



**HAL**  
open science

# Conception de nouveaux catalyseurs de symétrie C3 pour la valorisation chimique du CO2

Benjamin Bousquet

► **To cite this version:**

Benjamin Bousquet. Conception de nouveaux catalyseurs de symétrie C3 pour la valorisation chimique du CO2. Chimie analytique. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSE1128 . tel-01796056

**HAL Id: tel-01796056**

**<https://theses.hal.science/tel-01796056>**

Submitted on 19 May 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre NNT : 2017LYSE1128

**THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON**

opérée au sein de

**l'Université Claude Bernard Lyon 1**

**École Doctorale ED 206**

**Chimie, Procédés, Environnement**

**Spécialité de doctorat : Chimie**

Soutenue publiquement le 19/07/2017, par :

**Bousquet Benjamin**

---

**Conception de nouveaux catalyseurs de  
symétrie  $C_3$  pour la valorisation  
chimique du  $CO_2$**

---

Devant le jury composé de :

Mr Chatelet Bastien, Maître de conférences, Université Aix-Marseille	Membre
Mme Christ Loraine, Maître de conférences, Université Lyon 1	Membre
Mme Draye Micheline, Professeur, Université Savoie Mont Blanc	Rapporteur
Mr Le Gendre Pierre, Professeur, Université Bourgogne Franche Comté	Rapporteur
Mme Dufaud Véronique, Directrice de recherche, CNRS	Directrice
Mr Martinez Alexandre, Professeur, Université Aix-Marseille	Co-directeur

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>1</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>5</b>
<b>1 Etude bibliographique</b>	<b>8</b>
1.1 Le CO <sub>2</sub> , une source de carbone . . . . .	10
1.2 Les réactions à grandes barrières d'activation . . . . .	11
1.3 Présentation de la réaction de couplage du dioxyde de carbone avec un époxyde pour la synthèse de carbonate organique . . . . .	18
1.4 Études des conditions de formation d'un carbonate cyclique . . . . .	24
1.5 Les différents systèmes montrant de bons résultats . . . . .	33
1.6 La symétrie en catalyse : Présentation, avantages et utilisations . . . . .	47
1.7 Objectifs de la thèse . . . . .	51
1.8 Références . . . . .	52
<b>2 Etudes catalytiques de systèmes de symétrie C<sub>3</sub> de type tren</b>	<b>61</b>
2.1 Introduction des systèmes catalytiques de type tren . . . . .	64
2.2 Optimisation des conditions opératoires . . . . .	69
2.3 Criblage et activité limite du système . . . . .	77
2.4 Vers un dédoublement cinétique des époxydes . . . . .	84
2.5 Conclusion . . . . .	93
2.6 Annexes . . . . .	94
2.7 Références . . . . .	98
<b>3 Etudes catalytiques de systèmes de symétrie C<sub>3</sub> de type TPA</b>	<b>101</b>
3.1 Introduction des systèmes catalytiques de type TPA . . . . .	104
3.2 Étude comparative des différents systèmes . . . . .	107

3.3	Élément de compréhension de ces influences d'affinité . . . . .	111
3.4	Conception d'un modèle et vérifications . . . . .	126
3.5	Conclusion . . . . .	134
3.6	Annexes . . . . .	135
3.7	Références . . . . .	140
<b>4</b>	<b>Activité des azaphosphatranes et interaction avec des supports siliciques</b>	<b>142</b>
4.1	Présentation des azaphosphatranes et supports siliciques . . . . .	145
4.2	Synthèses et caractérisation des matériaux hybrides de type SBA-15 . . . . .	149
4.3	Etudes de l'activité catalytique . . . . .	170
4.4	Conclusion . . . . .	177
4.5	Annexes . . . . .	178
4.6	Références . . . . .	193
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>195</b>

# Remerciements

---

J'aimerais tout d'abord remercier Véronique Dufaud de m'avoir encadré pendant ces trois ans de thèse. Nos nombreuses discussions, réflexions et batailles scientifiques ont été pour moi une très grande source d'inspiration dans ses recherches. Au delà de l'aspect scientifique, je ne la remercierai jamais assez pour ses qualités humaines. Son attention particulière au bien de chacun, sa disponibilité dans les moments de stress et de doute, sa grande humanité m'ont permis de vivre cette thèse dans les meilleures conditions possibles.

Je tiens à remercier très fortement Alexandre Martinez avec qui j'ai eu un très grand plaisir de travailler. Sa passion pour la science, sa compréhension instinctive de la chimie (tous domaines compris) et sa vivacité d'esprit ont été pour moi un moteur incommensurable. Son soutien morale, sa gentillesse et sa philosophie m'ont permis de me remotiver instantanément dans les moments les plus durs de ma thèse.

Je voudrais adresser mes remerciements à Mme Draye Micheline, professeur à l'université Savoie Mont Blanc, et à Mr Le Gendre Pierre, Professeur à l'université Bourgogne Franche Comté d'avoir accepté d'être mes rapporteurs et pour l'esprit critique et constructif dont ils ont fait preuve. Je remercie les autres membres du jury; Mr Chatelet Bastien, maître de conférences à l'université d'Aix-Marseille et Mme Christ Loraine, maître de conférences à l'université Claude Bernard de Lyon 1 d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse et pour toutes leurs remarques pertinentes et constructives durant la soutenance.

Je remercie toutes les personnes qui ont participé à ce travail. Lhoussain Khrouz m'a grandement aidé sur les études RPE. Sa gentillesse, son intérêt pour le projet et sa compréhension de la RPE nous ont permis de mieux cerner les phénomènes que nous voulions étudier et je l'en remercie grandement; ce fut un plaisir de travailler avec. Merci à Kai Szeto pour l'aide technique et sa disponibilité avec les autoclaves. Merci à Christine Lucas pour son aide lorsque j'arrivais à cracher un tube en RMN.

J'aimerais particulièrement remercier Nesrine Oueslati qui m'a beaucoup aidé sur l'analyse pour le dédoublement cinétique des époxydes. Au delà de l'aspect scientifique, Nesrine fut une collègue de grande qualité humaine. Son attention, sa gentillesse et sa bonne volonté à toute épreuve ont contribué à mon bien-être au sein du laboratoire. Toutes nos discussions, nos délires, nos vendredi après-midi et nos interrogations scientifiques seront toujours un super souvenir pour moi :).

Je tiens ensuite à remercier grandement Emmanuelle Fouilhe. Sa gestion du labora-

---

toire est sans égale. Son efficacité, son organisation et sa gentillesse sont la clé de voute de ce laboratoire. Ce fut un plaisir de l'avoir eu pendant ces trois années également. Toutes nos discussions hors laboratoire resteront également un excellent souvenir. Je te souhaite le meilleur possible pour la suite (et surtout reste comme tu es!).

J'aimerais remercier tous mes collègues, autant doctorants que post-doctorants du laboratoire. J'aimerais tout de même avoir une pensée particulière pour les anciens doctorants à commencer par Anaïs (et oui je pense au tréma;)!). Son accueil au sein du laboratoire a été un moment crucial pour moi et son amitié fut un grand cadeau. On ira reprendre des bières au Ninka un jour ou l'autre! J'aimerais aussi remercier particulièrement Andreia : nos discussions scientifiques devant le tableau blanc ont été des moments inspirant pour moi. Nos moments à râler sur tout ont, également, pu nous soulager du stress de la thèse et ce fut un plaisir de faire cela avec toi :). Et enfin, je remercie Debora pour les pauses cafés tout au long de la thèse, pour les sessions RMN, pour les sessions recherches de cerises, pour les sessions administratives ... et tout le reste! Merci encore pour tous ces moments qui ont été largement embellis par ta présence.

Je tiens remercier également Arthur que j'ai eu la chance d'encadrer pour son stage de fin d'année de Licence 3. Sa motivation et sa volonté de compréhension des phénomènes ont fait de lui un stagiaire exemplaire. Dans une moindre mesure, j'ai eu le plaisir d'aider Felix, un étudiant allemand, pour ses études cinétiques. Je dois avouer avoir rarement vu une personne aussi intelligente, vive d'esprit, et avec de si bonnes bases scientifiques. Nos discussions et hypothèses sur des phénomènes scientifiques dans des bars avec nos bloc-notes jusqu'à 2 heures du matin m'ont montré que je pouvais aimer la recherche :). Mille mercis.

Pour ce qui est des ex-nouveaux collègues, j'aimerais remercier grandement Mathias (même si tu nous as lâchement abandonné pour partir à Grenoble :P) et Alexis. Nos discussions pour refaire le monde social et politique ont été vaines mais elles vont me manquer.

Je tiens, d'un point de vu personnel, à remercier tous mes amis du groupe des chimistes. Autant le groupe de l'ENS : Mathilde, Romain, Maëlle que le groupe de la Doua (Eloïse, Arthur, Pierrick, Tanguy). Nos soirées à pouvoir se remotiver, penser à autre chose que la thèse et à délirer ensemble ont été des bouffées d'air. Je vous souhaite tous le meilleur dans vos chemins respectifs mais, de toutes façons, on ne se perdra pas de vue!;)

Je voudrais souligner que ces 7 dernières années à Lyon n'auraient jamais été les mêmes

---

(et *a fortiori* ces trois années de thèse) sans la présence d'Apollos. Toutes nos sorties spé-léo, ski (enfin snow... faut pas exagérer non plus :)), surf, kite-surf, nos soirées (voire nuits) minecraft, diablo, one piece/shisha, nos débats enflammés mais toujours respectueux et tout le reste (je pourrais mettre des pages mais je tiens à finir les remerciements :)) ont fait de ces 7 ans sur Lyon une période superbe de ma vie. Ton amitié est un cadeau fantastique que je chérirai toujours(et du coup tu m'auras toujours sur le dos :P). Merci pour tous ces incroyables moments.

Enfin, je souhaite remercier toute ma famille pour sa solidarité, son soutien pendant toutes ces années.

# **Introduction générale**

Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) est une molécule bien connue pour son impact environnemental et son origine anthropique. L'augmentation de sa concentration est en partie responsable du réchauffement climatique. Cependant, elle présente pour les scientifiques un fort potentiel. C'est une source de carbone abondante, renouvelable, non toxique, non corrosive et non inflammable. A l'échelle industrielle, un nombre important de synthèses peuvent se faire grâce à cette brique moléculaire et le CO<sub>2</sub> représente ainsi un intérêt économique croissant. Il est nécessaire d'augmenter le nombre d'applications avec le CO<sub>2</sub> comme brique moléculaire et c'est pourquoi la valorisation chimique du CO<sub>2</sub> est un domaine de recherche qui suscite un engagement croissant. En parallèle, le domaine de la chimie cherche à être responsable et à respecter nombre de principes dits de "chimie verte". L'activation du CO<sub>2</sub> est un défi majeur du fait de sa grande stabilité thermodynamique ( $\Delta_r H_f = -394 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et donc pour valoriser cette molécule, tout en répondant aux exigences de la chimie verte, il est nécessaire de concevoir des catalyseurs sur mesure permettant d'abaisser les barrières énergétiques.

Dans ce travail de thèse, nous aborderons la synthèse de carbonates cycliques par couplage d'époxydes avec du CO<sub>2</sub> (figure 1). Cette réaction présente un grand intérêt industriel de part les nombreuses applications des carbonates comme intermédiaires de synthèse pour la chimie fine ou encore en tant qu'électrolyte dans les batteries au lithium. De plus, l'économie d'atome étant de 100 %, aucun sous produit n'est formé. Aujourd'hui, certains carbonates sont synthétisés industriellement mais à partir de phosgène, un réactif particulièrement toxique. Ainsi, la production de ces carbonates par des méthodes plus éco-responsables est nécessaires.

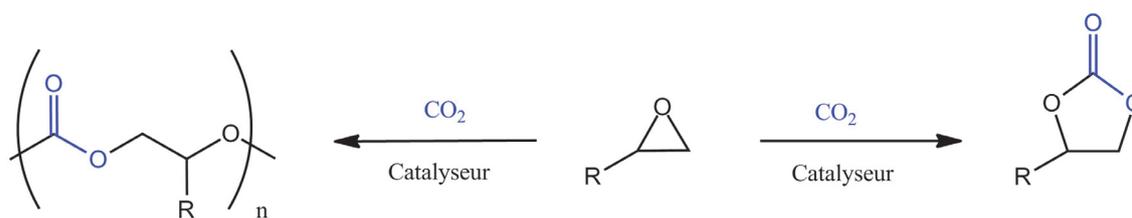


FIGURE 1 – Synthèse de carbonates par couplage d'un époxyde avec du CO<sub>2</sub>.

Cette réaction a fait l'objet de nombreux travaux pour concevoir des systèmes catalytiques permettant de la réaliser dans des conditions relativement douces. Dans cette thèse, nous verrons de nouveaux systèmes catalytiques de symétrie C<sub>3</sub> capables de réaliser ce couplage.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse au sein du laboratoire Chimie, Cata-

---

lyse, Polymères et Procédés de l'école de Chimie Physique et Électronique de l'université Claude Bernard.

Ce manuscrit rapporte les travaux effectués durant ce travail de thèse. Il comporte quatre chapitres.

Le premier chapitre porte sur l'étude de la bibliographie en rapport avec la valorisation chimique du CO<sub>2</sub> et en particulier sur les systèmes catalytiques permettant de réaliser le couplage des époxydes avec le CO<sub>2</sub>.

Dans le second chapitre, nous rapportons des systèmes catalytiques bicomposants basés sur des halogénures d'ammonium et des complexes métalliques à base de zinc avec des ligands chélates de type tris(2-aminoéthyl)amine (tren) et de symétrie C<sub>3</sub>. Dans cette partie, nous verrons l'optimisation des conditions expérimentales ainsi que l'applicabilité de ces systèmes catalytiques. Nous rapportons également des résultats où le site catalytique est confiné dans une structure cage de type hémicryptophane de symétrie C<sub>3</sub>.

Le troisième chapitre traite toujours de nouveaux systèmes catalytiques basés sur des complexes métalliques mais cette fois-ci chélatés avec des ligands de type tris[2-pyridyl-méthyl]amine (TPA). La comparaison des différents systèmes catalytiques en fonction de la nature du métal ligandé sera discutée et un modèle de réactivité basé sur des observations de chimie analytique sera proposé.

Le dernier chapitre portera sur l'étude de catalyseurs découverts dans l'équipe, les azaphosphatranes. L'hétérogénéisation de ces catalyseurs a été réalisée sur différentes silices et les performances des matériaux hybrides résultants ont été évaluées dans la réaction de couplage du CO<sub>2</sub> avec l'oxyde de styrène. En particulier, nous verrons quel est l'impact de la présence de silice sur la réactivité.

# Chapitre 1

## Etude bibliographique

*« Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme »*

---

Antoine Lavoisier

### Sommaire

---

<b>1.1 Le CO<sub>2</sub>, une source de carbone</b> . . . . .	<b>10</b>
<b>1.2 Les réactions à grandes barrières d'activation</b> . . . . .	<b>11</b>
1.2.1 La chimie verte . . . . .	11
1.2.2 Durcissement des conditions opératoires . . . . .	12
1.2.3 Principe de la catalyse . . . . .	15
<b>1.3 Présentation de la réaction de couplage du dioxyde de carbone avec un époxyde pour la synthèse de carbonate organique</b> . . . . .	<b>18</b>
1.3.1 Bilan de la réaction . . . . .	18
1.3.2 Utilisation des carbonates organiques . . . . .	18
1.3.3 Synthèse de carbonates cycliques et mécanismes . . . . .	20
<b>1.4 Études des conditions de formation d'un carbonate cyclique</b> . . . . .	<b>24</b>
1.4.1 Le rôle du catalyseur . . . . .	24
1.4.2 Le rôle de la pression . . . . .	26
1.4.3 Le rôle de la température . . . . .	27
1.4.4 Le rôle de la chaîne latérale de l'époxyde . . . . .	29
1.4.5 Le rôle du co-catalyseur . . . . .	32
<b>1.5 Les différents systèmes montrant de bons résultats</b> . . . . .	<b>33</b>

---

1.5.1	Système catalytique à base de liquides ioniques . . . . .	33
1.5.2	Système catalytique utilisant les sels d'onium . . . . .	35
1.5.3	Système catalytique utilisant un co-catalyseur à base de complexe de métaux de transition . . . . .	39
1.5.4	Oxydes métalliques . . . . .	44
<b>1.6</b>	<b>La symétrie en catalyse : Présentation, avantages et utilisations . . . . .</b>	<b>47</b>
1.6.1	Présentation de la symétrie $C_3$ . . . . .	47
1.6.2	Avantages de la symétrie en catalyse . . . . .	47
1.6.3	La symétrie $C_3$ et la valorisation chimique du $CO_2$ . . . . .	49
<b>1.7</b>	<b>Objectifs de la thèse . . . . .</b>	<b>51</b>
<b>1.8</b>	<b>Références . . . . .</b>	<b>52</b>

---

## 1.1 Le CO<sub>2</sub>, une source de carbone

L'augmentation drastique de la concentration atmosphérique en CO<sub>2</sub> entraîne des problèmes d'ordre climatique et économique. L'utilisation massive de ressources fossiles par notre société comme première source d'énergie est à l'origine de cette augmentation. La concentration atmosphérique en CO<sub>2</sub> est aujourd'hui de l'ordre de 400 ppm, ce qui représente un stock atmosphérique d'environ 750 Gt de carbone. [1]

La capture de ce dioxyde de carbone apparaît comme un moyen de lutter contre le réchauffement climatique en diminuant la concentration de CO<sub>2</sub>. Cependant, pour lutter contre les méfaits du CO<sub>2</sub>, son utilisation directe pourrait être une solution ingénieuse. Le CO<sub>2</sub> atmosphérique ne serait plus qu'un "gaz à effet de serre" mais bien une ressource omniprésente et peu chère. Sur le marché européen le prix d'une tonne de CO<sub>2</sub> s'évalue aujourd'hui à 8 euros. L'industrie et l'activité humaine créent depuis des décennies une ressource, le CO<sub>2</sub>, en très grande quantité, une ressource donc abondante, renouvelable et non-toxique. [2] De plus, les industries chimiques basent leurs synthèses sur les ressources fossiles qui tendent à diminuer fortement voire à disparaître. Le CO<sub>2</sub> apparaît donc comme une ressource de choix mais son utilisation en tant que réactif pose plusieurs problèmes à cause de sa très forte stabilité thermodynamique ( $\Delta_f H = -394 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

Dans ce chapitre, nous montrerons que le CO<sub>2</sub> est un réactif difficile à utiliser mais que l'intérêt industriel et académique croissant a permis de développer de nouvelles approches pour une valorisation éco-efficace de cette molécule. [3]

## 1.2 Les réactions à grandes barrières d'activation

### 1.2.1 La chimie verte

La chimie verte, appelée aussi chimie durable ou chimie écologique, prévoit une mise en oeuvre de principes fondateurs pour réduire l'impact environnemental de la chimie par de nouveaux procédés et voies de synthèses plus respectueuses de l'environnement. Les principes de la chimie verte sont au nombre de 12 dont en voici une sélection que nous reverrons tout au long de l'étude bibliographique et de notre travail de thèse : [4]

- La prévention de la pollution à la source en évitant la production de résidus.
- L'économie d'atomes et d'étapes qui permet de réaliser, à moindre coût, l'incorporation de fonctionnalités dans les produits recherchés tout en limitant les problèmes de séparation et de purification.
- La conception de synthèses moins dangereuses grâce à utilisation de conditions douces et la préparation de produits peu ou pas toxiques pour homme et l'environnement.
- La conception de produits chimiques moins toxiques avec la mise au point de molécules plus sélectives et non toxiques impliquant des progrès dans les domaines de la formulation et de la vectorisation des principes actifs et des études toxicologiques à l'échelle cellulaire et au niveau de l'organisme.
- La recherche d'alternatives aux solvants polluants et aux auxiliaires de synthèse.
- L'utilisation de ressources renouvelables à la place des produits fossiles. Les analyses économiques montrent que les produits issus de la biomasse représentent 5% des ventes globales de produits chimiques.
- L'utilisation des procédés catalytiques de préférence aux procédés stoechiométriques avec la recherche de nouveaux réactifs plus efficaces et minimisant les risques en terme de manipulation et de toxicité. La modélisation des mécanismes par les méthodes de la chimie théorique doit permettre d'identifier les systèmes les plus efficaces à mettre en oeuvre (incluant de nouveaux catalyseurs chimiques, enzymatiques et/ou microbiologiques).
- Le développement d'une chimie fondamentalement plus sûre pour prévenir les accidents, explosions, incendies et émissions de composés dangereux.

Cette nouvelle façon d'envisager la chimie est une solution pour les problèmes environnementaux mais elle demande l'attention des scientifiques et un réel changement de paradigme afin de découvrir les procédés innovants de demain. A titre d'exemple, de nouvelles synthèses de la vanilline, à économie d'atomes très élevée, se développent actuellement dans l'entreprise Solvay dans le cadre du projet Life + VANEKO. [5] Ce projet vise, en effet, à changer les matières premières ainsi que les procédés de synthèse de la vaniline, avec pour objectif de réduire de 21 % les consommations d'énergie et d'éviter la formation de 80 % des sels, sous produits de la synthèse actuellement utilisée.

L'utilisation du CO<sub>2</sub> comme matière première représente un grand défi et répond au concept de la chimie verte en respectant nombre de ses principes. L'utilisation de cette ressource abondante, non toxique et de provenance non fossile mais anthropique est un enjeu fondamental. Néanmoins, le CO<sub>2</sub> est un réactif très stable et donc difficile d'utilisation.

### 1.2.2 Durcissement des conditions opératoires

Comme le CO<sub>2</sub> a une grande stabilité thermodynamique et cinétique, il est le sous-produit de nombreuses réactions, en particulier des réactions de combustion de matière organique. Le CO<sub>2</sub> est, tout d'abord, un sous-produit de nombreuses réactions à l'échelle industrielle comme la synthèse du ciment à partir de carbonate de calcium ou les procédés de fermentation. Pour avoir un ordre de grandeur, la production d'une tonne de ciment de type chaux génère 900 kg de dioxyde de carbone, ce qui représente sur l'ensemble de la production de ciment 5% des émissions anthropiques de CO<sub>2</sub>. [6]

Le CO<sub>2</sub> est l'état du carbone le plus oxydé et avec la plus petite enthalpie de formation (tableau 1.1), cette stabilité représente donc un obstacle important à son utilisation.

TABLEAU 1.1 – Enthalpies libres de formation de plusieurs molécules comportant un seul atome de carbone. [7]

Composé carboné	degré d'oxydation	enthalpie libre de formation (kJ.mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>4</sub> (g)	-IV	-50,75
CH <sub>3</sub> OH (l)	-II	-166,1
C	0	0
HCOOH (l)	+II	-345,1
CO <sub>2</sub> (g)	+IV	-394,0

Le premier réflexe d'un chimiste pour réaliser une réaction ayant une grande barrière d'activation consiste à durcir les conditions réactionnelles en augmentant par exemple la température et/ou la pression. En effet, si on augmente la température, la barrière d'activation sera franchissable et on pourra avoir le produit que l'on souhaite. Si on augmente la pression, le principe de Le Chatelier (ou loi de modération), qui dit : « Lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet. » nous montre que l'équilibre ira vers la formation de moins de molécules de gaz et donc potentiellement vers l'incorporation d'un gaz dans une molécule organique.

Cependant, cela va à l'encontre même des principes de la chimie verte. En effet, élever la température coûte également cher en énergie, et les risques chimiques liés à une haute température sont plus grands. L'augmentation de la température joue également sur la vitesse des réactions parasites et donc sur la sélectivité. Augmenter la pression accroît également les risques d'explosion ce que l'on souhaite éviter dans le développement d'une chimie plus sûre. Afin d'être plus respectueux de l'environnement, la catalyse peut être une solution pour éviter ces risques. De plus, l'utilisation de la catalyse permet un contrôle de l'environnement du site actif ce qui permet de jouer sur la sélectivité.

Sur la figure 1.1, on peut voir que l'utilisation du CO<sub>2</sub> en tant que réactif est multiple mais elle nécessite des conditions de pression et température très dures.

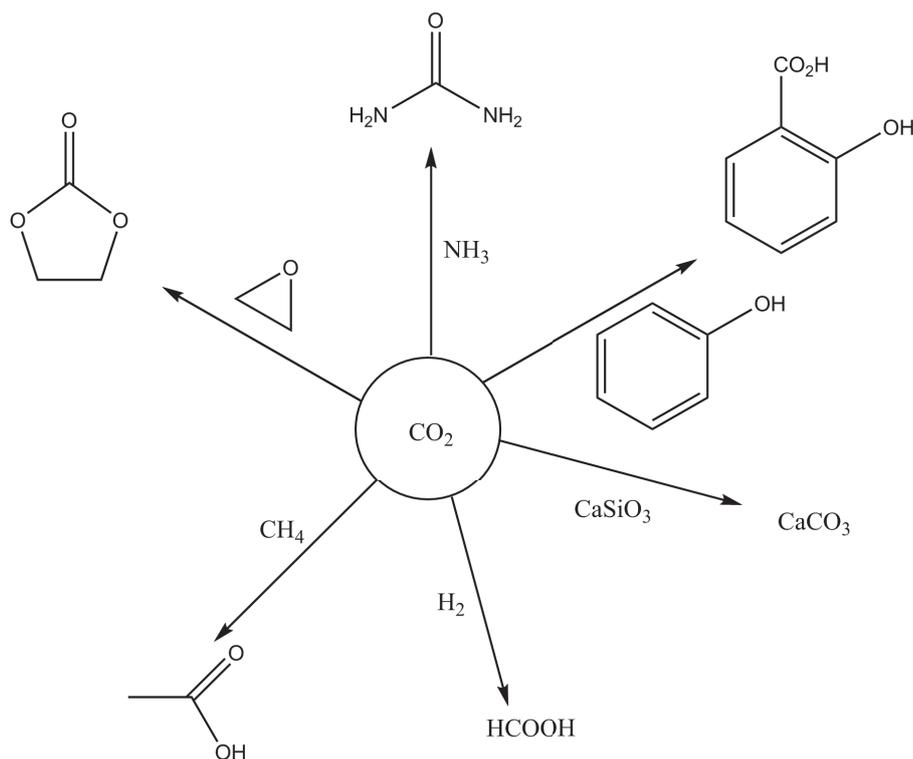
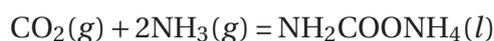


FIGURE 1.1 – Exemple d'utilisation industrielle du  $\text{CO}_2$ . [8]

En effet, l'urée (qui représente un très fort potentiel pour ses applications dans les engrais, les matières plastiques, l'alimentation animale par exemple), est fabriquée à partir d'ammoniac et de dioxyde de carbone par la réaction suivante :



$\text{NH}_2\text{COONH}_4$  se décompose en urée et en eau par la réaction suivante :



Ces réactions sont mises en oeuvre sous de fortes pressions (de l'ordre de 140 à 160 bar) et des températures comprises entre 160 et 180 °C. [8] Ces conditions permettent de réaliser la synthèse de l'urée mais sont très coûteuses en énergie. La production mondiale annuelle d'urée atteint environ 120 millions de tonnes.

De même la réaction de Kolbe qui est une réaction de carboxylation du phénol se fait à des pressions atteignant 100 bar et des températures de l'ordre de 150 °C. [6] Son importance industrielle vient du fait que la molécule obtenue (l'acide salicylique) est un précurseur de l'aspirine dont on connaît l'importance industrielle et économique.

La forte stabilité thermodynamique et cinétique du CO<sub>2</sub> empêche une utilisation aisée et verte de cette ressource. C'est pourquoi, les scientifiques académiques et industriels, depuis plusieurs décennies, s'orientent vers la conception de catalyseurs pour la valorisation du CO<sub>2</sub>.

Actuellement, on estime à environ 1% de l'émission mondiale le CO<sub>2</sub> valorisé en tant que réactif chimique. [3] Elargir les champs d'applications du CO<sub>2</sub> s'inscrit donc comme une nécessité tant du point de vue académique qu'industriel. On peut, en effet, déjà citer nombre de synthèses pas encore mises en oeuvre dans l'industrie mais réalisées dans le monde académique : la synthèse de carbamates, [9] d'acide acétique, [10] de lactone, [11] de nouveaux polymères, [12] d'acides propéniques. [13] Pour les rendre possibles à l'échelle industrielle, il est nécessaire de concevoir des catalyseurs particulièrement actifs.

### 1.2.3 Principe de la catalyse

Dans cette partie, la catalyse sera présentée afin de montrer son intérêt grandissant notamment pour l'activation de substrats difficiles mais aussi les difficultés que l'on peut rencontrer en essayant de concevoir de nouveaux systèmes catalytiques.

Un mécanisme réactionnel est un hyperplan de la surface d'énergie potentielle qui suit une abscisse curviligne de cette surface afin d'arriver au produit considéré. De nombreuses coordonnées réactionnelles sont à prendre en considération et la détermination du mécanisme par des méthodes computationnelles est difficile à obtenir. Cependant, des preuves expérimentales permettent sur de multiples réactions de postuler un mécanisme réactionnel. Si l'on représente sur un diagramme le mécanisme réactionnel pour une réaction complexe, on aura l'allure présentée sur la figure 1.2, alors qu'en présence d'un catalyseur, le chemin suivi par la réaction sera différent (figure 1.3).

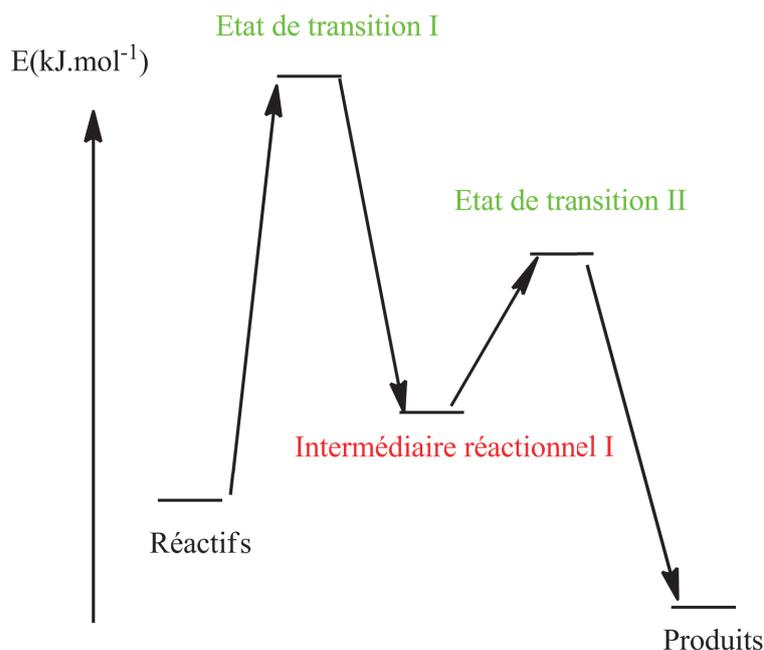


FIGURE 1.2 – Exemple de diagramme énergétique montrant le mécanisme réactionnel d'une réaction chimique en l'absence de catalyseur.

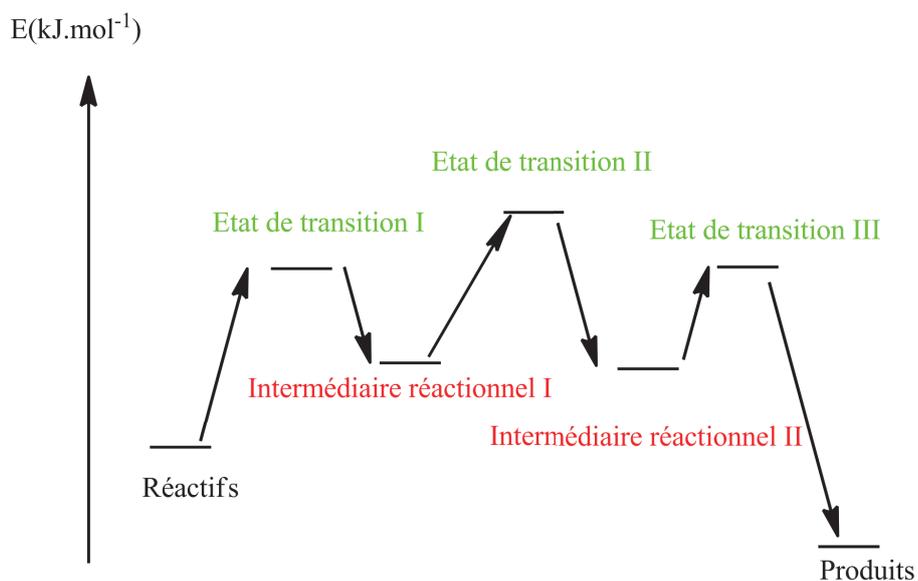


FIGURE 1.3 – Exemple de diagramme énergétique montrant le mécanisme réactionnel d'une réaction chimique en présence de catalyseur.

L'apparition de nouveaux intermédiaires réactionnels, dans le cas d'une transformation catalysée, va permettre d'abaisser la barrière d'activation favorisant ainsi la réaction dans des conditions plus douces qu'en l'absence de catalyseur. Cela permet donc d'avoir des synthèses plus vertes car nécessitant moins d'énergie. L'usage de la catalyse est même un principe de la chimie verte.

On caractérisera souvent l'activité catalytique par les termes "Turn Over Number" (TON) et "Turn Over Frequency" (TOF). Le TON représente, selon les définitions de l'IUPAC, [14] le nombre de substrat converti par site actif et par unité de temps. En chimie, il arrive souvent que l'on distingue les deux en les définissant autrement. Le TON représentera le nombre de substrat converti par site actif durant le temps de réaction considéré et le TOF sera le nombre de substrat converti par site actif et par unité de temps.

La question qui se pose donc maintenant est comment concevoir un catalyseur pour faciliter une réaction (c'est à dire comment diminuer l'énergie d'activation)? Rappelons qu'à proprement parlé, on ne diminue pas l'énergie d'activation en ajoutant un catalyseur mais on change la surface d'énergie potentielle qui présentera des points selles plus faibles en énergie. Chaque réaction est évidemment différente, c'est pourquoi dans le cadre de la valorisation chimique du dioxyde de carbone nous nous sommes concentrés sur une réaction particulière : la réaction de couplage du dioxyde de carbone sur un époxyde (figure 1.4).

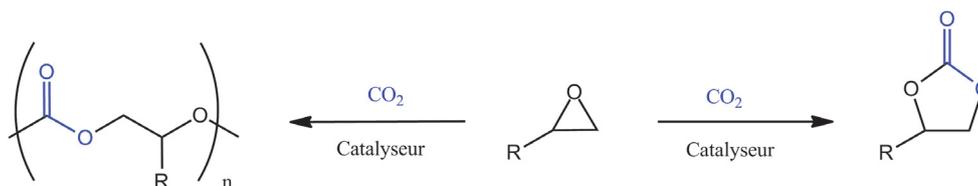


FIGURE 1.4 – Réaction de cycloaddition du dioxyde de carbone avec un époxyde.

## 1.3 Présentation de la réaction de couplage du dioxyde de carbone avec un époxyde pour la synthèse de carbonate organique

### 1.3.1 Bilan de la réaction

La réaction industriellement utilisée pour la synthèse de carbonate cyclique ne respecte pas les principes de la chimie verte car elle consiste à coupler un diol avec du phosgène (figure 1.5). [15] Cette réaction possède d'abord une très mauvaise économie d'atomes mais, en plus, elle utilise un réactif hautement toxique, le phosgène :

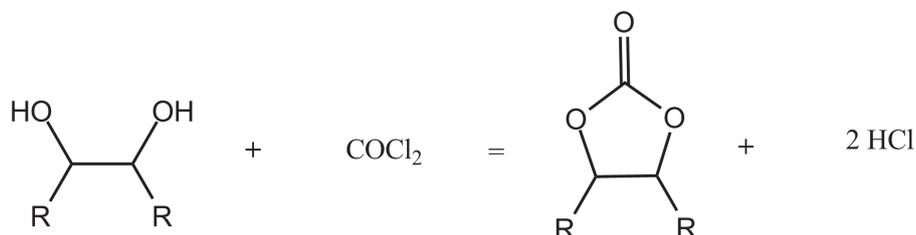


FIGURE 1.5 – Réaction d'utilisation du phosgène pour la formation de carbonates cycliques.

Dans ce contexte, le couplage du dioxyde de carbone avec un époxyde apparaît donc comme une alternative particulièrement attrayante.

L'intérêt de cette réaction vis-à-vis des principes de la chimie verte est grand. Tout d'abord, il n'y a aucune perte d'atomes donc une économie d'atomes de 100%, ce qui se traduit également par l'absence de sous-produit de la réaction. Ensuite, les réactifs, le dioxyde de carbone et l'époxyde sont deux réactifs verts dans le sens où ils ne sont pas toxiques.

Cette réaction peut conduire à la formation de carbonates cycliques ou de polycarbonates qui sont tous les deux des produits d'importance utilisés dans de nombreuses applications. Rappelons que le polymère est le produit cinétique de la réaction alors que le carbonate cyclique est le produit thermodynamique, il faudra ainsi jouer sur les paramètres réactionnels et la nature du catalyseur pour obtenir le produit désiré de manière sélective.

### 1.3.2 Utilisation des carbonates organiques

Les carbonates organiques présentent un grand intérêt industriel.

### 1.3. PRÉSENTATION DE LA RÉACTION DE COUPLAGE DU DIOXYDE DE CARBONE AVEC UN ÉPOXYDE POUR LA SYNTHÈSE DE CARBONATE ORGANIQUE

Les polycarbonates sont très utilisés dans les emballages verts, dans la synthèse de résine et dans la synthèse de matériaux thermoplastiques. [16] Par exemple, les polycarbonates aliphatiques comme le poly(propylène)carbonate se décomposent à l'air en dessous de 300 °C ce qui les rend particulièrement utiles comme liant pour les céramiques et les adhésifs. Les polycarbonates comme le poly(cyclohexène)carbonate possèdent une grande température de transition vitreuse et sont donc utilisés dans les processus de lithographie. [17]

Les carbonates cycliques sont, eux aussi, des produits de choix. En effet, les carbonates cycliques sont utilisés dans de nombreux domaines comme solvants verts polaires aprotiques, [18, 19] comme électrolyte pour les batteries lithium-ions, [19–21] ou comme monomère pour la production de polycarbonates [22] et polyuréthanes (figure 1.6). Aujourd'hui, la production mondiale de carbonates cycliques s'élève à 100000 tonnes par an. [23]

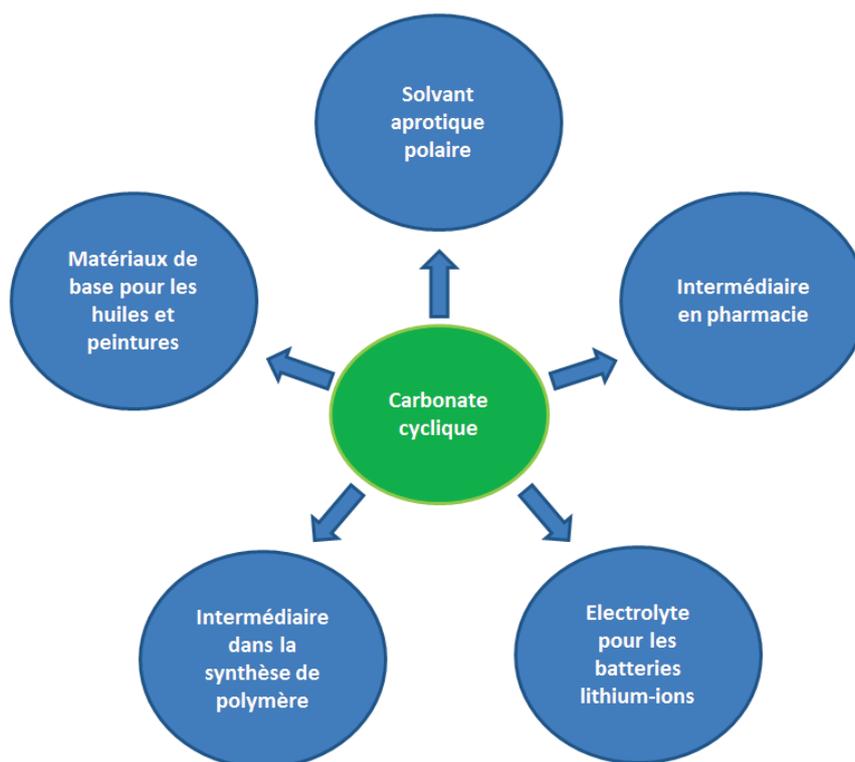


FIGURE 1.6 – Différentes applications des carbonates cycliques.

Pour toutes ces raisons, nous porterons une attention particulière dans la suite à leur synthèse.

### 1.3.3 Synthèse de carbonates cycliques et mécanismes

La question est donc ici de savoir comment faire pour concevoir un catalyseur très actif? Évidemment, chaque réaction étant différente, il faut traiter cette question au cas-par-cas. Par exemple, pour catalyser une estérification, il est nécessaire d'activer l'électrophilie du carbone afin que le groupe nucléophile puisse s'ajouter plus aisément. Mais pour comprendre cela, il faut prouver ou postuler un mécanisme de formation de l'ester.

Il faut donc dans un premier temps regarder les mécanismes qui sont proposés dans la littérature afin de comprendre quelles seront les caractéristiques nécessaires pour obtenir un catalyseur efficace. Le mécanisme le plus souvent admis pour la formation de carbonate cyclique à partir de  $\text{CO}_2$  et d'époxyde est celui représenté sur la figure 1.7.

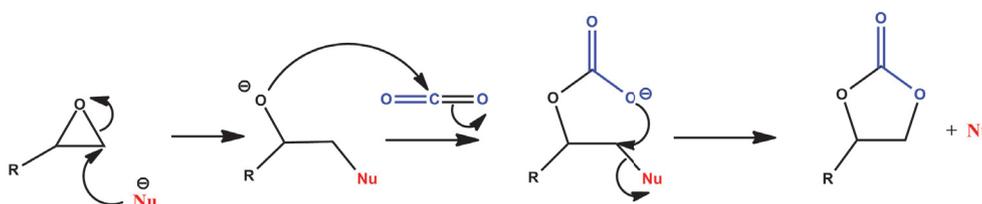


FIGURE 1.7 – Mécanisme communément admis pour le couplage du  $\text{CO}_2$  avec un époxyde.

La première étape est l'addition d'un nucléophile sur le carbone terminal de l'époxyde (dans le cas d'un époxyde monosubstitué) conduisant à la formation d'un alcoolate. Celui-ci va pouvoir ensuite réagir avec le  $\text{CO}_2$  pour former un carbonate non cyclique qui dans une dernière étape va pouvoir se cycliser via une substitution intramoléculaire. On peut donc jouer sur la vitesse de toutes ces étapes en choisissant correctement le bon nucléophile. Ici, il faut un bon nucléophile pour ouvrir l'époxyde mais il faut également qu'il soit un bon nucléofuge pour que la vitesse de formation du carbonate (cyclique ici) soit relativement rapide.

A cet égard, les halogénures d'ammonium quaternaires sont d'excellents candidats. Néanmoins, leur utilisation requiert encore des conditions drastiques de température et de pression sans quoi la réactivité globale reste modérée.

D'importants progrès ont été réalisés en associant à ces halogénures d'ammonium un co-catalyseur de type acide de Lewis ou acide de Brønsted. Le rôle du co-catalyseur tel que représenté sur la figure 1.8 est d'activer l'époxyde ce qui augmente la vitesse d'addition du nucléophile. Il peut également jouer sur la vitesse d'incorporation du  $\text{CO}_2$  et sur la cyclisation intramoléculaire finale.

### 1.3. PRÉSENTATION DE LA RÉACTION DE COUPLAGE DU DIOXYDE DE CARBONE AVEC UN ÉPOXYDE POUR LA SYNTHÈSE DE CARBONATE ORGANIQUE

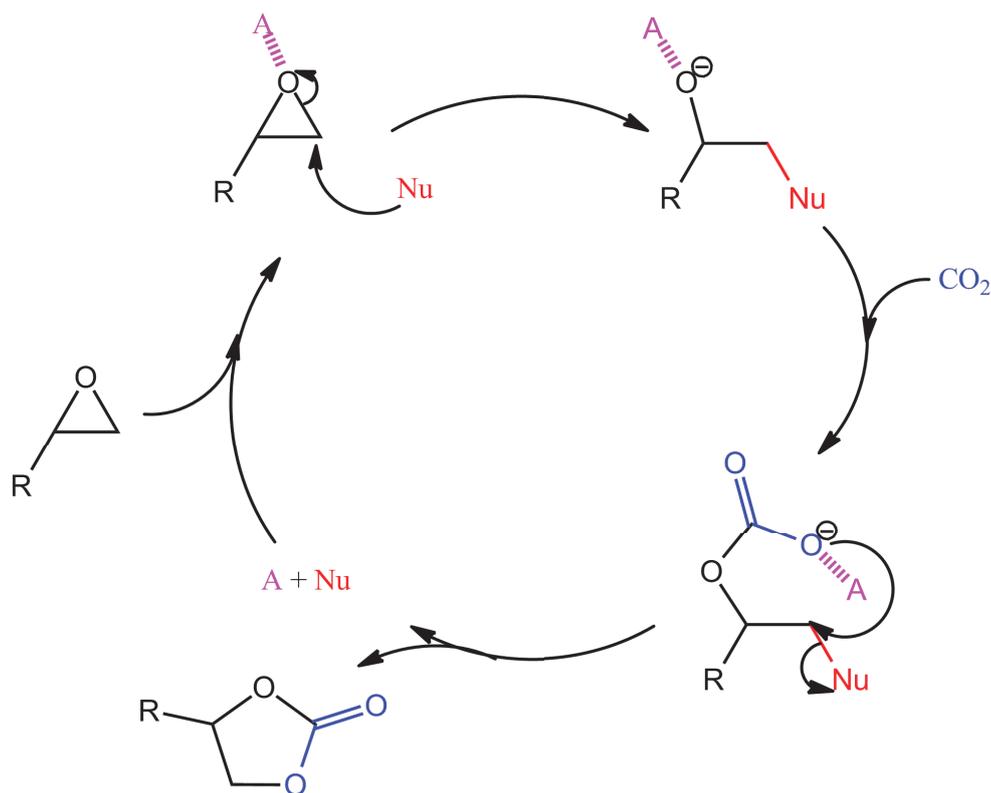


FIGURE 1.8 – Mécanisme communément admis pour le couplage du CO<sub>2</sub> avec un époxyde en présence d'un nucléophile et d'un acide de Lewis.

On nommera par la suite "catalyseur" le nucléophile capable d'ouvrir l'époxyde et "co-catalyseur" l'acide de Lewis ou de brønsted capable d'accélérer la formation de carbonates cycliques.

Dans le mécanisme proposé par M. North sur la base d'études cinétiques avec un système bimétallique d'aluminium (figure 1.9), on remarque bien d'autres étapes importantes pour comprendre le système. [24] Le rôle du catalyseur (ici NBU<sub>4</sub>Br) est très important et permet, en plus de l'activation de l'époxyde, une activation du CO<sub>2</sub> par formation de tributylamine issue de la dégradation du bromure de tétrabutylammonium.

1.3. PRÉSENTATION DE LA RÉACTION DE COUPLAGE DU DIOXYDE DE CARBONE AVEC UN ÉPOXYDE POUR LA SYNTHÈSE DE CARBONATE ORGANIQUE

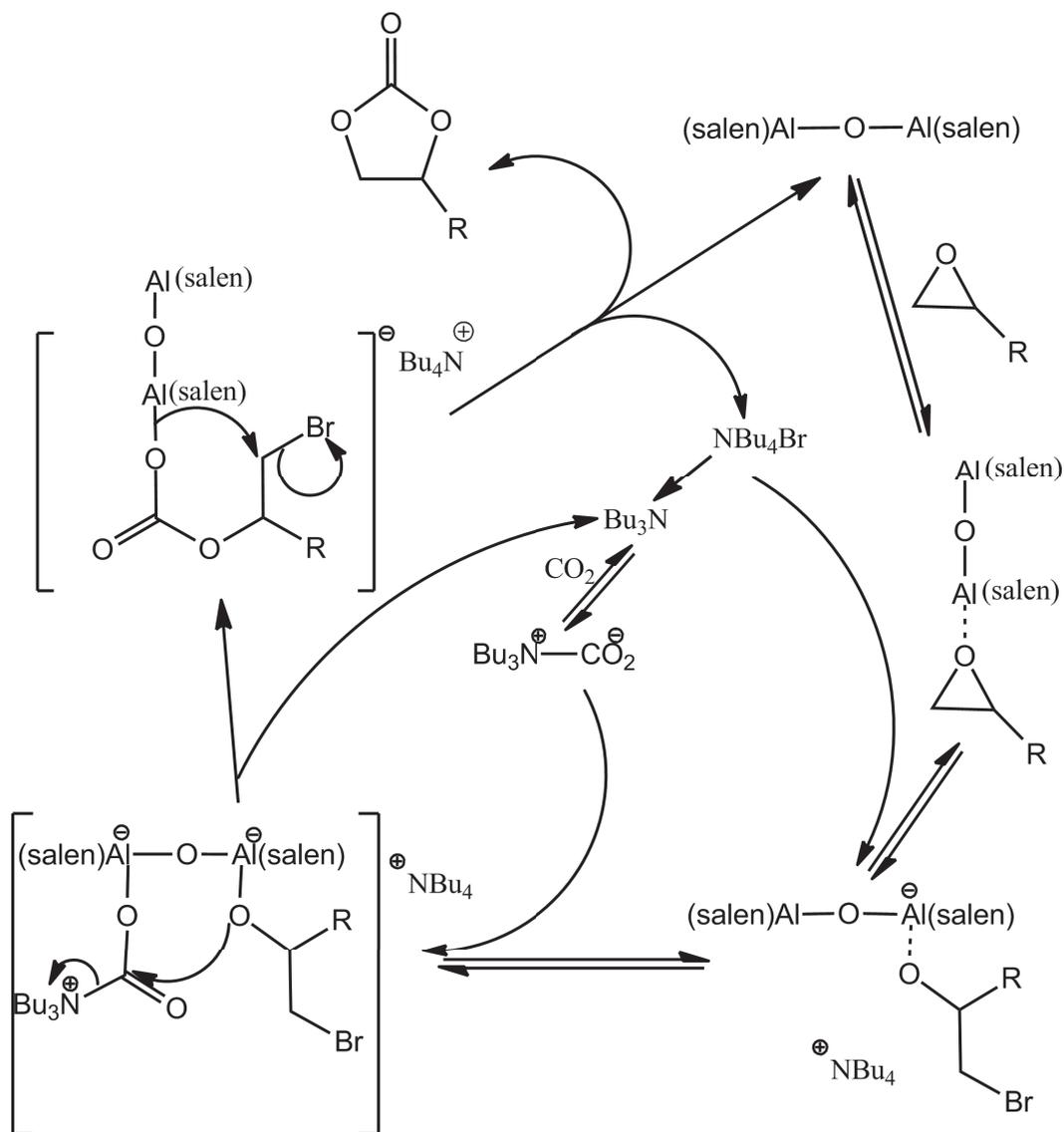


FIGURE 1.9 – Proposition de mécanisme d'addition du CO<sub>2</sub> sur un époxyde en présence d'un complexe bimétallique d'aluminium.

On comprend ici que les études cinétiques, pour avoir des informations mécanistiques, sont fondamentales pour comprendre l'activité d'un système. La compréhension des grandes étapes du mécanisme permet aussi de concevoir un système catalytique sur mesure pour cette réaction.

Par ailleurs, les conditions de catalyse sont aussi des paramètres cruciaux à considérer pour exacerber l'activité des systèmes catalytiques. Cela inclut les paramètres physiques tels que la pression et la température, mais aussi les paramètres chimiques tels que les charges catalytiques en catalyseur et co-catalyseur, la nature des substrats, la présence ou l'absence de solvant. L'objectif de la prochaine partie sera d'explicitier tous les rôles possibles des différents paramètres, de les comprendre pour plus tard les utiliser à bon

*1.3. PRÉSENTATION DE LA RÉACTION DE COUPLAGE DU DIOXYDE DE CARBONE  
AVEC UN ÉPOXYDE POUR LA SYNTHÈSE DE CARBONATE ORGANIQUE*

---

escent.

## 1.4 Études des conditions de formation d'un carbonate cyclique

Il est difficile de choisir le bon ordre pour étudier les conditions cinétiques car c'est comme se déplacer sur un axe de dimension 1 au lieu de se promener sur une surface de dimension n (avec n le nombre de paramètres). En toute rigueur, pour connaître l'optimum d'activité d'un système catalytique, il faudrait réaliser une manipulation pour chaque variation de paramètres et reconstruire ainsi la surface d'activité de sorte à trouver le maximum global. Nous ferons l'hypothèse la plupart du temps que les paramètres sont indépendants les uns des autres et donc que nous pouvons effectivement nous déplacer sur chaque axe et prendre le maximum d'activité pour trouver le maximum global.

### 1.4.1 Le rôle du catalyseur

Le catalyseur est à proprement parlé, le nucléophile. Le plus souvent, le nucléophile sera un halogénure (iodure, bromure ou chlorure) mais d'autres nucléophiles organiques sont possibles comme le diméthylaminopyridine (DMAP). La nucléophilicité et la nucléofugacité sont les deux paramètres à prendre en considération pour rendre compte de l'activité de ce type de catalyseur. [25–27]

Rappelons tout d'abord que la nucléophilicité est un paramètre cinétique (définie comme le logarithme du rapport de deux constantes de vitesse en prenant une réaction particulière et en lui attribuant une constante de vitesse de référence  $k_{réf}$ ).

$$\eta = \log \frac{k}{k_{réf}}$$

Il a été montré expérimentalement que les réactions d'addition nucléophile et d'élimination étaient très sensibles à la nature du solvant. [28]

Ainsi, mieux on solvate une espèce plus la réaction sera lente (si l'énergie de l'état de transition est inchangée). Par exemple, dans le cas de la butanone qui est un solvant relativement mou et couramment utilisé pour la synthèse de carbonate cyclique, on solvatera mieux l'iodure que le bromure lui-même mieux solvaté que le chlorure. Dans le cas de la butanone, on aura donc l'ordre de nucléophilicité suivant :



La solvation de l'halogénure influence également l'étape de cyclisation du carbonate cyclique. En effet, la nucléofugacité d'un groupe est également influencée par la solvation. Il faut donc bien prendre en compte ce phénomène pour comprendre les résultats catalytiques et développer des systèmes plus performants.

L'équipe de M. North a montré dans le cas du système catalytique bicomposant présenté sur la figure 1.10, que le bromure était plus réactif que l'iodure lui même plus réactif que le chlorure (tableau 1.2). [29]

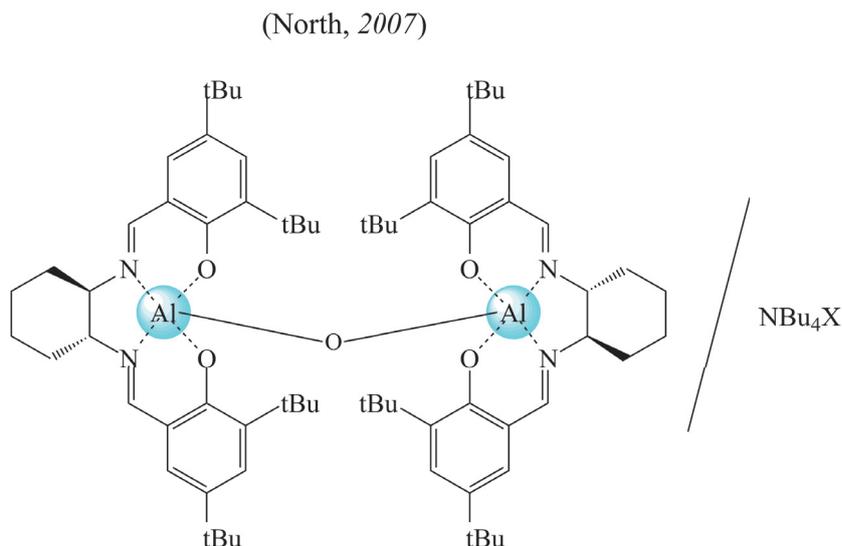


FIGURE 1.10 – Système catalytique proposé par M. North. [29]

TABLEAU 1.2 – Influence de l'halogénure sur l'activité catalytique du système. Conditions : oxyde de styrène (2 mmol), co-catalyseur présenté figure 1.10 (2,5 mol%),  $\text{NBu}_4\text{X}$  (2,5 mol%),  $P(\text{CO}_2) = 1$  bar, 25 °C, 3 h.

Catalyseur	Conversion (%)	rendement (%)
$\text{Bu}_4\text{NBr}$	62	57
$\text{Bu}_4\text{NI}$	35	25
$\text{Bu}_4\text{NCl}$	20	15
$\text{Bu}_4\text{NF}$	trace	0

Ici, un autre paramètre à prendre en compte est l'interaction avec le co-catalyseur car les explications sur la solvation ne peuvent pas, à elles seules, expliquer cet ordre de réactivité. Alors que ces réactions ont été réalisées sans solvant, avec un ordre de réactivité  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$  attendu, le bromure est le plus réactif ce qui indique que l'interaction avec le complexe métallique est importante afin de comprendre ces différences de réactivité.

Cet ordre de réactivité a également été observé dans le cas d'autres systèmes catalytiques à base d'halogénure de tétrabutylammonium supportés sur silice. [30]

D'autres ordres de réactivité ont également été reportés. Par exemple, pour des systèmes dérivés du chitosane et d'ammonium quaternaire, Zhao et coll. reportent que l'iodure est plus réactif que le bromure qui est plus réactif que le chlorure. [31] Park et coll. ont remarqué que dans leurs conditions (100 °C, 9 bar, catalyseur (2 mmol), butylglycidyl ether (40 mmol), 6 h), les halogénures de tétrabutylammonium seuls catalysaient la réaction de formation de carbonates cycliques mais leur ordre de réactivité est également différent. L'activité catalytique est plus grande pour le chlorure, un peu moins élevée pour le bromure et enfin assez faible pour l'iodure. [32]

Toutes les variations sont possibles mais il faut bien prendre en compte les conditions expérimentales et les interactions entre catalyseur et co-catalyseur (en cas de systèmes bicomposants) pour expliquer les différentes situations.

#### 1.4.2 Le rôle de la pression

De manière générale, la pression en CO<sub>2</sub> a un effet notable sur la vitesse de réaction. [33–35] Ce paramètre peut donc être optimisé pour augmenter ou plutôt maximiser l'activité catalytique d'un système.

A priori, l'augmentation de la pression en CO<sub>2</sub> va augmenter la concentration de ce réactif dans la phase liquide (et la phase gazeuse) et donc augmenter la vitesse de réaction, celle-ci se déroulant en phase liquide où se trouve le catalyseur. Seulement, l'augmentation de la pression a deux autres effets qui contrent le premier : la diminution de la concentration en époxyde dans la phase liquide, celui-ci se retrouvant plutôt en phase gazeuse, et la dilution du milieu liquide par l'augmentation de la quantité de CO<sub>2</sub>. Ainsi, à faible pression, la concentration en CO<sub>2</sub> est le facteur limitant tandis qu'à haute pression la concentration en époxyde est le facteur limitant. C'est pourquoi, on observera souvent des courbes "en cloche" lorsque l'on trace le rendement en fonction de la pression.

