SBA-15 sont données dans cette partie. Les figures des analyses relatives aux silices SBA-15 ULP et Degussa fonctionnalisées sont indiquées en annexes A6 de ce chapitre IV.

3.4.1 Etude des propriétés texturales et structurales (DRX et BET)

Les diffractogrammes de la silice SBA-15 et des matériaux fonctionnalisés par le chlorure de 3-(triméthoxysilyl)propyl-N,N,N-triméthylammonium à faible et à fort taux de greffage ont été mesurés entre $0,5$ et 7° (sur l'échelle 2θ) et sont présentés sur la figure 4.19. Les trois diffractogrammes sont caractéristiques d'une mésostructure ordonnée avec un arrangement hexagonal des canaux : un pic intense correspondant à la diffraction provoquée par le plan réticulaire (100), suivi de deux pics de plus faible intensité caractéristiques des diffractions provoquées par les plans (110) et (200). La structure des deux matériaux hybrides a donc été maintenue et n'a pas été affectée par les conditions de réaction du greffage (65°C , 24 h). Notons que le pic intense situé à $0,87^\circ$ sur le diffractogramme de la silice SBA-15 est déplacé à $0,88^\circ$ et à $0,91^\circ$ respectivement pour les matériaux à faible et à fort taux de greffage. Le déplacement vers la droite du pic de diffraction du plan réticulaire (100) indique une distance inter-réticulaire d_{100} plus petite (valeurs indiquées dans le tableau 4.2) mais cette variation reste cependant minime.

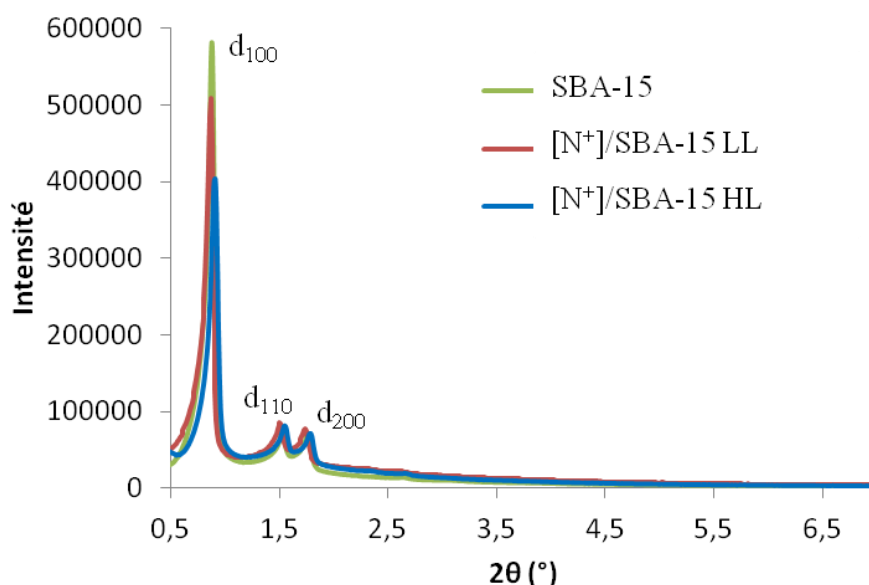


Figure 4.19 : Diffractogrammes de la silice SBA-15 native et des matériaux hybrides $[\text{N}^+]/\text{SBA-15}$

Les diffractogrammes de la silice SBA-15 ULP pure et des matériaux hybrides $[\text{N}^+]/\text{SBA-15}$ ULP sont présentés en annexe A6, figure A6.1 et correspondent également à une mésostructure ordonnée avec un arrangement hexagonal des canaux. Un pic supplémentaire à $1,83^\circ$ attribué à la diffraction sur le plan (210) est également observé indiquant un matériau très bien structuré à longue distance. Cette fois-ci, la position du pic de diffraction du plan réticulaire (100) reste quasiment la même pour tous les matériaux (variation entre $0,70^\circ$ et $0,71^\circ$). Les valeurs de distance inter-réticulaire mesurées

et indiquées dans le tableau 4.2 sont donc très proches (entre 127 et 126 Å). L'intégrité structurale des matériaux a donc été maintenue après réaction de greffage.

Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote de la silice SBA-15 native et des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$ sont représentés sur la figure 4.20. Ce sont toutes des isothermes de type IV caractéristiques de matériaux mésoporeux. De manière générale, on peut noter que la surface spécifique et le volume poreux diminuent de façon significative après fonctionnalisation et cela d'autant plus que le taux de greffage est important (de 916 à 746 et 492 $m^2.g^{-1}$ pour la surface spécifique et de 1,2 à 1,0 et 0,7 $cm^3.g^{-1}$ pour le volume poreux, tableau 4.2). Ces observations montrent que les greffons occupent une partie du volume poreux ce qui suggère qu'ils sont bien greffés à l'intérieur des canaux.

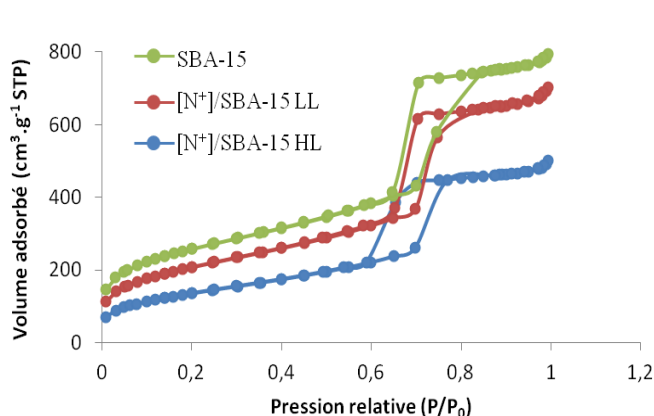


Figure 4.20 : Isothermes d'adsorption – désorption de l'azote de la silice SBA-15 native et des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$

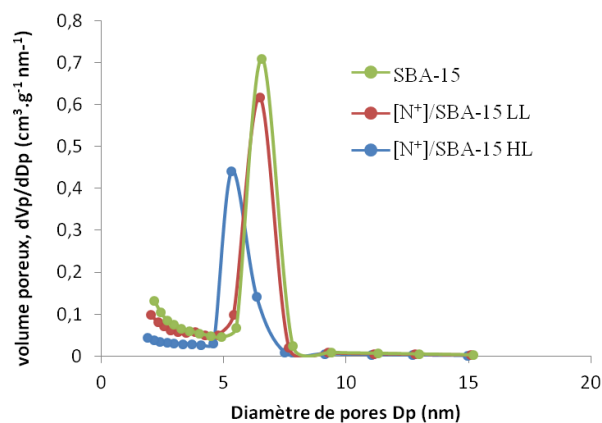


Figure 4.21 : Courbes de distribution de taille des pores de la silice SBA-15 native et des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$

La figure 4.21 présente les courbes de distribution de taille de pores de la silice SBA-15 native et des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$. Nous pouvons voir qu'il y a peu de variation du diamètre de pores à faible taux de greffage (66 Å pour la silice SBA-15 native contre 65 Å pour le matériau hybride $[N^+]/SBA-15 LL$). Par contre, à plus fort taux de greffage (matériau $[N^+]/SBA-15 HL$), le diamètre de pore chute à 53 Å (valeurs retranscrites dans le tableau 4.2).

Pour la silice SBA-15 ULP et ses dérivés fonctionnalisés, les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote sont également de type IV (annexe A6, figure A6.2) confirmant le caractère

mésoporeux des matériaux. A nouveau, la surface spécifique, le volume et diamètre des pores diminuent après fonctionnalisation, passant respectivement de 618 m².g⁻¹, 1,5 cm³.g⁻¹ et 97 Å pour la silice SBA-15 ULP native à 437 m².g⁻¹, 1,2 cm³.g⁻¹ et 91 Å pour le matériau le plus chargé (tableau 4.2). Les groupements chlorures de triméthylpropylammonium occupent l'espace ainsi perdu.

Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote de la silice SiO₂ et de ses matériaux hybrides dérivés (annexe A6, figure A6.4) montrent également une perte de surface spécifique significative pour le matériau à fort taux de greffage (201 m².g⁻¹ pour la silice SiO₂ contre 166 m².g⁻¹ pour le matériau [N⁺]/SiO₂ HL).

Tableau 4.2 : Propriétés physiques et texturales des silices natives et des matériaux hybrides

Matériaux	$d_{100}^{[a]}$ (Å)	$a_0^{[b]}$ (Å)	Epaisseur des murs ^[c] (Å)	$V_p^{[d]}$ (cm ³ .g ⁻¹)	$D_p^{[e]}$ (Å)	$S_{BET}^{[f]}$ (m ² .g ⁻¹)	C_{BET}
SBA-15	101	117	51	1,2	66	916	164
[N⁺]/SBA-15 LL	100	116	51	1,0	65	746	108
[N⁺]/SBA-15 HL	97	112	59	0,7	53	492	81
SBA-15 ULP	126	145	48	1,5	97	618	222
[N⁺]/SBA-15 ULP LL	127	147	51	1,4	96	492	131
[N⁺]/SBA-15 ULP HL	126	145	54	1,2	91	437	105
SiO₂	-	-	-	-	-	201	95
[N⁺]/SiO₂ LL	-	-	-	-	-	199	82
[N⁺]/SiO₂ HL	-	-	-	-	-	166	76

[a] Distance inter-réticulaire entre les plans (100) issue de la diffraction des rayons X

[b] Paramètre de maille correspondant à la distance entre 2 centres de pores : $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$

[c] $e = a_0 - \text{diamètre de pores}$

[d] Volume total poreux à $P/P_0 = 0,973$

[e] Taille des pores issue de la branche de désorption appliquant l'analyse BJH

[f] Surface spécifique donnée par la BET

A partir de la distance inter-réticulaire d_{100} , il est possible de calculer la distance a_0 qui sépare les centres de chaque canal et ainsi d'avoir accès à l'épaisseur des murs. Dans le cas de la silice SBA-15 et de ses dérivés fonctionnalisés $[N^+]/SBA-15$, le diamètre des pores et le paramètre de maille a_0 sont quasiment identiques entre la silice SBA-15 native et le matériau à faible taux de greffage. L'épaisseur des murs reste donc constante. Par contre, avec un taux de greffage plus élevé, la distance a_0 et le diamètre des pores diminuent ce qui se traduit par une augmentation de l'épaisseur des murs de 51 à 59 Å, qui pourrait être due à une augmentation de la densité de greffons sur les parois des canaux.

Dans le cas de la silice SBA-15 ULP et de ses dérivés fonctionnalisés $[N^+]/SBA-15$ ULP, la distance a_0 varie peu et ce quel que soit le taux de greffage. Le diamètre de pores, quant à lui, diminue ce qui se traduit par une augmentation de l'épaisseur des murs avec le taux de greffage (49 à 55 Å).

De manière générale, nous pouvons noter que le paramètre C_{BET} diminue avec le taux de fonctionnalisation des silices ce qui est cohérent avec une augmentation de la concentration en groupements hydrophobes sur la surface des matériaux et la diminution de la concentration en groupements silanols qui ont réagi lors de la réaction de greffage. Ainsi, le paramètre C_{BET} des matériaux hybrides dérivés de la silice SBA-15 diminue de 164 à 108 pour un faible taux de greffage et à 81 pour un taux de greffage élevé. En comparaison, le paramètre C_{BET} du matériau $[N^+]/SBA-15$ ULP HL reste au dessus de la barre des 100 avec une valeur de 105. Les paramètres C_{BET} des matériaux à base de silice Degussa SiO_2 sont plus faibles avec des valeurs de 82 et 76 respectivement pour les matériaux $[N^+]/SiO_2$ LL et $[N^+]/SiO_2$ HL.

3.4.2 Détermination quantitative (analyse élémentaire et ATG)

Les données brutes des analyses élémentaires ont été répertoriées en annexe A6, tableau A6.1. Les calculs pour parvenir aux teneurs en azote, carbone et chlore des matériaux hybrides ont également été explicités dans la partie A6.4 de l'annexe A6. Ces valeurs ont été corrigées par rapport à la masse résiduelle du support à 1000 °C, mesurée par ATG, afin de s'affranchir des erreurs liées à la présence d'eau physisorbée sur la surface des matériaux hybrides et les calculs de propagation des incertitudes ont été détaillés.

Nous présentons ici le tableau bilan des concentrations en éléments corrigées et des rapports carbone / azote et chlore / azote.

Tableau 4.3 : Concentrations en N, C et Cl des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$, $[N^+]/SBA-15$ ULP et $[N^+]/SiO_2$ et rapports C/N et Cl/N

Matériaux	n_N (mmol.g ⁻¹) Silice sèche	n_C (mmol.g ⁻¹) Silice sèche	n_{Cl} (mmol.g ⁻¹) Silice sèche	rapport C/N	rapport Cl/N
$[N^+]/SBA-15$ LL	0,24	1,76	0,19	7,33 ± 1,47	0,79 ± 0,16
$[N^+]/SBA-15$ HL	1,20	7,08	0,96	5,90 ± 1,18	0,80 ± 0,16
$[N^+]/SBA-15$ ULP LL	0,24	1,82	0,18	7,58 ± 1,52	0,75 ± 0,15
$[N^+]/SBA-15$ ULP HL	0,52	4,14	0,59	7,96 ± 1,59	1,13 ± 0,23
$[N^+]/SiO_2$ LL	0,25	1,69	0,22	6,76 ± 1,35	0,88 ± 0,18
$[N^+]/SiO_2$ HL	0,39	2,21	0,32	5,67 ± 1,13	0,82 ± 0,16

La concentration en azote dans les matériaux correspond à la concentration en groupement chlorure de triméthylpropylammonium $[N^+]$. Les valeurs de la colonne n_N en mmol par gramme de silice sèche nous indiquent donc les taux de greffage des matériaux hybrides synthétisés. Ces valeurs peuvent également nous permettre de calculer les rendements en précurseurs greffés. Pour les matériaux fonctionnalisés LL (low loading), la quantité initiale de précurseurs introduite a été calculée pour parvenir à un taux de greffage de 0,2 mmol.g⁻¹ (protocole de synthèse en annexe A6). Les taux de greffage des matériaux hybrides sont ici de 0,24 mmol.g⁻¹ de silice sèche pour $[N^+]/SBA-15$ LL et $[N^+]/SBA-15$ ULP LL et de 0,25 mmol.g⁻¹ de matière sèche pour le matériau $[N^+]/SiO_2$ LL ce qui indiquerait des rendements supérieurs à 100%. Cette incohérence peut être liée aux incertitudes des analyses élémentaires décrites en annexe A6. Cependant, ces valeurs suggèrent que les rendements de greffage sont globalement quantitatifs pour de faibles teneurs en groupements fonctionnels. En revanche, les matériaux hybrides HL (high loading) montrent des taux de greffage beaucoup plus variés : 1,20 mmol.g⁻¹ de silice sèche pour le matériau $[N^+]/SBA-15$ HL, 0,52 mmol.g⁻¹ de silice sèche pour le matériau $[N^+]/SBA-15$ ULP HL et 0,39 mmol.g⁻¹ de silice sèche pour le matériau $[N^+]/SiO_2$ HL. La quantité initiale de précurseur ammonium introduite a été calculée pour parvenir à un taux de greffage de 1,2 mmol.g⁻¹ (protocole de synthèse en annexe A6). Ainsi, le rendement pour le matériau à base de silice SBA-15 est quantitatif d'après les valeurs d'analyse élémentaire mais pour les matériaux à base de silice SBA-15 ULP et SiO₂, les rendements

sont plus faibles. Ce phénomène peut être expliqué si l'on considère la surface spécifique des matériaux. En effet, les calculs de densité de site des matériaux hybrides (tableau 4.4) montrent par exemple que le matériau $[N^+]/SiO_2$ HL, malgré son faible taux de greffage apparent, possède une densité de site très importante (1,17 greffons $[N^+]$ par nm^2) bien supérieure aux densités de site des matériaux $[N^+]/SBA-15$ HL et $[N^+]/SBA-15$ ULP HL (respectivement 0,79 et 0,51 greffons par nm^2) et liée à sa faible surface spécifique ($201\ m^2.g^{-1}$). Une densité de site de 1,17 greffon $[N^+]$ par nm^2 indique des groupements très rapprochés sur la surface du matériau et l'encombrement généré a pu limiter la réaction de greffage.

D'après le tableau 4.3, nous pouvons voir, qu'en moyenne, la valeur des rapports C/N est de 7. Cela correspondrait à la présence d'un groupement O-Me supplémentaire si l'on considère qu'un fragment triméthylpropylammonium contient 6 carbones. Ce groupement méthoxy pourrait être issu soit d'une condensation partielle des groupes Si-OMe du précurseur moléculaire, soit d'une éthérisation de surface par le méthanol présent pendant la réaction de greffage. Pour les calculs dérivés des analyses ATG, nous prendrons en compte la présence d'un groupement O-Me résiduel pour les calculs de taux de greffage.

De manière générale, les rapports Cl/N des matériaux hybrides, aux erreurs d'incertitude près, sont très proches de la stœchiométrie attendue (Cl/N de 1) ce qui semble indiquer que les chlorures d'ammonium ont gardé leur intégrité après réaction de greffage.

Tableau 4.4 : Densités de sites des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$, $[N^+]/SBA-15$ ULP et $[N^+]/SiO_2$

Matériaux	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	n_N ($mmol.g^{-1}$) Silice sèche	Densité de site (molécule par nm^2)
$[N^+]/SBA-15$ LL	916	0,24	0,16
$[N^+]/SBA-15$ HL	916	1,20	0,79
$[N^+]/SBA-15$ ULP LL	618	0,24	0,23
$[N^+]/SBA-15$ ULP HL	618	0,52	0,51
$[N^+]/SiO_2$ LL	201	0,25	0,75
$[N^+]/SiO_2$ HL	201	0,39	1,17

Les analyses élémentaires nous permettent de déterminer les teneurs massiques en éléments dans les matériaux et nous donnent ainsi des indications sur la nature des groupements organiques greffés. Cependant, comme l'ont montré les calculs d'incertitude, l'imprécision des analyses pour des matériaux à faible taux de greffage n'est pas négligeable. Des analyses ATG complémentaires sont donc nécessaires afin de confirmer les résultats précédents.

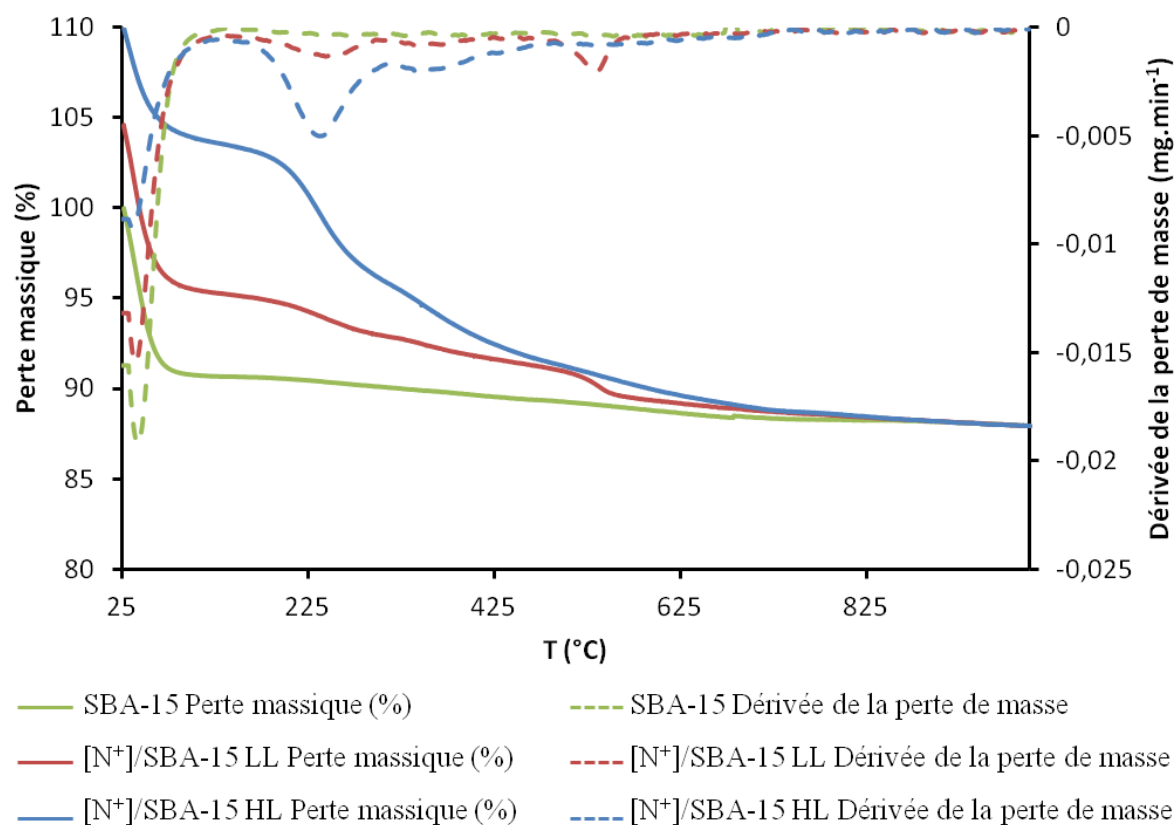


Figure 4.22 : Analyses thermogravimétriques de la silice SBA-15 native et des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$

Sur la figure 4.22, les courbes de perte de masse des matériaux $[N^+]/SBA-15$ ont été normalisées par rapport à la masse résiduelle à 1000 °C afin de s'affranchir de l'influence de l'eau physisorbée à la surface des supports et des erreurs qu'elle pourrait susciter.

Les courbes de dérivées de perte de masse (en pointillé sur la figure 4.22) nous permettent de visualiser plus facilement les différentes zones de décomposition en fonction de la température. De 25 à 130 °C, tous les matériaux montrent une perte de masse liée à la déshydratation du support c'est-à-dire à la perte de l'eau physisorbée à la surface des silices. A noter que cette perte d'eau est plus importante sur la silice native, non-fonctionnalisée et diminue ensuite en fonction du taux de greffage, ce qui est cohérent avec les valeurs C_{BET} présentées dans le tableau 4.2. Après 130 °C, la

silice SBA-15 native ne présente plus qu'une légère perte de masse liée à la perte de molécules d'eau issues de la condensation des silanols de surface. Pour les matériaux fonctionnalisés $[N^+]/SBA-15$, nous pouvons distinguer deux zones de perte de masse. La première, de 130 à 470 °C, correspond certainement à la dégradation et calcination des groupements chlorures de triméthylpropylammonium. Les courbes dérivées montrent deux maxima successifs centrés à 235 °C et 335 °C qui sont d'autant plus importants que le taux de greffage est élevé (4,54% de perte de masse pour $[N^+]/SBA-15$ LL contre 13,53% pour $[N^+]/SBA-15$ HL) (annexe A6, tableau A6.6). A l'inverse, la seconde zone de 470 à 600 °C, ne montre pas de corrélation évidente entre la quantité de masse perdue et le taux de greffage. Au contraire, la masse perdue est plus importante pour le matériau $[N^+]/SBA-15$ à faible taux de greffage (2,21% contre 2,01% pour $[N^+]/SBA-15$ HL), (annexe A.6, tableau A6.6). Le maxima de la courbe dérivée est centré à 530 °C et notre hypothèse est qu'il s'agit de la perte de groupements OMe liés soit de manière covalente à la silice soit encore présents sur le greffon. Cependant, dans certains cas (par exemple silice Degussa), il est difficile de séparer les différentes composantes. Aussi, pour les calculs de taux de greffage, nous avons choisi de prendre en compte les pertes de masse comprises entre 130 et 600 °C et d'intégrer dans le calcul la masse molaire du fragment OMe. Dans la dernière zone de 600 à 1000 °C, les matériaux hybrides montrent des pertes de masse plus faible qui correspondent cette fois à la condensation des silanols de surface.

Avec les silices SBA-15 ULP et SiO_2 , les matériaux hybrides montrent des courbes de dérivées de perte massique suivant les mêmes tendances, avec les mêmes zones distinctes de perte de masse entre 130 et 470 °C puis entre 470 et 600 °C. Avec les matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$ ULP, des maxima de perte de masse sont également centrés à 235, 335 et 530 °C. En revanche, pour les matériaux hybrides $[N^+]/SiO_2$, la perte de masse située entre 470 et 600 °C est plus répartie sur l'ensemble de la zone de température. Les thermogrammes de ces matériaux sont présentés en annexe A6, figures A6.5 et A6.6, à la fin de ce chapitre. A nouveau, nous supposons que les pertes de masses entre 130 et 470 °C sont dues à la calcination des groupements chlorures de triméthylpropylammonium et que les pertes de masse entre 470 et 600 °C sont plutôt liées à la perte de groupements de type OMe. Les calculs de taux de greffage à partir des résultats des ATG pour les matériaux hybrides sont détaillés en annexe A6 (paragraphe A6.5).

Les taux de greffage calculés à partir des données des analyses ATG sont indiqués et comparés aux taux de greffage calculés à partir des données d'analyse élémentaire dans le tableau 4.5.

Nous pouvons voir que les résultats sont très cohérents et nous permettent de considérer ces valeurs comme fiables. Pour les études catalytiques, nous prendrons les valeurs calculées à partir des analyses élémentaires.

Tableau 4.5 Comparaison des taux de greffage calculés d'après les mesures d'analyse élémentaire ou ATG des matériaux hybrides [N⁺]/SBA-15, [N⁺]/SBA-15 ULP et [N⁺]/SiO₂

Matériaux	Taux de greffage d'après ATG (mmol.g ⁻¹) silice sèche	Taux de greffage d'après AE (mmol.g ⁻¹) silice sèche
[N ⁺]/SBA-15 LL	0,44 ± 0,10	0,24 ± 0,03
[N ⁺]/SBA-15 HL	1,02 ± 0,16	1,20 ± 0,13
[N ⁺]/SBA-15 ULP LL	0,29 ± 0,08	0,24 ± 0,03
[N ⁺]/SBA-15 ULP HL	0,68 ± 0,12	0,52 ± 0,06
[N ⁺]/SiO ₂ LL	0,24 ± 0,07	0,25 ± 0,03
[N ⁺]/SiO ₂ HL	0,32 ± 0,08	0,39 ± 0,04

3.4.3 Intégrité des greffons (spectroscopies RMN CP-MAS solide ¹³C, ²⁹Si et infrarouge)

Des analyses RMN CP-MAS solide ¹³C et ²⁹Si des matériaux hybrides ont été réalisées afin d'étudier l'état moléculaire des greffons (RMN ¹³C) et la nature de leur lien avec la surface (RMN ²⁹Si).

Sur la figure 4.23, le spectre RMN ¹³C liquide du précurseur moléculaire (chlorure de 3-(triméthoxysilyl)propyl-N,N,N-triméthylammonium) est comparé aux spectres RMN ¹³C CP-MAS solide des matériaux hybrides [N⁺]/SBA-15 afin d'examiner l'intégrité moléculaire des espèces de surface. Nous retrouvons sur les spectres RMN carbone des matériaux toutes les résonances caractéristiques du précurseur moléculaire. Les signaux à 7,9 et 16,2 ppm correspondent respectivement aux carbones de la chaîne propyle C1 et C2 du précurseur ammonium. Les signaux à 52,7 et 68,3 ppm, plus déblindés, se trouvent dans la région spectrale caractéristique d'une liaison C-N et sont attribués respectivement aux carbones C4 et C3 du précurseur moléculaire. L'intégrité du fragment triméthylpropylammonium a donc été maintenue après greffage. Le signal

caractéristique du carbone des groupements OMe (C5 sur la figure 4.23) semble être absent des spectres RMN des matériaux. Cependant, le signal à 52,7 ppm est suffisamment large pour regrouper les signaux des carbones C4 et C5 sous une même résonance. Rappelons qu'au cours du greffage, l'environnement chimique des groupements OMe est modifié et peut entraîner un déplacement de son signal carbone vers les plus hautes résonances.

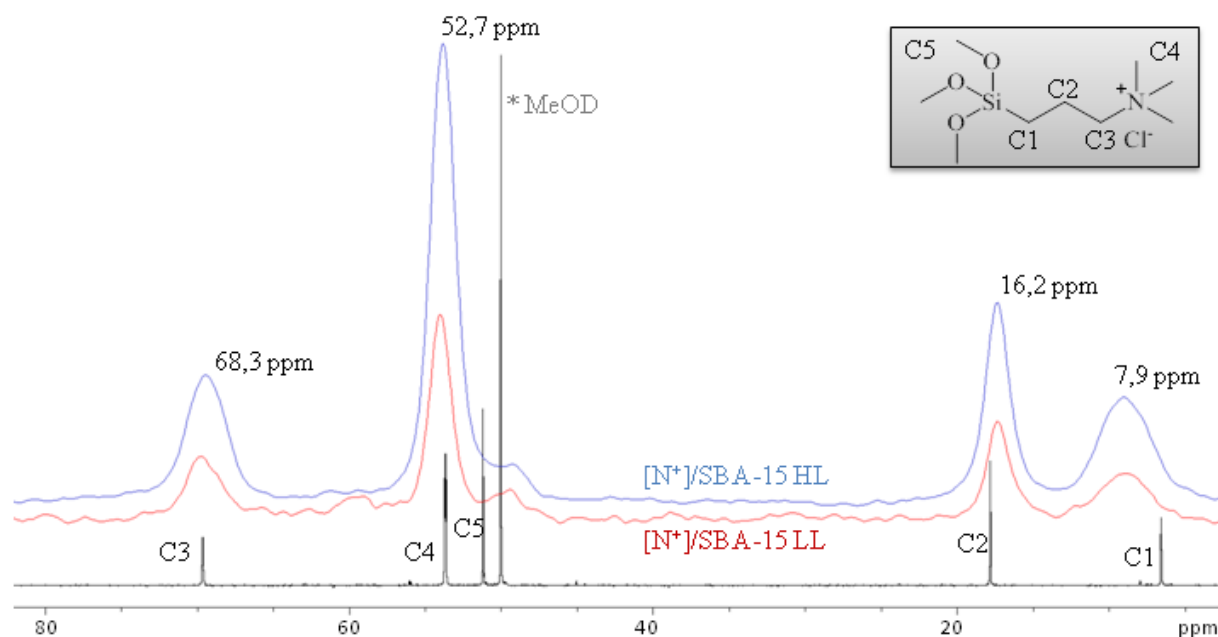


Figure 4.23 : Superposition du spectre RMN ^{13}C liquide du chlorure de 3-(triméthoxysilyl)propyl-N,N,N-triméthylammonium (en noir) avec les spectres RMN CP-MAS ^{13}C des matériaux hybrides $[\text{N}^+]/\text{SBA-15}$ (en rouge et en bleu)

La RMN du silicium est une technique de choix qui renseigne sur la nature du lien des greffons avec la surface. Sur les spectres RMN CP-MAS ^{29}Si des matériaux hybrides, nous pouvons distinguer deux types de silicium (figure 4.24) :

- les siliciums quaternaires inorganiques $\text{Si}(\text{OR})_{4-x}(\text{OSi})_x$ (où R peut être un groupement alkyl ou un proton H) dont les signaux de type Q^x sortent dans la région spectrale comprise entre -80 et -120 ppm.

- les siliciums tertiaires organiques $\text{R-Si}(\text{OR})_{3-x}(\text{OSi})_x$ (où R peut être un groupement alkyl ou un proton H) dont les signaux de types T^x sortent dans la région spectrale comprise -50 et -70 ppm.

Dans le cas des matériaux hybrides, la présence de siliciums tertiaires T^x (avec x variant entre 1 et 3) mais aussi l'absence de site T^0 (signal typique du précurseur moléculaire sort à -45 ppm)

indique que toutes les fonctions organiques sont liées de manière covalente à la surface via une, deux ou trois liaisons siloxanes Si-O-Si. La présence des sites T¹ et T² attestent également que tous les groupements R-Si-OMe n'ont pas été condensés lors du greffage.

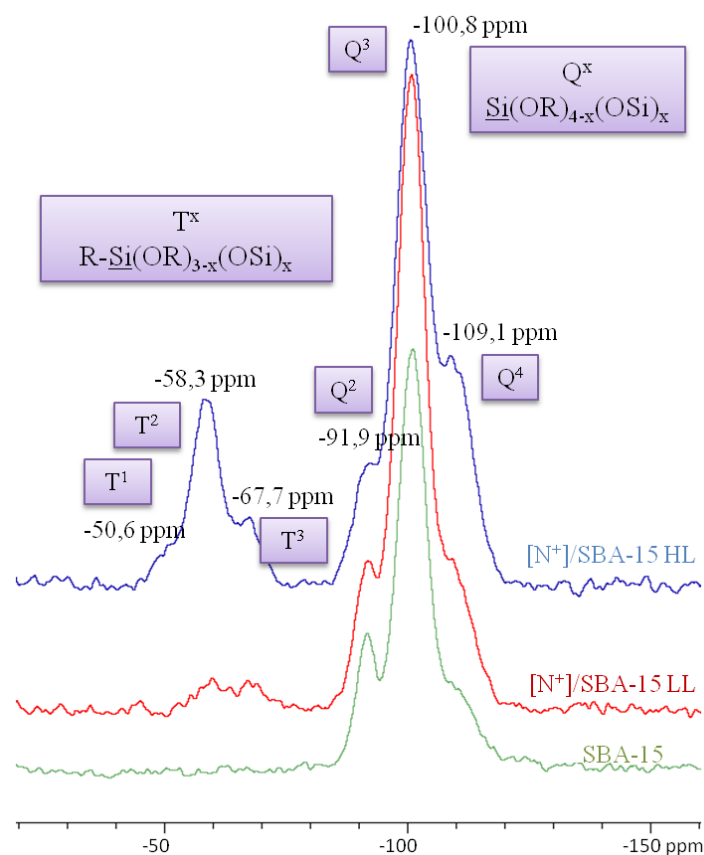


Figure 4.24 : Superposition des spectres RMN CP-MAS ²⁹Si de la silice SBA-15 native et des matériaux hybrides [N⁺]/SBA-15

Les spectres RMN CP-MAS ¹³C et ²⁹Si des matériaux hybrides [N⁺]/SBA-15 ULP et [N⁺]/SiO₂ sont présentés sur les figures A6.7 à A6.10 de l'annexe A6, à la fin de ce chapitre.

Les spectres RMN ¹³C des matériaux hybrides présentent tous les signaux caractéristiques du précurseur moléculaire chlorure de triméthylpropylammonium suggérant que son intégrité a été maintenue dans chaque matériau. Les spectres RMN ²⁹Si confirment le greffage covalent des fonctions organiques à la surface de la silice et la présence de groupements R-Si-OR' résiduels (présence surtout des sites T²).

Les spectres infrarouges des matériaux hybrides ont été mesurés et comparés au spectre infrarouge de leur silice native respective. La figure 4.25 présente les spectres infrarouges de la silice SBA-15 native (en vert) et de ses dérivés fonctionnalisés $[N^+]/SBA-15$ (en rouge et en bleu). Les absorbances des spectres ont été normalisées par rapport à l'intensité du pic à 460 cm^{-1} de la silice SBA-15. Après fonctionnalisation, nous observons, en plus des bandes caractéristiques de la silice, l'apparition d'une nouvelle bande à 1480 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation $\delta(C-H)$ des groupements triméthylpropylammonium et dont l'intensité augmente avec le taux de greffage. Les autres bandes de vibration d'élongation $\nu(C-H)$ attendues dans la région de $3000\text{ à }2700\text{ cm}^{-1}$ n'apparaissent que très faiblement sur le spectre des matériaux $[N^+]/SBA-15$ même à fort taux de greffage. Les bandes de vibrations caractéristiques de la silice sont décrites dans le tableau A5.1 de l'annexe A5 à la fin de ce chapitre.

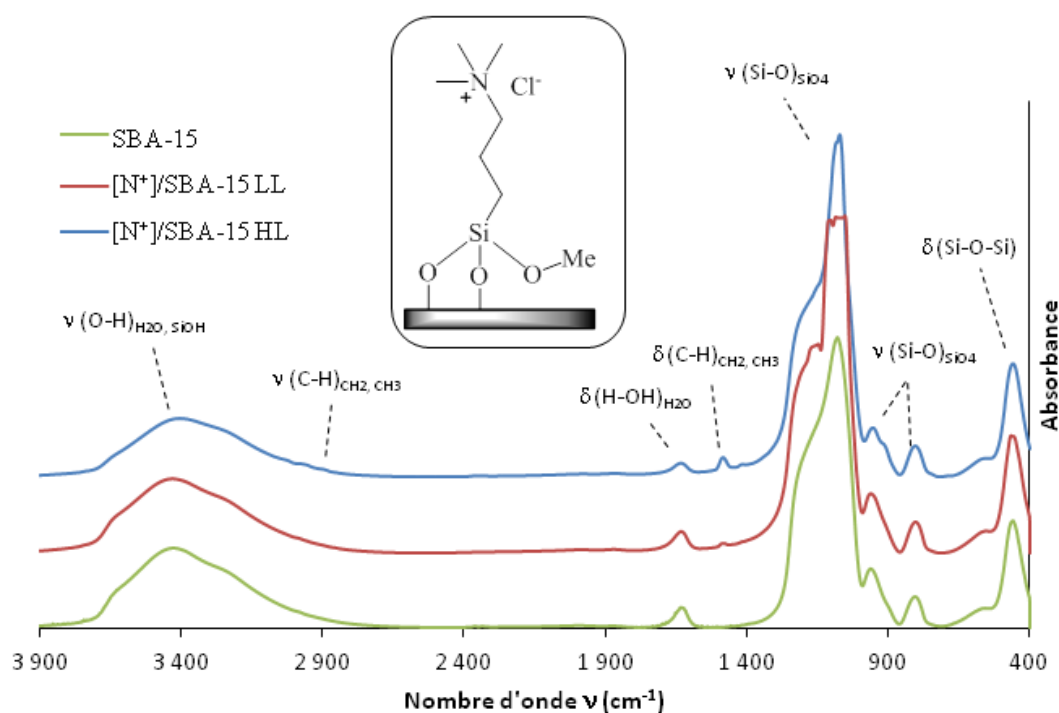


Figure 4.25 : Spectres infrarouges de la silice SBA-15 native et des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$

Les spectres infrarouges relatifs aux silices SBA-15 ULP et SiO_2 ainsi qu'à leurs dérivés hybrides $[N^+]/SBA-15$ ULP et $[N^+]/SiO_2$ sont présentés respectivement sur les figures A6.11 et A6.12 de l'annexe A6 à la fin de ce chapitre. Les mêmes observations peuvent être faites avec l'apparition d'une bande de vibrations de déformation $\delta(C-H)$ à 1480 cm^{-1} dont l'intensité augmente avec le taux de greffage. Les bandes de vibrations d'élongation $\nu(C-H)$ attendues dans la région de $3000\text{ à }2700\text{ cm}^{-1}$ sont à nouveau très discrètes et visibles seulement à fort taux de greffage.

3.5 Etudes catalytiques

L'étude catalytique de ce chapitre a pour objectif d'élaborer de nouveaux systèmes catalytiques halogénure d'ammonium quaternaire – cavitand en conditions hétérogènes via l'immobilisation d'une partie de ce système catalytique sur un support solide. Dans ce premier cas de figure, les catalyseurs chlorures de tétraalkylammonium ont été immobilisés sur des silices de type SBA-15, SBA-15 ULP et SiO₂ et le co-catalyseur cavitand introduit sous forme moléculaire, soluble dans le milieu réactionnel. La partie précédente, consacrée à l'analyse et à la caractérisation des matériaux hybrides, a permis d'obtenir une multitude d'informations que nous allons pouvoir exploiter dans cette étude catalytique.

Tout d'abord, pour avoir un point de référence, les premiers tests catalytiques ont été effectués en milieu entièrement homogène, avec le catalyseur halogénure de butyltriméthylammonium moléculaire qui possède une structure proche de celle de l'ammonium supporté. Les iodures et chlorures de butyltriméthylammonium ont été testés afin de comparer leur potentiel en catalyse et savoir quel halogénure privilégier dans le cas des matériaux hybrides. Ensuite, l'effet de l'ajout des cavitands 4iPO C11 et 4iPO C3 a été évalué en présence du meilleur des deux catalyseurs homogènes.

Le potentiel des matériaux hybrides a été ensuite étudié, tout d'abord en absence de cavitand afin d'explorer si leurs propriétés physico-chimiques avaient une influence notable sur leurs activités intrinsèques puis l'effet de la présence de cavitand sur la réactivité globale du système a été évalué. Enfin, nous avons pu conclure quant à l'efficacité de cette nouvelle approche.

3.5.1 **Procédure générale des tests catalytiques**

Les études catalytiques ont été réalisées sur la réaction de couplage du CO₂ avec l'oxyde de styrène. Les conditions de réaction utilisées dans le chapitre III ont été en partie reprises. Seul le volume de solvant a dû être augmenté afin d'être adapté à l'utilisation de matériaux hybrides très volumineux en masse. Les réactions ont été menées sous 10 bar de CO₂, à 80 °C, pendant 18 heures, dans le solvant méthyle éthyle cétone (MEK) et avec des charges catalytiques de 2 mol%. Le catalyseur halogénure de tétraalkylammonium et le cavitand ont été introduits en rapport 1:1. Les rendements ont été déterminés par RMN ¹H grâce à l'utilisation du 2,4-dibromomésitylène comme étalon interne (méthode et calculs présentés en annexe A1, à la fin du chapitre II).

Les réactions sont réalisées dans un réacteur en verre confiné dans un autoclave. Le solvant MEK puis les réactifs sont introduits dans le réacteur. Lorsqu'un matériau hybride est utilisé, il est ajouté en dernier, lorsque le milieu réactionnel est entièrement homogène. Trois purges de CO₂ à 5 bar sont exécutées puis l'autoclave est mis sous pression à 10 bar de CO₂ et le chauffage est initié. Avant chaque étude catalytique, le matériau considéré est séché sous vide dynamique, à 50 °C, pendant 3 heures afin d'éliminer l'eau résiduelle physisorbée sur sa surface. En fin de réaction, le mélange réactionnel est analysé par spectroscopie RMN ¹H. Dans le cas d'un test en milieu hétérogène, la phase organique du mélange réactionnel est récupérée par centrifugation. Les détails du protocole et des quantités de réactifs introduits sont donnés en partie expérimentale, p 259 à 261.