Par exemple, sur la figure 1.11, on retrouve la forme en cloche avec un maximum d'activité à 50 bar que l'on parte de l'oxyde de propylène ou de l'épichlorohydrine. [36]

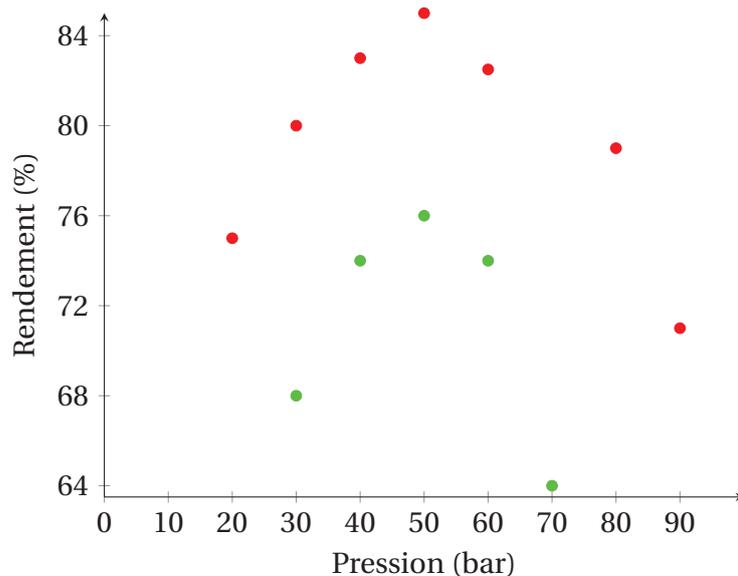


FIGURE 1.11 – Influence de la pression sur le rendement en carbonate cyclique. vert = carbonate de propylène, rouge = carbonate de chloropropylène. Conditions : Epoxyde (17,4 mmol), polyaniline (0,2 g), 115°C, 4 h pour l'oxyde de propylène, 2 h pour l'épichlorohydrine.

En conclusion, aux basses pressions, l'étape cinétiquement déterminante devrait être l'insertion du  $\text{CO}_2$ . En augmentant la pression la vitesse de réaction devrait donc augmenter. Par contre, à des pressions trop élevées la concentration en époxyde diminue et la polarité du milieu réactionnel diminue (car il s'enrichit en  $\text{CO}_2$ ), l'étape cinétiquement déterminante, dans ce cas, sera l'ouverture de l'époxyde. En effet, si la polarité du solvant diminue, l'alcoolate formé lors de l'ouverture de l'époxyde sera plus haut en énergie et donc la barrière d'activation sera plus grande. Il y aura donc un optimum de pression à rechercher si l'on souhaite améliorer efficacement l'activité catalytique d'un système donné.

### 1.4.3 Le rôle de la température

Rappelons tout d'abord que le carbonate cyclique est le produit thermodynamique et que le polycarbonate est le produit cinétique. Ainsi, lorsque l'on augmente la température, on favorisera la formation du carbonate cyclique. Sur la figure 1.12 est présenté le diagramme énergétique de formation des carbonates cycliques et polycarbonates en respectant la notion de produit cinétique/produit thermodynamique.

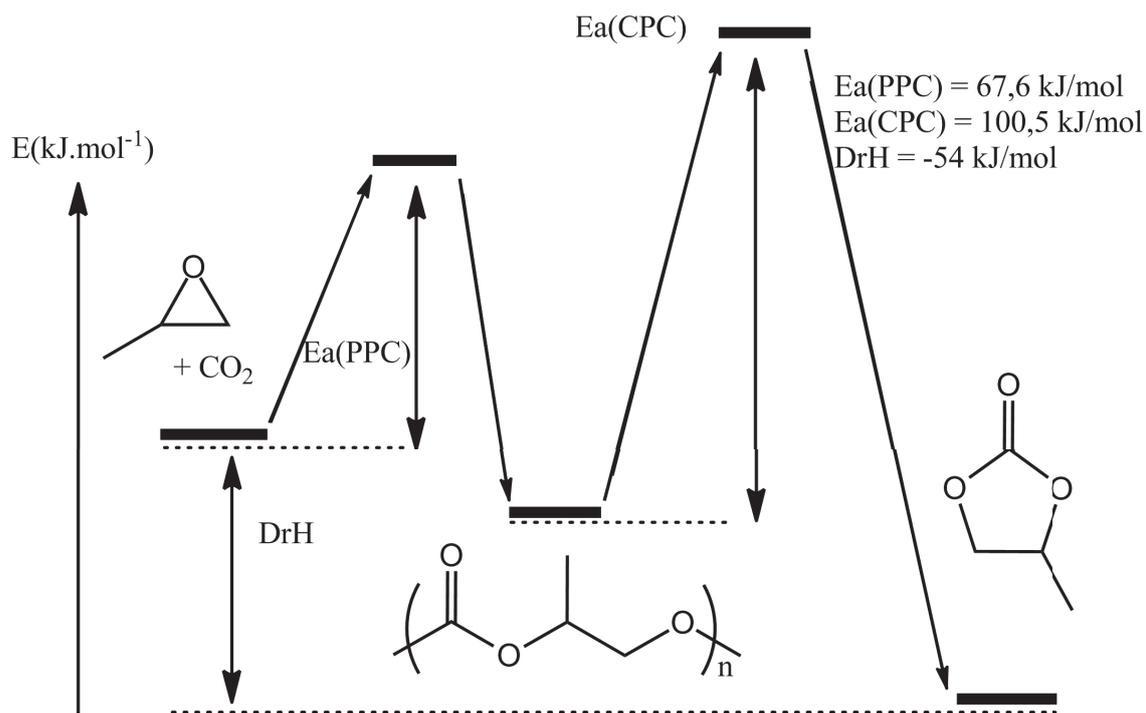


FIGURE 1.12 – Diagramme d'énergie de formation des carbonates cycliques et polycarbonates. DrH : Enthalpie de réaction de formation du carbonate cyclique. PPC = carbonate de polypropylène; CPC = carbonate de propylène.

Darensbourg et son équipe ont étudié l'influence de la température sur la réaction de couplage de l'oxyde de propylène et de l'époxycyclohexane avec le dioxyde de carbone (tableau 1.3). [37]

#### 1.4. ÉTUDES DES CONDITIONS DE FORMATION D'UN CARBONATE CYCLIQUE

TABLEAU 1.3 – Vitesse initiale de réaction de formation de polycarbonates et de carbonates cycliques en absorption par seconde (IR) : Conditions : 700 psi de CO<sub>2</sub>, 30 mL d'époxyde, 50 mg de complexe (salen)CrCl. PO : oxyde de propylène; CHO : oxyde de cyclohexène.

Temperature (K)	Epoxyde	Vitesse de formation du polymère (abs.s <sup>-1</sup> * 10 <sup>6</sup> )	Vitesse de formation du carbonate cyclique (abs.s <sup>-1</sup> * 10 <sup>6</sup> )
303	PO	3.893	-
323	PO	20.72	-
338	PO	64.36	3.213
353	PO	172.3	15.51
373	PO	-	92.74
338	CHO	0.4614	0.023
348	CHO	0.7256	0.11
358	CHO	1.171	0.3218

Lorsque la température augmente on favorise effectivement la formation du carbonate cyclique dans le cas de l'oxyde de propylène. La sélectivité à 373 K est de 100% pour le carbonate cyclique alors qu'à 303 K, la sélectivité est de 100% pour le polycarbonate.

Dans le cas de l'époxyde cyclohexane, la vitesse de formation et la sélectivité pour le produit cyclique augmente également avec la température mais les différences de barrières énergétiques mises en jeu sont plus importantes et donc dans cette gamme de température, le contrôle thermodynamique n'est pas atteint. La sélectivité n'est donc pas exclusive pour le polycarbonate ou le carbonate cyclique.

La température a également un effet sur la solubilité du CO<sub>2</sub> dans le milieu. En effet, lorsque la température augmente la solubilité d'un gaz va diminuer. Il faut donc travailler dans une gamme de température appropriée afin que la solubilité du CO<sub>2</sub> dans le milieu réactionnel ne soit pas un facteur limitant.

Le rôle de la température est donc primordial pour comprendre la sélectivité et la vitesse de la réaction.

#### 1.4.4 Le rôle de la chaîne latérale de l'époxyde

Les époxydes sont une classe de molécules très intéressantes pour la valorisation chimique de CO<sub>2</sub> car ce sont des réactifs haut en énergie grâce au cycle à trois très tendu.

Nous nous intéresserons tout particulièrement aux époxydes dits "terminaux", c'est-à-dire monosubstitués. Il est particulièrement difficile d'expliquer les différences de réactivité entre les époxydes présents sur la figure 1.13.

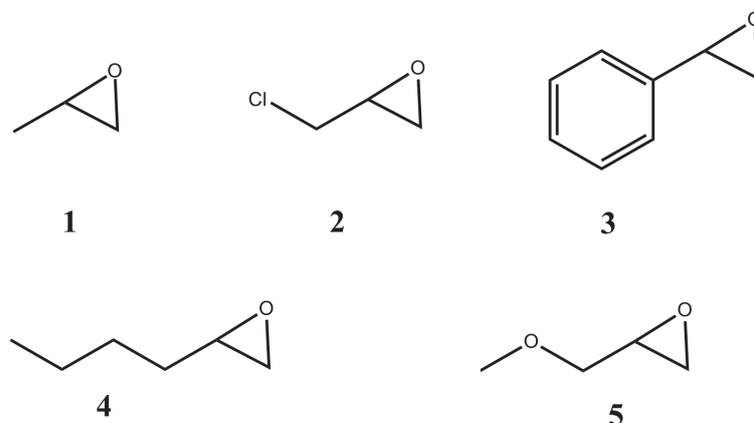
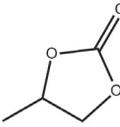
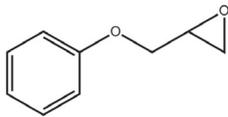
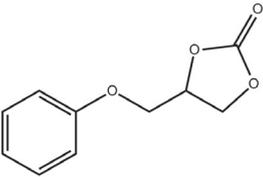
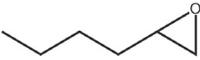
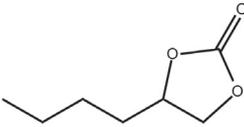
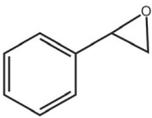
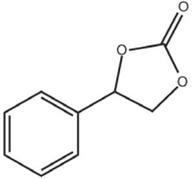
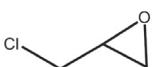
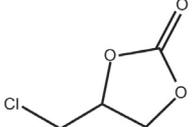


FIGURE 1.13 – Exemple d'époxydes terminaux : 1 oxyde de propène; 2 épichlorohydrine; 3 oxyde de styrène; 4 oxyde d'héxène; 5 glycidylméthyl éther.

Song et coll [38] ont par exemple montré qu'avec un système catalytique de type KI/lecithine (la lecithine est une molécule formée à partir d'une choline, d'un phosphate, d'un glycérol et de deux acides gras), l'épichlorohydrine avait une activité relativement faible par comparaison avec l'oxyde de styrène lui-même moins réactif que l'oxyde de propylène (tableau 1.4). En effet, avec ce système catalytique et dans les conditions suivantes (100 °C, 20 bar de CO<sub>2</sub>, 0,25 mmol de KI, 0,25 mmol de lecithine, 20 mmol d'époxyde), le carbonate de propylène est obtenu avec un rendement de 98 % en 4 h alors que pour l'oxyde de styrène et l'épichlorohydrine un temps plus long est nécessaire (6 h et 12 h respectivement) pour atteindre une conversion totale.

#### 1.4. ÉTUDES DES CONDITIONS DE FORMATION D'UN CARBONATE CYCLIQUE

TABLEAU 1.4 – Réactivité de différents époxydes avec le système catalytique KI/lecithine. Conditions : 20 mmol d'époxyde, 0,25 mmol lecithine, 0,25 mmol de KI, 20 bar de CO<sub>2</sub>, 100 °C.

Entrée	Epoxyde	Carbonate cyclique	Temps(h)	Rendement (%)
1			4	98
2			4	97
3			6	99
4			6	94
5			12	96

Song et coll. suggèrent que cette différence de réactivité s'explique par la diminution de la densité électronique sur l'atome d'oxygène due à la présence de groupements électroattracteurs tels CH<sub>2</sub>Cl et phényle.

Néanmoins, on trouve d'autres ordres de réactivité. Par exemple, North et coll. [39], avec un système catalytique composé d'un complexe bimétallique d'aluminium portant des ligands de type salen et de bromure de tétrabutylammonium ont montré que l'oxyde de styrène et l'épichlorohydrine avaient la même réactivité. Avec ce système catalytique, l'oxyde de propène reste le plus réactif.

Kleij et coll. ont conçu un catalyseur à base de polyphénol et d'iodure de tétrabutylammonium. [40] L'étude de variation de substrats a montré que l'épichlorohydrine était plus réactive que l'oxyde de styrène avec des rendements respectifs de 94% et 53%.

Les variations de réactivité des époxydes dépendent donc des conditions réactionnelles et des catalyseurs mis en jeu, néanmoins les explications avancées pour rendre compte des différentes tendances ne sont pas toujours concordantes. Kawanami et coll.

[41] expliquent que la différence de réactivité entre l'oxyde de styrène et l'oxyde de propylène peut être due à la faible réactivité du carbone  $\beta$  de l'oxyde de styrène. En revanche, Yang et coll. [42] reportent que la réactivité des époxydes possédant un groupement attracteur (le phényle par exemple) est plus élevée.

#### 1.4.5 Le rôle du co-catalyseur

Il existe différents types de co-catalyseurs, les acides de Lewis et les acides de Brønsted. Ils ne sont pas nécessaires car le catalyseur est efficace seul même si l'efficacité est plutôt faible. Cependant, le co-catalyseur est utile dans le sens où il permet d'avoir des systèmes catalytiques plus performants. En effet, des TOF allant jusqu'à  $40000 \text{ h}^{-1}$  ont pu être obtenus avec des systèmes catalytiques associant un halogénure d'ammonium quaternaire avec des complexes de métaux de transition.

Nous allons détailler, dans la suite, différents systèmes catalytiques montrant des résultats remarquables.

## 1.5 Les différents systèmes montrant de bons résultats

La production de carbonates cycliques étant très importante industriellement, de nombreux systèmes catalytiques ont vu le jour.

On distingue deux grandes familles de systèmes catalytiques : les catalyseurs purement organiques (organo-catalyseurs) et ceux basés sur l'utilisation de métaux. On peut notamment citer les sels d'onium, les liquides ioniques, les azaphosphatranes, les oxydes métalliques et les complexes métalliques couplés à des nucléophiles.

### 1.5.1 Système catalytique à base de liquides ioniques

Les liquides ioniques sont par définition des sels sous forme liquide. Le plus souvent on considère qu'un sel est un liquide ionique si sa température d'ébullition est inférieure à 100 °C. L'intérêt de ces espèces pour la formation de carbonates vient du fait que ce sont de très bons solvants pour le CO<sub>2</sub>. [43]

Les liquides ioniques, ou les mélanges de sels de métaux et de liquides ioniques, montrent une certaine activité pour la formation de carbonates cycliques.

Par exemple, Peng et Deng [44] ont montré que les liquides ioniques basés sur des sels de 1-*n*-butyl-3-méthylimidazolium permettent la cycloaddition du CO<sub>2</sub> avec l'oxyde de propylène, à 110 °C et sous une pression de CO<sub>2</sub> de 25 bar. Après 6 heures de réaction et avec seulement 2,5 mol% de 1-*n*-butyl-3-méthylimidazolium de tétrafluoroborate une conversion et une sélectivité de 100% sont obtenues. Ils montrent également l'intérêt des liquides ioniques dans le recyclage de cet organocatalyseur. En effet, grâce à leur faible volatilité, ils sont facilement isolables du milieu réactionnel. Dans cette étude, cinq cycles de recyclage ont pu être réalisés sans perte significative d'activité. Notons aussi que l'intérêt des liquides ioniques vient aussi de leur grande stabilité thermique et chimique.

Kim et coll. [45] ont étudié l'influence de l'addition d'un acide de Lewis sur le système de Peng et Deng afin d'améliorer le TOF de ce dernier. Ils ont ainsi additionné des halogénures de zinc tels que ZnBr<sub>2</sub>. Dans le tableau 1.5, nous pouvons voir que ZnBr<sub>2</sub> lorsqu'il est utilisé seul, est inactif et que les liquides ioniques à base de bromure et de chlorure présentent de faibles TON (respectivement 78 et 10 pour l'oxyde d'éthylène (EO)). Cependant, en présence de ZnBr<sub>2</sub>, des TOF allant jusqu'à 3545 ont pu être obtenus. Par exemple, dans le cas de l'oxyde d'éthylène, l'activité a été multipliée par 45 et 211 pour respectivement le bromure de 1-*n*-butyl-3-méthylimidazolium et le chlorure de 1-*n*-butyl-

3-méthylimidazolium avec l'ajout de seulement 0,02 mol% de ZnBr<sub>2</sub>.

TABLEAU 1.5 – Activités catalytiques de systèmes basés sur le chlorure ou bromure de 1-*n*-butyl-3-méthylimidazolium avec ajout de ZnBr<sub>2</sub> pour la réaction de couplage du CO<sub>2</sub> avec un époxyde. Conditions : ratio molaire EO/Zn = 5000 et PO/Zn = 2000, 100 °C, 35 bar de CO<sub>2</sub>, 1 h, 0,02 mol% de ZnBr<sub>2</sub> pour l'oxyde d'éthylène (EO), 0,05 mol% de ZnBr<sub>2</sub> pour l'oxyde de propylène (PO). TOF : moles de carbonates / (mole de catalyseur \* le temps)

Entrée	Catalyseur	TOF (h <sup>-1</sup> ) EO	TOF (h <sup>-1</sup> ) PO
1	(1-Butyl-3-méthylimidazolium)Cl	10	5
2	(1-Butyl-3-méthylimidazolium)Br	78	37
3	ZnBr <sub>2</sub>	0	0
4	(1-Butyl-3-méthylimidazolium)Cl + ZnBr <sub>2</sub>	2112	1295
5	(1-Butyl-3-méthylimidazolium)Br + ZnBr <sub>2</sub>	3545	1679

D'autres études ont également cherché à combiner des sels de zinc avec des liquides ioniques. [46–48] Cela a permis d'améliorer la performance des systèmes catalytiques et leur mise en oeuvre dans des conditions plus douces. En effet, on trouve maintenant des systèmes basés sur les liquides ioniques qui peuvent former le carbonate de styrène par couplage du CO<sub>2</sub> avec l'oxyde de styrène avec des rendements de 93 % à 30 °C, une pression de 10 bar et en 5 heures. C'est le cas du système présenté figure 1.14 avec une charge catalytique de 5 mol%.

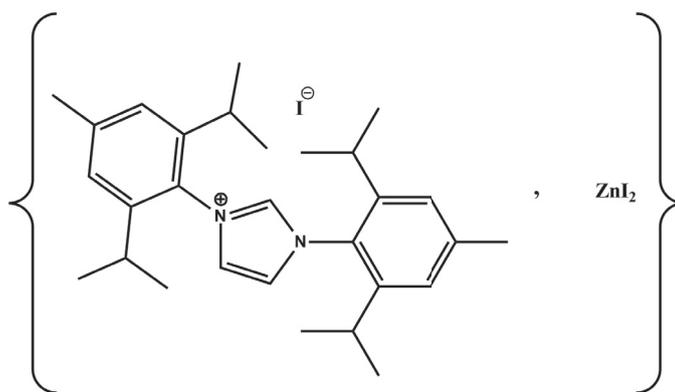


FIGURE 1.14 – Exemple de système basé sur les liquides ioniques.

Afin de développer des systèmes plus verts, Xiao et coll. [49] ont immobilisé un liquide ionique sur une surface de silice. Le précurseur de liquide ionique, le 1-(triéthoxysilylpropyl)-3-*n*-butylimidazolium, a d'abord été synthétisé puis immobilisé sur une silice préparée

au préalable par une technique sol-gel. Les résultats catalytiques montrent que, malgré l'hétérogénéisation (souvent synonyme de perte d'activité et de sélectivité) du liquide ionique, l'activité reste élevée avec des TOF de l'ordre de 2700 en présence de  $\text{ZnCl}_2$  ou  $\text{ZnBr}_2$ .

### 1.5.2 Système catalytique utilisant les sels d'onium

Un composé onium, ou ion onium est un cation obtenu par protonation d'un élément du groupe des pnictogènes (par exemple  $\text{NH}_4^+$ ), des chalcogènes (par exemple  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) et des halogènes (par exemple  $\text{H}_2\text{F}^+$ ). Le terme onium désigne aussi un composé tel que défini ci-dessus mais en substituant l'atome d'hydrogène par des radicaux organiques ou halogènes. Enfin, un sel d'onium est l'association d'un onium avec un anion. Nous nous intéresserons ici aux sels d'ammonium quaternaire et aux sels de phosphonium quaternaire le plus souvent associés à un anion halogénure. [50]

Calo et coll. ont reporté en 2002 [51] que le bromure de tétrabutylammonium (TBAB) pouvait être utilisé comme catalyseur pour le couplage du  $\text{CO}_2$  avec l'oxyde de styrène. Ils ont aussi observé que le mélange de TBAB et d'iodure de tétrabutylammonium (TBAI) montrait de meilleurs résultats que le TBAB seul. En effet, dans des conditions de sels fondus avec un ratio de 1 : 1 en masse de TBAI : TBABr, un rendement de 90 % en carbonate de glycidyl méthacrylate est obtenu en une heure seulement plutôt qu'en 4 heures en l'absence de TBAI. Cela s'explique si l'on considère le mécanisme présenté figure 1.15. En effet, l'iodure ayant un meilleur pouvoir nucléophile que le bromure dans des conditions sans solvant, de meilleurs rendements sont obtenus.

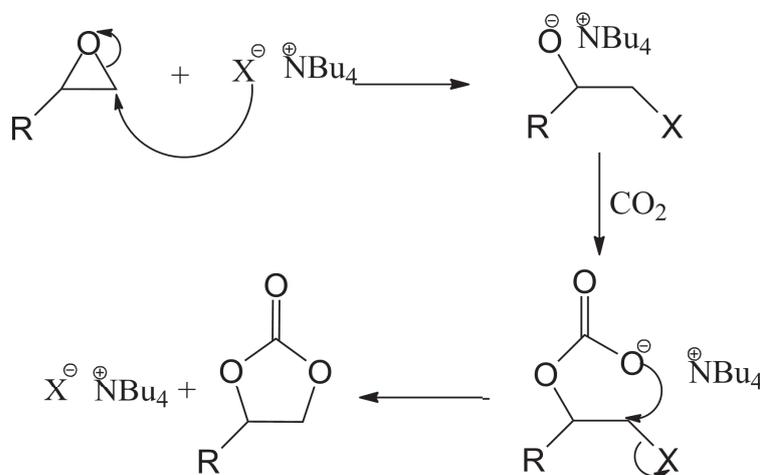


FIGURE 1.15 – Proposition de mécanisme de formation de carbonate cyclique par Calo et coll.. [51]

## 1.5. LES DIFFÉRENTS SYSTÈMES MONTRANT DE BONS RÉSULTATS

Shim et coll. ont reporté l'activité de différents sels d'ammonium et de phosphonium quaternaire pour la réaction de couplage du CO<sub>2</sub> avec l'oxyde de styrène (tableau 1.6).

TABLEAU 1.6 – Activité catalytique de sels d'onium. Conditions : oxyde de styrène (2,2 mmol), catalyseur (2 mol%), P(CO<sub>2</sub>) = 560 psi. <sup>a</sup> P(CO<sub>2</sub>) = 2030 psi.

Entrée	Catalyseur	Température (°C)	Temps (h)	Rendement
1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NBr	120	2	trace
2	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NBr	120	2	trace
3	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NCl	120	2	60
4	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NI	120	2	56
5	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NBr	120	2	81
6	(CH <sub>3</sub> )PPh <sub>3</sub> Br	120	4	99
6 <sup>a</sup>	(CH <sub>3</sub> )PPh <sub>3</sub> Br	120	2	97
7	(CH <sub>3</sub> )PPh <sub>3</sub> I	120	4	85
8 <sup>a</sup>	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )PPh <sub>3</sub> Br	120	4	92
9 <sup>a</sup>	[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ] <sub>4</sub> PBr	120	2	70

La réaction est réalisée avec 2 mol% de sel d'onium sous 40 bar de CO<sub>2</sub>, à 120 °C. L'activité du sel d'ammonium dépend grandement de la nature de la chaîne alkyle. Le bromure de tétrabutylammonium est le plus actif alors que les ammoniums avec des chaînes plus courtes sont moins efficaces. On peut noter aussi que l'ordre d'activité des halogénures (à chaîne alkyle constante) est Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > I<sup>-</sup>.

L'activité des sels de phosphonium est également impactée par la structure du phosphonium. Par exemple, l'entrée 6 et 9 (tableau 1.6), montre une différence notable de rendement (de l'ordre de 20 %), dans les mêmes conditions, juste en changeant la structure du phosphonium. En effet, si l'emcombement de l'ammonium ou du phosphonium augmente l'interaction entre la paire d'ion s'affaiblit et ainsi l'halogénure devient plus nucléophile, ce qui facilite la réaction.

Afin de faciliter le recyclage des catalyseurs de type sels d'onium, certains groupes se sont tournés vers l'hétérogénéisation de ces sels sur des surface de silice. [52] Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le chlorure de triéthylammonium immobilisé (espèce a sur la figure 1.16. En effet, 35 % de conversion sont obtenus avec une selectivité de 91 % pour le carbonate d'allylglycidyl à 110 °C, sous 7,6 bar de CO<sub>2</sub>, sans solvant, en 6 heures. L'es-

pièce b représentée sur la figure 1.16, est moins réactive avec un rendement de 9 % dans les mêmes conditions réactionnelles.

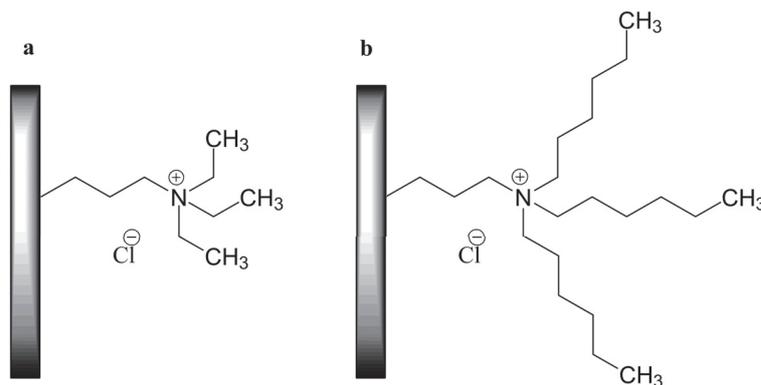


FIGURE 1.16 – Schéma de l'immobilisation de sels d'onium sur surface de silice.

Ces systèmes basés sur les sels d'ammonium ont également été immobilisés sur des billes de polystyrène. Les matériaux obtenus présentent en général une certaine activité pour la formation de carbonate cyclique mais qui reste modérée. Les conditions des tests catalytiques sont les suivantes : 25 mmol d'époxyde, 15 mL de toluène, 2 mol% de catalyseur, 1 bar de CO<sub>2</sub>, 90 °C, 72 h. [53, 54] Les auteurs ont reporté que l'encombrement des chaînes alkyles du cation onium était un des facteurs principaux pour expliquer les différences de réactivité. Les meilleurs ammonium et phosphonium sont (PS)-CH<sub>2</sub>-P<sup>+</sup>Bu<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup> et (PS)-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>Bu<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup>. [53, 54]

Par ailleurs, les auteurs ont mis en évidence que la longueur du lien avec le sel d'onium avait un rôle sur l'activité. En augmentant la longueur de la chaîne alkyle liant l'onium à la bille de polystyrène, l'activité catalytique devenait meilleure.

L'intérêt majeur des halogénures d'ammonium et de phosphonium est qu'ils sont très faciles à produire et peu chers. Cependant, même si des rendements quantitatifs peuvent être obtenus, les pressions utilisées sont relativement hautes (de 40 à 160 bar). Leur réactivité intrinsèque reste assez modeste. Il est néanmoins possible d'activer leur réactivité en rendant l'halogénure plus nucléophile via la dissociation de la paire d'ions.

Même si cela ne se réfère pas aux sels d'onium, Kuran et coll.[55] ont montré que l'éther couronne 18-c-6, capable de complexer l'ion potassium, pouvait servir de co-catalyseur pour la réaction de cycloaddition du CO<sub>2</sub> avec l'oxyde de propène. Des rendement de 90 % sont obtenus avec 0,67 mol% d'iodure de potassium associé à 0,2 mol % de 18-c-6 sous 40 bar de CO<sub>2</sub>, à 120 °C pendant 4 h.

Mirabaud et coll. [56] ont montré que les cavitands (figure 1.17) qui sont des récepteurs

capables de complexer les ions ammonium [57]) pouvaient transformer un sel d'ammonium non réactif en système catalytique performant. En effet, comme on peut le voir sur le suivi cinétique figure 1.18, alors que les halogénures de tétraméthylammonium ne sont pas actifs seuls, l'introduction d'un tétraphosphonatocavitand conduit à de meilleurs rendements voire dans le cas de l'iodure de tétraméthylammonium à un conversion totale de l'oxyde de styrène.

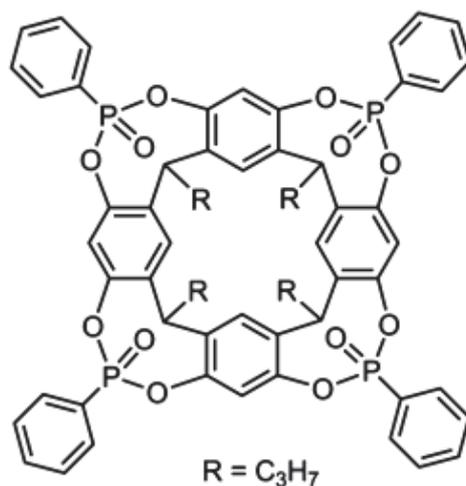


FIGURE 1.17 – Représentation du tétraphosphonatocavitand utilisé par Mirabaud et coll.. [56]

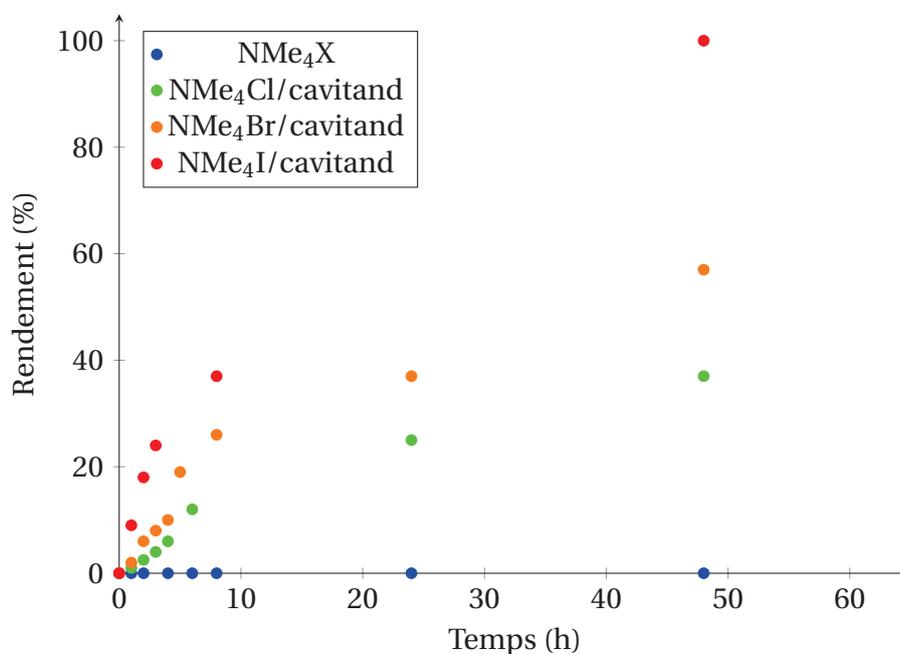


FIGURE 1.18 – Suivi cinétique de différents systèmes à base d'halogénure de tétraméthylammonium. Conditions : oxyde de styrène (5,0 mmol), Me<sub>4</sub>NX (X = Cl, Br ou I; 1 mol%), cavitand (1 mol%), 100 °C, 1 bar de CO<sub>2</sub>. [56]

Même si l'on arrive maintenant à faire réagir les sels d'onium dans des conditions douces avec de bons rendements, les TOF de ces systèmes catalytiques sont relativement bas. C'est pourquoi, la recherche académique vise à améliorer leur réactivité en ajoutant un co-catalyseur métallique.

### 1.5.3 Système catalytique utilisant un co-catalyseur à base de complexe de métaux de transition

Dans l'idée d'avoir des catalyseurs de plus en plus performants et de rendre viable industriellement l'utilisation du CO<sub>2</sub>, il est nécessaire de travailler dans des conditions douces de pression et de température et donc d'augmenter l'efficacité des systèmes existants. Une approche possible est d'associer aux sels d'onium quaternaire un co-catalyseur métallique.

Ces complexes métalliques se comportent comme des acide de Lewis capable d'activer l'époxyde et donc de faciliter son ouverture. Ces sites acides pourraient potentiellement aussi stabiliser les intermédiaires réactionnels et accélérer les différentes étapes du mécanisme.

Le premier système catalytique à base de complexe métallique pour la synthèse de carbonates cycliques (et polycarbonates) à partir d'époxydes et de CO<sub>2</sub> a été découvert par Inoue et coll. [58] En effet, un complexe d'aluminium portant un ligand de type porphyrine (figure 1.19) et couplé au N-méthylimidazole (catalyseur) est capable de réaliser le couplage de l'oxyde de propylène avec le CO<sub>2</sub> dans le dichlorométhane. Ce premier système atteint ses limites rapidement à cause des faibles rendements (maximum 40 %) et faibles TOF obtenus (0,03 h<sup>-1</sup>). Il est à noter cependant que ces résultats sont obtenus à température ambiante et à pression atmosphérique de CO<sub>2</sub>.

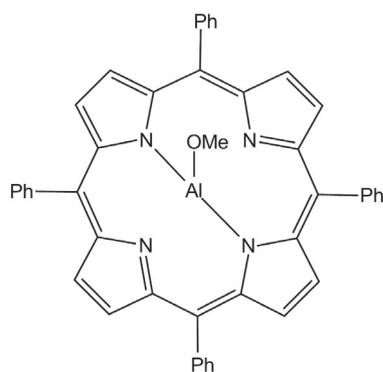
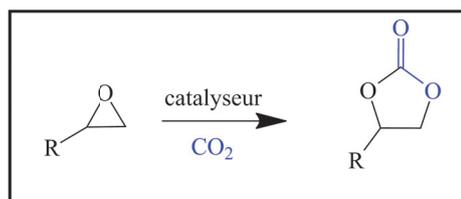
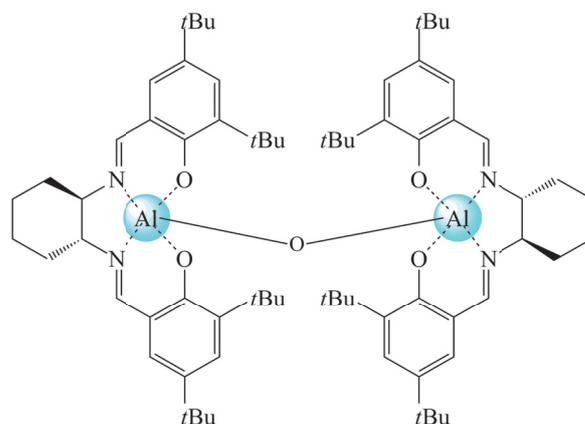


FIGURE 1.19 – Premier complexe métallique montrant une activité pour la formation de carbonate cyclique.

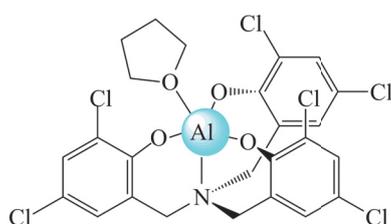
De très nombreux co-catalyseurs ont ensuite été découverts pour cette réaction en particulier ceux à base de Zn, Cr, Cu, Al... généralement les ligands sont de type salen, salphen, porphyrine. [59]. Nous nous focaliserons sur les catalyseurs les plus récents montrant une activité catalytique élevée pour la formation de carbonates cycliques.



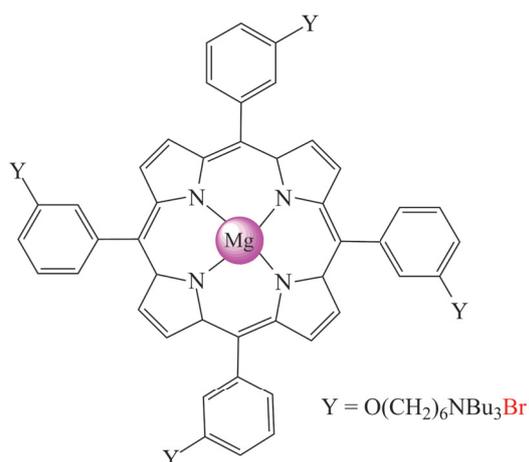
2 (North, 2007)



1 (Kleij, 2014)



3 (Ema, 2012)



4 (Yao, 2014)

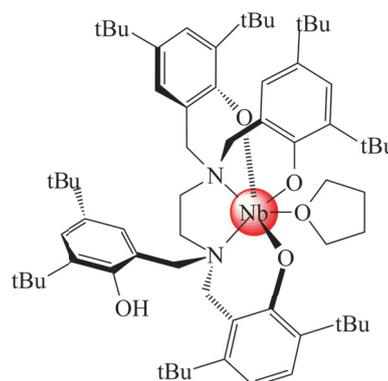


FIGURE 1.20 – Structures de complexes métalliques montrant des activités catalytiques élevées pour la formation de carbonates cycliques.

Sur la figure 1.20 sont représentés plusieurs exemples de co-catalyseurs avec des TOF allant de  $2500 \text{ h}^{-1}$  à  $36000 \text{ h}^{-1}$  dont nous allons discuter.

Le complexe 4, découvert par Yao et al. [60], associé à l'iodure de tétrabutylammonium (TBAI), permet d'atteindre des TOF de l'ordre de  $4000 \text{ h}^{-1}$  dans des conditions de charges catalytiques faibles (0,01 mol% de 4, 0,04 mol% de TBAI) et des conditions de température et de pression modérées ( $T = 85^\circ\text{C}$ ,  $P(\text{CO}_2) = 7 \text{ bar}$ ). L'utilisation de ligand de type aminophénol est considérée comme un grand avancement dans le domaine du couplage du  $\text{CO}_2$ . En effet, la géométrie autour du métal est différente de celle des ligands usuels de type salen permettant une grande capacité à activer des substrats stériquement

encombrés. [61, 62]

La contribution de Kleij et coll. avec le complexe **1** montre encore l'efficacité de ce type de ligand. Le co-catalyseur à base d'aluminium (non toxique) et d'un ligand nommé tris(méthylphenolate)amine permet d'atteindre des TOF allant jusqu'à  $36000 \text{ h}^{-1}$  avec une charge en co-catalyseur de 0,0005 mol%, une charge en catalyseur, le bromure de bis(triphénylphosphine)iminium (PPN-Br), de 0,05 mol% à  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  sous 10 bar de  $\text{CO}_2$ . Ce TOF rapporté à la quantité de complexe métallique est jusqu'à présent le plus haut reporté dans la littérature. [63, 64]

Le complexe **2** reporté par North et coll. est un complexe dinucléaire d'aluminium avec des ligands de type salen capable de réaliser le couplage entre le  $\text{CO}_2$  et des époxydes en utilisant le TBAB comme catalyseur. Le point remarquable de ce système catalytique est qu'il est actif à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  et à pression atmosphérique de  $\text{CO}_2$ . En effet, avec une charge catalytique de 2,5 mol% de **2** et 2,5 mol% de TBAB, l'oxyde de styrène est couplé avec le  $\text{CO}_2$  avec une conversion de 62% en 3 h seulement. Même avec une charge catalytique de 1 mol%, l'oxyde de styrène est converti à 86 % en 24 h. De plus, ce complexe peut être réutilisé jusqu'à 60 fois sans perte d'activité, avec des ajouts périodiques de TBAB.

North et coll. [24] ont également voulu s'affranchir de l'ajout d'un catalyseur en greffant des bras porteurs de bromure d'ammonium directement sur le ligand salen. Ce système catalytique monocomposant montre également une bonne activité catalytique à température ambiante et sous pression atmosphérique de  $\text{CO}_2$  avec une conversion de l'oxyde de styrène atteignant 100 % en 24 h.

Afin de faciliter son recyclage et de pouvoir réaliser la réaction de couplage en réacteur ouvert, ce catalyseur monocomposant a été greffé sur différents supports (figure 1.21). [65]

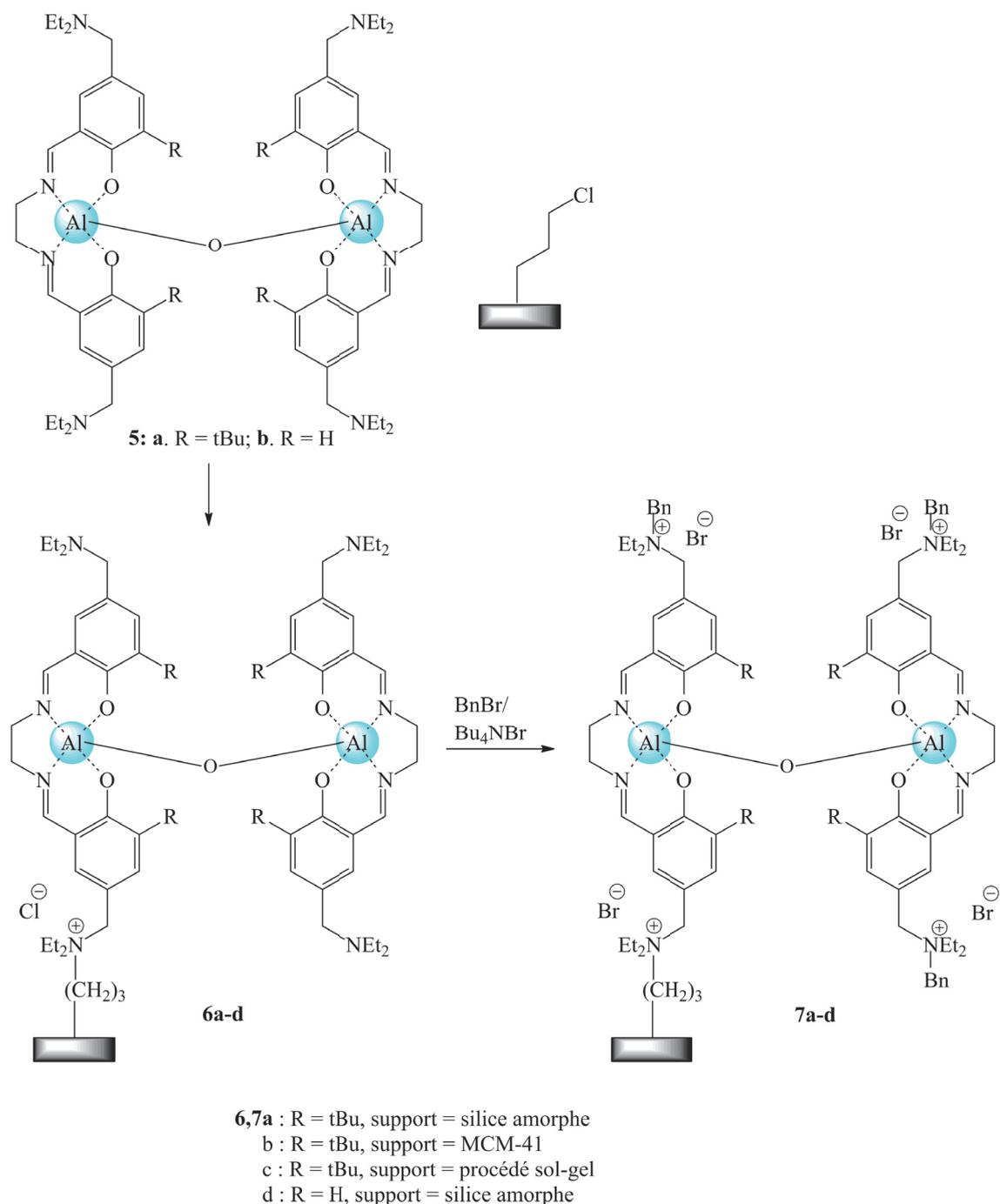


FIGURE 1.21 – Immobilisation sur différents supports d'un catalyseur monocomposant.

L'activité catalytique de ces systèmes a été évaluée à température ambiante pendant 20 h avec l'oxyde de styrène comme substrat sous 1 bar de CO<sub>2</sub>. Les conversions obtenues sont de l'ordre de 60 %. La recyclabilité des catalyseurs supportés a été étudiée avec l'oxyde de propylène comme substrat. Il a été notamment mis en évidence que ces catalyseurs immobilisés avaient besoin d'être réactivés car l'ammonium se déquaternise après plusieurs expériences ce qui entraîne une perte du nucléophile et donc l'absence de réaction.

Enfin, les complexes de type porphyrine, sont une autre classe de co-catalyseurs montrant une excellente activité pour la réaction de couplage entre époxyde et CO<sub>2</sub>. En particulier, Ema et coll. ont montré que le catalyseur monocomposant **3** (figure 1.20) présentait des TON parmi les plus hauts en catalyse homogène, 138000 en 24 h avec des charges catalytiques faibles (0,0005 mol%) à 120 °C, sous 17 bar de CO<sub>2</sub>. [66–68]

Il est à noter que pour tous ces systèmes catalytiques, l'interaction entre le nucléophile et le complexe métallique est peu souvent étudiée.

Il est très difficile de comparer les différents systèmes catalytiques en terme de performance et d'efficacité car les conditions expérimentales sont souvent différentes d'une étude à l'autre. Kleij et coll. ont cependant récemment réalisé une étude comparative sur trois complexes à base d'aluminium dans les mêmes conditions. Cette étude permet de différencier les activités catalytiques et de reporter que chaque catalyseur se comporte différemment selon les conditions réactionnelles. Les études comparatives sont cruciales pour pouvoir choisir le bon catalyseur en terme d'activité et de sélectivité pour une application spécifique. [69]

#### 1.5.4 Oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont des composés formés d'un anion oxyde (nombre d'oxydation -II) et de cation métallique. Le plus souvent, la forme native des métaux est cette forme oxyde. Il en existe de nombreux comme l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de fer... Certains de ces oxydes sont capables de catalyser la réaction de couplage du CO<sub>2</sub> avec un époxyde.

Yano et coll. [70] ont reporté que l'oxyde de magnésium était un catalyseur efficace dans des conditions douces. En effet, l'oxyde de magnésium possède des sites acide de Lewis et base de Lewis permettant simultanément d'activer l'époxyde et le CO<sub>2</sub>.

TABLEAU 1.7 – Activité de l'oxyde de magnésium pour le couplage du CO<sub>2</sub> avec l'oxyde de styrène. Conditions : 10 mmol d'époxyde, 0,4 g de MgO, 19,6 bar de CO<sub>2</sub>, DMF (3 mL), 135 °C, 12 h. <sup>a</sup> MgO non calciné.

Entrée	Température de calcination °C	Rendement (%)
1	<sup>a</sup>	47
2	300	49
3	400	60

Dans le tableau 1.7, le carbonate de styrène est obtenu avec un rendement de 60 % en 12 h à 135 °C sous une pression de 19,6 bar de CO<sub>2</sub>. Les auteurs expliquent ce résultat par le fait que le dioxyde de carbone est adsorbé et activé par les sites basiques et que l'époxyde s'adsorbe sur les sites acides adjacents (figure 1.22). Ensuite, le carboxylate attaque le carbone β de l'époxyde pour donner le carbonate non cyclique qui va enfin se cycliser.

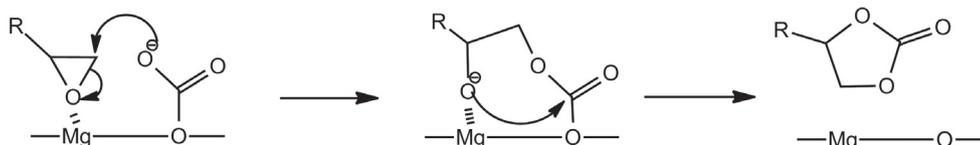


FIGURE 1.22 – Proposition de mécanisme de formation de carbonate cyclique. [70]

Bien que l'oxyde de magnésium catalyse cette réaction, les conditions réactionnelles n'en demeurent pas moins sévères même si les auteurs revendiquent le contraire. De plus, la quantité de catalyseur utilisée est d'environ 40% en masse par rapport à la masse d'époxyde initiale.

D'autres oxydes de métaux ont été testés dans le couplage de l'oxyde de propylène et du CO<sub>2</sub> mais les rendements restent faibles même après 15 h de réaction et en travaillant à des températures et pression élevées (150 °C, 80 bar de CO<sub>2</sub>) (tableau 1.8). [71]

TABLEAU 1.8 – Résultats catalytiques de différents oxydes de métal. Conditions : oxyde de propylène (57 mmol); P(CO<sub>2</sub>) = 80 bar; catalyseur : 1 g; DMF : 4 mL; 150 °C; 15 h.

Entrée	Catalyseur	Rendement (%)
1	MgO	32,1
2	CaO	0,8
3	ZnO	8,7
4	ZrO <sub>2</sub>	10,9
5	CeO <sub>2</sub>	17,5

D'autres équipes se sont intéressées aux oxydes mixtes. [72] Par exemple, l'oxyde mixte à base de magnésium et d'aluminium s'avère être un meilleur catalyseur que l'alumine ou l'oxyde de magnésium. En effet, il permet, sous 5 bar de CO<sub>2</sub> et à 100 °C pendant 24 heures, de convertir l'oxyde de styrène en carbonate correspondant avec un rendement de 90 % alors que dans les mêmes conditions, avec un mélange mécanique de MgO et

d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (avec le même ratio Mg/Al = 5), le carbonate est obtenu avec seulement 38 % de rendement. Les auteurs pensent que cette différence de réactivité est due à un phénomène de coopération entre les différents sites de Lewis présents sur l'oxyde mixte.

Nous restons malgré tout critique vis-à-vis de ces résultats. Bien que ces systèmes présentent une activité pour la réaction de couplage, grâce à la présence simultanée de sites acide et basique de Lewis et soient peu chers, les quantités engagées pour les tests catalytiques sont très élevées (de 30 à 50 % en masse par rapport à l'époxyde). Par ailleurs, ces systèmes catalytiques nécessitent la présence de DMF (dont le rôle n'est pas forcément explicité) et des températures élevées (supérieures à 100 °C) pour atteindre une activité convenable.

## 1.6 La symétrie en catalyse : Présentation, avantages et utilisations

La conception de ligands pour des complexes métalliques est un point central pour contrôler l'activité catalytique et la sélectivité. L'un des principes importants pour moduler et augmenter la sélectivité des catalyseurs est la symétrie. On présentera ici la symétrie  $C_3$  car les catalyseurs utilisés dans la suite de ce travail seront dans ce groupe de symétrie.

### 1.6.1 Présentation de la symétrie $C_3$

Les groupes ayant un axe de rotation d'ordre  $n$  sont les groupes notés  $C_n$ . Ainsi, si une molécule possède un axe de symétrie d'ordre 3 (c'est-à-dire que la rotation de  $120^\circ$  autour de cet axe conduit à une molécule indiscernable de la molécule initiale), elle sera dans le groupe  $C_3$  (figure 1.23).

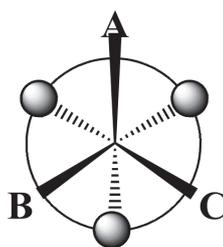


FIGURE 1.23 – Symétrie  $C_3$  en complexe octaédrique.

Si, en plus de l'axe  $C_n$ , il y a un plan de symétrie horizontal perpendiculaire à cet axe, on dit que la molécule a la symétrie  $C_{nh}$ . De même, s'il y a  $n$  plans de symétrie contenant l'axe de rotation  $C_n$ , la molécule a la symétrie  $C_{nv}$ .

Nous verrons dans la suite de cette partie des catalyseurs possédant des axes de symétrie d'ordre 2 et d'ordre 3.

Mais quel est l'intérêt de la symétrie en catalyse?

### 1.6.2 Avantages de la symétrie en catalyse

Nous considérerons la symétrie autour d'un centre métallique. La conséquence de la symétrie est que le site de coordination non occupé par un ligand sera homotopique si les ligands sont eux-mêmes chiraux. Donc, la coordination d'un substrat prochiral ou chiral sera potentiellement sélective.

En effet, Kagan [73] a reporté l'intérêt de la symétrie  $C_2$  dans l'hydrogénation asymétrique grâce à des catalyseurs à base de rhodium et des ligands de types phosphines. D'autres ligands de symétrie  $C_2$  sont généralement utilisés dans des processus catalytiques (figure 1.24).

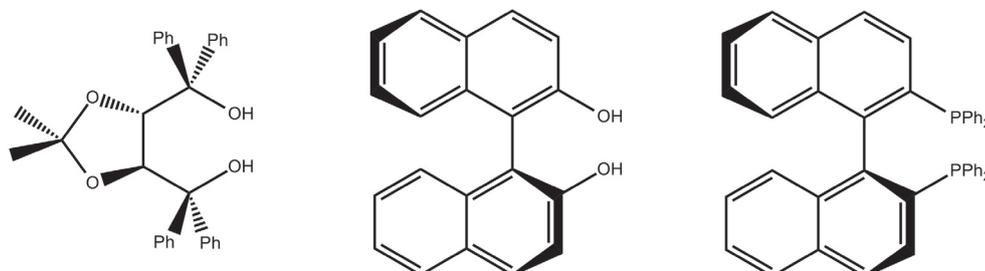


FIGURE 1.24 – Exemple de ligands de symétrie  $C_2$ .

Les catalyseurs de symétrie  $C_2$  étant efficaces, ce n'est pas surprenant que la symétrie  $C_3$  ait fait également l'objet d'études. On peut notamment citer le travail de Bellemin-Laponnaz et Gade [74] qui consiste à comparer en terme d'énantiosélectivité le ligand **9** de symétrie  $C_2$  avec le ligand **8** de symétrie  $C_3$  (figure 1.25 et tableau 1.9) dans la réaction de Mannich catalysée par des complexes de cuivre.

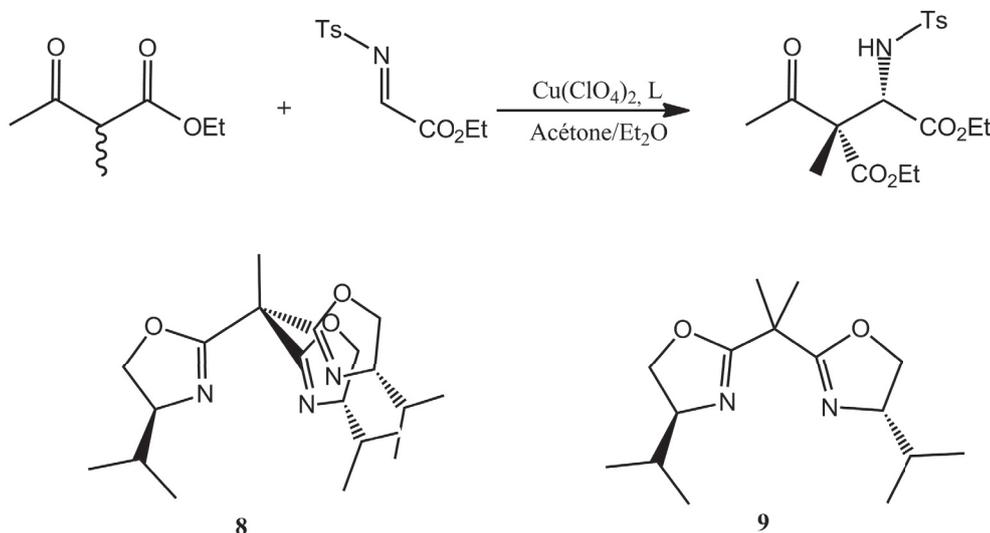


FIGURE 1.25 – Oxazolines de symétrie  $C_2$  et  $C_3$  pour la réaction de Mannich.

TABLEAU 1.9 – Rendements et excès énantiomérique en fonction du ligand de symétrie C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub> et de la charge catalytique pour la réaction de Mannich.

Charge catalytique (mol%)	ligand <b>8</b>		ligand <b>9</b>	
	Rendement (%)	ee (%)	Rendement (%)	ee (%)
10	84	90	84	84
1	75	89	70	84
0.1	59	91	56	80
0.01	36	90	35	66

Le passage en symétrie C<sub>3</sub> permet d'obtenir la même activité catalytique qu'en symétrie C<sub>2</sub> et cela quelque soit la charge catalytique. En revanche, pour de faibles charges catalytiques, l'utilisation du ligand en symétrie C<sub>2</sub> conduit à une chute de l'excès énantiomérique alors qu'avec le ligand de symétrie C<sub>3</sub>, aucune diminution notable n'est observée avec un excès énantiomérique qui se maintient autour de 90 %.

D'autres exemples ont été décrits dans la littérature dans lesquels les catalyseurs de symétrie C<sub>3</sub> présentaient des excès énantiomériques supérieurs à leur homologues de symétrie C<sub>2</sub>. [75]

Jusqu'à présent, beaucoup moins d'attention a été portée à la symétrie C<sub>4</sub> ou d'un ordre supérieur même si on peut tout de même citer l'oxydation d'alcools en α de dérivés d'acide par un catalyseur à base de vanadium. [76]

Soulignons, que l'intérêt fondamental de la symétrie est de pouvoir augmenter la sélectivité (diastéréosélectivité ou énantiosélectivité) d'une réaction.

### 1.6.3 La symétrie C<sub>3</sub> et la valorisation chimique du CO<sub>2</sub>

A notre connaissance, deux types de systèmes catalytiques de symétrie C<sub>3</sub> ont été utilisés pour valoriser le CO<sub>2</sub> par couplage avec un époxyde. Il s'agit, d'une part, des complexes à base d'aluminium (figure 1.20, complexe **1**), et plus récemment de vanadium, basés sur des ligands de types tris(méthylphénolate)amine [63, 77] et, d'autre part, d'un catalyseur monocomposant développé récemment dans notre laboratoire que l'on nomme azaphosphatrane et représenté figure 1.26. [78]

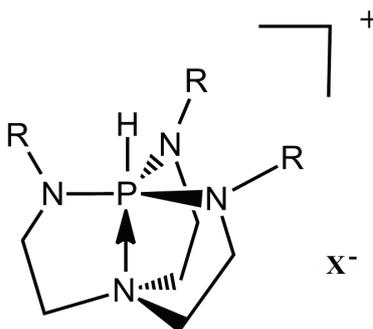


FIGURE 1.26 – Représentation d'un azaphosphatane.

Les azaphosphatanes représentent une alternative particulièrement attrayante aux sels d'ammonium et/ou phosphonium car ils sont capables d'opérer à pression atmosphérique de CO<sub>2</sub> avec des charges catalytiques très faibles allant de 1 mol% à 0,1 mol% et en absence de solvant. Leur grande robustesse due à leur structure tricyclique font que ces catalyseurs sont particulièrement productifs maintenant une activité constante pendant plusieurs jours de réaction avec des TON supérieur à 1000.

Ils sont obtenus par insertion du phosphore dans une unité complexante de type tris(2-aminoéthyl)amine suivie de la protonation de l'atome de phosphore.

Nous nous sommes inspirés de cette unité complexante dans les travaux présentés dans cette thèse.

## 1.7 Objectifs de la thèse

La production de carbonates cycliques est, en effet, un thème très attractif du fait de l'intérêt industriel et de la prise de conscience du monde scientifique à vouloir respecter les principes de la chimie verte. La synthèse de carbonates cycliques à partir d'époxydes et de CO<sub>2</sub> s'inscrit dans cette prise de conscience environnementale. Cependant, même si la communauté scientifique s'est beaucoup intéressée à ce sujet, le développement de catalyseurs toujours plus efficaces est nécessaire et toujours d'actualité.