3.5.2 Résultats catalytiques

Les premiers tests catalytiques en milieu homogène montrent que les iodure et chlorure de butyltriméthylammonium présentent quasiment la même réactivité avec un rendement en carbonate de styrène de 11% avec le composé chloré et un rendement de 12% avec le composé iodé, dans les mêmes conditions de réaction (entrées 1 et 2, tableau 4.6). C'est pourquoi les matériaux hybrides ont été synthétisés à partir du chlorure de 3-(triméthoxysilyl)propyl-N,N,N-triméthylammonium, disponible commercialement, et que l'échange d'anion pour obtenir les dérivés iodés correspondants n'a pas été nécessaire.

Les entrées 3 et 4 du tableau 4.6 indiquent que le cavitand 4*i*PO C3 a un effet promoteur plus prononcé sur la réactivité que le cavitand 4*i*PO C11 avec respectivement un rendement de 45% contre 26% en carbonate de styrène. Ces résultats sont tout à fait cohérents avec les études du chapitre II. Les études catalytiques en milieu hétérogène seront donc réalisées en présence du cavitand 4*i*PO C3. Qui plus est, le cavitand 4*i*PO C3 présente l'avantage de posséder des chaînes alkyles courtes et donc de réduire les risques d'obstruction des pores des matériaux hybrides à base de silice SBA-15 et SBA-15 ULP. Nous espérons ainsi minimiser les difficultés de diffusion des molécules dans les canaux des matériaux.

Tableau 4.6 : Essais catalytiques préliminaires en condition homogène sur la réaction de couplage du CO₂ avec l'oxyde de styrène

Entrée	Catalyseur	Co-catalyseur	Rendement (%)
1	BuMe ₃ NCl	-	11
2	BuMe ₃ NI	-	12
3	BuMe ₃ NCl	4 <i>i</i> PO C11	26
4	BuMe ₃ NCl	4 <i>i</i> PO C3	45

Conditions de réaction : oxyde de styrène (2 mmol), catalyseur (2 mol%), cavitand (2 mol%), solvant MEK (6 ml), 80 °C, 10 bar de CO₂, 18 h, étalon interne : 2,4-dibromomésitylène (0,4 mmol).

Les performances catalytiques des matériaux hybrides pour la réaction de couplage du CO₂ avec l'oxyde styrène ont été d'abord évaluées en l'absence de cavitand (tableau 4.7). La colonne masse engagée donne les masses de matériaux hybrides engagées dans la réaction et calculées pour avoir 2 mol% de catalyseur dans le milieu réactionnel. Les résultats montrent que les masses engagées des matériaux hybrides ne corrélient pas avec les rendements obtenus. Ceci indique que les problèmes de diffusion qui pourraient être liés à la masse ou au volume massique de matériau présent ont été correctement éliminés par l'augmentation du volume de solvant.

Comme nous l'avons vu dans l'introduction bibliographique de ce chapitre, les supports de type silice possèdent des groupements silanols de surface susceptibles d'activer l'époxyde. La silice SBA-15 native a donc été testée en tant que blanc mais aucune réactivité n'a été détectée (entrée 5).

Les entrées 6, 7 et 8 montrent les résultats obtenus avec les matériaux hybrides à base de silice SBA-15, SBA-15 ULP et SiO₂ à faible taux de greffage (0,24 – 0,25 mmol.g⁻¹ de silice sèche). Les matériaux hybrides [N⁺]/SBA-15 LL et [N⁺]/SBA-15 ULP LL ne démontrent qu'une très faible activité avec des rendements de 4 et 6% en carbonate de styrène respectivement (entrées 6 et 7). En revanche, un rendement de 41% est obtenu avec le matériau hybride à base de silice Degussa [N⁺]/SiO₂ LL (entrée 8). Comme nous l'avons vu lors de la caractérisation des matériaux, un même taux de greffage pour deux matériaux différents ne se traduit pas par la même densité de site puisqu'ils ne possèdent pas la même surface spécifique. Ainsi, nous pouvons noter que la densité de site du matériau [N⁺]/SiO₂ LL (0,75 [N⁺] par nm²) est nettement supérieure aux densités de site des

matériaux $[N^+]/SBA-15$ LL et $[N^+]/SBA-15$ ULP LL (respectivement 0,16 et 0,23 $[N^+]$ par nm^2). Ainsi, un taux de recouvrement plus élevé en groupement chlorure de triméthylpropylammonium sur la surface des matériaux semble bénéfique à la réactivité du système.

Les entrées 9, 10 et 11 montrent les résultats obtenus avec les matériaux hybrides à fort taux de greffage. Cette fois-ci, les taux de greffage respectifs des matériaux sont beaucoup plus variés et se traduisent par des densités de site bien distinctes. Le meilleur rendement (46% en carbonate de styrène) est obtenu avec le matériau hybride à base de silice Degussa $[N^+]/SiO_2$ HL qui possède une densité de site largement supérieure aux autres de 1,17 $[N^+]$ par nm^2 contre 0,79 et 0,51 $[N^+]$ par nm^2 pour respectivement les matériaux $[N^+]/SBA-15$ HL et $[N^+]/SBA-15$ ULP HL. Il est intéressant de noter que le rendement obtenu avec le matériau hybride $[N^+]/SBA-15$ ULP HL est meilleur (39%) qu'avec le matériau hybride $[N^+]/SBA-15$ HL (27%) alors que sa densité de site est plus faible. Cette différence de réactivité pourrait être expliquée par des diamètres de pores plus grands dans le matériau à base de silice SBA-15 ULP (91 Å, tableau 4.2) que dans le matériau à base de silice SBA-15 (53 Å). Ainsi, la diffusion liée à la structure des matériaux est plus aisée dans un matériau à large pores. De plus, le paramètre C_{BET} du matériau $[N^+]/SBA-15$ ULP HL est de 105 ce qui traduit une surface hydrophile (tableau 4.2). Il est supérieur au paramètre C_{BET} du matériau $[N^+]/SBA-15$ HL de 81 ce qui peut suggérer que le matériau à base de silice SBA-15 ULP possède un plus grand nombre de groupements silanols susceptibles d'activer l'époxyde et/ou de stabiliser des intermédiaires réactionnels.

La silice Degussa est une silice non poreuse et les meilleurs rendements obtenus avec les matériaux hybrides à base de SiO_2 suggèrent que la diffusion des molécules est facilitée sur surface plane. Maintenant, si l'on regarde les résultats pour chaque type de support, on s'aperçoit que la densité de site est un paramètre crucial à considérer puisque dans tous les cas une densité de site élevée a conduit à des catalyseurs plus actifs. Finalement, quel que soit le type de support mais à condition que la densité de site soit suffisamment élevée (à partir de 0,51 $[N^+]$ par nm^2), les matériaux hybrides ont démontré de meilleures performances que leur analogue homogène $BuMe_3NCl$ avec des rendements entre 2,5 et 4 fois supérieurs.

Tableau 4.7 : Réactivité des matériaux hybrides et influence de leurs propriétés sur la réaction de couplage du CO₂ avec l'oxyde de styrène

Entrée	Catalyseur	Taux de greffage (mmol [N ⁺].g ⁻¹ silice sèche)	Densité de site ([N ⁺] par nm ²)	Masse engagée (mg)	Rendement (%)
5 ^a	SBA-15	-	-	167	0
6	[N ⁺]/SBA-15 LL	0,24	0,16	167	4
7	[N ⁺]/SBA-15 ULP LL	0,24	0,23	167	6
8	[N ⁺]/SiO ₂ LL	0,25	0,75	160	41
9	[N ⁺]/SBA-15 HL	1,20	0,79	33	27
10	[N ⁺]/SBA-15 ULP HL	0,52	0,51	77	39
11	[N ⁺]/SiO ₂ HL	0,39	1,17	103	46

Conditions de réaction : oxyde de styrène (2 mmol), catalyseur (2 mol%), solvant MEK (6 ml), 80 °C, 10 bar de CO₂, 18 h, étalon interne : 2,4-dibromomésitylène (0,4 mmol). ^a La masse de la silice SBA-15 native engagée est équivalente à la masse du matériau hybride [N⁺]/SBA-15 LL calculée à partir de son taux de greffage.

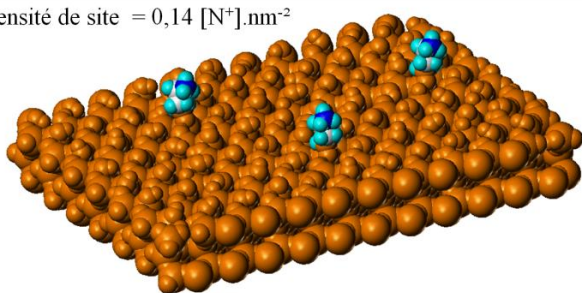
Considérant les résultats précédents, nous avons décidé de tester l'influence du cavitand 4iPO C3 avec les matériaux [N⁺]/SiO₂ LL et [N⁺]/SBA-15 ULP HL qui présentent des rendements similaires (39 et 41%) pour des densités de site assez proches (0,75 et 0,51 [N⁺] par nm²). Les résultats ont été rassemblés dans le tableau 4.8. Nous observons qu'en présence de cavitand 4iPO C3, la réactivité du système chute significativement avec des rendements de 5 et 6% et ce quel que soit le matériau hybride engagé. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer l'effet inhibiteur du cavitand. Tout d'abord, il est possible que le cavitand, molécule très encombrante dont le diamètre de la cavité est de 2 nm, obstrue les canaux des matériaux et bloque la diffusion des molécules. Cependant, ce postulat n'est pas cohérent avec le résultat du matériau à base de silice Degussa, qui est également inhibé par le cavitand alors qu'il ne présente pas de structure mésoporeuse. Nous avons alors supposé que les cavitands, en venant encapsuler des sites cations triméthylpropylammonium proches, formaient une barrière empêchant l'époxyde d'accéder plus près de la surface du matériau où se situe l'anion chlorure.

Afin de tester notre hypothèse, des études de modélisation moléculaire ont été effectuées par Mr François Bayard (ingénieur d'étude en modélisation au C2P2). Différentes configurations de

surface plane à base de silice ont été réalisées avec différentes densités de site chlorure de triméthylpropylammonium (figure 4.26) et une représentation de cavitands (4iPO C3) venant encapsuler les cations triméthylpropylammoniums (figure 4.27). Ces modélisations moléculaires sont issues de la mécanique moléculaire, aucun calcul d'énergie ni d'étude théorique de type DFT n'ont été réalisés. De plus, ces modélisations utilisent une surface de type silice plane et ne rendent pas compte de la courbure d'une surface poreuse. Mais ces figures nous permettent d'avoir une idée de l'agencement des composés à la surface du matériau lors de l'addition des cavitands. Pour la construction de la surface de silice, notre choix s'est porté sur la structure cristalline de la β -cristobalite de face (011).

La figure 4.27 montre une vue de profil (au milieu) et une vue de dessus (à gauche) de l'encapsulation de cations triméthylpropylammonium par le cavitand 4iPO C3. L'image de droite est la même image que celle de gauche mais pour laquelle les chaînes alkyles du cavitand ont été rendues invisibles afin de mieux visualiser le positionnement des cavités sur les ammoniums. De plus, cette vue nous montre que tous les cations triméthylpropylammoniums ne sont pas encapsulés par des cavitands à cause de l'encombrement stérique que génèrent ces récepteurs moléculaires. Les représentations de la figure 4.27 présentent le cas d'une surface dont la densité de site est de $0,70 [N^+]$ par nm^2 ce qui correspond à peu près à celle des matériaux hybrides $[N^+]/SiO_2$ LL et $[N^+]/SBA-15$ ULP HL testés (entrées 12 et 13). Ainsi, ces modélisations suggèrent que notre hypothèse précédente est plausible et que les cavitands forment une barrière entre les molécules d'époxydes et les anions chlorures

Densité de site = $0,14 [N^+].nm^{-2}$



Densité de site = $0,70 [N^+].nm^{-2}$

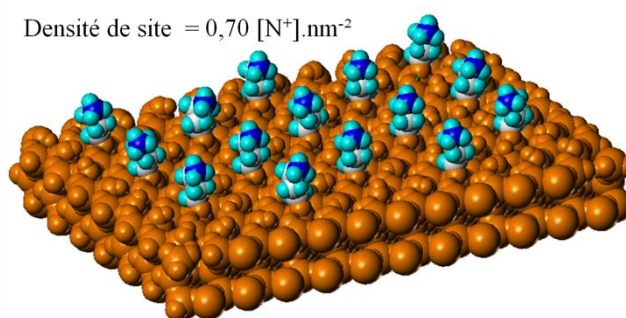
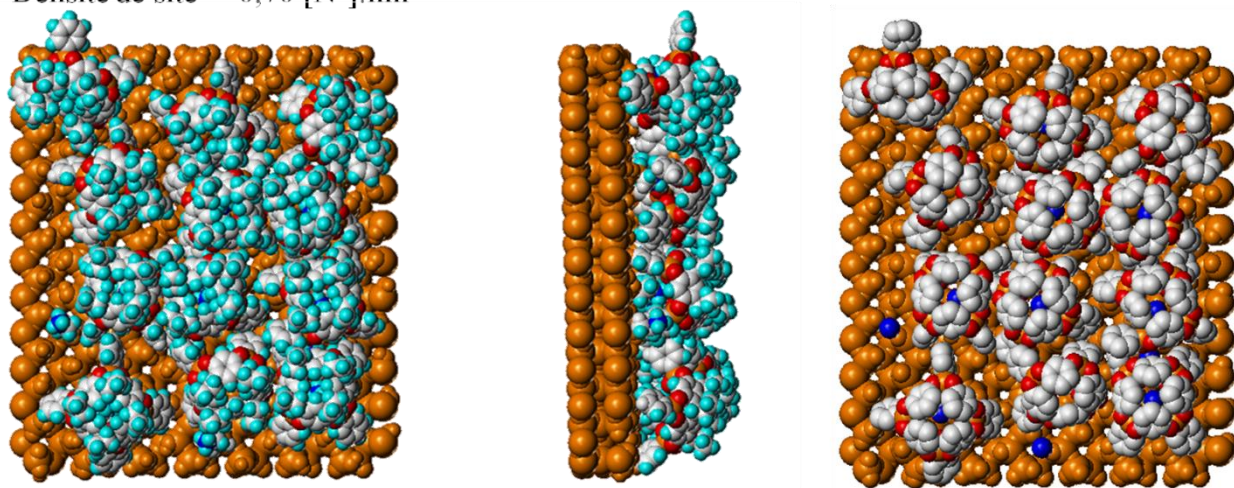


Figure 4.26 : Modélisation moléculaire de deux surfaces de matériaux hybrides à base de silice et contenant des groupements triméthylpropylammonium à faible et à moyenne densité de site

Densité de site = $0,70 [N^+].nm^{-2}$



Code couleur : surface de silice en marron, atomes d'azote en bleu foncé, atomes de carbone en bleu clair, atomes d'hydrogène en blanc et atomes d'oxygène en rouge

Figure 4.27 : Modélisation moléculaire du positionnement de cavitands 4iPO C3 au dessus d'une surface de silice fonctionnalisée avec des groupements triméthylpropylammonium, vue de profil (au milieu) et vue de dessus (à gauche et à droite)

Suite à ces résultats, le matériau hybride $[N^+]/SiO_2$ HL a été testé en présence de cavitand 4iPO C3 car il possède une densité de site nettement supérieure de $1,17 [N^+]$ par nm^2 (entrée 14, tableau 4.8). Ainsi, tous les cations triméthylpropylammonium ne peuvent pas être encapsulés et il est possible que certains anions chlorures restent accessibles aux molécules d'époxyde. Le rendement obtenu est de 30%. Cette meilleure réactivité serait cohérente avec l'idée selon laquelle tous les cations ne sont pas encapsulés et que leurs anions gardent leur réactivité propre et que le cavitand a clairement un effet inhibiteur. En effet, sans récepteur moléculaire, le rendement était de 46% (entrée 11, tableau 4.7).

Le matériau $[N^+]/SBA-15$ ULP LL a finalement été testé car il présente une densité de site de $0,23 [N^+]$ par nm^2 (entrée 15). Nous pouvons alors parler d'isolation de site et nous espérons ainsi que les cavitands ne seront pas groupés et ne formeront pas de barrière entre molécules d'époxyde et anions chlorures. Mais nous observons dans ce cas une inhibition totale de la part du cavitand 4iPO C3, aucun produit n'est formé.

Tableau 4.8 : Influence du cavitand 4*i*PO C3 sur la réaction de couplage du CO₂ avec l'oxyde de styrène

Entrée	Catalyseur	Taux de greffage (mmol [N ⁺].g ⁻¹ silice sèche)	Densité de site ([N ⁺] par nm ²)	Rendement (%)
12	[N ⁺]/SBA-15 ULP HL	0,52	0,51	6
13	[N ⁺]/SiO ₂ LL	0,25	0,75	5
14	[N ⁺]/SiO ₂ HL	0,39	1,17	30
15	[N ⁺]/SBA-15 ULP LL	0,24	0,23	0

Conditions de réaction : oxyde de styrène (2 mmol), catalyseur (2 mol%), co-catalyseur 4*i*PO C3 (2 mol%), solvant MEK (6 ml), 80 °C, 10 bar de CO₂, 18 h, étalon interne : 2,4-dibromomésitylène (0,4 mmol).

3.5.3 Conclusion

Les matériaux hybrides à base de silice SBA-15, SBA-15 ULP et Degussa SiO₂ contenant des groupements chlorures de triméthylpropylammonium donnent des résultats catalytiques mitigés. Les matériaux hybrides à base de silice SiO₂ ont montré un effet activateur par rapport au chlorure d'ammonium de structure proche (chlorure de butyltriméthylammonium) utilisé en conditions homogènes. Cet effet activateur peut être expliqué par la présence de groupements silanols à la surface du matériau. Cependant, ces groupements silanols, attendus dans les matériaux à base de silice SBA-15 et SBA-15 ULP n'apportent pas d'effet bénéfique sur la réactivité du système. Celle-ci est même inhibée par les difficultés de diffusions des molécules dans les canaux des matériaux.

Dans tous les cas, l'addition du cavitand 4*i*PO C3 aux systèmes catalytiques a suscité une forte inhibition générée par le positionnement des cavitands au dessus des sites chlorures d'ammonium, les isolant ainsi des autres composés dont les molécules d'époxyde. Cette approche n'est donc pas du tout adaptée à notre projet.

4. Cas 2 : cavitand immobilisé sur silice

Dans ce nouveau cas de figure, nous souhaitons immobiliser le cavitand sur silice et introduire l'halogénure de tétraalkylammonium sous sa forme moléculaire soluble. Pour cela, le cavitand 3iPO C11 propargyle, dont la synthèse et les caractérisations ont été décrites dans le chapitre III, a été utilisé. L'idée est d'immobiliser le cavitand via une réaction "click" sur un support préalablement fonctionnalisé grâce à une ancre de type azoture organique. Compte tenu de la taille des cavitands, nous avons voulu mettre toutes les chances de notre côté pour nous affranchir des problèmes de diffusion et nous avons choisi d'utiliser une silice SBA-15 ULP à large pore. Ce support pré-fonctionnalisé avec le 3-azidopropyltriéthoxysilane nommé [N₃]/SBA-15 ULP a été entièrement caractérisé avant d'être engagé dans la réaction de post-fonctionnalisation avec le cavitand 3iPO C11 propargyle pour conduire au matériau hybride 3iPOprop/SBA-15 ULP (figure 4.28). Les étapes de synthèse successives seront d'abord décrites puis les caractérisations des matériaux hybrides obtenus seront discutées. Enfin, le potentiel du système catalytique avec le cavitand supporté sera exploré.

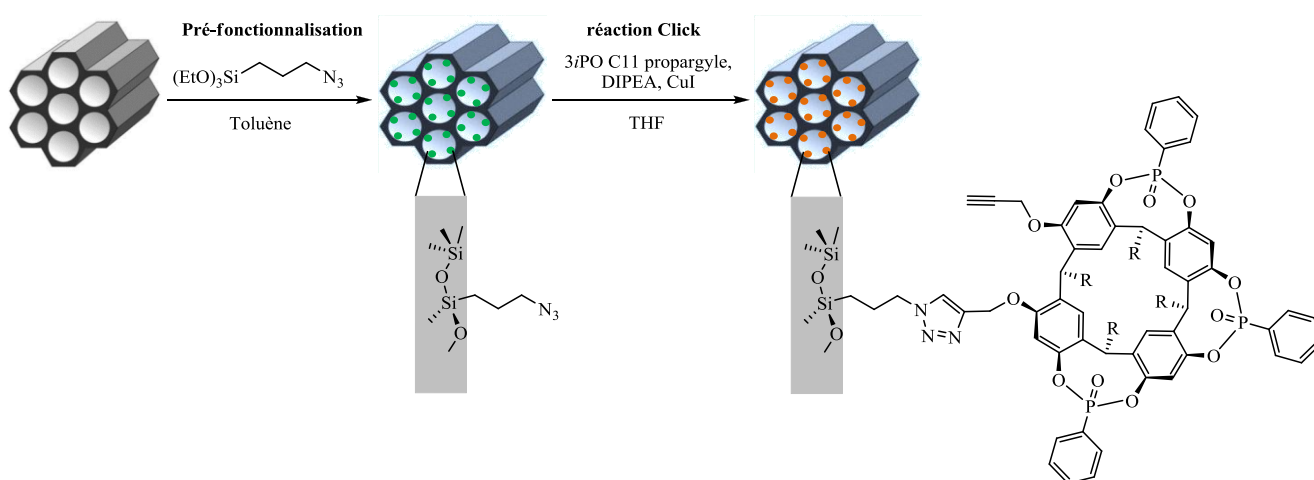


Figure 4.28 : Schéma des étapes de synthèse du matériau hybride 3iPOprop/SBA-15 ULP

4.1 Synthèse des matériaux hybrides organique-inorganiques

4.1.1 Synthèse de l'azoture organique moléculaire

Afin de pré-fonctionnaliser la silice SBA-15 ULP avec une ancre de type azoture, le 3-azidopropyltriéthoxysilane [N₃] a tout d'abord été synthétisé selon la procédure suivante :

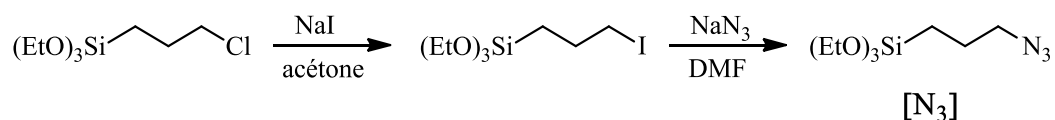


Figure 4.29 : Schéma de synthèse du 3-azidopropyltriéthoxysilane [N₃]

La synthèse du 3-azidopropyltriéthoxysilane a été réalisée à partir du dérivé iodé correspondant par réaction avec NaN₃ dans le DMF. Ce dernier n'étant pas commercial, il a été préalablement préparé par simple substitution d'anion à partir du 3-chloropropyltriéthoxysilane en présence d'un excès de NaI dans l'acétone. Les produits de chaque étape sont des liquides à haute température d'ébullition purifiés par distillation sous vide. Ils ont été obtenus avec des rendements respectifs de 80% et de 55%.

Les détails des protocoles ainsi que les caractérisations complètes de ces composés moléculaires sont décrits dans la partie expérimentale de ce manuscrit, p 255-256.

4.1.2 Greffage de l'azoture organique sur SBA-15 ULP

Le 3-azidopropyltriéthoxysilane [N₃] a été immobilisé sur la silice SBA-15 ULP via un protocole de greffage post-synthétique similaire aux protocoles de greffage des groupements ammoniums de la partie précédente. La silice est préalablement séchée sous vide dynamique à 130 °C, sur une nuit puis du toluène sec est introduit, suivi de la molécule silylée [N₃]. Le mélange est agité à température ambiante pendant 3 h pour favoriser la diffusion des molécules dans les pores du matériau puis chauffé à 90 °C pendant 6 jours sous atmosphère d'argon. Le matériau est ensuite filtré puis placé dans un appareil soxhlet pour extraire les molécules organiques non greffées. Enfin, le matériau est séché à l'étuve à 50 °C. Nous avons ciblé un taux de greffage de 0,2 mmol.g⁻¹, teneur suffisante pour ne pas engager une masse de solide trop importante en catalyse mais suffisamment modérée pour ne pas risquer de boucher les canaux de la silice avec les larges molécules de cavitant tout en conservant une bonne concentration en silanols à la surface du matériau, susceptibles d'avoir un effet bénéfique sur la réactivité. Les détails de ce protocole sont décrits en annexe A7, à la fin de ce chapitre.

Le temps de réaction peut paraître excessif mais Nakazawa *et coll.* avaient montré que même dans des conditions de réaction sévères (excès de 3-azidopropyltriéthoxysilane, reflux de toluène,

plusieurs jours) seul un taux de greffage maximal de $0,1 \text{ mmol.g}^{-1}$ pouvait être obtenu par greffage post-synthétique.¹⁵⁰

4.1.3 Immobilisation du cavitand 3iPO C11 propargyle par réaction click

La réaction "click" entre le cavitand 3iPO C11 propargyle et les groupements azidopropyl de la silice SBA-15 ULP a été réalisée dans le THF, en présence de CuI et de la base de Hünig diisopropyléthylamine (DIPEA). Le protocole est détaillé en annexe A7 de ce chapitre.

Le cavitand a été introduit en léger excès (1,2 équivalents) par rapport aux groupements azidopropyl de surface car nous souhaitons qu'une seule des fonctions alcynes du cavitand ne soit "clickée". Ainsi, le cavitand, lié par une seule ancre resterait assez labile pour se complexer à un cation ammonium et le taux de greffage du cavitand pourrait être supérieur si une seule fonction azidopropyl pouvait être engagée par cavitand.

4.2 Caractérisation des matériaux hybrides

Les matériaux hybrides $[\text{N}_3]/\text{SBA-15 ULP}$ et $3i\text{POprop}/\text{SBA-15 ULP}$ ont été caractérisés de manière détaillée afin de s'assurer de l'intégrité des groupements fonctionnels immobilisés et pour explorer leurs autres propriétés, en particulier leurs propriétés texturales et chimiques.

4.2.1 Etude des propriétés texturales et structurales (DRX et BET)

La diffraction des rayons X aux bas angles des matériaux hybrides $[\text{N}_3]/\text{SBA-15 ULP}$ et $3i\text{POprop}/\text{SBA-15 ULP}$ montre que leur intégrité structurale a été maintenue au cours des étapes successives de greffage (figure 4.30). Leurs diffractogrammes présentent en effet les pics caractéristiques de matériaux de type SBA-15 ULP avec un arrangement 2D hexagonal des canaux : un pic principal à $0,70^\circ$ (sur l'échelle 2θ) correspondant aux diffractions provoquées par le plan réticulaire (100), deux pics moins intenses à $1,21^\circ$ et $1,37^\circ$ représentant respectivement les diffractions sur les plans réticulaires (110) et (200) et un dernier pic à $1,83^\circ$ attribué à la diffraction sur le plan (210) indiquant un matériau très bien structuré à longue distance. Les pics correspondant

150. J. Nakazawa. T. D. Stack. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14360.

au plan réticulaire (100) de la silice SBA-15 ULP et de ses dérivés fonctionnalisés $[N_3]/SBA-15$ ULP et $3iPOprop/SBA-15$ ULP se situent tous les trois à $0,70$ ou $0,71^\circ$ ce qui indique que les distances inter-réticulaires de ces matériaux ainsi que leur paramètre de maille a_0 restent très proches (tableau 4.9).

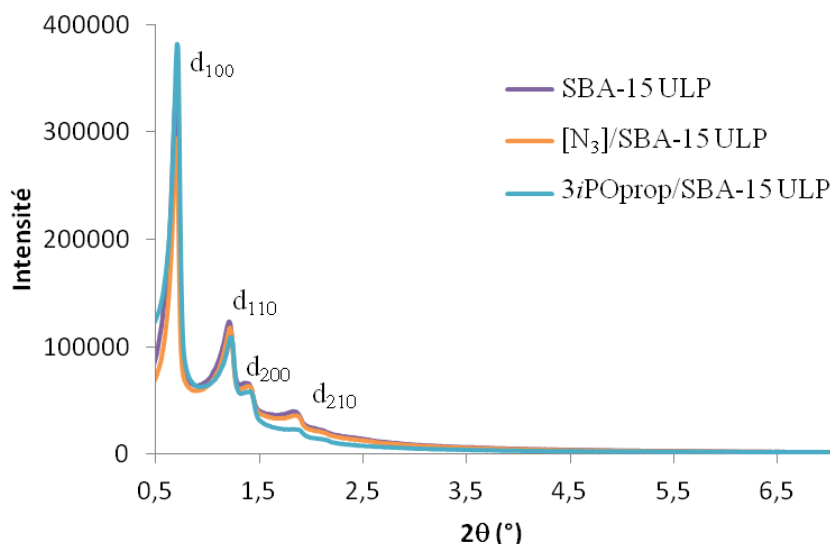


Figure 4.30 : Diffractogrammes de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux hybrides $[N_3]/SBA-15$ ULP et $3iPOprop/SBA-15$ ULP

Les analyses de porosimétrie par adsorption d'azote ont été réalisées selon la méthode BET et ont permis de tracer les isothermes d'adsorption – désorption de l'azote ainsi que les courbes de distribution de taille des pores de chaque matériau.

Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux fonctionnalisés $[N_3]/SBA-15$ ULP et $3iPOprop/SBA-15$ ULP représentées sur la figure 4.31 sont des isothermes de type IV caractéristiques de matériaux mésoporeux. Pour le matériau hybride $[N_3]/SBA-15$ ULP nous notons une diminution de la surface spécifique et du volume poreux : S_{BET} diminue de 597 à $508 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et V_p diminue de $1,5$ à $1,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ après greffage (tableau 4.9). Le diamètre de pore semble néanmoins peu affecté par le greffage (D_p de 97 à 95 \AA) ce qui est cohérent avec la faible concentration de fonctions azidopropyl introduite et leur faible encombrement stérique. En revanche, après immobilisation du cavitant sur le matériau $[N_3]/SBA-15$ ULP, nous observons non seulement une surface spécifique et volume poreux plus faibles ($S_{BET} = 378 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $V_p = 0,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) mais aussi une diminution significative du diamètre de pores ($D_p = 83 \text{ \AA}$) ce qui se traduit par des murs plus épais puisque la distance a_0 de centre à centre ne varie pas (tableau 4.9).

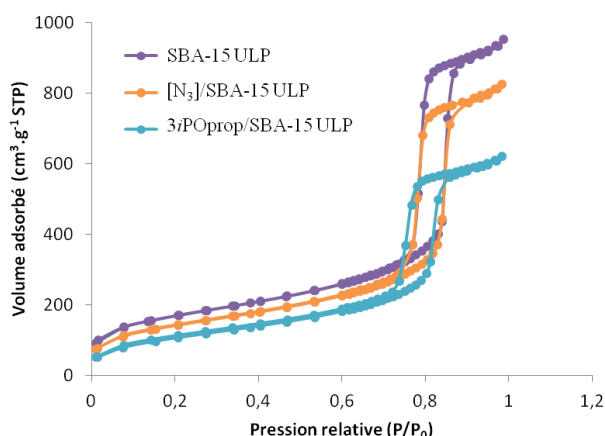


Figure 4.31 : Isothermes d'adsorption – désorption de l'azote de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux hybrides [N₃]/SBA-15 ULP et 3iPOprop/SBA-15 ULP

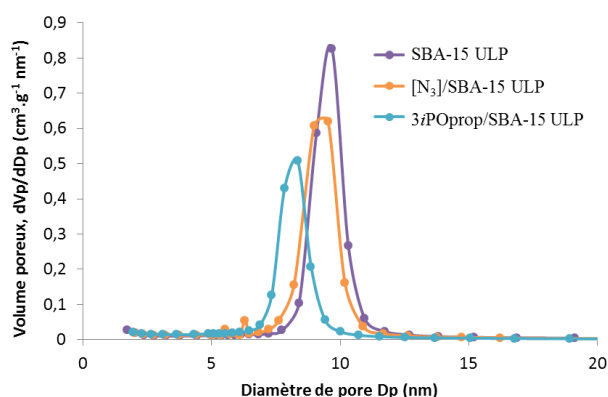


Figure 4.32 : Courbes de distribution de taille de pores de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux hybrides [N₃]/SBA-15 ULP et 3iPOprop/SBA-15 ULP

L'ensemble des données physico-chimiques issues des analyses DRX et BET sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 4.9 : Propriétés physiques et texturales de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux hybrides [N₃]/SBA-15 ULP et 3iPOprop/SBA-15 ULP

Matériaux	d_{100} ^[a] (Å)	a_0 ^[b] (Å)	Épaisseur des murs ^[c] (Å)	V_p ^[d] (cm ³ .g ⁻¹)	D_p ^[e] (Å)	S_{BET} ^[f] (m ² .g ⁻¹)	C_{BET}
SBA-15 ULP	126	145	48	1,5	97	597	222
[N ₃]/SBA-15 ULP	125	144	49	1,3	95	508	107
3iPOprop/SBA-15 ULP	125	144	61	0,9	83	378	55

^[a] Distance inter-réticulaire entre les plans (100) issue de la diffraction des rayons X

^[b] Paramètre de maille correspondant à la distance entre 2 centres de pores : $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$

^[c] $e = a_0 - \text{diamètre de pores}$

^[d] Volume total poreux à $P/P_0 = 0,973$

^[e] Taille des pores issue de la branche de désorption appliquant l'analyse BJH

^[f] Surface spécifique donnée par la BET

A partir de la distance inter-réticulaire d_{100} , il est possible de calculer la distance a_0 qui sépare les centres de chaque canal et ainsi d'avoir accès à l'épaisseur des murs. Nous pouvons observer ici que

les distances a_0 des matériaux hybrides restent très similaires à la distance a_0 de la SBA-15 ULP native (145 et 144 Å). La structure des matériaux n'est donc pas du tout modifiée par le greffage des groupements azidopropyl ni par l'immobilisation du cavitand. En revanche, les diamètres de pores diminuent de manière significative ce qui se traduit par une augmentation de l'épaisseur des murs beaucoup plus prononcée après immobilisation du cavitand (l'épaisseur augmente de 48 à 61 Å de la silice native au matériau final, tableau 4.9).

Le paramètre C_{BET} , indicateur de la polarité de surface d'un matériau, diminue de 222 à 107 après greffage des groupements azidopropyl sur la silice SBA-15 ULP ce qui traduit une diminution de la concentration en groupements silanols sur la surface. Le paramètre C_{BET} atteint 55 pour le matériau 3iPOprop/SBA-15 ULP. Cette valeur basse indique une surface presque hydrophobe certainement liée à la présence du cavitand et de ses longues chaînes alkyles $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$.

4.2.2 Détermination quantitative (analyse élémentaire et ATG)

Les données brutes des analyses élémentaires ont été répertoriées en annexe A7, tableau A7.1. Les calculs pour parvenir aux teneurs en azote, carbone et phosphore des matériaux hybrides ont également été expliqués dans la partie A7.3 de l'annexe A7. Les valeurs du tableau 4.10 qui suit sont données en mmol.g^{-1} de silice sèche et ont été corrigées par rapport à la masse résiduelle du support à 1000 °C mesurée par ATG comme expliqué dans l'annexe A7.

Tableau 4.10 : Concentrations en N, C et P des matériaux hybrides $[\text{N}_3]/\text{SBA-15 ULP}$ et 3iPOprop/SBA-15 ULP

Matériaux	n_{N} (mmol.g^{-1}) Silice sèche	n_{C} (mmol.g^{-1}) Silice sèche	n_{P} (mmol.g^{-1}) Silice sèche
$[\text{N}_3]/\text{SBA-15 ULP}$	0,95	2,09	-
3iPOprop/SBA-15 ULP	0,93	11,99	0,32

Ces valeurs de concentration en éléments permettent de déterminer les valeurs de concentration en greffons des matériaux. Les calculs sont expliqués en annexe A7 et les valeurs obtenues redonnées dans le tableau 4.11 suivant.

Tableau 4.11 : Concentrations en groupement [N₃] et [3iPOprop] des matériaux hybrides [N₃]/SBA-15 ULP et 3iPOprop/SBA-15 ULP

Matériaux	[N ₃] (mmol.g ⁻¹) Silice sèche	[3iPOprop] (mmol.g ⁻¹) Silice sèche	% click	Densité de site (molécule par nm ²)
[N ₃]/SBA-15 ULP	0,32	-	-	0,32
3iPOprop/SBA-15 ULP	0,20	0,11	34	0,11

L'analyse élémentaire de [N₃]/SBA-15 ULP nous donne une quantité de groupements azidopropyl de 0,32 mmol.g⁻¹ de silice sèche. Cette valeur divisée par la surface spécifique de la silice SBA-15 ULP et multipliée par le nombre d'Avogadro (6,02.10²³) donne la densité de site azidopropyl qui est de 0,32 [N₃] par nm².

La densité de site cavitand du matériau 3iPOprop/SBA-15 ULP est calculée à 0,11 cavitand cliqué par nm². La cavité des cavitands a un diamètre de 2 nm et les fonctions alcynes du cavitand 3iPO propargyle se situent sur le même côté de la cavité. Cela signifie qu'une seule des deux fonctions alcynes du cavitand ne peut être "clickée" car les groupements azidopropyl sont trop éloignés les uns des autres pour que les deux fonctions d'un même cavitand puissent réagir avec deux groupements azidopropyl de surface. Cet agencement est favorable à notre objectif d'immobiliser le cavitand sur le matériau via une seule "ancree" afin qu'il soit assez labile et à même d'encapsuler les cations ammoniums (comme illustré sur la figure 4.28). C'est dans cette optique, que seulement 1,2 équivalents de cavitand 3iPO propargyle avaient été introduits par rapport au nombre de groupements azidopropyl estimés en fonction de la masse de matériau engagé. Avec ces deux paramètres (la densité de site des groupements azidopropyl dans le matériau pré-fonctionnalisé et la quantité de cavitand engagée), nous pouvons considérer que les cavitands ne sont liés que par une "ancree" à la silice (figure 4.28).

L'analyse élémentaire du phosphore du matériau 3iPOprop/SBA-15 ULP nous indique le nombre de cavitand immobilisé sur la surface. Le pourcentage de groupement azidopropyl cliqué est calculé selon le rapport de la concentration en cavitand [3iPOprop] par la concentration en groupement azidopropyl [N₃] initiale. Il est évalué à 34%. La quantité de groupements azidopropyl restants sur la surface de la silice est calculée à 0,20 mmol.g⁻¹ de silice sèche (calcul décrits en annexe A7).

Les données brutes mesurées lors de l'analyse ATG sont répertoriées en annexe A7, paragraphe A7.4. Les calculs pour déterminer les concentrations en groupements organiques de chaque matériau, les calculs de correction des valeurs et de propagation de l'incertitude des analyses sont également décrits en annexe A7, paragraphe A7.4.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) du matériau [N₃]/SBA-15 ULP permet d'évaluer une quantité de groupements azidopropyl de 0,38 mmol.g⁻¹ de silice sèche (tableau 4.12), résultat proche de la valeur de la concentration [N₃] calculées à partir des analyses élémentaires (0,32 mmol.g⁻¹ de silice sèche). De même, l'ATG du matériau 3*i*POprop/SBA-15 ULP nous indique, après calcul, une quantité de cavitand de 0,10 mmol.g⁻¹ de matière sèche quasiment identique au 0,11 mmol.g⁻¹ de matière sèche estimée à partir de l'analyse élémentaire. Les thermogrammes des deux matériaux superposés obtenus à partir de l'analyse ATG sont présentés dans l'annexe A7, figure A7.1.

Tableau 4.12 : Comparaison des taux de greffage calculés d'après les mesures d'analyse élémentaire ou ATG des matériaux hybrides [N₃]/SBA-15 ULP et 3*i*POprop/SBA-15 ULP

Matériaux	Taux de greffage d'après ATG (mmol.g ⁻¹) silice sèche	Taux de greffage d'après AE (mmol.g ⁻¹) silice sèche
[N ₃]/SBA-15 ULP	0,38 [N ₃]	0,32 [N ₃]
3 <i>i</i> POprop/SBA-15 ULP	0,10 [3 <i>i</i> POprop]	0,11 [3 <i>i</i> POprop]

Les taux de greffage calculés à partir des mesures d'analyses ATG nous permettent de calculer une nouvelle fois le pourcentage de groupement azidopropyl clické au cavitand en faisant le rapport [3*i*POprop]/[N₃]. Nous obtenons une valeur de 26% de click assez proche des 34% déterminés avec les résultats d'analyse élémentaire. Aux erreurs d'incertitudes près, nous pouvons conclure que les données calculées sont cohérentes entre ATG et analyse élémentaire.

4.2.3 Intégrité des greffons (spectroscopies RMN CP-MAS solide ¹³C, ²⁹Si et infrarouge)

Les spectres RMN ¹³C, ²⁹Si et ³¹P des précurseurs moléculaires, ainsi que ceux des matériaux [N₃]/SBA-15 ULP et 3*i*POprop/SBA-15 ULP ont été superposés et réunis sur les figures 4.33 à 4.36.