La littérature est dense, comme on a pu le voir, et les systèmes catalytiques sont de plus en plus performants mais les catalyseurs sont souvent difficiles à synthétiser. Notre objectif serait de concevoir des catalyseurs accessibles facilement et de symétrie C<sub>3</sub> afin de se diriger progressivement vers des versions énantiosélectives de la réaction de couplage du CO<sub>2</sub> avec des époxydes.

Les complexes que nous verrons au cours de cette thèse sont basés, pour une part, sur le ligand tris(2-aminoéthyl)amine (tren), pour une autre part, sur le ligand de type tris[2-pyridylméthyl]amine (TPA).

Dans un premier temps, nous étudierons des systèmes catalytiques bicomposants avec des complexes de zinc basés sur l'unité tren associés à des sels d'ammonium. Nous verrons l'optimisation des conditions expérimentales, les activités limites de ces systèmes et nous explorerons la possibilité de dédoublement cinétique des époxydes avec des unités tren incluses dans des structures cages de type hémicryptophane présentant une chiralité intrinsèque.

Dans un second temps, nous évaluerons l'activité catalytique de systèmes basés sur des complexes de fer, cuivre et zinc ligandés par le TPA associés également avec des sels d'ammonium. Nous tenterons d'expliquer comment ces systèmes fonctionnent grâce à des études analytiques sur les interactions métal-halogénure.

Enfin, nous verrons comment il est possible d'hétérogénéiser les azaphosphatranes sur surface de silice et nous évaluerons les effets de cette immobilisation en faisant varier les propriétés texturales du support et la nature du lien à la surface.

## 1.8 Références

- [1] Mette Mikkelsen, Mikkel Jørgensen, and Frederik C. Krebs. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. *Energy Environ. Sci.*, 3(1) :43, 2010.
- [2] Simon Hardy and Stephen F. Martin. Multicomponent, Mannich-type assembly process for generating novel, biologically-active 2-arylpiperidines and derivatives. *Tetrahedron*, 70(40) :7142, 2014.
- [3] Hironori Arakawa, Michele Aresta, John N. Armor, Mark A. Barteau, Eric J. Beckman, Alexis T. Bell, John E. Bercaw, Carol Creutz, Eckhard Dinjus, David A. Dixon, Kazunari Domen, Daniel L. DuBois, Juergen Eckert, Etsuko Fujita, Dorothy H. Gibson, William A. Goddard, D. Wayne Goodman, Jay Keller, Gregory J. Kubas, Harold H. Kung, James E. Lyons, Leo E. Manzer, Tobin J. Marks, Keiji Morokuma, Kenneth M. Nicholas, Roy Periana, Lawrence Que, Jens Rostrup-Nielson, Wolfgang M. H. Sachtler, Lanny D. Schmidt, Ayusman Sen, Gabor A. Somorjai, Peter C. Stair, B. Ray Stults, and William Tumas. Catalysis Research of Relevance to Carbon Management : Progress, Challenges, and Opportunities. *Chemical Reviews*, 101(4) :953, 2001.
- [4] UNESCO. <http://www.unesco.org/new/fr/natural-sciences/science-technology/basic-sciences/chemistry/green-chemistry-for-life/twelve-principles-of-green-chemistry/>.
- [5] <http://www.solvay.fr/fr/print.html?tcmuri=tcm:178-204266>.
- [6] Robert Perrin and Jean-Pierre Scharff. *Chimie Industrielle*, volume 2.
- [7] Michael R. Kember, Antoine Buchard, and Charlotte K. Williams. Catalysts for CO<sub>2</sub> /epoxide copolymerisation. *Chem. Commun.*, 47(1) :141, 2011.
- [8] Robert Perrin and Jean-Pierre Scharff. *Chimie Industrielle*, volume 1.
- [9] Michele Aresta and Eugenio Quaranta. Role of the macrocyclic polyether in the synthesis of N-alkylcarbamate esters from primary amines, CO<sub>2</sub> and alkyl halides in the presence of crown-ethers. *Tetrahedron*, 48(8) :1515, 1992.

- [10] Masanobu Kurioka, Kazuyuki Nakata, Tetsuro Jintoku, Yuki Taniguchi, Ken Takaki, and Yuzo Fujiwara. Palladium-Catalyzed Acetic Acid Synthesis from Methane and Carbon Monoxide or Dioxide. *Chemistry Letters*, 24(3) :244, 1995.
- [11] Pierre Braunstein, Dominique Matt, and Dominique Nobel. Carbon dioxide activation and catalytic lactone synthesis by telomerization of butadiene and carbon dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 110(10) :3207, 1988.
- [12] William D. McGhee, Dennis P. Riley, Matthew E. Christ, and Kevin M. Christ. Palladium-catalyzed generation of O-allylic urethanes and carbonates from amines/alcohols, carbon dioxide, and allylic chlorides. *Organometallics*, 12(4) :1429, 1993.
- [13] Sylvie Derien, Elisabet Dunach, and Jacques Perichon. From stoichiometry to catalysis : electroreductive coupling of alkynes and carbon dioxide with nickel-bipyridine complexes. Magnesium ions as the key for catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 113(22) :8447, 1991.
- [14] <https://goldbook.iupac.org/>.
- [15] Hiroshi Sugimoto and Shohei Inoue. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 42(22) :5561, 2004.
- [16] Donald J. Darensbourg. Making Plastics from Carbon Dioxide : Salen Metal Complexes as Catalysts for the Production of Polycarbonates from Epoxides and CO<sub>2</sub>. *Chemical Reviews*, 107(6) :2388, 2007.
- [17] Guan-Wen Yang, Guang-Peng Wu, Xuanxuan Chen, Shisheng Xiong, Christopher G. Arges, Shengxiang Ji, Paul F. Nealey, Xiao-Bing Lu, Donald J. Darensbourg, and Zhi-Kang Xu. Directed Self-Assembly of Polystyrene-*b*-poly(propylene carbonate) on Chemical Patterns via Thermal Annealing for Next Generation Lithography. *Nano Letters*, 17(2) :1233, 2017.
- [18] Benjamin Schäffner, Jens Holz, Sergey P. Verevkin, and Armin Börner. Organic Carbonates as Alternative Solvents for Palladium-Catalyzed Substitution Reactions. *ChemSusChem*, 1(3) :249, 2008.

- [19] Manfred T. Reetz and Gunther Lohmer. Propylene carbonate stabilized nanostructured palladium clusters as catalysts in Heck reactions. *Chemical Communications*, (16) :1921, 1996.
- [20] Iwao Omae. Aspects of carbon dioxide utilization. *Catalysis Today*, 115(1-4) :33, 2006.
- [21] Toshiyasu Sakakura and Kazufumi Kohno. The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide. *Chemical Communications*, (11) :1312, 2009.
- [22] Shinsuke Fukuoka, Mamoru Kawamura, Kyosuke Komiya, Masahiro Tojo, Hiroshi Hachiya, Kazumi Hasegawa, Muneaki Aminaka, Hirosige Okamoto, Isaburo Fukawa, and Shigenori Konno. A novel non-phosgene polycarbonate production process using by-product CO<sub>2</sub> as starting material. *Green Chem.*, 5(5) :497, 2003.
- [23] Christopher Federsel, Ralf Jackstell, and Matthias Beller. State-of-the-Art Catalysts for Hydrogenation of Carbon Dioxide. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(36) :6254, 2010.
- [24] Michael North and Riccardo Pasquale. Mechanism of Cyclic Carbonate Synthesis from Epoxides and CO<sub>2</sub>. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(16) :2946, 2009.
- [25] Fabian Jutz, Jan-Dierk Grunwaldt, and Alfons Baiker. Mn(III)(salen)-catalyzed synthesis of cyclic organic carbonates from propylene and styrene oxide in “supercritical” CO<sub>2</sub>. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 279(1) :94, 2008.
- [26] Fabian Jutz, Jan-Dierk Grunwaldt, and Alfons Baiker. In situ XAS study of the Mn(III)(salen)Br catalyzed synthesis of cyclic organic carbonates from epoxides and CO<sub>2</sub>. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 297(2) :63, 2009.
- [27] Huanwang Jing, Smita K. Edulji, Julianne M. Gibbs, Charlotte L. Stern, Hongying Zhou, and SonBinh T. Nguyen. (Salen)Tin Complexes : Syntheses, Characterization, Crystal Structures, and Catalytic Activity in the Formation of Propylene Carbonate from CO<sub>2</sub> and Propylene Oxide. *Inorganic Chemistry*, 43(14) :4315, 2004.
- [28] Jean-Pierre Foulon. Quelques idées sur la basicité et la nucléophilie. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, page 143.

- [29] William Clegg, Ross W. Harrington, Michael North, and Riccardo Pasquale. Cyclic Carbonate Synthesis Catalysed by Bimetallic Aluminium-Salen Complexes. *Chemistry - A European Journal*, 16(23) :6828, 2010.
- [30] Jin-Quan Wang, De-Lin Kong, Jian-Yu Chen, Fei Cai, and Liang-Nian He. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide over silica-supported quaternary ammonium salts under supercritical conditions. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 249(1-2) :143, 2006.
- [31] Yuan Zhao, Jie-Sheng Tian, Xin-Hua Qi, Zhe-Nan Han, Yuan-Yi Zhuang, and Liang-Nian He. Quaternary ammonium salt-functionalized chitosan : An easily recyclable catalyst for efficient synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 271(1-2) :284, 2007.
- [32] Hye-Young Ju, Mamparambath-Dharman Manju, Kyung-Hoon Kim, Sang-Wook Park, and Dae-Won Park. Catalytic performance of quaternary ammonium salts in the reaction of butyl glycidyl ether and carbon dioxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14(2) :157, 2008.
- [33] Nobuhiro Kihara, Nobutaka Hara, and Takeshi Endo. Catalytic activity of various salts in the reaction of 2,3-epoxypropyl phenyl ether and carbon dioxide under atmospheric pressure. *The Journal of Organic Chemistry*, 58(23) :6198, 1993.
- [34] Ya Du, Fei Cai, De-Lin Kong, and Liang-Nian He. Organic solvent-free process for the synthesis of propylene carbonate from supercritical carbon dioxide and propylene oxide catalyzed by insoluble ion exchange resins. *Green Chemistry*, 7(7) :518, 2005.
- [35] Liang-Nian He, Hiroyuki Yasuda, and Toshiyasu Sakakura. New procedure for recycling homogeneous catalyst : propylene carbonate synthesis under supercritical CO<sub>2</sub> conditions. *Green Chemistry*, 5(1) :92, 2003.
- [36] Jinling He, Tianbin Wu, Zhaofu Zhang, Kunlun Ding, Buxing Han, Ye Xie, Tao Jiang, and Zhimin Liu. Cycloaddition of CO<sub>2</sub> to Epoxides Catalyzed by Polyaniline Salts. *Chemistry - A European Journal*, 13(24) :6992, 2007.
- [37] Donald. J. Darensbourg, Jason C. Yarbrough, Cesar Ortiz, and Cindy C. Fang. Comparative Kinetic Studies of the Copolymerization of Cyclohexene Oxide and Propylene Oxide with Carbon Dioxide in the Presence of Chromium Salen Derivatives. In Situ

- FTIR Measurements of Copolymer vs Cyclic Carbonate Production. *Journal of the American Chemical Society*, 125(25) :7586, 2003.
- [38] Jinliang Song, Binbin Zhang, Peng Zhang, Jun Ma, Jinli Liu, Honglei Fan, Tao Jiang, and Buxing Han. Highly efficient synthesis of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> and epoxides catalyzed by KI/lecithin. *Catalysis Today*, 183(1) :130, 2012.
- [39] William Clegg, Ross W. Harrington, Michael North, and Riccardo Pasquale. Cyclic Carbonate Synthesis Catalysed by Bimetallic Aluminium-Salen Complexes. *Chemistry - A European Journal*, 16(23) :6828, 2010.
- [40] Luis Martínez-Rodríguez, Javier Ojalora Garmilla, and Arjan W. Kleij. Cavitand-Based Polyphenols as Highly Reactive Organocatalysts for the Coupling of Carbon Dioxide and Oxiranes. *ChemSusChem*, 9(7) :749, 2016.
- [41] Hajime Kawanami, Akiyoshi Sasaki, Keitaro Matsui, and Yutaka Ikushima. A rapid and effective synthesis of propylene carbonate using a supercritical CO<sub>2</sub>-ionic liquid system. *Chemical Communications*, (7) :896, 2003.
- [42] Zhen-Zhen Yang, Liang-Nian He, Cheng-Xia Miao, and Sébastien Chanfreau. Lewis Basic Ionic Liquids-Catalyzed Conversion of Carbon Dioxide to Cyclic Carbonates. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 352(13) :2233, 2010.
- [43] Mahinder Ramdin, Theo W. de Loos, and Thijs J.H. Vlucht. State-of-the-Art of CO<sub>2</sub> Capture with Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(24) :8149, 2012.
- [44] Jiajian Peng and Youquan Deng. Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic liquids. *New Journal of Chemistry*, 25(4) :639, 2001.
- [45] H Kim. Imidazolium zinc tetrahalide-catalyzed coupling reaction of CO<sub>2</sub> and ethylene oxide or propylene oxide. *Journal of Catalysis*, 220(1) :44, 2003.
- [46] Fuwei Li, Linfei Xiao, Chungu Xia, and Bin Hu. Chemical fixation of CO<sub>2</sub> with highly efficient ZnCl<sub>2</sub>/[BMIm]Br catalyst system. *Tetrahedron Letters*, 45(45) :8307, 2004.
- [47] Willi Desens, Christina Kohrt, Anke Spannenberg, and Thomas Werner. A novel zinc based binary catalytic system for CO<sub>2</sub> utilization under mild conditions. *Org. Chem. Front.*, 3(2) :156, 2016.

- [48] Shin-ichiro Fujita, Masahiro Nishiura, and Masahiko Arai. Synthesis of Styrene Carbonate from Carbon Dioxide and Styrene Oxide with Various Zinc Halide-Based Ionic Liquids. *Catalysis Letters*, 135(3-4) :263, 2010.
- [49] Lin-Fei Xiao, Fu-Wei Li, Jia-Jian Peng, and Chun-Gu Xia. Immobilized ionic liquid/zinc chloride : Heterogeneous catalyst for synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 253(1-2) :265, 2006.
- [50] Jae-Jin Shim, Duck Kim, and Choon-Sup Ra. Carboxylation of Styrene Oxide Catalyzed by Quaternary Onium Salts under Solvent-free Conditions. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 27(5) :744, 2006.
- [51] Vincenzo Caló, Angelo Nacci, Antonio Monopoli, and Antonello Fanizzi. Cyclic Carbonate Formation from Carbon Dioxide and Oxiranes in Tetrabutylammonium Halides as Solvents and Catalysts. *Organic Letters*, 4(15) :2561, 2002.
- [52] Seshachalam Udayakumar, Sang-Wook Park, Dae-Won Park, and Byoung-Sik Choi. Immobilization of ionic liquid on hybrid MCM-41 system for the chemical fixation of carbon dioxide on cyclic carbonate. *Catalysis Communications*, 9(7) :1563, 2008.
- [53] Tadatomi Nishikubo, Atsushi Kameyama, Jun Yamashita, Takahiro Fukumitsu, Chika Maejima, and Masao Tomoi. Soluble polymer-supported catalysts containing pendant quaternary onium salts for the addition reaction of oxiranes with carbon dioxide. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 33(7) :1011, 1995.
- [54] Tadatomi Nishikubo, Atsushi Kameyama, Jun Yamashita, Masao Tomoi, and Wakichi Fukuda. Insoluble polystyrene-bound quaternary onium salt catalysts for the synthesis of cyclic carbonates by the reaction of oxiranes with carbon dioxide. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 31(4) :939, 1993.
- [55] Gabriel Rokicki, Witold Kuran, and Barbara Pogorzelska-Marciniak. Cyclic carbonates from carbon dioxide and oxiranes. *Monatshefte für Chemie Chemical Monthly*, 115(2) :205, 1984.
- [56] Anaïs Mirabaud, Jean-Christophe Mulatier, Alexandre Martinez, Jean-Pierre Dutasta, and Véronique Dufaud. Investigating Host–Guest Complexes in the Catalytic Syn-

- thesis of Cyclic Carbonates from Styrene Oxide and CO<sub>2</sub>. *ACS Catalysis*, 5(11) :6748, 2015.
- [57] Pascale Delangle and Jean-Pierre Dutasta. Tetraphosphonate-calix[4]resorcinarene. A powerful host for alkali metal and ammonium cations encapsulation. *Tetrahedron Letters*, 36(51) :9325, 1995.
- [58] Norikazu Takeda and Shohei Inoue. Activation of Carbon Dioxide by Tetraphenylporphinatoaluminium Methoxide. Reaction with Epoxide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 51(12) :3564, 1978.
- [59] Michael North, Riccardo Pasquale, and Carl Young. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO<sub>2</sub>. *Green Chemistry*, 12(9) :1514, 2010.
- [60] Jie Qin, Peng Wang, Qingyan Li, Yong Zhang, Dan Yuan, and Yingming Yao. Catalytic production of cyclic carbonates mediated by lanthanide phenolates under mild conditions. *Chemical Communications*, 50(75) :10952, 2014.
- [61] Victor Laserna, Giulia Fiorani, Christopher J. Whiteoak, Eddy Martin, Eduardo Escudero-Adán, and Arjan W. Kleij. Carbon Dioxide as a Protecting Group : Highly Efficient and Selective Catalytic Access to Cyclic *cis*-Diol Scaffolds. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(39) :10416, 2014.
- [62] Christopher J. Whiteoak, Nicola Kielland, Victor Laserna, Fernando Castro-Gómez, Eddy Martin, Eduardo C. Escudero-Adán, Carles Bo, and Arjan W. Kleij. Highly Active Aluminium Catalysts for the Formation of Organic Carbonates from CO<sub>2</sub> and Oxiranes. *Chemistry - A European Journal*, 20(8) :2264, 2014.
- [63] Christopher J. Whiteoak, Nicola Kielland, Victor Laserna, Eduardo C. Escudero-Adán, Eddy Martin, and Arjan W. Kleij. A Powerful Aluminum Catalyst for the Synthesis of Highly Functional Organic Carbonates. *Journal of the American Chemical Society*, 135(4) :1228, 2013.
- [64] Christopher J. Whiteoak, Nicola Kielland, Victor Laserna, Fernando Castro-Gómez, Eddy Martin, Eduardo C. Escudero-Adán, Carles Bo, and Arjan W. Kleij. Highly Active Aluminium Catalysts for the Formation of Organic Carbonates from CO<sub>2</sub> and Oxiranes. *Chemistry - A European Journal*, 20(8) :2264, 2014.

- [65] Michael North, Pedro Villuendas, and Carl Young. A Gas-Phase Flow Reactor for Ethylene Carbonate Synthesis from Waste Carbon Dioxide. *Chemistry - A European Journal*, 15(43) :11454, 2009.
- [66] Tadashi Ema, Yuki Miyazaki, Shohei Koyama, Yuya Yano, and Takashi Sakai. A bifunctional catalyst for carbon dioxide fixation : cooperative double activation of epoxides for the synthesis of cyclic carbonates. *Chemical Communications*, 48(37) :4489, 2012.
- [67] Tadashi Ema, Yuki Miyazaki, Junta Shimonishi, Chihiro Maeda, and Jun-ya Hasegawa. Bifunctional Porphyrin Catalysts for the Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO<sub>2</sub> : Structural Optimization and Mechanistic Study. *Journal of the American Chemical Society*, 136(43) :15270, 2014.
- [68] Chihiro Maeda, Tomoya Taniguchi, Kanae Ogawa, and Tadashi Ema. Bifunctional Catalysts Based on *m*-Phenylene-Bridged Porphyrin Dimer and Trimer Platforms : Synthesis of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(1) :134, 2015.
- [69] Jeroen Rintjema and Arjan W. Kleij. Aluminum-Mediated Formation of Cyclic Carbonates : Benchmarking Catalytic Performance Metrics. *ChemSusChem*, 2017.
- [70] Takashi Yano, Hideo Matsui, Takahiro Koike, Hiroyasu Ishiguro, Hisashi Fujihara, Masakuni Yoshihara, and Toshihisa Maeshima. Magnesium oxide-catalysed reaction of carbon dioxide with an epoxide with retention of stereochemistry. *Chemical Communications*, (12) :1129, 1997.
- [71] Bhalchandra M Bhanage, Shin-ichiro Fujita, Yutaka Ikushima, and Masahiko Arai. Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides, and methanol using heterogeneous basic metal oxide catalysts with high activity and selectivity. *Applied Catalysis A : General*, 219(1-2) :256, 2001.
- [72] Kazuya Yamaguchi, Kohki Ebitani, Tomoko Yoshida, Hisao Yoshida, and Kiyotomi Kaneda. Mg-Al Mixed Oxides as Highly Active Acid-Base Catalysts for Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epoxides. *Journal of the American Chemical Society*, 121(18) :4526, 1999.
- [73] Henri B. Kagan and Dang-Tuan-Phat. Asymmetric catalytic reduction with transition metal complexes. I. Catalytic system of rhodium(I) with (-)-2,3-0-isopropylidene-

- 2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butane, a new chiral diphosphine. *Journal of the American Chemical Society*, 94(18) :6429, 1972.
- [74] Lutz H. Gade and Stéphane Bellemin-Laponnaz. Exploiting Threefold Symmetry in Asymmetric Catalysis : The Case of Tris(oxazoliny)ethanes (“Trisox”). *Chemistry - A European Journal*, 14(14) :4142, 2008.
- [75] Kenichi Murai, Shunsuke Fukushima, Akira Nakamura, Masato Shimura, and Hiro-michi Fujioka. C<sub>3</sub>-Symmetric chiral trisimidazoline : the role of a third imidazoline and its application to the nitro Michael reaction and the  $\alpha$ -amination of  $\beta$ -ketoesters. *Tetrahedron*, 67(26) :4862, 2011.
- [76] Chien-Tien Chen, Sampada Bettigeri, Shiue-Shien Weng, Vijay D. Pawar, Ya-Hui Lin, Cheng-Yuan Liu, and Way-Zen Lee. Asymmetric Aerobic Oxidation of  $\alpha$ -Hydroxy Acid Derivatives by C<sub>4</sub>-Symmetric, Vanadate-Centered, Tetrakisvanadyl(V) Clusters Derived from *N*-Salicylidene- $\alpha$ -aminocarboxylates. *The Journal of Organic Chemistry*, 72(22) :8175, 2007.
- [77] Claudia Miceli, Jeroen Rintjema, Eddy Martin, Eduardo C. Escudero-Adán, Cristiano Zonta, Giulia Licini, and Arjan W. Kleij. Vanadium(V) Catalysts with High Activity for the Coupling of Epoxides and CO<sub>2</sub> : Characterization of a Putative Catalytic Intermediate. *ACS Catalysis*, 7(4) :2367, 2017.
- [78] Bastien Chatelet, Lionel Joucla, Jean-Pierre Dutasta, Alexandre Martinez, Kai C. Szeto, and Véronique Dufaud. Azaphosphatranes as Structurally Tunable Organocatalysts for Carbonate Synthesis from CO<sub>2</sub> and Epoxides. *Journal of the American Chemical Society*, 135(14) :5348, 2013.

# Chapitre 2

## Etudes catalytiques de systèmes de symétrie $C_3$ de type tren

*« N'essayez pas de devenir un homme qui a du succès. Essayez de devenir un homme qui a de la valeur. »*

---

Albert Einstein

### Sommaire

---

<b>2.1 Introduction des systèmes catalytiques de type tren</b> . . . . .	<b>64</b>
2.1.1 Introduction . . . . .	64
2.1.2 Synthèse des complexes métalliques . . . . .	65
<b>2.2 Optimisation des conditions opératoires</b> . . . . .	<b>69</b>
2.2.1 Étude de l'activité en fonction du temps . . . . .	69
2.2.2 Étude de l'activité en fonction de la température . . . . .	70
2.2.3 Etude de l'activité en fonction de la pression . . . . .	72
2.2.4 Etude de l'activité en fonction de l'halogénure d'ammonium . . . . .	73
2.2.5 Etude de l'activité en fonction de la charge catalytique . . . . .	74
2.2.6 Les activités catalytiques témoins . . . . .	75
<b>2.3 Criblage et activité limite du système</b> . . . . .	<b>77</b>
2.3.1 Screening des époxydes . . . . .	77
2.3.2 Activité catalytique avec des faibles charges catalytiques et sous conditions douces de température . . . . .	79

---

2.3.3	Étude comparative des systèmes de type tren à d'autres époxydes .	80
2.3.4	Recyclabilité . . . . .	82
<b>2.4</b>	<b>Vers un dédoublement cinétique des époxydes . . . . .</b>	<b>84</b>
2.4.1	Présentation des hémicryptophanes . . . . .	84
2.4.2	Complexation . . . . .	85
2.4.3	Changement de conditions opératoires . . . . .	86
2.4.4	Activité et sélectivité . . . . .	87
2.4.5	Vers un dédoublement des époxydes . . . . .	88
<b>2.5</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>93</b>
<b>2.6</b>	<b>Annexes . . . . .</b>	<b>94</b>
<b>2.7</b>	<b>Références . . . . .</b>	<b>98</b>

---

---

## Introduction

Comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique, il existe de nombreux systèmes catalytiques capables de réaliser le couplage entre les époxydes et le CO<sub>2</sub>. Cependant, la notion de symétrie est souvent mise de côté, or elle permettrait de potentiellement réaliser ce couplage de manière asymétrique. A notre connaissance, seule l'équipe de Kleij a montré l'efficacité d'un co-catalyseur de symétrie C<sub>3</sub> pour cette réaction de couplage avec l'utilisation d'un ligand trisphénolateamine (figure 1.19). Ils ont également étudié la diastéréosélectivité de leur catalyseur vis-à-vis d'époxydes disubstitués. [1]

Dans l'optique de concevoir de nouveaux catalyseurs performants, il est nécessaire d'avoir un bon nucléophile qui soit également un bon nucléofuge, et si possible, un site acide de Lewis. Nous garderons ici les sels de tétrabutylammonium d'halogénure comme source de nucléophile et nous montrerons que de nouveaux complexes métalliques de symétrie C<sub>3</sub> peuvent être utilisés conjointement aux sels d'onium pour exacerber la réactivité globale du système. Ces complexes seront basés sur des atomes de zinc, qui apparaît être un bon candidat pour cette réaction, et coordonné à des ligands de type tris(2-aminoéthyl)amine.

## 2.1 Introduction des systèmes catalytiques de type tren

### 2.1.1 Introduction

Les atranes sont des complexes tétradentates basés sur le motif triéthanolamine. Les complexes de ce type se distinguent par la présence d'une liaison dative apicale (figure 2.1) et par la formation de trois cycles à cinq lors de la complexation d'un atome ou d'un ion métallique.

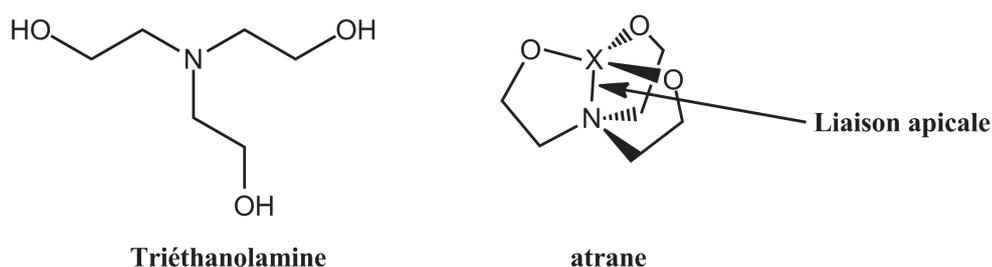


FIGURE 2.1 – Schéma de la triéthanolamine et d'un atrane.

Différentes structures tripodes tétradentates ont ensuite été développées avec des ligands de type triéthanolamine, tripropylamine, tris(2-aminoéthyl)amine (tren) et bien d'autres. [2, 3] Nous nous intéresserons plus particulièrement à cette dernière classe de composés.

Les complexes de type azatrane sont des dérivés de la tris(2-aminoéthyl)amine (plus communément appelée "tren") et de ses dérivés alkylés sur les atomes d'azote (figure 2.2).

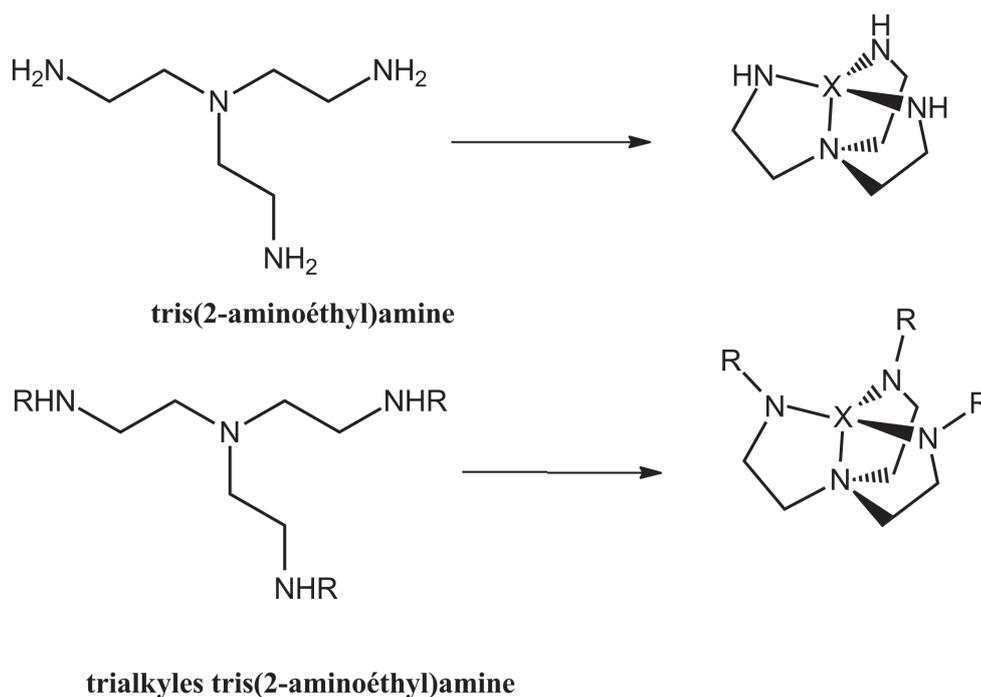


FIGURE 2.2 – Schéma de tren et trialkyl-tren et de leurs dérivés azatranes.

En 1920, les premiers complexes issus du ligand tri(2-aminoéthyl)amine sont synthétisés à partir de palladium, nickel et cobalt en coordination 4 ou 6. [4–6]

Plus tard, des complexes pentacoordinés de géométrie bipyramide à base trigonale de type tren à base de zinc,[7] et de cuivre[8] furent synthétisés.

Un intérêt important de ces complexes est leur stabilité thermodynamique due à la formation de 3 cycles à 5 très stables qui confèrent une certaine rigidité au système.

Nous verrons, dans le cadre de ce travail de thèse, la synthèse et l'utilisation de complexes azatranes à base de zinc pour la synthèse de carbonates cycliques à partir d'époxydes et de CO<sub>2</sub>.

### 2.1.2 Synthèse des complexes métalliques

Les propriétés des azatranes peuvent être modulées facilement en changeant la nature des groupements R sur les atomes d'azote. Afin d'étudier l'influence de leur propriétés électronique et stérique sur l'activité catalytique, trois complexes Zn-azatranes portant des substituants méthyle, néopentyle et *p*-méthoxybenzyle ont été synthétisés.

Les trois complexes visés sont présentés sur la figure 2.3.

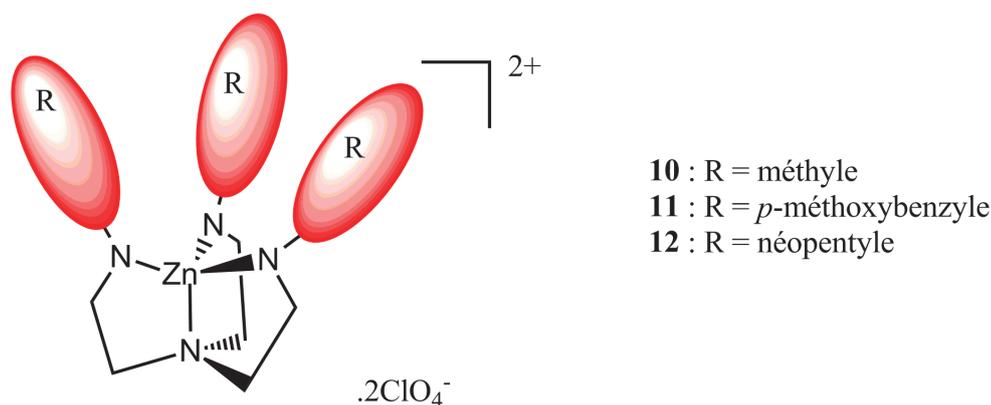
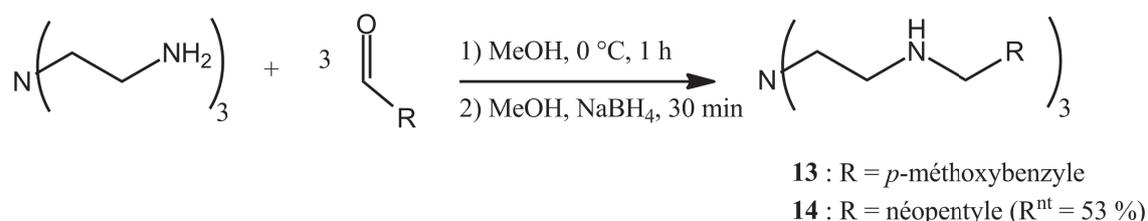


FIGURE 2.3 – Représentation des complexes Zn-azatranes synthésés.

Le ligand tren portant des groupements méthyle étant commercial, seuls les ligands tris(*p*-méthoxybenzyl)tren et tris(néopentyl)tren ont été préalablement synthésés avant leur métallation. Plusieurs méthodes existent pour la synthèse de ces ligands et nous avons choisi une réaction d'amination réductrice entre le tren et un aldéhyde. [9]

La réaction consiste en une triple réaction de condensation de l'aldéhyde sur le tren. On obtient ainsi une triimine intermédiaire qui est réduite in situ par l'ajout d'un donneur d'hydrure : NaBH<sub>4</sub>. On obtient ainsi le trialkyle tren désiré (figure 2.4) (Le protocole expérimental est reporté en annexe pour le tren **14**, le tren **13** ayant été fourni par l'ENS de Lyon).

FIGURE 2.4 – Bilan et conditions expérimentales d'obtention des tren substitués **13** et **14**.

Il reste maintenant à complexer le zinc à ces différents ligands. Cette complexation se fait avec le précurseur Zn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. *Attention : les sels de perchlorate sont explosifs et doivent être manipulés avec la plus grande précaution.* En effet, la complexation doit donc se faire sur de petites quantités (de l'ordre de 20 mg) pour limiter les risques; il faut également éviter de chauffer le complexe sous forme solide et éviter les chocs.

Cette complexation a été réalisée dans le méthanol, à température ambiante avec une quantité stoechiométrique de ligand et de perchlorate de zinc. Après évaporation sous vide du solvant (à froid), le solide est dissout dans un minimum d'acétonitrile et le com-

plexe est précipité par de l'éther.

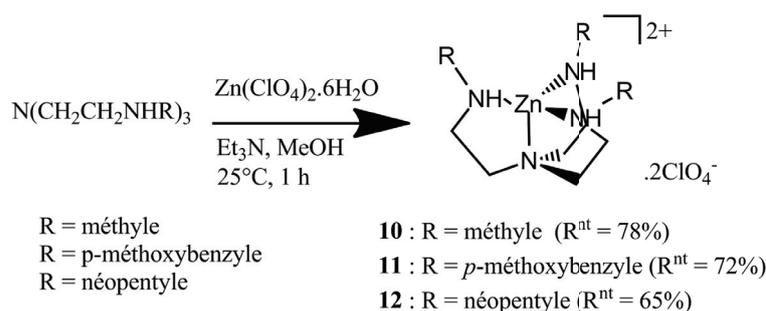


FIGURE 2.5 – Bilan et conditions expérimentales d'obtention des complexes Zn-azatranes **10-12**.

Les complexes de zinc étant diamagnétiques, nous pouvons donc les caractériser par RMN  $^1\text{H}$ . De manière intéressante, on peut voir en solution l'équivalence des trois bras alkyles après complexation de l'atome de zinc. En effet, quelque soit la nature des substituants, le déplacement chimique des protons correspondants est le même indiquant qu'en solution, le complexe garde en moyenne la symétrie  $\text{C}_3$ .

A titre d'exemple, on peut voir sur la figure 2.6 que les trois groupements méthyles du complexe **10** sortent sous forme d'un singulet. Cette équivalence prouve qu'en solution, à température ambiante, la symétrie du complexe est bien  $\text{C}_3$ .

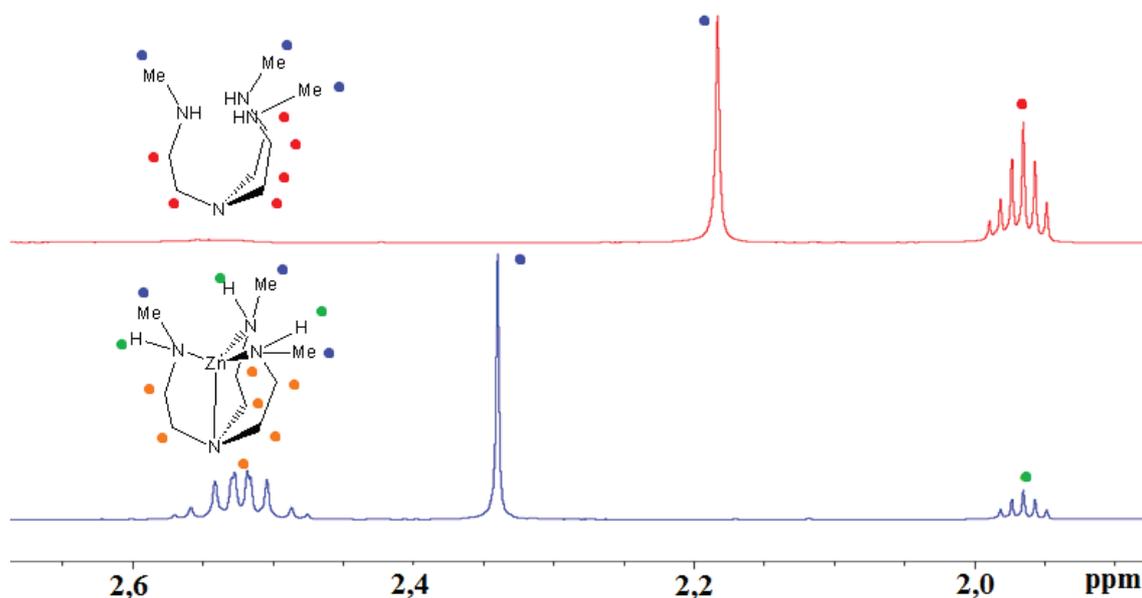


FIGURE 2.6 – Spectres RMN  $^1\text{H}$  du complexe **10** et du tren dérivé (300,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C).

Les complexes ont également été caractérisés par spectrométrie de masse. L'analyse ESI-MS indique pour tous les complexes azatranes une masse correspondant à  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ .

La présence de chlorure pourrait provenir de la dégradation du perchlorate pendant l'analyse qui viendrait se coordiner au métal.

La synthèse et l'ensemble des caractérisations des complexes **10-12** sont présentés en annexes.

## 2.2 Optimisation des conditions opératoires

Dans un premier temps, nous allons optimiser les conditions réactionnelles de notre système afin d'obtenir une activité catalytique satisfaisante.

Pour trouver les conditions optimales d'un système catalytique, il est nécessaire de faire varier les différents paramètres. Nous ferons la même hypothèse que dans le chapitre 1 section 1.4, c'est-à-dire que nous considérerons la variation des paramètres de manière indépendante.

Les différents tests catalytiques ont été réalisés dans un autoclave. La pression donnée dans toute la suite est la pression de l'autoclave à température ambiante et la réaction est réalisée sans solvant. L'autoclave est ensuite placé dans un bain d'huile dont la température est réglée par un thermocouple. Les rendements ont été estimés par RMN du proton en utilisant comme étalon interne le mésitylène. La procédure générale est décrite en Annexe.

On optimisera les conditions en prenant le complexe **10** comme co-catalyseur que l'on associera à l'iodure de tétrabutylammonium car c'est une des sources de nucléophile les plus utilisées dans la littérature.

### 2.2.1 Étude de l'activité en fonction du temps

Le premier paramètre que l'on va étudier est le temps de réaction. En effet, il est intéressant de choisir le temps le plus court possible tout en maintenant une activité satisfaisante afin de réduire les coûts énergétiques. Nous avons reporté sur la figure 2.8 le profil cinétique du système complexe **10**/NBu<sub>4</sub>I dans les conditions suivantes : 0,25 mol% de complexe métallique, 0,40 mol% de NBu<sub>4</sub>I, sous 10 bar de CO<sub>2</sub>, à 110 °C avec 10 mmol d'époxyhexane choisi comme substrat modèle.

Tout d'abord, il est important de noter que dans les conditions réactionnelles choisies, la sélectivité de la réaction est exclusive pour le carbonate d'héxène.

Comme attendu, nous observons que le rendement en carbonate cyclique augmente en fonction du temps de réaction atteignant un plateau à 6 h avec une conversion de 90 %.

A la vue du profil cinétique, nous prendrons 3 h comme le temps optimal afin d'avoir des rendements de l'ordre de 80 % ce qui est tout à fait satisfaisant d'un point de vue activité tout en nous laissant suffisamment de latitude pour pouvoir observer les faibles

variations d'activité dans les études ultérieures.

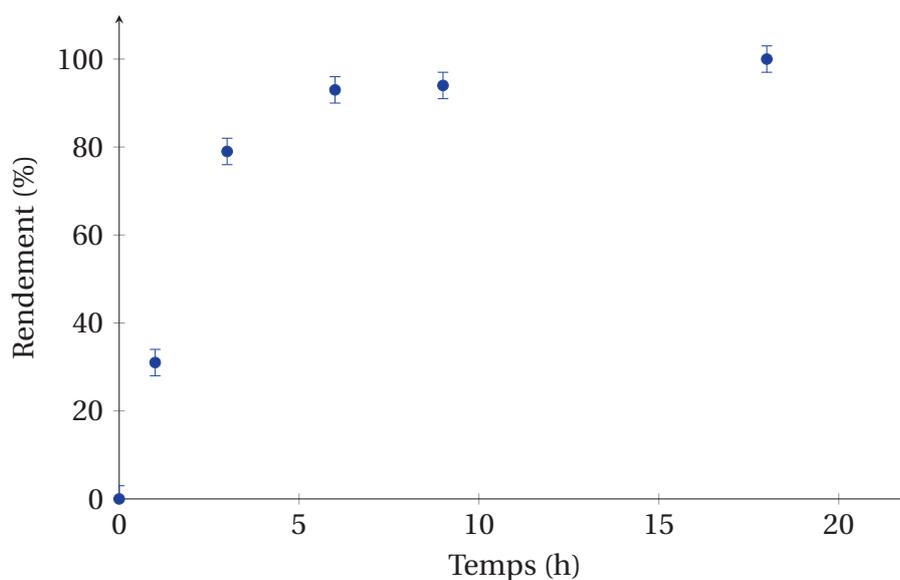


FIGURE 2.7 – Suivi cinétique de la réaction de couplage du CO<sub>2</sub> avec l'époxyhexane. Conditions : époxyhexane (10 mmol), **10** (0,25 mol%), NBu<sub>4</sub>I (0,40 mol%), P(CO<sub>2</sub>) = 10 bar, 110 °C.

### 2.2.2 Étude de l'activité en fonction de la température

La température est évidemment un facteur très important pour l'activité catalytique. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre bibliographique, plusieurs points sont importants à considérer. La solubilité du CO<sub>2</sub> diminue avec l'augmentation de température, la vitesse de réaction augmente avec la température et le carbonate cyclique est le produit thermodynamique. Il est donc nécessaire de déterminer la température optimale pour avoir la meilleure activité.

On peut voir sur la figure 2.8 la variation du rendement en carbonate d'héxène en fonction de la température.

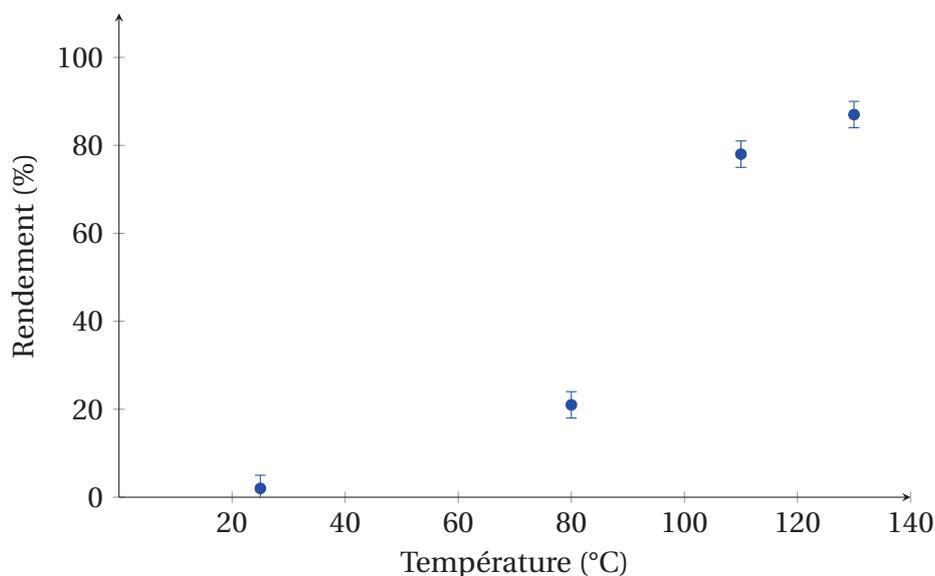


FIGURE 2.8 – Influence de la température sur le rendement en carbonate d'héxène. Conditions : époxyhexane (10 mmol), **10** (0,25 mol%), NBu<sub>4</sub>I (0,40 mol%), P(CO<sub>2</sub>) = 10 bar, 3 h.

De manière générale, la figure 2.8 montre que lorsque l'on augmente la température, le rendement en carbonate cyclique augmente.

A basse température (25 °C), l'activité catalytique est faible (2 % en 3 h). Lorsqu'on augmente la température, le rendement atteint jusqu'à 87 % en 3 h à 130 °C. A 110 °C, le rendement est également très significatif avec 78 %. Pour des raisons de respect des principes de la chimie verte, on gardera la température de 110 °C comme température optimale.

Notons que cette étude peut, sous certaines hypothèses, nous fournir l'énergie d'activation de la réaction de couplage du CO<sub>2</sub> avec un époxyde. En effet, si l'on considère que l'on suit un ordre 1 en époxyde [10], on a alors la loi horaire suivante :

$$[\text{époxyde}](t) = [\text{époxyde}](0) * e^{-k_{obs}t}$$

Avec  $k_{obs} = k[\text{CO}_2]^a [\mathbf{10}]^b [\text{NBu}_4\text{I}]^c$ . On peut ainsi calculer la constante de vitesse :

$$k_{obs}(T) = -\frac{1}{t} * \ln(1 - y)$$

Avec  $y$  le rendement en carbonate cyclique et en faisant l'hypothèse, vérifiée expérimentalement, que la sélectivité en carbonate cyclique est de 100 %.

L'énergie d'activation peut ainsi être calculée en traçant le logarithme de la constante observée en fonction de l'inverse de la température (figure 2.9).

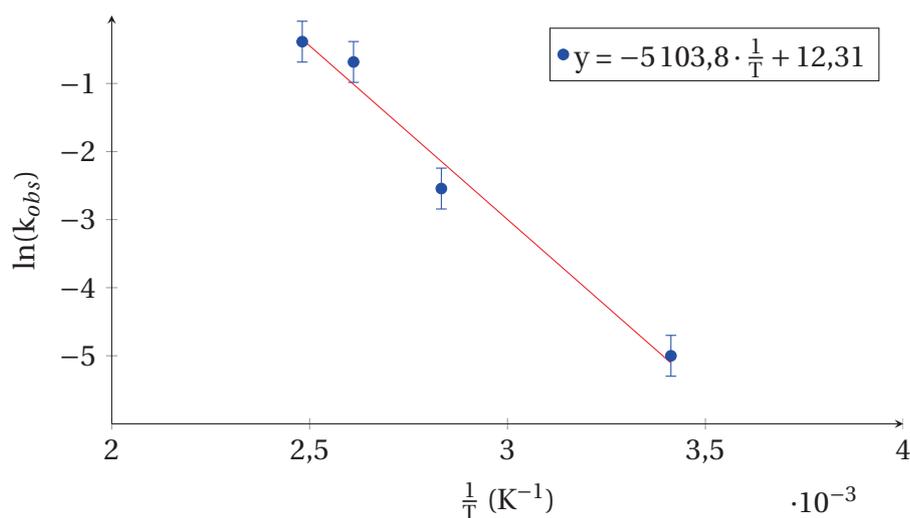


FIGURE 2.9 – Représentation de  $\ln(k_{obs})$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ . Conditions : époxyhexane (10 mmol), **10** (0,25 mol%),  $\text{NBu}_4\text{I}$  (0,40 mol%),  $P(\text{CO}_2) = 10 \text{ bar}$ , 3 h.  $R^2 = 0,9836$ .

On trouve ici une énergie d'activation de  $43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . A titre de comparaison, l'énergie d'activation de cette réaction, avec l'oxyde de styrène comme substrat et un catalyseur de type oxyde mixte de magnésium et d'aluminium, a été évaluée à  $78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . [10]

Le système catalytique, ainsi décrit, apparaît être bien efficace.

### 2.2.3 Etude de l'activité en fonction de la pression

La pression est également un facteur important à prendre en compte. Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, lorsque l'on augmente la pression on augmente la concentration en  $\text{CO}_2$  dans la phase liquide où se passe la réaction. Mais, d'un autre côté, l'augmentation de la pression provoque également un enrichissement de la concentration en époxyde en phase gaz au dépend de la phase liquide avec pour conséquence une diminution de la vitesse de réaction. [11–13]

La figure 2.10 montre la variation de l'activité catalytique en fonction de la pression en  $\text{CO}_2$ .

Sous 1 bar de  $\text{CO}_2$ , l'activité du système catalytique est relativement faible avec un rendement de seulement 1 % en carbonate d'héxène en 3 heures. Sous 5 bar de  $\text{CO}_2$ , on obtient un rendement significatif de 68 %. Un plateau est atteint à partir de 10 bar, c'est donc la pression optimale que l'on utilisera pour la suite de nos études. Notons qu'une pression de 10 bar est une faible pression pour des usages industriels. Cette pression respecte donc en partie les principes de chimie verte.

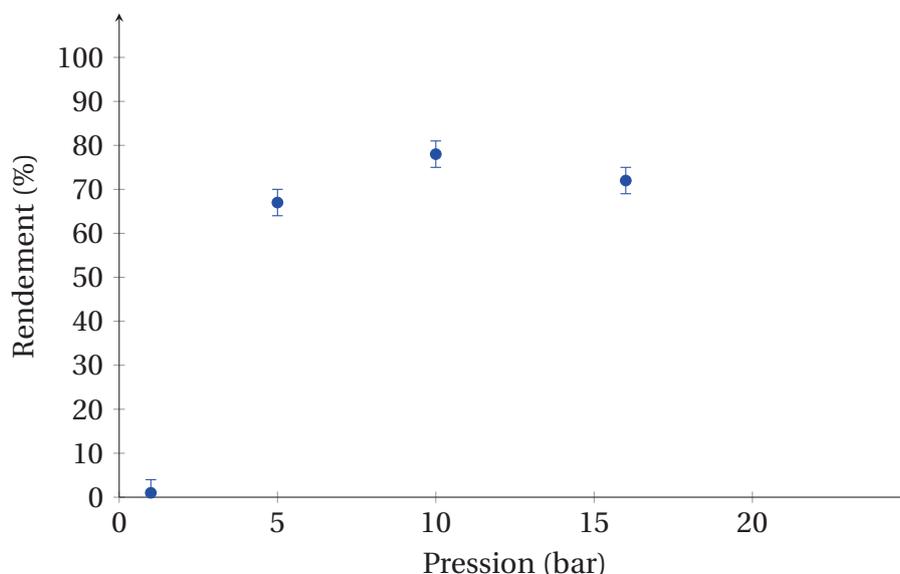
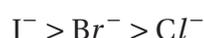


FIGURE 2.10 – Influence de la pression de CO<sub>2</sub> sur la réaction de couplage du CO<sub>2</sub> avec l'époxyhexane. Conditions : époxyhexane (10 mmol), **10** (0,25 mol%), NBU<sub>4</sub>I (0,40 mol%), 110 °C, 3 h.

#### 2.2.4 Etude de l'activité en fonction de l'halogénure d'ammonium

La nature de l'halogénure du sel d'ammonium est un paramètre important de l'activité catalytique. Comme vu dans le chapitre bibliographique, tous les cas de figures d'ordre de réactivité des halogénures d'ammonium sont observés, il est donc nécessaire de choisir le plus actif pour notre système catalytique bicomposant.

Le tableau 2.1 présente les résultats catalytiques pour trois halogénures de tétrabutylammonium, NBU<sub>4</sub>X, avec X = I, Cl, Br. Le système catalytique basé sur l'iodure de tétrabutylammonium est le plus performant avec un rendement de 79 %. Le système complexe **10**/NBU<sub>4</sub>Cl est le moins actif avec seulement 6 % de rendement en 3 h. L'ordre d'efficacité des halogénures est pour ce système catalytique et dans ces conditions réactionnelles :



Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, la nucléophilicité d'un halogénure dépend fortement des conditions réactionnelles, en particulier de la présence ou non d'un solvant ainsi que de sa nature. Dans le cas qui nous intéresse et en l'absence de solvant, il avait été montré que le pouvoir nucléophile et nucléofuge de l'iodure était meilleur que celui de ses analogues bromure et chlorure ce qui est en accord avec son activité supérieure dans nos conditions. Cet ordre de réactivité aurait pu être changé si l'interaction avec le complexe métallique était l'étape cinétiquement déterminante.

Nous garderons donc l'iodure de tétrabutylammonium comme catalyseur en conjonction avec les complexes de zinc.

TABLEAU 2.1 – Influence de l'halogénure sur l'activité catalytique du système dans la réaction de couplage du CO<sub>2</sub> avec l'époxyhexane. Conditions : époxyhexane (10 mmol), **10** (0,25 mol%), NBu<sub>4</sub>X (0,40 mol%), P(CO<sub>2</sub>) = 10 bar, 110 °C, 3 h.

Halogénure d'ammonium	Rendement (%)
NBu <sub>4</sub> Cl	6
NBu <sub>4</sub> Br	50
NBu <sub>4</sub> I	79

### 2.2.5 Etude de l'activité en fonction de la charge catalytique

Le système catalytique est composé d'un complexe métallique et d'une source de nucléophile, l'iodure de tétrabutylammonium. La charge en complexe métallique a été choisie pour pouvoir comparer nos résultats avec d'autres systèmes catalytiques décrits dans la littérature. Elle a donc été fixée arbitrairement à 0,25 mol%. Cependant, on peut évaluer quelle charge en iodure de tétrabutylammonium (qui est le meilleur catalyseur dans nos conditions) est optimale. Nous avons reporté sur la figure 2.11 l'influence de la charge en NBu<sub>4</sub>I sur l'activité catalytique de notre système bicomposant.

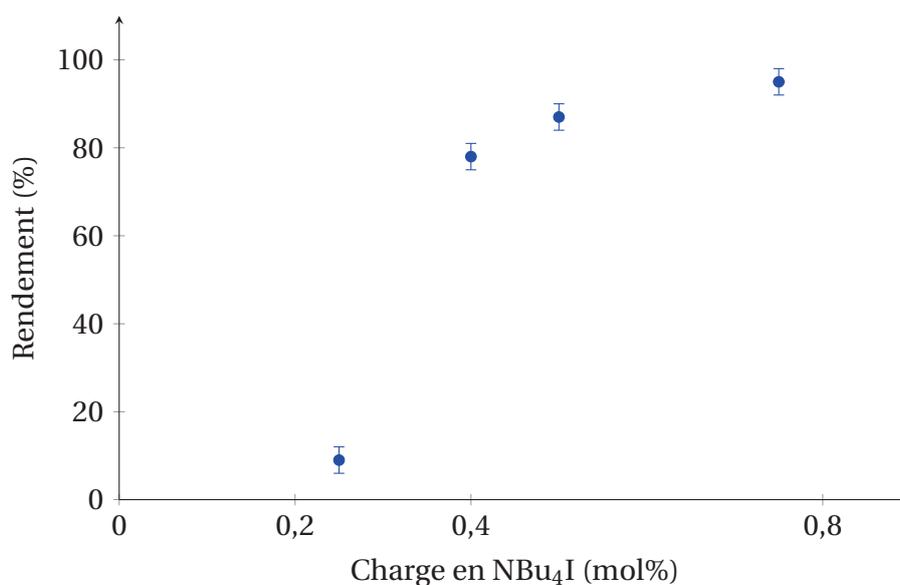


FIGURE 2.11 – Influence de la charge de NBu<sub>4</sub>I sur le rendement en carbonate d'héxène. Conditions : époxyhexane (10 mmol), **10** (0,25 mol%), NBu<sub>4</sub>I (x mol%), P(CO<sub>2</sub>) = 10 bar, 110 °C, 3 h.

L'augmentation de la charge catalytique en  $\text{NBu}_4\text{I}$  permet d'augmenter l'efficacité du système catalytique. De manière intéressante, pour un rapport molaire **10**/ $\text{NBu}_4\text{I}$  de 1, l'activité catalytique est étonnement faible avec seulement 9 % de rendement en carbonate d'héxène après 3 h de réaction. L'iodure pourrait potentiellement se coordonner au complexe de zinc, on perdrait ainsi, l'acide de Lewis et le nucléophile ce qui limiterait grandement la vitesse de réaction. De façon surprenante, augmenter même faiblement la charge de  $\text{NBu}_4\text{I}$  de 1 à 1,6 équivalent (0,4 mol%) impacte fortement la réaction puisque l'on passe de 9 % à 79 % de rendement pour le même temps réactionnel.

Ce sont donc ces conditions que nous avons choisies pour la suite de nos études.

### 2.2.6 Les activités catalytiques témoins

Nous avons un système bicomposant, donc pour étudier l'effet de chaque élément constitutif sur l'activité globale du système, nous avons réalisé des tests catalytiques en présence du complexe métallique seul et en présence de sel d'ammonium seul.

Les résultats sont présentés dans le tableau 2.2.

TABLEAU 2.2 – Réactions témoins montrant la nécessité du système bicomposant. Conditions : époxyhexane (10 mmol), co-catalyseur (0,25 mol%), catalyseur (0,40 mol%),  $P(\text{CO}_2) = 10$  bar, 110 °C, 3 h.

Co-catalyseur	Catalyseur	Rendement (%)
Complexe <b>10</b>	-	0
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$	-	0
-	$\text{NBu}_4\text{I}$	20
Complexe <b>10</b>	$\text{NBu}_4\text{I}$	79

Comme nous pouvons le voir dans le tableau 2.2, le complexe **10** seul ne montre aucune activité catalytique. Il en est de même pour le précurseur de zinc à partir duquel le complexe a été synthétisé.

L'iodure de tétrabutylammonium, quant à lui, conduit à une activité catalytique faible avec un rendement en carbonate d'héxène de 20 % obtenu après 3 heures de réaction.

Ces résultats corroborent le mécanisme proposé dans la littérature pour la formation de carbonate cyclique à partir de  $\text{CO}_2$  et d'un époxyde. Il est, en effet, nécessaire d'avoir un nucléophile dans le milieu réactionnel pour observer une activité catalytique. L'action

## *2.2. OPTIMISATION DES CONDITIONS OPÉRATOIRES*

---

conjointe du complexe **10** avec l'iodure de tétrabutylammonium permet une meilleure efficacité du système catalytique qui est 4 fois plus actif qu'avec le sel d'ammonium seul.

## 2.3 Criblage et activité limite du système

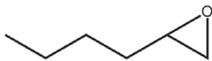
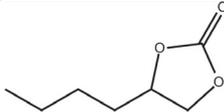
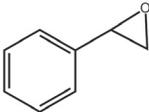
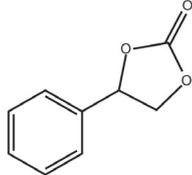
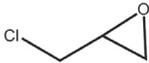
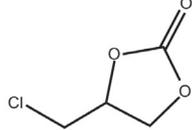
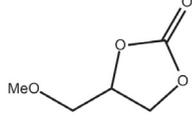
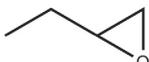
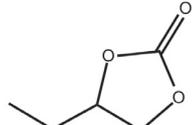
Les conditions optimales issues des études catalytique sur la variabilité des paramètres réactionnels sont donc : 0,25 mol% de complexe métallique, 0,40 mol% d'iodure de tétrabutylammonium , une température de 110 °C, sous une pression de CO<sub>2</sub> de 10 bar pendant 3 heures.

Nous allons maintenant voir comment les systèmes catalytiques se comportent vis-à-vis de différents époxydes et dans des conditions plus douces de température ou encore avec de faibles charges catalytiques.

### 2.3.1 Screening des époxydes

Nous verrons ici l'applicabilité du système **10**/NBu<sub>4</sub>I à différents types d'époxydes, mono- et disubstitués, ces derniers étant réputés pour être plus difficiles à activer. Les résultats obtenus ont été rassemblés respectivement dans les tableaux 2.3 et 2.4.

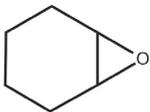
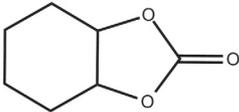
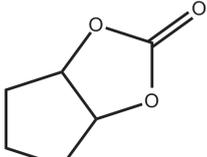
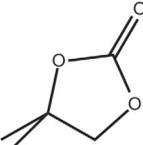
TABLEAU 2.3 – Activité du système catalytique pour différents époxydes monosubstitués. Conditions : Époxyde (10 mmol), **10** (0,25 mol%), NBu<sub>4</sub>I (0,40 mol%), 3 h, P(CO<sub>2</sub>) = 10 bar, 110 ° C.

Époxyde	Carbonate cyclique	Rendement (%)
		79
		75
		75
		95
		87

Concernant les époxydes monosubstitués (tableau 2.3), le complexe **10** associé à l'io-

Le tétrabutylammonium montre une grande activité avec des rendements de l'ordre de 75 % pour le carbonate d'héxène, le carbonate de styrène et le carbonate d'épichlorohydrine. Ce système catalytique atteint même des rendements de l'ordre de 90 % pour le carbonate de butène et le carbonate de glycidylméthyléther. L'association **10**/NBu<sub>4</sub>I est donc particulièrement efficace pour convertir les époxydes terminaux et cela quelque soit la nature des substituants introduits.

TABLEAU 2.4 – Activité du système catalytique pour différents époxydes disubstitués : Conditions : Époxyde (10 mmol), **10** (0,25 mol%), NBu<sub>4</sub>I (0,40 mol%), 3 h, P(CO<sub>2</sub>) = 10 bar, 110 ° C. Les rendements entre parenthèse sont obtenus à 24 h de réaction.

Époxyde	Carbonate cyclique	Rendement (%)
		0,7 (23)
		5 (67)
		20 (55)

Concernant les époxydes disubstitués (tableau 2.4), l'activité catalytique en 3 heures est plus faible que dans le cas précédent. Pour l'oxyde de cyclohexène, on obtient un rendement de moins de 1% en trois heures mais si l'on augmente le temps de réaction, le carbonate de cyclohexène peut être obtenu avec 23 % de rendement. De même pour l'oxyde de cyclopentène, la conversion en 3 heures est faible mais atteint 67 % en 24 h ce qui est tout à fait satisfaisant.

Enfin, l'oxyde de 2-méthylpropène est un peu plus réactif que les deux précédents avec un rendement de 20 % et 55 % respectivement en 3 h et 24 h de réaction.

L'activité catalytique de ce système est donc élevée pour les époxydes monosubstitués mais relativement modérée pour les époxydes disubstitués. La gêne stérique des époxydes disubstitués étant plus grande, l'addition de l'iodure doit, en effet, être plus difficile ce qui ralentit la vitesse de réaction.

Ainsi, ce système apparaît comme sélectif des époxydes monosubstitués, comme sou-

vent observé pour cette réaction.

### 2.3.2 Activité catalytique avec des faibles charges catalytiques et sous conditions douces de température

Deux autres caractéristiques importantes à étudier pour évaluer l'efficacité d'un système sont, d'une part, l'étude de son activité catalytique avec de faibles charges catalytiques et, d'autre part, ses performances dans des conditions douces de température.

Nous allons en premier comparer les performances des trois complexes métalliques synthétisés **10-12** avec des charges en catalyseur, ici le  $\text{NBu}_4\text{I}$ , de 0,025 mol% et en co-catalyseur de 0,005 mol% (tableau 2.5). On définira le TOF des systèmes catalytiques comme le rapport  $\frac{n_{\text{carbonate}}}{n_{\text{complexe métallique}} \cdot t}$  et le TON comme le rapport  $\frac{n_{\text{carbonate}}}{n_{\text{complexe métallique}}}$ .

TABLEAU 2.5 – Activité du système catalytique en présence de faible charge catalytique. Conditions : époxyhexane (10 mmol),  $\text{P}(\text{CO}_2) = 10$  bar, 110 °C, 24 h. Les TOF sont calculés à 2 heures de réaction.

Co-catalyseur (mol%)	$\text{NBu}_4\text{I}$ (mol%)	Rendement (%)	TOF ( $\text{h}^{-1}$ )	TON
<b>10</b> (0,005)	0,025	56	340	11200
<b>11</b> (0,005)	0,025	27	550	5400
<b>12</b> (0,005)	0,025	30	290	6000

Malgré les faibles charges catalytiques utilisées, nous remarquons que les trois complexes métalliques **10-12** conduisent, en conjonction avec  $\text{NBu}_4\text{I}$ , à des systèmes catalytiques très performants puisque des TON élevés de l'ordre de 6000 et allant dans le meilleur cas jusqu'à 11200 ont pu être obtenus après 24 h de réaction.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec le complexe **10** qui présente la plus faible gêne stérique au voisinage du centre métallique (présence de groupements méthyles sur les azotes équatoriaux).

L'activité initiale de ces systèmes bicomposants a été également évaluée après 2 h de réaction. De façon surprenante, les meilleurs TOF sont obtenus avec le complexe **11** (550  $\text{h}^{-1}$ ) alors que son activité après 24 h de réaction est la plus faible des trois systèmes étudiés ce qui suggère une désactivation au cours du temps.

Nous allons maintenant évaluer l'efficacité de notre système à basse température (c'est

-à-dire à 25 °C) mais avec des charges catalytiques plus élevées afin d'avoir un minimum d'activité catalytique.

Dans le tableau 2.6, nous avons rassemblé les résultats obtenus dans ces conditions avec 1% en complexe métallique et 2% en iodure de tétrabutylammonium.

De manière générale, nos systèmes catalytiques sont peu actifs à température ambiante avec des rendements en carbonate d'héxène compris entre 2 % et 12 % après 24 h de réaction.

TABLEAU 2.6 – Activité du système catalytique à température ambiante. Conditions : époxyhexane (10 mmol), 25 °C, 24 h, P(CO<sub>2</sub>) = 10 bar. Les TOF sont calculés à 24 h de réaction.

Co-catalyseur (mol%)	NBu <sub>4</sub> I (mol%)	Rendement (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )
<b>10</b> (1)	2	12	0,5
<b>11</b> (1)	2	4,5	0,2
<b>12</b> (1)	2	2	0,1

Le co-catalyseur **10** présente une meilleure activité que ses deux homologues, ce qui peut se justifier de la même manière que précédemment en invoquant la gêne stérique autour du centre métallique. De manière intéressante, le co-catalyseur **11** est plus actif que le co-catalyseur **12**. Les groupements *p*-méthoxybenzyles sont moins encombrants que les groupements néopentyles, ainsi l'activité catalytique de **11** à basse température est plus élevée que pour **12**.

Dans des conditions de faibles charges catalytiques ou à température ambiante, les trois complexes montrent des relations structure-activité : l'encombrement stérique pouvant à priori expliquer ces différences de réactivité.

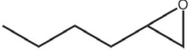
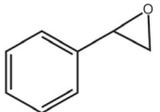
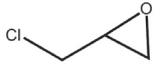
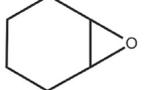
### 2.3.3 Étude comparative des systèmes de type tren à d'autres époxydes

Nous allons comparer l'activité catalytique des trois co-catalyseurs avec quatre époxydes de nature différente (tableau 2.7).

En effet, les relations structure-activité peuvent aussi être observées en regardant la différence de sélectivité des différents co-catalyseurs pour différents substrats.

### 2.3. CRIBLAGE ET ACTIVITÉ LIMITE DU SYSTÈME

TABLEAU 2.7 – Comparaison de l'activité des trois co-catalyseurs vis-à-vis de différents époxydes. Conditions : Époxyde (10 mmol), Co-catalyseur (0,25 mol%), NBu<sub>4</sub>I (0,40 mol%), 3 h, P(CO<sub>2</sub>) = 10 bar, 110 ° C.

Époxyde	Rendement (%)		
	Complexe <b>10</b>	Complexe <b>11</b>	Complexe <b>12</b>
	79	64	65
	75	76	51
	75	85	51
	0,7	0,2	0,4

De manière générale, le co-catalyseur **10** associé à l'iodure de tétrabutylammonium apparaît toujours comme le système le plus performant. En effet, les rendements obtenus à partir de l'époxyhexane, l'oxyde de styrène et l'oxyde de cyclohexène sont respectivement de 79%, 75% et 0,7% alors que pour les complexes **11** et **12**, les rendements sont inférieurs respectivement de 64 % et 65 % pour l'époxyhexane, de 76 % et 51 % pour l'oxyde de styrène et de 0,2 % et 0,4 % pour l'oxyde de cyclohexène.

Cependant, les trois co-catalyseurs conduisent à de bonnes activités avec des rendements de plus de 50 % voire 75 % à l'exception de l'oxyde de cyclohexène (qui est moins réactif car disubstitué).

Le complexe **11** est relativement sélectif vis à vis de l'épichlorohydrine avec un rendement de 85% en trois heures alors que le rendement en cabonate à partir de l'époxyhexane n'est que de 64%.

Le système dérivé du complexe **12** est, quant à lui, plus actif vis à vis de l'époxyhexane avec un rendement de 65 % alors que les rendements obtenus à partir de l'oxyde de styrène et de l'épichlorohydrine sont de l'ordre de 51 %.

Même si l'on observe des relations structure-activité, elles sont ici moins marquées que précédemment.

### 2.3.4 Recyclabilité

Une caractéristique importante pour les catalyseurs est leur recyclabilité. Le fait de pouvoir réutiliser un catalyseur, en particulier en phase homogène, est important pour des questions de coût.

La recyclabilité des deux complexes les plus actifs a donc été testée.

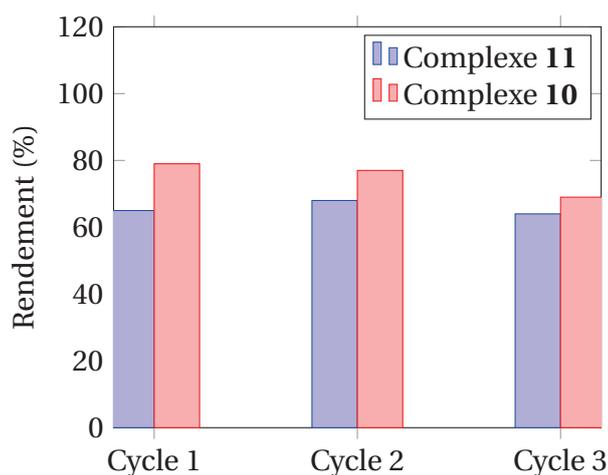


FIGURE 2.12 – Histogramme montrant l'activité catalytique des systèmes avec le complexe **10** et **11** après trois tests catalytiques successifs. Conditions : époxyhexane (x mmol), Co-catalyseur (0,25 mol%),  $\text{NBu}_4\text{I}$  (0,40 mol%), 3h,  $P(\text{CO}_2) = 10$  bar,  $110^\circ\text{C}$ .

On peut voir sur la figure 2.12 l'activité catalytique durant 3 expériences successives des systèmes catalytiques dérivés des complexes **10** et **11**. Le co-catalyseur est isolé après chaque test catalytique en faisant précipiter le complexe métallique par ajout d'éther. Après filtration et séchage, le complexe est réintroduit dans une nouvelle réaction en réajustant les quantités d'époxyde en fonction de la quantité de complexe métallique récupérée et en réintroduisant le  $\text{NBu}_4\text{I}$  dans les bonnes proportions. Le protocole expérimental est donné en annexe.

Le complexe **11** possède une activité constante avec un rendement de 65 % qui ne varie pas significativement, il présente donc une bonne recyclabilité d'un cycle à l'autre. Le complexe **10**, quant à lui, se désactive légèrement en passant d'un rendement de 79 % à 69 % après le troisième cycle. Cela peut s'expliquer par un encombrement stérique plus faible autour du centre métallique qui serait moins protégé que dans le cas du complexe **11** avec la présence de substituants *p*-méthoxybenzyles.

Nous avons vu, dans cette partie et la précédente, l'efficacité de ces complexes métal-

liques comme co-catalyseurs pour la synthèse de carbonates cycliques. Peut-on maîtriser l'environnement spatial autour du métal afin de se diriger vers un dédoublement cinétique d'un mélange d'époxyde racémique?

## 2.4 Vers un dédoublement cinétique des époxydes

Afin d'obtenir un enrichissement énantiomérique du carbonate cyclique obtenu, on doit disymétriser l'état de transition. Pour cela, nous pouvons introduire des centres asymétriques sur le ligand. Dans ce travail, des ligands tren de type cage ont été utilisés.

### 2.4.1 Présentation des hémicryptophanes

Le cyclotrivératylène (CTV) est une molécule aromatique issue de la triple condensation d'alcool benzylique. Elle possède la particularité de ne pas être plane mais courbée ce qui lui confère une forme de bol (figure 2.13).

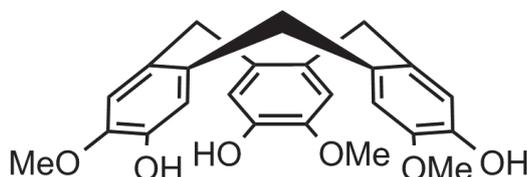


FIGURE 2.13 – Présentation d'un CTV.

En 1981, A. Collet synthétise la première cage supramoléculaire à base de deux unités CTV reliées par trois bras espaceurs. Il nomme cette classe de molécules les cryptophanes. Ces molécules montrent des capacités de complexation élevées vis-a-vis de petites molécules comme le méthane et les halogénoalcanes. Plus récemment, leur affinité pour les époxydes a également été démontrée. [14–16]

Notons que l'unité CTV possède une chiralité inhérente planaire que l'on nommera selon la nomenclature de Cahn Ingold et Prelog P ou M pour les différents énantiomères.

Plus tard, A. Collet synthétise des récepteurs hémicryptophanes composés d'une unité CTV, de trois bras espaceurs et d'une sous unité complexante (figure 2.14). [17] De manière générale, ces récepteurs hétéroditopiques garderont la symétrie  $C_3$  bénéficiant potentiellement des avantages (meilleure énantiosélectivité, par exemple) de la symétrie vus dans le chapitre bibliographique.

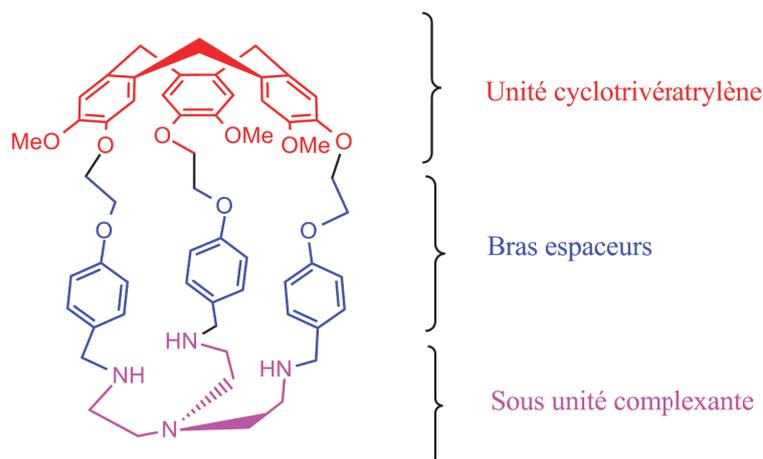


FIGURE 2.14 – Présentation d'un hémicryptophane.

Les hémicryptophanes ont la capacité de complexer énantiosélectivement les sucres et les ammoniums. [18]

L'idée ici sera d'utiliser la chiralité inhérente des hémicryptophanes pour reconnaître sélectivement les époxydes afin de les dédoubler cinétiquement et donc de former un carbonate énantiomériquement enrichi.

### 2.4.2 Complexation

L'hémicryptophane de type tren présenté sur la figure 2.14 a été synthétisé dans le cadre de la thèse de Sara Lefèvre (ENS Lyon). Pour l'obtenir énantio pure, l'unité CTV a été séparée par HPLC chirale afin d'obtenir deux énantiomères, puis l'hémicryptophane a été synthétisé avec le précurseur énantio pure. [19]

La complexation de l'hémicryptophane a été réalisée de la même manière que pour les complexes **10-12** et en suivant les protocoles de la littérature, [20] c'est-à-dire avec l'utilisation de sel de perchlorate de zinc (figure 2.15).

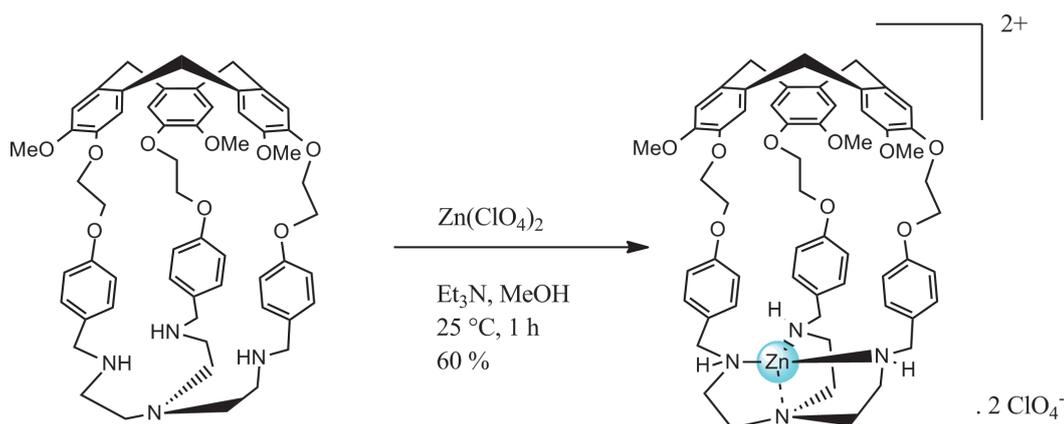


FIGURE 2.15 – Complexation du zinc par un hémicryptophane avec une sous-unité complexante de type tren.

Le rendement de cette complexation est de l'ordre de 60 % et permet d'obtenir un complexe métallique avec un site catalytique encapsulé dans un environnement contrôlé. On peut donc bénéficier à la fois de la sélectivité de la cage vis-à-vis de différents substrats et de l'énantiosélectivité grâce à la chiralité du complexe.

### 2.4.3 Changement de conditions opératoires

Pour des raisons de coût et de temps de synthèse, il est cependant nécessaire de modifier les conditions réactionnelles afin d'introduire une quantité moins importante (en masse) de ce complexe cage tout en conservant une charge catalytique du même ordre de grandeur par rapport à l'époxyde.

En effet, si l'on ne changeait pas les conditions utilisées jusqu'à lors, la masse de complexe nécessaire dans une réaction serait de l'ordre de 30 mg. Or, la synthèse de la cage hémicryptophane requiert de nombreuses étapes intermédiaires et est coûteuse en temps.

Nous avons donc choisi de diminuer la quantité en époxyde de 10 à 1 mmole (mais cela entraîne l'utilisation d'un solvant, la butanone) et d'utiliser une charge en complexe cage de 0,5 mol% (ce qui représente 6 mg). Les autres conditions seront les suivantes : 2,5 mol% d'iodure de tétrabutylammonium sous 10 bar de  $\text{CO}_2$  et à  $110\text{ }^\circ\text{C}$ .

Ces conditions nous permettent donc bien de garder une charge catalytique typique des systèmes catalytiques à base de complexe métallique tout en diminuant le "coût" de l'utilisation d'un hémicryptophane comme ligand.

### 2.4.4 Activité et sélectivité

Nous avons tout d'abord évalué l'activité du complexe métallique cage dans ces conditions et comparé ses performances avec le complexe **11** choisi comme modèle.

Nous verrons tout d'abord la différence d'activité entre **11** et le complexe cage racémique que l'on nommera Zn@Hémi(+/-), les deux structures sont représentées sur la figure 2.16.

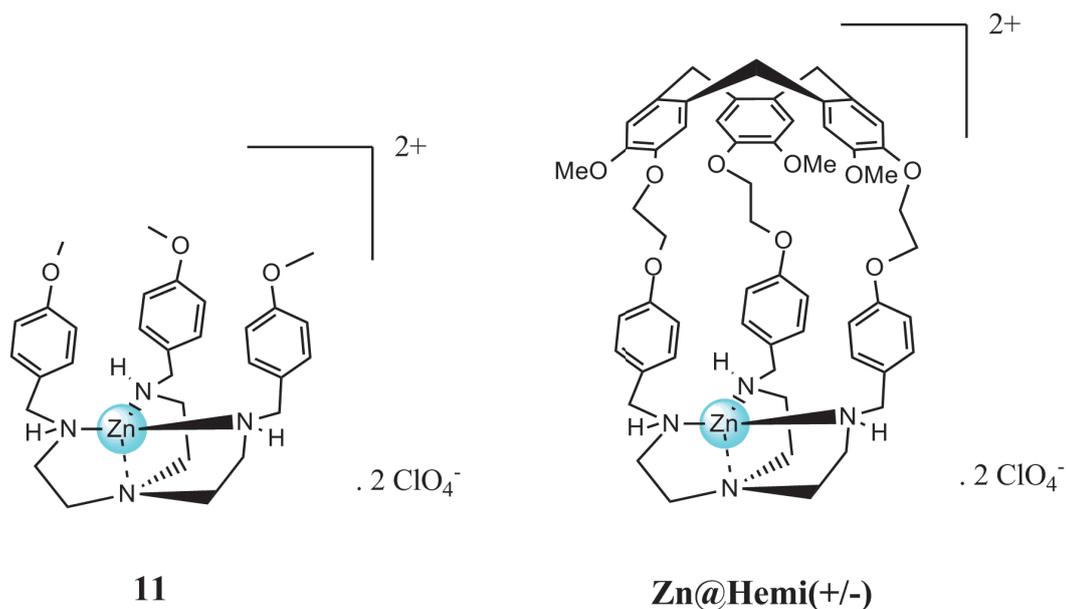


FIGURE 2.16 – Représentation du complexe hémicryptophane Zn@Hemi(+/-) et du complexe modèle **11**.

Dans le tableau 2.8 sont présentées les activités du système catalytique basé sur le complexe modèle **11**, du complexe Zn@Hemi(+/-), et de la réaction témoin (i.e. sans co-catalyseur métallique).

TABEAU 2.8 – Influence du confinement sur l'activité catalytique du système. Conditions : oxyde de styrène (1 mmol), NBu<sub>4</sub>I (2,5 mol%), complexe métallique(0,5 mol%), 2,5 mL de butanone, P(CO<sub>2</sub>) = 10 bar, 110 ° C.

Complexe	Epoxyde	Temps (h)	Rendement (%)
Zn@Hemi (+/-)	Oxyde de styrène	3	38
<b>11</b>	Oxyde de styrène	3	43
-	Oxyde de styrène	3	14

En trois heures, la réaction témoin, avec l'iodure de tétrabutylammonium seul, pré-

sente un rendement de 14 %. Quant aux systèmes basés sur les co-catalyseurs modèle **11** et Zn@Hemi(+/-), les rendements sont respectivement de 43 % et 38 %. Cela indique qu'il n'y a pas de désactivation due au ligand hémicryptophane avec un substrat comme l'oxyde de styrène.

Au vu de la non diminution ni augmentation significative de l'activité catalytique, nous avons testé différents substrats (tableau 2.9) afin d'examiner la sélectivité de ce nouveau co-catalyseur encapsulé vis-à-vis de différents époxydes. Les résultats obtenus montrent que le système catalytique NBu<sub>4</sub>I/Zn@Hemi(+/-) est sélectif vis-à-vis de l'oxyde de styrène, de l'épichlorohydrine et du glycidylméthyléther car les carbonates correspondants sont obtenus avec des rendements avoisinant 90 %. Il est moins actif vis-à-vis de l'oxyde d'héxène, le rendement étant de 58 %. Comme pour les autres systèmes, l'oxyde de cyclohexène est converti de manière moins efficace atteignant seulement 7 % en 6 h.

TABLEAU 2.9 – Activité catalytique du système NBu<sub>4</sub>I/Zn@Hemi(+/-) vis-à-vis de différents époxydes. Conditions : époxyde (1 mmol), NBu<sub>4</sub>I (2,5 mol%), co-catalyseur (0,5 mol%), 2,5 mL de butanone, 6 h, P(CO<sub>2</sub>) = 10 bar, 110 ° C.

Co-catalyseur	Epoxyde	Rendement (%)
Zn@Hemi(+/-)	Oxyde de styrène	88
Zn@Hemi(+/-)	Oxyde d'héxène	58
Zn@Hemi(+/-)	Epichlorohydrine	92
Zn@Hemi(+/-)	Oxyde de cyclohexène	7
Zn@Hemi(+/-)	Glycidylméthyléther	87

Afin d'aller vers un dédoublement cinétique des époxydes, le complexe cage énantiomériquement pur a été testé sur différents substrats et des analyses pour déterminer l'excès énantiomérique ont été réalisées sur certains milieux réactionnels.

#### 2.4.5 Vers un dédoublement des époxydes

Dans le tableau 2.10 sont reportées les performances catalytiques des systèmes basés sur le complexe cage énantio pure que l'on notera Zn@Hémi(M) et le complexe modèle **11**.

Nous nous sommes volontairement placés à des temps courts, à savoir 3 h, afin de mieux évaluer les variations d'activité et/ou énantiosélectivité si elles existent.

TABLEAU 2.10 – Influence du confinement sur l'activité catalytique du système. Conditions : Epoxyde (1 mmol), NBU<sub>4</sub>I (2,5 mol%), co-catalyseur (0,5 mol%), butanone (2,5 mL), 3 h, P(CO<sub>2</sub>) = 10 bar, 110 ° C.

Co-Catalyseur	Epoxyde	Rendement (%)
Zn@Hémi(M)	Oxyde de styrène	38
Complexe <b>11</b>	Oxyde de styrène	43
Zn@Hémi(M)	Oxyde d'héxène	63
Complexe <b>11</b>	Oxyde d'héxène	22
Zn@Hémi(M)	Epichlorohydrine	82
Complexe <b>11</b>	Epichlorohydrine	98

Dans le cas de l'oxyde de styrène, la différence d'activité entre le modèle et le complexe cage n'est pas significative avec des rendements de l'ordre de 40 %. De manière intéressante, pour l'oxyde d'héxène, la cage énantiopure montre une activité catalytique multipliée par trois par rapport au complexe modèle **11**. Quant à l'épichlorohydrine, l'activité catalytique est un peu diminuée pour la cage énantiopure comparée au complexe modèle **11** mais les rendements restent élevés avec un rendement quasi quantitatif pour le complexe modèle et un rendement de 82% pour le complexe cage.

La cage énantiopure est donc sélective de l'oxyde d'héxène avec un rendement de 63 % contre 22 % pour le complexe modèle. Cependant, les techniques analytiques utilisées (Chromatographie en phase gaz avec différentes colonnes chirales) pour la détermination de l'excès énantiomérique n'ont pas permis la séparation des deux énantiomères que ce soit ceux de l'oxyde d'héxène ou ceux du carbonate d'héxène.

Nous allons maintenant nous intéresser aux différentes techniques nous ayant servi à déterminer l'excès énantiomérique pour les réactions dérivées de l'oxyde de styrène et de l'épichlorohydrine.

Pour l'oxyde de styrène, des analyses par HPLC chirale avec des colonnes de type Chiralpak IC et Lux-Cellulose couplées à une analyse par dichroïsme circulaire ont permis de séparer les différents énantiomères et donc de déterminer l'excès énantiomérique.

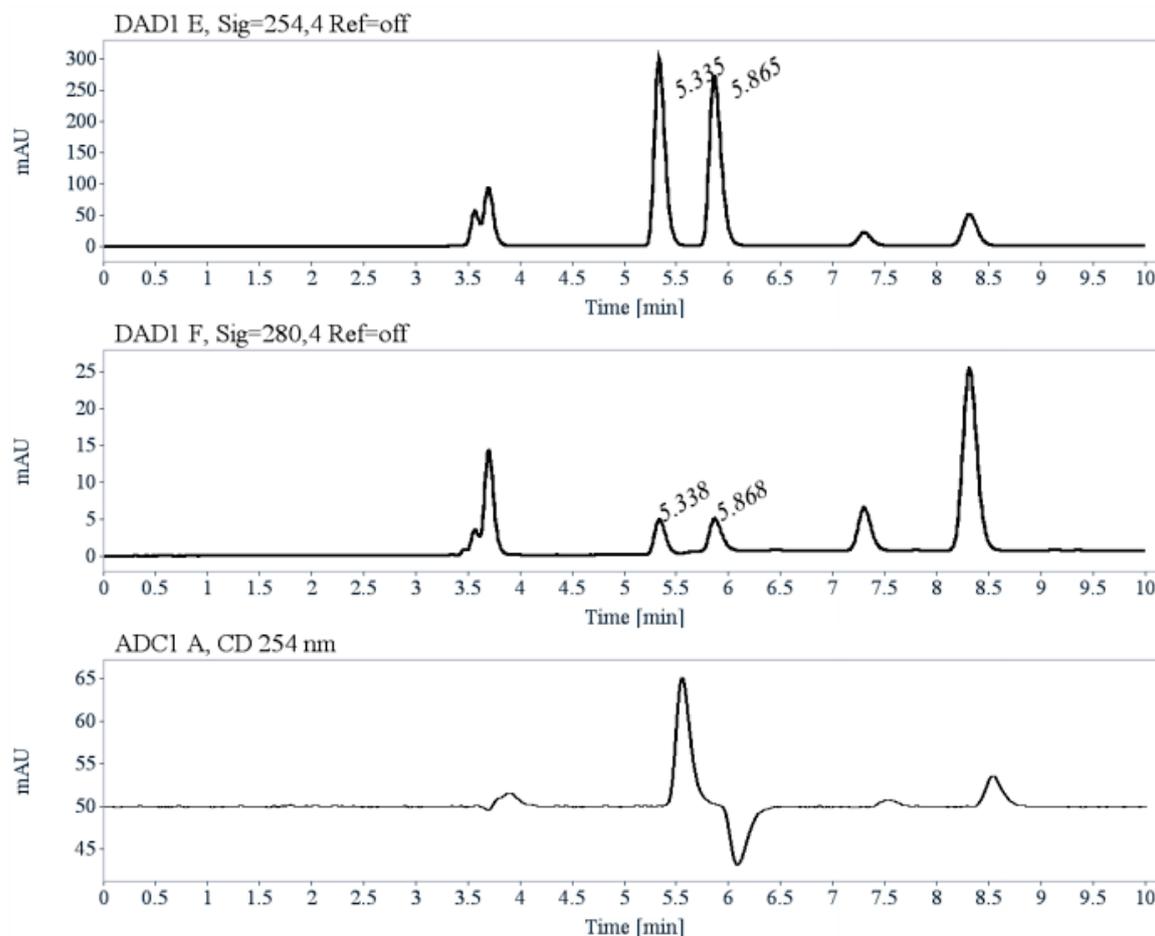


FIGURE 2.17 – Chromatographe HPLC après réaction de couplage de l'oxyde de styrène avec le  $\text{CO}_2$  catalysé par  $\text{NBu}_4\text{I}/\text{Zn@Hemi(M)}$ . Conditions : Heptane/isopropanol (95/5), 1 mL/min, 25 °C, colonne Chiralpak IC.

On peut voir sur la figure 2.17 les chromatogrammes avec une détection UV à 254,4 nm et 280,4 nm ainsi que la détection en dichroïsme circulaire à 254 nm. Les signaux à 5,34 min et 5,87 min sont les signaux des énantiomères du carbonate de styrène. Cela est confirmé par l'analyse de dichroïsme circulaire où on peut clairement identifier les deux énantiomères.

L'analyse de l'aire et du facteur d'efficacité permettent de calculer un excès énantiomérique voisin de 1 %.

Dans le cas de l'épichlorohydrine qui ne possède pas de groupement sensible à une analyse UV-visible, des analyses en chromatographie en phase gaz avec une colonne chirale de type Hydrodex ont été réalisées.

Le chromatogramme présenté sur la figure 2.18 montre la présence de solvant, d'époxyde

(à 2,31 min), du bromomésitylène (à 30,46 min) et des deux énantiomères du carbonate à 24,44 min et 24,81 min. Notons que, même si les énantiomères du carbonate sont séparés par la colonne, les énantiomères de l'époxyde ne le sont pas.

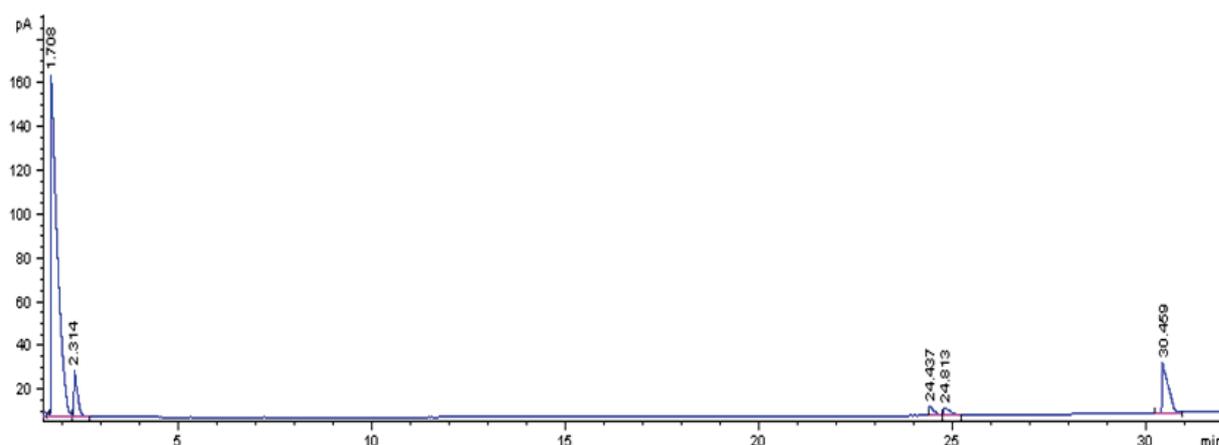


FIGURE 2.18 – Spectre de chromatographie en phase gaz sur un test catalytique avec l'épichlorohydrine comme substrat.

L'analyse par chromatographie en phase gaz doit se faire avec un échantillon dilué sans quoi la séparation des deux énantiomères est moins marquée.

L'analyse des aires permet, sans prendre en compte la différence de facteur d'efficacité entre les deux énantiomères, de trouver un excès énantiomérique nul.

Les résultats de ces deux analyses permettent donc de dire que le système catalytique engagé énantiopure ne permet pas, dans ces conditions, de réaliser un dédoublement cinétique d'époxyde. Les problèmes sont multiples.

Tout d'abord, la température est relativement élevée pour réaliser une discrimination entre les deux énantiomères sachant, qu'à haute température, les constantes de vitesse de formation des deux énantiomères se rapprochent et donc la discrimination est plus faible. Il faudrait donc abaisser la température pour obtenir un meilleur excès énantiomérique, seulement le système catalytique n'est pas suffisamment efficace à basse température (à température ambiante, par exemple).

De plus, pour augmenter l'excès énantiomérique, il faudrait se placer dans des conditions où le sel d'ammonium est inactif; N'étant pas chiral, il ne discriminera pas les deux énantiomères de l'époxyde ce qui peut conduire à une baisse de l'excès énantiomérique.

Enfin, la discrimination des deux énantiomères par la cage hémicryptophane n'est

peut être pas assez élevée pour pouvoir réaliser ce dédoublement efficacement. L'ajout d'autres groupements chiraux sur les bras de l'unité tren pourrait potentiellement augmenter la discrimination des énantiomères et donc permettre le dédoublement cinétique.

## 2.5 Conclusion

Les complexes métalliques de zinc à base de ligands de type tren sont des co-catalyseurs efficaces vis-à-vis de la formation de carbonates cycliques. Les conditions des tests catalytiques ont été optimisées avec l'oxyde de styrène comme substrat modèle. Les conditions optimales sont donc les suivantes : 10 bar de CO<sub>2</sub>, 110 °C, 0,40 mol% catalyseur (NBu<sub>4</sub>I), 0,25 mol% de co-catalyseur (complexe métallique), 3 heures.

Il est à souligner que la réaction est réalisée sans solvant dans le cas des complexes **10-12** ce qui satisfait certains principes de chimie verte. De plus, les charges en système catalytique sont relativement basses et des TOF et TON raisonnables sont obtenus.

La stabilité des complexes métalliques a été démontrée par des tests de recyclage du co-catalyseur. L'activité catalytique du complexe ne diminue pas de manière significative sur trois tests catalytiques successifs.

Les complexes métalliques **10-12** sont efficaces pour la synthèse de carbonates cycliques avec de nombreux types d'époxydes monosubstitués mais sont peu actifs dans le cas des époxydes disubstitués.

L'encapsulation du site catalytique dans une molécule cage de type hémicryptophane présente des sélectivités en substrats intéressantes par comparaison avec le complexe modèle **11**. Cependant, cette encapsulation n'a malheureusement pas permis de réaliser le dédoublement cinétique d'époxydes dans les conditions utilisées.

Des pistes de recherche ont été proposées à la fin de ce chapitre avec notamment l'introduction d'auxiliaires chiraux sur les bras de l'unité tren, qui, si elles s'avèrent fructueuses, pourraient nous permettre de lever ce verrou.

## 2.6 Annexes

### Généralités

Les réactifs commerciaux butanone,  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , tris[méthylaminoéthyl]amine et différents époxydes proviennent d'Aldrich Chemical et ont été utilisés sans autre purification. Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 300 à 300,1 MHz et 75,5 MHz pour respectivement  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  et sur un spectromètre Bruker Avance HD III 400 à 400,1 MHz et 100,6 MHz pour respectivement  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ .

Les déplacements chimiques sont référencés par rapport au tétraméthylsilane. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un Nermag R10-10C. Les composés **13** et **14** ont été synthétisés selon les procédures de la littérature. [9]

### Synthèses et caractérisation des complexes azatranes 10-12

Dans un Schlenk, une quantité équimolaire de ligand tren et de précurseur de zinc,  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est solubilisée dans 1 mL de méthanol et la solution est agitée pendant 1 h 30 à température ambiante. Après évaporation du méthanol, les complexes **10-12** ont été lavés par de petites portions de diéthyléther, puis resolubilisés dans de l'acétonitrile et reprecipités avec une addition lente de diéthyléther. Après prélèvement du surnageant, les complexes sont séchés sous vide à température ambiante.

**10** (78 %) :

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 298 K, 300,1 MHz) :  $\delta$  2,52 ppm (m, 4H), 2,34 ppm (s, 3H), 1,92 ppm (m, 1H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 298 K, 100,6 MHz) :  $\delta$  32,34 ppm, 46,55 ppm, 50,39 ppm.

ESI-MS m/z calculé pour  $([\text{M}-\text{Cl}]^+)$  287,10. trouvé 287,10.

**11** (78 %) :

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 300,1 MHz) :  $\delta$  1,70-2,07 ppm (m, 2H), 2,57-2,78 ppm (m, 2H), 3,68 ppm (s, 3H), 4,24 ppm (m, 2H), 6,56 ppm (m, 2H), 7,29 ppm (m, 2H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 298 K, 100,6 MHz) :  $\delta$  53,18 ppm, 47,90 ppm, 51,57 ppm, 54,39 ppm, 113,92 ppm, 130,46 ppm, 130,75 ppm, 159,95 ppm.

ESI-HRMS m/z ( $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{ClN}_4\text{O}_3\text{Zn}$ ) calculé pour  $([\text{M}-\text{Cl}]^+)$  605,2231, trouvé 605,2227.

**12** (78 %) :

RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD, 298 K, 300,1 MHz) : δ 1,10 ppm, (s, 9H), 2,78 ppm (s, 2H), 2,90 ppm (t, 2H), 3,07-3,21 ppm (m, 2H). RMN <sup>13</sup>C (CH<sub>3</sub>OH, 298 K, 100,6 MHz) : δ 27,09 ppm, 32,66 ppm, 46,18 ppm, 49,63 ppm, 59,71 ppm.

ESI-HRMS m/z (C<sub>21</sub>H<sub>48</sub>ClN<sub>4</sub>Zn) calculé pour ([M-Cl]<sup>+</sup>) 455,2890, trouvé 455,2853.

## Synthèse de 14

Dans un ballon de 50 mL, 1,077 g de tren et 1,910 g de 2,2-diméthylpropanal sont dissous dans 7 mL de MeOH à 0 °C. Après une heure d'agitation à température ambiante 0,75 g de NaBH<sub>4</sub> sont ajoutés par petites portions à 5 °C. Après 30 min d'agitation, 10 mL d'une solution aqueuse de soude sont ajoutés. Une extraction avec 4\*20 mL d'hexane est ensuite réalisée et les phases organiques sont rassemblées. Les phases organiques sont ensuite traitées par 10 mL d'une solution de NaI à 1 M. La phase aqueuse est ensuite extraite par 3\*20 mL d'hexane. Les solutions organiques sont séchées avec K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Après filtration, l'hexane est évaporé sous vide. 1,26 g (48 %) d'huile est ainsi obtenu.

## Procédure générale des tests catalytiques sans solvant

Dans une expérience typique, 10,0 mmol d'époxyde, 0,25 mol% de complexe métallique, 0,40 mol % de NBu<sub>4</sub>X (X = I, Br, Cl) et 1-2 mmol de mésitylène sont introduits dans un autoclave de 25 mL. Le réacteur est purgé 3 fois à température ambiante avec 5 bar de CO<sub>2</sub> pour retirer l'air avant d'être rempli à la pression désirée. L'autoclave est ensuite mis à la température désirée par un bain d'huile.

Après réaction, l'autoclave est refroidi à l'aide d'un bain de glace pour stopper la réaction et l'excès de CO<sub>2</sub> est lentement retiré. La solution est ensuite analysée par RMN <sup>1</sup>H et les quantités d'époxyde et de carbonate sont déterminées par calibration avec un étalon interne.

Un spectre typique d'un mélange réactionnel est donné figure 2.19.

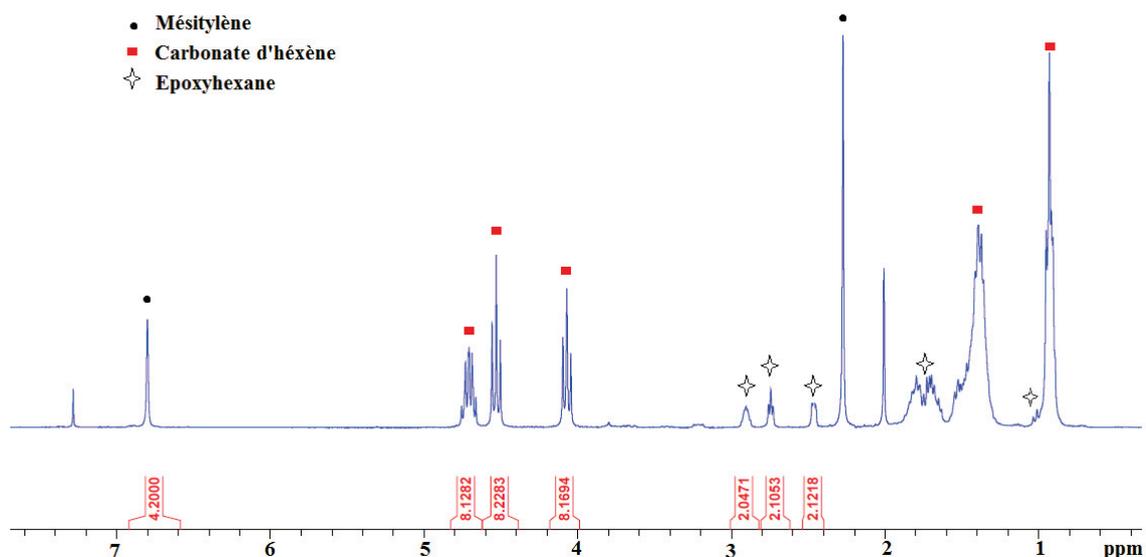


FIGURE 2.19 – Exemple de spectre RMN  $^1\text{H}$  après un test catalytique ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 300,1 MHz)

#### Exemple de calcul de la quantité de carbonate cyclique

Admettons que l'on ait introduit 168,3 mg de mésitylène avec 10 mmol d'époxyde. Le signal à 6,80 ppm doit intégrer pour  $A = \frac{m_{\text{mésitylène}} \cdot 3}{M_{\text{mésitylène}}} = \frac{168,3 \cdot 3}{120,2}$  avec  $m_{\text{mésitylène}}$  la masse de mésitylène introduite et  $M_{\text{mésitylène}}$  la masse molaire du mésitylène. Le facteur 3 provient du fait que le signal à 6,80 compte pour trois protons du mésitylène. Le signal doit donc intégrer pour 4,2.

On peut donc relier par intégration des signaux, la quantité de matière du carbonate et de l'époxyde à la quantité de matière de l'étalon interne. Sur l'exemple présenté sur la figure 2.19, la quantité de carbonate va être la moyenne des trois signaux déblindés (chacun des signaux correspond à un seul proton du fait de la diastéréotopie des protons de l'époxyde et du carbonate cyclique), ici 8.18 mmol. En suivant le même raisonnement, nous trouvons 2,11 mmol pour l'époxyde.

On considérera la définition du rendement suivante :

$$\eta = \frac{n_{\text{carbonate}}}{n_{\text{initiale}}}$$

avec  $n_{\text{carbonate}}$  la quantité de matière de carbonate cyclique et  $n_{\text{initiale}}$  la quantité de matière d'époxyde engagée initialement dans le test catalytique. La définition de la conversion sera la suivante :

$$c = 1 - \frac{n_{\text{époxyde}}}{n_{\text{initiale}}}$$

Au vu de la précision des intégrales et de cette méthode, on considérera que l'imprécision est de  $\pm 3\%$ .

### **Procédure générale des tests catalytiques avec solvant, butanone**

Dans une expérience typique, 1,0 mmol d'époxyde, 0,5 mol% de complexe métallique, 2,5 mol % de  $\text{NBu}_4\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ), 0,4 mmol de bromomésitylène et 2,5 mL de butanone sont introduits dans un autoclave de 25 mL. Le réacteur est purgé 3 fois à température ambiante avec 5 bar de  $\text{CO}_2$  pour retirer l'air avant d'être rempli à la pression désirée. L'autoclave est ensuite mis à la température désirée par un bain d'huile.

Après réaction, l'autoclave est refroidi à l'aide d'un bain de glace pour stopper la réaction et l'excès de  $\text{CO}_2$  est lentement retiré. La solution est ensuite analysée par RMN  $^1\text{H}$  et les quantités d'époxyde et de carbonate sont déterminées grâce à l'étalon interne, le bromomésitylène.

### **Procédure générale pour les expériences de recyclage des complexes azatranes 10 et 11**

Les complexes métalliques **10** et **11** ont été récupérés après réaction par précipitation avec le diéthyléther. Après séparation et récupération du surnageant, les complexes sont lavés par 3 fois 2 mL d'éther. Les complexes sont ensuite séchés à 50 °C pendant une nuit et réutilisés pour une autre réaction en conservant le rapport relatif  $\text{NBu}_4\text{I}/$ complexe métallique.

## 2.7 Références

- [1] Nicola Kielland, Christopher J. Whiteoak, and Arjan W. Kleij. Stereoselective Synthesis with Carbon Dioxide. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 355(11-12) :2115, 2013.
- [2] John G. Verkade. Main group atranes : chemical and structural features. *Coordination Chemistry Reviews*, 137 :233, 1994.
- [3] Junji Kobayashi, Kei Goto, Takayuki Kawashima, Michael W. Schmidt, and Shigeru Nagase. Synthesis, Structure, and Bonding Properties of 5-Carbaphosphatranes : A New Class of Main Group Atrane. *Journal of the American Chemical Society*, 124(14) :3703, 2002.
- [4] F. G. Mann and W. J. Pope. Formula-Triaminotriethylamine and Its Complex Metallic Compounds. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 109(751) :444, 1925.
- [5] Frederick George Mann and William Jackson Pope. LXII.—The complex salts of  $\beta\beta'\beta'$ -triaminotriethylamine with nickel and palladium. *J. Chem. Soc.*, 129(0) :482, 1926.
- [6] Frederick George Mann. LIX.—The cobaltic derivatives of  $\beta\beta'\beta'$ -triaminotriethylamine. *J. Chem. Soc.*, 0(0) :409, 1929.
- [7] Ellis K. Fields and Seymour. Meyerson. Arylation by Aromatic Nitro Compounds at High Temperatures. *Journal of the American Chemical Society*, 89(3) :724, 1967.
- [8] Prem C. Jain, Edward C. Lingafelter, and Piero. Paoletti. Five-coordinate zinc(II) in  $[\text{Zn}(\text{tren})(\text{NCS})](\text{SCN})$ . *Journal of the American Chemical Society*, 90(2) :519, 1968.
- [9] Philip B. Kisanga and John G. Verkade. Synthesis of new proazaphosphatranes and their application in organic synthesis. *Tetrahedron*, 57(3) :467, 2001.
- [10] Somsak Supasitmongkol and Peter Styring. A single centre aluminium(III) catalyst and TBAB as an ionic organo-catalyst for the homogeneous catalytic synthesis of styrene carbonate. *Catalysis Science & Technology*, 4(6) :1622, 2014.
- [11] Nobuhiro Kihara, Nobutaka Hara, and Takeshi Endo. Catalytic activity of various salts in the reaction of 2,3-epoxypropyl phenyl ether and carbon dioxide under atmospheric pressure. *The Journal of Organic Chemistry*, 58(23) :6198, 1993.

- [12] Ya Du, Fei Cai, De-Lin Kong, and Liang-Nian He. Organic solvent-free process for the synthesis of propylene carbonate from supercritical carbon dioxide and propylene oxide catalyzed by insoluble ion exchange resins. *Green Chemistry*, 7(7) :518, 2005.
- [13] Liang-Nian He, Hiroyuki Yasuda, and Toshiyasu Sakakura. New procedure for recycling homogeneous catalyst : propylene carbonate synthesis under supercritical CO<sub>2</sub> conditions. *Green Chemistry*, 5(1) :92, 2003.
- [14] Aude Bouchet, Thierry Brotin, Mathieu Linares, Hans Ågren, Dominique Cavagnat, and Thierry Buffeteau. Enantioselective Complexation of Chiral Propylene Oxide by an Enantiopure Water-Soluble Cryptophane. *The Journal of Organic Chemistry*, 76(10) :4178, 2011.
- [15] Josette Canceill, Michèle Cesario, André Collet, Jean Guilhem, Liliane Lacombe, Bénédicte Lozach, and Claudine Pascard. Structure and Properties of the Cryptophane-E/CHCl<sub>3</sub> Complex, a Stable van der Waals Molecule. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 28(9) :1246, 1989.
- [16] Laurent Garel, Jean-Pierre Dutasta, and André Collet. Complexation of Methane and Chlorofluorocarbons by Cryptophane-A in Organic Solution. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 32(8) :1169, 1993.
- [17] Jacqueline Gabard and André Collet. Synthesis of a (D<sub>3</sub>)-bis(cyclotrimeratrylenyl) macrocage by stereospecific replication of a (C<sub>3</sub>)-subunit. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (21) :1137, 1981.
- [18] Olivier Perraud, Alexandre Martinez, and Jean-Pierre Dutasta. Exclusive enantioselective recognition of glucopyranosides by inherently chiral hemicryptophanes. *Chemical Communications*, 47(20) :5861, 2011.
- [19] Sara Lefevre, Dawei Zhang, Estelle Godart, Marion Jean, Nicolas Vanthuyne, Jean-Christophe Mulatier, Jean-Pierre Dutasta, Laure Guy, and Alexandre Martinez. Large-Scale Synthesis of Enantiopure Molecular Cages : Chiroptical and Recognition Properties. *Chemistry - A European Journal*, 22(6) :2068, 2016.
- [20] Yoshimasa Makita, Kazuya Sugimoto, Kenta Furuyoshi, Keisuke Ikeda, Tomoyuki Fujita, Shin-Ichi Fujiwara, and Akiya Ogawa. Zinc(II)-included hemicryptophane : co-

## 2.7. RÉFÉRENCES

---

ordination of an acetonitrile guest within the cavity. *Supramolecular Chemistry*, 23(3-4) :269, 2011.

# Chapitre 3

## Etudes catalytiques de systèmes de symétrie $C_3$ de type TPA

*« La valeur d'un homme tient dans sa capacité à donner et non dans sa capacité à recevoir »*

---

Albert Einstein

### Sommaire

---

<b>3.1 Introduction des systèmes catalytiques de type TPA</b> . . . . .	<b>104</b>
3.1.1 Présentation . . . . .	104
3.1.2 Synthèse de complexes métalliques dérivés du TPA . . . . .	104
<b>3.2 Étude comparative des différents systèmes</b> . . . . .	<b>107</b>
3.2.1 Comparaison d'activité avec les complexes de type M@TPA . . . . .	107
3.2.2 Influence de l'affinité métal-halogénure sur l'activité catalytique . . . . .	108
3.2.3 Screening des époxydes . . . . .	110
<b>3.3 Élément de compréhension de ces influences d'affinité</b> . . . . .	<b>111</b>
3.3.1 Étude par résonance magnétique nucléaire . . . . .	112
3.3.2 Étude par spectroscopie d'absorption UV-visible . . . . .	116
3.3.3 Etude par résonance paramagnétique électronique . . . . .	121
<b>3.4 Conception d'un modèle et vérifications</b> . . . . .	<b>126</b>
3.4.1 Modèle possible . . . . .	126
3.4.2 Influence du ratio halogénure/complexe métallique . . . . .	129

---

<b>3.5 Conclusion</b> . . . . .	<b>134</b>
<b>3.6 Annexes</b> . . . . .	<b>135</b>
<b>3.7 Références</b> . . . . .	<b>140</b>

---

---

## Introduction

Un deuxième type de ligand de symétrie  $C_3$  utilisé dans la littérature est le ligand nommé tris[2-pyridylméthyl]amine (TPA). C'est un ligand tripodal neutre capable de complexer une large palette de métaux comme le zinc, le fer ou encore le cuivre. [1–3]

Les complexes de métaux à base de TPA ont été utilisés comme catalyseurs pour l'oxydation de liaisons C-H à partir de complexes de fer, [4] pour la polymérisation radicalaire et vivante du styrène grâce aux complexes de zinc [5] mais aussi pour modéliser l'activation biologique du dioxygène. [6]

Dans cette partie, nous étudierons trois complexes métalliques à base de cuivre, fer et zinc dérivés de ce ligand comme co-catalyseurs pour la synthèse de carbonates cycliques à partir de  $CO_2$  et d'époxydes. Nous pourrions comparer l'activité de ces trois co-catalyseurs en conjonction avec différents catalyseurs de type halogénure de tétrabutylammonium. Nous étudierons ensuite les interactions entre les halogénures et les complexes métalliques afin de mieux comprendre pourquoi ces systèmes catalytiques sont actifs ou inactifs.

Enfin, nous présenterons un modèle capable d'expliquer les différents résultats en accord avec les résultats catalytiques et les observations en chimie analytique.

## 3.1 Introduction des systèmes catalytiques de type TPA

### 3.1.1 Présentation

Nous présenterons ici les caractéristiques des complexes basés sur le ligand TPA.

Ces complexes peuvent être représentés comme sur la figure 3.1.

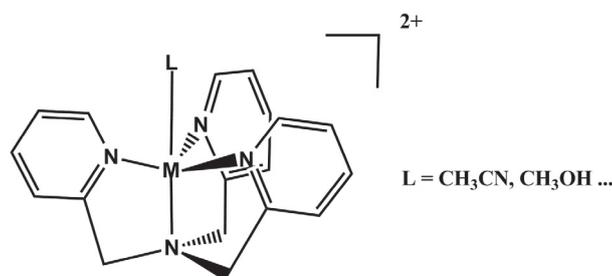


FIGURE 3.1 – Présentation des complexes métalliques avec un ligand de type tris[2-pyridylméthyl]amine.

De même que pour les ligands de type tren, la complexation d'un métal permet, grâce à la formation de trois cycles à cinq et grâce à l'effet chélate, de procurer une grande stabilité thermodynamique au complexe. Une liaison dative apicale est aussi créée avec l'amine tertiaire. Le deuxième site apical est le site acide de Lewis sur lequel on se base pour réaliser l'activation de l'époxyde. Les ligands de type pyridine étant  $\sigma$ -donneur  $\pi$ -attracteur, nous voulions appauvrir la densité électronique sur le métal afin de favoriser la complexation et donc l'activation de l'époxyde.

Trois complexes métalliques dérivés du ligand TPA à base d'atomes de fer(II), cuivre(II) et de zinc(II) ont été considérés dans ce travail. Nous décrirons tout d'abord leur synthèse et caractérisation puis évaluerons leur applicabilité pour la synthèse de carbonates cycliques.

### 3.1.2 Synthèse de complexes métalliques dérivés du TPA

La synthèse des complexes métalliques a été réalisée à partir des sels de perchlorate comme précurseur de métal.

Le complexe de cuivre est synthétisé dans l'acétone en présence d'un équivalent de précurseur de cuivre  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et d'un équivalent de ligand TPA. Après 45 minutes à 25 °C, le solvant est évaporé. Enfin, le complexe est dissous dans de l'acétonitrile et précipité par ajout d'éther. [7]

La synthèse du complexe de zinc est réalisée de la même manière excepté que le solvant de complexation est le méthanol comme utilisé dans la littérature.[8]

La synthèse du complexe de fer, quant à elle, a été conduite sous argon afin de limiter l'oxydation du fer (+II) en fer (+III). L'acétonitrile, solvant de synthèse, est utilisé sec et dégazé par un bullage d'argon pendant 5 min. Le complexe de fer formé est de couleur rouge foncé. L'éther utilisé pour la précipitation est également préalablement dégazé et sec.