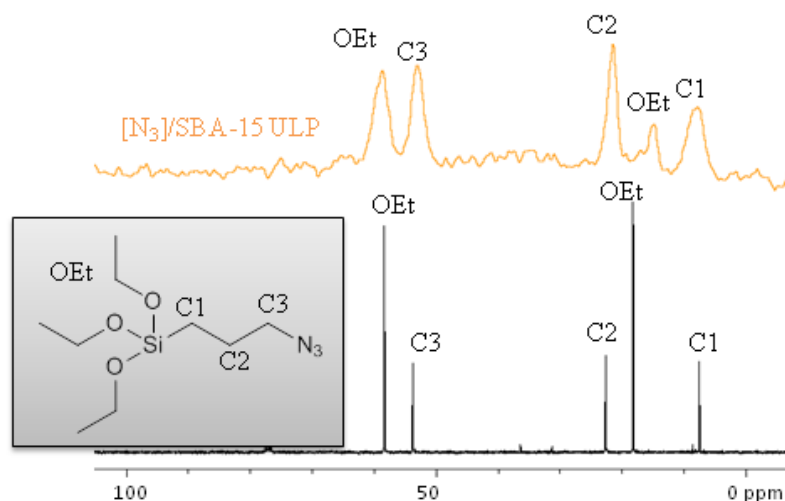


Figure 4.33 : Superposition du spectre RMN ^{13}C liquide du précurseur azidopropyl silylé (en noir) avec le spectre RMN CP-MAS ^{13}C du matériau hybride $[\text{N}_3]/\text{SBA-15 ULP}$ (en orange)

La superposition des spectres RMN ^{13}C liquide du précurseur azidopropyl silylé et RMN ^{13}C solide du matériau $[\text{N}_3]/\text{SBA-15 ULP}$ (figure 4.33) montre que tous les signaux caractéristiques du précurseur moléculaire sont présents sur le spectre du matériau ce qui suggère que les fonctions azidopropyl n'ont pas été endommagées par les conditions sévères de greffage (90 °C, 6 jours). Les signaux des carbones de la chaîne propyl C1, C2 et C3 sont situés respectivement à 7,6, 22,6 et 53,8 ppm sur le spectre RMN ^{13}C liquide du précurseur azidopropyl et à 7,8, 21,5 et 53,0 ppm sur le spectre RMN ^{13}C solide du matériau $[\text{N}_3]/\text{SBA-15 ULP}$. Les signaux caractéristiques des groupements OEt de l'azidopropyltriéthoxysilane sont également présents sur le spectre solide du matériau hybride (18,2 et 58,4 ppm) ce qui signifie qu'ils n'ont pas tous été condensés sous forme de Si-O-Si lors de la réaction de greffage. Il peut également s'agir de groupements OEt résiduels présents sur la surface du matériau provenant d'une étherification de la silice par l'éthanol libéré lors du greffage.

La comparaison des spectres RMN ^{13}C liquide du précurseur azidopropyl et du cavitand 3iPOpropargyle avec le spectre RMN ^{13}C solide du matériau 3iPOprop/SBA-15 ULP (figure 4.34) semble indiquer elle aussi que l'intégrité des composés moléculaires a été maintenue à travers la réaction click. En effet, bien que les signaux apparaissent élargis en RMN CP-MAS nous retrouvons tout de même des massifs de signaux cohérents avec la signature des composés moléculaires. Un premier massif compris entre 4,7 et 37,5 ppm peut correspondre aux signaux des chaînes alkyles du cavitand et du précurseur azidopropyl. Un deuxième massif de 46,0 à 54,8 ppm pourrait être attribué

aux carbones méthylènes en α du groupe azido du précurseur azidopropyl. Notons, que les carbones propargyliques à 70 et 80 ppm sur le spectre du cavitand *3iPO* C11 propargyle ne sont plus visibles après click. Enfin, un troisième massif de 101,7 à 171,2 ppm peut être attribué aux carbones aromatiques du cavitand *3iPO* propargyle.

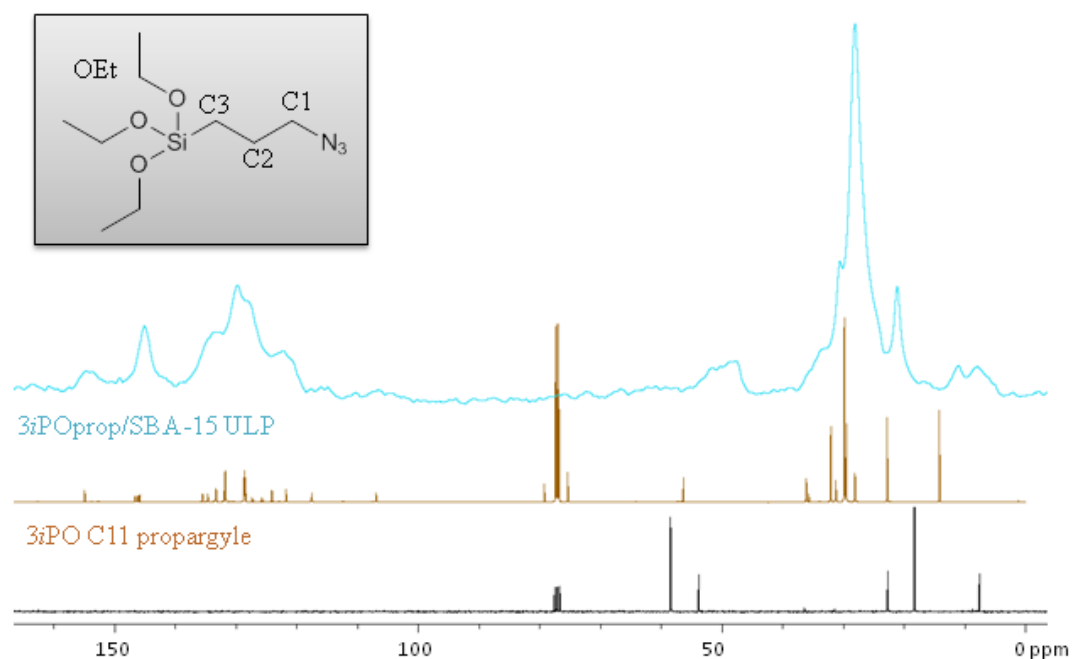


Figure 4.34 : Superposition du spectre RMN ^{13}C liquide du précurseur azidopropyl silylé (en noir) et du cavitand *3iPO* C11 propargyle (en marron) avec le spectre RMN CP-MAS ^{13}C solide du matériau hybride *3iPO*prop/SBA-15 ULP (en bleu clair)

La RMN CP-MAS ^{31}P solide du matériau est nécessaire pour s'assurer de la bonne structure du cavitand (figure 4.35). Encore une fois, les signaux phosphore des spectres RMN solide sont beaucoup plus larges qu'en RMN liquide. Les deux signaux phosphore du cavitand *3iPO* propargyle, situés à 8,8 et 9,1 ppm sont trop proches et ne pourront pas être distingués en RMN CP-MAS solide. Le signal du spectre RMN solide du matériau *3iPO*prop/SBA-15 ULP se situe à 12,1 ppm. En prenant en compte la largeur du signal, nous pouvons considérer qu'il correspond au signal phosphore du cavitand dont l'intégrité a été maintenue. Un autre signal est présent sur le spectre du support mais après étude, nous pouvons supposer qu'il s'agit d'une bande de rotation du signal à 12,1 ppm car les deux signaux sont séparés par une distance de 10 kHz alors que le spectre RMN a été acquis avec une vitesse de rotation du rotor de 10 kHz. Un nouveau spectre RMN ^{31}P du même échantillon a été mesuré avec une vitesse de rotation du rotor à 12 kHz. Ce spectre, non représenté

dans ce manuscrit, présentait le même signal phosphore à 12 ppm. Le second signal était cette fois-ci à une distance de 12 kHz confirmant qu'il s'agit bien d'une bande de rotation.

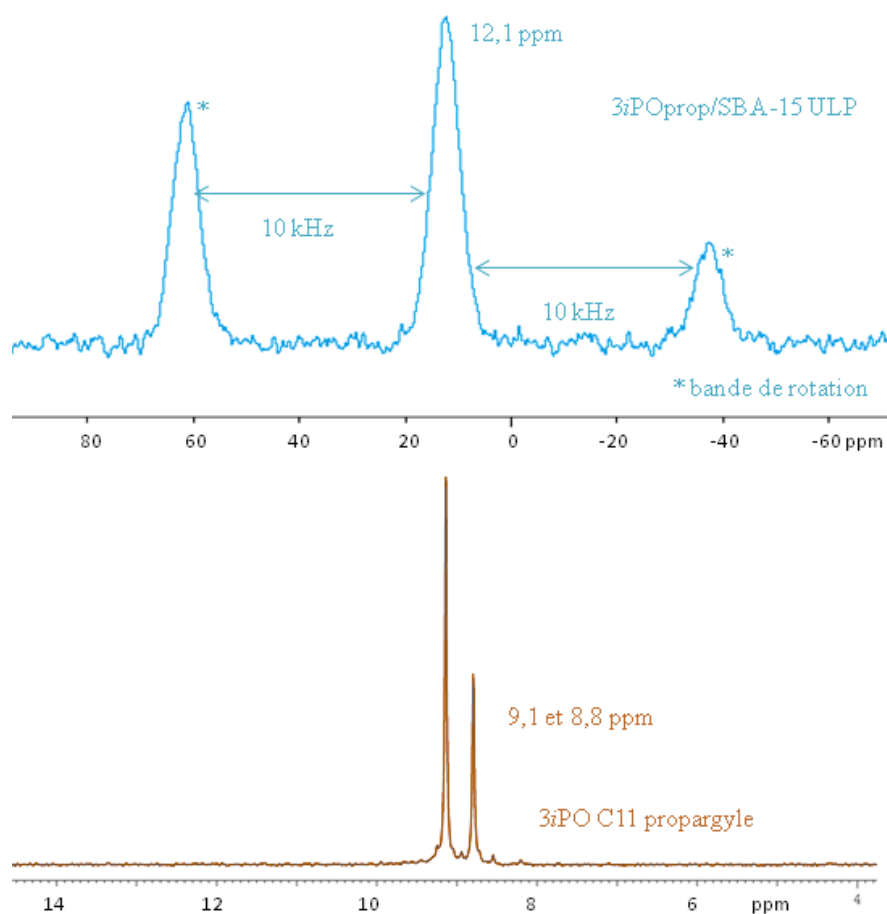


Figure 4.35 : Superposition des spectres RMN ^{31}P liquide du cavitant $3i\text{PO C11}$ propargyle (en marron) et CP-MAS du matériau hybride $3i\text{POprop/SBA-15 ULP}$ (en bleu clair)

La RMN du silicium donne des indications sur la nature du lien entre les composés organiques et la surface du matériau. La figure 4.36 présente la superposition des spectres RMN CP-MAS ^{29}Si de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux hybrides $[\text{N}_3]/\text{SBA-15 ULP}$ et $3i\text{POprop/SBA-15 ULP}$.

Rappelons que les spectres RMN CP-MAS ^{29}Si des matériaux hybrides présentent deux types de silicium qu'il est possible de distinguer :

- les siliciums quaternaires inorganiques $\text{Si}(\text{OR})_{4-x}(\text{OSi})_x$ (où R peut être un groupement alkyl ou un proton H) dont les signaux de type Q^x sortent dans la région spectrale comprise entre -80 et -120 ppm.

- les siliciums tertiaires organiques $R\text{-}\underline{\text{Si}}(\text{OR})_{3-x}(\text{OSi})_x$ (où R peut être un groupement alkyl ou un proton H) dont les signaux de types T^x sortent dans la région spectrale comprise entre -50 et -70 ppm.

Le faible taux de greffage des matériaux hybrides ne permet pas d'avoir des signaux T^x très intenses mais nous pouvons tout de même les distinguer dans la région spectrale comprise entre -50 et -75 ppm confirmant que les fonctions organiques sont liées de manière covalente à la surface via des liaisons siloxanes Si-O-Si. De plus, la présence de signaux T^1 et T^2 est cohérente avec la présence de groupes OEt non condensés tel qu'observé sur le spectre RMN ^{13}C du matériau $[\text{N}_3]/\text{SBA-15 ULP}$.

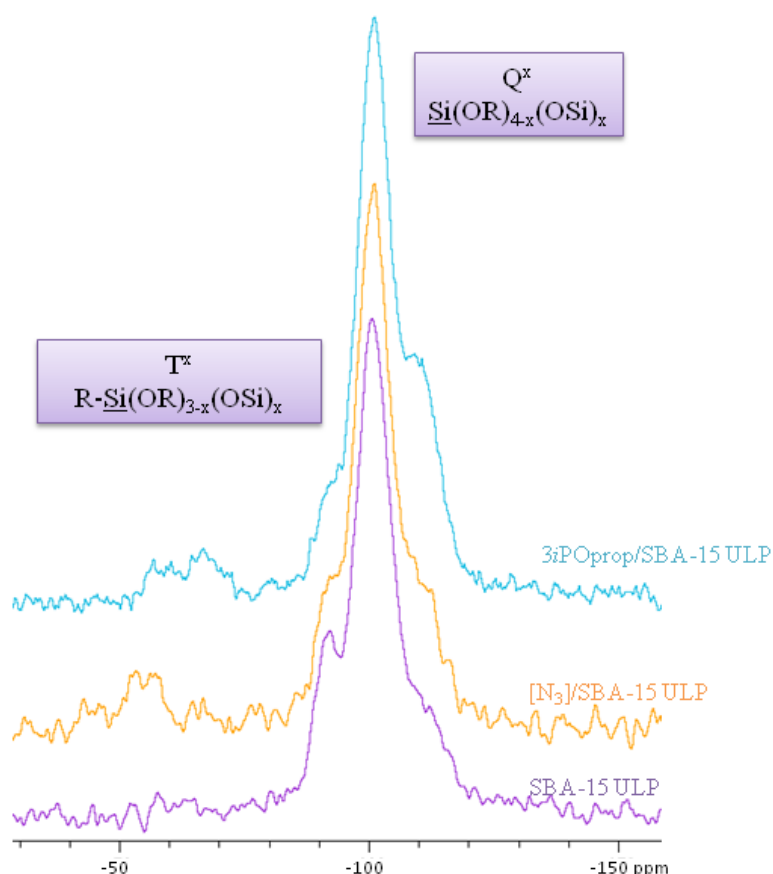


Figure 4.36 : Superposition des spectres RMN CP-MAS ^{29}Si solide des silices SBA-15 ULP et des matériaux hybrides $[\text{N}_3]/\text{SBA-15 ULP}$ et $3i\text{POprop}/\text{SBA-15 ULP}$

Les spectres infrarouges des matériaux hybrides ont été mesurés et sont présentés en annexe A7. La figure A7.2 montre la superposition des spectres de la silice SBA-15 ULP native et du matériau

hybride [N₃]/SBA-15 ULP et la figure A7.3 montre la superposition des spectres infrarouges des matériaux hybrides [N₃]/SBA-15 ULP et 3iPOprop/SBA-15 ULP.

Le spectre infrarouge du matériau [N₃]/SBA-15 ULP présente les bandes de vibration caractéristiques de la silice (données répertoriées dans le tableau A5.1 de l'annexe A5). La bande de vibration d'élongation $\nu(\text{N}=\text{N}=\text{N})$ caractéristique des fonctions azides (N₃) apparaît à 2112 cm⁻¹ (annexe A7, figure A7.2). Elle confirme la présence des groupements azidopropyl à la surface de la silice. Cette bande ne disparaît pas entièrement sur le spectre IR du matériau 3iPOprop/SBA-15 ULP (annexe A7, figure A7.3) mais son intensité est plus faible ce qui corrobore le fait qu'une partie des groupements azidopropyl de surface ont bien été "clickés" avec le cavitand. Afin d'évaluer la différence d'aire de cette bande, les spectres IR des deux matériaux ont été normalisés par rapport à une bande de référence. Nous avons choisi la bande de déformation de l'angle de valence de Si-O-Si isolée à 460 cm⁻¹ car elle est présente dans tous les solides et correspond aux atomes de silice inorganique. Le rapport des aires sous cette bande entre les spectres des matériaux avant et après click permet une nouvelle estimation du pourcentage de groupements azidopropyl "clickés" à 28%. Cette valeur est cohérente avec les pourcentages de groupements azidopropyl clickés déterminées par analyse élémentaire (34%) et ATG (26%).

Le spectre IR du matériau hybride 3iPOprop/SBA-15 ULP montre en plus de nouvelles bandes de vibration dans la région spectrale entre 2800 et 3000 cm⁻¹ (vibration d'élongation $\nu(\text{C-H})$) et à 1490 cm⁻¹ (vibration de déformation $\delta(\text{C-H})$) caractéristiques des groupements carbonés du cavitand.

4.3 Etudes catalytiques

Comme nous l'avons vu précédemment, l'étude catalytique de ce chapitre a pour objectif d'élaborer de nouveaux systèmes catalytiques hétérogènes via l'immobilisation d'une partie du système bi-composant halogénure d'ammonium quaternaire – cavitand sur un support à base de silice. Dans ce second cas de figure, c'est le cavitand qui est immobilisé sur un matériau de type silice SBA-15 ULP. Le catalyseur halogénure de tétraalkylammonium est, quant à lui, introduit sous forme moléculaire. Le catalyseur iodure de tétrabutylammonium a été choisi pour le potentiel de réactivité qu'il possède au vu des études réalisées dans les chapitres II et III. En effet, l'anion iodure est apparu comme le meilleur nucléophile en plus d'être un bon groupe partant générant ainsi les

systèmes catalytiques les plus performants. De plus, le catalyseur *n*-Bu₄NI est un catalyseur très utilisé dans la littérature pour sa bonne réactivité.^{151,152}

4.3.1 Procédure générale des tests catalytiques

Les études catalytiques sont réalisées sur la réaction de couplage du CO₂ avec l'oxyde de styrène. Les conditions de réaction sont identiques à celles du cas de figure 1, à savoir 10 bar de CO₂, 80 °C, pendant 18 heures, dans le solvant méthyle éthyle cétone (MEK) et avec des charges catalytiques de 2 mol%. Le catalyseur iodure de tétrabutylammonium et le co-catalyseur choisi sont introduits en rapport 1:1.

Les détails du protocole et des quantités de réactifs introduits sont donnés en partie expérimentale, p 261-262.

4.3.2 Résultats catalytiques

L'iodure de tétrabutylammonium a tout d'abord été testé seul, en condition homogène. Il montre une réactivité modérée avec un rendement de 38% en carbonate de styrène après 18 heures de réaction (entrée 1, tableau 4.13). L'influence du cavitand 3*i*PO propargyle a ensuite été évaluée, en condition homogène également. Nous observons une amélioration de la réactivité du système catalytique puisque 55% de rendement sont obtenus (entrée 2). La silice SBA-15 ULP native a été utilisée en tant que référence avant d'engager le cavitand supporté mais sa combinaison avec l'iodure de tétrabutylammonium a montré une très forte augmentation de la réactivité globale avec 78% de rendement obtenu dans les mêmes conditions de réaction (entrée 3). Ce phénomène est vraisemblablement expliqué par la présence des groupements silanols à la surface de la silice comme l'a décrit le groupe de Baba.¹⁵³ La silice SBA-15 ULP native présente un paramètre C_{BET} de 222 (tableau 4.9) qui suggère une forte hydrophilicité de la surface soit une grande concentration en groupements silanols. Les résultats catalytiques avec le matériau hybride 3*i*POprop/SBA-15 ULP est beaucoup plus modéré avec 45% de rendement en carbonate de styrène (entrée 4). Ainsi nous notons une amélioration de la réactivité par rapport au catalyseur iodure de tétrabutylammonium seul (38%) mais plus faible que pour le système *n*-Bu₄NI / cavitand 3*i*PO propargyle en conditions homogènes

151. J. Sun, S-I. Fujita, F. Zhao, M. Arai. *Appl. Catal., A*. **2005**, 287, 221.

152. C. J. Whiteoak, A. Nova, F. Maseras, A. W. Kleij. *ChemSusChem*. **2012**, 5, 2032.

153. K. Motokura, S. Itagaki, Y. Iwasawa, A. Miyaji, T. Baba. *Green Chem*. **2009**, 11, 1876.

(55%). La réactivité du système catalytique avec le matériau hybride 3*i*POprop/SBA-15 ULP est nettement plus faible que la réactivité du système catalytique avec la silice SBA-15 ULP (78%) ce qui peut s'expliquer par la forte diminution de la concentration en silanols de surface du matériau hybride qui ont réagi lors de l'étape de greffage des groupements azidopropyl et dont une partie peut également être masquée par l'introduction subséquente du cavitand. En effet, le paramètre C_{BET} du matériau hybride final est de 55 (tableau 4.9) ce qui démontre une surface beaucoup plus hydrophobe que la surface de la silice SBA-15 ULP.

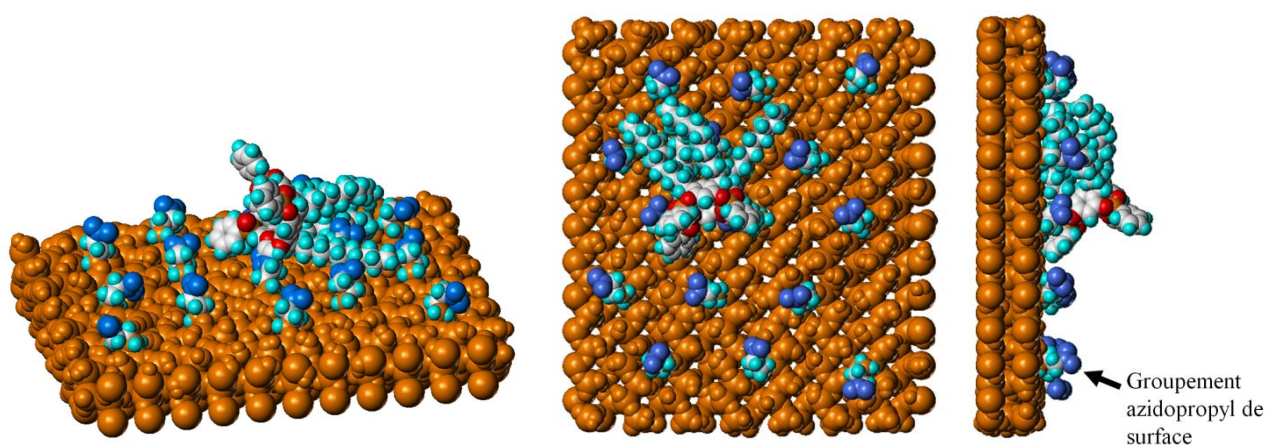
Tableau 4.13 : Influence de différents co-catalyseurs sur la réaction de couplage du CO₂ avec l'oxyde de styrène catalysée par *n*-Bu₄NI en conditions homogène ou hétérogène

Entrée	Système catalytique	Rendement (%)
1 ^a	<i>n</i> -Bu ₄ NI	38
2 ^a	<i>n</i> -Bu ₄ NI + 3 <i>i</i> PO propargyle	55
3 ^b	<i>n</i> -Bu ₄ NI + SBA-15 ULP native	78
4	<i>n</i> -Bu ₄ NI + 3 <i>i</i> POprop/SBA-15 ULP	45

Conditions de réaction : oxyde de styrène (2 mmol), catalyseur (2 mol%), co-catalyseur (2 mol%), solvant MEK (6 ml), 80 °C, 10 bar de CO₂, 18 h, étalon interne : 2,4-dibromomésitylène (0,4 mmol). ^a En conditions homogènes. ^b La masse de la silice SBA-15 ULP native engagée est équivalente à la masse de matériau hybride 3*i*POprop/SBA-15 ULP calculée à partir de son taux de greffage en cavitand.

Une nouvelle étude de modélisation moléculaire a été effectuée et propose une représentation de l'agencement du cavitand 3*i*PO propargyle pour le matériau hybride 3*i*POprop/SBA-15 ULP (figure 4.37). Après minimisation, cette image montre qu'il y a un repliement des chaînes alkyles du cavitand sur la surface du matériau dû à la formation d'interactions faibles. Nous pouvons observer que la cavité du cavitand est orientée perpendiculaire à la surface ce qui suggère qu'elle est disponible pour recevoir des cations ammoniums. La densité de site du matériau est de 0,11 [3*i*POprop] par nm² (tableau 4.11). Nous pouvons alors parler d'isolation de site. Nous pouvons supposer que la diffusion des molécules d'époxyde et de catalyseur ammonium ne devrait pas être gênée par la présence des cavitands. Il semble donc que la baisse de réactivité observée soit plutôt liée à une diminution de la concentration en silanols de surface dans l'environnement immédiat du

cavitand perdant ainsi toute action coopérative cavitand – silanols pour une activation optimale de l'époxyde.



Code couleur : surface de silice en marron, atomes d'azote en bleu foncé, atomes de carbone en bleu clair, atomes d'hydrogène en blanc et atomes d'oxygène en rouge

Figure 4.37 : Modélisation moléculaire de l'agencement du cavitand 3iPO propargyle dans le matériau hybride 3iPOprop/SBA-15 ULP

4.3.3 Conclusion

Les résultats catalytiques de ce second cas de figure ont fait ressortir l'excellent potentiel activateur de la silice SBA-15 ULP native pour la réaction de couplage du CO₂ avec un époxyde. En effet, cette silice possède un paramètre C_{BET} très élevé notamment par rapport aux autres silices SBA-15 et SiO₂ qui est un indicateur d'une surface de silice très hydrophile, polaire et suggère ainsi une forte concentration en silanols de surface. Ces groupements silanols, au même titre que des composés polyphénoliques, peuvent activer l'époxyde et/ou stabiliser des intermédiaires réactionnels.

En revanche, les résultats catalytiques avec le matériau hybride 3iPOprop/SBA-15 ULP sont plus mitigés avec une amélioration de réactivité qui est supérieure à celle du catalyseur *n*-Bu₄NI seul mais inférieure à la réactivité du système homogène *n*-Bu₄NI / cavitand 3iPO propargyle. D'après la modélisation moléculaire et la faible densité de site du matériau hybride 3iPOprop/SBA-15 ULP, nous pouvons faire l'hypothèse que la diffusion des molécules n'est pas un frein à la réactivité. En revanche, il est possible que le caractère presque hydrophobe de la surface du matériau soit non

seulement défavorable au transport des réactifs, plutôt polaires, vers l'espace catalytique confiné mais aussi empêche toute action coopérative des silanols pour une activation efficace de l'époxyde. Ainsi, la réactivité résultante de ce système est plus ou moins proche de la réactivité de *n*-Bu₄NI en l'absence de cavitand.

5. Conclusion

Le concept de cette thèse est la mise au point de nouveaux systèmes catalytiques performants, basés sur une chimie hôte - invité, pour la valorisation du CO₂ via la réaction de couplage du CO₂ avec des époxydes. Dans les chapitres II et III des systèmes catalytiques alliant des catalyseurs halogénures de tétraalkylammonium avec des récepteurs moléculaires cavitands ont montré un fort potentiel de réactivité. Dans ce chapitre, nous avons tenté d'hétérogénéiser ce type de système afin de combiner la précision de la catalyse homogène aux avantages de la catalyse hétérogène tels que la facilité de purification des produits ou la possibilité de recycler les catalyseurs solides. Deux types d'approche ont été étudiés : dans un cas, les catalyseurs halogénures de tétraalkylammonium ont été immobilisés sur des supports à base de silice SBA-15, SBA-15 ULP et Degussa (SiO₂) et le cavitand a été ajouté au système sous sa forme moléculaire. Pour ce faire, les matériaux hybrides ont été synthétisés par greffage post-synthétique des précurseurs moléculaires chlorures de 3-(triméthoxysilyl)propyl-N,N,N-triméthylammonium. Dans le second cas, le cavitand 3*i*PO C11 propargyle a été immobilisé sur un support à base de silice SBA-15 ULP et le catalyseur iodure de tétrabutylammonium a été additionné au système catalytique sous sa forme moléculaire. Pour cela, les précurseurs moléculaires 3-azidopropyltriéthoxysilane ont été préalablement fonctionnalisés sur la silice SBA-15 ULP selon un greffage post-synthèse puis le cavitand 3*i*PO C11 propargyle a été immobilisé sur le matériau par réaction "click".

Dans les deux cas, les matériaux hybrides obtenus ont été caractérisés par une combinaison de techniques physico-chimiques et spectroscopiques. Les analyses de diffraction des rayons X et les analyses de porosimétrie (méthode BET) ont permis de déterminer les structures ainsi que les propriétés texturales des matériaux. Les analyses élémentaires et thermogravimétriques ont permis la quantification relativement précise des différents groupements constituant les matériaux et les spectroscopies RMN CP-MAS solide ¹³C, ²⁹Si et ³¹P ainsi que la spectroscopie infrarouge ont permis d'évaluer l'intégrité des groupements introduits au sein des matériaux ainsi que la nature de leur lien

avec la surface solide. Les nombreuses informations recueillies ont pu être interprétées et nous avons pu caractériser en détails les matériaux hybrides synthétisés.

Les matériaux hybrides ont ensuite été utilisés en catalyse dans la réaction de couplage du CO₂ avec l'oxyde de styrène sous 10 bar de CO₂, à 80 °C et avec des charges catalytiques de 2 mol%. Dans le premier cas, les catalyseurs chlorures de triméthylpropylammonium supportés sur silices de type SBA-15, SBA-15 ULP et SiO₂ ont démontré de meilleures performances que leur analogue homogène BuMe₃NCl avec des rendements entre 2,5 et 4 fois supérieurs à condition que la densité de site soit suffisamment élevée (à partir de 0,51 [N⁺] par nm²), les meilleurs résultats ayant été obtenus avec le matériau [N⁺]/SiO₂ HL qui présente aussi la plus haute densité de site [N⁺]. En revanche, tous les matériaux hybrides testés ont montré des réactivités fortement inhibées par la présence de cavitand qui semble isoler les catalyseurs chlorures d'ammonium des molécules d'époxyde lors de l'encapsulation. Pour les matériaux à haute densité de site, il est même possible que les cavitands encapsulant les cations ammoniums supportés forment une barrière hydrophobe entre les molécules d'époxyde du milieu réactionnel et les catalyseurs à la surface du matériau.

Dans le second cas, les matériaux hybrides contenant le cavitand 3*i*PO C11 propargyle immobilisé sur silice de type SBA-15 ULP ont montré, eux aussi, des résultats plutôt décevants. La réactivité du système catalytique comprenant le catalyseur iodure de tétrabutylammonium et le cavitand supporté n'est que faiblement améliorée par rapport à *n*-Bu₄NI seul et elle est inférieure à la réactivité du système *n*-Bu₄NI / cavitand 3*i*PO propargyle en conditions homogènes. Ce phénomène peut être lié au caractère presque hydrophobe de la surface du matériau hybride final contenant le cavitand qui préviendrait toute action coopérative des fonctionnalités de surface et limiterait le transport de molécules polaires vers les sites réactifs.

Dans les deux cas, l'hétérogénéisation des systèmes "halogénure d'ammonium / cavitand" n'a pas présenté de résultats concluants et ne semble pas adaptée au fonctionnement de nos systèmes catalytiques.

Annexes du chapitre IV

Sommaire

A4. Description générale des appareils et des conditions d'analyse	200
A4.1 Analyses de diffraction des rayons X (DRX).....	200
A4.2 Analyses de porosimétrie par la méthode BET.....	201
A4.3 Analyses élémentaires.....	203
A4.4 Analyses Thermogravimétriques (ATG).....	204
A4.5 Analyses par spectroscopie RMN solide.....	205
A4.6 Analyses infrarouges.....	206
A5. Synthèses détaillées des silices SBA-15 et SBA-15 ULP	207
A5.1 Synthèse de la silice SBA-15.....	207
A5.2 Synthèse de la silice SBA-15 ULP.....	207
A5.3 Analyses infrarouges.....	208
A6. Synthèse générale et caractérisations des matériaux fonctionnalisés par des groupements chlorures de triméthylpropylammonium	209
A6.1 Procédure générale de synthèse des matériaux hybrides.....	209
A6.2 Analyses de diffraction des rayons X (DRX).....	210
A6.3 Analyses de porosimétrie selon la méthode BET.....	210
A6.4 Analyses élémentaires.....	212
A6.5 Analyses Thermogravimétriques (ATG).....	217

A6.6 Analyses RMN ^{13}C et ^{29}Si	222
A6.7 Analyses infrarouges.....	224
A7. Synthèses des matériaux $[\text{N}_3]/\text{SBA-15}$ ULP et $3i\text{POprop}/\text{SBA-15}$ ULP.....	225
A7.1 Procédure de synthèse du matériau hybride $[\text{N}_3]/\text{SBA-15}$ ULP.....	225
A7.2 Procédure de synthèse du matériau hybride $3i\text{POprop}/\text{SBA-15}$ ULP.....	225
A7.3 Analyses élémentaires.....	226
A7.4 Analyses Thermogravimétriques (ATG).....	229
A7.5 Analyses infrarouges.....	233

Liste des figures

Figure A4.1 : Diffraction des rayons X sur deux plans réticulaires

Figure A4.2 : Schématisation de l'arrangement des pores

Figure A4.3 : Isothermes d'adsorption – désorption de l'azote de la silice SBA-15 native

Figure A4.4 : Thermogramme de la silice fonctionnalisée $[N^+]/SBA-15$ HL

Figure A5.1 : Spectres infrarouges de la silice SBA-15 ULP avant et après calcination

Figure A6.1 : Diffractogrammes de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$ ULP

Figure A6.2 : Isothermes d'adsorption – désorption de l'azote de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$ ULP

Figure A6.3 : Courbes de distribution de taille des pores de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$ ULP

Figure A6.4 : Isothermes d'adsorption – désorption de l'azote de la silice Degussa SiO_2 native et des matériaux hybrides $[N^+]/SiO_2$

Figure A6.5 : Analyses thermogravimétriques de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$ ULP

Figure A6.6 : Analyses thermogravimétriques de la silice Degussa SiO_2 native et des matériaux hybrides $[N^+]/SiO_2$

Figure A6.7 : Superposition du spectre RMN ^{13}C liquide du chlorure de 3-(triméthoxysilyl)propyl-N,N,N-triméthylammonium (en noir) avec les spectres RMN CP-MAS ^{13}C des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$ ULP (en rouge et en bleu)

Figure A6.8 : Superposition des spectres RMN CP-MAS ^{29}Si de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$ ULP

Figure A6.9 : Superposition du spectre RMN ^{13}C liquide du chlorure de 3-(triméthoxysilyl)propyl-N,N,N-triméthylammonium (en noir) avec les spectres RMN CP-MAS ^{13}C des matériaux hybrides $[N^+]/SiO_2$ (en rouge et en bleu)

Figure A6.10 : Superposition des spectres RMN CP-MAS ^{29}Si de la silice Degussa SiO_2 native et des matériaux hybrides $[N^+]/SiO_2$

Figure A6.11 : Spectres infrarouges de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15\ ULP$

Figure A6.12 : Spectres infrarouges de la silice Degussa SiO_2 native et des matériaux hybrides $[N^+]/SiO_2$

Figure A7.1 : Analyses thermogravimétriques de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux hybrides $[N_3]/SBA-15\ ULP$ et $3iPOprop/SBA-15\ ULP$

Figure A7.2 : Spectres infrarouges de la silice SBA-15 ULP native et du matériau hybride $[N_3]/SBA-15\ ULP$

Figure A7.3 : Spectres infrarouges des matériaux hybrides $[N_3]/SBA-15\ ULP$ et $3iPOprop/SBA-15\ ULP$

Liste des tableaux

Tableau A5.1 : Nombres d'onde observés pour la silice SBA-15 ULP avant et après calcination

Tableau A6.1 : Données brutes des analyses élémentaires des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$, $[N^+]/SBA-15$ ULP et $[N^+]/SiO_2$

Tableau A6.2 : Concentrations en N, C et Cl des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$, $[N^+]/SBA-15$ ULP et $[N^+]/SiO_2$

Tableau A6.3 : Concentrations en N, C et Cl des matériaux hybrides corrigées

Tableau A6.4 : Concentrations en N, C et Cl des matériaux hybrides avec valeurs d'incertitudes

Tableau A6.5 : Densités de sites des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$, $[N^+]/SBA-15$ ULP et $[N^+]/SiO_2$

Tableau A6.6 : Données expérimentales des analyses ATG des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$, $[N^+]/SBA-15$ ULP et $[N^+]/SiO_2$

Tableau A6.7 : Taux de greffage des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$, $[N^+]/SBA-15$ ULP et $[N^+]/SiO_2$

Tableau A6.8 : Masses expérimentales des analyses ATG

Tableau A6.9 : Taux de greffage des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$, $[N^+]/SBA-15$ ULP et $[N^+]/SiO_2$

Tableau A7.1 : Données brutes des analyses élémentaires des matériaux hybrides $[N_3]/SBA-15$ ULP et $3iPOprop/SBA-15$ ULP

Tableau A7.2 : Concentrations en N, C et P des matériaux hybrides $[N_3]/SBA-15$ ULP et $3iPOprop/SBA-15$ ULP

Tableau A7.3 : Concentrations en N, C et P des matériaux hybrides corrigées

Tableau A7.4 : Concentrations en N, C et P des matériaux hybrides avec valeurs d'incertitudes

Tableau A7.5 : Concentrations en groupement $[N_3]$ et $[3iPOprop]$ des matériaux hybrides $[N_3]/SBA-15$ ULP et $3iPOprop/SBA-15$ ULP

Tableau A7.6 : Données expérimentales des analyses ATG des matériaux hybrides $[N_3]/SBA-15$ ULP et $3iPOprop/SBA-15$ ULP

Tableau A7.7 : Taux de greffage des matériaux hybrides [N₃]/SBA-15 ULP et 3iPOprop/SBA-15 ULP

Tableau A7.8 : Masses expérimentales des analyses ATG

Tableau A7.9 : Taux de greffage des matériaux hybrides [N₃]/SBA-15 ULP et 3iPOprop/SBA-15 ULP

A4. Description générale des appareils et des conditions d'analyse

Les matériaux hybrides préparés durant la thèse ont été caractérisés par une combinaison de techniques physico-chimiques et spectroscopiques.

Nous pouvons distinguer trois domaines d'analyses :

- La détermination des structures et des textures des solides via la diffraction des rayons X (DRX) qui donne des indications sur la mésostructuration des matériaux et l'étude de porosimétrie à l'azote 77 K (selon la méthode BET) qui nous informe sur les paramètres de texture des solides.

- La quantification des groupements fonctionnels constituant les matériaux hybrides via les analyses élémentaires et analyses thermogravimétriques.

- L'intégrité des groupements organiques introduits au sein des matériaux est vérifiée via la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide (^{13}C , ^{29}Si et ^{31}P) et la spectroscopie infrarouge (IRTF).

A4.1 Analyses de diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique non destructive pour l'échantillon basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné (figure A4.1). D'après la loi de Bragg, une distance inter-réticulaire peut être reliée à l'angle d'incidence du faisceau selon l'équation $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$, où d_{hkl} représente la distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller (hkl), n l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau entrant et θ l'angle d'incidence.

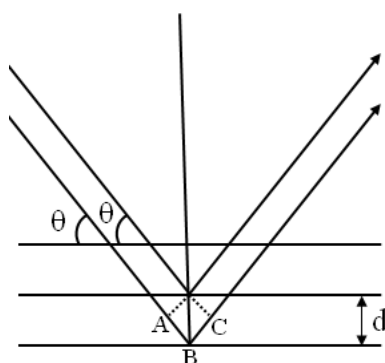


Figure A4.1 : Diffraction des rayons X sur deux plans réticulaires

Les analyses de DRX ont été réalisées par un laboratoire extérieur (IRCE Lyon). Les données ont été collectées sur un diffractomètre Bruker D5005 en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) à une puissance de 50 kV - 35mA. Les échantillons sont au préalable broyés finement avant d'être déposés en couche mince (1 mm) sur le support PVC et recouverts d'une lame de verre. Le balayage est effectué entre 0,5 à 7 degrés (sur l'échelle 2θ).

L'analyse DRX aux petits angles permet de vérifier l'arrangement 2D hexagonal des pores (groupe de symétrie $p6mm$) ; l'intensité et la largeur des pics caractérisent la cristallinité (taille des domaines diffractants). La position du pic le plus intense correspond à la diffraction provoquée par le plan réticulaire (100), et il est possible de calculer la distance entre les centres des pores a_0 à partir de la formule de Bragg et des critères géométriques de la maille cristalline : $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$.

La figure A4.2 est une schématisation de l'arrangement des canaux et permet de rendre compte de la relation entre la distance inter-réticulaire (100) et celle entre les centres des pores.

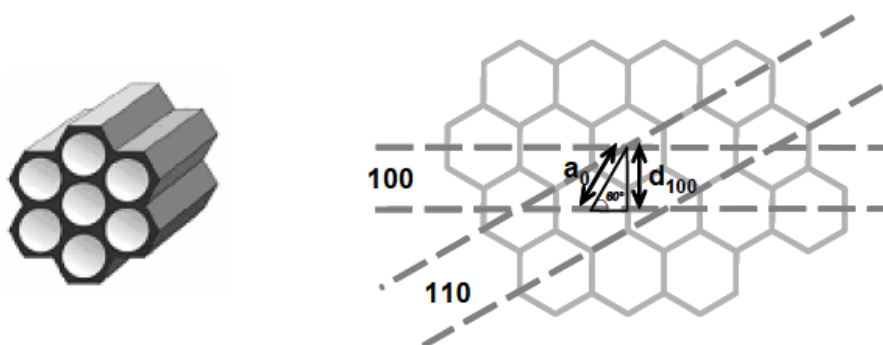


Figure A4.2 : Schématisation de l'arrangement des pores

Le paramètre de maille a_0 combiné à la valeur de la taille des pores déterminé par analyse BET permet de calculer l'épaisseur des murs e selon l'équation $e = a_0 - \text{diamètre de pores}$.

A4.2 Analyses de porosimétrie par la méthode BET

BET est l'acronyme qui regroupe le nom des trois chercheurs à l'origine de la méthode pour l'analyse : Brunauer, Emmett et Teller.¹⁵⁴ La BET permet de caractériser les propriétés texturales des matériaux hybrides, c'est-à-dire la taille des pores, la surface spécifique et le volume poreux. Les

154. S. Brunauer. P. H. Emmett. E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.

isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 Kelvin ont été mesurées sur un appareil Micromeritics ASAP 2020 M. Les échantillons ont été préalablement soumis à une pression résiduelle d'environ 10^{-5} torr à 150 °C, dans le but de retirer tout contaminant (eau et gaz adsorbés...) pouvant gêner la mesure. La cellule est ensuite plongée dans l'azote liquide et l'analyse est lancée, la procédure d'acquisition et de calcul étant automatisée.

Les matériaux de type SBA-15 présentent des isothermes de type IV selon la classification IUPAC.¹⁵⁵ La figure A4.3 suivante donne l'exemple de la silice SBA-15 native.

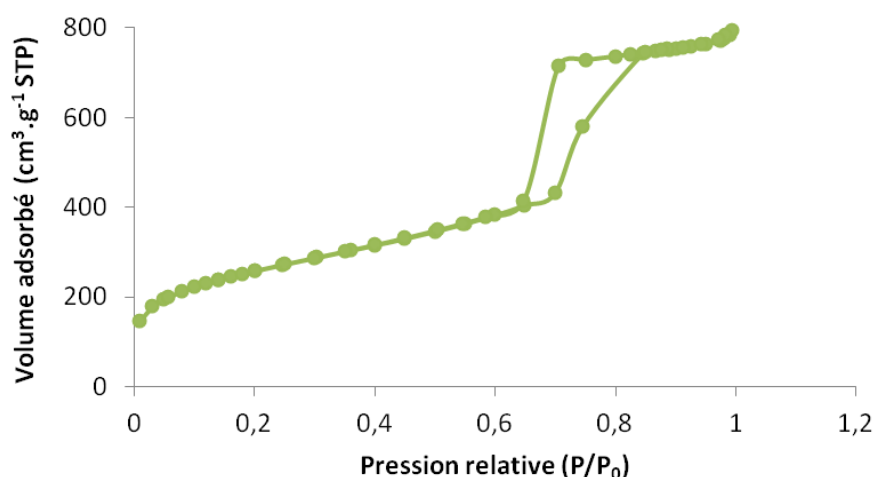


Figure A4.3 : Isothermes d'adsorption – désorption de l'azote de la silice SBA-15 native

Cette isotherme comprend différentes zones de pression partielle correspondant aux phénomènes suivants :

- Pour $P/P_0 < 0,6$, nous avons l'adsorption mono-multicouche sur la totalité de la surface du matériau. Par extrapolation nous avons accès à la surface spécifique. Notons que le remplissage des micropores se produit à des pressions partielles faibles ($< 0,05$) et ne s'effectue pas par adsorption mono-multicouche, ce qui rend impossible la mesure de la surface dans cette zone.

- Pour $0,6 < P/P_0 < 0,8$, le remplissage des pores a lieu par condensation capillaire. L'ensemble des pores d'un même diamètre se remplit à la même pression ce qui signifie qu'une distribution étroite des tailles de pores sera caractérisée par une hystérèse dont la marche est abrupte. La position de cette marche nous renseigne sur la taille des pores.

155. IUPAC Recommendations. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.

- Pour $P/P_0 > 0,8$, l'adsorption se poursuit sur la surface externe puis la porosité intra-particulaire se remplit. Le plateau final nous donne des indications sur le volume poreux global du matériau.

En renversant le processus d'adsorption, c'est-à-dire en retirant un volume connu de gaz pas à pas, les isothermes de désorption sont générées selon un mécanisme différent dit par retrait du ménisque. Les isothermes d'adsorption et de désorption ne se recouvrant que rarement, l'hystérèse qui en résulte peut être reliée à certaines caractéristiques de la forme des pores.

Les paramètres exacts des matériaux analysés sont calculés à partir de la méthode de BET. Le paramètre C_{BET} est également déterminé et permet de quantifier l'interaction qui existe entre l'azote et la surface, puisqu'il dépend de l'énergie d'adsorption de l'azote. Ainsi, une valeur de 100 à 200 représentera une surface hydrophile, tandis qu'une valeur basse de 10 à 30 reflétera plutôt une surface hydrophobe.

Le calcul des tailles de pores s'effectue par la méthode de Barret, Joyner et Halenda (BJH) qui quantifie la proportionnalité entre la pression de gaz résiduelle P/P_0 et la taille des capillaires capables de condenser le gaz sans tenir compte du film d'azote déjà présent.¹⁵⁶ Le modèle BJH sous-estime néanmoins le diamètre des pores car il ne tient pas compte des interactions entre molécules adsorbées et parois du pore, ni des effets de courbure.¹⁵⁷

A4.3 Analyses élémentaires

Cette technique de dosage permet de déterminer les teneurs massiques en éléments dans les matériaux et ainsi d'accéder à la quantification des groupements fonctionnels greffés. Les analyses ont été réalisées dans deux laboratoires différents :

- Les teneurs des éléments C, H, N et P ont été mesurées au laboratoire spécialisé du Pôle Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne par ICP-AES (spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif) d'une solution obtenue par traitement des matériaux par un mélange HF/HNO₃/H₂SO₄ dans un réacteur en téflon à 150 °C. Les valeurs obtenues sont sous la forme de teneur massique en élément et les incertitudes des valeurs mesurées sont estimées à 10% relatif.

156. E. P. Barrett. L. G. Joyner. P. P. Halenda. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.

157. A. Galarneau. D. Desplandier. R. Dutartre. F. Di Renzo. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 27, 297.

- Les teneurs en élément chlore ont été mesurées à l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) de Villeurbanne. Les échantillons sont introduits à travers un tube à pyrolyse balayé par de l'argon et la température est élevée jusqu'à près de 1000 °C. Après avoir été pyrolysés, les composés halogénés de l'échantillon sont brûlés et oxydés par un flux d'oxygène. Les composés halogénés sont transformés sous forme de X₂ et HX. Ils sont ensuite collectés dans 5 ml de liquide absorbant pour être injectés dans une chaîne de chromatographie ionique. La détection est faite par conductimétrie. Les valeurs obtenues sont sous la forme de teneur massique en élément et les incertitudes des valeurs mesurées sont estimées à 10% relatif.

A4.4 Analyses Thermogravimétriques (ATG)

Les analyses Thermogravimétriques (ATG) consistent à mesurer de manière très précise la variation de masse d'un échantillon subissant une montée en température sous atmosphère contrôlée et sa dérivée.

Les analyses ATG ont été réalisées sur un appareil Netzsch STA 409 PC dans lequel 5 à 10 mg de solide sont placés dans un creuset en oxyde d'aluminium préalablement calciné. L'ensemble est ensuite enfermé dans un four et est soumis à un balayage de gaz à un débit de 30 ml.min⁻¹ constitué de 25 ml.min⁻¹ d'air sec et 5 ml.min⁻¹ d'azote pendant une montée en température de 3 °C.min⁻¹ entre 25 et 1000 °C. La perte de masse qui est enregistrée est corrigée par une ligne de base préalablement obtenue par mesure sur un creuset vide afin de s'affranchir des artéfacts de l'instrumentation.

Le thermogramme de la silice fonctionnalisée [N⁺]/SBA-15 HL est donné sur la figure A4.4.

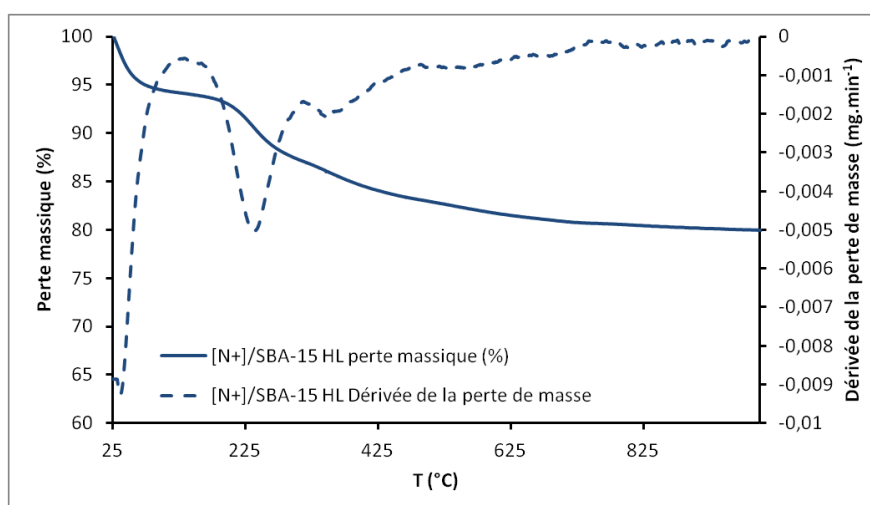


Figure A4.4 : Thermogramme de la silice fonctionnalisée [N⁺]/SBA-15 HL

La première zone (25 à 130 °C environ) correspond à la déshydratation de l'échantillon c'est-à-dire à la perte de molécules d'eau physisorbées sur la surface du matériau. La seconde (130 à 670 °C) montre la combustion des composantes organiques du matériau. Au-delà de 670 °C, il s'agit de la perte de masse due à la déshydroxylation des silanols résiduels c'est-à-dire à la perte de molécules d'eau formées par la condensation de deux silanols pour former une liaison siloxane Si-O-Si.

Cette technique nous permet d'apprécier qualitativement l'hydrophobicité du matériau via la déshydratation à basse température. Il est également possible de déterminer quantitativement les teneurs des fonctions organiques greffées à partir des pourcentages de perte massiques et ainsi de calculer les rendements de greffage post-synthétique.

Elle permet également de corriger les valeurs données par l'analyse élémentaire en faisant l'hypothèse que les matériaux hybrides portés à 1000 °C ne sont constitués que de silice pure. Cette masse résiduelle est alors considérée comme la masse de silice *sèche*.

A4.5 Analyses par spectroscopie RMN solide

La RMN à l'état solide est une technique de détermination structurale à l'échelle atomique, à l'instar de la RMN liquide, mais qui s'applique à des composés qui ne peuvent être solubilisés.

Les deux techniques utilisées pour obtenir des spectres interprétables en termes de déplacements chimiques sont la rotation à l'angle magique (MAS) combinée à la polarisation croisée (CP). La première permet de supprimer les interactions dipolaires anisotropiques en faisant tourner rapidement le rotor contenant l'échantillon autour d'un axe incliné de 54,74° par rapport à celui du champ magnétique continu. La deuxième utilise une séquence de radiofréquences qui consiste à polariser des noyaux à spin abondants (typiquement ^1H) puis à transférer cette polarisation aux noyaux à spin dilués comme le ^{13}C . Ceci a pour effet d'augmenter fortement le rapport signal sur bruit, mais les spectres ainsi obtenus présentent des pics dont l'intensité dépend de l'efficacité de ce transfert, et ne sont donc pas quantitatifs.

Les spectres RMN solide CP-MAS (Cross Polarization Magic-Angle Spinning) ont été effectués avec un rotor en ZrO_2 sur des spectromètres Bruker Avance II 300 et 500 MHz en utilisant une sonde de 4 mm aux fréquences de 75,5 , 59,6 et 121,5 MHz respectivement pour ^{13}C , ^{29}Si et ^{31}P pour le

spectromètre 300 MHz et 125,7 et 99,3 MHz pour ^{13}C et ^{31}P pour le spectromètre 500 MHz. Les analyses RMN ont été réalisées avec le rotor tournant à une vitesse de rotation de 5 ou 10 kHz selon les noyaux, avec un temps de contact de 2 ms et un délai de relaxation de 2 s.

A4.6 Analyses infrarouges

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (IRTF) ont été effectués en mode transmission entre 400 et 4000 cm^{-1} en utilisant une pastille de KBr sur le Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR.

A5. Synthèses détaillées des silices SBA-15 et SBA-15 ULP

Les protocoles de synthèse des silices de type SBA-15 et SBA-15 ULP ont été adaptés au laboratoire à partir de procédures décrites dans la littérature.

A5.1 Synthèse de la silice SBA-15^{158,159,160}

Dans un erlenmeyer de 500 ml, le Pluronic P123 (16 g) est pesé puis 500 ml d'une solution d'HCl (1,9 M) sont ajoutés et le mélange est agité à 40 °C jusqu'à dissolution complète du P123. Le tétraéthoxysilane TEOS (32,64 g) est alors introduit au goutte-à-goutte puis la solution est encore agitée pendant 20 h à la même température. La solution est ensuite transvasée dans un autoclave de 1 litre et placée dans une étuve à 100 °C. Après 24 h de réaction, l'autoclave est refroidi puis le solide formé est filtré et lavé à l'acide chlorhydrique (1,9 M) puis à l'eau distillée jusqu'à neutralité du filtrat. Le solide blanc est séché à l'étuve à 50 °C puis calciné au four à moufle (montée en température de 2 °C par minute jusqu'à 490 °C puis 16 h à 490 °C). La poudre blanche obtenue est très pulvérulente et le rendement calculé (par rapport au TEOS introduit) est de 93%.

A5.2 Synthèse de la silice SBA-15 ULP¹⁶¹

Dans un erlenmeyer de 500 ml, le Pluronic P123 (9,6 g) est pesé puis 336 ml d'une solution d'HCl (1,07 M) sont ajoutés et le mélange est agité à température ambiante jusqu'à dissolution complète du P123. Le décane (76 ml) est ensuite ajouté au goutte-à-goutte et la solution est agitée 1h30, toujours à température ambiante. Le fluorure d'ammonium NH₄F (0,141 g) et le tétraéthoxysilane TEOS (20,4 g) sont ensuite introduits au goutte-à-goutte puis la solution est laissée sous agitation pendant 20 h, à 40 °C. Le gel est ensuite transvasé dans un autoclave de 1 litre et placée dans une étuve à 100 °C. Après 48 h à cette température, l'autoclave est refroidi puis le solide blanc obtenu est filtré et lavé à l'acide chlorhydrique (1,07 M) puis à l'eau distillée jusqu'à neutralité du filtrat. Le solide blanc est séché à l'étuve à 50 °C puis calciné au four à moufle (montée en température de 2 °C par minute jusqu'à 540 °C puis 5 h à 540 °C). La poudre blanche obtenue est très pulvérulente et le rendement calculé (par rapport au TEOS introduit) est de 55%.

158. D. Zhao. J. Feng. Q. Huo. N. Melosh. G. H. Fredrickson. B. F. Chmelka. G. D. Stucky. *Science*. **1998**, 279, 548.

159. D. Zhao. Q. Huo. J. Feng. B. F. Chmelka. G. D. Stucky. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024.

160. D. Zhao. J. Sun. Q. Li. G. D. Stucky. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 275.

161. W-H. Zhang. J. Lu. B. Han. M. Li. J. Xiu. P. Ying. C. Li. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 3413.

A5.3 Analyses infrarouges

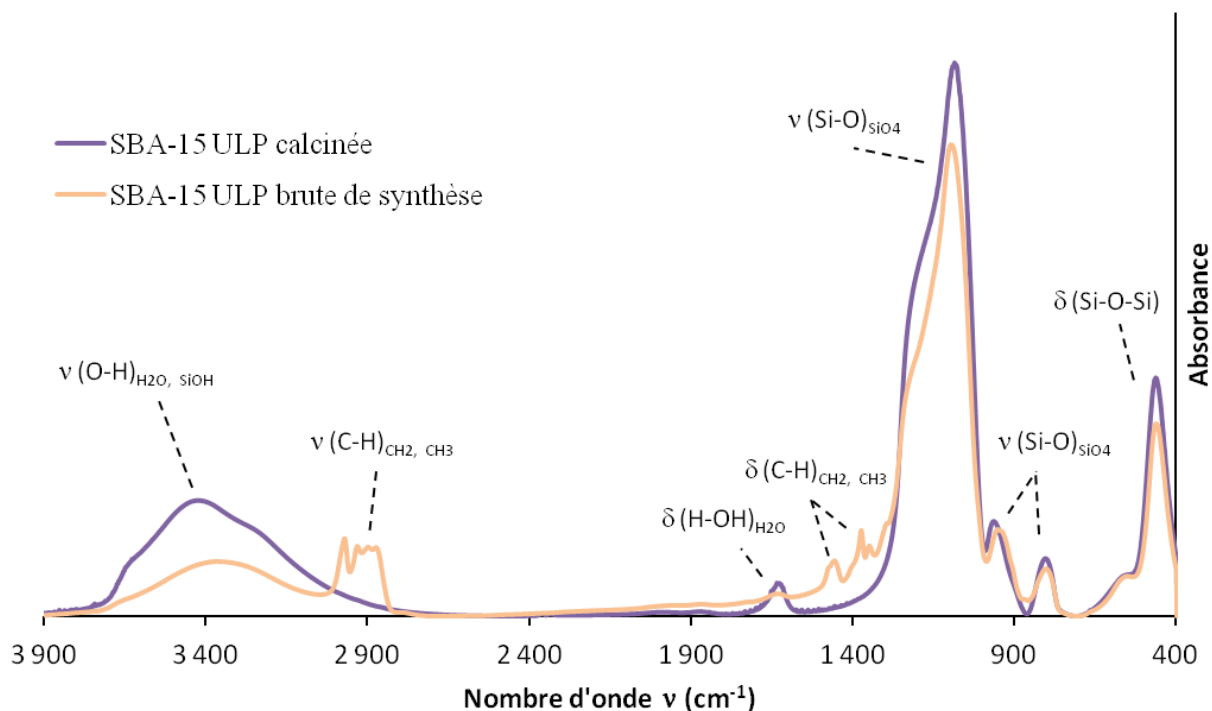


Figure A5.1 : Spectres infrarouges de la silice SBA-15 ULP avant et après calcination

Tableau A5.1 : Nombres d'onde observés pour la silice SBA-15 ULP avant et après calcination

Nombres d'onde caractéristiques d'une silice native	
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Vibration
3300 - 3600	v(O-H) de l'eau et des silanols de surface
1650	δ(H ₂ O) hors du plan
950 - 1300	v(Si-O) asymétrique des tétraèdres SiO ₄
800	v(Si-O) symétrique des tétraèdres SiO ₄
450	δ(O-Si-O) d'angle de valence des tétraèdres SiO ₄
Nombres d'onde liés à la présence de Pluronic P123 résiduel avant calcination	
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Vibration
2700 – 3000	v(C-H) des groupements -CH ₂ -CH ₃ des molécules de tensioactif
1300 - 1500	δ(C-H) des groupements -CH ₂ -CH ₃ des molécules de tensioactif

A6. Synthèse générale et caractérisations des matériaux fonctionnalisés par des groupements chlorures de triméthylpropylammonium

A6.1 Procédure générale de synthèse des matériaux hybrides

Les silices SBA-15 et SBA-15 ULP, synthétisées au laboratoire et libérées de leur porosité peuvent être utilisées directement mais la silice Degussa, commerciale, requière d'abord une calcination jusqu'à 450 °C pendant 5 h pour éliminer tous les dépôts carbonés de sa surface.

Le support (3 g) est pesé dans un Schlenk de 150 ml et activé sous vide dynamique, à 130 °C, pendant une nuit. Après retour à température ambiante, le Schlenk est mis sous atmosphère inerte (argon) et de l'acétonitrile distillé et séché (80 ml) est ajouté. Le précurseur silylé comportant l'ammonium quaternaire (chlorure de 3-(triméthoxysilyl)propyl-N,N,N-triméthylammonium) en solution dans le méthanol (50% en poids) est alors introduit (335 µl pour un greffage à 0,2 mmol.g⁻¹ et 2,0 ml pour un greffage à 1,2 mmol.g⁻¹). Le mélange est agité 3 heures à température ambiante pour favoriser la diffusion des molécules dans les pores du matériau puis il est chauffé à 65 °C pendant 24 h. Le solide est filtré et lavé à l'acétonitrile. Les molécules organiques non greffées sont éliminées par extraction soxhlet (dichlorométhane au reflux pendant 8 h). Le solide est séché à l'étuve à 50 °C. On obtient une poudre blanche. Les rendements peuvent être calculés à partir de la quantité de greffons ammoniums introduite dans la silice par rapport à la quantité de précurseur silylé engagé. Ils peuvent donc être estimés à partir des analyses élémentaires ou ATG et sont discutés dans le chapitre IV, paragraphe 3.4.2.

A6.2 Analyses de diffraction des rayons X (DRX)

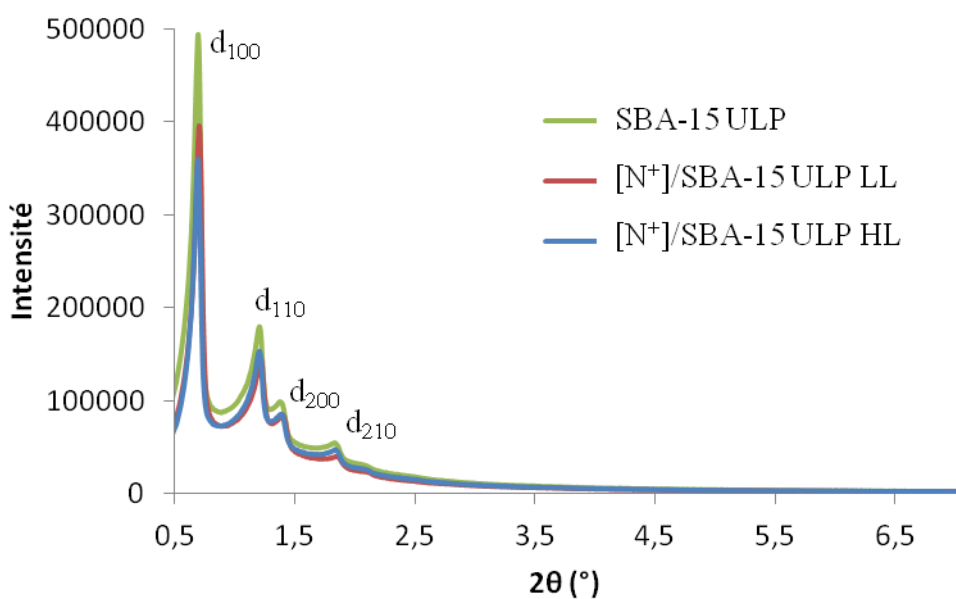


Figure A6.1 : Diffractogrammes de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux hybrides [N⁺]/SBA-15 ULP

A6.3 Analyses de porosimétrie selon la méthode BET

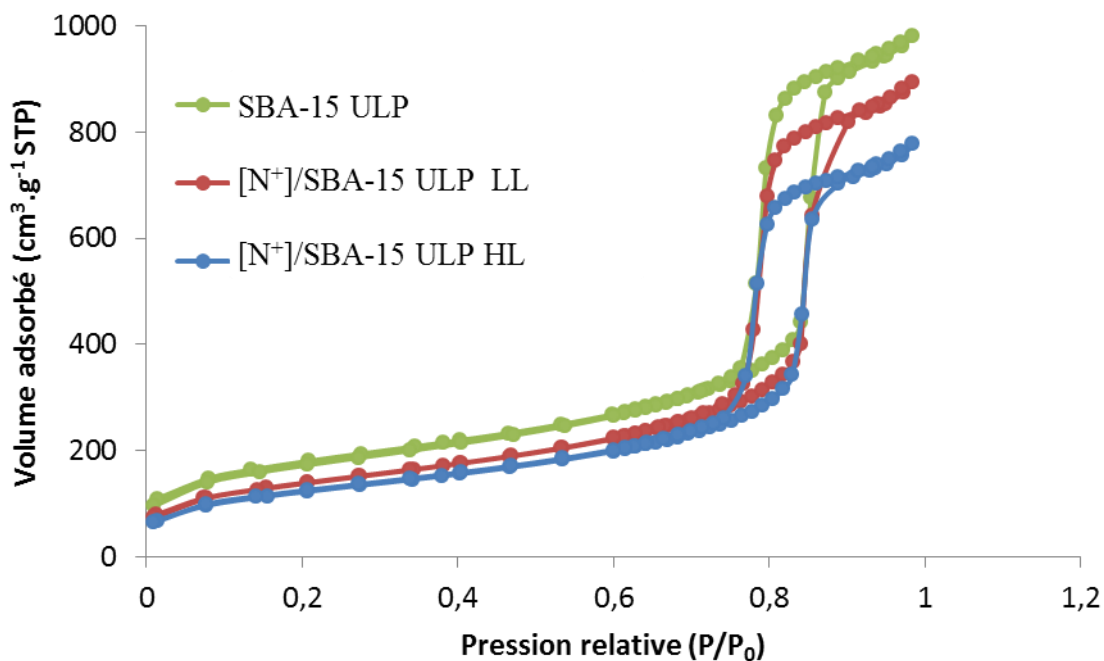


Figure A6.2 : Isothermes d'adsorption – désorption de l'azote de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux hybrides [N⁺]/SBA-15 ULP

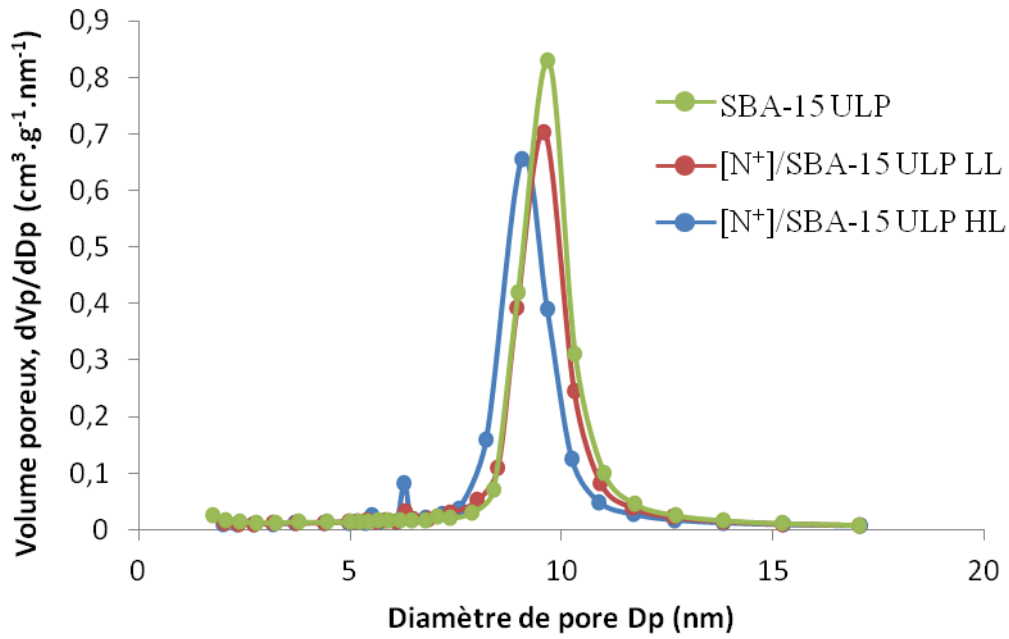


Figure A6.3 : Courbes de distribution de taille des pores de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15 ULP$

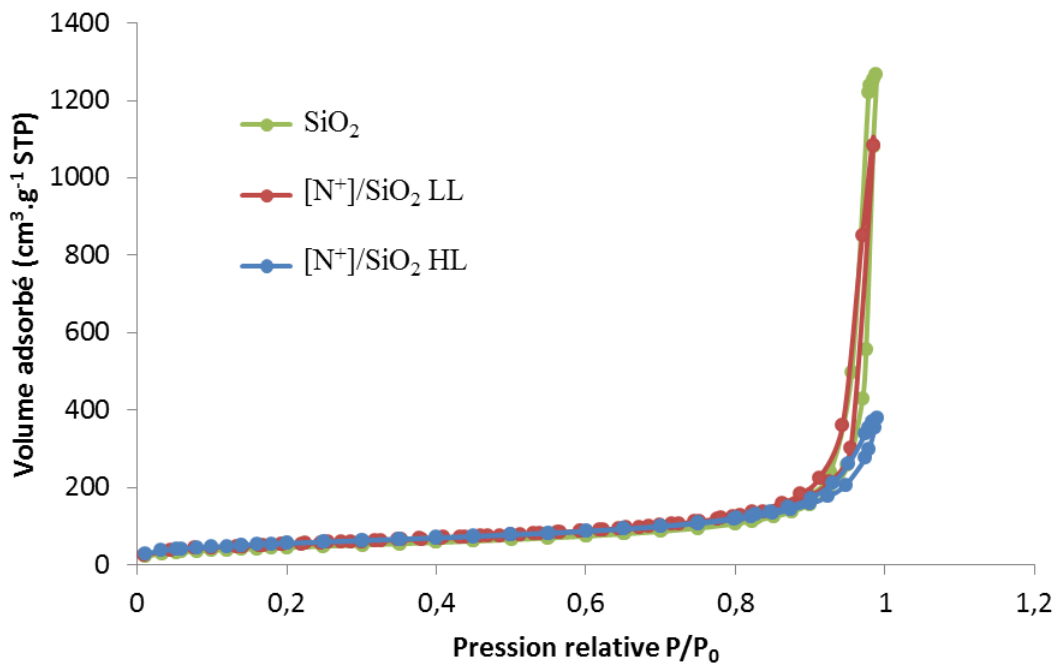


Figure A6.4 : Isothermes d'adsorption – désorption de l'azote de la silice Degussa SiO_2 native et des matériaux hybrides $[N^+]/SiO_2$

A6.4 Analyses élémentaires

Les données brutes de l'analyse élémentaire sont répertoriées ci-dessous. Les calculs de détermination des concentrations des éléments dans les matériaux hybrides, les calculs de propagation d'incertitude sur les valeurs calculées et les calculs de densité de site sont décrits dans cette annexe. Le tableau bilan des résultats est discuté dans le chapitre IV, paragraphe 3.4.2.

Tableau A6.1 : Données brutes des analyses élémentaires des matériaux hybrides [N⁺]/SBA-15, [N⁺]/SBA-15 ULP et [N⁺]/SiO₂

Matériaux	%N (pourcentage massique)	%C (pourcentage massique)	%Cl (pourcentage massique)
[N ⁺]/SBA-15 LL	0,28 ± 0,03	1,77 ± 0,18	0,58 ± 0,06
[N ⁺]/SBA-15 HL	1,34 ± 0,13	6,79 ± 0,68	2,73 ± 0,27
[N ⁺]/SBA-15 ULP LL	0,30 ± 0,03	1,98 ± 0,20	0,56 ± 0,06
[N ⁺]/SBA-15 ULP HL	0,63 ± 0,06	4,27 ± 0,43	1,79 ± 0,18
[N ⁺]/SiO ₂ LL	0,33 ± 0,03	1,94 ± 0,19	0,73 ± 0,07
[N ⁺]/SiO ₂ HL	0,51 ± 0,05	2,49 ± 0,25	1,07 ± 0,11

L'incertitude estimée sur ces valeurs est de 10% relative. Un simple rapport de pourcentage permet donc de calculer l'incertitude absolue $\Delta\%_x$ de chaque valeur (tableau A6.1) :

$$\Delta\%_x = \frac{10}{100} \times \%_x$$

où $\%_x$ est le pourcentage massique en élément donné par l'analyse.

Les données brutes des analyses élémentaires des matériaux hybrides sont données en pourcentage massique. La concentration en un atome donné, dans le matériau, est calculée par division de cette valeur de pourcentage massique par la masse molaire de l'atome considéré et par 100 pour avoir sa concentration en mol par gramme de matériau. Pour simplifier la lecture, nos valeurs sont en plus multipliées par 1000 pour obtenir des données en mmol.g⁻¹.

Par exemple, pour la concentration en azote n_N du matériau $[N^+]/SBA-15$ LL :

$$n_N = \frac{\%_N}{MW_N} \times \frac{1000}{100} = \frac{0,28}{14,01} \times 10 = 0,20 \text{ mmol.g}^{-1}$$

où $\%_N$ est la teneur en azote déterminée par l'analyse élémentaire et MW_N est la masse molaire de l'azote à $14,01 \text{ g.mol}^{-1}$.

Tableau A6.2 : Concentrations en éléments N, C et Cl des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$, $[N^+]/SBA-15$ ULP et $[N^+]/SiO_2$

Matériaux	n_N (mmol.g ⁻¹)	n_C (mmol.g ⁻¹)	n_{Cl} (mmol.g ⁻¹)
$[N^+]/SBA-15$ LL	0,20	1,48	0,16
$[N^+]/SBA-15$ HL	0,96	5,66	0,77
$[N^+]/SBA-15$ ULP LL	0,21	1,65	0,16
$[N^+]/SBA-15$ ULP HL	0,45	3,56	0,51
$[N^+]/SiO_2$ LL	0,24	1,62	0,21
$[N^+]/SiO_2$ HL	0,36	2,08	0,30

Ces valeurs ont été calculées à partir des données brutes de l'analyse élémentaire et sont rapportées par gramme de matériau. La masse d'eau physisorbée sur la surface du support qui varie d'un échantillon à l'autre, peut donc générer des erreurs. Nous pouvons corriger ces erreurs en faisant l'hypothèse que les matériaux hybrides portés à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ne sont constitués que de silice pure. Cette masse résiduelle est alors considérée comme la masse de silice *sèche*. Les valeurs sont corrigées via l'équation suivante :

$$n_{x \text{ corr}} = \frac{n_x}{\%m_{SiO_2}} \times 100$$

où x est l'élément considéré et $\%m_{SiO_2}$ est la masse résiduelle du matériau à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ exprimée en % (valeurs expérimentales déterminées grâce aux analyses ATG et données dans le tableau A6.3).

Tableau A6.3 : Concentrations en éléments N, C et Cl des matériaux hybrides corrigées

Matériaux	masse résiduelle des matériaux à 1000 °C (%) d'après ATG	n_N (mmol.g ⁻¹) Silice sèche	n_C (mmol.g ⁻¹) Silice sèche	n_{Cl} (mmol.g ⁻¹) Silice sèche
[N ⁺]/SBA-15 LL	84,11	0,24	1,76	0,19
[N ⁺]/SBA-15 HL	79,93	1,20	7,08	0,96
[N ⁺]/SBA-15 ULP LL	90,51	0,24	1,82	0,18
[N ⁺]/SBA-15 ULP HL	85,92	0,52	4,14	0,59
[N ⁺]/SiO ₂ LL	95,60	0,25	1,69	0,22
[N ⁺]/SiO ₂ HL	94,01	0,39	2,21	0,32

Le calcul de la concentration en un élément x (en mmol.g⁻¹ de silice sèche) dans les matériaux, après correction peut être résumé suivant l'équation : $n_{x\ corr} = \frac{\%_x}{MW_x} \times \frac{1000}{100} \times \frac{100}{\%m_{SiO_2}}$

L'incertitude sur la concentration en élément $\Delta n_{x\ corr}$ est issue de la dérivée logarithmique de l'équation définie précédemment et correspond à la somme des incertitudes qui entrent en compte dans le calcul de $n_{x\ corr}$. On obtient la nouvelle équation suivante :

$$\frac{\Delta n_{x\ corr}}{n_{x\ corr}} = \frac{\Delta \%_x}{\%_x} + \frac{\Delta MW_x}{MW_x} + \frac{\Delta m_{SiO_2}}{m_{SiO_2}}$$

où $\frac{\Delta MW_x}{MW_x}$ est considéré comme négligeable. On obtient donc l'équation finale :

$$\Delta n_{x\ corr} = \left(\frac{\Delta \%_x}{\%_x} + \frac{\Delta m_{SiO_2}}{m_{SiO_2}} \right) \times n_{x\ corr}$$

où l'incertitude des analyses élémentaires $\Delta \%_x$ a été calculée dans le tableau A6.1, Δm_{SiO_2} est estimée à 0,05 mg. L'incertitude Δm_{SiO_2} est exprimée en mg ce qui signifie que la valeur m_{SiO_2} considérée dans ce calcul doit aussi être la valeur expérimentale mesurée en mg. Les valeurs correspondant à la masse résiduelle de chaque matériau sont répertoriées dans le tableau A6.6.

Les rapports C/N et Cl/N sont aussi calculés afin d'obtenir de nouvelles informations sur la stœchiométrie et l'intégrité des groupements chlorures de triméthylpropylammonium greffés sur silices. Il faut donc déterminer la propagation de l'incertitude par rapport à ces nouvelles valeurs.

Le rapport x/y de deux éléments s'écrit selon l'équation :

$$\frac{n_{x \text{ corr}}}{n_{y \text{ corr}}} = \frac{\%_x}{MW_x} \times \frac{1000}{100} \times \frac{100}{m_{SiO_2}} \times \frac{MW_y}{\%_y} \times \frac{100}{1000} \times \frac{m_{SiO_2}}{100} = \frac{\%_x}{MW_x} \times \frac{MW_y}{\%_y}$$

Comme nous l'avons vu précédemment, l'incertitude sur les masses molaires des éléments MW_x est considérée comme nulle. De plus, les masses résiduelles m_{SiO_2} s'annulent dans l'équation. Nous obtenons ainsi une équation simplifiée de l'incertitude sur le rapport :

$$\frac{\Delta\left(\frac{n_{x \text{ corr}}}{n_{y \text{ corr}}}\right)}{\frac{n_{x \text{ corr}}}{n_{y \text{ corr}}}} = \frac{\Delta\%_x}{\%_x} + \frac{\Delta\%_y}{\%_y}$$

soit

$$\Delta\left(\frac{n_{x \text{ corr}}}{n_{y \text{ corr}}}\right) = \left(\frac{\Delta\%_x}{\%_x} + \frac{\Delta\%_y}{\%_y}\right) \times \frac{n_{x \text{ corr}}}{n_{y \text{ corr}}}$$

Nous obtenons le tableau de valeurs suivant :

Tableau A6.4 : Concentrations en éléments N, C et Cl des matériaux hybrides avec valeurs d'incertitudes

Matériaux	n_N (mmol.g ⁻¹) Silice sèche	n_C (mmol.g ⁻¹) Silice sèche	n_{Cl} (mmol.g ⁻¹) Silice sèche	rapport C/N	rapport Cl/N
[N ⁺]/SBA-15 LL	0,24 ± 0,03	1,76 ± 0,19	0,19 ± 0,02	7,33 ± 1,47	0,79 ± 0,16
[N ⁺]/SBA-15 HL	1,20 ± 0,13	7,08 ± 0,78	0,96 ± 0,11	5,90 ± 1,18	0,80 ± 0,16
[N ⁺]/SBA-15 ULP LL	0,24 ± 0,03	1,82 ± 0,20	0,18 ± 0,02	7,58 ± 1,52	0,75 ± 0,15
[N ⁺]/SBA-15 ULP HL	0,52 ± 0,06	4,14 ± 0,45	0,59 ± 0,06	7,96 ± 1,59	1,13 ± 0,23
[N ⁺]/SiO ₂ LL	0,25 ± 0,03	1,69 ± 0,18	0,22 ± 0,02	6,76 ± 1,35	0,88 ± 0,18
[N ⁺]/SiO ₂ HL	0,39 ± 0,04	2,21 ± 0,24	0,32 ± 0,03	5,67 ± 1,13	0,82 ± 0,16

Toutes ces valeurs sont discutées dans le chapitre IV, paragraphe 3.4.2.

Les concentrations en azote sont équivalentes aux taux de greffage des greffons chlorures de triméthylpropylammonium dans les matériaux. Les densités de site ammonium $d[N^+]$ peuvent être calculées à partir de ces valeurs et des valeurs de surface spécifique S_{BET} mesurées par méthode BET :

$$d[N^+] = \frac{n_{N\ corr} \times N_A}{S_{BET} \times 10^{18} \times 1000}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro ($N_A = 6,02.10^{23}$ molécules par mol), le facteur 10^{18} est ajouté pour convertir les m^2 de S_{BET} en nm^2 et le facteur 1000 est ajouté pour convertir les $mmol.g^{-1}$ de la concentration $n_{N\ corr}$ en $mol.g^{-1}$. Ainsi nous obtenons des valeurs de densité de site en molécules par nm^2 (tableau A6.5).

Tableau A6.5 : Densités de sites des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$, $[N^+]/SBA-15$ ULP et $[N^+]/SiO_2$

Matériaux	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	n_N ($mmol.g^{-1}$) Silice sèche	Densité de site (molécule par nm^2)
$[N^+]/SBA-15$ LL	916	0,24	0,16
$[N^+]/SBA-15$ HL	916	1,20	0,79
$[N^+]/SBA-15$ ULP LL	618	0,24	0,23
$[N^+]/SBA-15$ ULP HL	618	0,52	0,51
$[N^+]/SiO_2$ LL	201	0,25	0,75
$[N^+]/SiO_2$ HL	201	0,39	1,17

A6.5 Analyses Thermogravimétriques (ATG)

Tableau A6.6 : Données expérimentales des analyses ATG des matériaux hybrides [N⁺]/SBA-15, [N⁺]/SBA-15 ULP et [N⁺]/SiO₂

Matériaux	Masse résiduelle ^[a] (%)	Masse résiduelle / silice sèche ^[b] (mg)	Perte de masse ^[c] (%)			
			25 à 130 °C	130 à 470 °C	470 à 600 °C	600 à 1000 °C
[N ⁺]/SBA-15 LL	84,11	5,35	10,33	4,54	2,21	1,57
[N ⁺]/SBA-15 HL	79,93	5,07	7,12	13,53	2,01	2,23
[N ⁺]/SBA-15 ULP LL	90,51	6,41	4,51	3,35	1,03	1,42
[N ⁺]/SBA-15 ULP HL	85,92	5,67	4,33	7,97	2,35	1,57
[N ⁺]/SiO ₂ LL	95,60	6,90	0,87	3,15	0,42	0,11
[N ⁺]/SiO ₂ HL	94,01	6,46	1,20	4,26	0,59	0,28

^[a] Pourcentage de masse résiduelle du matériau à 1000 °C

^[b] Masse expérimentale du matériau à 1000 °C

^[c] Pourcentage de perte de masse normalisé à 1000 °C

Comme discuté dans le chapitre IV, paragraphe 3.4.2, les thermogrammes des matériaux hybrides montrent, qu'entre 130 et 600 °C, deux zones de décomposition peuvent être distinguées. Ainsi, le tableau A6.6 présente les pourcentages de perte de masse relatifs à ces deux zones mais les calculs de taux de greffage ont été réalisés avec les valeurs de pourcentage de masse perdue entre 130 et 600 °C.

Les données brutes des analyses thermogravimétriques des matériaux hybrides indiquent une perte de masse en pourcentage. Les valeurs de perte de masse indiquées dans le tableau A6.6 sont déjà normalisées par rapport à la masse de silice sèche à 1000 °C. Il n'est donc pas nécessaire d'appliquer de nouvelle correction.