Les rendements obtenus pour la synthèse des complexes de fer, de zinc et de cuivre sont respectivement de 75 %, 35% et 61 %.

Les trois complexes synthétisés sont représentés sur la figure 3.15, on les nommera par la suite Zn@TPA, Cu@TPA et Fe@TPA pour respectivement les complexes de zinc, cuivre et fer.

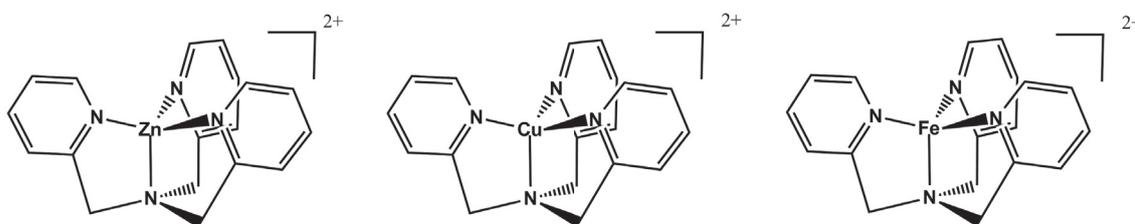


FIGURE 3.2 – Représentation des complexes Zn@TPA, Cu@TPA et Fe@TPA.

Ces complexes ont été caractérisés par ESI-MS avec des masses obtenues pour les complexes Zn@TPA, Cu@TPA et Fe@TPA respectivement de 355,3, 353,1 et 381,1. Cela correspond effectivement aux masses des complexes avec un ligand chlorure en plus pour le complexe de fer (II).

Sur la figure 3.3 sont représentés les spectres RMN  $^1\text{H}$  du ligand TPA et du complexe Zn@TPA. On observe un déplacement des déplacements chimiques des signaux du méthylène et des pyridyles du ligand après complexation ce qui est une preuve supplémentaire que la complexation a bien été réalisée. On remarque que les signaux du complexe sont équivalents pour les trois bras ce qui va dans le sens d'une symétrie  $\text{C}_3$  toujours conservée après complexation.

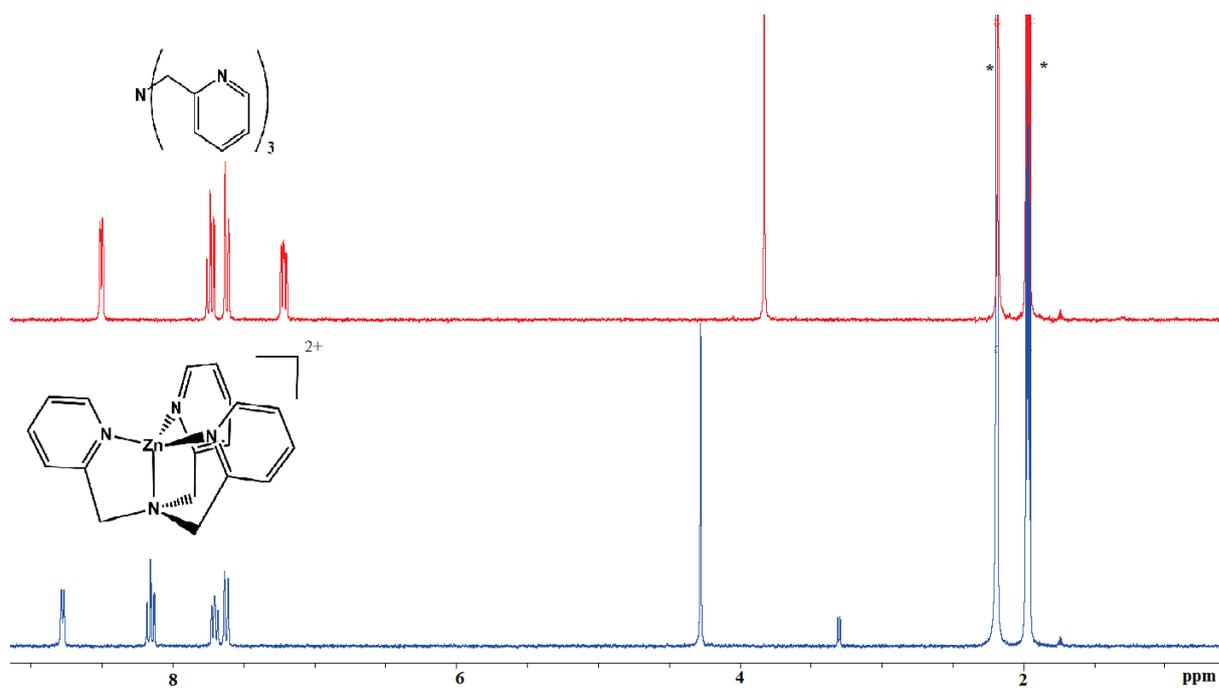


FIGURE 3.3 – Spectres RMN <sup>1</sup>H du ligand TPA et du complexe Zn@TPA (300,1 MHz, d<sub>6</sub>-acetone, 25 °C). \* signaux du solvant.

Les caractérisations et les protocoles détaillés sont donnés en annexe de ce chapitre.

## 3.2 Étude comparative des différents systèmes

### 3.2.1 Comparaison d'activité avec les complexes de type M@TPA

Nous allons étudier dans un premier temps, l'activité catalytique des différents systèmes de manière à déterminer quel système est le plus performant.

Les trois complexes ont été testés avec différents catalyseurs, le chlorure, le bromure et l'iodure de tétrabutylammonium, dans les conditions suivantes : oxyde de styrène (2 mmol),  $\text{NBu}_4\text{X}$  (2,5 mol%), M@TPA (0,5 mol%), butanone (5 mL),  $\text{CO}_2$  (10 bar), 110 °C, 6 h.

Sur la figure 3.4 sont présentés les résultats catalytiques pour les différentes associations.

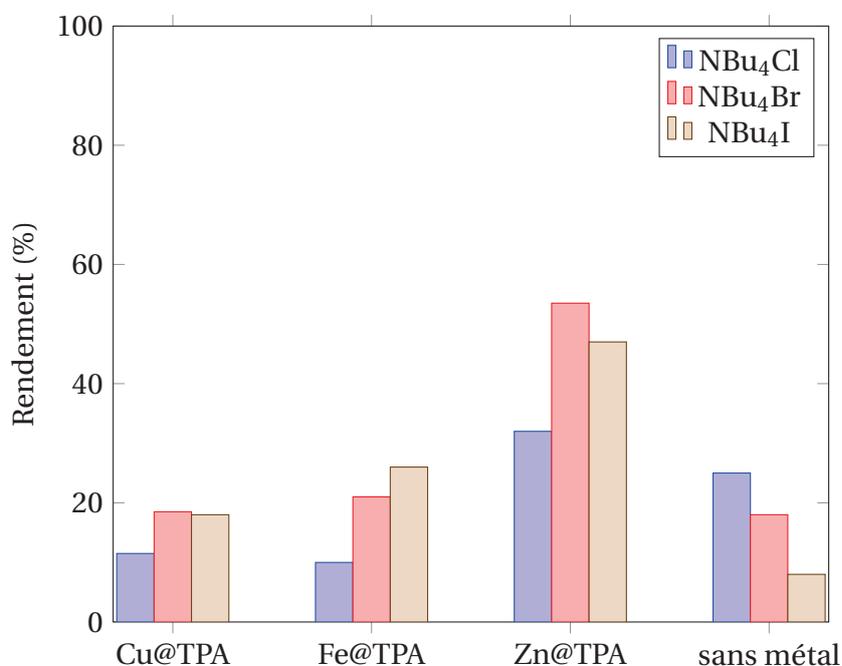
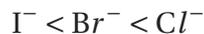


FIGURE 3.4 – Activité catalytique de systèmes basés sur les complexes Zn@TPA, Cu@TPA et Fe@TPA et les halogénures de tétrabutylammonium. Conditions : oxyde de styrène (2 mmol),  $\text{NBu}_4\text{X}$  (X = I, Br, Cl) (2,5 mol%), M@TPA (0,5 mol%), butanone (5 mL),  $P(\text{CO}_2) = 10$  bar, 110 °C, 6 h.

Premièrement, la réaction sans co-catalyseur métallique montre que le chlorure de tétrabutylammonium est plus actif que le bromure de tétrabutylammonium, lui même plus actif que l'iodure de tétrabutylammonium avec des rendements en carbonate de styrène respectivement de 25%, 18% et 8%. Dans les conditions réactionnelles utilisées, nous pensons que l'anion chlorure est moins bien solvaté que l'anion bromure lui même moins

bien solvaté que l'anion iodure car la butanone possède un site de solvation plutôt mou vis-à-vis des anions. Ainsi, moins le nucléophile est solvaté plus il est réactif ce qui explique l'évolution de la réactivité de ces halogénures d'ammonium :



Pour les systèmes bicomposants à base d'halogénure d'ammonium et de complexes métalliques, les systèmes dérivés du complexe Zn@TPA sont les plus performants quelque soit l'halogénure d'ammonium avec des rendements variant entre 32 % et 54 %. L'activité catalytique des systèmes basés sur le Fe@TPA et sur le Cu@TPA est beaucoup plus faible et ne dépasse pas 30 % de rendement. Le système le plus performant avec les complexes Fe@TPA et Cu@TPA est l'association Fe@TPA/NBu<sub>4</sub>I avec un rendement de 26 %.

L'association optimale en terme d'activité catalytique est obtenue en combinant le complexe Zn@TPA avec le bromure de tétrabutylammonium. En 6 h, un rendement de 54 % est obtenu, soit le meilleur résultat de toutes les associations testées.

De manière surprenante, le chlorure de tétrabutylammonium associé à un complexe métallique conduit aux systèmes bicomposants les moins actifs alors que celui-ci était le plus actif en tant que catalyseur monocomposant. À l'inverse, l'iodure de tétrabutylammonium conduit aux systèmes bi-composants parmi les plus actifs alors que celui-ci était le moins actif quand il était utilisé en l'absence de complexe métallique.

Il apparaît donc que l'halogénure et le complexe métallique interagissent ensemble pendant la réaction.

Nous allons tenter de comprendre quelle est la nature de cette interaction et quelle est sa contribution dans l'activité catalytique observée.

#### 3.2.2 Influence de l'affinité métal-halogénure sur l'activité catalytique

Pour connaître l'activité intrinsèque du système dual halogénure d'ammonium/complexe métallique, nous allons en première approximation soustraire la contribution de l'halogénure d'ammonium seul à l'activité catalytique du système dual correspondant. On appellera le rendement obtenu, rendement relatif (relatif à l'activité de l'halogénure d'ammonium seul).

Sur la figure 3.5 sont représentés les rendements relatifs obtenus en faisant cette soustraction. Notons que les rendements relatifs aux halogénures de tétrabutylammonium

seuls se retrouvent à 0 %.

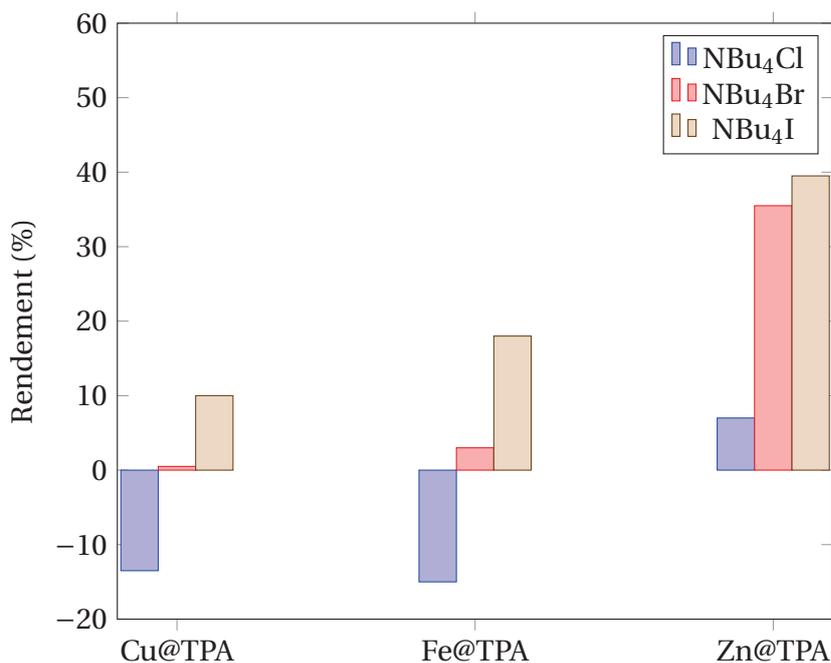


FIGURE 3.5 – Activité catalytique relative de systèmes basés sur les complexes M@TPA et NBu<sub>4</sub>X. Conditions : oxyde de styrène (2 mmol), NBu<sub>4</sub>X (X = I, Br, Cl) (2,5 mol%), M@TPA (0,5 mol%), butanone (5 mL), P(CO<sub>2</sub>) = 10 bar, 110 °C, 6 h.

Le meilleur gain d'activité catalytique est obtenu pour l'association de l'iodure de tétrabutylammonium avec le complexe Zn@TPA avec un gain en rendement de 40 %. L'association de ce même complexe avec le bromure de tétrabutylammonium conduit à un gain en activité de 36 % ce qui est également satisfaisant.

Quelque soit le complexe métallique, son association avec l'iodure de tétrabutylammonium engendre un gain d'activité. Ce gain d'activité est de 40 % avec le complexe de zinc, de 18 % avec le complexe de cuivre et de 10 % avec le complexe de fer.

Avec le bromure de tétrabutylammonium, le gain d'activité est quasiment nul dans le cas du Fe@TPA et du Cu@TPA mais reste satisfaisant dans le cas du Zn@TPA avec une augmentation de rendement de 36 %.

Étonnamment, l'association du chlorure de tétrabutylammonium avec les complexes Cu@TPA et Fe@TPA conduit à une inhibition de l'activité catalytique. Son association avec le complexe Zn@TPA est, quant à elle, légèrement positive avec un gain en rendement de 7 %.

La première conclusion que l'on peut tirer de ces résultats est que l'affinité entre le

complexe métallique et l'halogénure joue un rôle important sur l'activité catalytique du système. De façon surprenante, ces phénomènes n'ont jamais été mentionnés ni discutés dans la littérature par les nombreux groupes travaillant sur ce type de systèmes bicomposants. Avant de mieux appréhender la nature de cette interaction, nous avons testé l'activité catalytique du système  $\text{NBu}_4\text{I}/\text{Zn@TPA}$  pour lequel nous obtenions le meilleur gain en activité sur différents époxydes.

### 3.2.3 Screening des époxydes

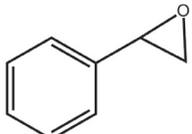
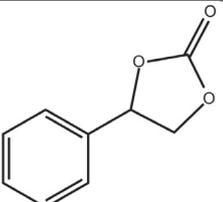
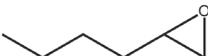
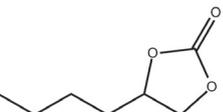
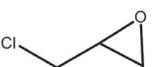
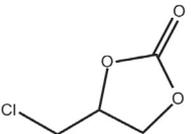
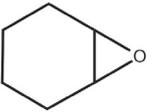
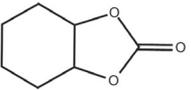
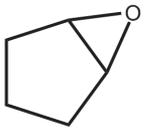
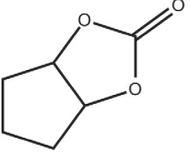
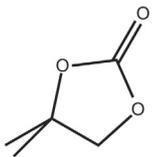
Dans le tableau 3.1 est donné le rendement, dans les mêmes conditions que précédemment, du système catalytique bicomposant  $\text{NBu}_4\text{I}/\text{Zn@TPA}$  pour divers époxydes substitués.

Les époxydes monosubstitués conduisent globalement à des rendements relativement élevés. En effet, pour l'épichlorohydrine et l'époxyhexane, des rendements respectivement de 87 % et 72 % sont obtenus en 6 h de réaction. L'activité est un peu plus faible avec l'oxyde de styrène avec un rendement de 48 %.

Les époxydes disubstitués qui sont plus difficiles à convertir conduisent à la formation de carbonates cycliques avec des rendements satisfaisants mais en 24 h de réaction. Le carbonate correspondant à l'oxyde de 2-méthylpropylène est obtenu avec un rendement de 65 % alors que le carbonate de cyclobutène et le carbonate de cyclohexène sont obtenus avec des rendements respectifs de 45 % et 25 %.

Le système catalytique bicomposant  $\text{NBu}_4\text{I}/\text{Zn@TPA}$  montre, donc, une bonne applicabilité à d'autres époxydes même si les époxydes disubstitués sont toujours moins réactifs.

TABLEAU 3.1 – Applicabilité du système catalytique  $\text{NBu}_4\text{I}/\text{Zn@TPA}$  à d’autres époxydes. Conditions : Époxyde (2 mmol),  $\text{NBu}_4\text{I}$  (2,5 mol%),  $\text{Zn@TPA}$  (0,5 mol%), butanone (5 mL),  $\text{P}(\text{CO}_2) = 10$  bar,  $110^\circ\text{C}$ , 6 h. \* = temps de réaction de 24 h.

Époxyde	Carbonate cyclique	Rendement (%)
		48
		72
		87
		25*
		45*
		65*

### 3.3 Élément de compréhension de ces influences d’affinité

Nous avons décidé d’investiguer le mode d’interaction entre le complexe métallique et l’halogénure pour comprendre pourquoi il impacte autant l’activité catalytique. Dans ce but, différentes études de chimie analytique ont été conduites.

Nous verrons ici une étude de RMN  $^1\text{H}$  sur le complexe  $\text{Zn@TPA}$  qui est un complexe diamagnétique. Puis, nous étudierons le comportement du complexe de cuivre par spectroscopie UV-visible et enfin par Résonance Paramagnétique Électronique. Cela nous permettra de mieux comprendre quels types d’interaction existent entre le complexe métallique et l’halogénure et de corrélérer ce paramètre aux activités (gain et/ou inhibition) catalytiques observées.

### 3.3.1 Étude par résonance magnétique nucléaire

La première étude porte sur le complexe Zn@TPA. Il s’agit d’étudier le comportement des protons du ligand lors de l’ajout d’halogénure de tétrabutylammonium. Le suivi se fait in situ dans un tube RMN dans lequel est dissous une quantité connue (1,92 mg) de complexe Zn@TPA dans un mélange de solvant méthanol deutéré/acétone deutéré (1/9 : v/v). Le spectre proton sera enregistré puis un ajout d’halogénure d’ammonium dans le même solvant sera effectué et une nouvelle acquisition sera réalisée. On aura ainsi une évolution du spectre proton en fonction du nombre d’équivalent d’halogénure d’ammonium.

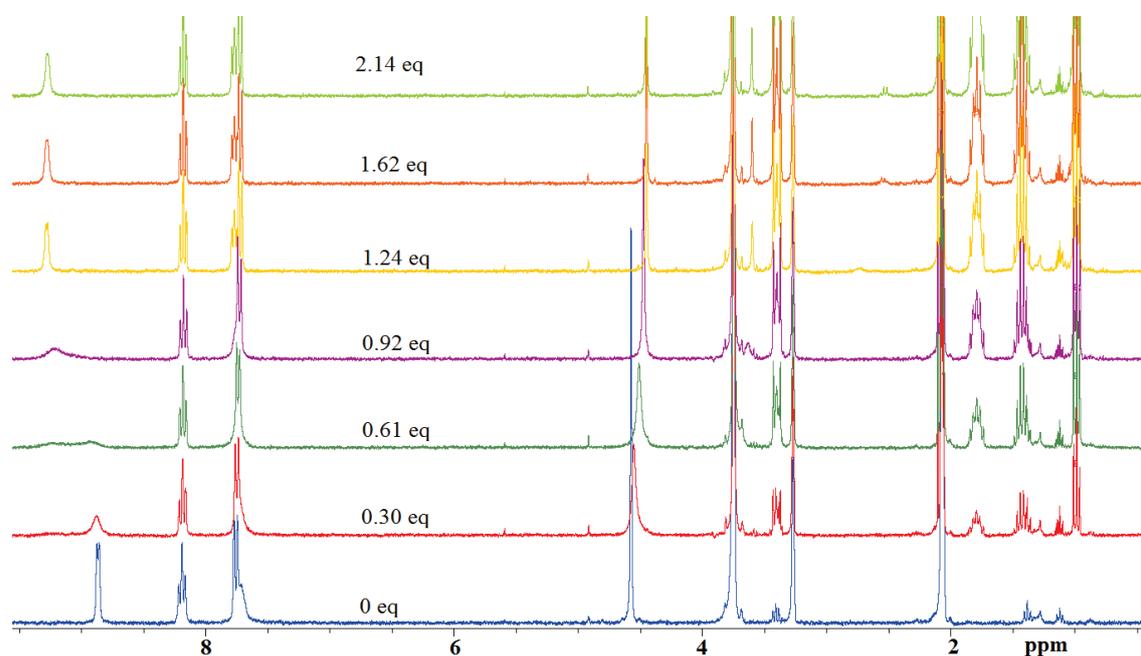


FIGURE 3.6 – Spectres de RMN  $^1\text{H}$  du complexe Zn@TPA pour différents équivalents d’iodure de tétrabutylammonium (300,1 MHz, (d6-acétone/d4-méthanol) = (9/1), 25 °C).

La figure 3.6 montre l’évolution du spectre RMN  $^1\text{H}$  en fonction du nombre d’équivalent d’iodure de tétrabutylammonium. En absence d’iodure de tétrabutylammonium on distingue sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  de Zn@TPA les signaux des protons des groupes pyridyle entre 7,5 ppm et 9 ppm et à 4,6 ppm le signal correspondant aux méthylènes ( $\text{CH}_2$ ) du ligand. Lorsque l’on ajoute l’iodure de tétrabutylammonium, une variation de déplacement chimique vers les hauts champs est observée pour les protons méthylènes (figure 3.7), ce qui est caractéristique d’un équilibre rapide par rapport à l’échelle de temps RMN entre différents complexes.

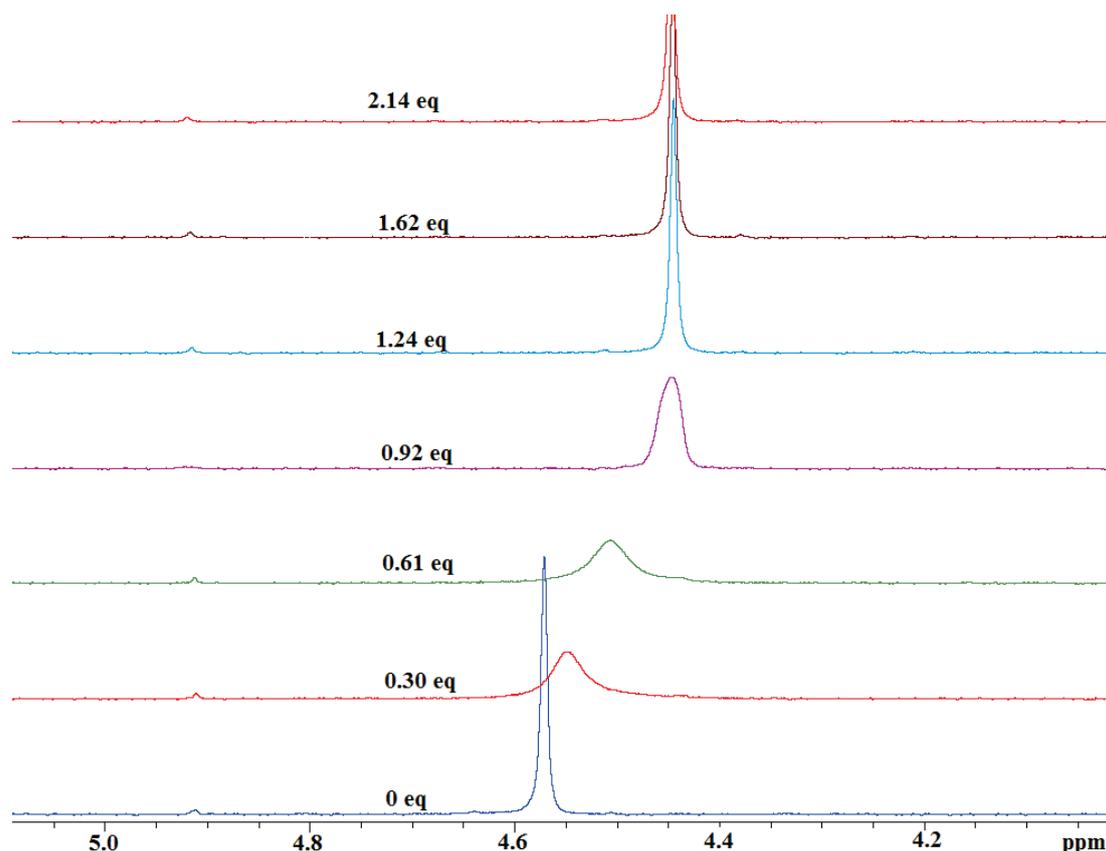


FIGURE 3.7 – Agrandissement des spectres de RMN  $^1\text{H}$  du complexe Zn@TPA pour différents équivalents d’iodure de tétrabutylammonium entre 4 et 5 ppm (300,1 MHz, (d6-acétone/d4-méthanol) = (9/1), 25 °C).

Cela signifie que l’environnement électronique est modifié par ajout d’iodure de tétrabutylammonium. On note que cette variation de déplacement chimique converge vers un déplacement chimique fixe à 4,44 ppm : après ajout d’un équivalent d’iodure de tétrabutylammonium, seule la deuxième forme est présente.

Nous pensons que l’iodure vient se coordiner à l’atome de zinc en position apicale et que l’échange entre le solvant et l’iodure (coordination/décoordination) est rapide par rapport à l’échelle de temps RMN. Cela peut s’expliquer par le fait que l’iodure est un ligand labile. La constante de complexation vis-à-vis de l’iode est cependant relativement grande (de l’ordre de  $10^4$ ) ce qui se traduit par une rupture de pente très franche lorsque nous traçons la variation de déplacement chimique en fonction de la quantité d’iodure de tétrabutylammonium (figure 3.8).

L’évolution des signaux pour la même expérience mais dans le cas de l’ajout de chlorure de tétrabutylammonium est présentée sur la figure 3.29 fournie en annexe. De même que précédemment on s’intéressera au signal méthylène du ligand TPA (figure 3.9).

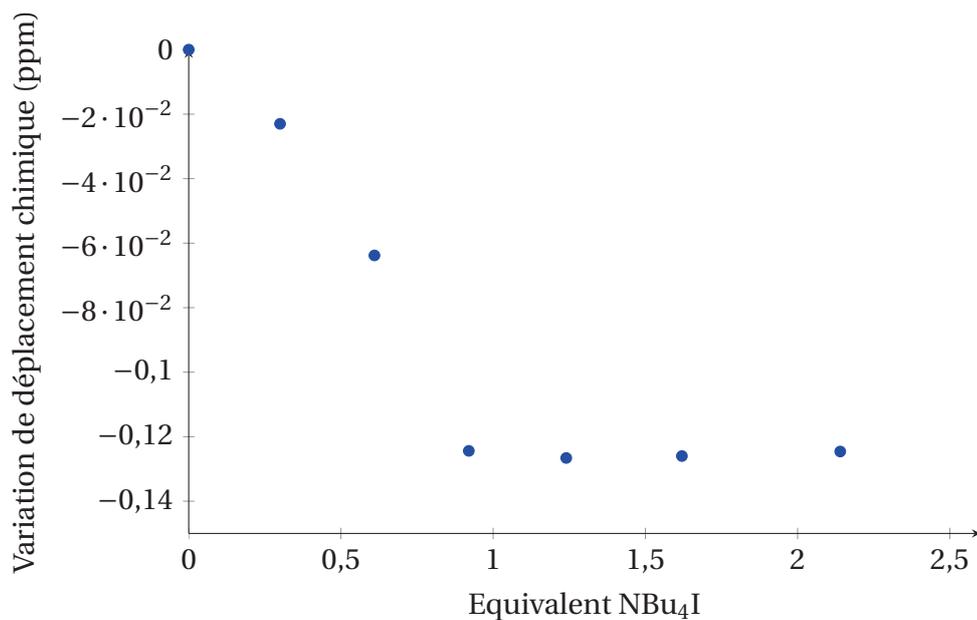


FIGURE 3.8 – Variation du déplacement chimique en fonction de la quantité d’iodure de tétrabutylammonium.

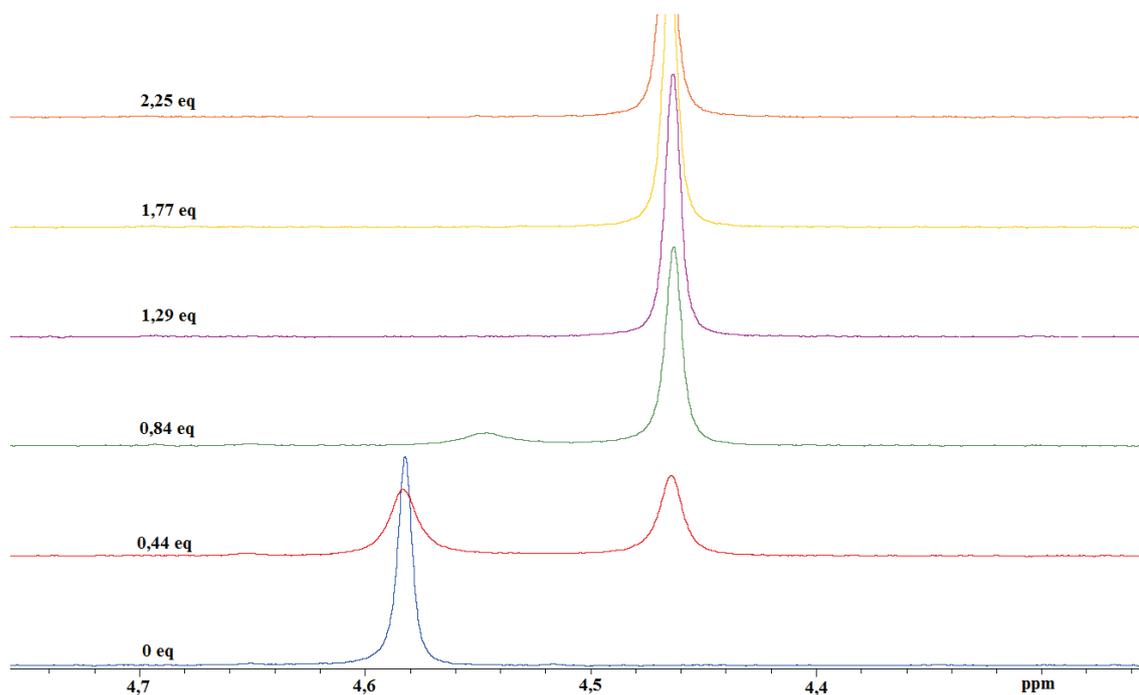


FIGURE 3.9 – Agrandissement des spectres de RMN <sup>1</sup>H du complexe Zn@TPA pour différents équivalents de chlorure de tétrabutylammonium entre 4 et 5 ppm (300,1 MHz, (d<sub>6</sub>-acétone/d<sub>4</sub>-méthanol) = (9/1), 25 °C).

L’évolution de ce signal est différente de celle observée dans l’expérience précédente. En effet, plutôt que d’avoir une variation de déplacement chimique, un nouveau signal

pour les protons du  $\text{CH}_2$  apparaît en même temps que l’intensité du signal initial disparaît. Ce phénomène est caractéristique d’un équilibre lent par rapport à l’échelle de temps RMN. De plus, après un équivalent de chlorure de tétrabutylammonium, seul le signal correspondant au complexe formé est présent. Cela montre que la stoechiométrie du complexe  $\text{Cl}/\text{Zn@TPA}$  est de 1 : 1 et que la constante est élevée (également supérieure à 10000).

Dans le cas du complexe de zinc, l’étude RMN  $^1\text{H}$  nous indique que dans le cas de l’ajout de chlorure et d’iodure de tétrabutylammonium de nouveaux complexes de stoechiométrie 1 :1 sont formés. Nous pensons que l’halogénure vient se substituer à la molécule de solvant en position apicale et que les complexes résultants sont plus stables car les halogénures sont de meilleurs ligands. Cette étude indique également le fait que l’iodure est un ligand plus labile vis-à-vis du zinc que le chlorure. Dans le cas du zinc, quelque soit l’halogénure, l’équilibre suivant se réalise avec une grande constante thermodynamique mais avec une cinétique d’échange différente (figure 3.10).

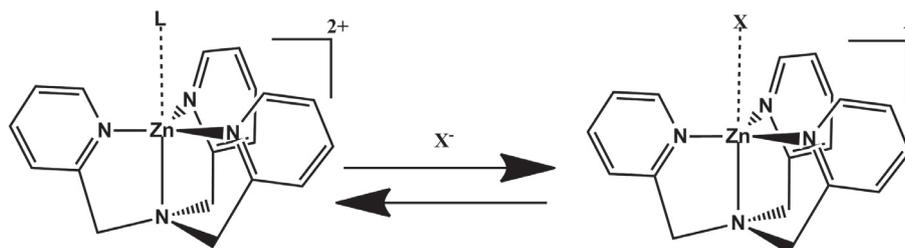


FIGURE 3.10 – Comportement du complexe de zinc vis-à-vis de l’ajout d’halogénure d’ammonium.

Pour avoir plus d’information sur l’interaction entre les halogénures et les complexes métalliques, nous avons également décidé d’étudier le comportement du complexe  $\text{Cu@TPA}$  avec l’ajout d’iodure et de chlorure de tétrabutylammonium par spectroscopie d’absorption UV-visible. Ces complexes étant paramagnétiques, une étude RMN serait difficile.

### 3.3.2 Étude par spectroscopie d’absorption UV-visible

Nous verrons ici une étude par spectroscopie UV-visible avec le complexe Cu@TPA. Le principe sera également d’étudier le comportement de ce complexe après ajouts successifs d’halogénure de tétrabutylammonium. À une solution de concentration  $6,24 \cdot 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> dans l’acétonitrile placée dans une cuve UV-visible sont ajoutées des quantités croissantes d’halogénure de tétrabutylammonium en solution également dans l’acétonitrile. Après chaque ajout un nouveau spectre est enregistré (figure 3.11).

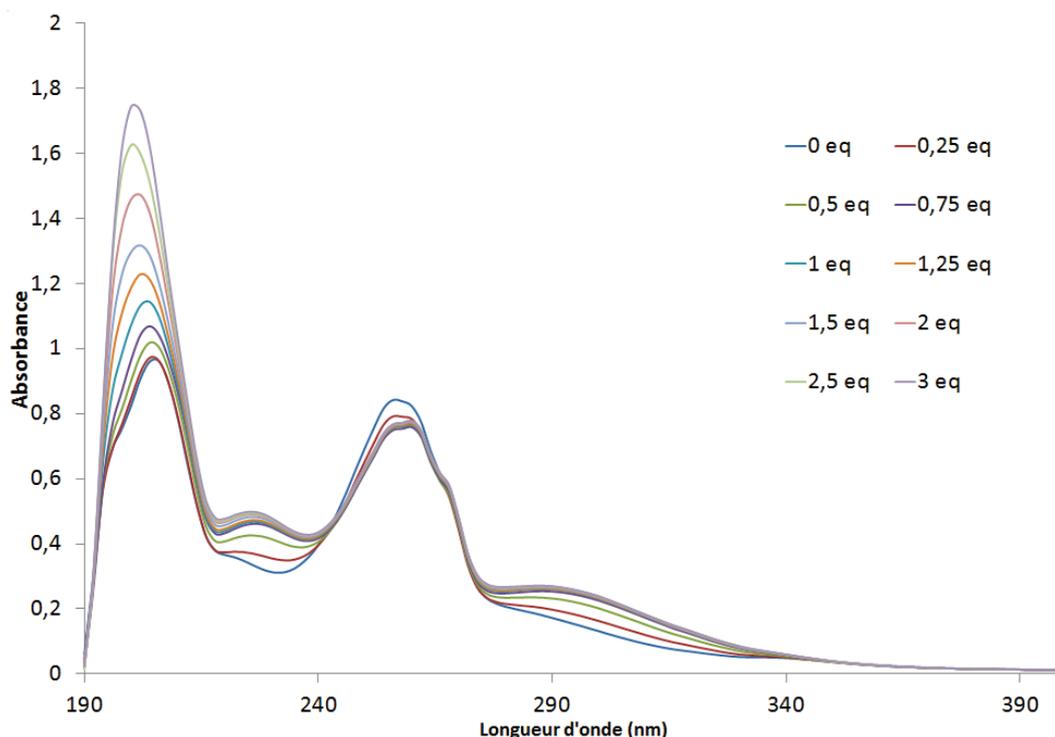


FIGURE 3.11 – Evolution du spectre UV-visible du complexe Cu@TPA dans l’acétonitrile avec l’ajout de chlorure de tétrabutylammonium.

Le spectre UV-visible de Cu@TPA est caractérisé par la présence de deux bandes à 200 nm et 260 nm correspondant aux transitions  $n \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$  des cycles pyridyles.

Lors de l’ajout de  $\text{NBu}_4\text{Cl}$ , deux bandes de transfert de charge à 230 nm et 296 nm apparaissent suggérant un changement dans la sphère de coordination du complexe. [9] Le site apical initialement coordonné par une molécule de solvant, l’acétonitrile, doit être remplacé par un anion chlorure.

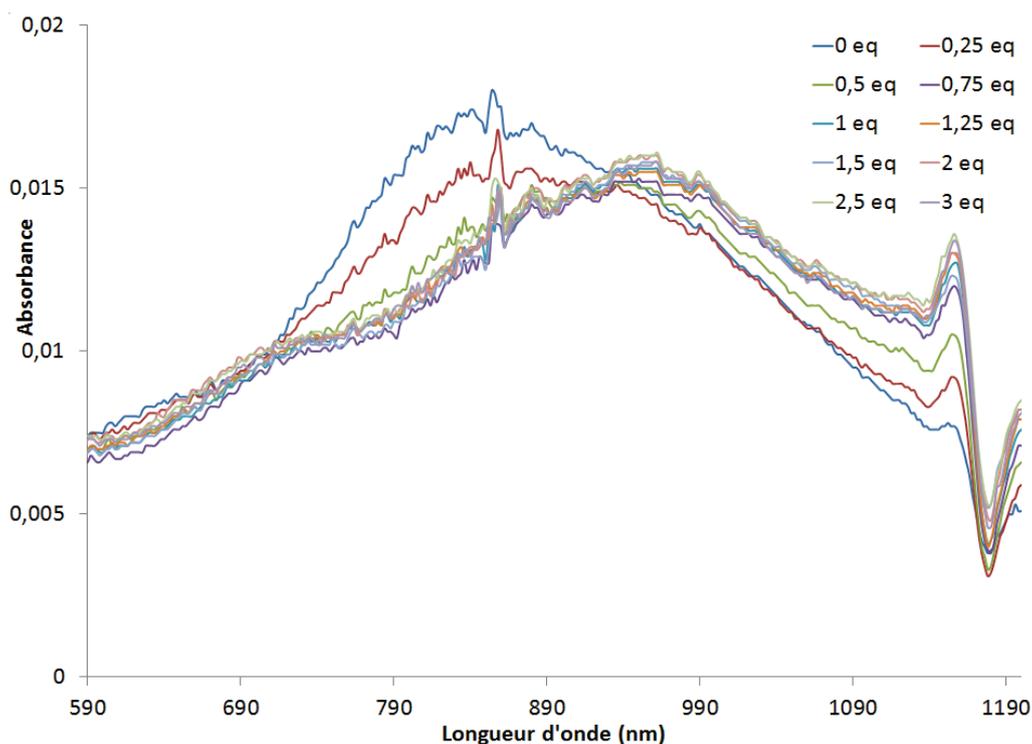


FIGURE 3.12 – Evolution du spectre UV-visible du complexe Cu@TPA dans l’acétonitrile avec l’ajout de chlorure de tétrabutylammonium dans la région des bandes de transition d-d interdites de symétrie.

Les bandes de transition d-d (figure 3.12) qui sont interdites de symétrie (règle de Laporte) sont faibles en intensité. Pour le complexe seul dans l’acétonitrile, une bande de transition d-d est observée à 852 nm. Lorsque l’on ajoute le chlorure de tétrabutylammonium, un déplacement de la bande principale vers les hautes longueurs d’onde apparaît ce qui confirme le changement de sphère de coordination.

Si l’on trace l’absorption de la bande de transfert de charge à 296 nm en fonction du nombre d’équivalent de chlorure de tétrabutylammonium introduit (figure 3.13), on peut voir que l’absorption augmente progressivement jusqu’à un équivalent puis atteint un plateau. Cette courbe est caractéristique de la formation d’une seule espèce de stoechiométrie 1 :1 chlorure/complexe métallique qui n’évoluerait plus même en présence d’un large excès de chlorure de tétrabutylammonium, ceci indique également que la constante de complexation est élevée.

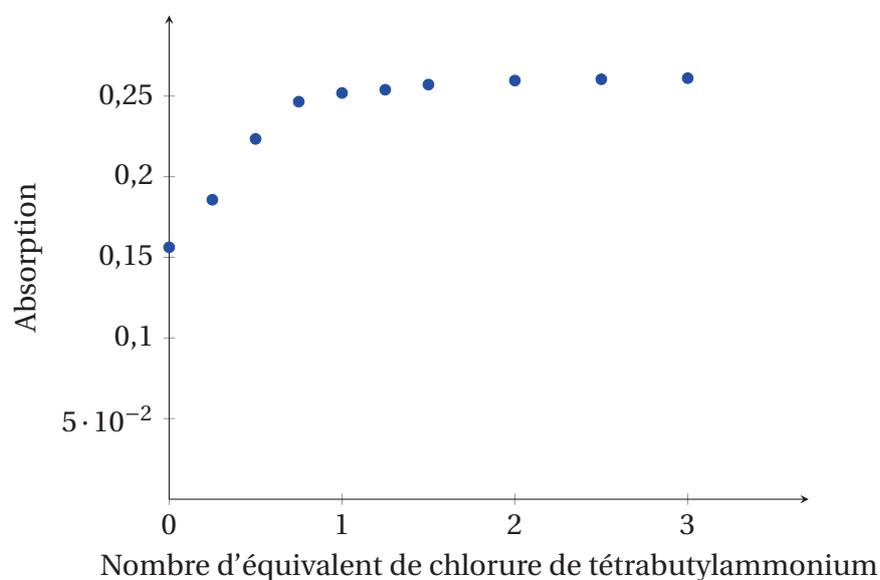


FIGURE 3.13 – Evolution de l’absorption de la bande de transfert de charge à 296 nm en fonction du nombre d’équivalent de chlorure de tétrabutylammonium.

Regardons maintenant ce qu’il se passe quand on ajoute des quantités croissantes d’iodure de tétrabutylammonium sur le complexe Cu@TPA (figure 3.14).

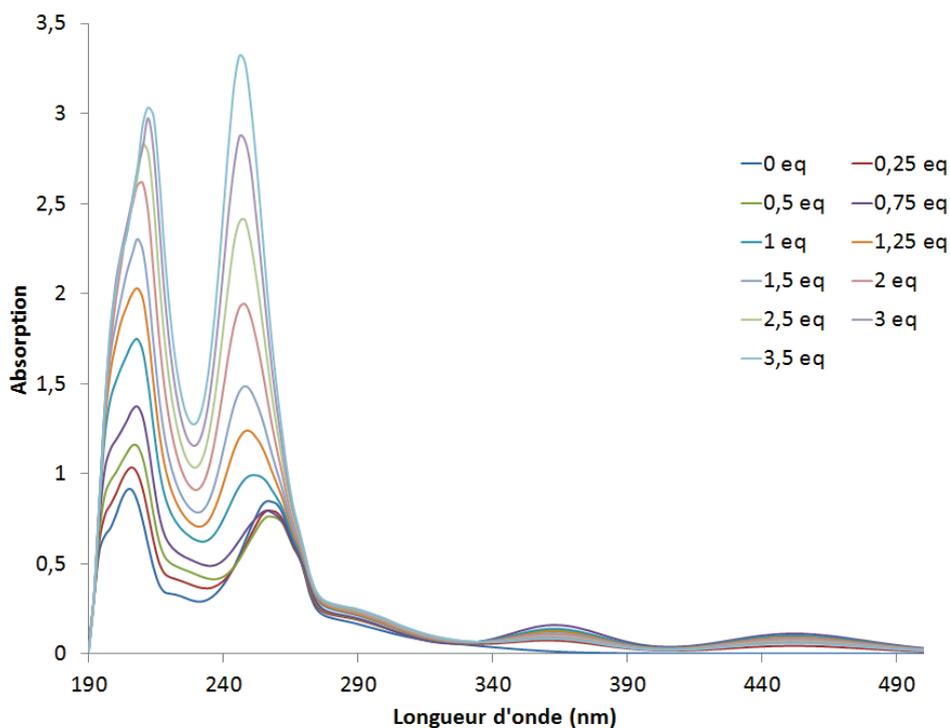


FIGURE 3.14 – Evolution du spectre UV-visible du complexe Cu@TPA dans l’acétonitrile avec l’ajout d’iodure de tétrabutylammonium.

De même que précédemment lorsque l’on ajoute de l’iodure, deux bandes de transfert

de charge apparaissent mais à une énergie plus faible, à 362 nm et 465 nm. La plus faible énergie de ces transferts de charge comparée au système précédent ( $\text{NBu}_4\text{Cl}/\text{Cu@TPA}$ ), nous indique que l'écart énergétique entre les niveaux donneurs et accepteurs est plus petit et que l'amplitude d'interaction est plus grande dans le cas de l'iodure. L'iodure est donc, d'un point de vue orbitalaire, un meilleur ligand que le chlorure (ce qui ne présume rien sur la labilité).

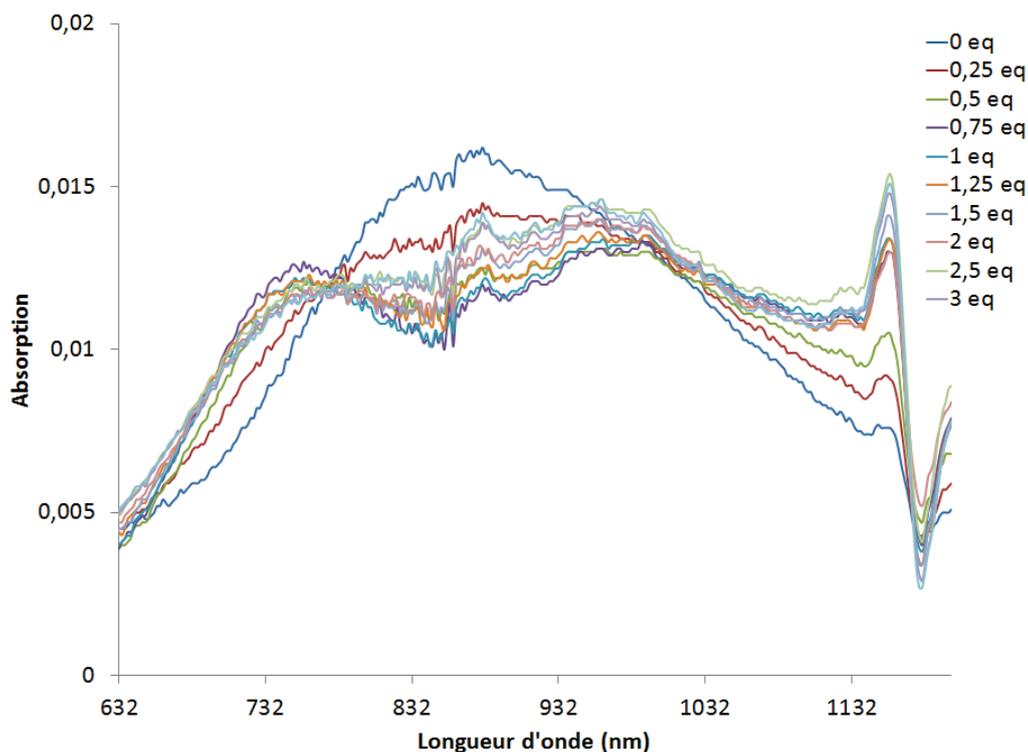


FIGURE 3.15 – Evolution du spectre UV-visible du complexe  $\text{Cu@TPA}$  dans l'acétonitrile avec l'ajout d'iodure de tétrabutylammonium dans la région des bandes de transition d-d interdites de symétrie.

Concernant les bandes de transition d-d, un dédoublement des bandes est observé à 788 nm et 954 nm ce qui traduit un changement dans la sphère de coordination. Un comportement différent du cas précédent dans le sens où l'on n'a pas ici de déplacement mais bien un dédoublement.

De même que pour l'ajout de chlorure, nous avons tracé l'évolution de l'absorption à 362 nm en fonction du nombre d'équivalent d'iodure ajouté à la solution (figure 3.16). Le comportement du complexe  $\text{Cu@TPA}$  avec l'ajout d'iodure est très différent de ce que l'on a pu observer avec l'ajout de chlorure. L'absorption de la bande de transfert de charge augmente jusqu'à un équivalent puis diminue lorsque l'on dépasse un équivalent. Cela suggère qu'après l'ajout d'un équivalent d'iodure, la sphère de coordination autour du

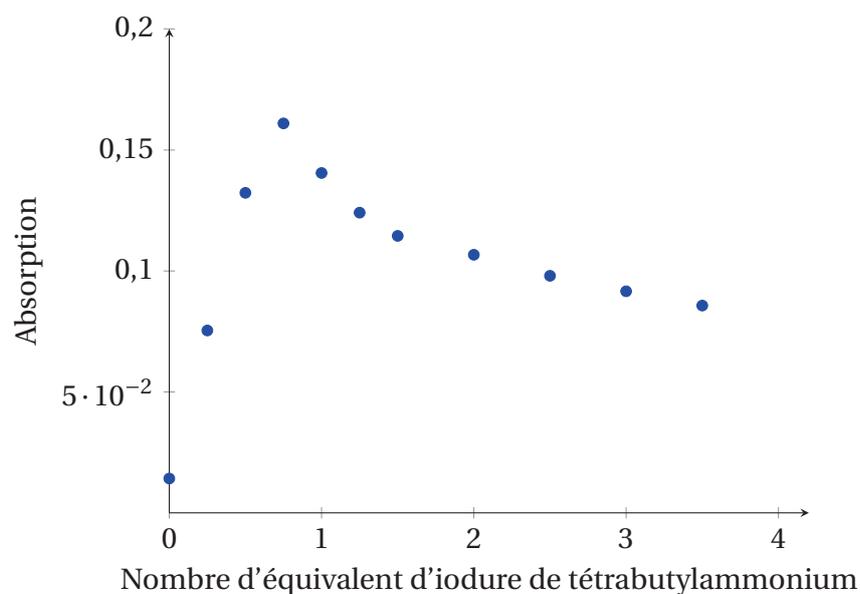


FIGURE 3.16 – Évolution de l'absorption de la bande de transfert de charge à 362 nm en fonction du nombre d'équivalent d'iodure de tétrabutylammonium.

métal est modifiée. La coordination de plusieurs iodures sur le complexe est alors envisageable.

Afin de mieux comprendre ces résultats de spectroscopie UV-visible sur le complexe Cu@TPA, nous avons envisagé de réaliser les mêmes expériences mais en utilisant la Résonance Paramagnétique Électronique comme sonde. Cette technique pourrait également nous donner des renseignements précieux sur la géométrie et l'environnement électronique autour du cuivre.

### 3.3.3 Etude par résonance paramagnétique électronique

La résonance paramagnétique électronique nous permet d'utiliser les électrons célibataires comme sonde et d'avoir ainsi des informations sur l'environnement du complexe.

Nous avons donc complété l'étude de spectroscopie UV-visible avec le complexe Cu@TPA par une étude RPE. Des équivalents d'halogénure de tétrabutylammonium sont ajoutés à une solution de Cu@TPA dans l'acétonitrile. Les spectres de RPE ont été mesurés à une température de 115 K. Le tube est remis à température ambiante entre deux ajouts afin d'avoir une solution homogène pour l'acquisition de chaque spectre.

Le spectre RPE du complexe Cu@TPA dans l'acétonitrile est donné figure 3.17. La simulation donnée en vert a été faite pour un cuivre de symétrie  $C_3$  et les valeurs de  $g$  obtenues sont 2,20, 2,14 et 2 avec une structure hyperfine résolue ( $a = [114, 18, 64]$ ). La structure hyperfine est caractéristique d'un cuivre en géométrie trigonale bipyramidale légèrement déformée et d'un environnement de type  $N_4L$ . [10] Il est à noter que dans la région autour des 1500 G aucun dimère n'est observé.

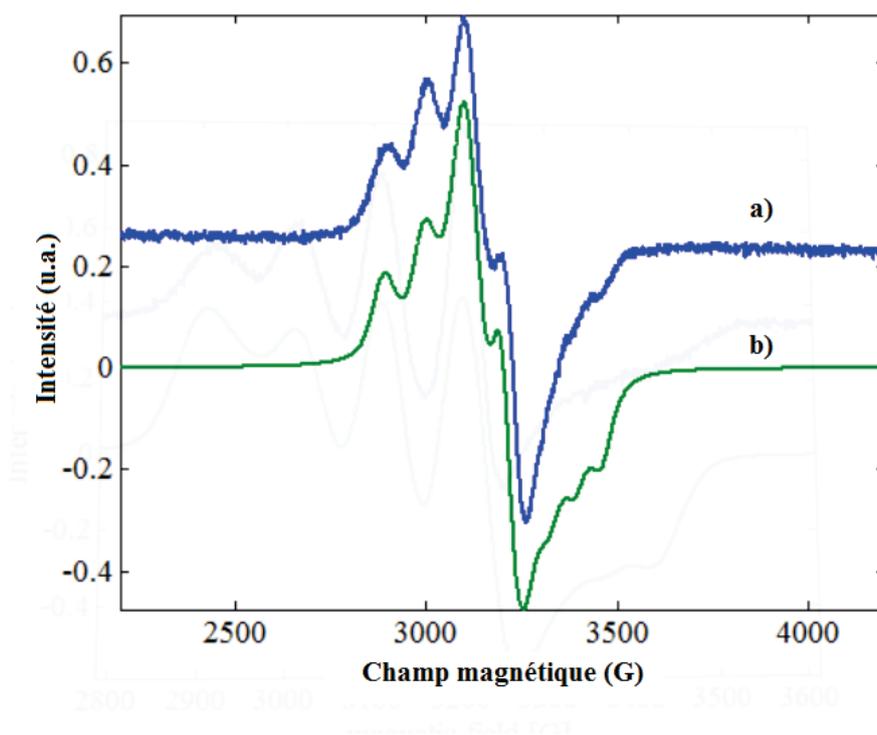


FIGURE 3.17 – Spectre expérimental (a) et simulé (b) de RPE du complexe Cu@TPA dans l'acétonitrile (115 K)

En présence de chlorure (figure 3.18), la structure hyperfine du complexe Cu@TPA est

perdue lors des premiers ajouts mais est retrouvée quand on augmente la quantité d’halogénure d’ammonium. A 1,5 équivalents, le spectre RPE (figure 3.30 en annexe) indique une géométrie très symétrique quasi-isotrope ( $g = [2,14, 2,14, 2,09]$  et  $a = [0, 0, 0]$ ) ce qui suggère la formation d’un dimère faible comme représenté sur la figure 3.19.

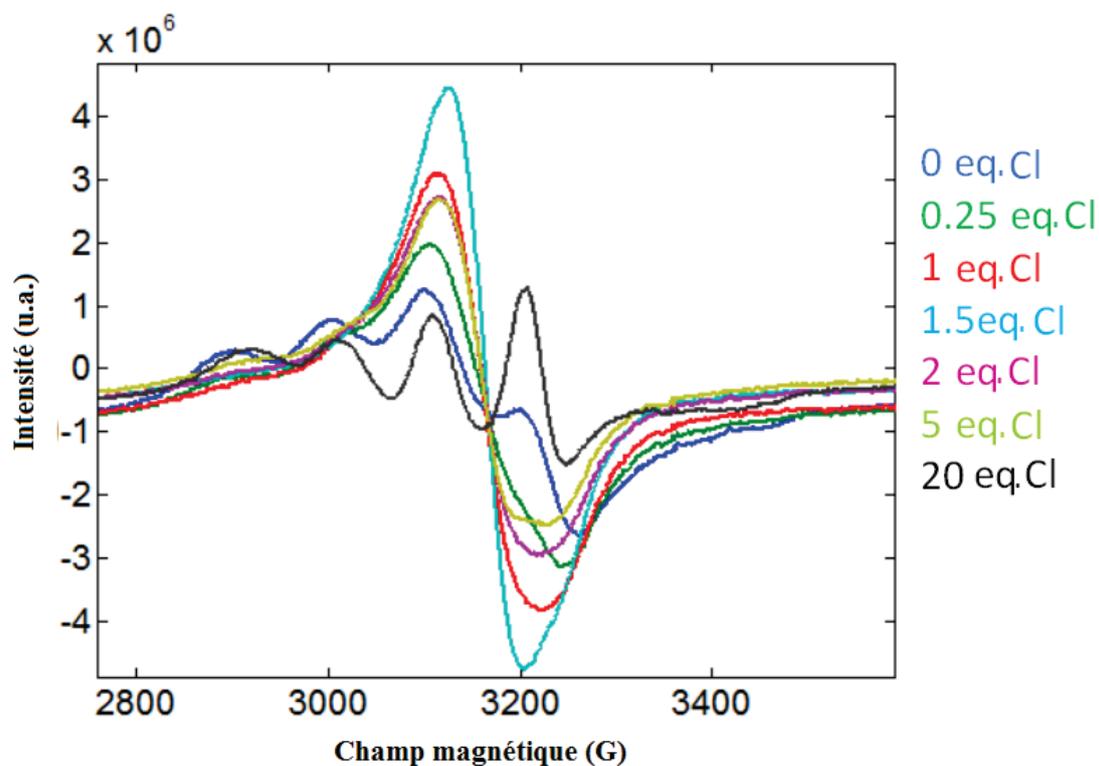


FIGURE 3.18 – Evolution du spectre de RPE du complexe Cu@TPA dans l’acétonitrile avec ajout de chlorure de tétrabutylammonium (115 K).

A 20 équivalents de chlorure de tétrabutylammonium, nous retrouvons une structure trigonale bipyramidale mais avec des constantes d’interaction hyperfines et des tenseurs différents ( $g = [2,01, 2,17, 2,20]$  et  $a = [55, 86, 112]$ ) que dans le cas du complexe seul dans l’acétonitrile. Cela suggère de rompre le dimère pour reformer un complexe de symétrie  $C_3$  (figure 3.19).

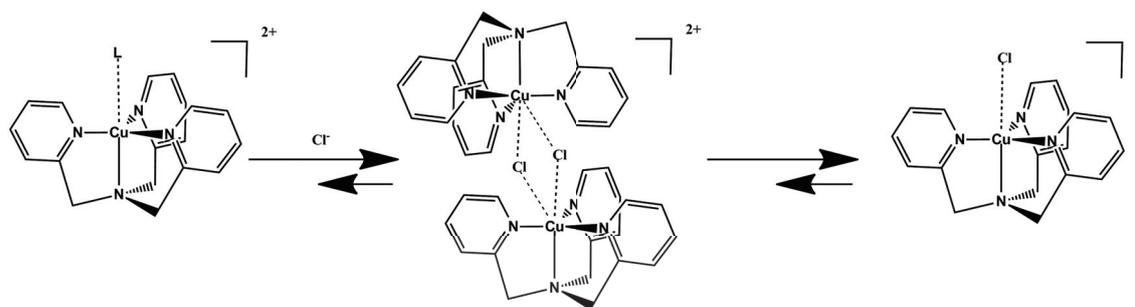


FIGURE 3.19 – Représentation du dimère puis de sa rupture avec ajout de chlorure de tétrabutylammonium (115 K).