La concentration en greffon chlorure de triméthylpropylammonium dans le matériau est calculée par division de cette valeur de pourcentage massique par la masse molaire du greffon et par 100 pour avoir sa concentration en mol par gramme de silice. Pour simplifier la lecture, les valeurs sont en plus multipliées par 1000 afin d'obtenir des données en mmol.g⁻¹ de silice sèche.

Pour calculer la masse molaire du greffon, nous faisons l'hypothèse qu'un des groupements OMe lié à l'atome de silicium n'est pas condensé lors de la réaction de greffage. Il faut donc prendre en

compte la masse molaire d'un groupement CH₃ en plus. La masse molaire de l'atome d'oxygène du "bras" Si-OMe non condensé n'est pas prise en compte car pendant la calcination, l'atome d'oxygène sera utilisé dans la formation d'une nouvelle liaison Si-O-Si qui fera ensuite partie de la masse de silice pure du matériau à 1000 °C.

Nous obtenons l'équation suivante :

$$[N^+] = \frac{\%_{Perte}}{MW_{[N^+]} + MW_{CH_3}} \times \frac{1000}{100}$$

où [N⁺] est la concentration en greffon ammonium ou taux de greffage en mmol.g⁻¹ de silice sèche, %_{Perte} est le pourcentage de masse perdue entre 130 et 600 °C, MW_[N⁺] est la masse molaire du greffon et MW_{CH₃} est la masse molaire du groupement méthyle.

Les valeurs exactes des masses molaires des éléments C, H, N et Cl sont respectivement de 12,01 ; 1,01 ; 14,00 et 35,453 g.mol⁻¹ ainsi :

$$MW_{[N^+]} = 6 \times MW_C + 15 \times MW_H + MW_N + MW_{Cl} = 136,663 \text{ g.mol}^{-1}$$

Tableau A6.7 : Taux de greffage des matériaux hybrides [N⁺]/SBA-15, [N⁺]/SBA-15 ULP et [N⁺]/SiO₂

Matériaux	Taux de greffage (mmol.g ⁻¹) Silice sèche
[N ⁺]/SBA-15 LL	0,44
[N ⁺]/SBA-15 HL	1,02
[N ⁺]/SBA-15 ULP LL	0,29
[N ⁺]/SBA-15 ULP HL	0,68
[N ⁺]/SiO ₂ LL	0,24
[N ⁺]/SiO ₂ HL	0,32

L'incertitude sur la concentration en greffon $\Delta[N^+]$ est issue de la dérivée logarithmique de l'équation déterminée précédemment :

$$\frac{\Delta[N^+]}{[N^+]} = \frac{\Delta m_{perte}}{m_{perte}} + \frac{\Delta MW_{[N^+]}}{MW_{[N^+]} + MW_{CH_3}} + \frac{\Delta m_{SiO_2}}{m_{SiO_2}}$$

Où l'incertitude $\Delta MW_{[N^+]}$ est liée à la condensation d'un "bras" Si-OMe de plus ou de moins. Elle est donc égale à la valeur de la masse molaire d'un groupement méthyle. $\Delta MW_{[N^+]} = MW_C + 3 \times MW_H = 15,04 \text{ g.mol}^{-1}$. La masse de silice sèche m_{SiO_2} intervient dans le calcul des pertes de masses indiquées dans le tableau A6.6, elle doit donc être prise en compte dans le calcul de l'incertitude sur la concentration en greffon $\Delta[N^+]$. Les incertitudes Δm_{perte} et Δm_{SiO_2} sont estimées à 0,05 mg. Nous devons donc considérer les masses expérimentales mesurées en mg.

Tableau A6.8 : Masses expérimentales des analyses ATG

Matériaux	Masse perdue entre 130 et 470 °C (mg)	Masse résiduelle à 1000 °C (mg)
[N ⁺]/SBA-15 LL	0,29	5,35
[N ⁺]/SBA-15 HL	0,86	5,07
[N ⁺]/SBA-15 ULP LL	0,24	6,41
[N ⁺]/SBA-15 ULP HL	0,53	5,67
[N ⁺]/SiO ₂ LL	0,23	6,90
[N ⁺]/SiO ₂ HL	0,29	6,46

L'équation finale peut s'écrire :

$$\Delta[N^+] = \left(\frac{\Delta m_{perte}}{m_{perte}} + \frac{\Delta MW_{[N^+]}}{MW_{[N^+]} + MW_{CH_3}} + \frac{\Delta m_{SiO_2}}{m_{SiO_2}} \right) \times [N^+]$$

Tableau A6.9 : Taux de greffage des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$, $[N^+]/SBA-15$ ULP et $[N^+]/SiO_2$

Matériaux	Taux de greffage ($mmol.g^{-1}$) Silice sèche
$[N^+]/SBA-15$ LL	$0,44 \pm 0,10$
$[N^+]/SBA-15$ HL	$1,02 \pm 0,16$
$[N^+]/SBA-15$ ULP LL	$0,29 \pm 0,08$
$[N^+]/SBA-15$ ULP HL	$0,68 \pm 0,12$
$[N^+]/SiO_2$ LL	$0,24 \pm 0,07$
$[N^+]/SiO_2$ HL	$0,32 \pm 0,08$

Ces valeurs sont comparées aux résultats d'analyses élémentaires et discutées dans le chapitre IV, paragraphe 3.4.2.

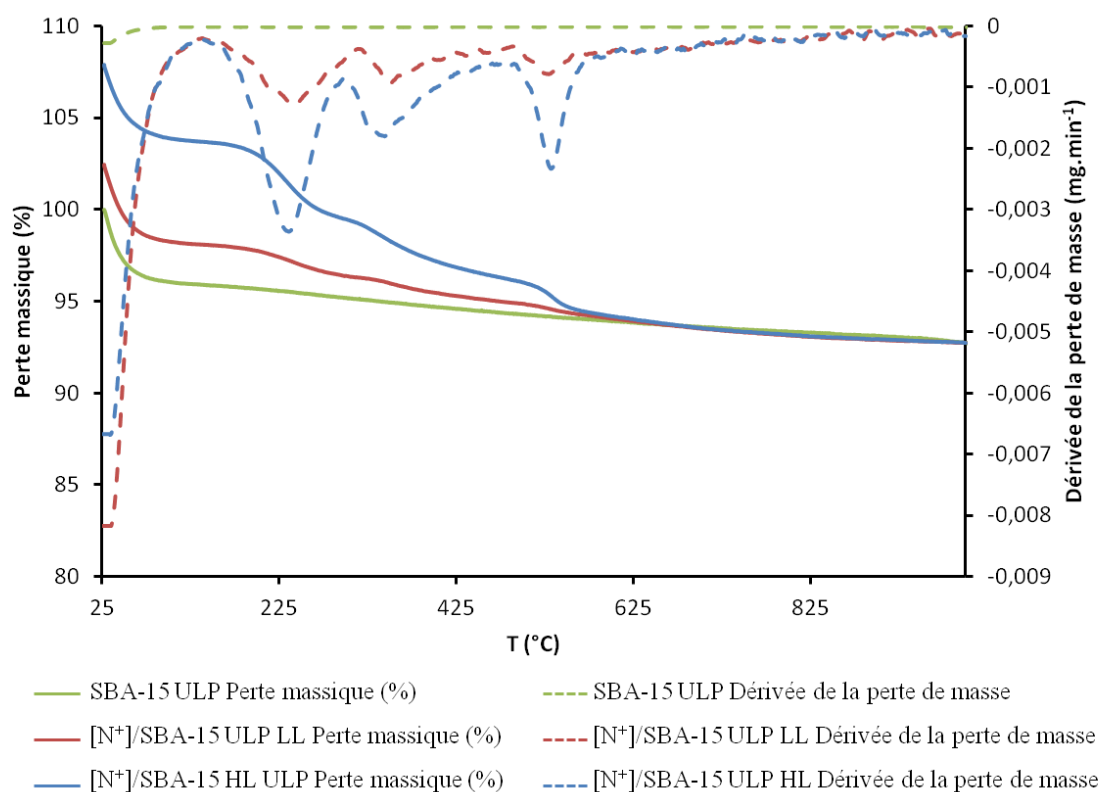


Figure A6.5 : Analyses thermogravimétriques de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux hybrides $[N^+]/SBA-15$ ULP

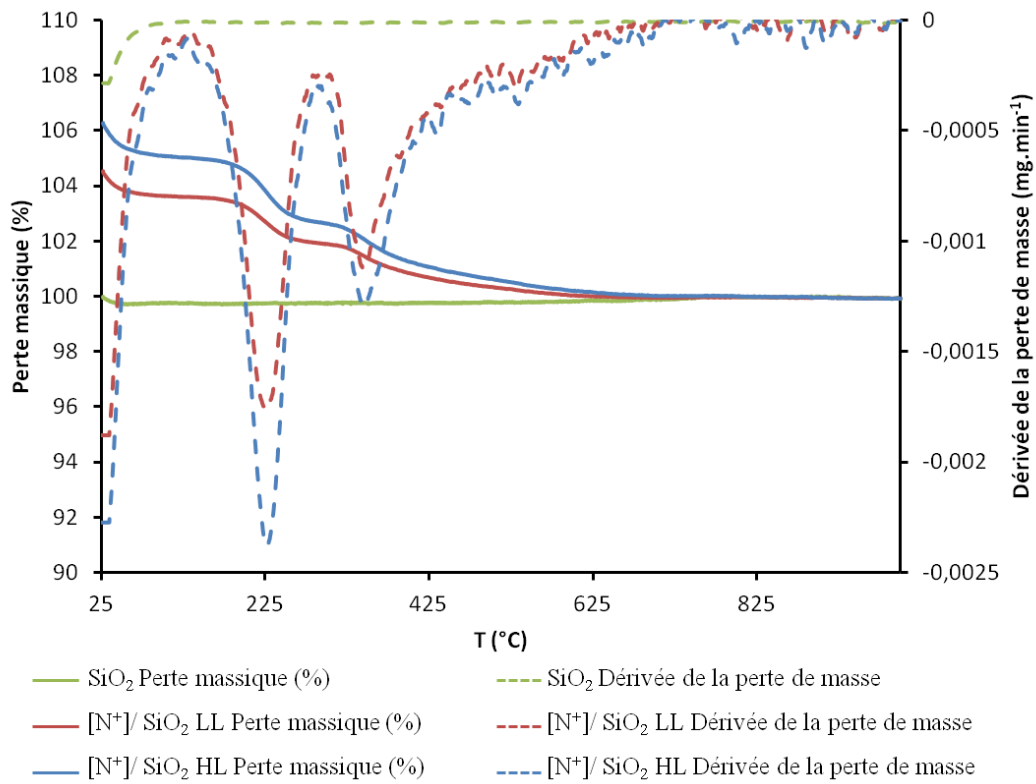


Figure A6.6 : Analyses thermogravimétriques de la silice Degussa SiO₂ native et des matériaux hybrides [N⁺]/SiO₂

A6.6 Analyses RMN ^{13}C et ^{29}Si

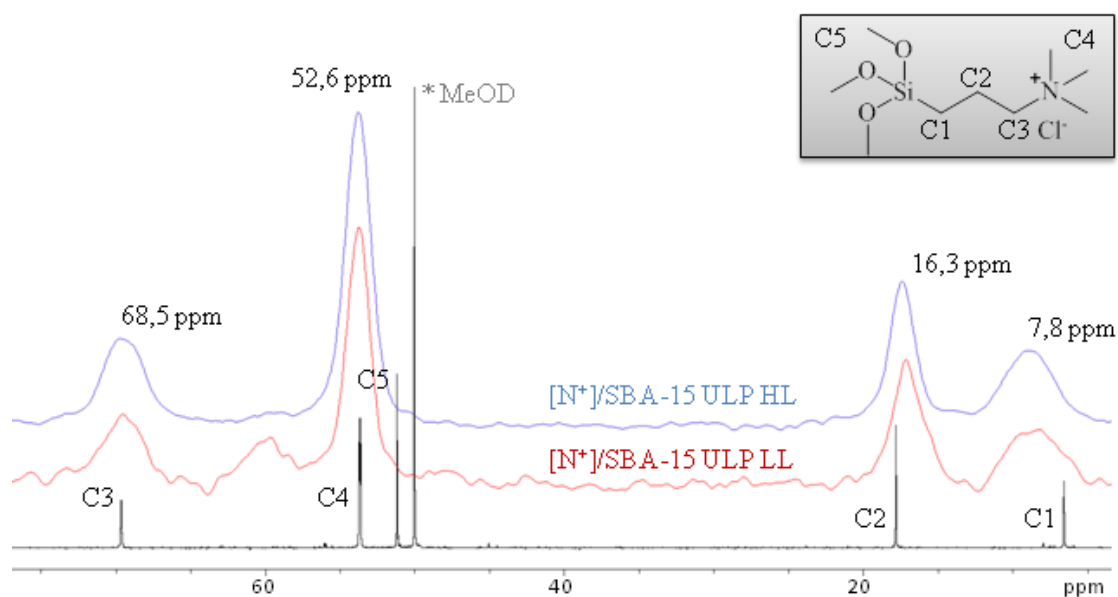


Figure A6.7 : Superposition du spectre RMN ^{13}C liquide du chlorure de 3-(triméthoxysilyl)propyl-N,N,N-triméthylammonium (en noir) avec les spectres RMN CP-MAS ^{13}C des matériaux hybrides $[\text{N}^+]/\text{SBA-15 ULP}$ (en rouge et en bleu)

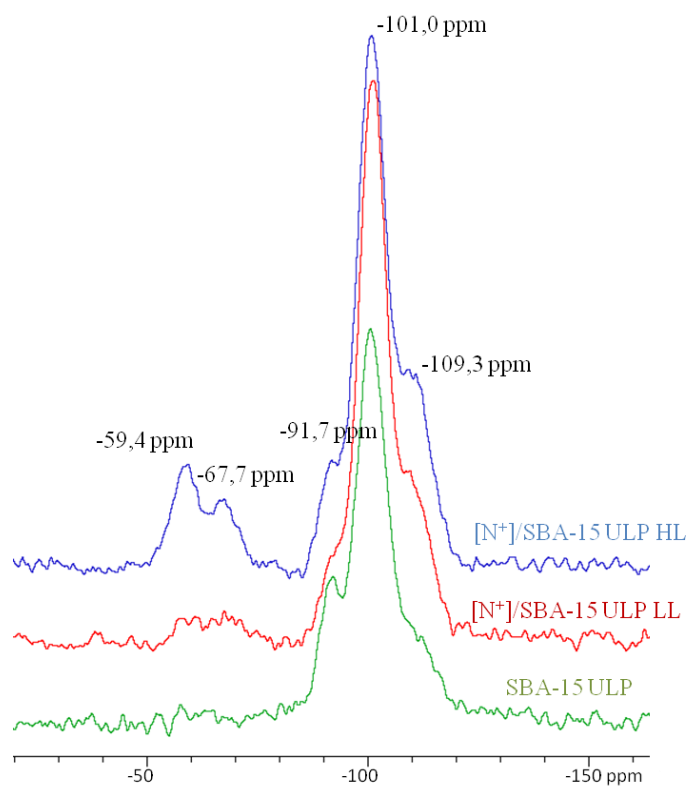


Figure A6.8 : Superposition des spectres RMN CP-MAS ^{29}Si de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux hybrides $[\text{N}^+]/\text{SBA-15 ULP}$

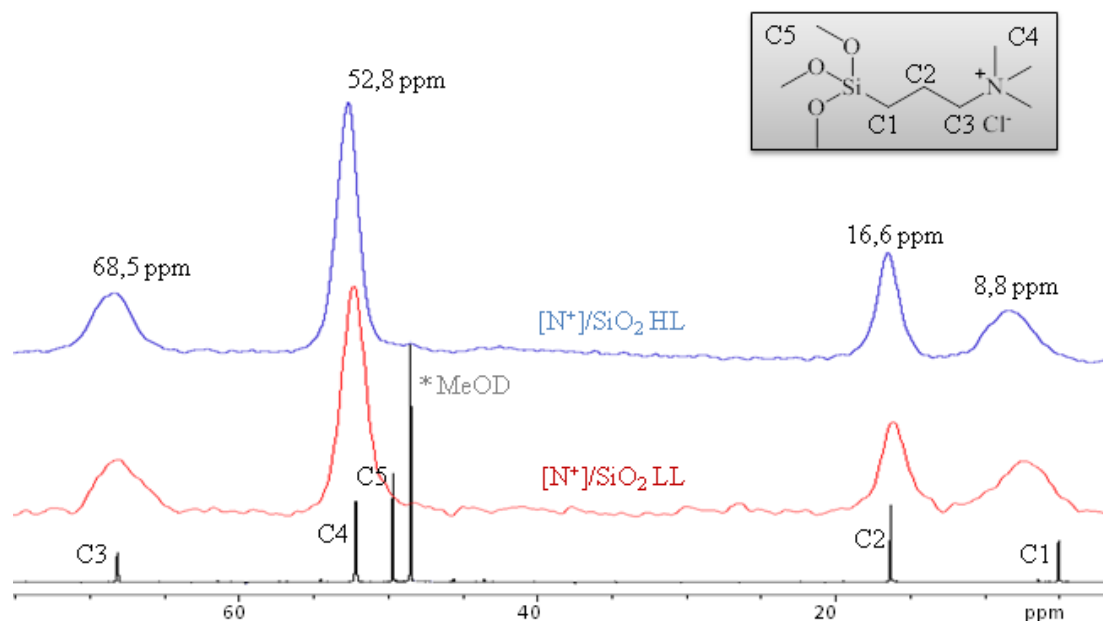


Figure A6.9 : Superposition du spectre RMN ^{13}C liquide du chlorure de 3-(triméthoxysilyl)propyl-N,N,N-triméthylammonium (en noir) avec les spectres RMN CP-MAS ^{13}C des matériaux hybrides $[\text{N}^+]/\text{SiO}_2$ (en rouge et en bleu)

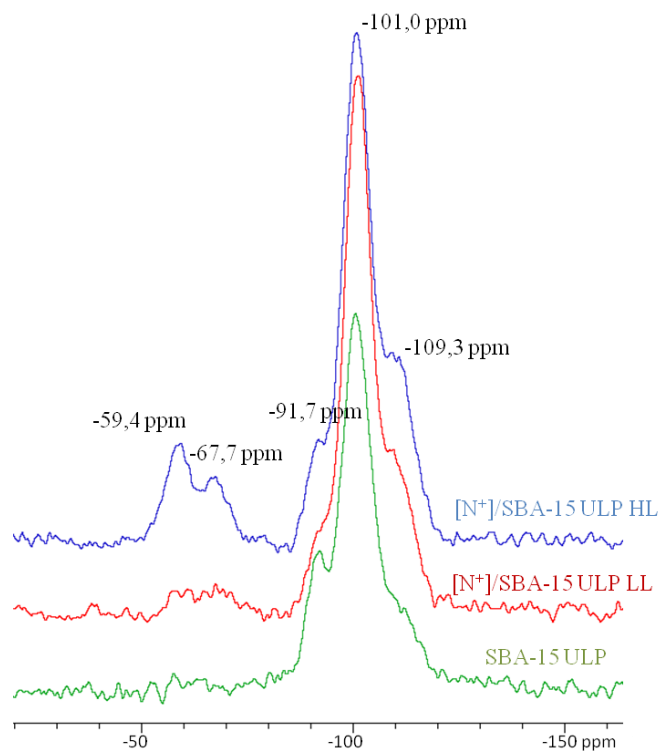


Figure A6.10 : Superposition des spectres RMN CP-MAS ^{29}Si de la silice Degussa SiO_2 native et des matériaux hybrides $[\text{N}^+]/\text{SiO}_2$

A6.7 Analyses infrarouges

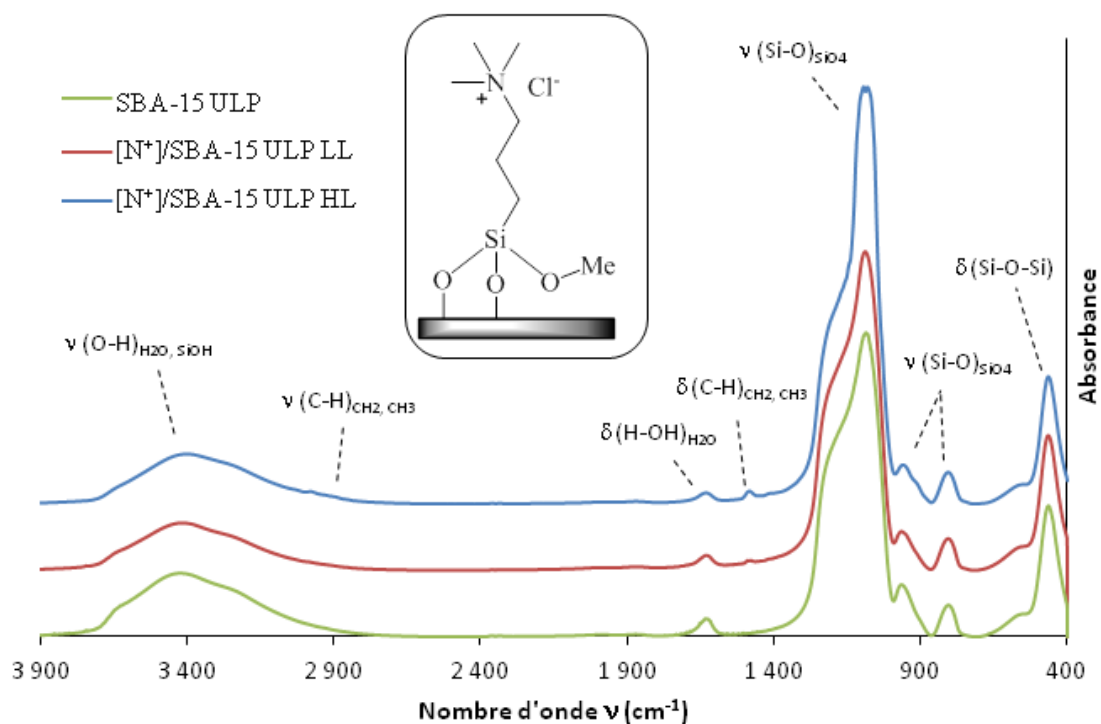


Figure A6.11 : Spectres infrarouges de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux hybrides [N⁺]/SBA-15 ULP

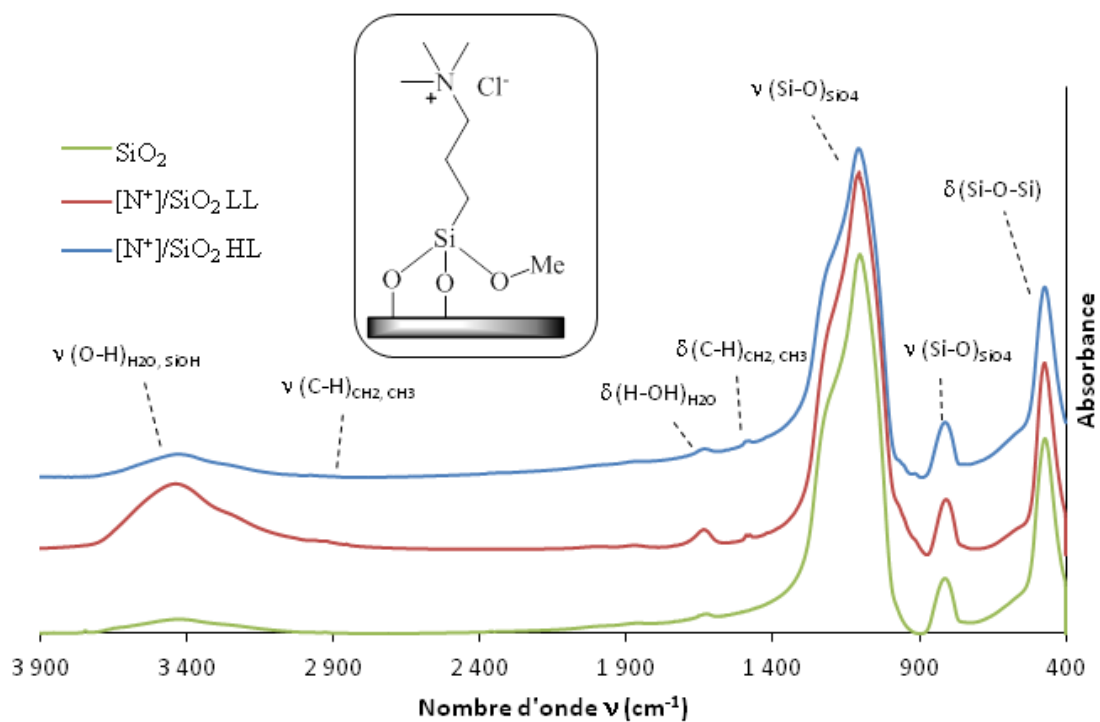


Figure A6.12 : Spectres infrarouges de la silice Degussa SiO₂ native et des matériaux hybrides [N⁺]/SiO₂

A7. Synthèses des matériaux [N₃]/SBA-15 ULP et 3iPOprop/SBA-15 ULP

A7.1 Procédure de synthèse du matériau hybride [N₃]/SBA-15 ULP

Le support SBA-15 ULP (4,60 g) est pesé dans un Schlenk de 150 ml et activé sous vide dynamique, à 130 °C, pendant une nuit. Après retour à température ambiante, le Schlenk est mis sous atmosphère inerte (argon) et du toluène sec (120 ml) est ajouté puis le 3-azidopropyltriéthoxysilane (469,0 mg équivalent à une concentration attendue en greffon azidopropyl de 0,40 mmol.g⁻¹ pour 4,60 g de support) est alors introduit. Le mélange est agité 3 h à température ambiante pour favoriser la diffusion des molécules puis il est chauffé à 90 °C pendant 2 jours. Le solide est filtré et lavé au toluène. Les molécules organiques non greffées sont éliminées par extraction soxhlet (dichlorométhane au reflux pendant 8 h). Le solide est séché à l'étuve à 50 °C. On obtient une poudre blanche.

A7.2 Procédure de synthèse du matériau hybride 3iPOprop/SBA-15 ULP

Le matériau [N₃]/SBA-15 ULP (1,1 g, 0,344 mmol de [N₃]) est pesé dans un Schlenk de 50 ml et activé sous vide, à 80 °C, pendant une nuit. Après retour à température ambiante, le Schlenk est mis sous atmosphère inerte (argon) et du THF sec (30 ml) est ajouté. Le cavitand 3iPO C11 propargyle (640,0 mg, 0,143 mmol, 1,2 équivalents par rapport aux fragments azidopropyles de surface) est préalablement solubilisé dans 3 ml de THF sec. Il est additionné dans le milieu et le mélange est agité 1 h pour favoriser la diffusion du cavitand dans le matériau. La N,N-diisopropyléthylamine (DIPEA) (266,8 mg, 2,064 mmol, 6 équivalents par rapport aux fragments azidopropyles de surface) préalablement solubilisée dans 3 ml de THF sec puis le CuI sont ajoutés et la suspension est agitée à 30 °C pendant 3 jours. Le solide est ensuite filtré et lavé au THF et à l'acétone. Il est séché à l'étuve à 40 °C et une poudre blanche est finalement obtenue.

A7.3 Analyses élémentaires

Les données brutes de l'analyse élémentaire sont répertoriées ci-dessous. Les calculs de détermination des concentrations des éléments dans les matériaux hybrides, les calculs de propagation d'incertitude sur les valeurs calculées et les calculs de densité de site sont décrits dans cette annexe. Le tableau bilan des résultats est discuté dans le chapitre IV, paragraphe 4.2.2.

Tableau A7.1 : Données brutes des analyses élémentaires des matériaux hybrides [N₃]/SBA-15 ULP et 3iPOprop/SBA-15 ULP

Matériaux	%N (pourcentage massique)	%C (pourcentage massique)	%P (pourcentage massique)
[N ₃]/SBA-15 ULP	1,20 ± 0,12	2,28 ± 0,23	-
3iPOprop/SBA-15 ULP	1,05 ± 0,11	11,61 ± 1,16	0,80 ± 0,08

L'incertitude estimée sur ces valeurs est de 10% relative. Un simple rapport de pourcentage permet donc de calculer l'incertitude absolue $\Delta\%_x$ de chaque valeur (tableau A7.1) :

$$\Delta\%_x = \frac{10}{100} \times \%_x$$

où $\%_x$ est le pourcentage massique en élément donné par l'analyse.

Les données brutes des analyses élémentaires des matériaux hybrides sont données en pourcentage massique. La concentration en un atome donné, dans le matériau, est calculée par division de cette valeur de pourcentage massique par la masse molaire de l'atome considéré et par 100 pour avoir sa concentration en mol par gramme de solide. Pour simplifier la lecture, nos valeurs sont en plus multipliées par 1000 pour obtenir des données en mmol.g^{-1} .

Par exemple, pour la concentration en azote du matériau [N₃]/SBA-15 ULP :

$$n_N = \frac{\%_N}{MW_N} \times \frac{1000}{100} = \frac{1,20}{14,01} \times 10 = 0,86 \text{ mmol.g}^{-1}$$

où $\%_N$ est la teneur en azote déterminée par l'analyse élémentaire et MW_N est la masse molaire de l'azote à $14,01 \text{ g.mol}^{-1}$.

Tableau A7.2 : Concentrations en éléments N, C et P des matériaux hybrides [N₃]/SBA-15 ULP et 3iPOprop/SBA-15 ULP

Matériaux	n _N (mmol.g ⁻¹)	n _C (mmol.g ⁻¹)	n _P (mmol.g ⁻¹)
[N ₃]/SBA-15 ULP	0,86	1,90	-
3iPOprop/SBA-15 ULP	0,75	9,66	0,26

Ces valeurs ont été calculées à partir des données brutes de l'analyse élémentaire et sont rapportées par gramme de matériau. De la même façon que précédemment, nous pouvons corriger les erreurs liées à la quantité d'eau physisorbée sur la surface de chaque matériau en utilisant les masses résiduelles des matériaux mesurées à 1000 °C lors des analyses ATG selon l'équation :

$$n_{x\ corr} = \frac{n_x}{\%m_{SiO_2}} \times 100$$

où x est l'élément considéré et %m_{SiO₂} est la masse résiduelle du matériau à 1000 °C exprimée en % (valeurs expérimentales déterminées grâce aux analyses ATG et données dans le tableau A7.3).

Tableau A7.3 : Concentrations en éléments N, C et P des matériaux hybrides corrigées

Matériaux	masse résiduelle des matériaux à 1000 °C (%) d'après ATG	n _N (mmol.g ⁻¹) Silice sèche	n _C (mmol.g ⁻¹) Silice sèche	n _P (mmol.g ⁻¹) Silice sèche
[N ₃]/SBA-15 ULP	90,69	0,95	2,09	-
3iPOprop/SBA-15 ULP	80,59	0,93	11,99	0,32

L'équation pour le calcul de l'incertitude sur la concentration en élément $\Delta n_{x\ corr}$ a été déterminée dans la partie A6.4 et s'écrit :

$$\Delta n_{x\ corr} = \left(\frac{\Delta \%_x}{\%_x} + \frac{\Delta m_{SiO_2}}{m_{SiO_2}} \right) \times n_{x\ corr}$$

où l'incertitude des analyses élémentaires $\Delta \%_x$ a été calculé dans le tableau A7.1 et Δm_{SiO_2} est estimées à 0,05 mg. L'incertitude Δm_{SiO_2} est exprimée en mg ce qui signifie que la valeur m_{SiO₂} considérée dans ce calcul doit être la valeur expérimentale mesurée en mg. Les valeurs correspondant à la masse résiduelle de chaque matériau sont répertoriées dans le tableau A7.6.

Tableau A7.4 : Concentrations en éléments N, C et P des matériaux hybrides avec valeurs d'incertitudes

Matériaux	n_N (mmol.g ⁻¹) Silice sèche	n_C (mmol.g ⁻¹) Silice sèche	n_P (mmol.g ⁻¹) Silice sèche
[N ₃]/SBA-15 ULP	0,95 ± 0,10	2,09 ± 0,22	-
3iPOprop/SBA-15 ULP	0,93 ± 0,10	11,99 ± 1,30	0,32 ± 0,03

La concentration en groupement azidopropyl [N₃] est déduite de la concentration en azote divisée par trois pour le matériau [N₃]/SBA-15 ULP. La concentration en cavitand 3iPO propargyle immobilisé sur le matériau 3iPOprop/SBA-15 ULP est calculée à partir de l'analyse élémentaire du phosphore ($[3iPOprop] = \frac{n_P}{3}$). Les valeurs d'incertitude restent inchangées.

La concentration en groupement azidopropyl [N₃] du matériau 3iPOprop/SBA-15 ULP est calculée à partir de la concentration en azote divisée par trois. Cette valeur indique le nombre de groupement azides qui sont présents à la surface du matériau. Mais certains de ces groupements ont réagi avec le cavitand lors de la réaction click et sont donc impliqués dans un cycle triazole. Le nombre de groupement azidopropyl restant est donc calculé par l'équation :

$$[N_3] = \frac{n_N}{3} - \frac{n_P}{3}$$

où $\frac{n_P}{3}$ correspond à la concentration en cavitand dans le matériau.

Tableau A7.5 : Concentrations en groupement [N₃] et [3iPOprop] des matériaux hybrides [N₃]/SBA-15 ULP et 3iPOprop/SBA-15 ULP

Matériaux	[N ₃] (mmol.g ⁻¹) Silice sèche	[3iPOprop] (mmol.g ⁻¹) Silice sèche	% click	Densité de site (molécule par nm ²)
[N ₃]/SBA-15 ULP	0,32	-	-	0,32
3iPOprop/SBA-15 ULP	0,20	0,11	34	0,11

Les densités de site azidopropyl ou cavitand $d[x]$ peuvent être calculées à partir des valeurs de concentration $[N_3]$ et $[3iPOprop]$ et des valeurs de surface spécifique S_{BET} mesurées par méthode BET :

$$d[x] = \frac{[x] \times N_A}{S_{BET} \times 10^{18} \times 1000}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ molécules par mol), le facteur 10^{18} est ajouté pour convertir les m^2 de S_{BET} en nm^2 et le facteur 1000 est ajouté pour convertir les $mmol \cdot g^{-1}$ de la concentration $[x]$ en $mol \cdot g^{-1}$. Ainsi nous obtenons des valeurs de densité de site en molécules par nm^2 (tableau A7.5). S_{BET} de la silice SBA-15 ULP = $597 m^2 \cdot g^{-1}$.

Le pourcentage de groupement azidopropyl clické est calculé par le rapport de la concentration en cavitand $[3iPOprop]$ (calcul dérivé du matériau $3iPOprop/SBA-15$ ULP) et de la concentration en groupement azidopropyl $[N_3]$ initiale (calcul dérivé du matériau $[N_3]/SBA-15$ ULP).

A7.4 Analyses Thermogravimétriques (ATG)

Tableau A7.6 : Données expérimentales des analyses ATG des matériaux hybrides $[N_3]/SBA-15$ ULP et $3iPOprop/SBA-15$ ULP

Matériaux	Masse résiduelle ^[a] (%)	Masse résiduelle / silice sèche ^[b] (mg)	Perte de masse ^[c] (%)		
			25 à 130 °C	130 à 600 °C	600 à 1000 °C
$[N_3]/SBA-15$ ULP	90,69	7,69	3,80	5,34	0,92
$3iPOprop/SBA-15$ ULP	80,59	5,91	2,45	20,13	1,34

^[a] Pourcentage de masse résiduelle du matériau à 1000 °C

^[b] Masse expérimentale du matériau à 1000 °C

^[c] Pourcentage de perte de masse normalisé à 1000 °C

Les données brutes des analyses thermogravimétriques des matériaux hybrides indiquent une perte de masse en pourcentage. Les valeurs de perte de masse indiquées dans le tableau A7.6 sont déjà normalisées par rapport à la masse de silice sèche à 1000 °C. Il n'est donc pas nécessaire d'appliquer de nouvelle correction.

La concentration en greffon azidopropyl dans le matériau [N₃] est calculée par division de cette valeur de pourcentage massique par la masse molaire du greffon et par 100 pour avoir sa concentration en mol par gramme de silice sèche. Pour simplifier la lecture, les valeurs sont en plus multipliées par 1000 pour obtenir des données en mmol.g⁻¹ de silice sèche.

Pour calculer la masse molaire du greffon [N₃], nous faisons l'hypothèse qu'un des groupements OEt lié à l'atome de silicium n'est pas condensé lors de la réaction de greffage. Il faut donc prendre en compte la masse molaire d'un groupement CH₂CH₃ en plus. La masse molaire de l'atome d'oxygène du "bras" Si-OEt non condensé n'est pas prise en compte car pendant la calcination, l'atome d'oxygène sera utilisé dans la formation d'une nouvelle liaison Si-O-Si qui fera ensuite partie de la masse de silice pure du matériau à 1000 °C.

Nous obtenons l'équation suivante :

$$[N_3] = \frac{\%_{Perte}}{MW_{[N_3]} + MW_{CH_2CH_3}} \times \frac{1000}{100}$$

où [N₃] est la concentration en greffon azidopropyl ou taux de greffage en mmol.g⁻¹ de silice sèche, %_{Perte} est le pourcentage de masse perdue entre 130 et 600 °C, MW_[N₃] est la masse molaire du greffon [N₃] et MW_{CH₂CH₃} est la masse molaire du groupement éthyle.

Les valeurs exactes des masses molaires des éléments C, H, N et P sont respectivement de 12,01 ; 1,01 ; 14,00 et 31,0 g.mol⁻¹ ainsi :

$$MW_{[N_3]} = 3 \times MW_C + 6 \times MW_H + 3 \times MW_N = 84,09 \text{ g.mol}^{-1}$$

La concentration en greffon azidopropyl peut se calculer directement à partir du pourcentage de masse perdue entre 130 et 600 °C du matériau [N₃]/SBA-15 ULP. En revanche, dans le cas du cavitand, il faut prendre en compte que le pourcentage de masse perdue entre 130 et 600 °C comprend la perte liée aux cavitands clickés mais aussi à tous les groupements azidopropyl qu'ils aient réagi ou pas lors de la réaction click. Il est donc nécessaire de considérer le pourcentage de masse lié aux groupements azidopropyl mesuré pour le matériau [N₃]/SBA-15 ULP et de le soustraire au pourcentage de masse perdue entre 130 et 600 °C du matériau 3iPOprop/SBA-15 ULP.

Cette soustraction entre deux matériaux est possible car les pourcentages de masse perdue ont été normalisés. Ainsi, nous obtenons un nouveau pourcentage de masse perdue lié aux cavitands seuls de $20,13 - 5,34 = 14,79\%$ (valeurs données dans le tableau A7.6) Ce pourcentage massique ne doit être divisé que par la masse molaire du cavitand seul $MW_{[3iPOprop]}$.

$$MW_{[3iPOprop]} = 96 \times MW_C + 125 \times MW_H + 3 \times MW_P + 11 \times MW_O$$

$$MW_{[3iPOprop]} = 1547,93 \text{ g.mol}^{-1}$$

Tableau A7.7 : Taux de greffage des matériaux hybrides $[N_3]/SBA-15$ ULP et $3iPOprop/SBA-15$ ULP

Matériaux	Taux de greffage (mmol.g ⁻¹) Silice sèche
$[N_3]/SBA-15$ ULP	0,38
$3iPOprop/SBA-15$ ULP	0,10

L'incertitude sur la concentration en greffon $\Delta[x]$ est issue de la dérivée logarithmique de l'équation déterminée précédemment et peut s'écrire :

$$\frac{\Delta[x]}{[x]} = \frac{\Delta m_{perte}}{m_{perte}} + \frac{\Delta MW_{[x]}}{MW_{[x]} + MW_{CH_2CH_3}} + \frac{\Delta m_{SiO_2}}{m_{SiO_2}}$$

Où l'incertitude $\Delta MW_{[x]}$ est liée à la condensation d'un "bras" Si-OEt de plus ou de moins. Elle est donc égale à la valeur de la masse molaire d'un groupement éthyle. $\Delta MW_{[x]} = 2 \times MW_C + 5 \times MW_H = 29,07 \text{ g.mol}^{-1}$. La masse de silice sèche m_{SiO_2} intervient dans le calcul des pertes de masses indiquées dans le tableau A7.6, elle doit donc être prise en compte dans le calcul de l'incertitude sur la concentration en greffon $\Delta[x]$. Les incertitudes Δm_{perte} et Δm_{SiO_2} sont estimées à 0,05 mg. Nous devons donc considérer les masses expérimentales des matériaux mesurées en mg.

Tableau A7.8 : Masses expérimentales des analyses ATG

Matériaux	Masse perdue entre 130 et 600 °C (mg)	Masse résiduelle à 1000 °C (mg)
$[N_3]/SBA-15$ ULP	0,45	7,69
$3iPOprop/SBA-15$ ULP	1,48	5,91

L'équation finale peut s'écrire :

$$\Delta[x] = \left(\frac{\Delta m_{perte}}{m_{perte}} + \frac{\Delta MW_{[x]}}{MW_{[x]} + MW_{CH_2CH_3}} + \frac{\Delta m_{SiO_2}}{m_{SiO_2}} \right) \times [x]$$

où les valeurs m_{perte} sont indiquées dans le tableau A7.8.

Tableau A7.9 : Taux de greffage des matériaux hybrides [N₃]/SBA-15 ULP et 3iPOprop/SBA-15 ULP

Matériaux	Taux de greffage (mmol.g ⁻¹) Silice sèche
[N ₃]/SBA-15 ULP	0,38 ± 0,14
3iPOprop/SBA-15 ULP	0,10 ± 0,01

Ces valeurs sont comparées aux résultats d'analyses élémentaires et discutées dans le chapitre IV, paragraphe 4.2.2.

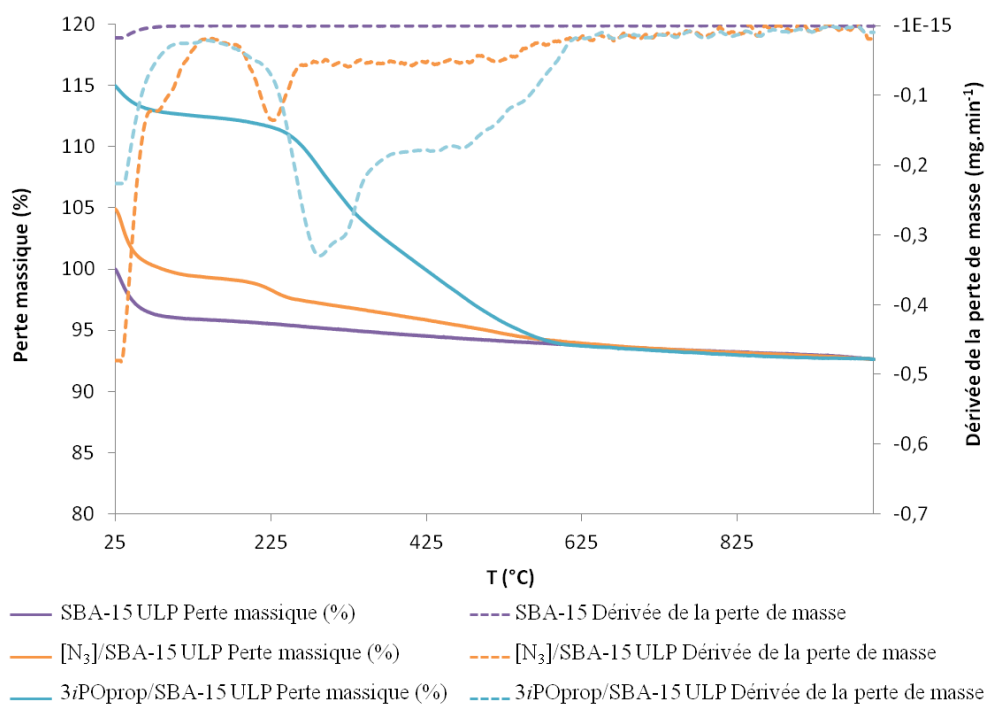


Figure A7.1 : Analyses thermogravimétriques de la silice SBA-15 ULP native et des matériaux hybrides [N₃]/SBA-15 ULP et 3iPOprop/SBA-15 ULP

A7.5 Analyses infrarouges

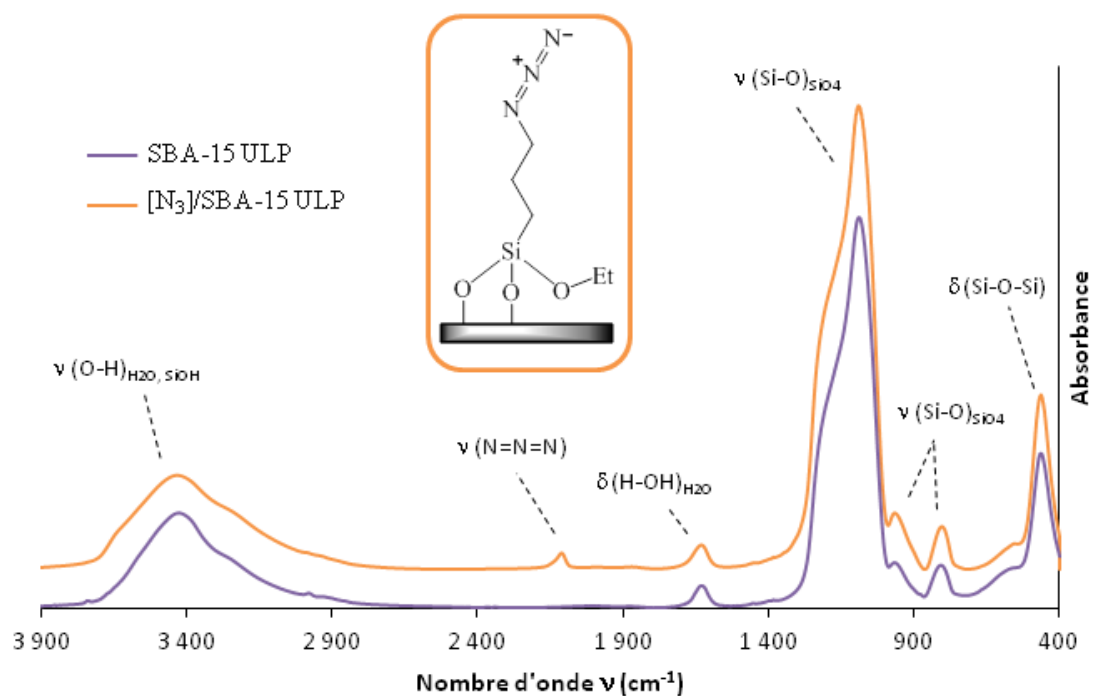


Figure A7.2 : Spectres infrarouges de la silice SBA-15 ULP native et du matériau hybride $[N_3]/SBA-15$ ULP

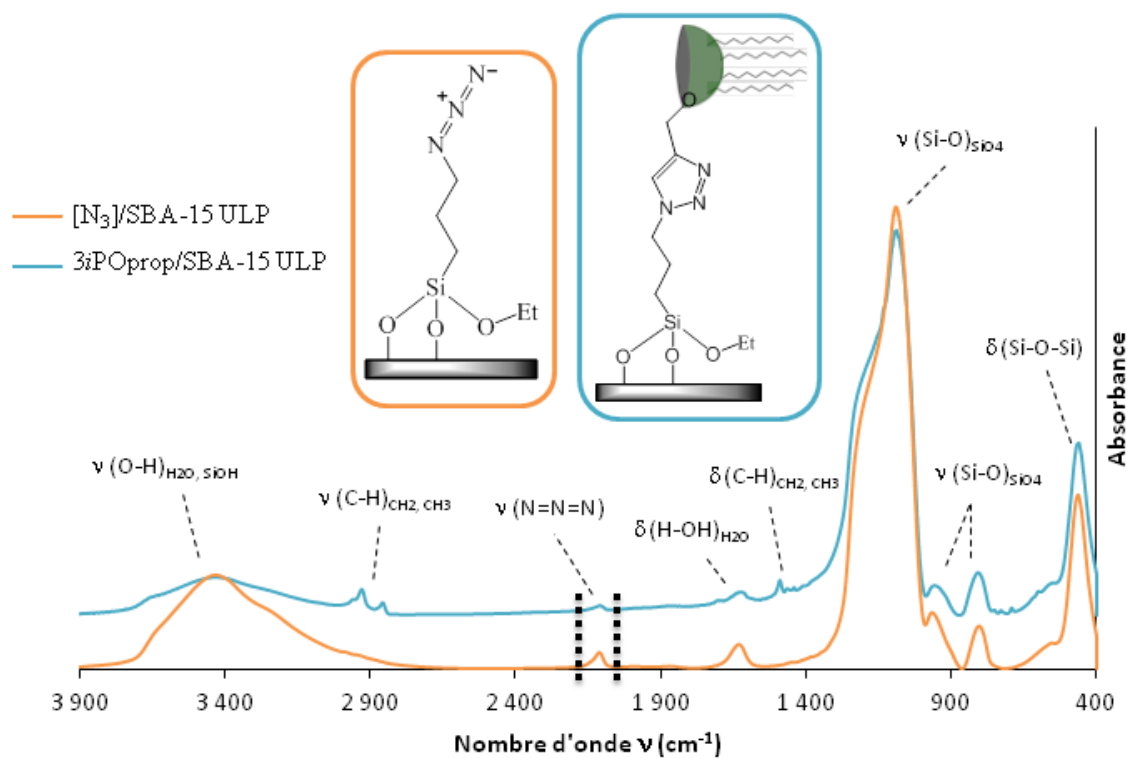


Figure A7.3 : Spectres infrarouges des matériaux hybrides $[N_3]/SBA-15$ ULP et $3iPOprop/SBA-15$ ULP

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de cette thèse était de développer un nouveau système catalytique, basé sur une chimie hôte – invité, pour la valorisation du CO₂ via la réaction de couplage du CO₂ avec un époxyde pour la synthèse de carbonates cycliques. Pour cela, nous avons considéré les halogénures d'ammonium quaternaires comme catalyseurs associés aux récepteurs moléculaires de type cavitand pour former des assemblages supramoléculaires tétraalkylammonium@cavitand afin de libérer l'anion et augmenter ainsi la réactivité globale du système catalytique. Différentes études nous ont permis d'élucider certains points importants concernant d'une part le design des récepteurs moléculaires et leurs interactions avec les cations ammoniums, et d'autre part la réaction catalytique d'insertion du CO₂ sur les époxydes pour produire les carbonates cycliques. Les études décrites dans ce manuscrit sont :

- *La préparation des cavitands et la mise au point de nouveaux protocoles de synthèse conduisant à de nouvelles molécules hôtes ; la caractérisation par spectroscopie RMN ¹H et ³¹P de ces nouveaux composés.*
- *L'étude des propriétés de complexation et la détermination par des expériences de titration RMN ³¹P des constantes d'association des cavitands avec les cations tétraalkylammoniums.*
- *L'influence de la nature des halogénures d'ammonium quaternaires sur les propriétés catalytiques.*
- *Les propriétés catalytiques des assemblages supramoléculaires "halogénure d'ammonium - cavitand" ; influence de la structure du récepteur moléculaire.*
- *Le design de nouveaux matériaux hybrides comprenant une partie du système hôte - invité pour une hétérogénéisation du système catalytique.*

Nous nous sommes d'abord intéressés à la preuve de concept et à l'étude de l'effet des cavitands 4*i*PO C3 et 4*i*PO C11, présentant les meilleures propriétés de reconnaissance des cations, sur la réaction catalytique du CO₂ avec les époxydes pour la synthèse des carbonates cycliques. Les systèmes catalytiques obtenus ont présenté des comportements très complexes, dépendant de nombreux facteurs dont la structure du récepteur moléculaire choisi. Ainsi, le cavitand 4*i*PO C11 a manifesté un effet inhibiteur alors que d'excellentes réactivités ont été obtenues en présence du cavitand 4*i*PO C3. En présence de ce cavitand, le iodure Me₄N⁺I⁻, peu réactif, conduit à un système catalytique hautement performant, dans des conditions de réaction relativement douces et notamment sous pression atmosphérique de CO₂.

De nouveaux cavitands ont ensuite été synthétisés et caractérisés, et nous avons étudié l'effet des modifications structurales sur les performances catalytiques des systèmes supramoléculaires. Nous avons montré d'une part que les cavitands triphosphonates comportant trois groupements phosphonates avaient moins d'affinité pour les cations ammoniums quaternaires que les dérivés tétraphosphonates, générant ainsi des systèmes catalytiques moins actifs. Par contre, nous avons mis en évidence l'effet activant du cavitand triphosphonate comportant des fonctions hydroxyles phénoliques. En accord avec

certains résultats de la littérature, les fonctions hydroxyles sont susceptibles d'activer l'époxyde et/ou de stabiliser les intermédiaires réactionnels compensant ainsi la moins bonne affinité du cavitand pour le cation ammonium. Ainsi, le complexe ammonium@triphosphonatocavitand hydroxylé a pu donner de meilleurs résultats catalytiques que l'assemblage ammonium@tétraphosphonatocavitand, conduisant par exemple à des rendements quantitatifs avec $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{T}^-$, dans des conditions de réaction relativement douces (10 bar de CO_2 , 80 °C).

En dernier lieu, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de matériaux hybrides contenant une partie du système catalytique afin d'allier l'efficacité de la catalyse homogène avec les avantages de la catalyse hétérogène. Des matériaux hybrides contenant des groupements chlorures de triméthylpropylammonium ont été préparés à partir de silice de type SBA-15, SBA-15 ULP et Degussa (SiO_2). Cependant, les résultats catalytiques obtenus en présence de cavitands ont été décevants. Il est difficile de déterminer avec certitude le mode d'action et l'agencement des molécules au sein des matériaux, mais nos études nous suggèrent plusieurs hypothèses : les récepteurs moléculaires de grandes tailles entraîneraient des problèmes de diffusion récurrents, mais surtout l'encapsulation des cations ammoniums greffés sur la surface des matériaux conduirait à l'isolement des anions chlorures entre la surface du matériau et le cavitand, inhibant toute réactivité. Nous avons donc essayé une nouvelle approche en concevant des matériaux hybrides contenant cette fois-ci des cavitands supportés. Ces nouveaux matériaux ont montré une meilleure réactivité avec un accès facilité des réactants jusqu'au cavitand. Néanmoins, les résultats sont restés inférieurs aux performances du système catalytique combinant les mêmes composés en conditions homogènes.

Les objectifs de ce travail de thèse ont donc été globalement atteints avec la conception de systèmes catalytiques performants pour la valorisation du CO_2 en conditions homogènes. L'hétérogénéisation de ces systèmes demanderait des études complémentaires pour le design de catalyseurs hétérogènes plus efficaces. D'autres supports à surfaces planes pourraient ainsi être utilisés pour l'immobilisation de cavitands afin de limiter les problèmes de diffusion. L'utilisation de cavitands portant des chaînes alkyles plus courtes ou une approche à l'immobilisation par un ancrage via les chaînes alkyles seraient également des pistes à explorer. Enfin, il serait également intéressant d'appliquer ce concept de catalyseurs supramoléculaires basé sur une chimie hôte - invité à d'autres réactions catalysées par une espèce anionique.

Partie expérimentale

1. General remarks

Commercial reagents were purchased from Aldrich Chemical or Alfa-Aesar and used without further purification unless otherwise noted. Solvents were dried using standard methods and stored over activated 4Å molecular sieves. Butyraldehyde and pyridine were freshly distilled prior to synthesis. CO₂ of a purity of 99.99 % was commercially obtained and used without further purification.

¹H and ³¹P NMR spectra for titration experiments as well as liquid NMR spectra of molecular compounds were recorded on a Bruker AC-500 spectrometer. ¹H (500.1 MHz) and ¹³C (125.7 MHz) chemical shifts were measured relative to residual ¹H or ¹³C resonances in CDCl₃ or (CD₃)₂CO and ³¹P (202.4 MHz) chemical shifts were referenced to external 85% H₃PO₄ at δ = 0.00 ppm. Data are reported as follows: chemical shift, number of equivalent nuclei, multiplicity (s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, sex = sextuplet, m = multiplet), assignment, coupling constant (*J* in Hz). During catalytic runs, yields were estimated by ¹H NMR with a Bruker Avance 300 spectrometer at 300.1 MHz. ²⁹Si NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 300 spectrometer at 59.6 MHz.

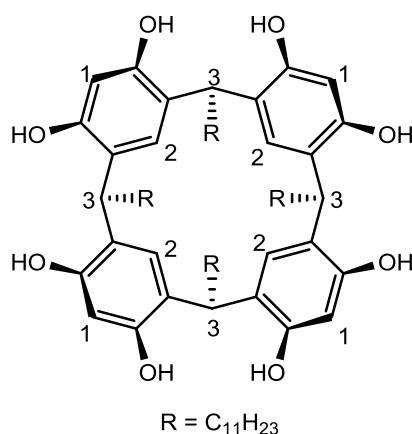
High Resolution Mass spectra were acquired on a Nermag R10-10C, detecting positive (+) ions in the Electrospray Ionization (ESI) mode.

Silica gel used for column chromatography was Merk 60 Kieselgel (0.040-0.063 mm).

2. Syntheses of cavitands and silylated precursors

Synthesis of resorcin[4]arene C11:¹⁶²

Resorcinol (15 g, 136.2 mmol, 1 equiv) was dissolved in 95% ethanol (170 mL). HCl (37%, 25 mL) was added dropwise to the solution with stirring. The solution was cooled to 0 °C then freshly distilled dodecanal (25.1 g, 136.2 mmol, 1 equiv) in ethanol (75 mL) was added dropwise. After 2 hours of stirring, the mixture was allowed to reach room temperature then heated under reflux for 24 hours. After the mixture had returned to room temperature, water (140 mL) was added to favor the precipitation of the product. An orange precipitate was observed. The product was filtered under reduced pressure and washed with water until the run-off was nearly neutral (pH~6.5). The orange powder obtained was crystallized from methanol then dried in an oven. The product was obtained as a beige powder (31.1 g, 83 % yield).



¹H NMR (δ ppm, (CD₃)₂CO, 500.1 MHz): δ = 0.91 (12H, t, C₃(CH₂)₁₀CH₃, J = 6.9 Hz), 1.24-1.46 (72H, m, CH₂(CH₂)₉CH₃), 2.32 (8H, m, CH₂(CH₂)₉CH₃), 4.33 (4H, t, H₃, J = 7.9 Hz), 6.26 (4H, s, H₁), 7.56 (4H, s, H₂), 8.50 (8H, s, ArOH).

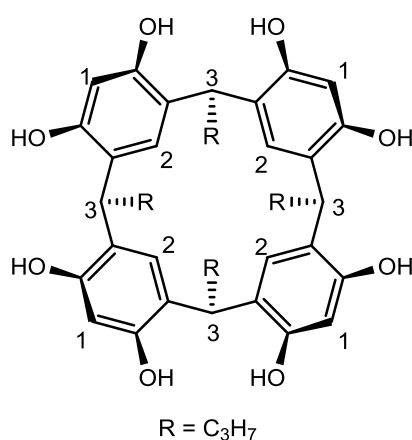
¹³C NMR (δ ppm, (CD₃)₂CO, 125.7 MHz): δ = 14.42 (C₃(CH₂)₁₀CH₃), 23.39, 29.10, 30.11, 30.26, 30.41, 30.55, 30.64, 32.71 and 34.35 (C₃(CH₂)₁₀CH₃), 34.40 (C₃), 103.71 (C₁), 125.22 (ArC-C₃), 125.39 (C₂), 152.73 (ArC-OH)

ESI-MS m/z obsd 1103.84 [$M-H$]⁻, calcd 1104.84 for C₇₂H₁₁₂O₈.

162. Y. Aoyama. Y. Tanaka. S. Sugahara. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5397.

Synthesis of resorcin[4]arene C3: ¹⁶³

Resorcinol (20 g, 181.6 mmol, 1 equiv) was dissolved in 100 mL 95% ethanol. Water (100 mL) then HCl (37%, 50 mL) were added dropwise to the solution with stirring. The solution was cooled to 0°C then freshly distilled butyraldehyde (16 mL, 181.6 mmol, 1 equiv) was added dropwise. The mixture was stirred at 50 °C for 1 hour then allowed to reach room temperature. The product started to precipitate after several hours. After 6 days, the product was filtered under reduced pressure and washed with water until the run-off was nearly neutral (pH~6.5). The resulting orange-brown powder obtained was crystallized from acetonitrile. The product was obtained as a beige powder (29.8 g, 75 % yield).



¹H NMR (δ ppm, (CD₃)₂CO, 500.1 MHz): δ = 0.98 (12H, t, CH₂CH₂CH₃, J = 7.3 Hz), 1.35 (8H, m, CH₂CH₂CH₃), 2.32 (8H, m, CH₂CH₂CH₃), 4.37 (4H, t, H₃, J = 8.2 Hz), 6.27 (4H, s, H₁), 7.61 (4H, s, H₂), 8.51 (8H, s, ArOH).

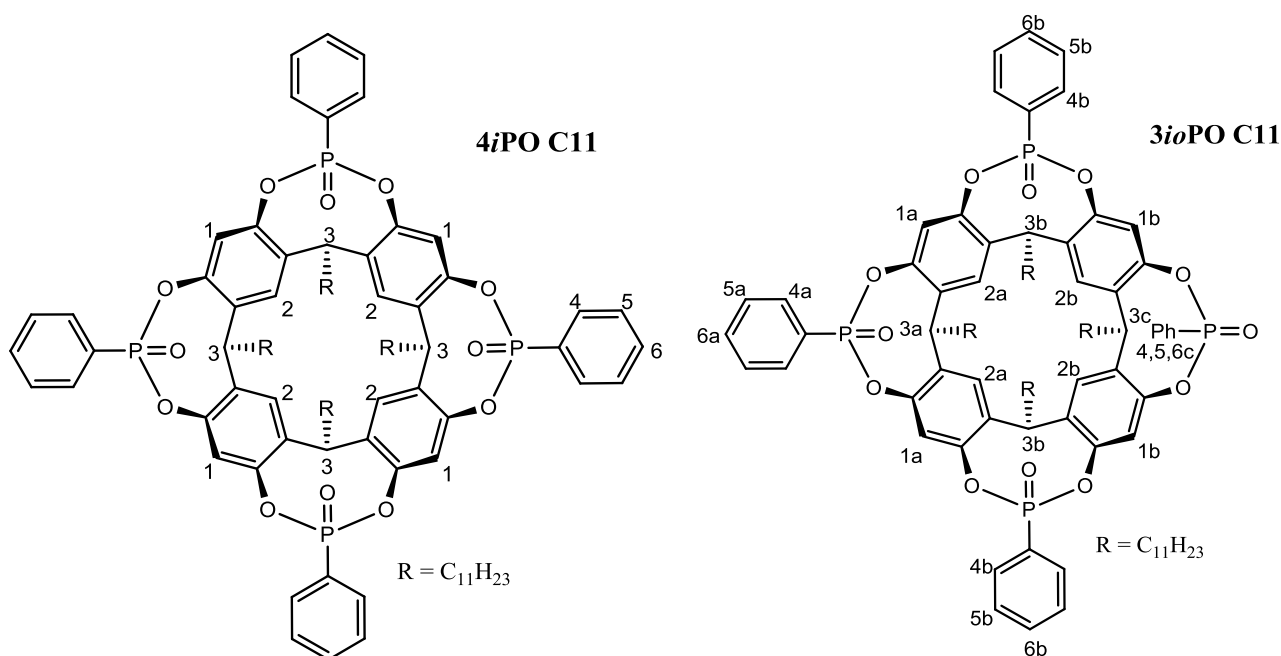
¹³C NMR (δ ppm, (CD₃)₂CO, 125.7 MHz): δ = 14.29 (CH₂CH₂CH₃), 33.91 and 21.83 (CH₂CH₂CH₃), 36.25 (C₃), 103.62 (C₁), 125.21 (ArC-C₃), 125.60 (C₂), 125.71 (ArC-OH).

ESI-MS m/z obsd 655.33 [$M-H$]⁻, calcd 656.33 for C₄₀H₄₇O₈.

163. L. M. Tunstad, J. A. Tucker, E. Dalcane, J. Weiser, J. A. Bryant, J. C. Sherman, R. C. Helgeson, C. B. Knobler, D. J. Cram. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1305.

Synthesis of 4*i*PO C11 and 3*io*PO C11: ¹⁶⁴

Residual water of a solution of resorcin[4]arene C11 (3 g, 2.71 mmol, 1 equiv) in toluene (200 mL) was eliminated by azeotropic distillation under argon using Dean-Stark apparatus, overnight. The solution was allowed to reach room temperature before pyridine (1.54 mL, 19.0 mmol, 7 equiv) then phenylphosphonic dichloride (1.62 mL, 11.4 mmol, 4.2 equiv) dissolved in dried toluene (4 mL) were added dropwise. The mixture was stirred under reflux for 6 hours then solvent was removed under reduced pressure to give a white powder. The powder was purified by column chromatography (CH₂Cl₂/acetone 9:1 to 5:5). Cavitand 4*i*PO C11 was recrystallized from a CH₂Cl₂ / MeOH mixture and was obtained as a beige powder (1.25 g, 29 % yield). 3*io*PO C11 could also be isolated as a beige powder (0.34 g, 8 % yield).



4*i*PO C11:

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃, 500.1 MHz): $\delta = 0.88$ (12H, t, C₃(CH₂)₁₀CH₃, $J = 6.8$ Hz), 1.15-1.59 (72H, m, CH₂(CH₂)₉CH₃), 2.40 (8H, m, CH₂(CH₂)₉CH₃), 4.77 (4H, t, H₃, $J = 7.4$ Hz), 6.95 (4H, s, H₁), 7.44 (4H, s, H₂), 7.51 (8H, m, H₅), 7.62 (4H, m, H₆), 8.03 (8H, dd, H₄, $J_{H-H} = 7.5$ Hz, $J_{P-H} = 14.0$ Hz).

³¹P NMR (δ ppm, CDCl₃, 202.4 MHz): $\delta = 9.34$.

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃, 125.7 MHz): $\delta = 14.24$ (C₃(CH₂)₁₀CH₃), 22.82, 28.12, 29.53, 29.84, 30.98 and 32.07 (C₃(CH₂)₁₀CH₃), 36.37 (C₃), 117.86 (C₁), 122.86 (C₂), 125.83 (P-C_{Ar}, $^1J_{P-C} = 201.9$ Hz),

164. P. Delangle, J-P. Dutasta. *Tetrahedron Letters*. **1995**, 36, 9325.

128.73 (C_4 , ${}^2J_{P-C} = 16.3$ Hz), 131.80 (C_5 , ${}^3J_{P-C} = 10.3$ Hz), 133.60 (C_6), 135.13 ($ArC-C_3$), 146.36 ($ArC-O$, ${}^2J_{P-C} = 11.4$ Hz).

ESI-MS m/z obsd 1616.79 [$M+Na$] $^+$, calcd 1593.90 for $C_{96}H_{124}O_{12}P_4$.

3ioPO C11:

1H NMR (δ ppm, $CDCl_3$, 500.1 MHz): $\delta = 0.88$ (12H, t, $C_3(CH_2)_{10}CH_3$, $J = 6.7$ Hz), 1.09-1.55 (72H, m, $CH_2(CH_2)_9CH_3$), 2.36 (8H, m, $CH_2(CH_2)_9CH_3$), 4.76 (1H, t, H_{3a} , $J = 7.8$ Hz), 4.80 (2H, t, H_{3b} , $J = 7.7$ Hz), 4.96 (1H, t, H_{3c} , $J = 7.7$ Hz), 6.41 (1H, m, H_{6c}), 6.43 (2H, s, H_{1b}), 6.79 (2H, m, H_{5c}), 7.00 (2H, s, H_{1a}), 7.35 (2H, s, H_{2b}), 7.37 (2H, s, H_{2a}), 7.45 (1H, t, H_{6a} , $J = 7.3$ Hz), 7.48 (4H, m, H_{5b}), 7.56, (2H, m, H_{5a}), 7.60 (2H, t, H_{6b} , $J = 7.4$ Hz), 7.66 (2H, t, H_{4c} , $J = 7.5$ Hz), 7.95 (4H, dd, H_{4b} , $J_{H-H} = 7.5$ Hz, $J_{P-H} = 14.1$ Hz), 8.08 (2H, dd, H_{4a} , $J_{H-H} = 7.6$ Hz, $J_{P-H} = 14.2$ Hz).

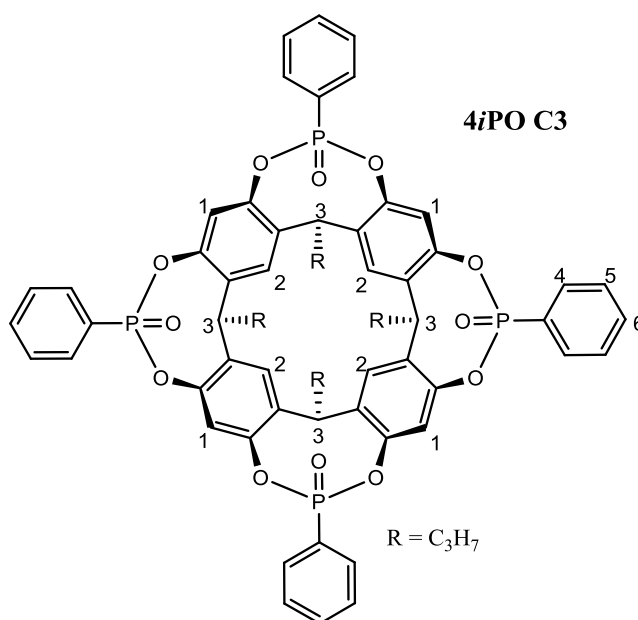
${}^{31}P$ NMR (δ ppm, $CDCl_3$, 202.4 MHz): $\delta = 6.74, 8.93, 10.68$.

${}^{13}C$ NMR (δ ppm, $CDCl_3$, 125.7 MHz): $\delta = 14.12, 22.70, 27.79, 29.41, 29.72, 30.51, 31.37, 31.95, 36.17, 117.86, 122.03, 125.74, 128.57, 128.68, 131.61, 133.51, 134.83, 135.30, 146.12, 147.57$.

ESI-MS m/z obsd 1616.79 [$M-Na$] $^+$, calcd 1593.90 for $C_{96}H_{124}O_{12}P_4$.

Synthesis of 4*i*PO C3:

Residual water of a solution of resorcin[4]arene C₃ (3 g, 4.56 mmol, 1 equiv) in toluene (200 mL) was eliminated by azeotropic distillation under argon using Dean-Stark apparatus, overnight. The solution was allowed to reach room temperature before pyridine (2.6 mL, 31.92 mmol, 7 equiv) then phenylphosphonic dichloride (2.73 mL, 19.15 mmol, 4.2 equiv) dissolved in dried toluene (5 mL) were added dropwise. The mixture was stirred under reflux for 6 hours then solvent was removed under reduced pressure and a beige powder was obtained. The powder was purified by column chromatography using CH₂Cl₂/THF (90:10 to 60:40) as eluent, and then a second chromatography with CH₂Cl₂/acetone (90:10 to 60:40) as eluent. Cavitand 4*i*PO C3 was recrystallized by slow evaporation from CH₂Cl₂ / MeOH mixture to give 4*i*PO C3 as a white powder (580 mg, 11 % yield). 3*io*PO C3 could also be isolated as a beige powder (100 mg, 2 % yield).



4*i*PO C3:

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃, 500.1 MHz): δ = 1.02 (12H, t, CH₂(CH₂)CH₃, *J* = 7.3 Hz), 1.39 (8H, m, CH₂(CH₂)CH₃), 2.31 (8H, m, CH₂(CH₂)CH₃), 4.76 (4H, t, H₃, *J* = 7.8 Hz), 6.91 (4H, s, H₁), 7.31 (4H, s, H₂), 7.50 (8H, m, H₅), 7.56 (4H, t, H₆, *J*_{H-H} = 7.2 Hz), 8.98 (8H, dd, H₄, *J*_{H-H} = 7.4 Hz, *J*_{P-H} = 14.3 Hz).

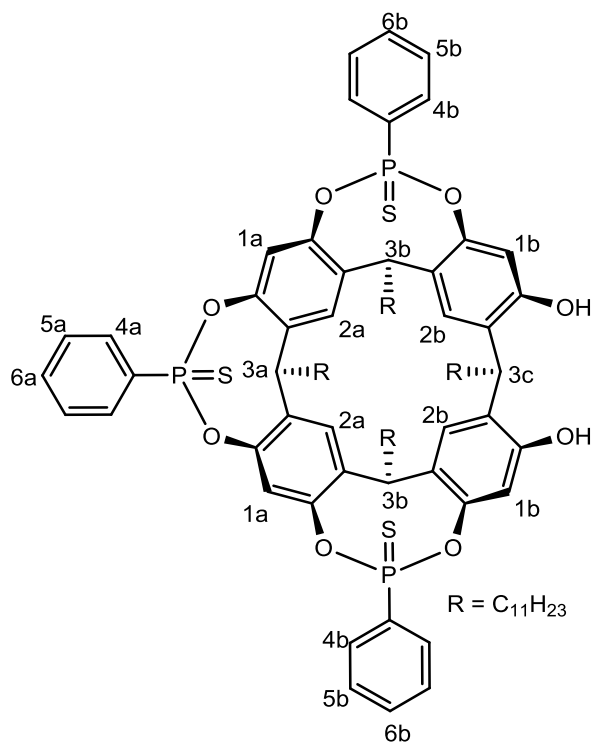
³¹P NMR (δ ppm, CDCl₃, 202.4 MHz): δ = 8.02.

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃, 125.7 MHz): δ = 14.02 (C₃(CH₂)₂CH₃), 21.00 and 32.85 (C₃(CH₂)₂CH₃), 35.83 (C₃), 117.65 (C₁), 122.36 (C₂), 126.38 (P-C_{Ar}, ¹*J*_{P-C} = 202.3 Hz), 128.56 (C₅, ³*J*_{P-C} = 16.25 Hz), 131.75 (C₄, ²*J*_{P-C} = 10.4 Hz), 133.29 (C₆), 134.86 (ArC-C₃), 146.32 (ArC-O, ²*J*_{P-C} = 11.2 Hz).

ESI-MS *m/z* obsd 1167.29 [*M*+Na]⁺, calcd 1144.30 for C₆₄H₆₀O₁₂P₄.

Synthesis of 3*i*PS C11 / 2*i*PS C11:¹⁶⁵

Residual water of a solution of resorcin[4]arene C₁₁ (3 g, 2.71 mmol, 1 equiv) in toluene (270 mL) was eliminated by azeotropic distillation under argon using Dean-Stark apparatus, overnight. The solution was allowed to reach room temperature before pyridine (1.5 mL, 18.97 mmol, 7 equiv) then dichlorophenylphosphine (1.1 mL, 8.13 mmol, 3 equiv) were added dropwise. The mixture was cooled to 0 °C and stirred for 1 hour. Then the solution was allowed to reach room temperature and sulphur (0.38 g, 11.87 mmol, 4.3 equiv) was added. The mixture was stirred under reflux for 6 hours then the solvent was removed under reduced pressure and beige powder was obtained. The powder was purified by column chromatography (CH₂Cl₂/EtOAc, 98:2 to 95:5). The compounds 3*i*PS C11 (1.04 g, 25% yield), AB*i*PS C11 (0.49 g, 12% yield) and AC*i*PS C11 (0.29 g, 7% yield) were obtained as white powders.



3*i*PS C11:

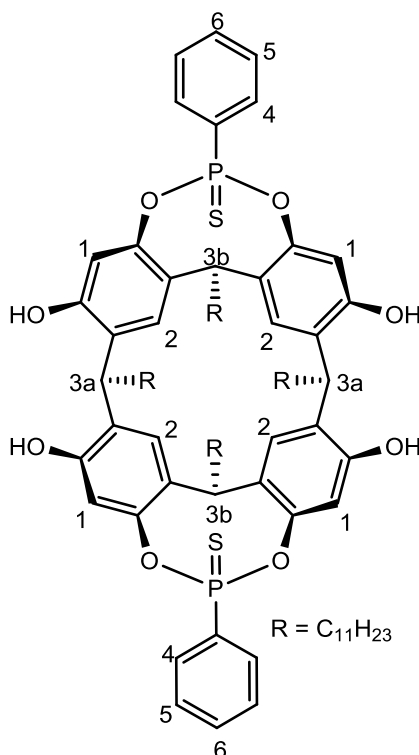
¹H NMR (δ ppm, CDCl₃, 500.1 MHz): δ = 0.93 (12H, m, C₃(CH₂)₁₀CH₃), 1.23-1.57 (72H, m, CH₂(CH₂)₉CH₃), 2.24 (2H, m, CH₂(CH₂)₉CH₃), 2.38 (6H, m, CH₂(CH₂)₉CH₃), 4.41 (1H, t, H_{3a}, J = 7.8 Hz), 4.73 (1H, t, H_{3c}, J = 7.8 Hz), 4.78 (2H, t, H_{3b}, J = 7.8 Hz), 6.53 (2H, s, H_{1a}), 6.72 (2H, s, H_{1b}), 7.24 (2H, s, H_{2a}), 7.36 (2H, s, H_{2b}), 7.59 (9H, m, H₅, H₆), 8.22 (6H, m, H₄).

165. B. Dubessy. S. Harthong. C. Aronica. D. Bouchu. M. Busi. E. Dalcanale. J.-P. Dutasta. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 3923. J. Vachon. S. Harthong. B. Dubessy. J.-P. Dutasta. N. Vanthuyne. C. Roussel. J.-V. Naubron. *Tetrahedron Asymm.* **2010**, 21, 1534.

^{31}P NMR (δ ppm, CDCl_3 , 202.4 MHz): $\delta = 78.25, 79.25$.

^{13}C NMR (δ ppm, CDCl_3 , 125.7 MHz): $\delta = 14.10$ ($\text{C}_3(\text{CH}_2)_{10}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 22.68, 28.05, 29.39, 29.72, 30.96, 31.94 and 33.85 ($\text{C}_3(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{10}\text{CH}_3$), 35.74 ($\text{C}_{3\text{a}}$ and b), 35.97 ($\text{C}_{3\text{c}}$), 111.95 and 119.46 ($\text{C}_{1\text{a}}$ and b), 121.72 and 122.93 ($\text{C}_{2\text{a}}$ and b), 128.26 ($\text{C}_{5\text{a}}$, $^3J_{\text{P-C}} = 15.6$ Hz), 128.37 ($\text{C}_{5\text{b}}$, $^3J_{\text{P-C}} = 15.6$ Hz), 129.83 and 130.00 (ArC-C_3), 131.03 ($\text{C}_{4\text{a}}$ and b, $^2J_{\text{P-C}} = 11.8$ Hz), 131.84 (P-C_{Ar} , $^1J_{\text{P-C}} = 168.4$ Hz), 132.73 ($\text{C}_{6\text{a}}$ and b), 135.05 and 135.96 (ArC-C_3), 146.24 (ArC-O), 151.57 (ArC-OH).

ESI-MS m/z obsd 1541.73 [$M+\text{Na}$] $^+$, calcd 1518.74 for $\text{C}_{90}\text{H}_{121}\text{O}_8\text{P}_3\text{S}_3$.



ACüPS:

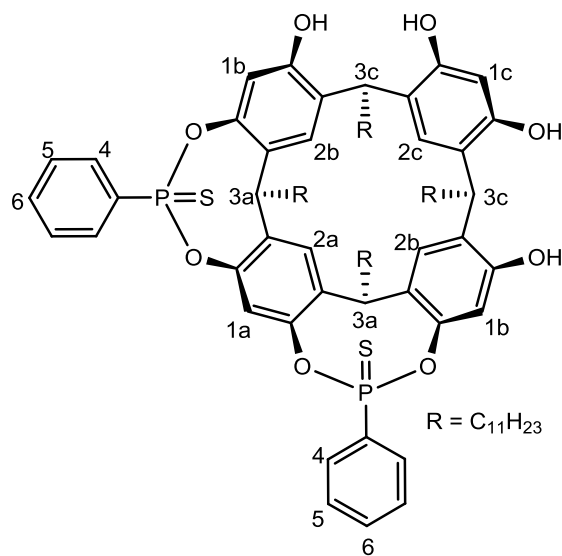
^1H NMR (δ ppm, CDCl_3 , 500.1 MHz): $\delta = 0.81$ (12H, m, $\text{C}_3(\text{CH}_2)_{10}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 1.11-1.32 (72H, m, $\text{CH}_2(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_9\text{CH}_3$), 2.05 (4H, m, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$), 2.25 (4H, m, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$), 4.22 (2H, t, $\text{H}_{3\text{a}}$, $J = 7.8$ Hz), 4.74 (2H, t, $\text{H}_{3\text{b}}$, $J = 7.0$ Hz), 6.43 (4H, s, H_1), 7.13 (4H, s, H_2), 7.48-7.55 (6H, m, H_5 , H_6), 8.13 (4H, dd, $J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $J_{\text{P-H}} = 14.7$ Hz, H_4).

^{31}P NMR (δ ppm, CDCl_3 , 202.4 MHz): $\delta = 77.43$.

^{13}C NMR (δ ppm, CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 14.11$ ($\text{C}_3(\text{CH}_2)_{10}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 22.69, 27.93, 28.06, 29.41, 29.70, 31.49 and 31.94 ($\text{C}_3(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{10}\text{CH}_3$), 33.71 ($\text{C}_{3\text{b}}$), 34.04 ($\text{C}_3(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{10}\text{CH}_3$), 35.44 ($\text{C}_{3\text{a}}$), 112.61 (C_1), 122.90 (C_2), 128.50 ($\text{C}_{5\text{a}}$, $^3J_{\text{P-C}} = 15.7$ Hz), 129.07 ($\text{ArC-C}_{3\text{b}}$), 130.77 ($\text{ArC-C}_{3\text{a}}$), 130.99 (C_4 ,

$^2J_{P-C} = 11.7$ Hz), 131.66 (P-C_{Ar}, $^1J_{P-C} = 164.8$ Hz), 133.30 (C₆), 145.12 (ArC-O, $^2J_{P-C} = 10.9$ Hz), 151.29 (ArC-OH).

ESI-MS m/z obsd 1403.76 [$M+Na$]⁺, calcd 1380.77 for C₈₄H₁₁₈O₈P₂S₂.



ABiPS:

1H NMR (δ ppm, CDCl₃, 500.1 MHz): $\delta = 0.93$ (12H, m, C₃(CH₂)₁₀CH₃), 1.14-1.61 (72H, m, CH₂(CH₂)₉CH₃), 2.21 (4H, m, CH₂(CH₂)₉CH₃), 2.36 (4H, m, CH₂(CH₂)₉CH₃), 4.31 (2H, t, H_{3a}, $J = 7.8$ Hz), 4.74 (2H, t, H_{3c}, $J = 7.8$ Hz), 6.59 (2H, s, H_{1b}), 6.75 (1H, s, H_{1a}), 7.08 (1H, s, H_{1c}), 7.29 (2H, s, H_{2b}), 7.36 (1H, s, H_{2a}), 7.44-7.60 (6H, m, H₅, H₆), 8.21 (4H, dd, $J_{H-H} = 7.5$ Hz, $J_{P-H} = 14.7$ Hz, H₄).

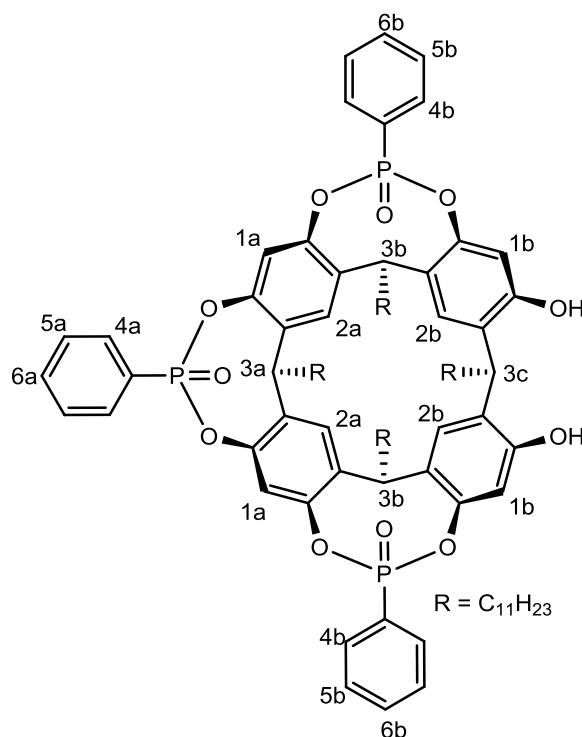
^{31}P NMR (δ ppm, CDCl₃, 202.4 MHz): $\delta = 79.99$.