La simulation du spectre RPE montre qu’à 5 équivalents (conditions des tests catalytiques), deux espèces co-existent dans une proportion de 80 :20 avec des valeurs de  $g$  respectives de 2,14, 2,14, 2,08 correspondant au dimère et de 2,19, 2,12 et 1,99 correspondant au complexe Cu@TPA coordonné à une molécule de solvant (figure 3.20).

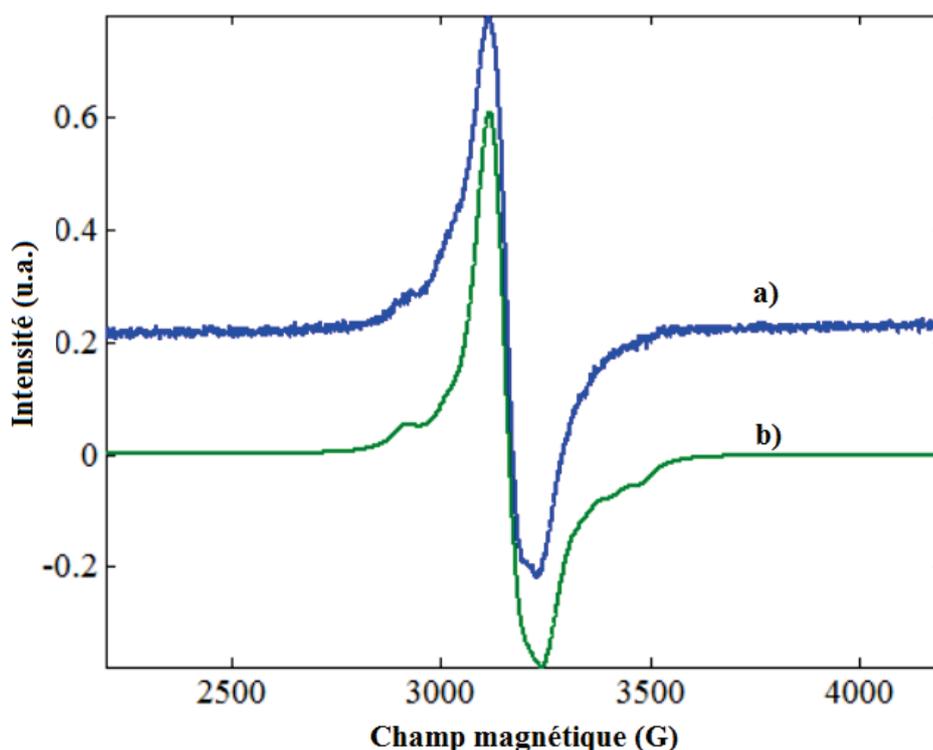


FIGURE 3.20 – Spectre expérimental (a) et simulé (b) de RPE du complexe Cu@TPA dans l’acétonitrile avec 5 équivalents de chlorure de tétrabutylammonium (115 K).

Ces résultats indiquent que le complexe Cu@TPA ne peut être coordonné que par un seul équivalent de chlorure ce qui est en accord avec les résultats de l’étude d’absorption UV-vis.

Dans le cas de l’iodure de tétrabutylammonium, un comportement similaire est observé. La structure hyperfine est également légèrement perdue lors de l’ajout croissant d’iodure (figure 3.21).

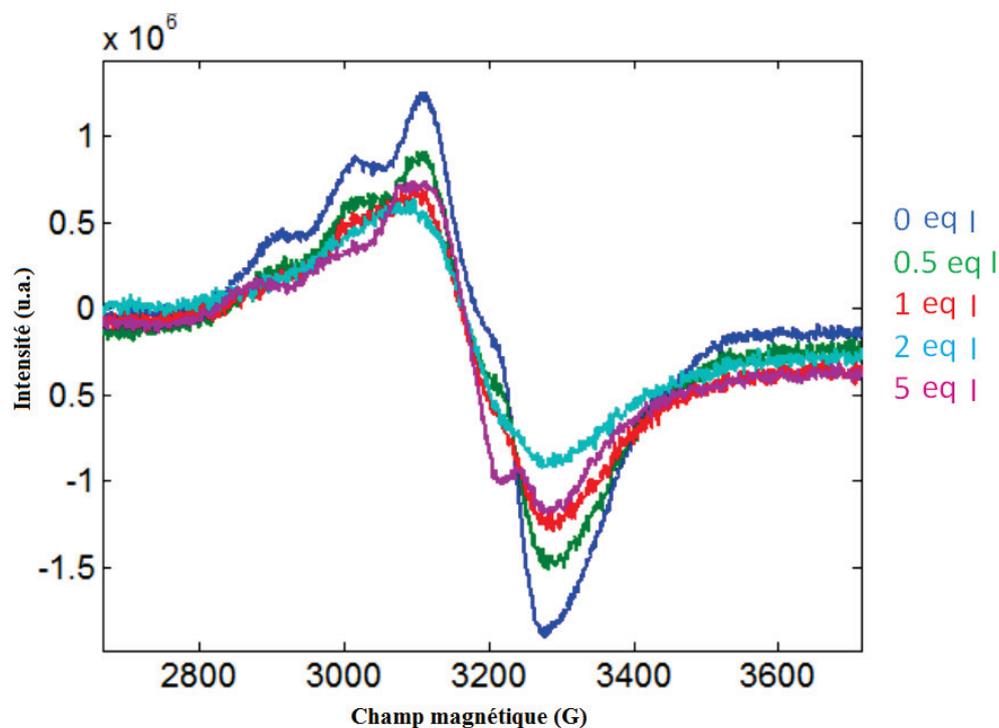


FIGURE 3.21 – Evolution du spectre de RPE du complexe Cu@TPA dans l’acétonitrile avec ajout d’iodure de tétrabutylammonium (115 K).

La modélisation montre qu’à 5 équivalents en iodure de tétrabutylammonium, deux espèces sont présentes comme dans le cas précédent mais la proportion est cette fois-ci de 55 % pour l’espèce majoritaire (avec des valeurs de  $g$  de 2,16 2,133 et 2,097) correspondant au complexe Cu@TPA coordonné à un iodure en position apicale (bipyramide à base trigonale) et de 45 % pour la seconde espèce avec des valeurs de  $g$  de 2,205 2,113 et 1,985 correspondant au complexe Cu@TPA coordonné à une molécule de solvant de même géométrie (figure 3.22).

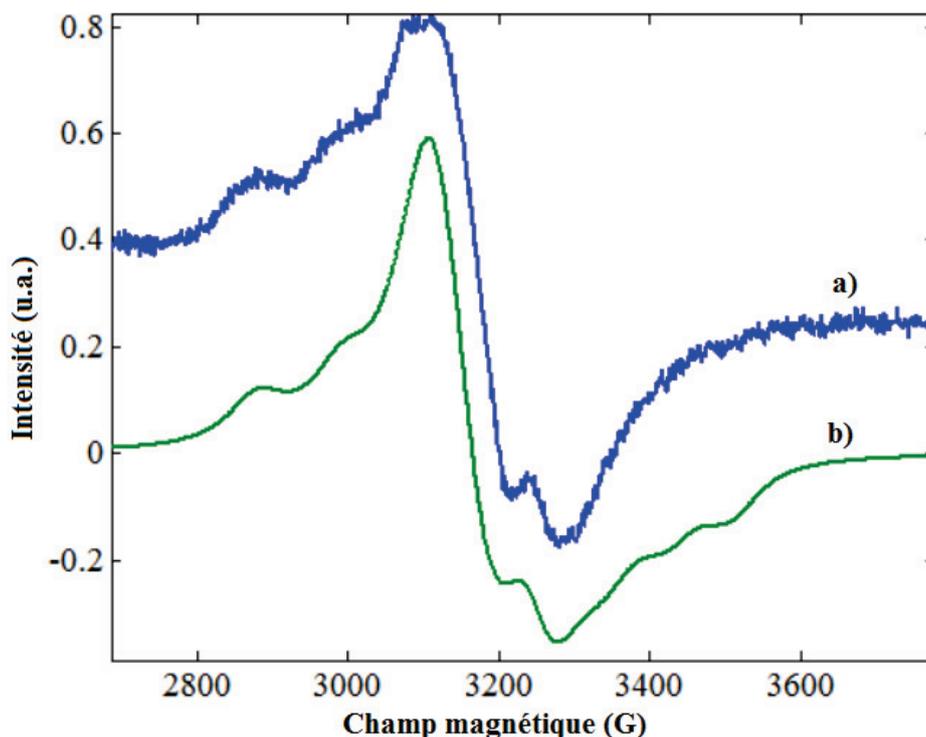


FIGURE 3.22 – Spectre expérimental (a) et simulé (b) de RPE du complexe Cu@TPA dans l’acétonitrile avec 5 équivalents d’iodure de tétrabutylammonium (115 K).

A 20 équivalents d’iodure, et contrairement à ce que nous avons vu avec le chlorure de tétrabutylammonium, deux espèces coexistent, l’une qui correspond au complexe Cu@TPA avec un iodure en position apicale et une autre octaédrique avec deux iodures, l’un en position apicale et l’autre en position équatoriale ( $g = [2,14, 2,14, 2,13]$  et  $a = [107, 107, 67]$ ). Cela montre que l’atome de cuivre est capable de coordonner jusqu’à deux iodures.

En conclusion, dans les conditions de la catalyse où le rapport molaire halogénure/Cu@TPA est de 5 pour 1 (mais pas avec les mêmes concentrations), nous aurions, dans le cas du chlorure, deux espèces avec la possibilité de former un dimère. Dans le cas de l’iodure, deux espèces seraient également présentes et le cuivre est capable d’être coordonné par deux iodures.

Grâce aux informations fournies par cette étude et par les études précédentes, nous avons pu concevoir un modèle permettant d’expliquer les tendances des résultats catalytiques de la première partie en regard avec les études analytiques sur les interactions entre halogénure et complexe métallique.

## 3.4 Conception d'un modèle et vérifications

### 3.4.1 Modèle possible

Rappelons, tout d'abord, les principaux résultats des études précédentes.

Les études de RMN  $^1\text{H}$  nous indiquent, dans le cas du complexe de zinc, la formation d'un complexe de stoechiométrie 1 :1 quelque soit l'halogénure et que les constantes d'équilibre thermodynamique doivent être élevées. De plus, la vitesse d'échange entre le solvant et l'halogénure est plus rapide dans le cas de l'iodure ce qui suggère une plus grande labilité de l'iodure.

Les études de spectroscopie UV-visible sur le complexe de cuivre mettent en évidence une coordination de l'halogénure sur le centre métallique (présence des bandes de transfert de charge). L'ajout de plus d'un équivalent de chlorure de tétrabutylammonium laisse inchangé le spectre de spectroscopie UV-visible, la coordination d'un seul chlorure est à envisager. L'ajout de plus d'un équivalent d'iodure de tétrabutylammonium influence l'absorption de la bande de transfert de charge. Un changement de géométrie est potentiellement envisageable dû à la coordination d'un second iodure sur le centre métallique.

Les études de RPE indiquent qu'à 5 équivalents d'iodure, deux environnements autour du cuivre coexistent à hauteur de 55/45 avec des géométries identiques, bipyramide à base trigonale, l'une avec une molécule de solvant et l'autre avec un iodure en position apicale. Dans le cas du complexe Cu@TPA avec 5 équivalents de chlorure, deux environnements sont également présents mais dans des proportions différentes 80/20 ; l'espèce majoritaire serait un dimère faible avec des chlorures pontants et l'espèce minoritaire serait le complexe Cu@TPA avec une molécule de solvant en position apicale.

Par ailleurs, nous avons vu que l'interaction entre le complexe métallique et l'halogénure d'ammonium avait une importance cruciale sur l'activité catalytique. En effet, l'association d'un complexe métallique à base de zinc avec l'iodure de tétrabutylammonium conduit à un gain d'activité (l'association avec le chlorure de tétrabutylammonium conduit également à un léger gain d'activité) alors que l'association de Cu@TPA avec le chlorure de tétrabutylammonium entraîne plutôt une inhibition d'activité (un faible gain d'activité est observé lors de son association avec l'iodure de tétrabutylammonium).

Dans le cas du complexe de zinc, les études de RMN permettent de proposer les hypothèses suivantes.

Dans le cas des systèmes basés sur le chlorure de tétrabutylammonium, le chlorure se coordinerait fortement au centre métallique et occuperait ainsi le site acide de Lewis dédié à l'activation de l'époxyde. Ainsi, l'association des deux conduirait à une perte de nucléophile et une perte de l'acidité ce qui aurait pour conséquence de diminuer l'activité catalytique (figure 3.23).

Dans le cas des systèmes basés sur l'iodure de tétrabutylammonium, un iodure viendrait également se coordiner à l'atome de zinc mais sa labilité serait plus grande (échange rapide en RMN). La forte labilité de l'iodure permettrait à l'époxyde de venir se coordiner au métal sans bloquer le site acide de Lewis nécessaire à son activation permettant un gain d'activité (figure 3.23).

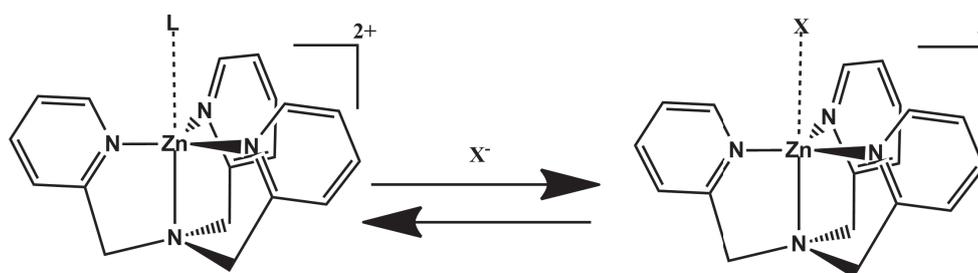


FIGURE 3.23 – Hypothèse du comportement du complexe Zn@TPA avec l'halogénure d'ammonium.

Dans le cas du complexe de cuivre, les données RPE et UV-visible permettent de proposer le modèle suivant.

Pour les systèmes bicomposants avec le chlorure de tétrabutylammonium, les résultats UV-vis suggèrent la coordination d'un seul chlorure sur l'atome de cuivre, de même que dans le cas du zinc, et les résultats RPE indiquent, qu'à 5 équivalents de chlorure, l'espèce très majoritaire (80 %) est un dimère de cuivre ce qui traduit également une perte d'activité lors des tests catalytiques (perte de chlorure et perte de l'acide de Lewis nécessaire à l'activation de l'époxyde) (figure 3.24).

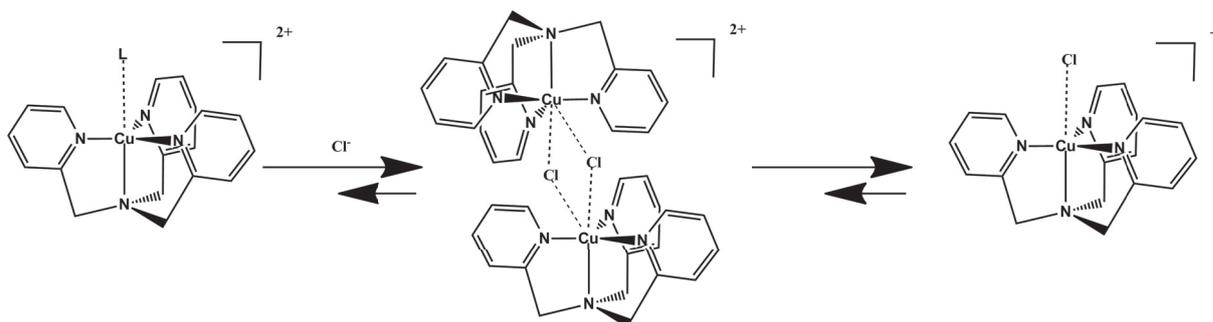


FIGURE 3.24 – Représentation du comportement du complexe de cuivre avec ajout de chlorure de tétrabutylammonium.

Pour les systèmes bicomposants avec l'iodure de tétrabutylammonium, les résultats UV-vis et RPE suggèrent la coordination d'un ou deux iodures sur l'atome de cuivre. L'activité catalytique s'en voit également augmentée du fait de la labilité plus grande de l'iodure. Cependant, l'augmentation d'activité, plus faible que dans le cas du complexe de zinc, serait due au fait que l'interaction entre l'atome de cuivre et l'iodure est plus forte qu'avec l'atome de zinc ce qui entraînerait une moindre disponibilité de l'acide de Lewis (figure 3.25).

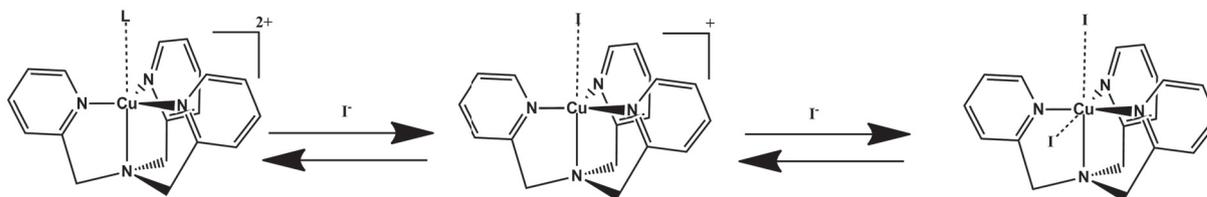


FIGURE 3.25 – Représentation du comportement du complexe de cuivre avec ajout d'iodure de tétrabutylammonium.

### 3.4.2 Influence du ratio halogénure/complexe métallique

Afin de confirmer ou d'infirmier ce modèle, nous avons réalisé des tests catalytiques avec différents ratio d'halogénure/complexe métallique (1 : 1, 2 : 1, 5 : 1). Le rapport 5 : 1 correspond aux résultats obtenus en section 3.2.1 de ce chapitre.

TABLEAU 3.2 – Influence du ratio M@TPA/NBu<sub>4</sub>X sur l'activité catalytique. Conditions : oxyde de styrène (2 mmol), NBu<sub>4</sub>X (0,5 mol% pour le ratio 1 : 1; 1 mol% pour le ratio 1 : 2; 2,5 mol% pour le ratio 1 : 5), M@TPA (0,5 mol%), butanone (5 mL), P(CO<sub>2</sub>) = 10 bar, 110°C, 6 h. \* conversion de l'oxyde de styrène.

Ratio M@TPA/NBu <sub>4</sub> X	Rendement en carbonate cyclique (%)			
	Cu@TPA		Zn@TPA	
	NBu <sub>4</sub> I	NBu <sub>4</sub> Cl	NBu <sub>4</sub> I	NBu <sub>4</sub> Cl
1/1	0 (67*)	0 (24*)	0 (100*)	0 (0*)
1/2	0 (0*)	0 (0*)	39 (40*)	16 (17*)
1/5	26 (27*)	10 (9*)	47 (47*)	32 (32*)

Considérons d'abord le cas du complexe de zinc vis-à-vis de la formation de carbonate cyclique.

Avec un équivalent d'iodure et de chlorure, nous n'observons aucune formation de carbonates cycliques. Comme nous l'avons vu dans le modèle précédent, pour un équivalent, le site apical serait occupé par l'halogénure mais il y aurait une certaine compétition avec l'époxyde et le solvant. Aucun carbonate cyclique n'est ainsi obtenu car même si l'iodure est plus labile, l'attaque dorsale de l'époxyde apparaîtrait comme très compliquée du fait de la géométrie de l'attaque et de l'affinité de l'iodure pour le centre métallique.

Avec deux équivalents d'halogénure, la formation de carbonate cyclique est observée. De même que précédemment, il y aurait une compétition entre différents ligands sur le site apical du complexe (la butanone, l'halogénure et l'époxyde). Mais dans le cas de deux équivalents d'halogénure, l'attaque dorsale de l'époxyde coordonné devient possible et donc le carbonate cyclique peut se former. L'activité du système catalytique avec le chlorure est, néanmoins, plus faible que dans le cas de l'iodure du fait de la moins grande labilité du chlorure (présentée en étude RMN) ce qui entraînerait moins de disponibilité du site acide de Lewis nécessaire à l'activation de l'époxyde.

Avec cinq équivalents d'halogénure, la même explication que dans le paragraphe pré-

cédent s'applique mais l'activité est plus grande du fait de la plus grande concentration en halogénure dans le milieu.

Considérons maintenant le cas du complexe de cuivre vis-à-vis de la formation de carbonate cyclique.

Pour un équivalent d'halogénure, comme nous l'avons observé en UV-visible et RPE, nous formons un complexe thermodynamiquement stable avec l'halogénure ce qui ne permet pas la formation de carbonate cyclique, l'halogénure étant dans ce cas là piégé.

Pour deux équivalents d'iodure, nous avons vu en UV-vis que l'atome de cuivre était capable d'être coordonné par deux ions iodures (également vu en RPE avec un large excès d'iodure de tétrabutylammonium). Même s'il y a présence d'un deuxième équivalent d'iodure, encore une fois, l'attaque dorsale est difficile du fait de la coordination de l'iodure. Aucun carbonate dans le cas du système  $\text{NBu}_4\text{I}/\text{Cu@TPA}$  n'est ainsi observé.

Pour deux équivalents de chlorure, nous avons vu en UV-visible que le complexe formé était très stable et que le chlorure était peu labile, le site de Lewis est donc piégé et la quantité de chlorure d'ammonium est faible en solution. La formation de carbonate cyclique doit en être fortement réduite ce qui se traduit par un rendement quasiment nul (dans les limites de détection des analyses RMN  $^1\text{H}$ ).

Dans le cas de cinq équivalents d'halogénure, les deux explications précédentes sont toujours valables mais les quantités de chlorure et d'iodure d'ammonium augmentent ce qui permet ainsi la formation de carbonates cycliques. Le chlorure étant plus labile, le site de Lewis est toujours disponible et quatre équivalents d'iodure sont encore disponibles pour ouvrir l'époxyde par une attaque dorsale. L'iodure étant moins labile, le site de Lewis est moins disponible, un équivalent de chlorure est ainsi piégé par le complexe de cuivre et donc nous observons une diminution de l'activité catalytique.

De manière intéressante, avec un rapport 1 :1, la réaction de couplage du  $\text{CO}_2$  avec l'époxyde de styrène ne conduit pas à la formation du carbonate cyclique désiré mais à un nouveau produit, à l'exception du système  $\text{NBu}_4\text{Cl}/\text{Zn@TPA}$  pour lequel la réaction n'a pas lieu du tout.

Ce nouveau produit est obtenu avec des conversions relativement élevées dans le cas de l'iodure de tétrabutylammonium avec 67 % et 100 % pour respectivement les complexes de cuivre et de zinc.

Comme nous pouvons le voir sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  de la figure 3.26, le nouveau produit possède les protons aromatiques du cycle phényle (de l'oxyde de styrène), les protons diastéréotopiques  $-\text{CH}_2$  et  $\text{CH}$  (de l'oxyde de styrène), et également des signaux ressemblant aux signaux de la butanone devenus diastéréotopiques par couplage avec l'époxyde.

### 3.4. CONCEPTION D'UN MODÈLE ET VÉRIFICATIONS

Le produit obtenu est donc issu du couplage de l'époxyde avec le solvant, la butanone.

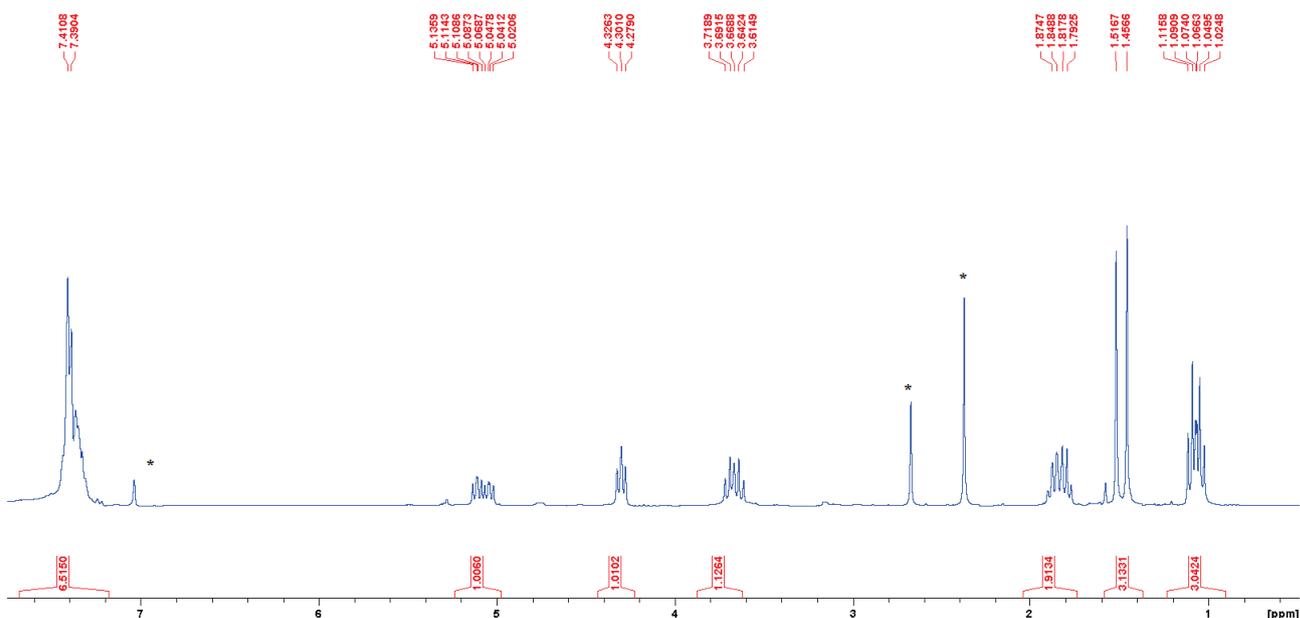


FIGURE 3.26 – Spectre RMN  $^1\text{H}$  du nouveau produit formé (300,1 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ). \* signaux correspondant au dibromomésitylène.

Le spectre de RMN  $^{13}\text{C}$  (figure 3.31 en annexe) ne montre pas la présence de carbonate ou de carbonyle dans la région spectrale 150-190 ppm, le  $\text{CO}_2$  n'est donc pas inséré lors de cette réaction. Ceci est confirmé par la spectrométrie de masse qui ne montre pas la présence de la masse pour le produit potentiel avec incorporation du  $\text{CO}_2$ . Ce spectre montre cependant la présence d'un pic à 215,1 m/z qui pourrait correspondre à  $[\text{M}+\text{Na}^+]$  pour la structure représentée sur la figure 3.27.

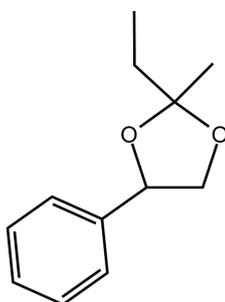


FIGURE 3.27 – Proposition de structure pour le produit secondaire obtenu pour un ratio 1 :1 d'halogénure par rapport au complexe métallique.

Nous pensons que lorsqu'un seul équivalent d'halogénure est présent autour du complexe métallique, la coordination de la butanone (solvant) est compétitive par rapport à

la coordination de l'halogénure en position apicale. En effet, dans le cas d'un seul équivalent d'halogénure, une compétition importante de coordination entre la butanone et l'halogénure dirige la réaction vers le couplage entre la butanone et l'époxyde. La réaction de l'halogénure sur la butanone serait plus aisée (que dans le cas de l'époxyde) du fait de l'angle d'attaque différent (attaque dorsale pour l'époxyde, attaque selon l'angle de Burgi-Dunitz pour la cétone). L'attaque de la butanone étant possible, la formation d'un produit différent se ferait via le mécanisme proposé figure 3.28.

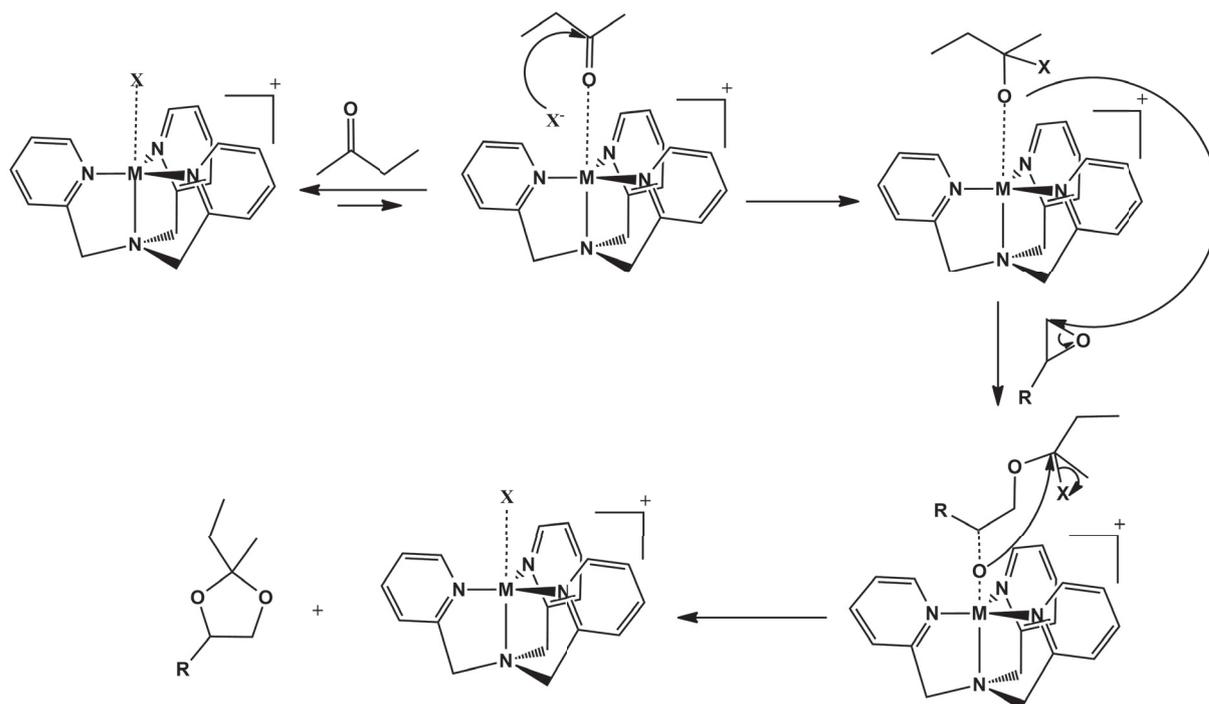


FIGURE 3.28 – Proposition de mécanisme pour la formation du sous-produit à partir d'époxyde et de butanone.

Ce mécanisme est en accord avec la labilité supérieure de l'iodure par rapport au chlorure (quelque soit le complexe métallique) avec des rendements de 67 % et 100 % obtenus. Dans le cas du chlorure, cette réaction serait moins rapide du fait de la moins grande labilité du chlorure, les rendements obtenus sont donc plus faibles, 0 % et 24 % pour respectivement le complexe de zinc et de cuivre.

Pour deux équivalents d'halogénure, cette réaction ne serait plus possible du fait de la plus grande compétition avec l'halogénure (deux fois plus d'halogénure) et parce que la réaction se dirige vers la formation du carbonate cyclique dans le cas du zinc. Pour le complexe de cuivre, même si la formation du carbonate cyclique est bloquée ou lente, cette réaction ne se produit pas à cause de la plus grande quantité d'halogénure.

## 3.5 Conclusion

Nous avons vu dans cette partie que les complexes de type M@TPA sont des co-catalyseurs efficaces pour la réaction de couplage entre les époxydes et le CO<sub>2</sub>. Le complexe à base de zinc s'est montré plus performant que ses homologues à base d'atomes de cuivre ou de fer. L'interaction entre le catalyseur et le co-catalyseur, peu discutée dans la littérature, apparaît être, pour les systèmes étudiés dans cette partie, un paramètre très important pour comprendre l'activité catalytique.

Les études RMN <sup>1</sup>H sur le complexe Zn@TPA nous ont permis de comprendre que la labilité de l'halogénure par rapport au centre métallique était fondamentale pour avoir un système actif. Des systèmes plus actifs sont ainsi mis en avant avec l'utilisation d'iodure de tétrabutylammonium grâce à sa plus grande labilité par rapport au chlorure.

Les études RPE et UV-vis nous ont permis de mieux appréhender le comportement du complexe Cu@TPA vis-à-vis de l'ajout d'halogénure de tétrabutylammonium.

Dans le cas de l'iodure de tétrabutylammonium, un complexe de stoechiométrie 1 : 1 avec l'iodure en position apicale est tout d'abord formé. Ce complexe peut ensuite évoluer vers une stoechiométrie 2 : 1 par coordination d'un deuxième iodure en présence d'un excès de NBu<sub>4</sub>I.

Dans le cas du chlorure de tétrabutylammonium, un complexe de stoechiométrie 1 : 1 est obtenu quelque soit la quantité de NBu<sub>4</sub>Cl introduite. A faible concentration de NBu<sub>4</sub>Cl, l'espèce majoritaire serait un dimère faible de cuivre avec des chlorures pontant qui pourrait évoluer vers une espèce mononucléaire avec le chlorure en position apicale en excès de NBu<sub>4</sub>Cl.

Nous avons ainsi pu proposer un modèle de réactivité permettant d'expliquer les différences d'activité catalytique entre les associations des complexes métalliques avec le chlorure de tétrabutylammonium ou l'iodure de tétrabutylammonium. L'inhibition ou l'augmentation d'activité observée après ajout de co-catalyseur a ainsi pu être expliquée.

Enfin pour vérifier ce modèle, d'autres tests catalytiques ont mis en avant un changement total de sélectivité pour des ratios 1 : 1 entre le complexe métallique et l'halogénure de tétrabutylammonium ce que nous avons également pu expliquer par le modèle présenté.

## 3.6 Annexes

### Généralités

L'ensemble des produits chimiques utilisés proviennent des fournisseurs Sigma-Aldrich et Acros et ont été utilisés en l'état.

Les suivis d'ajout d'halogénure de tétrabutylammonium par RMN  $^1\text{H}$  ont été réalisés avec un spectromètre Bruker Avance II 300 MHz. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane.

Les suivis d'ajout d'halogénure de tétrabutylammonium Par spectroscopie UV-Vis ont été réalisés avec un spectromètre Perkin Elmer Lambda 1050 UV-visible-proche IR.

Les spectres RPE ont été réalisés à l'ENS de Lyon avec l'aide de Lhoussain Khrouz sur un spectromètre Bruker Elexsys e50 X-band (9,4 GHz) avec une cavité 4102ST (modulation : 2 G, puissance : 4 mW).

### Protocoles expérimentaux

#### Procédure générale des tests catalytiques

Dans une expérience typique, 2 mmol d'oxyde de styrène, 0,5 mol% de complexe métallique, 2,5 mol% de catalyseur ( $\text{NBu}_4\text{X}$ ;  $\text{X} = \text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ), l'étalon interne, le dibromomésitylène, et 5 mL de butanone sont introduits dans un autoclave mis sous pression à 10 bar de  $\text{CO}_2$  à température ambiante. L'autoclave est ensuite placé dans un bain d'huile à  $110^\circ\text{C}$  pendant le temps désiré.

Après réaction, l'autoclave est refroidi à température ambiante pour stopper la réaction et l'excès de  $\text{CO}_2$  est lentement retiré. La solution est ensuite analysée par RMN  $^1\text{H}$  et les quantités d'époxyde et de carbonate sont déterminées grâce à l'étalon interne le dibromomésitylène.

#### Synthèse des complexes

La synthèse de ces complexes a été réalisée en suivant les procédures de la littérature.

[1, 7, 8]

#### Zn@TPA

Dans un Schlenk de 100 mL ont été ajoutés 38,4 mg de ligand TPA (0,13 mmol, 1 éq) dans 6 mL de méthanol. Après dissolution du composé, sont rajoutés 49,2 mg (0,13 mmol, 1 éq) de  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Le milieu est mis sous agitation à température ambiante durant

une heure. Le solvant est ensuite évaporé puis le solide obtenu redissous dans un minimum d'acétonitrile. De l'éther diéthylique est ensuite versé goutte à goutte jusqu'à précipitation du complexe. Le surnageant est prélevé puis le solide est relavé avec des portions d'éther diéthylique. Le complexe est enfin séché sous vide à température ambiante et 25,7 mg sont obtenus (35 %).

#### **Cu@TPA**

Dans un Schlenk de 100 mL, le ligand TPA (27 mg, 0,093 mmol, 1 éq) est tout d'abord dissous dans 3,5 mL d'acétone. Ensuite, 34,4 mg de  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,093 mmol, 1éq.) ont été ajoutés, ainsi que 2 gouttes de triéthylamine, puis le Schlenk est laissé sous agitation durant 45 minutes à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé, un solide bleu est obtenu. Celui-ci est alors redissous dans l'acétonitrile puis il est précipité à l'éther. 32,3 mg de complexe sont ainsi obtenus après séchage sous vide à température ambiante (61 %).

#### **Fe@TPA**

Dans un Schlenk de 100 mL sous atmosphère inerte (sous argon), 6 mL d'acétonitrile ont été introduits à la seringue. De l'argon est ensuite barboté dans le solvant afin de faire disparaître toute trace d'oxygène. 30,1 mg (0,10 mmol, 1éq.) de TPA ont ensuite été introduits tout en laissant le milieu sous agitation. Une fois le composé dissous, 30,2 mg de  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (la masse molaire exacte n'est pas connue, on a ajouté environ 1éq.) ont été introduits dans le milieu. La solution, devenue rouge, est laissée sous agitation durant 30 minutes avant d'être évaporée. Un solide rouge foncé est ainsi obtenu. Celui-ci est alors redissous dans l'acétonitrile puis de l'éther est versé jusqu'à la précipitation du produit. Un précipité sombre apparaît alors. Le Schlenk est finalement laissé toute une nuit au réfrigérateur. Le lendemain, le surnageant est retiré et le solide est séché. 42 mg de solide rouge très foncé sont ainsi obtenus (soit un rendement de 75 %).

#### **Procédure générale des suivis par RMN**

De manière générale, une solution de complexe métallique de concentration connue ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) est préparée dans un tube RMN. Une autre solution d'halogénure de tétrabutylammonium, également de concentration connue ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), est préparée pour être ajoutée, petit-à-petit, à la solution du tube RMN. A chaque ajout un spectre de RMN  $^1\text{H}$  est acquis et le nombre d'équivalent d'halogénure de tétrabutylammonium recalculé par intégration. Pour des raisons de solubilité et de concentration les solutions ont été réalisées dans un mélange de solvant  $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_6$ -acétone (9 :1 v/v).

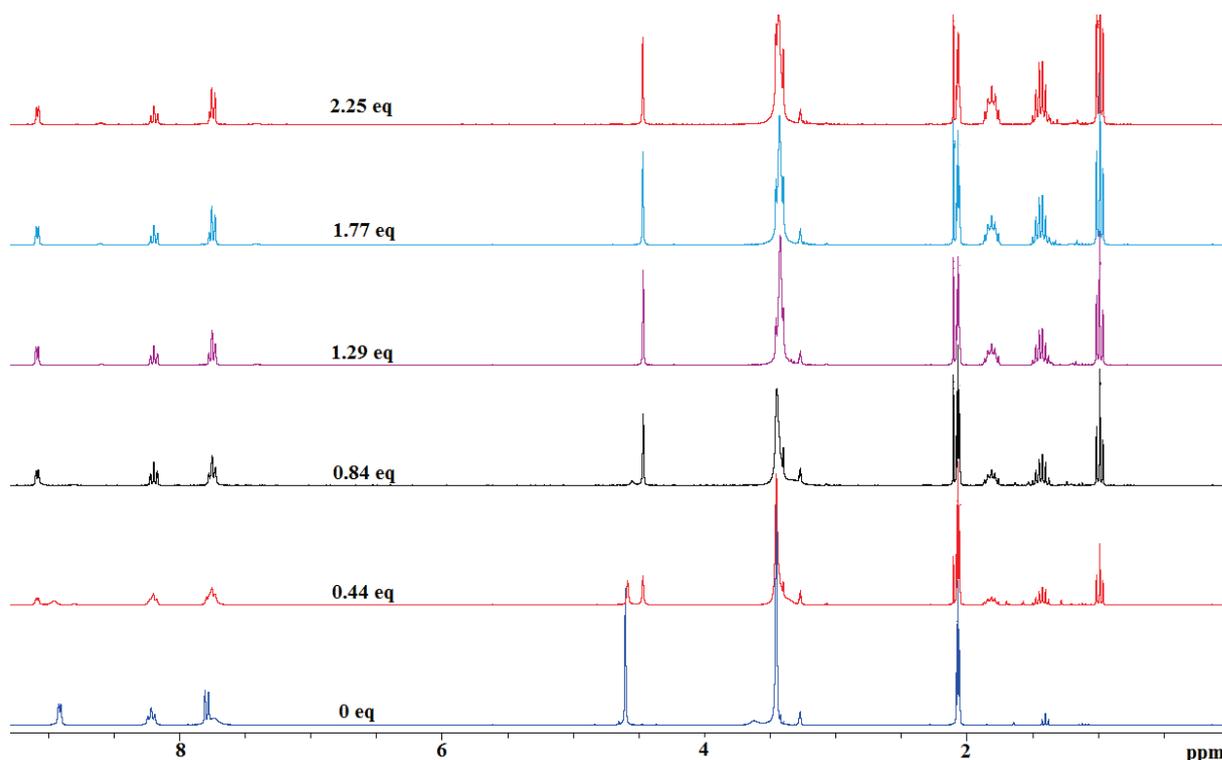


FIGURE 3.29 – Spectres de RMN  $^1\text{H}$  du complexe Zn@TPA pour différents équivalents de chlorure de tétrabutylammonium (301 MHz, (d6-acétone/d4-méthanol)=(9/1), 25 °C)

#### **Procédure générale des suivis par spectrométrie UV-visible**

2 mL d'une solution de complexe de cuivre de concentration connue ( $6,24 \cdot 10^{-5}$  mol.L $^{-1}$ ) dans l'acétonitrile sont introduits dans une cellule de spectromètre UV-visible. Le spectre est enregistré. Puis 5  $\mu\text{L}$  (0,25 équivalent) d'une solution de  $\text{NBu}_4\text{X}$  de concentration connue ( $6,24 \cdot 10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ ) sont ajoutés à la cellule. Après homogénéisation, un nouveau spectre d'adsorption UV visible est enregistré.

#### **Procédure générale des suivis par RPE**

420  $\mu\text{L}$  d'une solution de complexe de cuivre de concentration connue ( $7,35 \cdot 10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ ) dans l'acétonitrile sont introduits dans une tube de RPE. Le spectre est enregistré par 10 acquisitions à 110 K. Puis 2,5  $\mu\text{L}$  (0,25 équivalent) d'une solution de  $\text{NBu}_4\text{X}$  de concentration connue ( $3,09 \cdot 10^{-1}$  mol.L $^{-1}$ ) sont ajoutés au tube à température ambiante. Après homogénéisation, un nouveau spectre de RPE est enregistré.

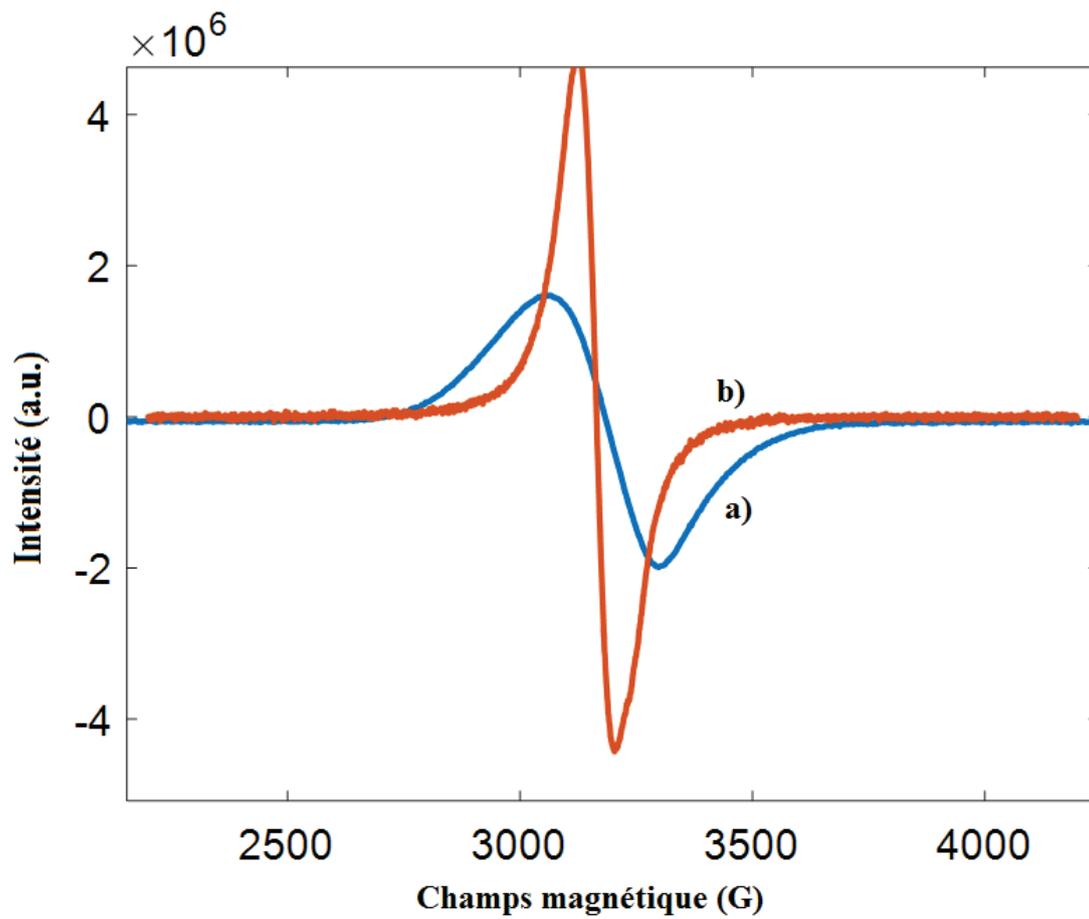


FIGURE 3.30 – Spectre de RPE du complexe Cu@TPA solide (a) et du complexe Cu@TPA en solution dans l'acétonitrile avec 1,5 équivalents d'iodure de tétrabutylammonium (b) (115 K).

### Analyse du sous-produit

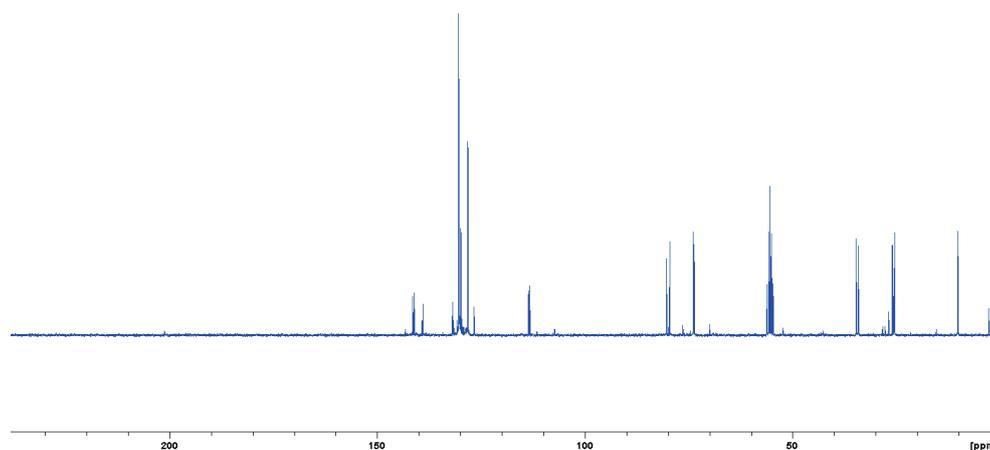
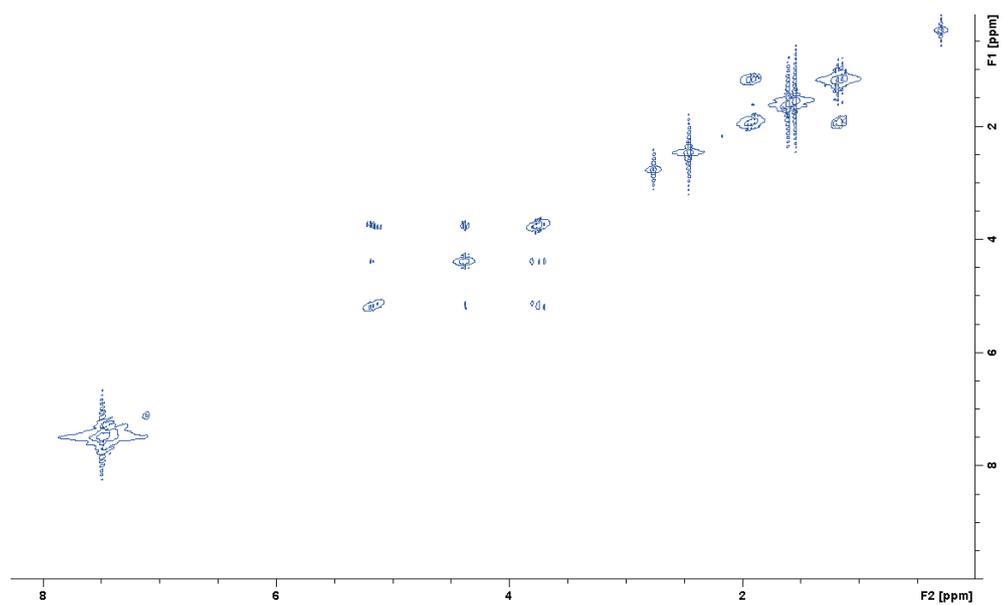


FIGURE 3.31 – RMN  $^{13}\text{C}$  du nouveau produit (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C).

FIGURE 3.32 – COSY du nouveau produit (300,1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C).

### 3.7 Références

- [1] Yan Zang, Jinheung Kim, Yanhong Dong, Elizabeth C. Wilkinson, Evan H. Appelman, and Lawrence Que. Models for Nonheme Iron Intermediates : Structural Basis for Tuning the Spin States of Fe(TPA) Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 119(18) :4197, 1997.
- [2] Guillaume Izzet, Xianshun Zeng, Huriye Akdas, Jérôme Marrot, and Olivia Reinaud. Drastic effects of the second coordination sphere on neutral vs. anionic guest binding to a biomimetic Cu(II) center embedded in a calix[6]aza-cryptand. *Chem. Commun.*, (8) :810, 2007.
- [3] Akira Wada, Koichiro Jitsukawa, and Hideki Masuda. Superoxide Disproportionation Driven by Zinc Complexes with Various Steric and Electrostatic Properties. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(47) :12293, 2013.
- [4] George J. P. Britovsek, Jason England, and Andrew J. P. White. Non-heme Iron(II) Complexes Containing Tripodal Tetradentate Nitrogen Ligands and Their Application in Alkane Oxidation Catalysis. *Inorganic Chemistry*, 44(22) :8125, 2005.
- [5] Jianhui Xia and Krzysztof Matyjaszewski. Controlled/“Living” Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization Catalyzed by Copper(I) and Picolyamine Complexes. *Macromolecules*, 32(8) :2434, 1999.
- [6] Vera S. I. Sprakel, Martin C. Feiters, Wolfram Meyer-Klaucke, Marten Klopstra, Jelle Brinksma, Ben L. Feringa, Kenneth D. Karlin, and Roeland J. M. Nolte. Oxygen binding and activation by the complexes of PY<sub>2</sub>- and TPA-appended diphenylglycoluril receptors with copper and other metals. *Dalton Transactions*, (21) :3522, 2005.
- [7] Richard R. Jacobson, Zoltan. Tyeklar, Kenneth D. Karlin, and Jon. Zubieta. Fluoride as a terminal and bridging ligand for copper : isolation and x-ray crystallographic characterization of copper monomeric and dimeric complexes [CuII(TMPA)F]<sub>nn+</sub> (n = 1 or 2; TMPA = tris[(2-pyridyl)methyl]amine). *Inorganic Chemistry*, 30(9) :2035, 1991.
- [8] Masafumi Asahi, Shin-ichi Yamazaki, Shinobu Itoh, and Tsutomu Ioroi. Electrochemical reduction of dioxygen by copper complexes with pyridylalkylamine ligands

- dissolved in aqueous buffer solution : the relationship between activity and redox potential. *Dalton Transactions*, 43(28) :10705, 2014.
- [9] Syed A. Haque, Robert L. Bolhofner, Bryan M. Wong, and Md. Alamgir Hossain. Colorimetric and optical discrimination of halides by a simple chemosensor. *RSC Adv.*, 5(48) :38733, 2015.
- [10] Olivier Perraud, Jean-Bernard Tommasino, Vincent Robert, Belén Albela, Lhousain Khrouz, Laurent Bonneviot, Jean-Pierre Dutasta, and Alexandre Martinez. Hemicryptophane-assisted electron transfer : a structural and electronic study. *Dalton Trans.*, 42(5) :1530, 2013.

# Chapitre 4

## Activité des azaphosphatranes et interaction avec des supports siliciques

*« Le monde est dangereux à vivre! Non pas tant à cause de ceux qui font le mal, mais à cause de ceux qui regardent et laissent faire. »*

---

Albert Einstein

### Sommaire

---

<b>4.1 Présentation des azaphosphatranes et supports siliciques . . . . .</b>	<b>145</b>
4.1.1 Azaphosphatranes pour la synthèse de carbonates cycliques . . . . .	145
<b>4.2 Synthèses et caractérisation des matériaux hybrides de type SBA-15 . .</b>	<b>149</b>
4.2.1 Introduction . . . . .	149
4.2.2 Synthèse et caractérisation des supports siliciques . . . . .	150
4.2.3 Pré-fonctionnalisation des supports siliciques avec un azoture organique . . . . .	156
4.2.4 Post-fonctionnalisation : ligation de l'AZAP par réaction de Huisgen	162
<b>4.3 Etudes de l'activité catalytique . . . . .</b>	<b>170</b>
4.3.1 Procédure générale des tests catalytiques . . . . .	170
4.3.2 Azaphosphatrane greffé : Comparaison de l'activité catalytique en condition homogène et influence de la nature du support silicique	171
4.3.3 Influence de l'ajout de silice sur la réactivité de l'AZAP moléculaire	172

---

4.3.4	Produits secondaires : Valorisation chimique du CO <sub>2</sub> ?	173
4.3.5	Influence du solvant	174
4.3.6	Influence de l'anion	175
<b>4.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>177</b>
<b>4.5</b>	<b>Annexes</b>	<b>178</b>
<b>4.6</b>	<b>Références</b>	<b>193</b>

---

---

## Introduction

La synthèse de carbonates cycliques à partir du CO<sub>2</sub> et des époxydes représente un domaine de recherche très actif et de nombreux efforts ont été dernièrement consacrés au développement de systèmes catalytiques organiques qu'ils soient homogènes ou hétérogènes. L'utilisation d'organocatalyseurs répond à des critères de chimie verte car elle permet d'éviter la contamination du produit par des résidus métalliques qui peuvent potentiellement être toxiques.

Les catalyseurs homogènes sont souvent préférés en chimie fine car leurs activités et sélectivités sont généralement élevées. Pour des raisons de recyclabilité, il peut être ingénieux d'hétérogénéiser un catalyseur homogène afin de le récupérer par simple filtration ou centrifugation. Différentes méthodes d'immobilisation sont possibles pour l'hétérogénéisation des catalyseurs homogènes telles que l'adsorption, l'encapsulation ou le greffage sur supports solides.

Dans l'équipe, un nouveau type d'organocatalyseur à base d'azaphosphatrane a montré des capacités à catalyser la réaction de couplage du CO<sub>2</sub> avec un époxyde. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux différences de réactivité des azaphosphatranes en catalyse homogène et en catalyse hétérogène ainsi qu'à la synthèse de catalyseurs supportés sur différents types de silice.

## 4.1 Présentation des azaphosphatranes et supports siliciques

Les azaphosphatranes (AZAP) sont les acides conjugués des superbases de Verkade. Ce sont des composés ioniques avec un ligand de type tren présentant une charge positive répartie à la fois sur le phosphore et les atomes d'azote (figure 4.1).

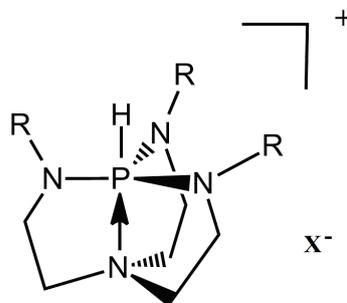


FIGURE 4.1 – Représentation d'un azaphosphatranane.

L'atome de phosphore est pentacoordiné ce qui rend la structure stable et robuste comme dans le cas des systèmes que l'on a vu jusqu'à présent. La présence d'un contre-ion (généralement un halogénure) rend ce système potentiellement intéressant pour un grand nombre de réactions. Par exemple, les azaphosphatranes ont été utilisés en 1999 pour promouvoir la déshydrohalogénéation des bromoalcane, [1] ou pour catalyser la réaction de Strecker et de Michael en 2006. [2] Ils ont par ailleurs été utilisés comme catalyseurs de transfert de phase dans la réaction d'alkylation d'indanones et de dérivés d'acides aminés. [3]

C'est sur la base de ces observations que les azaphosphatranes ont été testés pour la synthèse de carbonates cycliques à partir d'époxydes et de dioxyde de carbone.

### 4.1.1 Azaphosphatranes pour la synthèse de carbonates cycliques

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, des AZAP ont été testés par l'équipe en phase homogène à des températures ne dépassant pas 100 °C et à pression atmosphérique de CO<sub>2</sub>. Des rendements de 50 % ont été obtenus après 7 heures de réaction avec l'oxyde de styrène utilisé comme substrat modèle et 1 mol % de catalyseur lorsque ce dernier est substitué avec trois groupements *p*-méthoxybenzyles. [4]

Sur la base d'études cinétiques, un mécanisme a été proposé (figure 4.2). L'atome d'hydrogène lié au phosphore activerait l'époxyde par liaison hydrogène alors que le contre-ion Cl<sup>-</sup> jouerait le rôle de nucléophile attaquant le carbone le moins encombré de l'époxyde

dont l'électrophilie a été exacerbée.

L'importance de la gêne stérique sur la stabilité du catalyseur est essentielle : plus les groupements R sont encombrants, moins la molécule se dégrade. Cela est probablement dû à la stabilisation plus importante du carbamate formé par insertion du CO<sub>2</sub> dans la liaison P-N.