^{13}C NMR (δ ppm, CDCl₃, 125.7 MHz): $\delta = 14.16$ (C₃(CH₂)₁₀CH₃), 22.74, 28.09, 29.45, 29.78, 29.92, 31.04 and 33.31 (C₃(CH₂)₁₀CH₃), 33.69 (C_{3c}), 35.86 (C_{3a}), 102.86 (C_{1c}), 112.16 (C_{1b}), 120.07 (C_{1a}), 122.00 (C_{2a} and b), 122.17 (C_{2c}), 123.57 (C_{2c}-ArC-C_{3c}), 128.46 (C_{5a}, $^3J_{P-C} = 15.7$ Hz), 129.19 (C_{2b}-ArC-C_{3a}), 130.73 (C_{2b}-ArC-C_{3c}), 131.08 (C₄, $^2J_{P-C} = 11.7$ Hz), 131.48 (P-C_{Ar}, $^1J_{P-C} = 164.8$ Hz), 132.89 (C₆), 136.18 (C_{2a}-ArC-C_{3a}), 146.11 (ArC-O), 150.22 and 152.66 (ArC-OH).

ESI-MS m/z obsd 1381.78 [$M+H$]⁺, calcd 1380.77 for C₈₄H₁₁₈O₈P₂S₂.

Synthesis of 3*i*PO C11: ¹⁶⁵

m-Chloroperoxybenzoic acid (*m*-CPBA) (0.77 g, 4.47 mmol, 4.2 equiv) was added to a solution of cavitand 3*i*PS C11 (1.62 g, 1.06 mmol, 1 equiv) in chloroform (100 mL). The mixture was stirred at room temperature for 40 min. (The evolution of the reaction can be checked by ³¹P NMR in CDCl₃. If some reactants are still present, 3 equivalent of *m*-CPBA can be further added. Stirring can be continued overnight.) After evaporation of the solvent, the crude compound was purified by column chromatography (CH₂Cl₂/THF, 8:2 to 6:4) to give a beige powder. After recrystallization in CH₂Cl₂/MeOH, the product was obtained as a white powder (1.53 g, 97 % yield).



¹H NMR (δ ppm, CDCl₃, 500.1 MHz): δ = 0.86 (12H, t, C₃(CH₂)₁₀CH₃, J = 6.4 Hz), 1.16-1.56 (72H, m, CH₂(CH₂)₉CH₃), 2.17 (2H, m, CH₂(CH₂)₉CH₃), 2.30 (6H, m, CH₂(CH₂)₉CH₃), 4.37 (1H, t, H_{3a}, J = 7.6 Hz), 4.69 (2H, t, H_{3b}, J = 7.6 Hz), 4.74 (1H, t, H_{3c}, J = 7.6 Hz), 6.68 (2H, s, H_{1a}), 6.94 (2H, s, H_{1b}), 7.13 (2H, s, H_{2a}), 7.29 (2H, s, H_{2b}), 7.47-7.69 (9H, m, H₅, H₆), 8.03 (6H, dd, J_{H-H} = 7.6 Hz, J_{P-H} = 13.9 Hz, H₄).

³¹P NMR (δ ppm, CDCl₃, 202.4 MHz): δ = 8.97, 9.43.

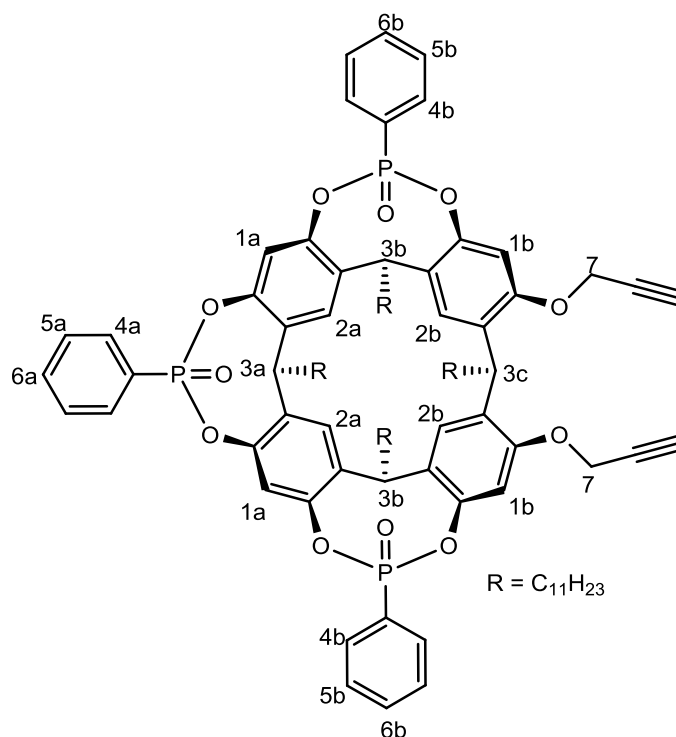
¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃, 125.7 MHz): δ = 14.12 (C₃(CH₂)₁₀CH₃), 22.71, 27.95, 28.05, 29.42, 29.74, 30.90, 31.19, 31.97, 33.37 and 34.07 (C₃(CH₂)₁₀CH₃), 35.97, 36.14 and 49.69 (C₃), 111.47 (C_{1b}), 117.49 (C_{1a}), 122.10 and 122.60 (C_{2a}, C_{2b}), 125.74 and 125.75 (P-C_{Ar a and b}, $^1J_{P-C}$ = 205.9 Hz),

128.17, 130.34, 133.45, 134.61 and 136.14 (ArC-C3, C_{6a} and C_{6b}), 128.67 (C₄, ²J_{P-C} = 16.1 Hz), 131.65 (C₅, ³J_{P-C} = 10.1 Hz), 145.45, 145.89 and 146.26 (ArC-O, ²J_{P-C} = 10.1, 10.1 and 10.3 Hz), 153.06 (ArC-OH).

ESI-MS *m/z* obsd 1494.81 [*M*+Na]⁺, calcd 1471.84 for C₉₀H₁₂₁O₁₁P₃.

Synthesis of cavitand 3*i*PO C11 propargyle:¹⁶⁶

Cavitand 3*i*PO C11 (0.20 g, 0.14 mmol, 1 equiv) was dissolved in dry DMF (10 mL) and under argon atmosphere. Then, K₂CO₃ (94.0 mg, 0.68 mmol, 5 equiv) and propargyl bromide (35.4 mg, 0.30 mmol, 2.2 equiv) were added. After refluxing for 36 h, the solution was allowed to reach room temperature and the organic layers were extracted with CH₂Cl₂ (2x10 mL) then washed with brine (2x10 mL) before being dried over Na₂SO₄. After filtration, the solvent was removed under reduced pressure to give an orange residue. The crude product was purified by column chromatography (CH₂Cl₂/acetone 80:20) affording the product as a white powder (165 mg, 76% yield).



¹H NMR (δ ppm, CDCl₃, 500.1 MHz): δ = 0.89 (12H, m, CH(CH₂)₁₀CH₃), 1.19-1.55 (72H, m, CH₂(CH₂)₉CH₃), 2.06 (2H, m, CH₂(CH₂)₉CH₃), 2.32 (6H, m, CH₂(CH₂)₉CH₃), 2.48 (2H, t, C≡CH, ⁴J = 2.4 Hz), 4.57 (1H, dd, H₇, ⁴J = 2.4 Hz, ²J = 15.6 Hz), 4.73 (1H, dd, H₇, ⁴J = 2.4 Hz, ²J = 15.6 Hz), 4.76 (3H, m, H_{3a}, H_{3b}), 5.07 (1H, t, H_{3c}, J = 8.2 Hz), 6.69 (2H, s, H_{1a}), 7.05 (2H, s, H_{1b}), 7.24 (2H, s, H_{2a}), 7.37 (2H, s, H_{2b}), 7.47-7.67 (9H, m, H₅, H₆), 8.00-8.13 (6H, m, H₄).

³¹P NMR (δ ppm, CDCl₃, 202.4 MHz): δ = 8.79, 9.14 (2P).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃, 125.7 MHz): δ = 14.12, 22.71, 27.95, 28.04, 29.43, 29.68, 29.75, 31.15, 31.97, 33.83, 35.60, 36.00, 56.24, 75.33, 79.16, 106.88, 117.45, 121.71, 124.05, 126.31, 126.57,

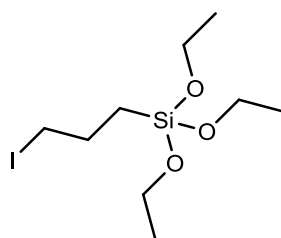
166. E-H. Ryu, Y. Zhao. *Org. Lett.* **2005**, 7, 1035-1037.

128.30, 128.49, 128.62, 131.66, 131.74, 131.96, 133.26, 134.61, 135.47, 145.85, 146.12, 146.53, 154.89.

ESI-MS m/z obsd 1547.84 $[M-H]^+$, calcd 1547.85 for $C_{96}H_{125}O_{11}P_3$.

Synthesis of a silylated precursor, 3-iodopropyl-triethoxysilane:¹⁶⁷

3-chloropropyl-triethoxysilane (20.0 g, 83.05 mmol, 1 equiv) was added at room temperature to sodium iodide (18.67 g, 124.58 mmol, 1.5 equiv) in dry acetone (100 mL). The reaction mixture was stirred at 56 °C for 3 days. The solvent was removed under reduced pressure and the resulting yellow residue was stirred in pentane (200 mL). After filtration of NaCl and NaI, the filtrate was evaporated under reduced pressure. The yellow residual liquid was distilled to afford 3-iodopropyl-triethoxysilane (22.1 g, 80 % yield) as a colorless liquid (Bp = 106-108°C at 1 mmHg).



3-iodopropyl-triethoxysilane :

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃, 300.1 MHz): δ = 0.62 (2H, m, CH₂-Si(OEt)₃), 1.12 (9H, t, (O-CH₂-CH₃)₃, J = 6.9 Hz), 1.82 (2H, m, I-CH₂-CH₂), 3.12 (2H, t, I-CH₂, J = 7.0 Hz), 3.72 (6H, q, (O-CH₂-CH₃)₃, J = 6.9 Hz).

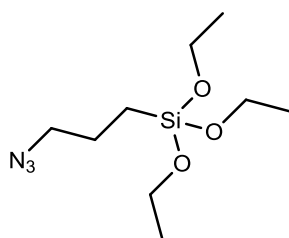
¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 10.8 (CH₂-Si(OEt)₃), 12.24 (I-CH₂-CH₂), 18.30 (O-CH₂-CH₃), 27.55 (I-CH₂), 58.47 (O-CH₂).

²⁹Si NMR (δ ppm, CDCl₃, 59.6 MHz): δ = -46.96.

167. E. Besson, A. Mehdi, D. A. Lerner, C. Rey , R. J. P. Corriu. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 803-809.

Synthesis of a silylated precursor, 3-azidopropyl-triethoxysilane:

3-iodopropyl-triethoxysilane (5.0 g, 15.05 mmol, 1 equiv) was dissolved in dry DMF (90 mL) then sodium azide (4.9 g, 75.24 mmol, 5 equiv) was added. The reaction mixture was stirred at 50 °C for 3 days. Then, the solution was allowed to reach room temperature and the organic layers were extracted with CH₂Cl₂ then washed with brine before being dried over Na₂SO₄. After filtration, the solvent was removed under reduced pressure and the product was obtained as a yellow liquid (20.5 g, 55 % yield).



3-azidopropyl-triethoxysilane :

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃, 300.1 MHz): δ = 0.66 (2H, m, CH₂-Si(OEt)₃), 1.22 (9H, t, (O-CH₂-CH₃)₃, J = 6.9 Hz), 1.70 (2H, m, N₃-CH₂-CH₂), 3.26 (2H, t, N₃-CH₂, J = 7.0 Hz), 3.81 (6H, q, (O-CH₂-CH₃)₃, J = 6.9 Hz).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 7.55 (CH₂-Si(OEt)₃), 18.23 (O-CH₂-CH₃), 22.62 (N₃-CH₂-CH₂), 53.77 (N₃-CH₂), 58.40 (O-CH₂).

²⁹Si NMR (δ ppm, CDCl₃, 59.6 MHz): δ = -46.35.

3. Catalysis

General catalytic procedure for the coupling of CO₂ with different epoxides catalysed by tributylmethylammonium chloride:

In a 5 mL reactor tube equipped with a rubber septum, tributylmethylammonium chloride (*n*-Bu₃MeNCl) (0.05 mmol, 11.9 mg, 1 mol%) was dissolved in the desired epoxide (5.0 mmol, 1 equiv) then 2,4-dibromomesitylene (as an internal standard) (0.2 mmol, 55.6 mg, 0.04 equiv) was added. Carbon dioxide was first bubbled into the solution for five minutes to saturate the liquid phase. A balloon filled with carbon dioxide was then connected to the reactor through a needle to maintain a constant atmosphere of carbon dioxide during the course of the reaction. The mixture was placed in a thermostatic oil bath at 100 °C. Aliquots were withdrawn through the septum port at regular intervals, diluted in CDCl₃ and analyzed by ¹H NMR.

Table Exp.1: Experimental details for table 2.1, chapter II

Epoxide	weight (mg)	volume (mL)
Epichlorohydrin	462.6	0.39
Glycidyl methyl ether	440.5	0.44
Styrene oxide	600.7	0.57
1,2-epoxyhexane	500.8	0.60

General catalytic procedure for the coupling of CO₂ with styrene oxide catalysed by several tetraalkylammonium chlorides:

In a 5 mL reactor tube equipped with a rubber septum, tetraalkylammonium chloride (0.05 mmol, 1 mol%) was dissolved in styrene oxide (5.0 mmol, 0.57 mL, 1 equiv) then 2,4-dibromomesitylene (as an internal standard) (0.2 mmol, 55.6 mg, 0.04 equiv) was added. Carbon dioxide was first bubbled into the solution for five minutes to saturate the liquid phase. A balloon filled with carbon dioxide was then connected to the reactor through a needle to maintain a constant atmosphere of carbon dioxide during the course of the reaction. The mixture was placed in a thermostatic oil bath at 100 °C. Aliquots were withdrawn through the septum port at regular intervals, diluted in CDCl₃ and analyzed by ¹H NMR.

Table Exp.2: Experimental details for figure 2.9, chapter II

Catalyst	weight (mg)
<i>n</i> -Bu ₄ NCl	13.9
<i>n</i> -Bu ₃ MeNCl	11.9
Et ₄ NCl	8.3
Me ₄ NCl	5.5

General catalytic procedure for the coupling of CO₂ with styrene oxide catalysed by several tetraalkylammonium halides and in presence of cavitand:

In a 5 mL reactor tube equipped with a rubber septum, tetraalkylammonium halide (0.05 mmol, 1 mol%) was dissolved in styrene oxide (5.0 mmol, 0.57 mL, 1 equiv) then 2,4-dibromomesitylene (as an internal standard) (0.2 mmol, 55.6 mg, 0.04 equiv) and the desired cavitand (0.05 mmol, 1 mol%) were added. Carbon dioxide was first bubbled into the solution for five minutes to saturate the liquid phase. A balloon filled with carbon dioxide was then connected to the reactor through a needle to maintain a constant atmosphere of carbon dioxide during the course of the reaction. The mixture was placed in a thermostatic oil bath at 100 °C. Aliquots were withdrawn through the septum port at regular intervals, diluted in CDCl₃ and analyzed by ¹H NMR.

Table Exp.3: Experimental details for table 2.2 and table 2.3, chapter II

Compound	weight (mg)
4<i>i</i>PO C3	57.2
4<i>i</i>PO C11	79.4
<i>n</i> -Bu ₄ NCl	13.9
<i>n</i> -Bu ₃ MeNCl	11.9
Et ₄ NCl	8.3
Me ₄ NCl	5.5
Me ₄ NBr	7.7
Me ₄ NI	10.1

Table Exp.4: Experimental details for figure 2.19 and figure 2.20, chapter II

Compound	Ratio ammonium / cavitand	n (mmol)	weight (mg)
4<i>i</i>PO C3	1:1	0.05	57.2
4<i>i</i>PO C3	1:2	0.025	28.6
4<i>i</i>PO C11	1:1	0.05	79.4
4<i>i</i>PO C11	1:2	0.025	39.7

General catalytic procedure for the coupling of CO₂ with 1,2-epoxyhexane catalysed by several tetrabutylammonium halides and in presence of different co-catalysts:

In a 25 mL glass reactor, tetrabutylammonium halide (0.04 mmol, 2 mol%) was dissolved in the methyl ethyl ketone (2 mL) then 2,4-dibromomesitylene (as an internal standard) (0.4 mmol, 111.2 mg, 0.2 equiv), the desired co-catalyst (0.04 mmol, 2 mol%) and finally 1,2-epoxyhexane (2.0 mmol, 0.24 mL, 1 equiv) were added in this order. The glass reactor was confined in an autoclave then three flushes of carbon dioxide were executed before pressure was adjusted to 10 bar of CO₂. The autoclave was heated at 80 °C thanks to a band heater for 18 hours. Finally, a small aliquot of the resulting organic phase was diluted in CDCl₃ and analyzed by ¹H NMR.

Table Exp.5: Experimental details for table 3.1 and table 3.2, chapter III

Compound	Ratio ammonium / cavitand	n (mmol)	weight (mg)
<i>n</i> -Bu ₄ NCl	1:1	0.04	11.1
<i>n</i> -Bu ₄ NI	1:1	0.04	14.8
4 <i>i</i> PO C11	1:1	0.04	63.8
3 <i>i</i> PO C11	1:1	0.04	58.8
3 <i>i</i> PO C11	1:0.1	0.004	5.9
3 <i>i</i> PO C11 propargyle	1:1	0.04	61.9
pyrogallol	1:1	0.04	5.0

General catalytic procedure for the coupling of CO₂ with styrene oxide catalysed by several butyltrimethylammonium halides and in presence of different cavitands:

In a 25 mL glass reactor, butyltrimethylammonium halide (0.04 mmol, 2 mol%) was dissolved in the methyl ethyl ketone (6 mL) then 2,4-dibromomesitylene (as an internal standard) (0.4 mmol, 111.2 mg, 0.2 equiv), the desired cavitand (0.04 mmol, 2 mol%) and finally styrene oxide (2.0 mmol, 0.23 mL, 1 equiv) were added in this order. The glass reactor was confined in an autoclave then three flushes of carbon dioxide were executed before pressure was adjusted to 10 bar of CO₂. The autoclave was heated at 80 °C thanks to a band heater for 18 hours. Finally, a small aliquot of the resulting organic phase was diluted in CDCl₃ and analyzed by ¹H NMR.

Table Exp.6: Experimental details for table 4.6, chapter IV

Compound	weight (mg)
BuMe ₃ NCl	7.4
BuMe ₃ NI	9.7
4iPO C11	63.8
4iPO C3	45.8

General catalytic procedure for the coupling of CO₂ with styrene oxide catalysed by several hybrid materials:

In a 25 mL glass reactor, 2,4-dibromomesitylene (as an internal standard) (0.4 mmol, 111.2 mg, 0.2 equiv) was dissolved in the methyl ethyl ketone (6 mL) then styrene oxide (2.0 mmol, 0.23 mL, 1 equiv) and finally the hybrid material (0.04 mmol of [N⁺], 2 mol%) were added in this order. The glass reactor was confined in an autoclave then three flushes of carbon dioxide were executed before pressure was adjusted to 10 bar of CO₂. The autoclave was heated at 80 °C thanks to a band heater for 18 hours. After reaction, the organic phases were separated from the hybrid material by centrifugation: The solid was washed with acetonitrile (4.5 mL) and after 2 hours of stirring the organic phase was collected by centrifugation. The operation was repeated 4 times with different times of stirring (8 hours, then 12 hours). The acetonitrile was evaporated from the organic phases at atmospheric pressure then a small aliquot of the resulting organic phase was diluted in CDCl₃ and analyzed by ¹H NMR.

Table Exp.7: Experimental details for table 4.7, chapter IV

Compound	Loading (mmol [N ⁺].g ⁻¹)	weight (mg)
[N ⁺]/SBA-15 LL	0,24	167
[N ⁺]/SBA-15 ULP LL	0,24	167
[N ⁺]/SiO ₂ LL	0,25	167
[N ⁺]/SBA-15 HL	1,20	33
[N ⁺]/SBA-15 ULP HL	0,52	77
[N ⁺]/SiO ₂ HL	0,39	103

General catalytic procedure for the coupling of CO₂ with styrene oxide catalysed by several hybrid materials and in presence of cavitand 4iPO C3:

In a 25 mL glass reactor, cavitand 4iPO C3 (0.04 mmol, 45.8 mg, 2 mol%) was dissolved in the methyl ethyl ketone (6 mL) then styrene oxide (2.0 mmol, 0.23 mL, 1 equiv), 2,4-dibromomesitylene (as an internal standard) (0.4 mmol, 111.2 mg, 0.2 equiv) and finally the hybrid material (0.04 mmol of [N⁺], 2 mol%) were added in this order. The glass reactor was confined in an autoclave then three flushes of carbon dioxide were executed before pressure was adjusted to 10 bar of CO₂. The autoclave was heated at 80 °C thanks to a band heater for 18 hours. After reaction, the organic phases were separated from the hybrid material by centrifugation: The solid was washed with acetonitrile (4.5 mL) and after 2 hours of stirring the organic phase was collected by centrifugation. The operation was repeated 4 times with different times of stirring (8 hours, then 12 hours). The acetonitrile was evaporated from the organic phases at atmospheric pressure then a small aliquot of the resulting organic phase was diluted in CDCl₃ and analyzed by ¹H NMR.

Table Exp.8: Experimental details for table 4.8, chapter IV

Compound	Loading (mmol [N ⁺].g ⁻¹)	weight (mg)
[N ⁺]/SBA-15 ULP HL	0,52	77
[N ⁺]/SiO ₂ LL	0,25	167
[N ⁺]/SiO ₂ HL	0,39	103
[N ⁺]/SBA-15 ULP LL	0,24	167

General catalytic procedure for the coupling of CO₂ with styrene oxide catalysed by tetrabutylammonium iodide and in the presence of different homogeneous or heterogeneous co-catalysts:

In a 25 mL glass reactor, tetrabutylammonium iodide (0.04 mmol, 14.8 mg, 2 mol%) was dissolved in the methyl ethyl ketone (6 mL) then styrene oxide (2.0 mmol, 0.23 mL, 1 equiv), 2,4-dibromomesitylene (as an internal standard) (0.4 mmol, 111.2 mg, 0.2 equiv) and finally the desired co-catalyst (0.04 mmol, 2 mol%) were added in this order. The glass reactor was confined in an autoclave then three flushes of carbon dioxide were executed before pressure was adjusted to 10 bar of CO₂. The autoclave was heated at 80 °C thanks to a band heater for 18 hours. After reaction, the organic phases were separated from the hybrid material by centrifugation: The solid was

washed with acetonitrile (4.5 mL) and after 2 hours of stirring the organic phase was collected by centrifugation. The operation was repeated 4 times with different times of stirring (8 hours, then 12 hours). The acetonitrile was evaporated from the organic phases at atmospheric pressure then a small aliquot of the resulting organic phase was diluted in CDCl₃ and analyzed by ¹H NMR.

Table Exp.9: Experimental details for table 4.13, chapter IV

Co-catalyst	Loading (mmol [3iPOprop].g⁻¹)	weight (mg)
3iPO propargyle	-	61.9
native SBA-15 ULP	-	333
3iPOprop/SBA-15 ULP	0,11	333

4. NMR spectra of the main compounds

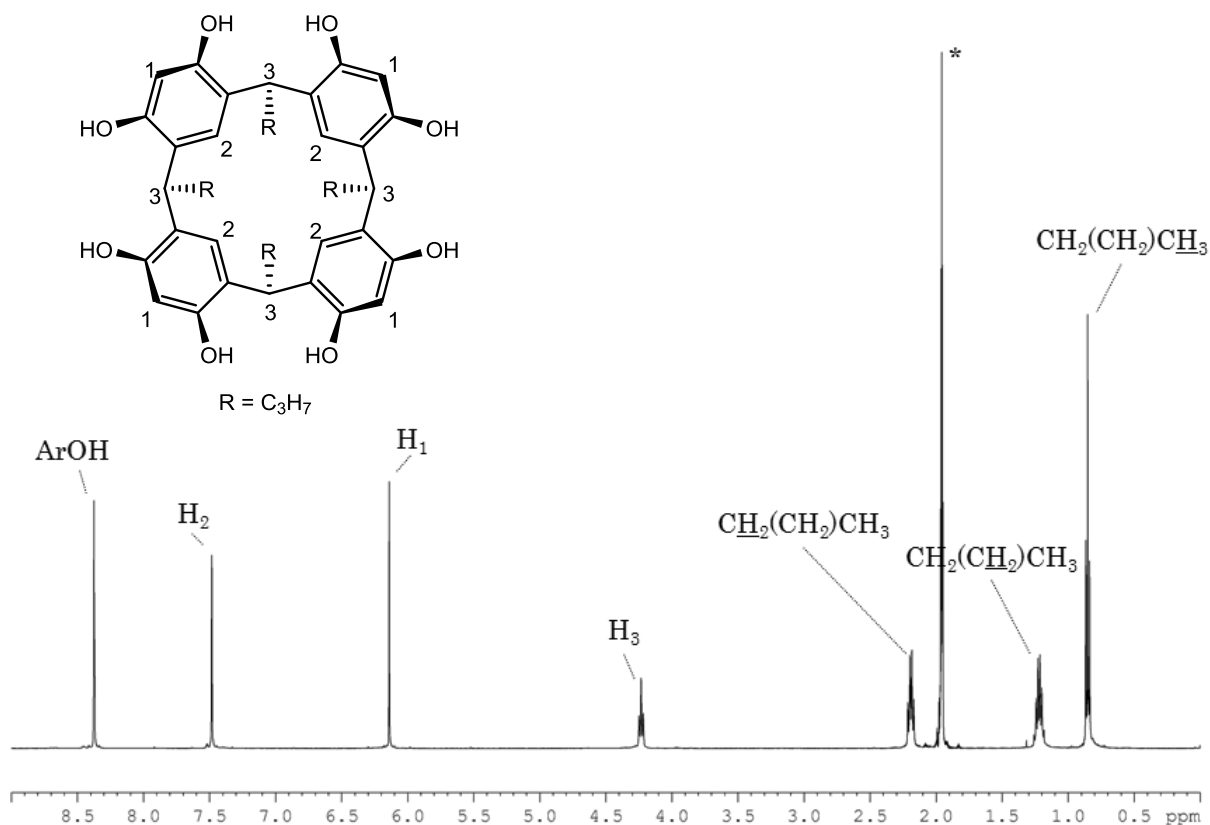


Figure Exp.1: ¹H NMR ((CD₃)₂CO, 298 K, 500.1 MHz) of resorcin[4]arene C3

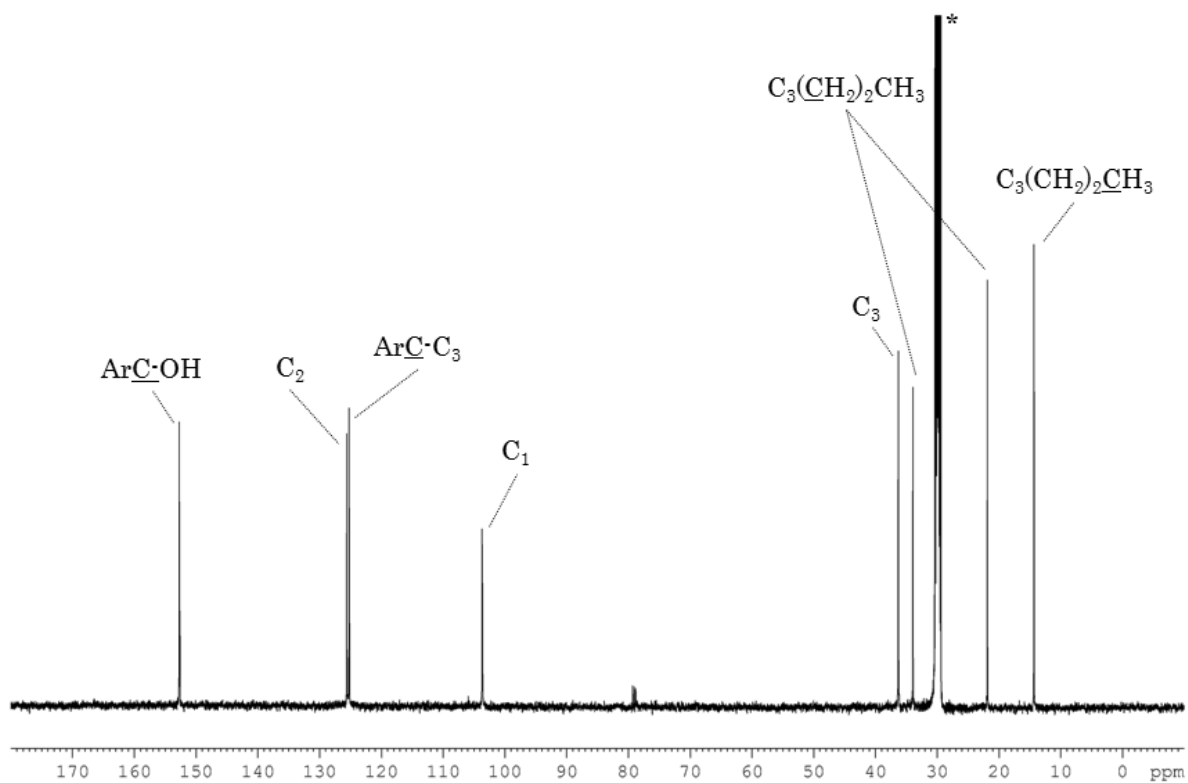


Figure Exp.2: ¹³C NMR ((CD₃)₂CO, 298 K, 125.7 MHz) of resorcin[4]arene C3

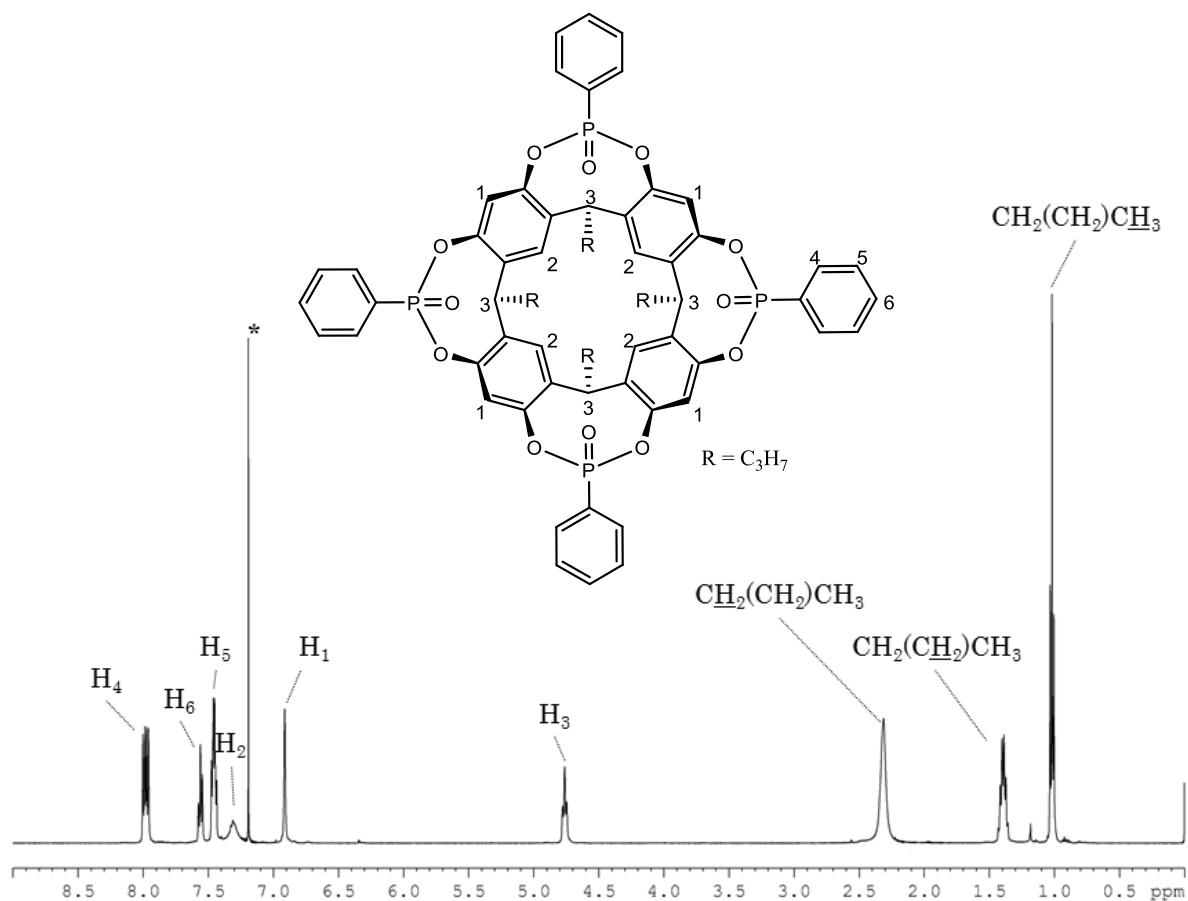


Figure Exp.3: ^1H NMR (CDCl_3 , 298 K, 500.1 MHz) of cavitaand 4iPO C3

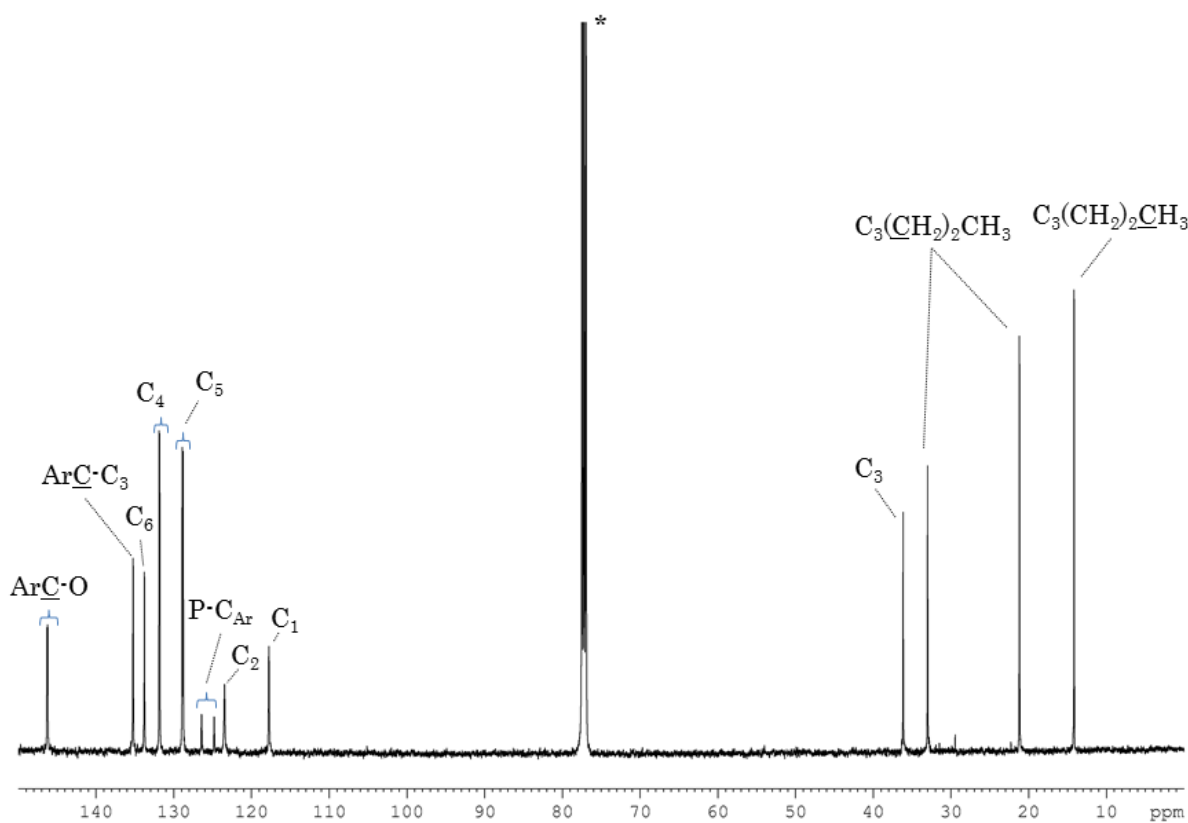


Figure Exp.4: ^{13}C NMR (CDCl_3 , 298 K, 125.7 MHz) of cavitaand 4iPO C3

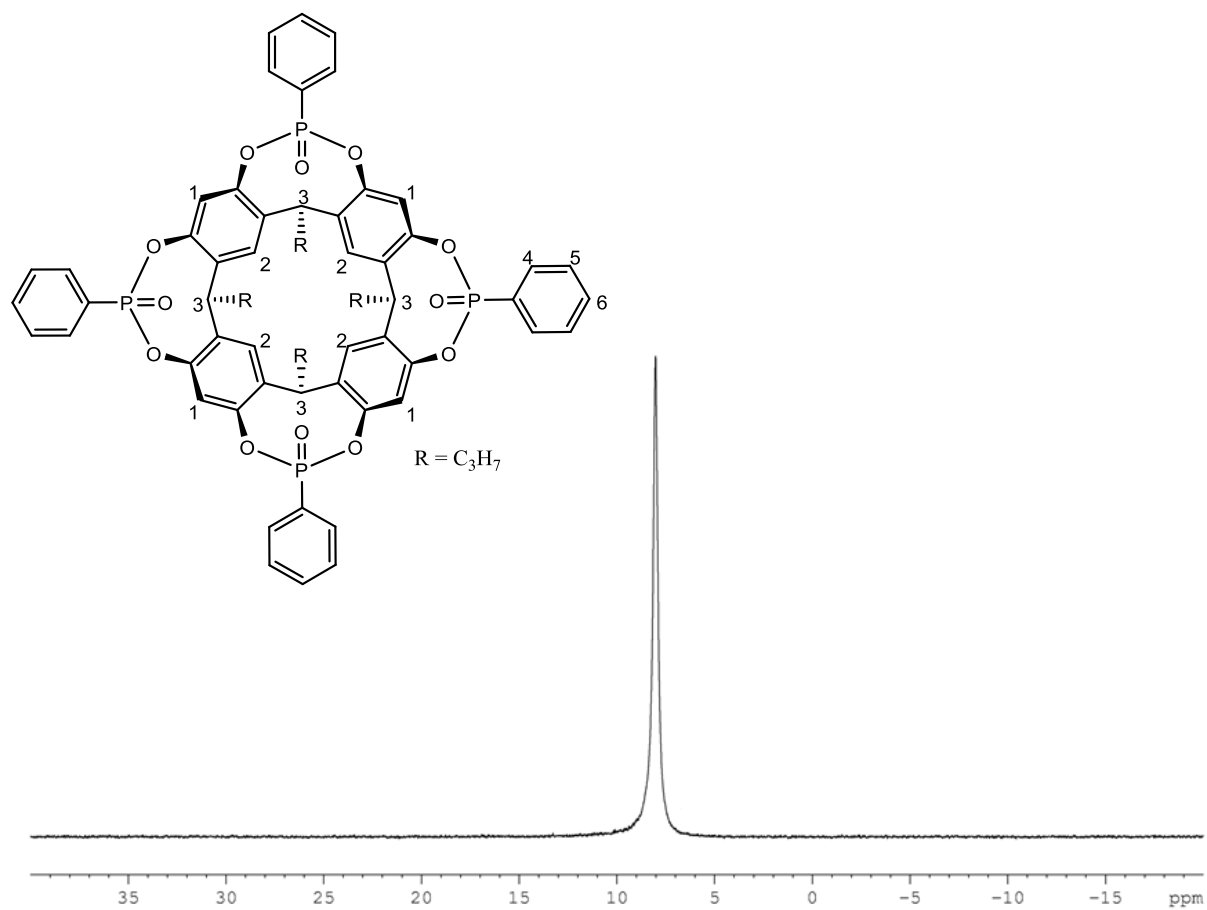


Figure Exp.5: ^{31}P NMR (CDCl_3 , 298 K, 202.4 MHz) of cavitand 4*i*PO C3

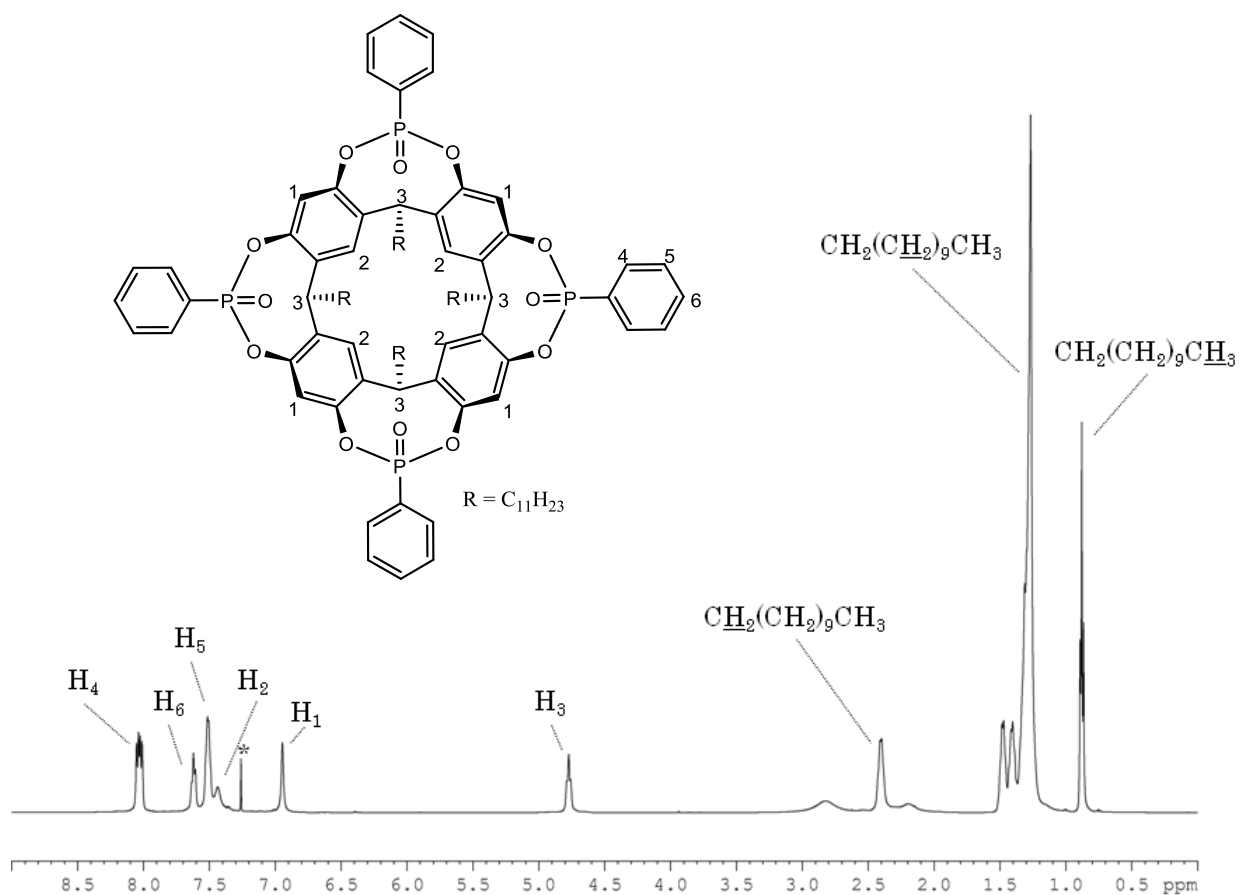


Figure Exp.6: 1H NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz) of cavitaand 4iPO C11