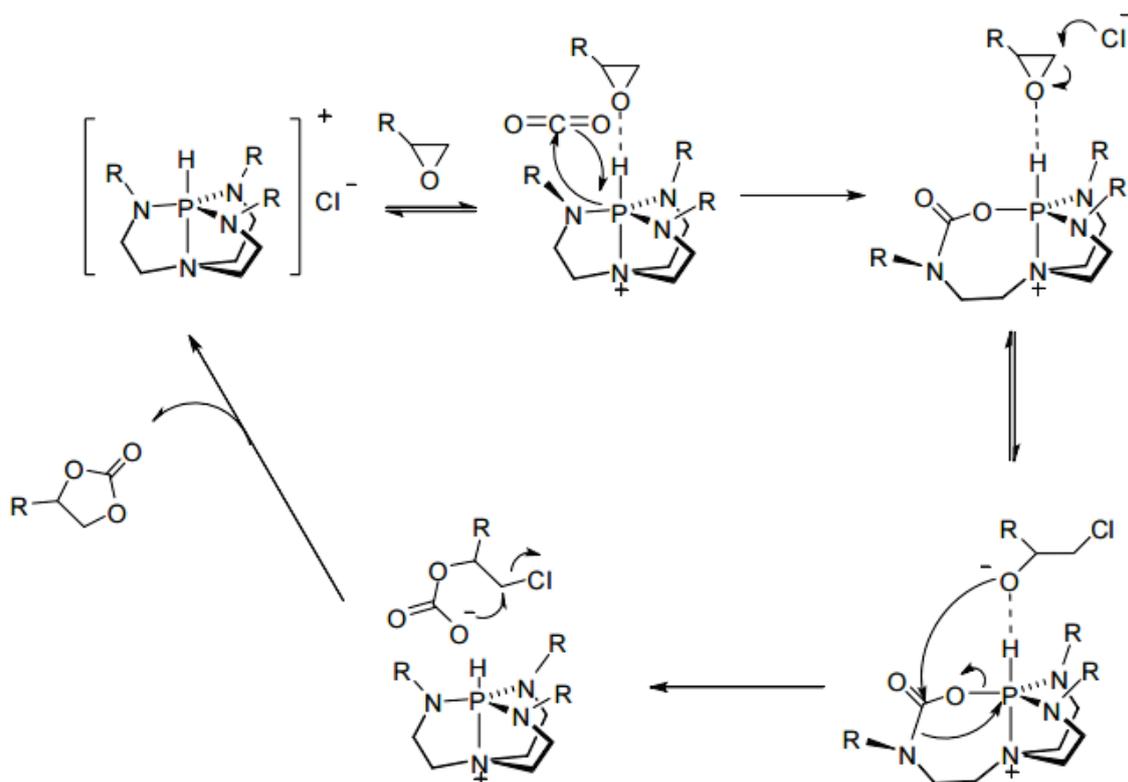


FIGURE 4.2 – Mécanisme proposé pour la synthèse des carbonates cycliques catalysée par les azaphosphatranes.

Les chercheurs de l'équipe ont également montré qu'il était possible d'immobiliser l'AZAP dans les pores d'un matériau silicique et ainsi former un catalyseur hétérogène. [5] Si la catalyse homogène offre l'avantage d'une plus grande activité et sélectivité dans le cas général, la catalyse hétérogène facilite, quant à elle, la séparation des produits et la récupération du catalyseur. La catalyse hétérogène est donc plus adaptée aux conditions industrielles, ce qui est un point positif pour l'application envisagée.

De plus, il a été rapporté pour certains catalyseurs comme les sels de phosphonium ou encore les iodures d'aminopyridium [6] que leur immobilisation sur une silice avait un effet bénéfique sur l'activité catalytique. Cet effet synergique est probablement dû à la présence de silanols de surface, faiblement acides, qui peuvent activer l'époxyde par liaisons hydrogène et ainsi augmenter sa concentration dans l'environnement immédiat

du site catalytique (figure 4.3).

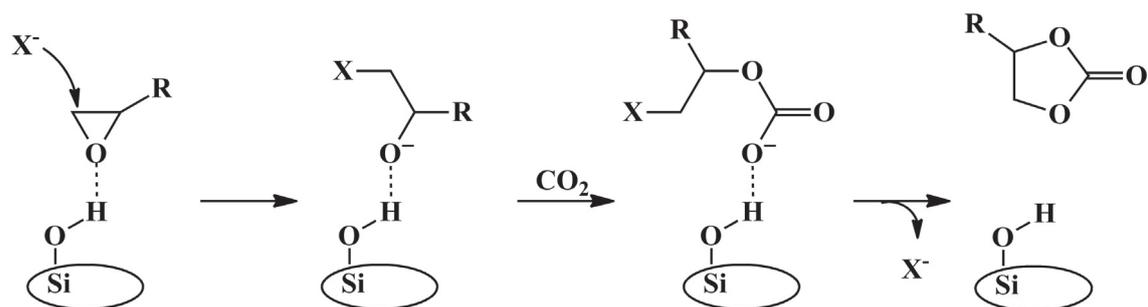


FIGURE 4.3 – Effet promoteur des silanols de surface.

Cet effet synergique pourrait être mis à profit dans le cas des AZAP, c'est pourquoi, un AZAP a été immobilisé dans les pores d'une silice mésoporeuse de type SBA-15 grâce à une réaction de Huisgen sur laquelle nous reviendrons plus tard. Le choix de la silice SBA-15 repose sur le fait que cette silice possède des pores de diamètres relativement larges (environ 6 nm) et une grande surface spécifique (de l'ordre de  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Le matériau ainsi formé a été testé et comparé à son analogue moléculaire. Sous une pression de 20 bar de  $\text{CO}_2$ , à  $100^\circ\text{C}$ , avec 1 mol% de catalyseur, le rendement de la réaction à partir de l'oxyde de styrène diminue fortement passant de 99 % (modèle moléculaire) à 21 % (espèce immobilisée). Cette diminution de réactivité pourrait être due à des contraintes diffusionnelles au sein même de la cavité du fait de l'encombrement stérique des fragments AZAP.

Dans la continuité de ce travail, nous nous proposons donc d'étudier, ici, l'effet de la nature et de la morphologie poreuse du support sur l'activité catalytique du système.

Pour ce faire, une silice à pores ultralarges (SBA-15 ULP) possédant un diamètre poreux dans la gamme de 9 à 16 nm (contre 6 nm pour une SBA-15 classique) sera synthétisée afin d'étudier l'influence des chemins diffusionnels sur les performances de l'AZAP immobilisé.

Les effets de l'incorporation dans la charpente silicique d'ions métalliques présentant une certaine acidité de Lewis seront évalués avec un matériau dopé au titane ( $\text{Ti}^{4+}$ ), Ti@SBA-15.

Enfin une silice commerciale (silice de flamme, Degussa) non poreuse sera également testée comme référence pour ces études comparatives afin d'évaluer les effets de confinement.

La fonctionnalisation de ces différents supports avec l'AZAP a permis d'obtenir les

#### *4.1. PRÉSENTATION DES AZAPHOSPHATRANES ET SUPPORTS SILICIQUES*

---

matériaux hybrides correspondants qui ont été caractérisés à chaque étape à l'aide de techniques physico-chimiques et spectroscopiques.

## 4.2 Synthèses et caractérisation des matériaux hybrides de type SBA-15

### 4.2.1 Introduction

Les matériaux qui présentent une structure poreuse ordonnée sont classés en fonction de leur taille de pores selon la nomenclature IUPAC. [7] Ces matériaux possèdent une grande surface spécifique et leur taille et volume poreux sont modulables ce qui permet potentiellement de moduler l'activité, voire la sélectivité catalytique. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés, plus particulièrement, aux matériaux mésoporeux ayant un diamètre poreux autour de 5-10 nm.

La synthèse de matériaux poreux mésostructurés consiste à faire polymériser un précurseur de silice autour d'un gabarit. Un précurseur de silice couramment utilisé est le tétraéthoxysilane (TEOS). Les gabarits utilisés sont généralement des molécules tensioactives qui sont composées d'une longue chaîne carbonée hydrophobe, de longueur variable, et d'une tête hydrophile. Ces molécules forment des nanostructures en solution aqueuse, dont la nature dépendra de leur concentration. Elles vont rassembler leurs chaînes hydrophobes et exposer leurs têtes polaires hydrophiles à la solution aqueuse (on parle alors de micelles), de manière à obtenir la configuration d'énergie minimale. c'est l'élimination de ces micelles soit par extraction, soit par calcination qui sera à l'origine de la porosité du matériau : les pores sont "l'empreinte moléculaire" des gabarits. La porosité est homogène et organisée à longue distance.

Plusieurs méthodes de fonctionnalisation des silices existent. [8] Les deux principales étant :

- Le greffage post-synthétique qui consiste à fonctionnaliser la silice après l'avoir synthétisé. Des groupements organiques silylés sont mis en présence de la silice déjà structurée afin que des liaisons covalentes siloxanes se forment. Cette méthode permet de garder la structure de la silice mais la distribution des organosilanes greffés n'est pas forcément homogène le long des canaux du fait de problème de diffusion dans les pores et/ou d'obstruction à l'entrée.
- La fonctionnalisation par co-condensation permet d'avoir une meilleure distribution des groupements que l'on souhaite greffer. Elle consiste à introduire pendant la formation du matériau un trialkoxyorganosilane afin que celui-ci se condense avec

le précurseur silicique autour des micelles. Cette méthode ne peut cependant pas être utilisée si l'on désire une forte concentration de groupements à greffer car la structure du matériau résultant peut être moins ordonnée. Il faut également faire attention à l'extraction de l'agent de structure qui ne peut pas être réalisée par calcination car on détruirait également les groupements organiques greffés.

Nous avons choisi la première méthode car elle permettait un bon contrôle du taux de greffage et facilitait l'extraction du surfactant utilisé. Pour maximiser l'homogénéité du greffage, nous avons laissé les molécules organiques diffuser pendant plusieurs heures dans le matériau en suspension avant de chauffer et d'enclencher la réaction.

La synthèse des matériaux hybrides a été menée avec Caroline Arnoux, stagiaire L3 de l'ENS de Lyon. Dans ce travail, la synthèse est réalisée en plusieurs étapes avec la préparation du support silicique, la synthèse du précurseur moléculaire (l'AZAP fonctionnalisé par un groupe propargyl), la préfonctionnalisation du support par des groupements de type azoture, et enfin le greffage de l'AZAP sur la silice par réaction de Huisgen (figure 4.4).

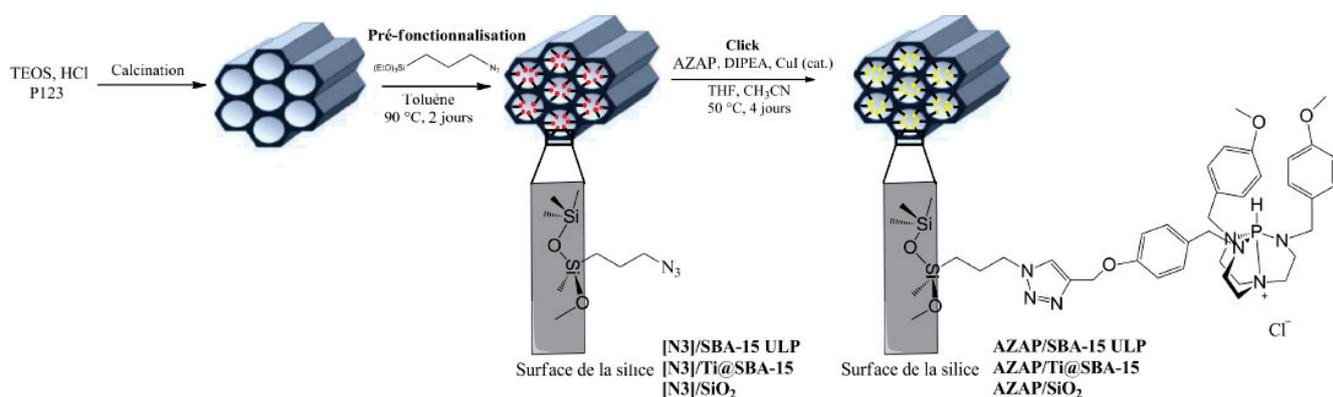


FIGURE 4.4 – Schéma de synthèse des catalyseurs hétérogènes.

## 4.2.2 Synthèse et caractérisation des supports siliciques

### Synthèse d'une silice mésostructurée ultralarge pore (SBA-15 ULP)

Nous verrons tout d'abord la préparation d'une silice mésostructurée ultralarge pore, SBA-15 ULP dont le protocole de synthèse est illustré figure 4.5.

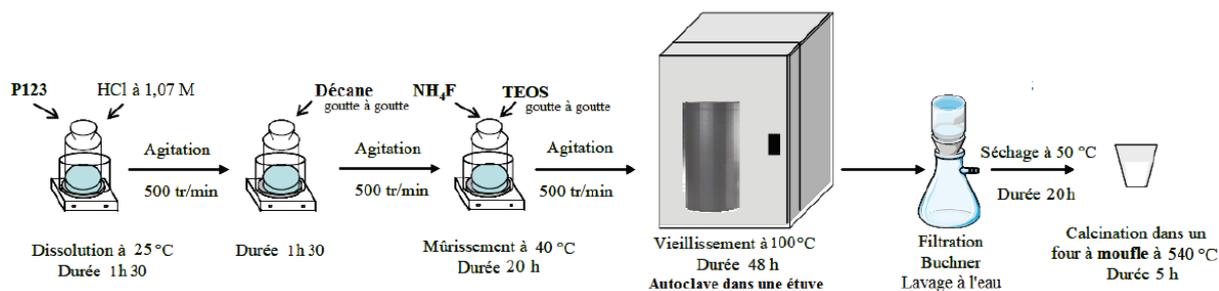


FIGURE 4.5 – Etapes de préparation de la silice mésoporeuse SBA-15 ULP.

Le tétraéthoxysilane TEOS a été condensé par catalyse acide avec une solution de HCl à  $1,07 \text{ mol.L}^{-1}$  autour d'un agent structurant : le surfactant non ionique nommé P123 poly(éthylèneglycol)poly(propylèneglycol)poly(éthylèneglycol). Afin d'augmenter la taille de pores par rapport à une SBA-15 classique, un agent gonflant des micelles, le décane a été introduit. Il vient se loger dans les micelles et augmente ainsi leur volume. Le fluorure d'ammonium est également ajouté pour catalyser l'hydrolyse. Pendant l'étape de mûrissement et de vieillissement, la polycondensation du réseau silicique continue jusqu'à former un solide qui est ensuite calciné pour libérer la porosité de l'agent structurant.

### Synthèse d'une silice mésostructurée dopée au titane (Ti@SBA-15)

La synthèse de ce matériau est très proche de celle de SBA-15 ULP mais le décane est remplacé par l'isopropoxyde de titane. Le titane va venir se loger directement dans les murs du matériau par substitution de certains atomes de silicium par des atomes de titane. On utilise du tétraméthoxysilane TMOS à la place du TEOS car il se condense plus vite, ce qui empêche le titane de former des agglomérats d'oxyde de titane.

### Caractérisation de leurs propriétés structurantes et texturales

Une analyse infrarouge et une analyse thermogravimétrique (ATG) sur les supports siliciques nous ont permis de vérifier que tout l'agent structurant avait été totalement éliminé des pores après calcination à une température avoisinant les  $500 \text{ °C}$  pour les deux types de matériaux. Les bandes correspondant à l'élongation et la déformation des liaisons C-H de l'agent structurant sont, en effet, respectivement absentes dans les régions  $3000\text{-}2700 \text{ cm}^{-1}$  et  $1500\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$  (figure 4.25 en annexe). L'ATG montre deux zones distinctes (figure 4.6). L'une allant de  $25 \text{ °C}$  à  $140 \text{ °C}$ , qui correspond à la perte de l'eau physiosorbée à la surface du matériau. L'autre, comprise entre  $140 \text{ °C}$  et  $1000 \text{ °C}$ , correspond à la

masse perdue d'éventuelles molécules organiques et à la déshydratation des silanols de surface. En l'occurrence, le plateau signifie que le matériau ne contient pas de molécule organique et donc que le surfactant a bien été retiré des pores par calcination.

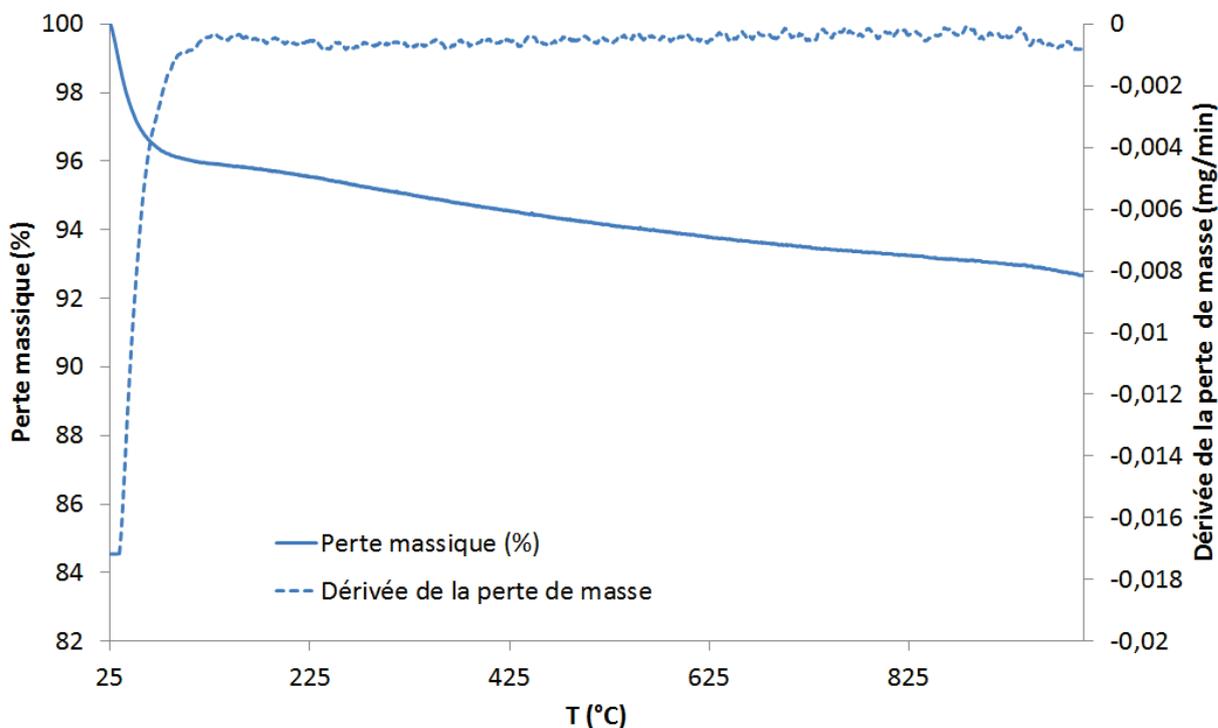


FIGURE 4.6 – Analyse thermogravimétrique de SBA-15 ULP.

Les analyses BET réalisées sur les silices SBA-15 ULP et Ti@SBA-15 ont permis de tracer les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ainsi que les courbes de distribution de la taille des pores pour chaque matériau (figure 4.7 et figure 4.8).

Ces analyses nous donnent accès aux surfaces spécifiques, aux diamètres et volumes poreux.

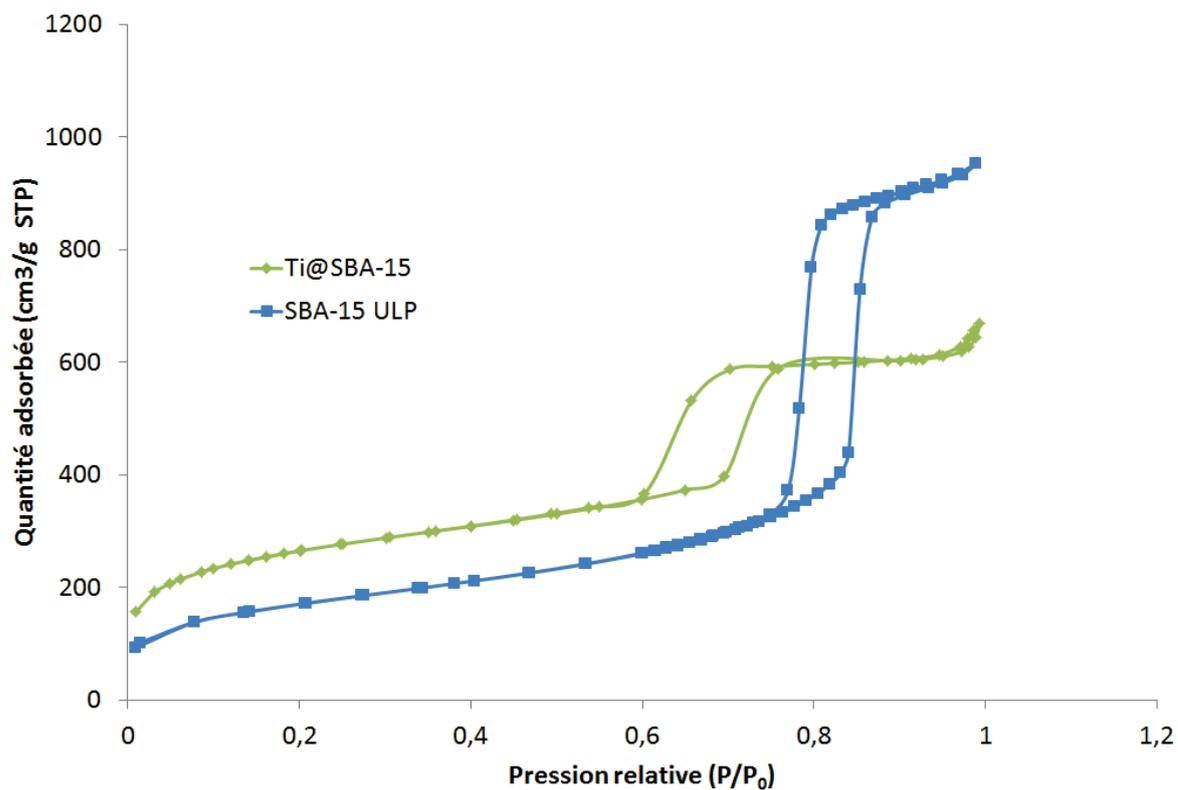


FIGURE 4.7 – Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux SBA-15 ULP et Ti@SBA-15.

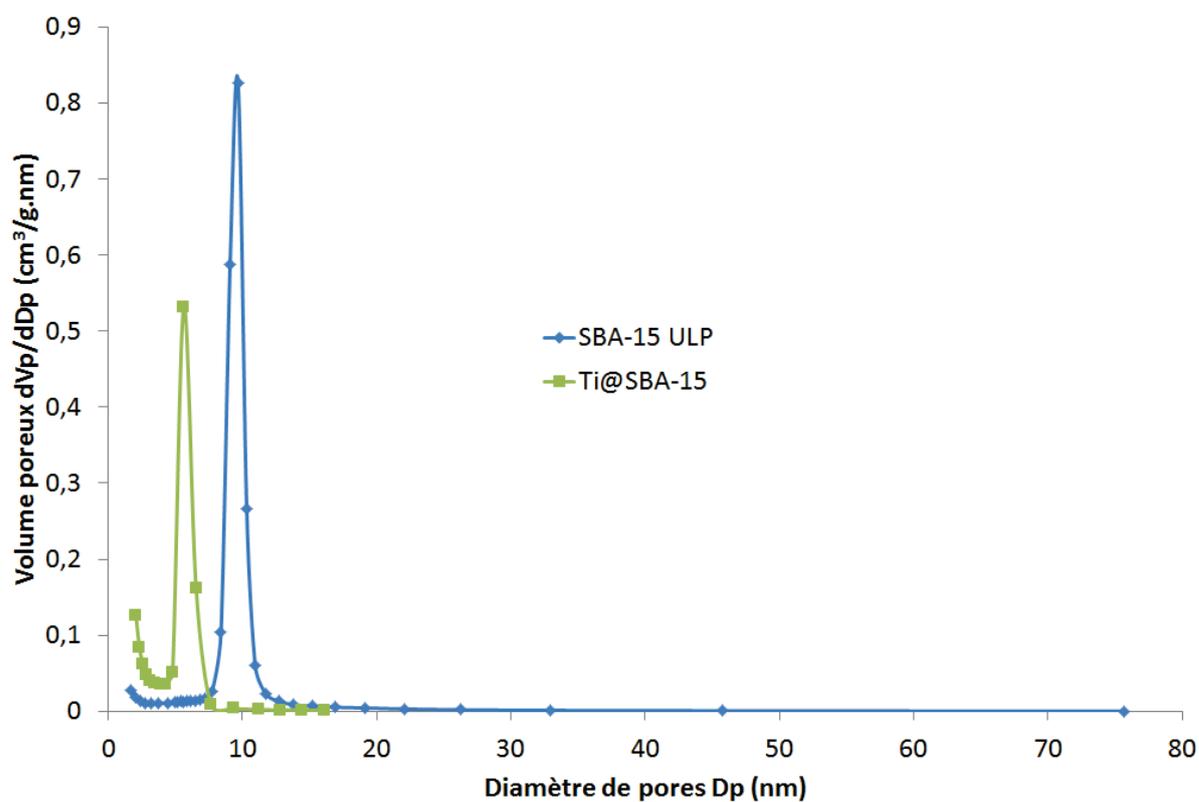


FIGURE 4.8 – Distributions de la taille des pores des matériaux SBA-15 ULP et Ti@SBA-15.

Les isothermes d'adsorption-désorption sont des isothermes de type IV qui, selon la classification de Brunauer, sont typiques de solides mésoporeux. La marche abrupte nous indique que la taille des pores est homogène dans le matériau, ce que confirme la courbe de distribution étroite de la taille des pores observée pour chacun des deux matériaux.

Par ailleurs, nous pouvons également remarquer que l'hystérésis apparaît à une pression plus faible pour Ti@SBA-15 que pour SBA-15 ULP et que la quantité d'azote adsorbée est plus faible. Cela nous indique que la silice SBA-15 ULP possède des pores plus volumineux que Ti@SBA-15. La distribution de la taille des pores nous conforte dans ces observations puisque le diamètre et le volume des pores de SBA-15 ULP sont supérieurs à ceux de Ti@SBA-15.

La diffraction des rayons X (DRX) a permis d'obtenir des informations sur la mésos-structuration des matériaux à longue et courte distance.

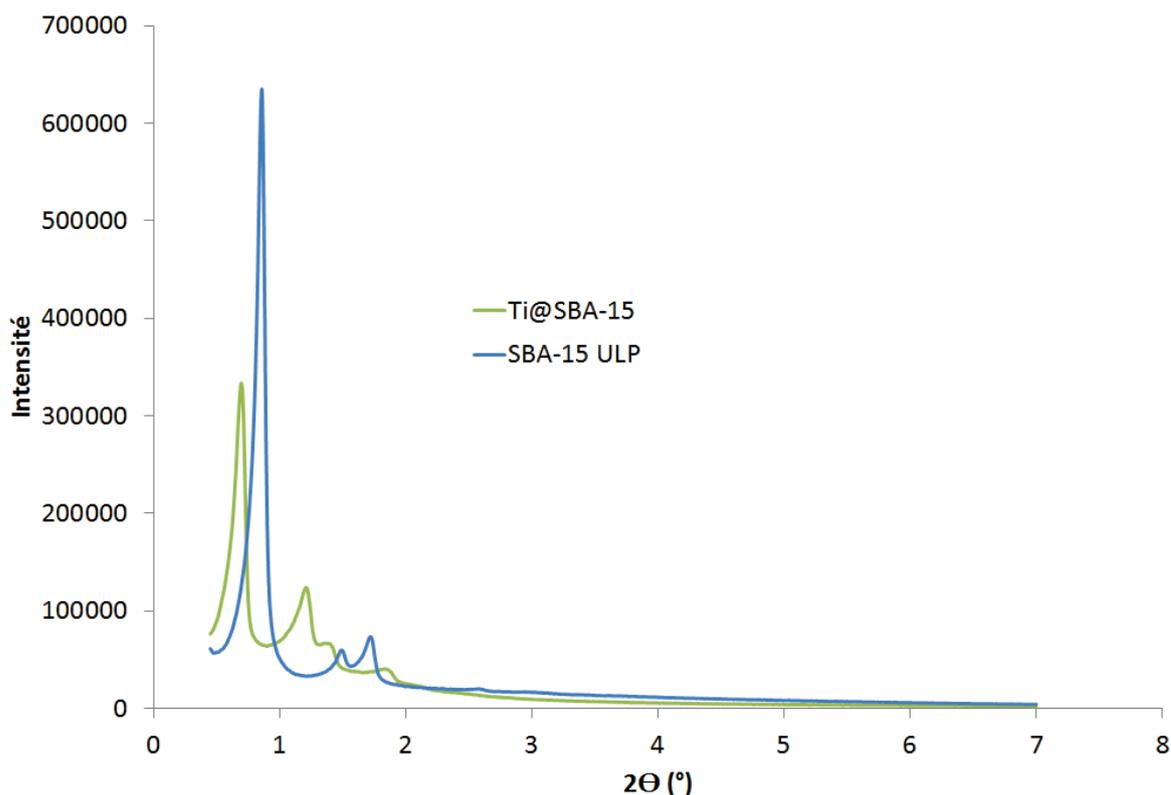


FIGURE 4.9 – Diffractogrammes des rayons X des matériaux SBA-15 ULP et Ti@SBA-15.

Pour la silice SBA-15 ULP, le diffractogramme (figure 4.9) montre la présence d'un pic intense (plan réticulaire 100) et de trois pics de plus faible intensité, ce qui indique que le matériau obtenu est structuré à longue distance avec des pores hexagonaux. Pour Ti@SBA-15, le diffractogramme des rayons X montre la présence d'un pic intense (plan réticulaire 100) et de deux pics plus petits (plans réticulaires 110 et 200) caractéristiques

d'un arrangement en deux dimensions avec des pores de structure hexagonale.

Ces données ont été rassemblées dans le tableau 4.1.

TABLEAU 4.1 – Propriétés physiques et texturales des supports siliciques. <sup>a</sup> Distance inter-réticulaire entre les plans (100) issue de la diffraction des rayons X. <sup>b</sup> Paramètre de maille correspondant à la distance entre 2 centres de pores :  $a_0 = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}}$ . <sup>c</sup>  $e = a_0$  - diamètre de pores. <sup>d</sup> Volume total poreux à  $\frac{P}{P_0} = 0,973$ . <sup>e</sup> Taille des pores issue de la branche de désorption de l'analyse BET. <sup>f</sup> Surface spécifique donnée par l'analyse BET.

Supports	$d_{100}^{[a]}$ (Å)	$a_0^{[b]}$	Epaisseur des murs <sup>[c]</sup> (Å)	$V_p^{[d]}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$D_p^{[e]}$ (Å)	$S_{\text{BET}}^{[f]}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
SBA-15 ULP	127	147	50	1,44	97	597
Ti@SBA-15	103	119	63	0,96	97	926
SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	201

### 4.2.3 Pré-fonctionnalisation des supports siliciques avec un azoture organique

Pour greffer l'AZAP sur la surface de silice, les matériaux doivent être fonctionnalisés au préalable. Ici, nous verrons la pré-fonctionnalisation par greffage post-synthétique d'un azoture.

#### Synthèse de l'azoture organique moléculaire

L'azidopropyltriéthoxysilane a été synthétisé par deux réactions de substitution nucléophile.

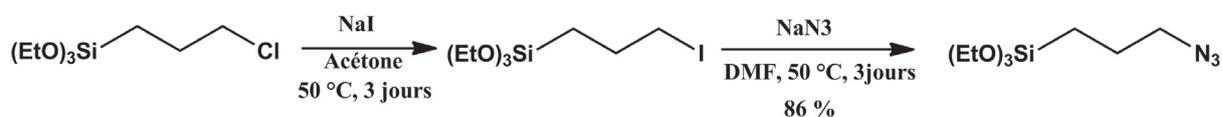


FIGURE 4.10 – Synthèse de l'azidopropyltriéthoxysilane.

La première consiste à substituer le chlore du chloropropyltriéthoxysilane (produit commercial) par un iode par action de NaI dans l'acétone pendant trois jours. La deuxième consiste à substituer l'iode par un azoture avec NaN<sub>3</sub> dans le DMF (figure 4.10).

#### Greffage de l'azoture organique

Le protocole typique consiste à ajouter l'azoture organique au matériau mis en suspension dans le toluène, avant de chauffer à 90 °C pendant 6 jours. Le protocole expérimental est présenté en annexe. Nous détaillerons ici les analyses concernant les matériaux dérivés de la silice SBA-15 ULP.

Afin de déterminer la quantité de groupements azotures greffés sur la silice des analyses ATG ont été effectuées.

Sur la figure 4.11 sont présentées les ATG du matériau greffé et de la silice SBA-15 ULP native. Une nouvelle perte de masse est observée autour de 230 °C ce qui correspond à la perte de l'azoture organique. Connaissant sa masse molaire et la masse du matériau sec (masse résiduelle à 1000 °C), on peut estimer la quantité d'azoture greffé par gramme de silice sèche.

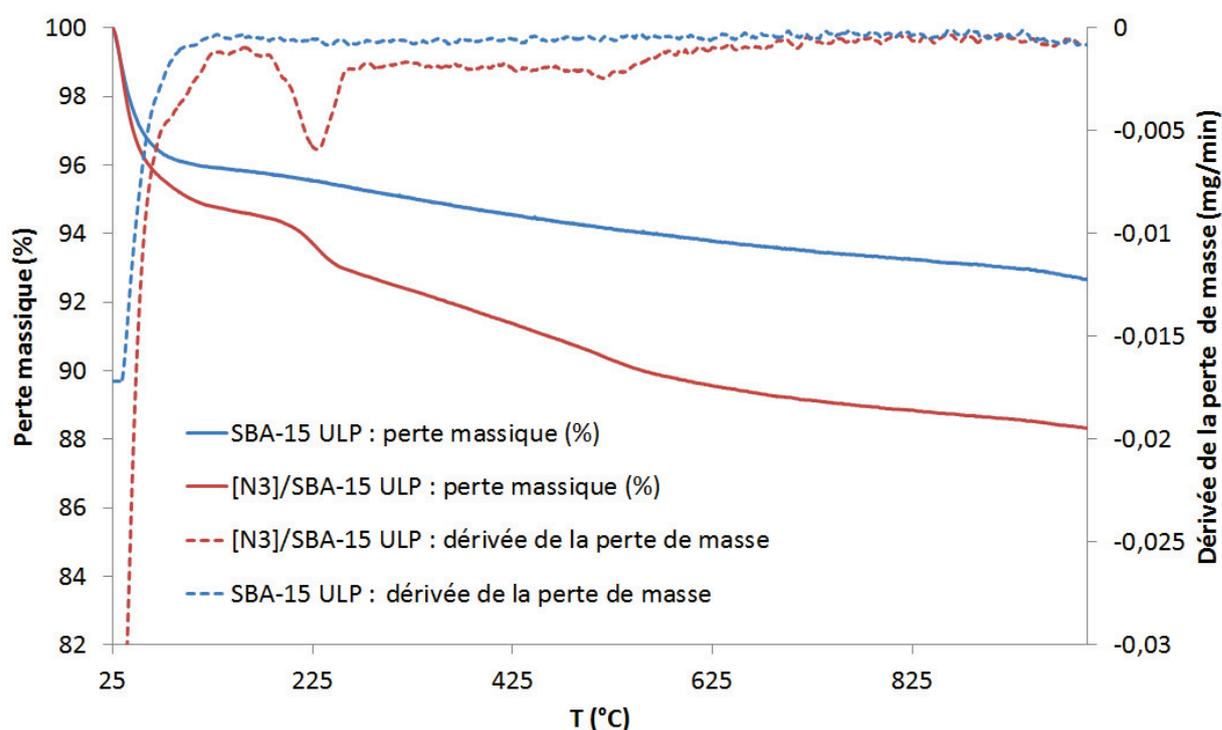


FIGURE 4.11 – Analyse thermogravimétrique de SBA-15 ULP et [N3]/SBA-15 ULP.

Un taux de greffage de 0,26 mmol/g de silice sèche est obtenu pour [N3]/SBA-15 ULP.

Les mêmes analyses réalisées pour les matériaux dérivés de Ti@SBA-15 et SiO<sub>2</sub> ont montré des taux de greffage respectivement de 0,55 et 0,081 mmol d'azoture par gramme de silice sèche.

On remarque que très peu d'azoture a été greffé sur SiO<sub>2</sub>, cela est certainement dû au nombre plus limité de silanols de surface pour cette silice non poreuse.

La présence de la fonction azoture sur la surface de SBA-15 ULP est confirmée par l'apparition de la bande de vibration  $\nu(\text{N}_3)$  à 2200 cm<sup>-1</sup> sur le spectre infrarouge (figure 4.26 en annexe).

Les matériaux ont été caractérisés par une série d'analyses physico-chimiques afin de vérifier la conservation de la structure hexagonale et d'évaluer les nouvelles caractéristiques structurales et texturales des matériaux hybrides organique-inorganique obtenus.

Les diffractogrammes sur la figure 4.12 montrent la présence de pics similaires pour les matériaux avant et après greffage de l'azoture. Cela suggère que la mésostructuration de la silice hybride a été maintenue.

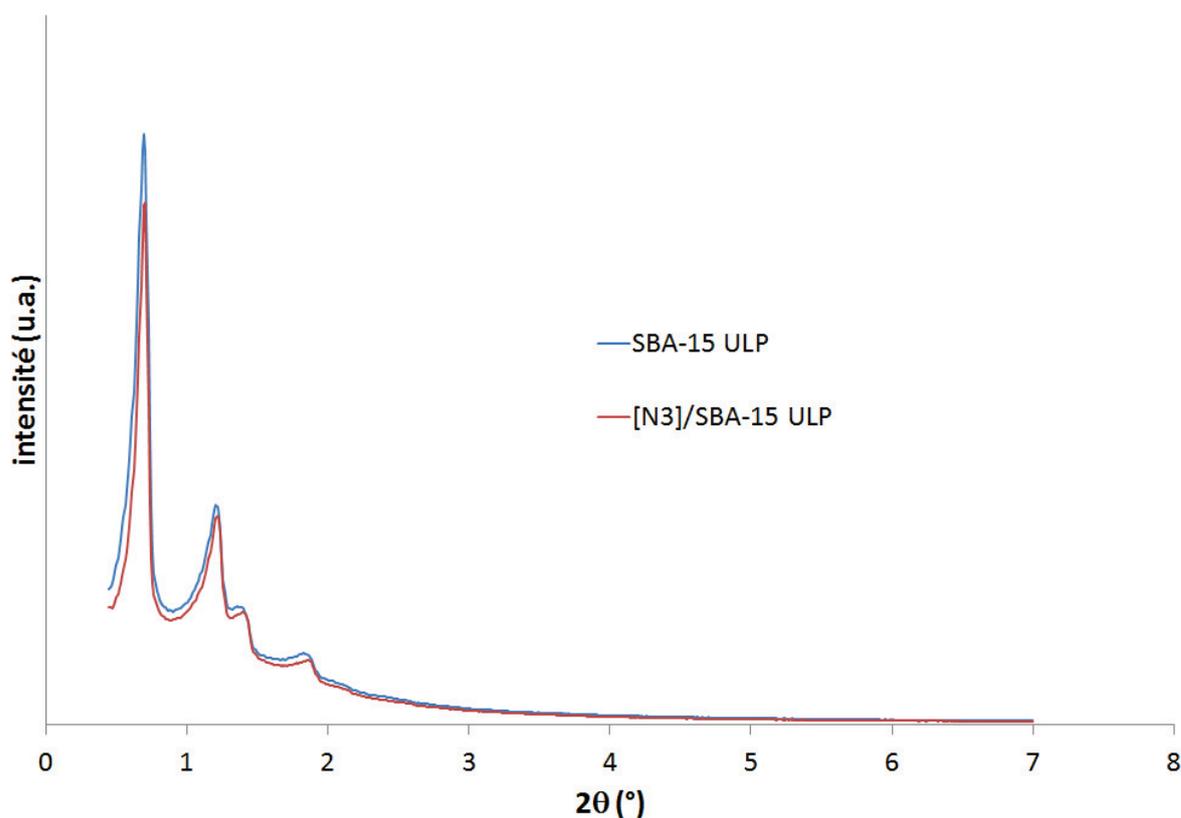


FIGURE 4.12 – Diffractogrammes des rayons X des matériaux SBA-15 ULP et [N3]/SBA-15 ULP.

Afin de contrôler la porosité des matériaux, des analyses BET ont également été menées. On peut voir sur la figure 4.13, les isothermes d'adsorption/désorption ainsi que les courbes de distribution de taille des pores sur la figure 4.14 des matériaux SBA-15 ULP et [N3]/SBA-15 ULP. On observe le même type d'isotherme que précédemment ce qui est typique de matériaux mésoporeux. Le greffage de l'azoture s'accompagne d'une diminution de la surface spécifique et du volume poreux. Le diamètre des pores semble, quant à lui, être peu affecté ce qui va dans le sens d'une incorporation de l'azidopropyle dans les pores. En effet, il n'est pas suffisamment encombrant pour faire diminuer le diamètre de pores de façon significative mais il l'est suffisamment pour agir sur le volume des pores.

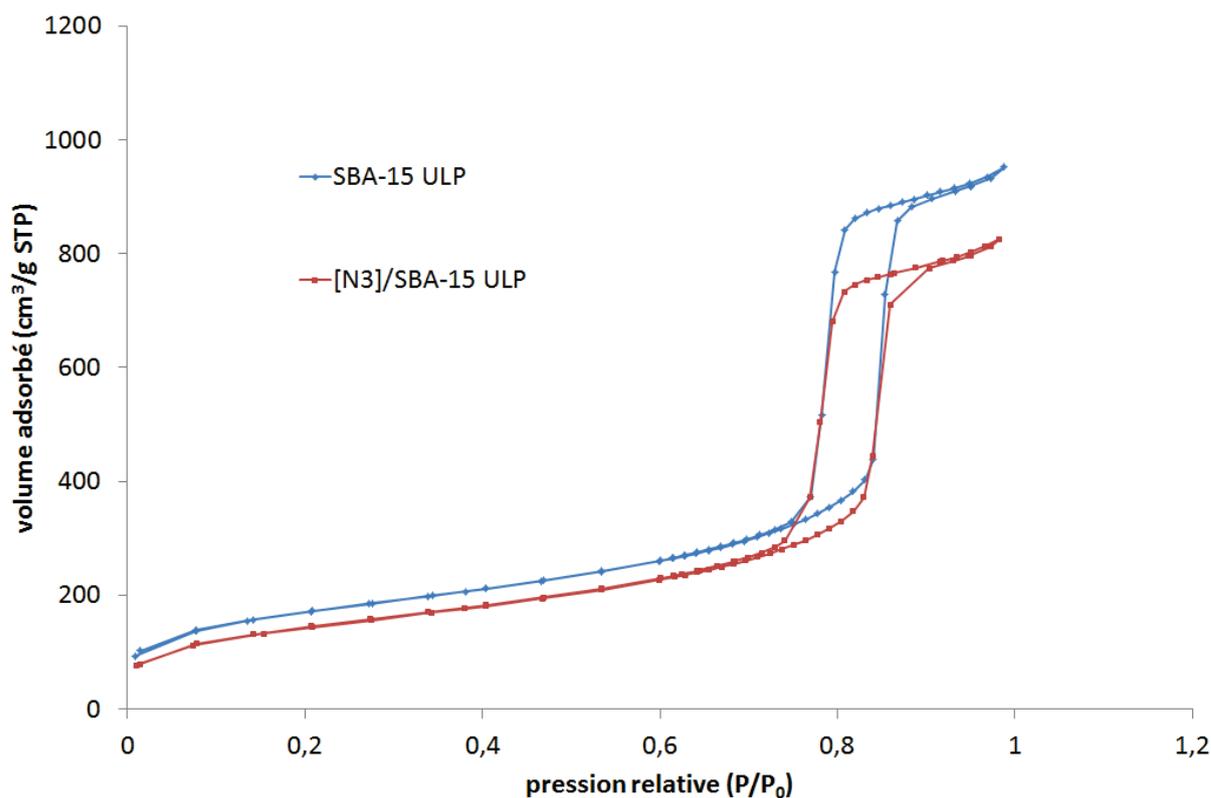


FIGURE 4.13 – Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des matériaux SBA-15 ULP et [N3]/SBA-15 ULP.

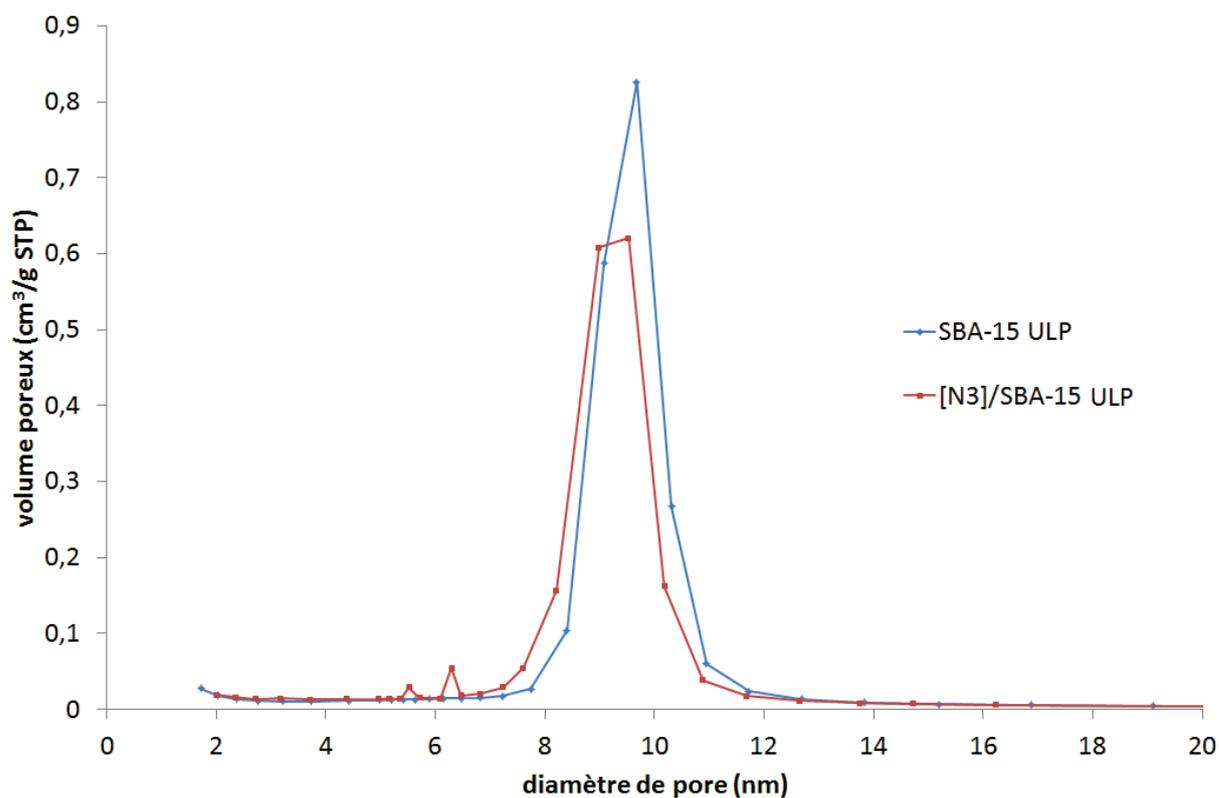


FIGURE 4.14 – Distributions de la taille des pores des matériaux SBA-15 ULP et [N3]/SBA-15 ULP.

L'ensemble des résultats pour tous les matériaux hybrides est rassemblé dans le tableau 4.2.

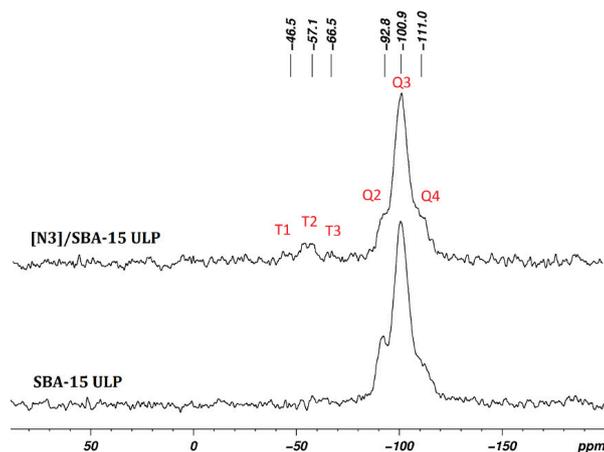
TABLEAU 4.2 – Propriétés physiques et texturales des matériaux hybrides organique-inorganique.

<sup>a</sup> Distance inter-réticulaire entre les plans (100) issue de la diffraction des rayons X. <sup>b</sup> Paramètre de maille correspondant à la distance entre 2 centres de pores :  $a_0 = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}}$ . <sup>c</sup>  $e = a_0$  - diamètre de pores. <sup>d</sup> Volume total poreux à  $\frac{P}{P_0} = 0,973$ . <sup>e</sup> Taille des pores issue de la branche de désorption de l'analyse BET. <sup>f</sup> Surface spécifique donnée par l'analyse BET.

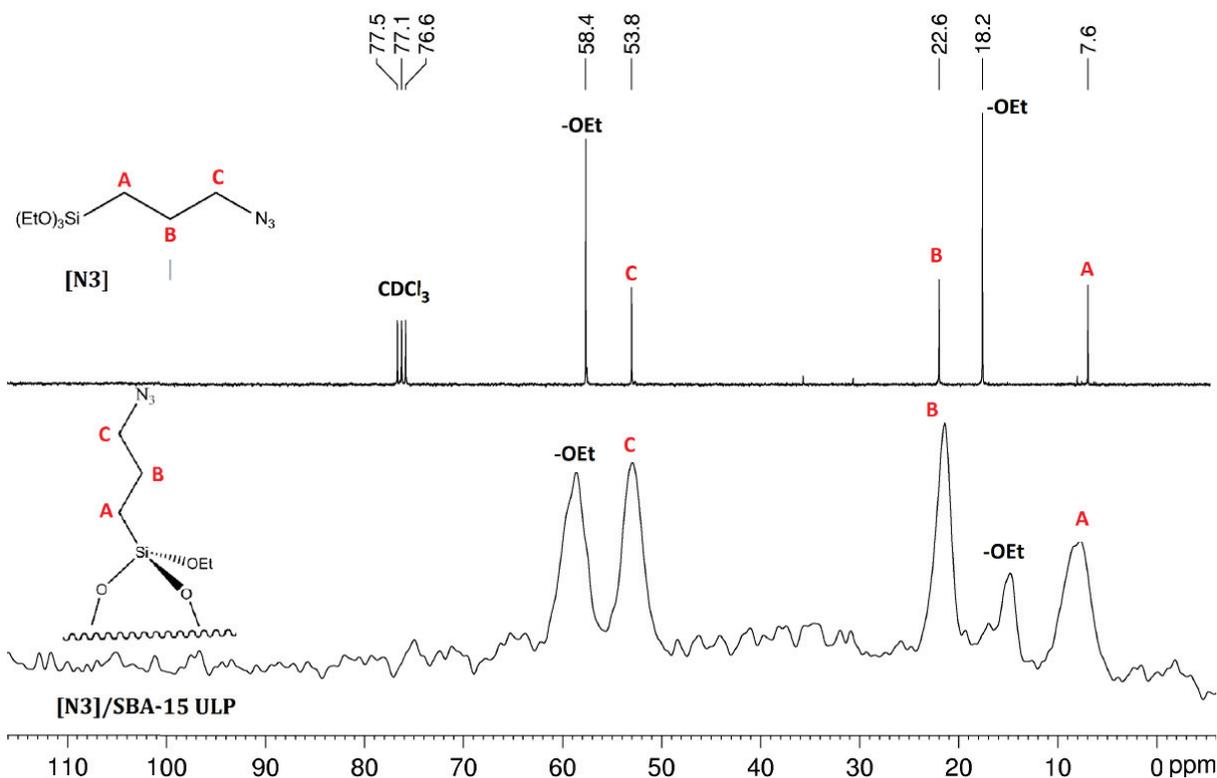
Matériaux	$d_{100}^{[a]}$ (Å)	$a_0^{[b]}$	Epaisseur des murs <sup>[c]</sup> (Å)	$V_p^{[d]}$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	$D_p^{[e]}$ (Å)	$S_{BET}^{[f]}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
SBA-15 ULP	127	147	50	1,44	97	597
N3/SBA-15 ULP	125	144	49	1,26	95	508
Ti@SBA-15	103	119	63	0,96	97	926
N3/Ti@SBA-15	101	117	60	0,70	57	610
SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	201
N3/SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	188

Enfin, des analyses RMN ont permis de donner des informations sur la nature du lien entre la fonction organique greffée et le réseau silicique et de vérifier l'intégrité du fragment organique après greffage.

Sur le spectre RMN CP-MAS <sup>29</sup>Si (figure 4.15) du matériau SBA-15 ULP avant et après greffage, on peut distinguer plusieurs résonances. Les sites Q<sup>n</sup> (-92,8, -100,9 et -111 ppm) correspondent aux atomes de silicium du réseau inorganique de silice. Ils sont bien présents avant et après greffage. Les sites T<sup>m</sup> (-46,5, -57,1 et -66,5 ppm) correspondent aux atomes de silicium portant une fonction organique. La présence de ces signaux indique que les fonctions organiques sont liées de manière covalente aux silanols de surface via une, deux ou trois liaisons Si-O-Si pour respectivement les sites T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> et T<sup>3</sup>, ce qui était souhaité.

FIGURE 4.15 – RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  solide de SBA-15 ULP et [N3]/SBA-15 ULP.

Le spectre RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  (figure 4.16) nous indique que l'intégrité du fragment organique a été maintenue après greffage puisqu'on retrouve les résonances caractéristiques de l'azidopropyle sur le spectre RMN de [N3]/SBA-15 ULP.

FIGURE 4.16 – RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  solide de [N3]/SBA-15 ULP et RMN  $^{13}\text{C}$  liquide de l'azoture organique.

Il en est de même pour les deux autres matériaux dont les spectres RMN sont présentés en annexe (figure 4.32-4.34).

#### 4.2.4 Post-fonctionnalisation : ligation de l'AZAP par réaction de Huisgen

L'AZAP moléculaire a été synthétisé par Bastien Chatelet lors d'études précédentes [5] et est représenté sur la figure 4.17. L'idée est donc de réaliser le lien covalent par réaction de Huisgen entre le groupement azido de la silice préfonctionnalisée et le groupement propargyle de l'AZAP fonctionnalisé.

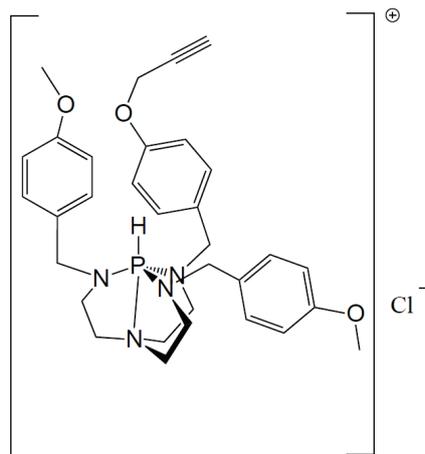


FIGURE 4.17 – AZAP fonctionnalisé par un groupement propargyle.

Cette réaction a été réalisée dans un mélange THF/acétonitrile en présence de CuI, catalyseur de la réaction, et de diisopropyléthylamine. Le protocole est détaillé en annexe.

Les matériaux ont été caractérisés par la même série d'analyses physico-chimiques pour vérifier la conservation de la structure hexagonale et déterminer les changements éventuels de propriétés structurales et texturales. Nous verrons ici la caractérisation de la silice greffée AZAP/SBA-15 ULP et la comparaison avec le matériau préfonctionnalisé [N3]/SBA-15 ULP. Les analyses pour les autres matériaux sont présentées en annexe.

L'ATG (figure 4.18) permet de donner une estimation du taux d'incorporation de l'AZAP. On considère cette fois-ci la différence de perte de masse entre le matériau pré-fonctionnalisé avec l'azoture et le matériau final greffé avec l'AZAP sur une plage de température allant de 130 °C à 800 °C pour prendre en compte la perte de masse intégrale de l'AZAP. Le taux est ainsi estimé à 0,135 mmol.g<sup>-1</sup> de silice sèche pour le matériau AZAP/SBA-15 ULP ce qui correspond à un rendement pour la réaction de click de 59 %.

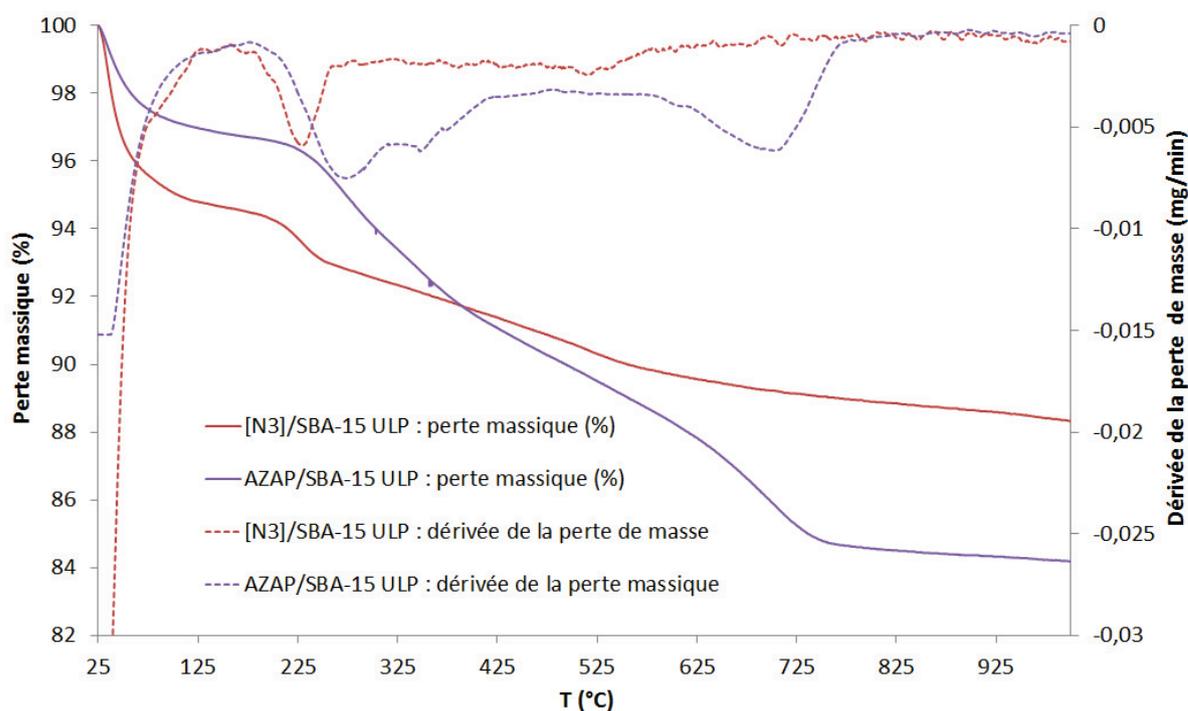


FIGURE 4.18 – Analyse thermogravimétrique de AZAP/SBA-15 ULP et [N3]/SBA-15 ULP.

Dans les autres cas, le taux d'incorporation de l'AZAP est de 0,155 mmol/g de silice sèche (soit 28 %) pour AZAP/Ti@SBA-15 et de 0,048 mmol/g de silice sèche (soit 59 %) pour AZAP/SiO<sub>2</sub>.

Ces résultats ont été confirmés par les analyses élémentaires de phosphore effectuées après la réaction de Huisgen même si les valeurs sont légèrement en dessous de celles obtenues par ATG (tableau 4.3).

TABLEAU 4.3 – Calcul du taux de greffage de l'AZAP sur différents supports.

	P % en poids	[AZAP] en mmol/g		taux de greffage (%)	
		ATG	Analyse élémentaire P	ATG	Analyse élémentaire P
AZAP/SBA-15 ULP	0,46	0,135	0,15	59	53
AZAP/Ti@SBA-15	0,49	0,155	0,156	28	21
AZAP/SiO <sub>2</sub>	0,195	0,048	0,063	59	53

Les diffractogrammes présents sur la figure 4.19 montrent la présence de pics similaires pour les matériaux avant et après greffage de l'AZAP. La mésostructuration de la

silice hybride a donc été maintenue. La distance entre deux centres de pores consécutifs  $a_0$  reste fixe suggérant que le greffage n'a pas eu d'effet significatif sur l'état structural des matériaux étudiés (tableau 4.2).