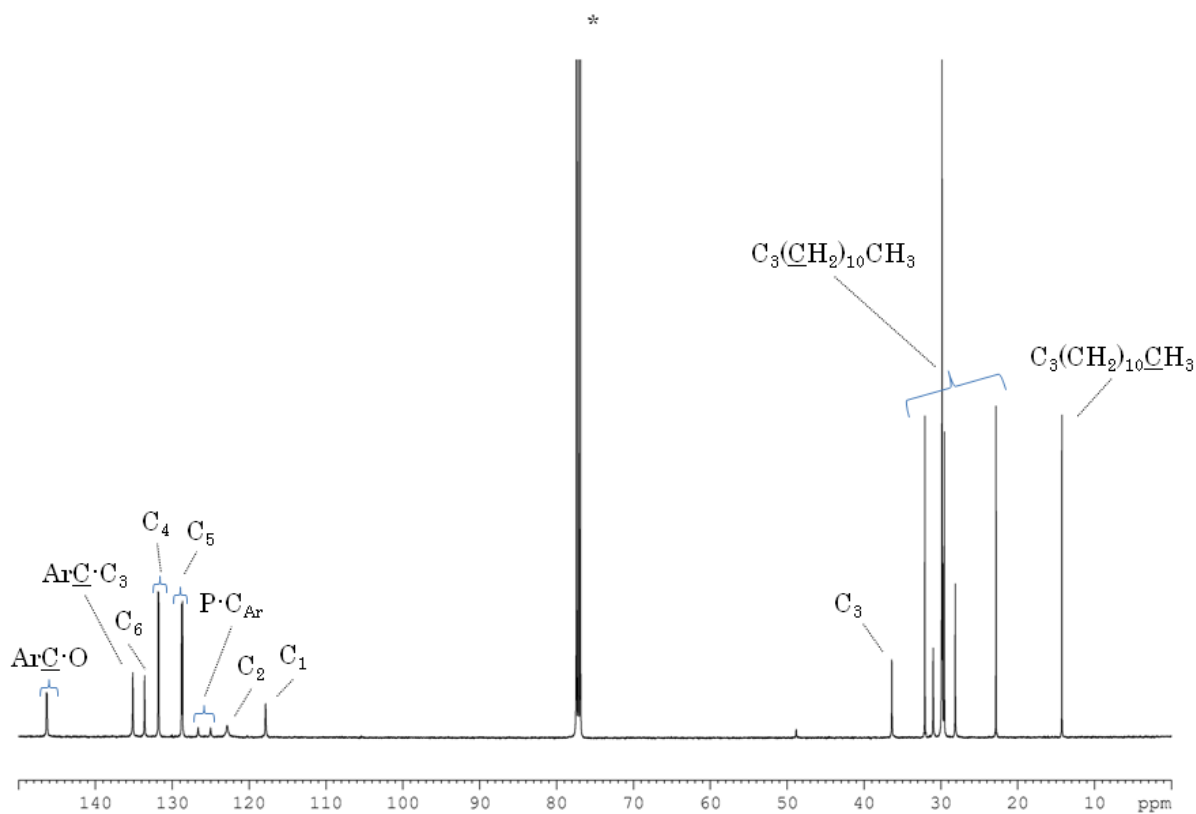


Figure Exp.7: ^{13}C NMR (CDCl₃, 298 K, 125.7 MHz) of cavitaand 4iPO C11

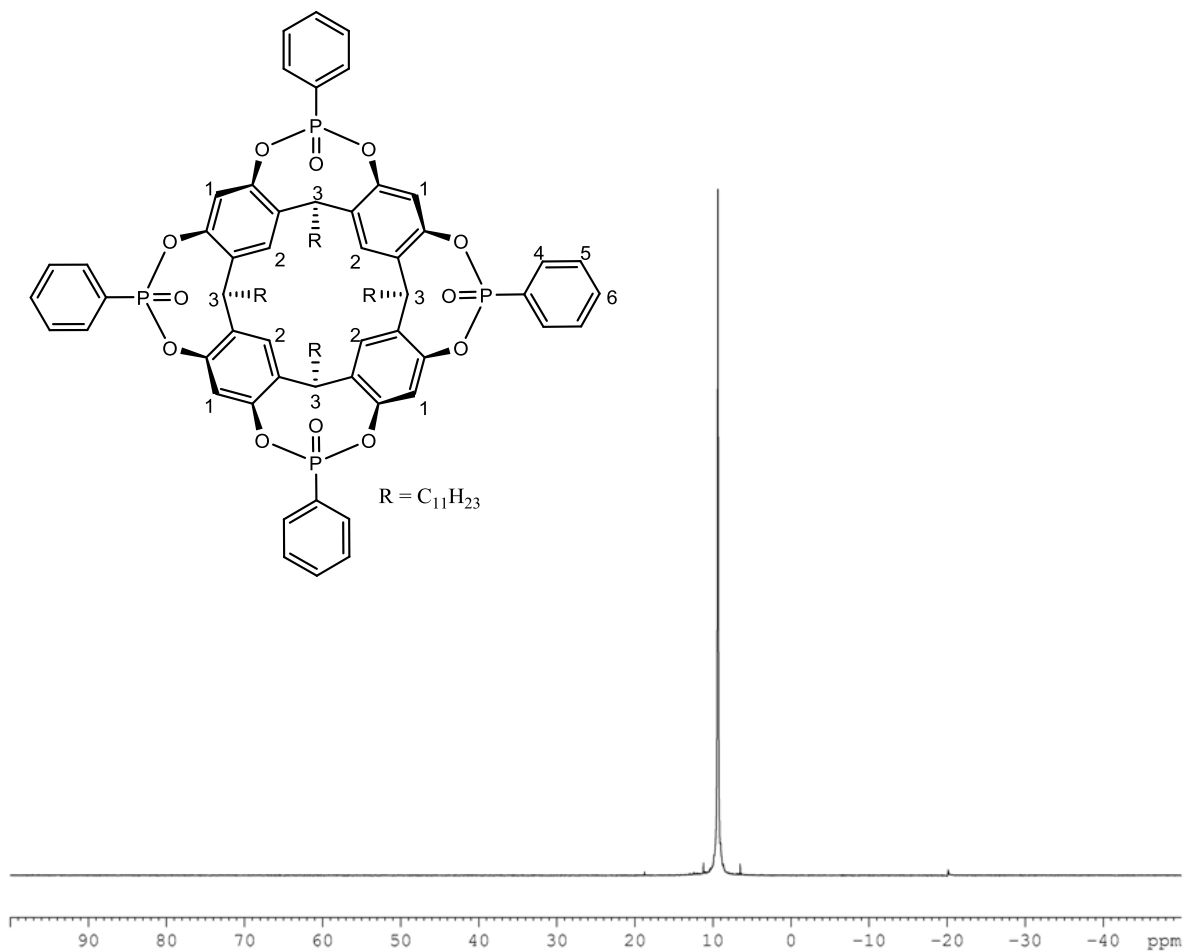


Figure Exp.8: ^{31}P NMR (CDCl_3 , 298 K, 202.4 MHz) of cavitand 4iPO C11

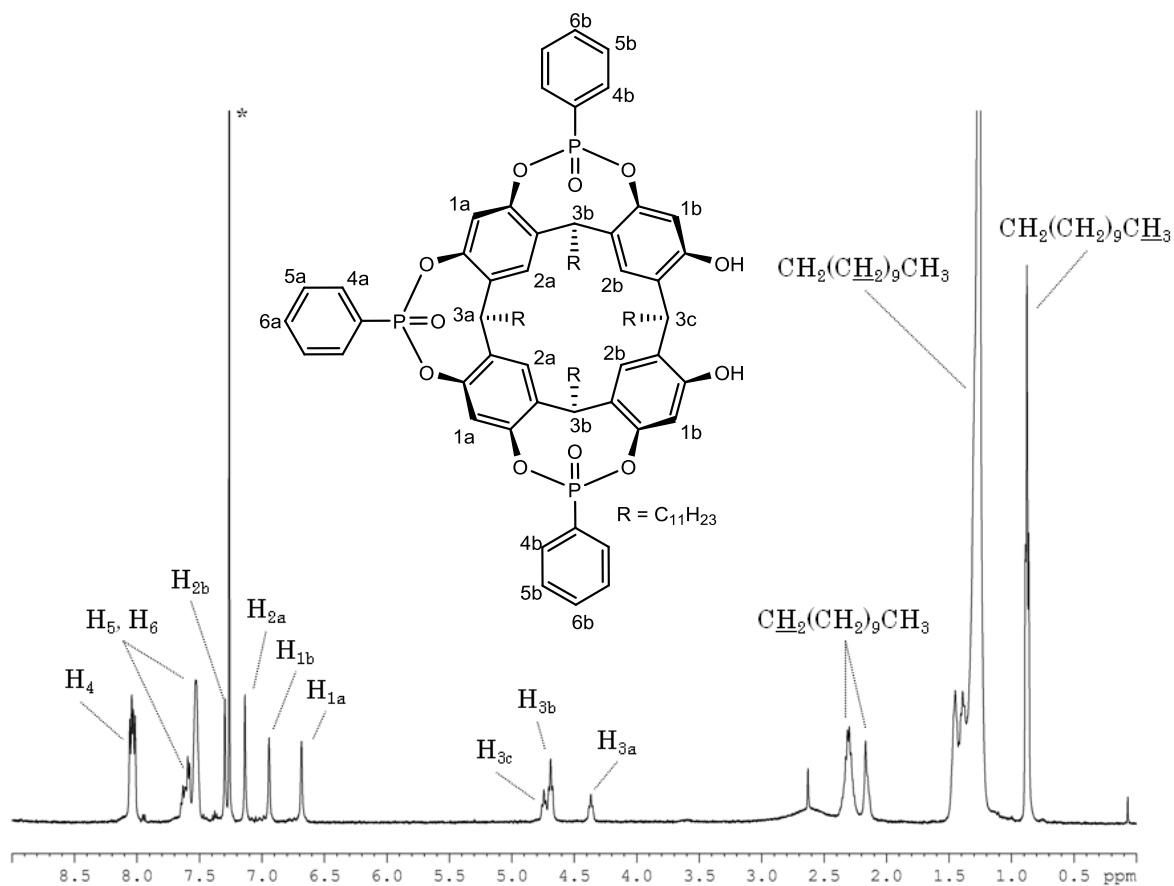


Figure Exp.9: ^1H NMR (CDCl_3 , 298 K, 500.1 MHz) of cavitand 3iPO C11

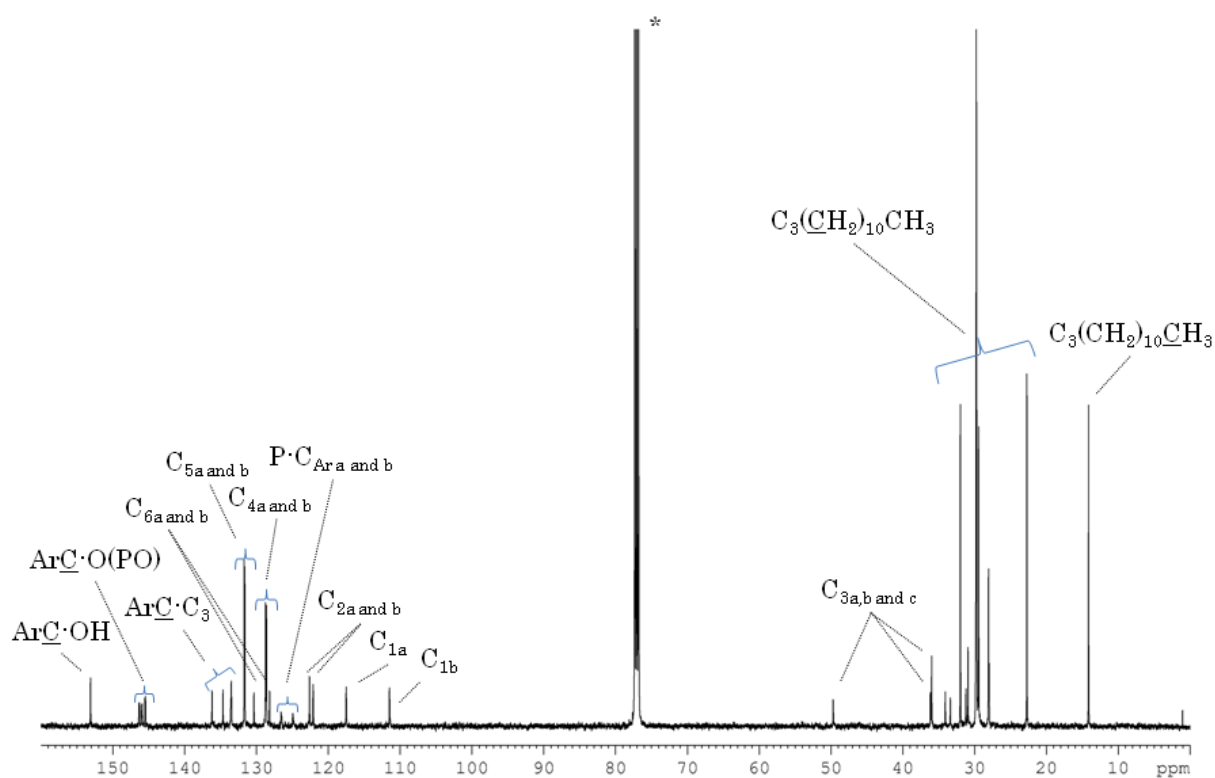


Figure Exp.10: ^{13}C NMR (CDCl_3 , 298 K, 125.7 MHz) of cavitand 3iPO C11

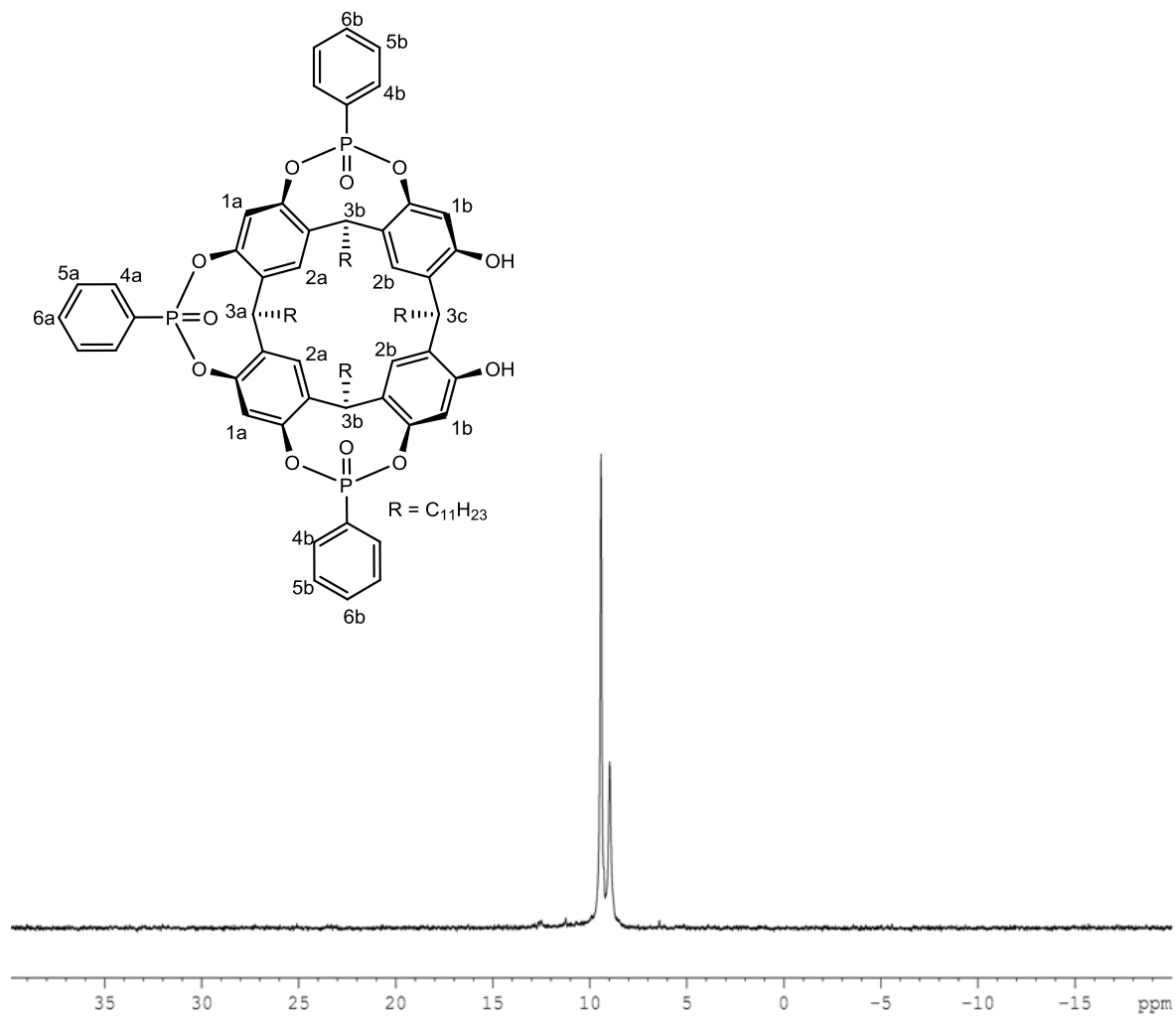


Figure Exp.11: ^{31}P NMR (CDCl_3 , 298 K, 202.4 MHz) of cavitand 3iPO C11

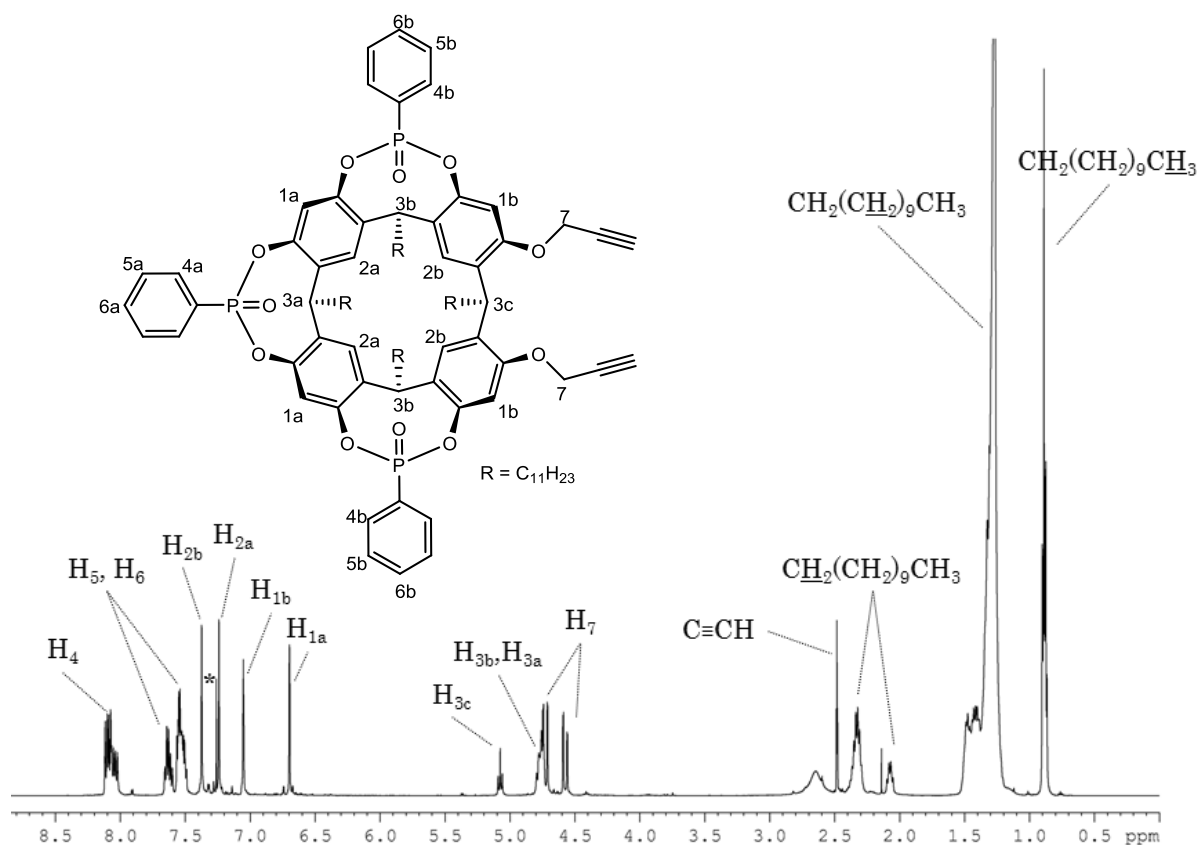


Figure Exp.12: ¹H NMR (CDCl₃, 298 K, 500.1 MHz) of cavitand 3iPO C11 propargyle

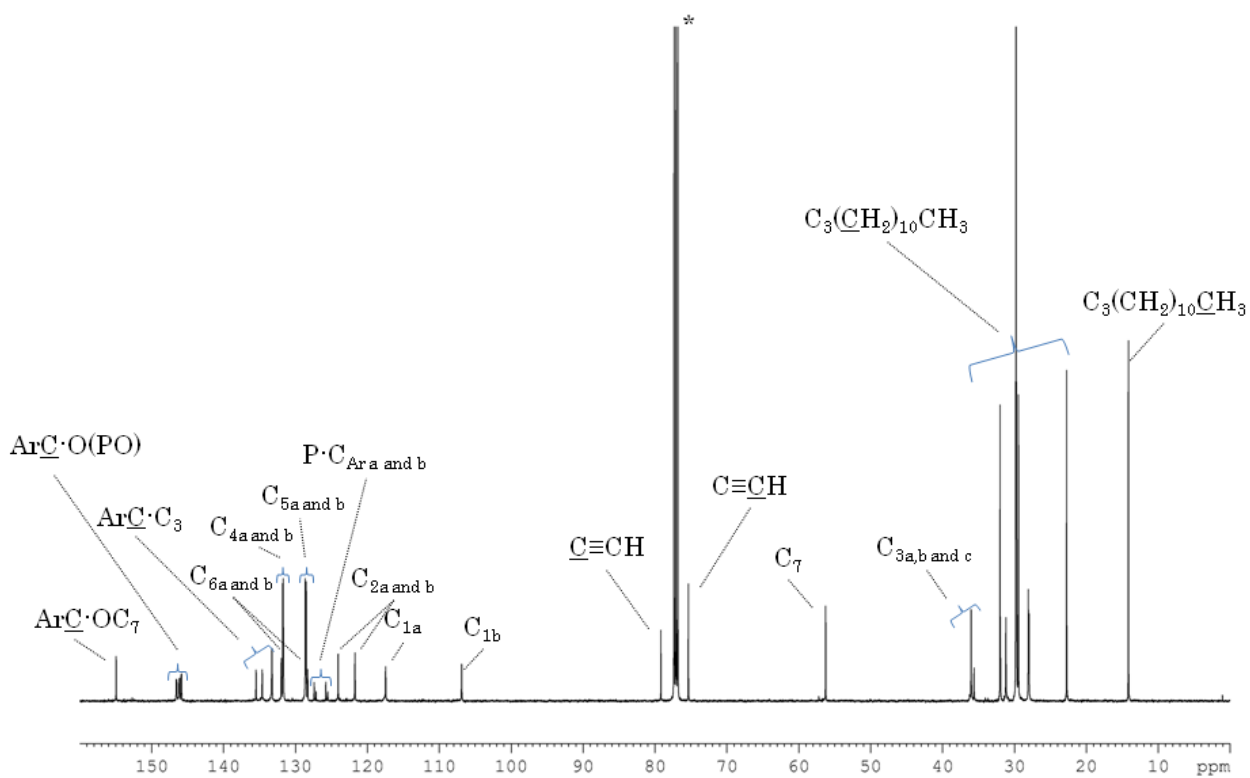


Figure Exp.13: ¹³C NMR (CDCl₃, 298 K, 125.7 MHz) of cavitand 3iPO C11 propargyle

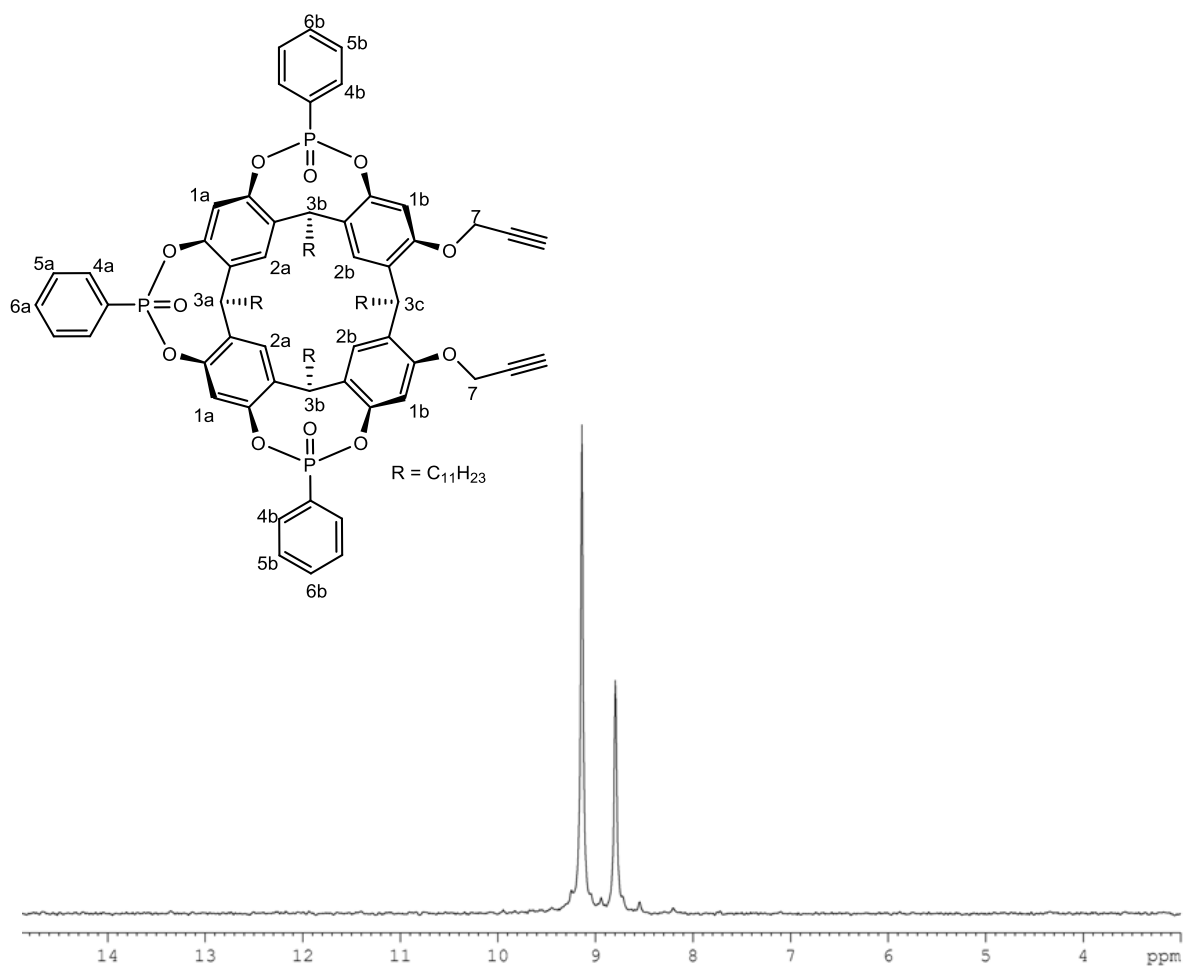
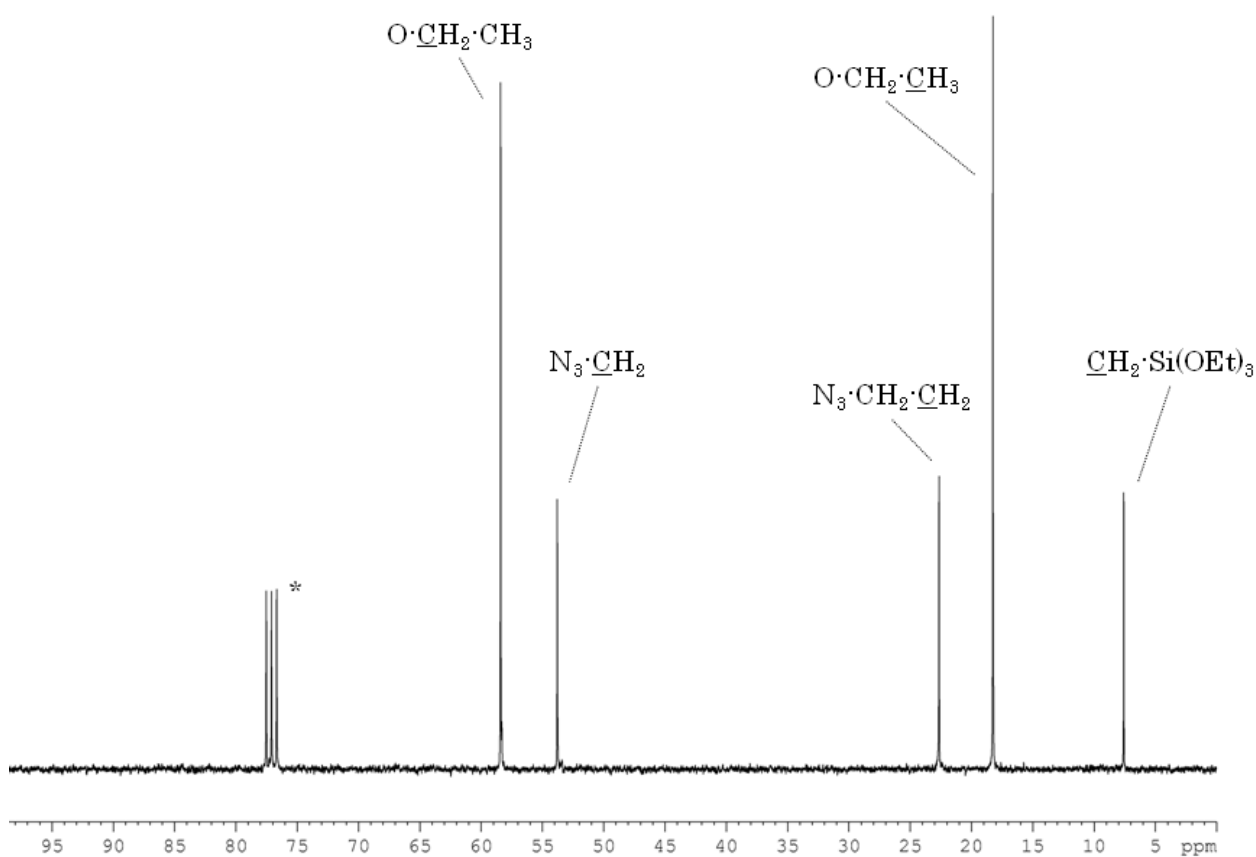
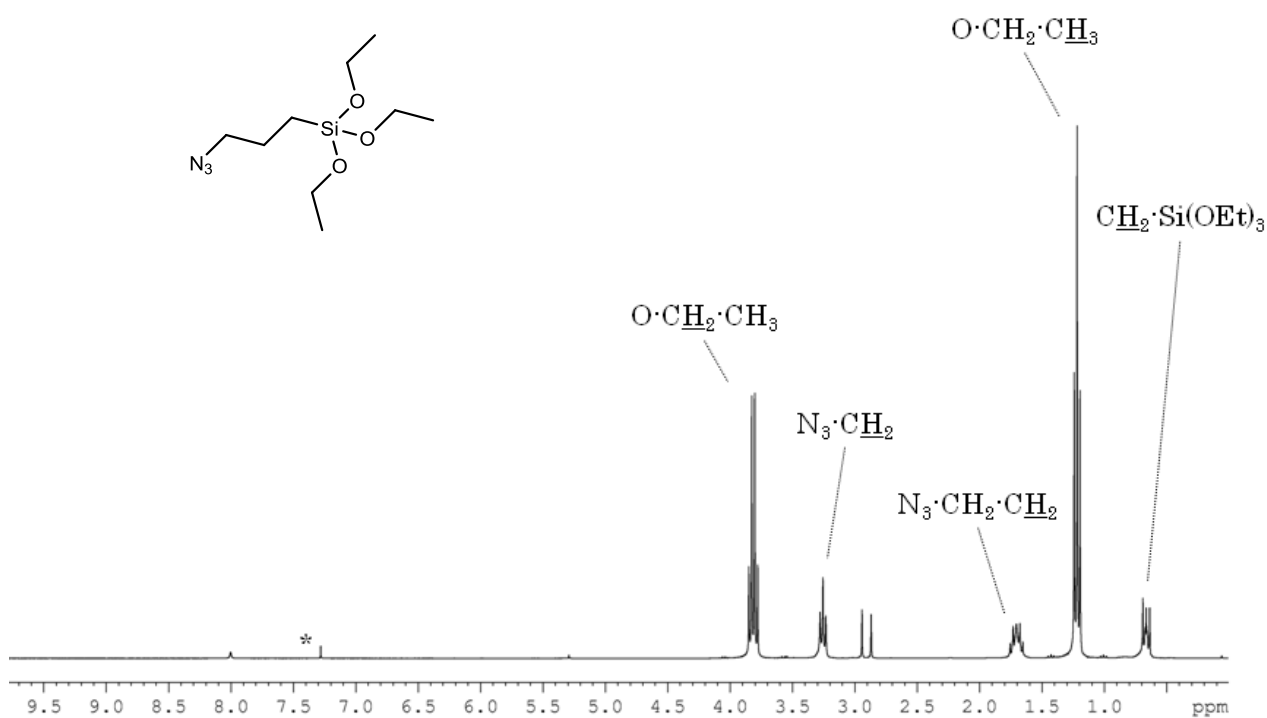


Figure Exp.14: ^{31}P NMR (CDCl₃, 298 K, 202.4 MHz) of cavitated 3*i*PO C11 propargyle



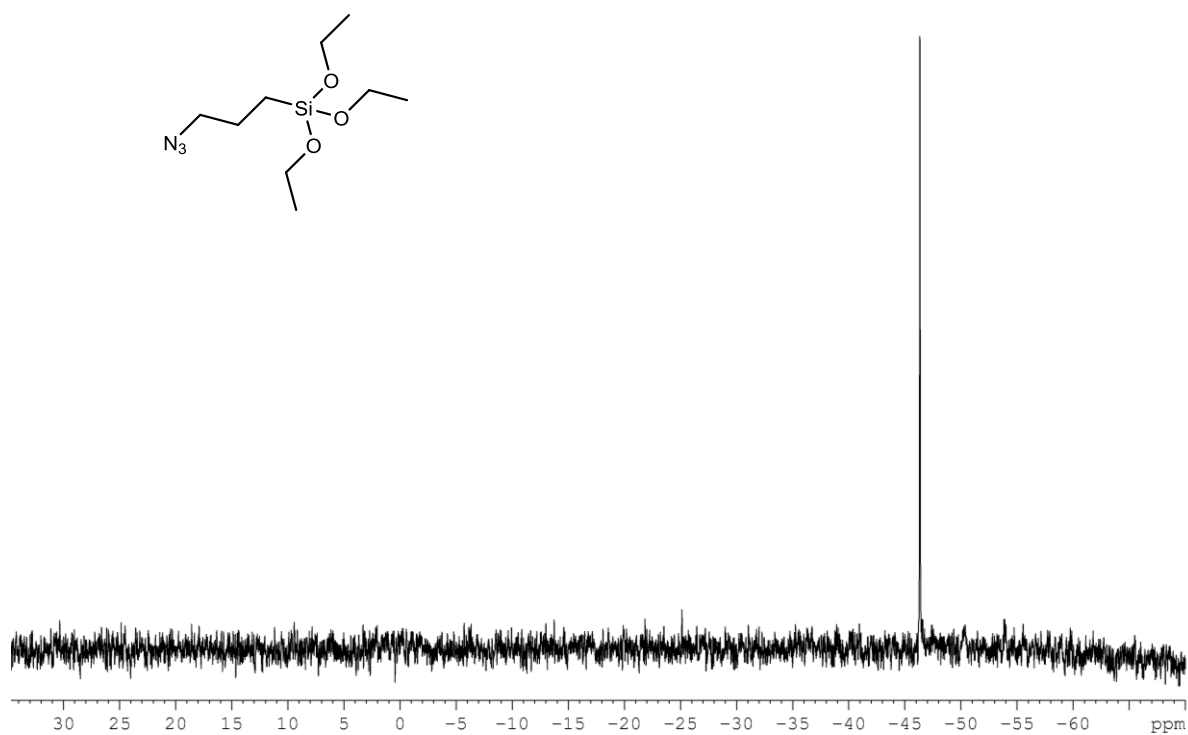


Figure Exp.17: ^{29}Si NMR (CDCl_3 , 298 K, 59.6 MHz) of 3-azidopropyl-triethoxysilane

RESUME

Le développement de procédés catalytiques pour la valorisation chimique du dioxyde de carbone (CO_2), suscite un intérêt grandissant en termes de chimie du carbone et de développement durable. Les travaux de cette thèse portent sur l'étude de la synthèse de carbonates cycliques à partir du couplage du CO_2 avec des époxydes. De nombreux catalyseurs ont été développés dont les sels d'ammoniums fournissant le nucléophile nécessaire pour initier la réaction par ouverture de l'époxyde. Notre projet propose une nouvelle approche qui consiste à augmenter la nucléophilicité du catalyseur via une chimie hôte-invité dans laquelle des récepteurs moléculaires de type cavitands viennent sélectivement encapsuler les cations ammoniums, libérant ainsi l'anion nucléophile pour une meilleure réactivité. Notre système catalytique, testé à 1 bar de CO_2 , a notamment démontré tout son potentiel par l'activation accrue de sels de tétraméthylammonium initialement inactifs. Des expériences effectuées sous une pression de CO_2 de 10 bar, ont permis d'étudier l'influence de la structure des cavitands et de montrer qu'une double activation était possible grâce à la conception de cavitands comportant des fonctions acides de Brønsted et des propriétés d'encapsulation optimales. Une application à la catalyse hétérogène a finalement été initiée par l'immobilisation des ammoniums ou des cavitands sur des supports à base de silice pour profiter des avantages de tels procédés.

MOTS-CLES :

Carbonates cycliques, Cavitand, Chimie supramoléculaire, Dioxyde de carbone, Epoxydes, Matériaux hybrides mésoporeux, Organocatalyse, Reconnaissance moléculaire.

ABSTRACT

The utilization of carbon dioxide (CO_2) as a key component in organic transformations has recently drawn much attention as a greener alternative to fossil fuel based resources. The objectives of this work aim at studying the synthesis of cyclic carbonates from the coupling of CO_2 with epoxide. Numerous catalysts have been proposed for this reaction among which the ammonium halides providing the nucleophile to initiate the reaction by opening the epoxide. Herein, we propose a new approach based on host-guest chemistry, to improve catalytic reactivity by increasing the nucleophilicity of the halide anion. For this purpose, cavitand molecular receptors able to bind quaternary ammonium ions are used, releasing the anionic nucleophile for the initial epoxide ring-opening reaction. At CO_2 atmospheric pressure, our catalytic systems demonstrated a great potential by the dramatic activation of tetramethylammonium halides, whereas when used alone, these catalysts had never shown any activity. The influence of the cavitand structure was investigated through experiments run under 10 bar of CO_2 pressure, and revealed that a double activation was possible with cavitand bearing Brønsted acidic hydroxyl functions and optimal recognition properties. The heterogeneization of such catalytic systems was finally studied with the grafting of either ammoniums or cavitands on silica based materials.

KEYWORDS:

Carbon dioxide, Cavitand, Cyclic carbonates, Epoxides, Mesoporous hybrid materials, Molecular recognition, Organocatalysis, Supramolecular chemistry.