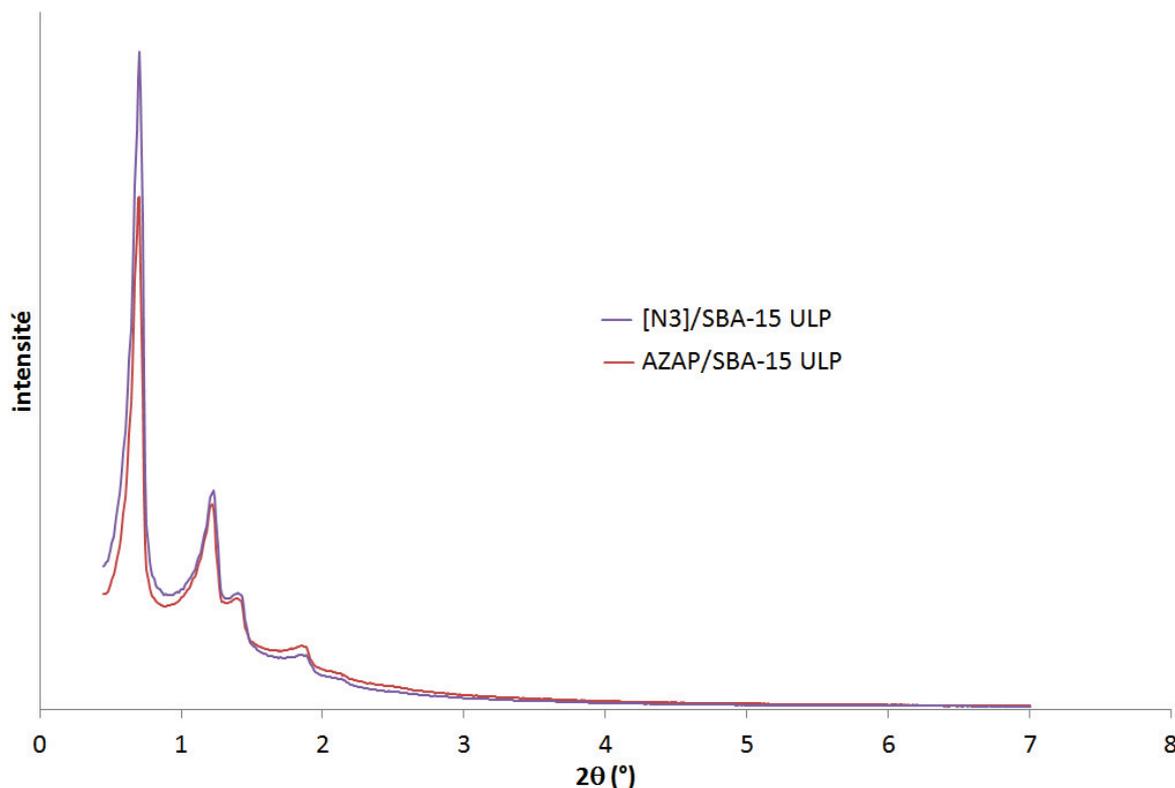


FIGURE 4.19 – Diffractogrammes des rayons X des matériaux [N3]/SBA-15 ULP et AZAP/SBA-15 ULP.

Le volume et le diamètre poreux ainsi que la surface spécifique ont été déterminés par analyses BET (figure 4.20). On observe toujours le même type d'isotherme, typique de matériaux mésoporeux. Le greffage de l'AZAP s'accompagne d'une diminution de la surface spécifique, du volume poreux mais aussi du diamètre de pore (figure 4.4) au profit de l'épaisseur des murs. Cela va également dans le sens d'une incorporation de l'AZAP dans les pores. Il est, contrairement à l'azidopropyle, très encombrant et entraîne donc une diminution à la fois du diamètre de pore et du volume poreux.

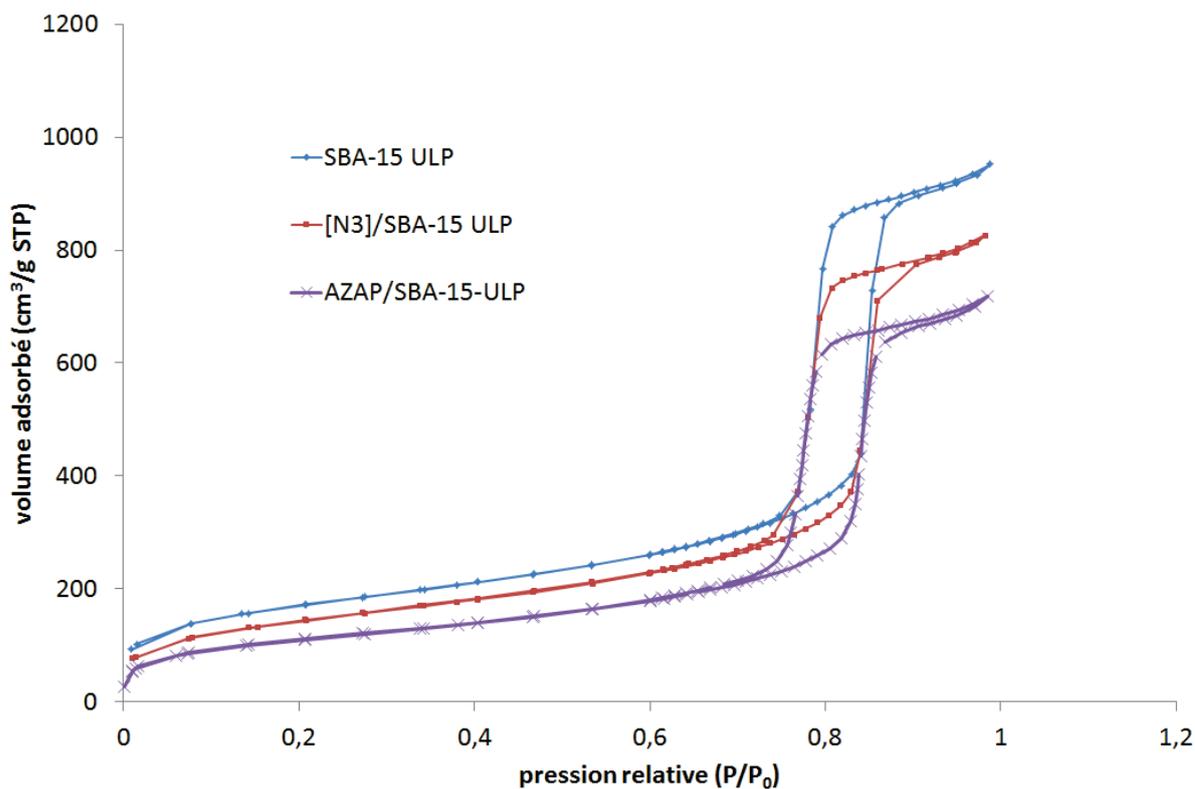


FIGURE 4.20 – Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des matériaux AZAP/SBA-15 ULP et [N3]/SBA-15 ULP.

Les résultats pour l'ensemble des matériaux sont rassemblés dans le tableau 4.4.

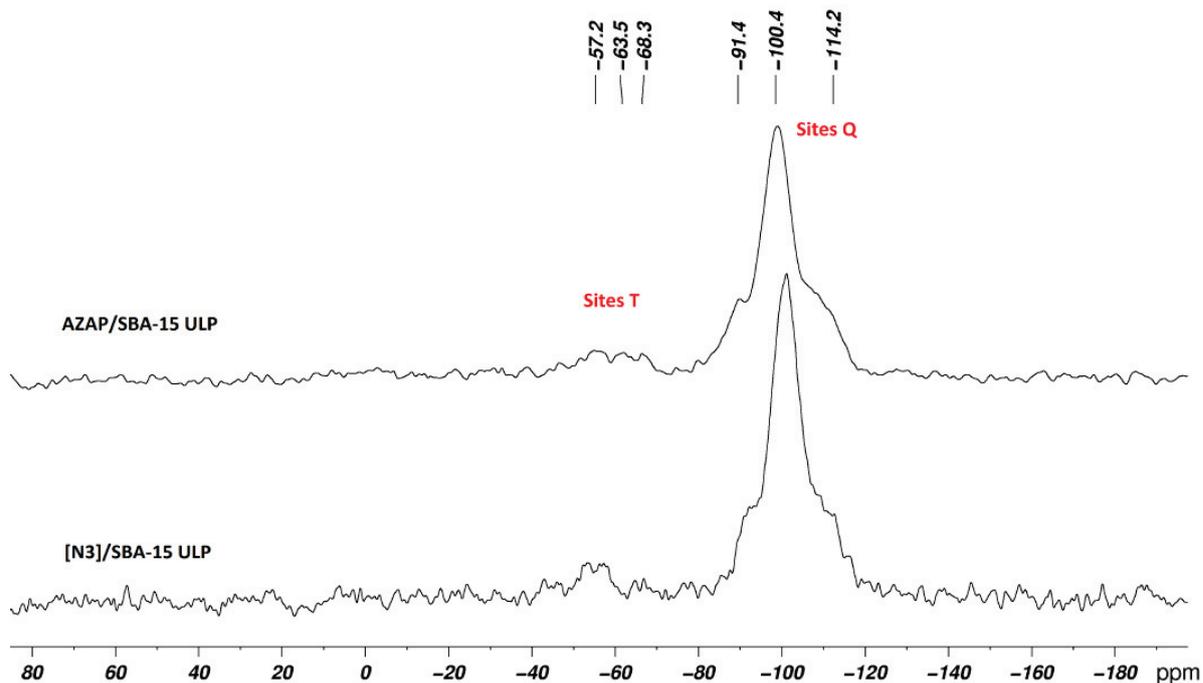
## 4.2. SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX HYBRIDES DE TYPE SBA-15

TABLEAU 4.4 – Propriétés physiques et texturales des matériaux hybrides organique-inorganique.

<sup>a</sup> Distance inter-réticulaire entre les plans (100) issue de la diffraction des rayons X. <sup>b</sup> Paramètre de maille correspondant à la distance entre 2 centres de pores :  $a_0 = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}}$ . <sup>c</sup>  $e = a_0$  - diamètre de pores. <sup>d</sup> Volume total poreux à  $\frac{P}{P_0} = 0,973$ . <sup>e</sup> Taille des pores issue de la branche de désorption de l'analyse BET. <sup>f</sup> Surface spécifique donnée par l'analyse BET.

Matériaux	P % en poids	$d_{100}^{[a]}$ (Å)	$a_0^{[b]}$	Epaisseur des murs <sup>[c]</sup> (Å)	$V_p^{[d]}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$D_p^{[e]}$ (Å)	$S_{\text{BET}}^{[f]}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
SBA-15 ULP	-	127	147	50	1,44	97	597
N3/SBA-15 ULP	-	125	144	49	1,26	95	508
AZAP/SBA-15 ULP	0,465	125	144	58	1,08	86	390
Ti@SBA-15	-	103	119	63	0,96	56	926
N3/Ti@SBA-15	-	101	117	60	0,70	57	610
AZAP/Ti@SBA-15	0,49	100	116	64	0,50	52	374
SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	201
N3/SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	188
AZAP/SiO <sub>2</sub>	0,195	-	-	-	-	-	174

Enfin, des analyses RMN du solide ont été effectuées pour mettre en évidence la présence de l'AZAP dans le matériau. Aux RMN <sup>29</sup>Si et <sup>13</sup>C s'ajoute la RMN <sup>31</sup>P qui permet d'observer la résonance caractéristique du phosphore présent dans l'AZAP. Le greffage de l'AZAP entraîne peu de modifications sur le spectre RMN <sup>29</sup>Si (figure 4.21), qui indique toujours la présence de sites T, caractéristiques d'un fragment organique lié de façon covalente au support.

FIGURE 4.21 – RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  solide de AZAP/SBA-15 ULP et [N3]/SBA-15 ULP.

La RMN  $^{13}\text{C}$  (figure 4.22) nous montre des signaux caractéristiques du groupement triazole apparu lors de la réaction de Huisgen ainsi que des signaux correspondant à l'AZAP moléculaire. Le signal du phosphore à -11,5 ppm est bien présent (figure 4.23) ce qui permet de dire que l'intégrité de l'azaphosphatane est maintenue après immobilisation.

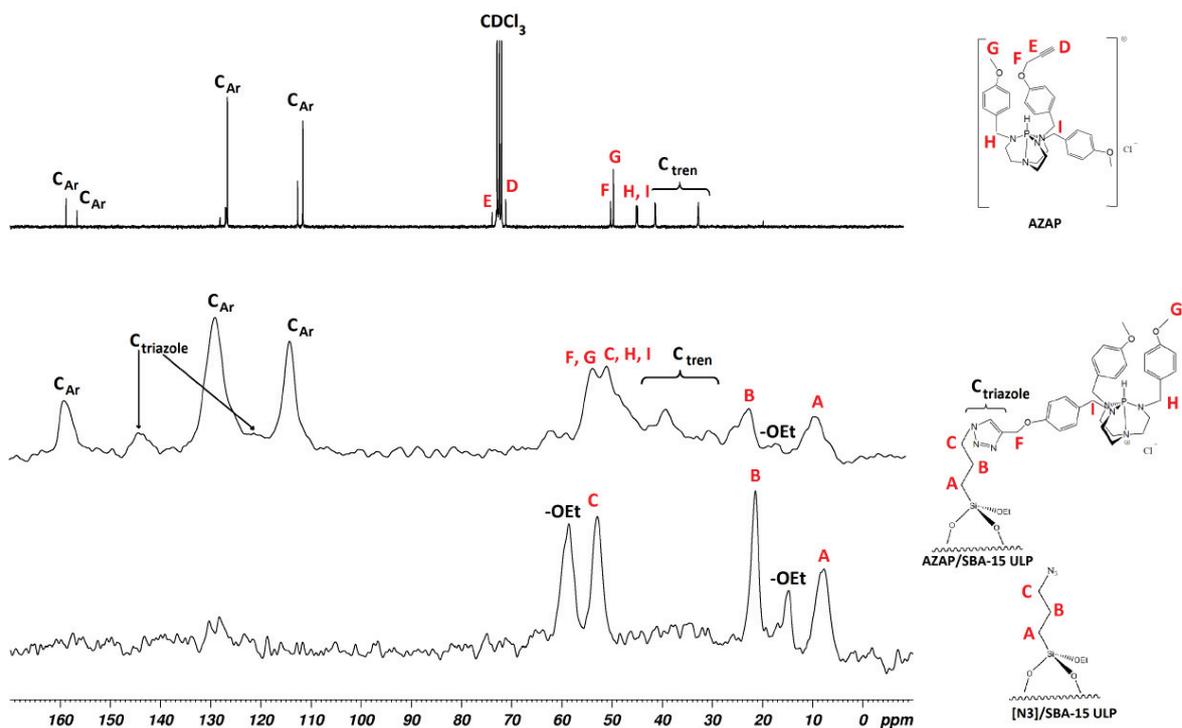


FIGURE 4.22 – RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  solide de AZAP/SBA-15 ULP et [N3]/SBA-15 ULP.

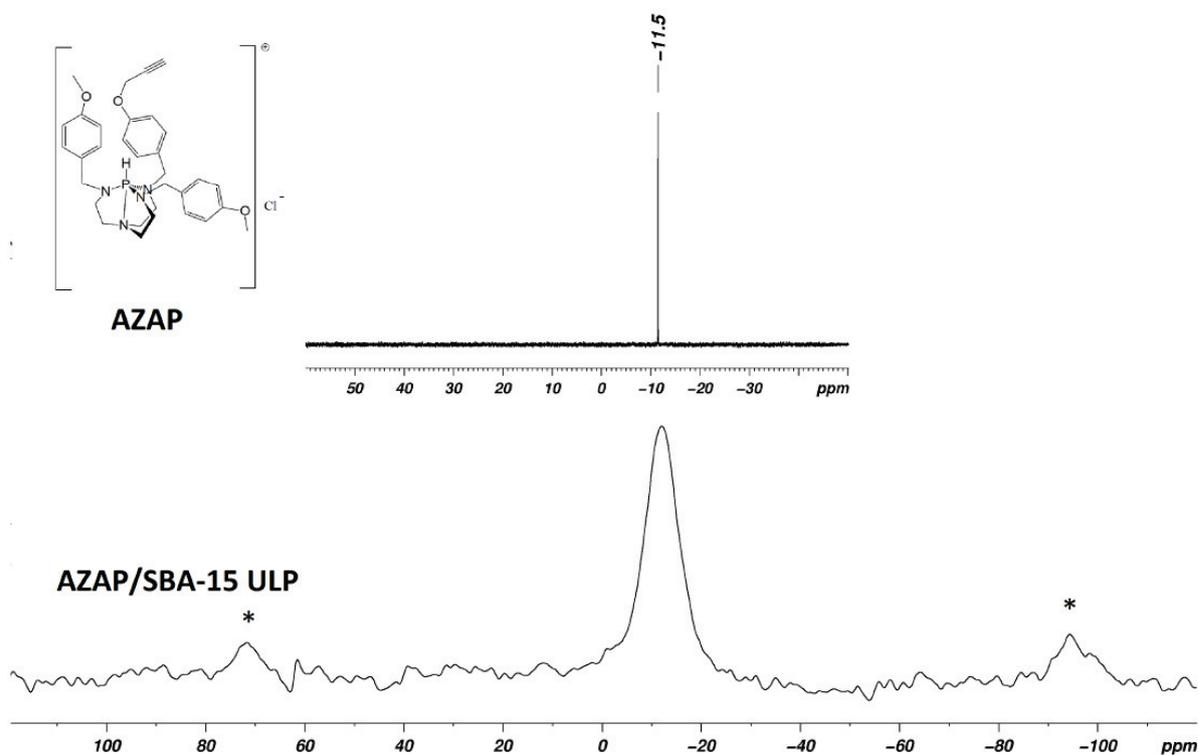


FIGURE 4.23 – RMN CP-MAS  $^{31}\text{P}$  solide de AZAP/SBA-15 ULP et RMN  $^{31}\text{P}$  liquide de l’AZAP moléculaire. \* correspond aux bandes de rotation.

La réaction a donc été efficace pour chaque matériau même si le taux de greffage varie

d'un matériau à l'autre.

## 4.3 Etudes de l'activité catalytique

Nous allons étudier dans cette partie l'activité catalytique de différents systèmes catalytiques basés sur les azaphosphatranes. Les trois systèmes catalytiques seront l'azaphosphatrane moléculaire, l'azaphosphatrane greffé de manière covalente à différents types de support (dont la synthèse a été décrite dans la partie précédente) et, enfin, l'azaphosphatrane en présence de différents types de silice. L'idée va donc être d'étudier les différents systèmes dans les mêmes conditions expérimentales afin d'évaluer l'influence de la nature du support sur la réactivité globale mais aussi l'effet d'immobiliser par lien covalent l'AZAP à la surface de la silice.

### 4.3.1 Procédure générale des tests catalytiques

Les conditions expérimentales ont été adaptées de façon à comparer les tests catalytiques en condition homogène et hétérogène. La présence d'une quantité suffisante de solvant a été nécessaire pour mouiller suffisamment le support et diminuer ainsi les problèmes diffusionnels.

#### En homogène

Le substrat est l'oxyde de styrène (2 mmol) et la réaction de couplage avec le CO<sub>2</sub> se fait en présence de 6 mL de butanone. Les réactions ont été menées sous 10 bar de CO<sub>2</sub> dans un autoclave à 80 °C pendant 18 heures. La charge catalytique sera de 2 mol%. Le rendement, la sélectivité et la conversion seront déterminés par RMN <sup>1</sup>H grâce à l'étalon interne le dibromomésitylène.

#### En hétérogène avec un greffage covalent

La réaction se fera dans les mêmes conditions qu'en phase homogène et la charge catalytique sera également de 2 mol%. Cependant, le catalyseur étant greffé sur la silice, la masse de silice introduite pour le test catalytique sera calculée en fonction du taux de greffage de l'AZAP. Dans le cas d'un catalyseur hétérogène, il est nécessaire d'extraire de la silice tous les produits et l'étalon interne en lavant plusieurs fois la silice par de l'acétonitrile. Ces fractions sont rassemblées et une analyse RMN <sup>1</sup>H est réalisée pour calculer le rendement, la conversion et la sélectivité.

### En présence de silice avec l'azaphosphatane moléculaire

Les conditions sont les mêmes qu'en catalyse homogène mais une quantité connue de silice sera introduite dans le milieu réactionnel avant réaction. De la même façon qu'en phase hétérogène, la silice est lavée jusqu'à ce que les réactifs, les produits et l'étalon interne soient récupérés. Les fractions sont rassemblées et une analyse RMN  $^1\text{H}$  est réalisée pour calculer le rendement, la conversion et la sélectivité.

#### 4.3.2 Azaphosphatane greffé : Comparaison de l'activité catalytique en condition homogène et influence de la nature du support silicique

Nous allons maintenant comparer l'activité des systèmes catalytiques greffés sur silice à celle du catalyseur homogène AZAPCl (tableau 4.5). Nous rappelons que le contre-ion de l'AZAP pour tous les systèmes immobilisés est l'anion  $\text{Cl}^-$ .

TABLEAU 4.5 – Influence du greffage covalent sur l'activité catalytique. Conditions : oxyde de styrène (2 mmol), butanone (6 mL), Catalyseur (2 mol%),  $P(\text{CO}_2) = 10$  bar,  $80^\circ\text{C}$ , 18 h.

Catalyseur	Conversion (%)	Rendement (%)	Sélectivité (%)
AZAPCl	45	45	100
AZAP/SBA-15 ULP	47	9	19
AZAP/SiO <sub>2</sub>	30	5	17
AZAP/Ti@SBA-15	15	10	67

Dans les conditions utilisées, l'AZAPCl moléculaire présente une activité modérée avec une conversion de 45 % et une sélectivité totale en carbonate de styrène ce qui n'est pas surprenant au vu des études précédentes menées dans l'équipe.

Comme nous l'avons vu en introduction, les supports de type silice possèdent des groupements silanols de surface susceptibles d'activer l'époxyde. Les différentes silices natives ont donc été testées en tant que blanc mais aucune réactivité n'a été détectée.

En ce qui concerne les catalyseurs greffés, nous observons une chute dramatique des rendements et des sélectivités en carbonate cyclique par comparaison avec le catalyseur homogène AZAPCl. En effet dans le cas des catalyseurs hétérogènes, les rendements en

carbonate de styrène varient entre 5 et 10 % et les sélectivités sont de l'ordre de 20 % pour les matériaux purement siliciques et de 67 % pour le matériau dopé au titane.

Parmi les trois catalyseurs greffés, AZAP/SBA-15 ULP présente la meilleure activité avec une conversion de 47 % qui est proche des résultats de catalyse homogène, contre 30 % et 15 % pour respectivement AZAP/SiO<sub>2</sub> et AZAP/Ti@SBA-15.

Cependant, ces résultats sont à prendre avec précaution sachant qu'à cause des différents taux de greffage de l'AZAP, la masse de silice pour chaque expérience est différente. Le nombre de silanols de surface est donc différent ce qui peut influencer sur l'activation de l'époxyde et sur la vitesse de formation du carbonate cyclique.

### 4.3.3 Influence de l'ajout de silice sur la réactivité de l'AZAP moléculaire

Afin de mieux comprendre la diminution de sélectivité observée lorsque l'AZAP est lié de façon covalente à la surface de la silice, nous avons voulu étudier l'influence de l'ajout de silice sur la réactivité de l'AZAP moléculaire. Dans ce cas de figure, l'AZAP n'est pas fortement ancré sur la surface mais seulement physisorbé par des liaisons faibles.

Dans le tableau 4.6, les résultats comparatifs pour la silice SBA-15 ULP et pour la silice dégussa SiO<sub>2</sub> sont présentés.

TABLEAU 4.6 – Comparaison de l'activité des AZAP moléculaires en présence de silice et des systèmes greffés. Conditions : oxyde de styrène (2 mmol), Catalyseur (2 mol%), masse de silice native introduite (265 mg), butanone (6 mL), P(CO<sub>2</sub>) = 10 bar, 80 °C, 18 h.

Catalyseur	Conversion (%)	Rendement (%)	Sélectivité (%)
AZAP/SBA-15 ULP	47	9	19
AZAPCl + SBA-15 ULP	30	15	50
AZAP/SiO <sub>2</sub>	30	5	17
AZAPCl + SiO <sub>2</sub>	17	10	59

De façon générale, l'ajout de silice sur l'AZAP moléculaire conduit à des systèmes plus sélectifs que les catalyseurs greffés, avec une sélectivité pour le carbonate cyclique multipliée par 2,5/3. Les conversions sont cependant plus faibles, environ 1,5 fois plus faibles que celles de leurs analogues greffés.

Les systèmes basés sur l'AZAP moléculaire en présence de silice, bien que moins actifs qu'en homogène, sont plus performants que les catalyseurs greffés (les rendements en carbonate de styrène étant pratiquement multiplié par deux). L'état de surface est différent entre une silice native et une silice greffée du fait de la présence de groupe azido et d'AZAP. Cela peut expliquer la différence de sélectivité dans le sens où la silice native possède plus de silanols de surface disponibles pour activer l'époxyde. La vitesse de formation du carbonate cyclique et la sélectivité peuvent s'en trouver augmentées.

#### 4.3.4 Produits secondaires : Valorisation chimique du CO<sub>2</sub> ?

Les différences observées entre les valeurs de conversion et de rendement pour les expériences en présence de silice suggèrent que d'autres produits se forment au cours de la réaction.

Nous avons représenté figure 4.24 les spectres <sup>1</sup>H de mélanges réactionnels issus de tests hétérogènes (avec ajout de silice) en présence et en l'absence de CO<sub>2</sub>. Pour comparaison, nous avons également rapporté le spectre <sup>1</sup>H d'un test en condition homogène.

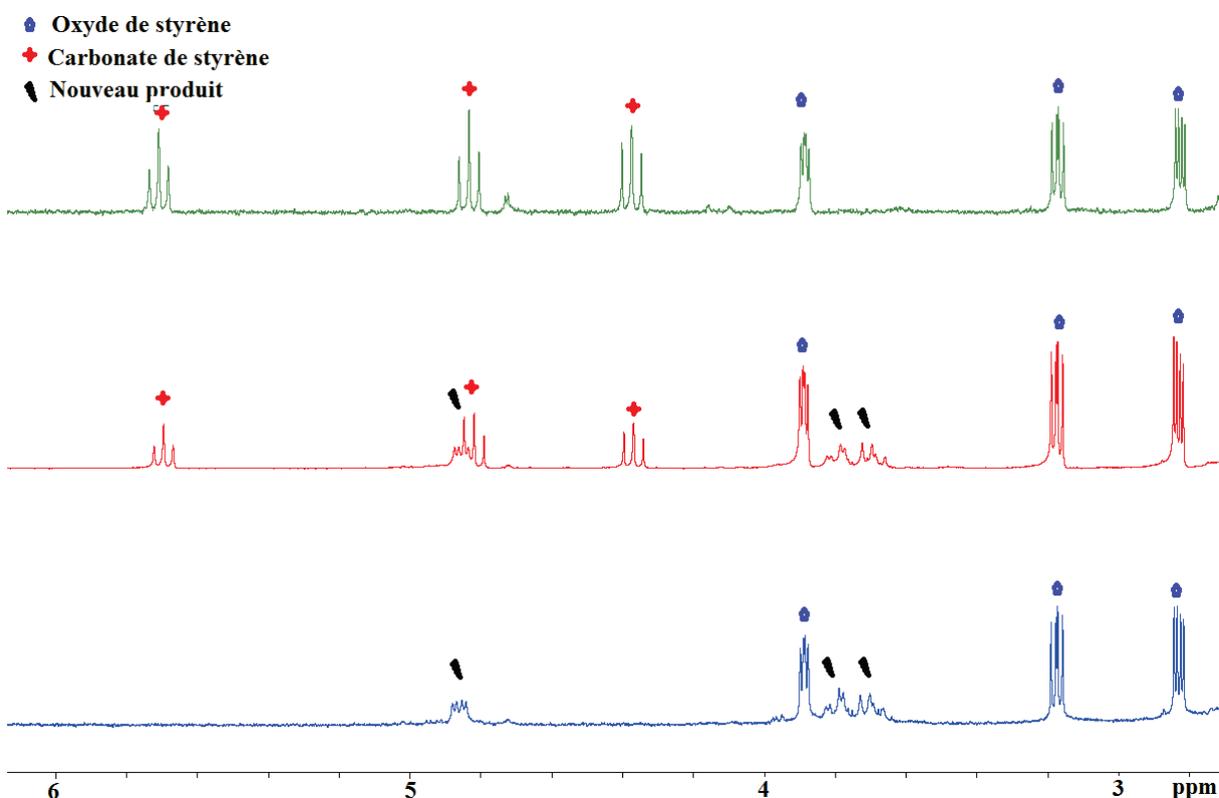


FIGURE 4.24 – Spectres RMN <sup>1</sup>H d'un test catalytique en condition homogène (en vert), avec ajout de silice SBA-15 ULP et AZAPCI moléculaire (en rouge), et un autre sans CO<sub>2</sub> en présence de silice et d'AZAP moléculaire (en bleu) (300,1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C).

Nous observons sur le spectre RMN <sup>1</sup>H d'un test hétérogène (en rouge), avec ajout de silice et présence de CO<sub>2</sub>, la formation concomitante du carbonate de styrène et d'un produit à 3,6 et 4,8 ppm qui pourrait être attribué à un poly- et/ou oligoéther. [9, 10]

L'absence d'incorporation de CO<sub>2</sub> dans ce produit est confirmée par un test hétérogène réalisé dans les mêmes conditions mais sans CO<sub>2</sub> (en bleu). Nous observons, en effet, clairement la présence de ce produit, en plus de l'oxyde de styrène, avec un rendement estimé à 15 %.

Dans tous les cas, les signaux du polycarbonate attendus à 4,2 et 5,8 ppm ne sont pas observés.

La réactivité de l'AZAP est donc fortement impactée par la présence de silice dans le milieu réactionnel avec une forte diminution de la sélectivité pour le produit cyclisé et une activité globalement plus faible. Un lien covalent fort avec la surface ne semble pas non plus bénéfique pour améliorer les performances du système.

Afin de déplacer la sélectivité de la réaction vers le carbonate cyclique, nous allons maintenant étudier les effets de solvant et d'anions sur la réactivité de l'AZAPCl en présence de SBA-15 ULP.

#### 4.3.5 Influence du solvant

On peut penser que pour maîtriser la sélectivité, il faudrait mettre en compétition les interactions époxyde/surface avec celles solvant/surface pour éviter la formation d'oligomères. Pour cela, nous avons décidé de changer de solvant mais également de réaliser la réaction en conditions sans solvant additionnel, c'est-à-dire avec l'oxyde de styrène comme solvant.

Le tableau 4.7 résume l'ensemble des résultats issus de ces tests catalytiques.

TABLEAU 4.7 – Influence du solvant sur l'activité catalytique. Conditions : oxyde de styrène (2 mmol), solvant (6 mL), masse de silice introduite (250 mg), P(CO<sub>2</sub>) = 10 bar, 80 °C, 18 h.

Catalyseur	Solvant	Conversion (%)	Rendement (%)	Sélectivité (%)
AZAPCl + SBA-15 ULP	MEK	30	15	50
AZAPCl + SBA-15 ULP	SO	-	-(TON = 29)	-
AZAPCl + SBA-15 ULP	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8	0	0

De façon surprenante, en présence de dichlorométhane, le carbonate de styrène n'est pas formé, seul le poly- et/ou oligoéther est obtenu avec un rendement de 8 %. Le dichlorométhane est donc sélectif de ce produit. Cependant, notre but étant de valoriser le CO<sub>2</sub> et vu que cet oligomère ne contient pas de CO<sub>2</sub> inséré, l'intérêt de changer la sélectivité pour ce produit est limitée.

Lorsque la réaction est réalisée sans solvant (l'époxyde est le solvant), calculer le rendement n'aurait pas de sens car la charge catalytique est très faible. En effet, nous avons gardé le même volume dans toutes les réactions donc dans le cas de la réaction sans solvant, nous avons mis 6 mL d'oxyde de styrène pur. Ainsi, pour calculer la sélectivité, nous nous sommes basés sur les TON qui sont respectivement de 29 et 21 pour le carbonate de styrène et l'oligoéther ce qui correspond à une sélectivité relative de 58 % pour le carbonate cyclique. On peut conclure que la sélectivité en carbonate cyclique n'est pas significativement améliorée par rapport à l'utilisation de butanone (MEK) comme solvant.

Le changement de solvant n'apparaît pas être un bon moyen pour favoriser la formation de carbonate cyclique.

#### 4.3.6 Influence de l'anion

Toujours dans l'optique de rendre le système plus sélectif en carbonate cyclique, nous avons tenté de changer le contre-ion de l'azaphosphatane. Un simple échange d'anion a été réalisé par ajout d'un équivalent de NaI à une solution d'azaphosphatane chlorure dans l'acétone. Dans ces conditions, NaCl précipite et l'azaphosphatane iodure est isolé en filtrant le milieu puis en évaporant l'acétone.

Le tableau 4.8 présente les résultats des tests catalytiques avec l'AZAPCl et l'AZAPI en présence et en l'absence de silice SBA-15 ULP.

### 4.3. ETUDES DE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE

TABLEAU 4.8 – Influence de l'anion sur l'activité catalytique en condition homogène et hétérogène (avec ajout de silice). Conditions : oxyde de styrène (2 mmol), catalyseur (2 mol %), butanone (6 mL), masse de silice introduite (265 mg),  $P(\text{CO}_2) = 10$  bar, 80 °C, 18 h.

Catalyseur	Conversion (%)	Rendement (%)	Sélectivité (%)
AZAPCl	45	45	100
AZAPI	25	25	100
AZAPCl + SBA-15 ULP	30	15	50
AZAPI + SBA-15 ULP	80	65	81

L'AZAP iodure est moins actif que l'AZAP chlorure en condition homogène avec des rendements en carbonate cyclique respectivement de 25 % et 45 %. La sélectivité en carbonate cyclique est toujours de 100 % dans ces conditions.

Comme nous en avons déjà discuté, la présence de silice avec l'AZAP chlorure diminue l'activité du système avec une conversion moindre et la sélectivité pour le carbonate cyclique chute également très fortement.

A l'opposé, l'AZAP iodure, moins performant en phase homogène, devient particulièrement actif en présence de silice avec une conversion de 80 % et une sélectivité certes diminuée par rapport aux conditions homogènes mais plus élevée que dans le cas de l'AZAP chlorure. On peut penser que l'interaction de l'anion avec la silice est un point important pour réaliser la catalyse. L'interaction de la silice avec un anion iodure semble bénéfique pour exacerber l'activité du système.

Pour conclure, l'association AZAPI/SBA-15 ULP conduit à un système catalytique très performant à l'inverse de ce qui avait été observé avec l'AZAPCl. Même si la sélectivité est moindre qu'en conditions homogènes (80 % contre 100 %), le système AZAPI/SBA-15 ULP est le plus actif de tous les catalyseurs étudiés (homogène, hétérogène greffé, hétérogène avec ajout de silice), avec une conversion de 80 % et un rendement en carbonate cyclique de 65 %.

## 4.4 Conclusion

Faisant suite à une étude préliminaire menée dans l'équipe sur l'hétérogénéisation des azaphosphatranes et afin d'améliorer les performances des catalyseurs supportés, notre objectif dans un premier temps a été d'évaluer les effets du supports sur la réactivité globale du système.

Pour ce faire, l'AZAPCl a été immobilisé de manière covalente par réaction de Huisgen sur trois supports différents : une silice à pores ultralarge de type SBA-15 afin d'étudier l'influence des chemins diffusionnels au sein du solide, une silice SBA-15 dopée avec des ions métalliques  $Ti^{4+}$  afin d'évaluer la présence additionnelle d'acidité de Lewis et enfin une silice non-poreuse pour étudier les effets de confinement.

Les trois matériaux hybrides obtenus ont été entièrement caractérisés par une combinaison de techniques physico-chimiques et spectroscopiques.

Les performances catalytiques de ces matériaux ont ensuite été évaluées en utilisant le couplage du  $CO_2$  avec l'oxyde de styrène comme réaction modèle.

Dans tous les cas, les systèmes catalytiques greffés ont conduit à des résultats décevants. En effet, nous observons une chute dramatique des rendements et sélectivités en carbonate cyclique par rapport au système homogène. Les rendements en carbonate de styrène ne dépassent pas 10 % (contre 45 % en conditions homogènes) et les sélectivités sont de l'ordre de 20 % à l'exception du matériaux AZAP/Ti@SBA-15 pour lequel une sélectivité de 67 % a été obtenue mais qui reste bien en dessous de la valeur de 100 % obtenue avec l'AZAP moléculaire.

Afin d'évaluer l'effet d'une immobilisation par lien covalent, nous avons ensuite étudié l'influence de l'ajout de silice sur la réactivité de l'AZAP moléculaire. Dans ce système homogène/hétérogène, l'AZAP n'est pas fortement ancré sur la surface mais seulement physisorbé par des liaisons faibles. Une augmentation notable de la sélectivité a été observée avec une sélectivité multipliée par trois par rapport aux systèmes greffés mais les rendements et sélectivités en carbonate cyclique restent dans l'ensemble peu élevés.

Enfin, nous avons tout de même réussi à obtenir des activités catalytiques satisfaisantes en conditions hétérogènes en présence de silice. En effet, l'utilisation d'AZAP iodure en présence de silice permet d'obtenir une conversion de 80 % avec une sélectivité de 81 % ce qui en fait le système le plus actif de tous les catalyseurs étudiés dans ce chapitre, qu'ils soient homogènes ou hétérogènes.

## 4.5 Annexes

L'ensemble des produits chimiques utilisés proviennent des fournisseurs Sigma-Aldrich et Acros et ont été utilisés en l'état.

- Diffraction des rayons X (DRX) : 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 - 35 mA.

- Porosimétrie à l'azote : Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont été mesurées à 77 K sur un appareil Micromeritics ASAP 2020 M. Les échantillons ont été préalablement soumis à une pression résiduelle d'environ  $10^{-5}$  torr à 120 °C, dans le but de retirer tout contaminant pouvant gêner la mesure. 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. 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.

- Analyse thermogravimétrique (ATG) : Les analyses thermogravimétriques 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 constitué de 25 mL/min d'air sec et 5 mL/min d'azote pendant une montée en température de 3 °C/min 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 artefacts de l'instrumentation.

- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) : Les spectres RMN liquide  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{29}\text{Si}$  ont été effectués sur un spectromètre Bruker Avance II 300 MHz. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en ppm (s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, m : multiplet) par rapport au TMS. Les constantes de couplage (J) sont données en Hertz. Les spectres RMN solide CP-MAS (Cross Polarization Magic-Angle Spinning) ont été effectués avec un rotor en  $\text{ZrO}_2$  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  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  et  $^{31}\text{P}$  pour le spectromètre 300 MHz et 125,7 et 99,3 MHz pour  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$  avec le spectromètre 500 MHz. La vitesse de rotation était de 5 ou 10 kHz selon les noyaux considérés

avec un temps de contact de 2 ms et un délai de relaxation de 2 s.

##### **Synthèse de silice SBA-15 ULP**

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 pendant 1h30, toujours à température ambiante. Le fluorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{F}$  (0,141 g) est alors additionné et le tétraéthoxysilane TEOS (20,4 g) est ensuite introduit 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 L qui est placé 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 est de 55 %.

##### **Synthèse de silice dopée au titane (Ti@SBA-15) [11]**

Dans un erlenmeyer de 500 mL, Le Pluronic P123 (8 g) et  $\text{NH}_4\text{F}$  (0,05 g) sont dissous dans 300 mL d'une solution d'HCl à 1 M et le mélange est agité à température ambiante jusqu'à dissolution complète du P123. Une solution composée de tétraméthoxysilane, TMOS (12 g) et d'isopropoxyde de titane (IV) (0,5 mL) a été ajoutée goutte-à-goutte puis le mélange est laissé sous agitation pendant 20 h à 40 °C. La suspension résultante est ensuite placée à 60 °C pendant 48 h. Le solide obtenu est filtré puis lavé avec de l'eau distillée (2\*250 mL) et séché à l'étuve à 60 °C pendant une nuit. Enfin, le solide est calciné à 500 °C pendant 10 h avec une montée en température de 1 °C par minute.

### Synthèse de l'azidopropyltriéthoxysilane

Dans un Schlenk de 250 mL sous argon, 90 mL de DMF distillé sont introduits suivi de l'iodopropyltriéthoxysilane (5,00 g, 15,06 mmol, 1 eq) et de l'azoture de sodium (4,89 g, 75,23 mmol, 5 eq). Le mélange est maintenu sous agitation à 50 °C pendant 3 jours. L'excès de  $\text{NaN}_3$  est ensuite éliminé par filtration sous argon. Après introduction d'eau distillée (3 fois 200 mL pour le lavage), le produit est extrait avec du dichlorométhane (2 fois 150 mL). Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur sulfate de magnésium, puis évaporées. L'azidopropyltriéthoxysilane est obtenu sous la forme d'une huile jaune (3,20 g, 12,95 mmol) avec un rendement de 86 % et stocké sous argon au réfrigérateur.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 300,1 MHz) :  $\delta$  3,79 (q, 6H,  $J = 6,98$  Hz) ; 3,23 (t, 2H,  $J = 7,02$  Hz) ; 1,73-1,62 (m, 2H) ; 1,19 (t, 9H,  $J = 6,99$  Hz), 0,66-0,61 (m, 2H).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 75,5 MHz) :  $\delta$  58,40 ; 53,77 ; 22,62 ; 18,23 ; 7,65.

RMN  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 298 K, 59,6 MHz) :  $\delta$  -46,07.

### **Synthèse des matériaux issus du greffage des fonctions azidopropyltriéthoxysilane**

Le support silicique est, tout d'abord, activé sous vide dynamique pendant une nuit à 130 °C afin d'éliminer l'eau physisorbée puis il est mis en suspension dans du toluène sec. L'azoture organique [N3] est ensuite ajouté (l'équivalent de 0,40 mmol/g de matériau) et le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant 5 h pour favoriser la diffusion des molécules puis chauffé à 90 °C pendant 2 jours. Le matériau est ensuite filtré et lavé avec du toluène. Les molécules organiques non greffées sont éliminées par extraction soxhlet (dichlorométhane pendant 8 h). Le solide est séché à l'étuve à 50 °C. On obtient une poudre blanche.

### **Synthèse des matériaux issus de la réaction de Huisgen**

Après avoir mis sous vide la quantité souhaitée de support silicique fonctionnalisé par l'azidopropyle durant une nuit, il est mis en suspension dans du THF distillé. En parallèle, l'AZAP est préalablement solubilisé dans quelques millilitres d'acétonitrile suivi de l'addition de DIPEA (6 éq par rapport à la quantité d'azoture organique estimée). Ce mélange est ensuite versé dans le Schlenck contenant l'azidopropyle supporté puis le CuI, catalyseur de la réaction, est ajouté. Le tout est mis sous agitation pendant une heure à température ambiante puis le mélange est chauffé à 50 °C pendant 4 jours. Le matériau est ensuite filtré sur fritté de porosité 4 et lavé trois fois avec de l'acétonitrile afin de récupérer l'AZAP qui n'aurait pas réagi. Afin d'extraire le CuI du matériau, une solution du sel de sodium de l'acide dithiocarbamique à 1 M dans le méthanol est utilisée. Le matériau est mis en suspension dans 50 mL de méthanol auquel on ajoute ladite solution, un trouble vert prononcé apparaît. La suspension est ensuite filtrée et le solide est lavé avec du méthanol (deux fois) puis avec l'acétone (deux fois). Les matériaux obtenus sont mis à l'étuve une nuit puis séchés sous vide durant une heure. Ils ont l'aspect de solide couleur blanc-cassé, beige.

### **Procédures catalytiques**

#### **En catalyse homogène**

Dans une expérience typique, 2,0 mmol d'époxyde, 2 mol% d'AZAP, 0,8 mmol de dibromomésitylène, 6 mL de butanone sont introduits dans un autoclave de 25 mL. Le réacteur est purgé 3 fois à température ambiante avec 5 bar de CO<sub>2</sub> pour retirer l'air avant d'être rempli à la pression désirée. L'autoclave est ensuite mis en température à l'aide d'un collier chauffant.

Après réaction, l'autoclave est refroidi à température ambiante pour stopper la réaction et l'excès de CO<sub>2</sub> est lentement retiré. La solution est ensuite analysée par RMN <sup>1</sup>H et les quantités d'époxyde et de carbonate sont déterminées grâce à l'étalon interne, le dibromomésitylène .

#### **En catalyse hétérogène**

Dans une expérience typique, 2,0 mmol d'époxyde, la silice (la quantité appropriée est calculée selon le taux de greffage pour les matériaux greffés), 0,8 mmol de dibromomésitylène, 6 mL de butanone sont introduits dans un autoclave de 25 mL. Le réacteur est purgé 3 fois à température ambiante avec 5 bar de CO<sub>2</sub> pour retirer l'air avant d'être rempli à la pression désirée. L'autoclave est ensuite mis en température à l'aide d'un collier chauffant.

Après réaction, l'autoclave est refroidi à température ambiante pour stopper la réaction et l'excès de CO<sub>2</sub> est lentement retiré. La solution est ensuite analysée par RMN <sup>1</sup>H puis la silice est lavée avec des portions de 5 mL d'acétonitrile, afin d'extraire tout l'étalon interne, tout l'époxyde et tout le carbonate de la surface de la silice. Les fractions sont rassemblées et les quantités totales d'époxyde et de carbonate sont déterminées grâce à l'étalon interne, le dibromomésitylène .

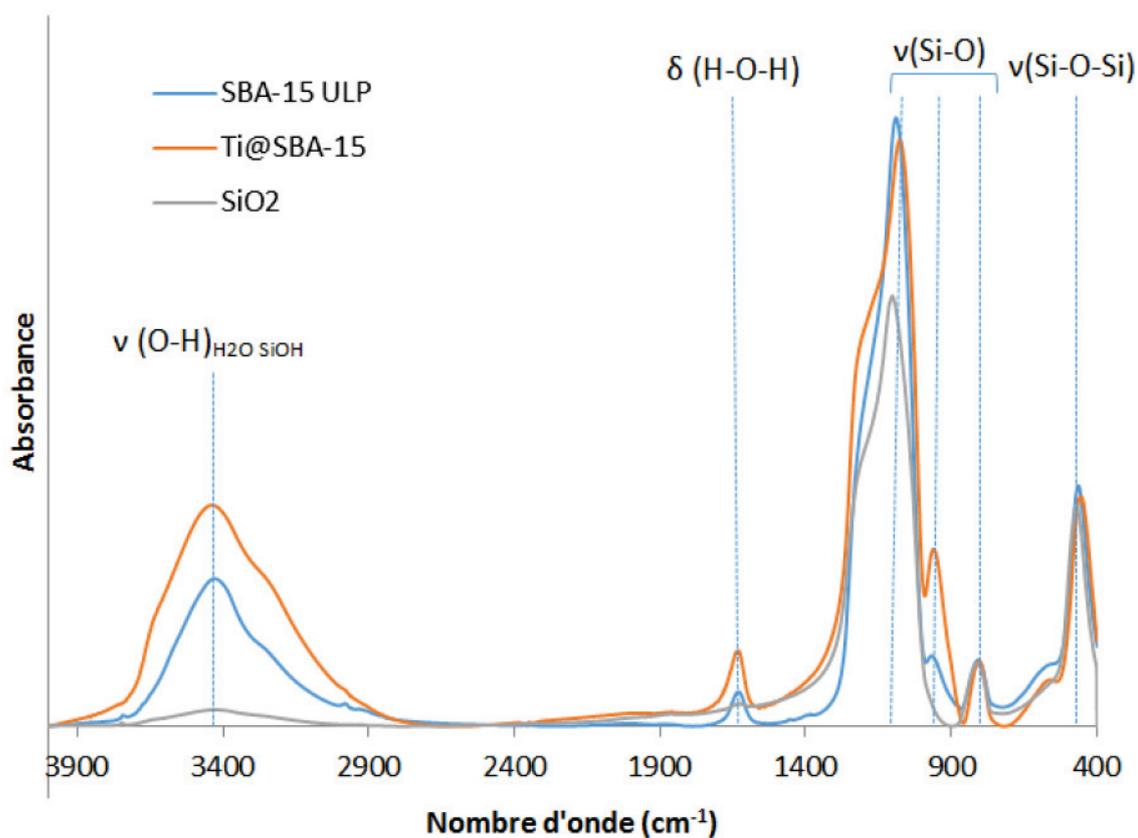
**Caractérisation des matériaux****Analyse infrarouge**

FIGURE 4.25 – Spectres infrarouge des trois supports étudiés : SiO<sub>2</sub>, SBA-15 ULP et Ti@SBA-15 après calcination.

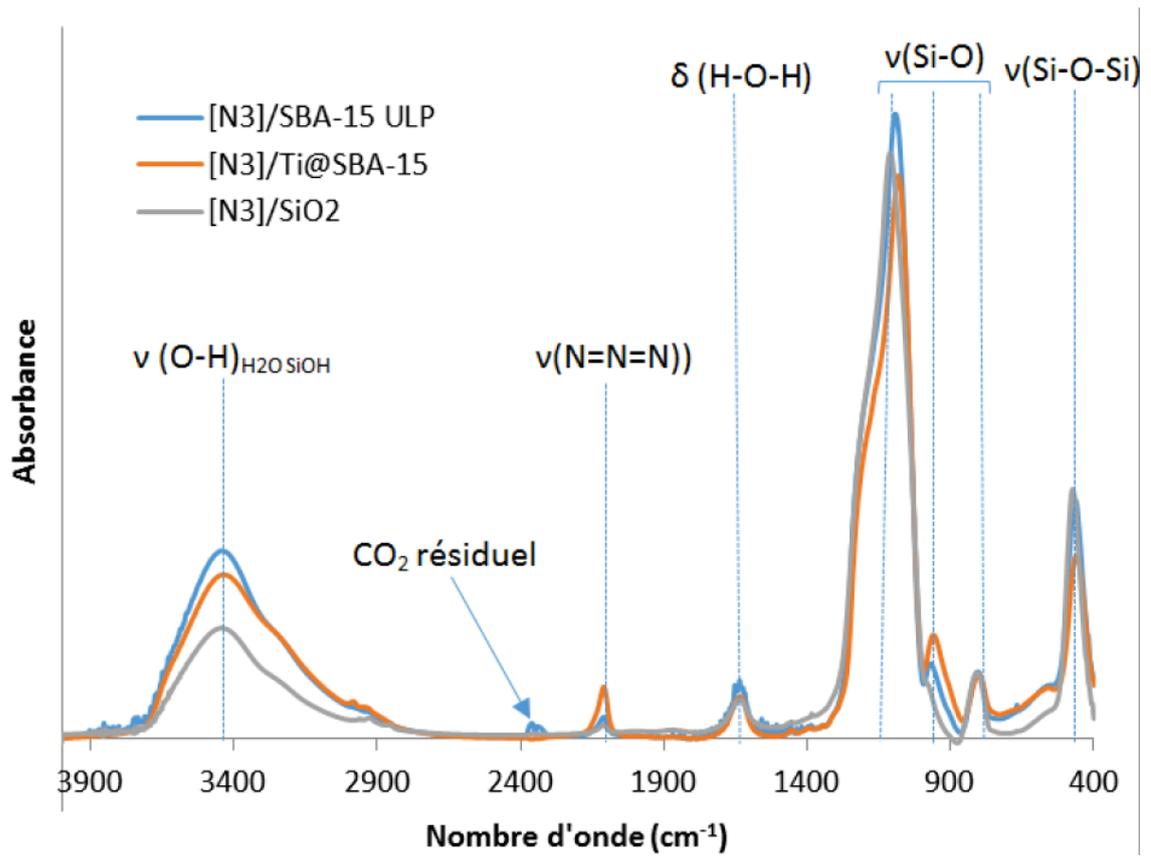


FIGURE 4.26 – Spectres infrarouge des trois matériaux après greffage de l'azoture organique : [N3]/SBA-15 ULP, [N3]/Ti@SBA-15 et [N3]/SiO<sub>2</sub>.

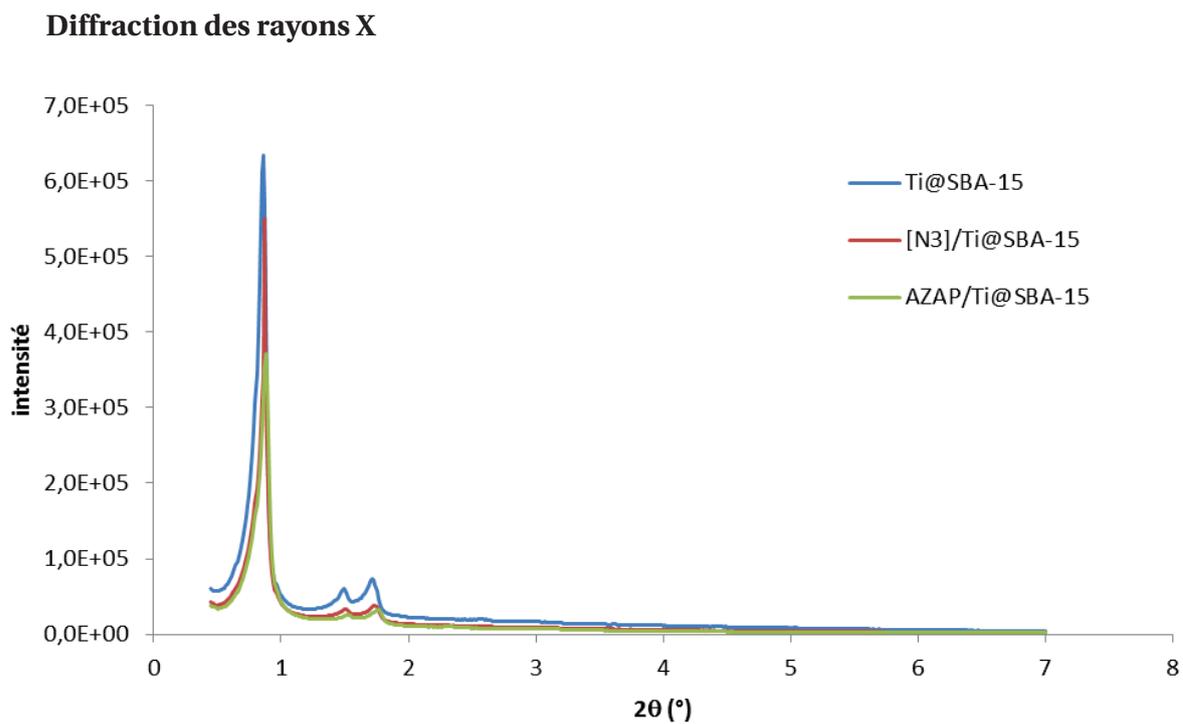


FIGURE 4.27 – Diffractogrammes des rayons X des matériaux Ti@SBA-15, [N3]/Ti@SBA-15 et AZAP/Ti@SBA-15.

## Analyses BET

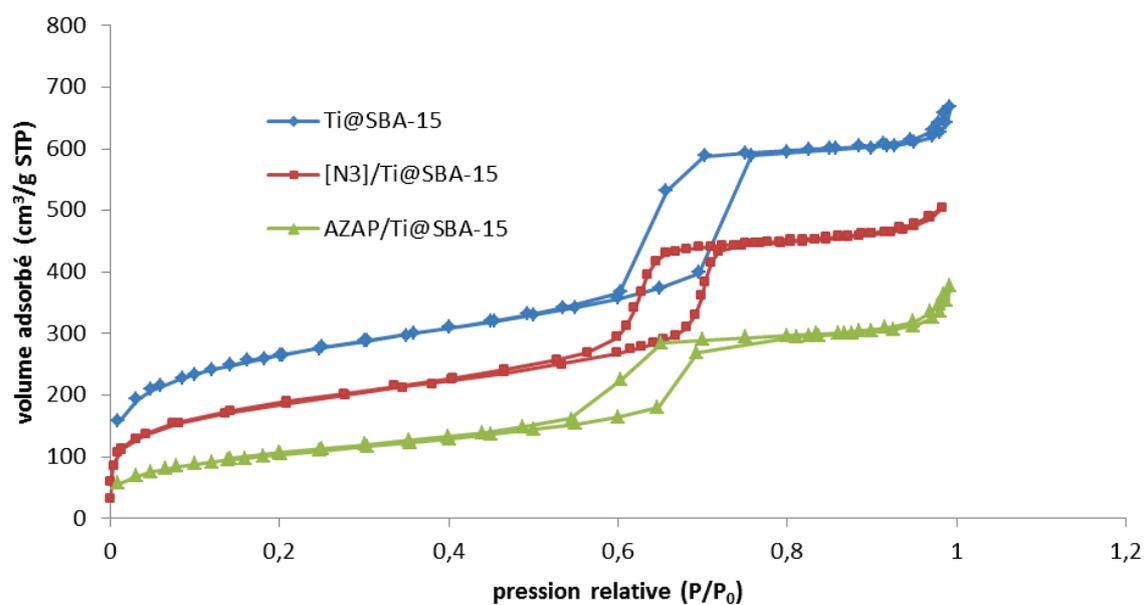


FIGURE 4.28 – Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux Ti@SBA-15, [N3]/Ti@SBA-15 et AZAP/Ti@SBA-15.

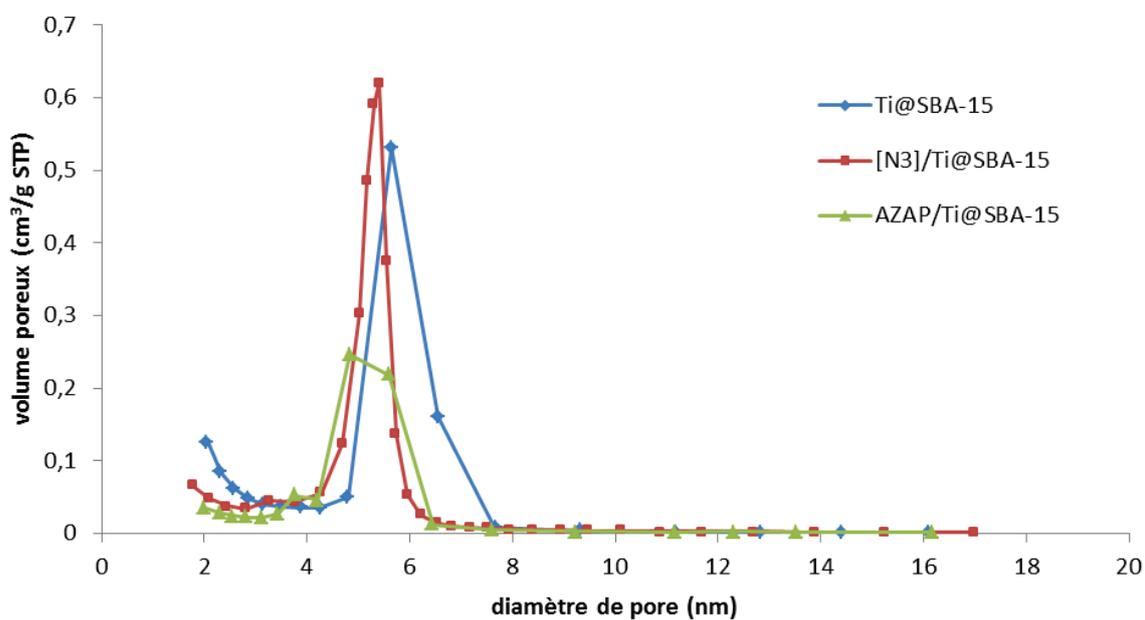


FIGURE 4.29 – Distributions de la taille des pores des matériaux Ti@SBA-15, [N3]/Ti@SBA-15 et AZAP/Ti@SBA-15.

## Analyses Thermogravimétriques

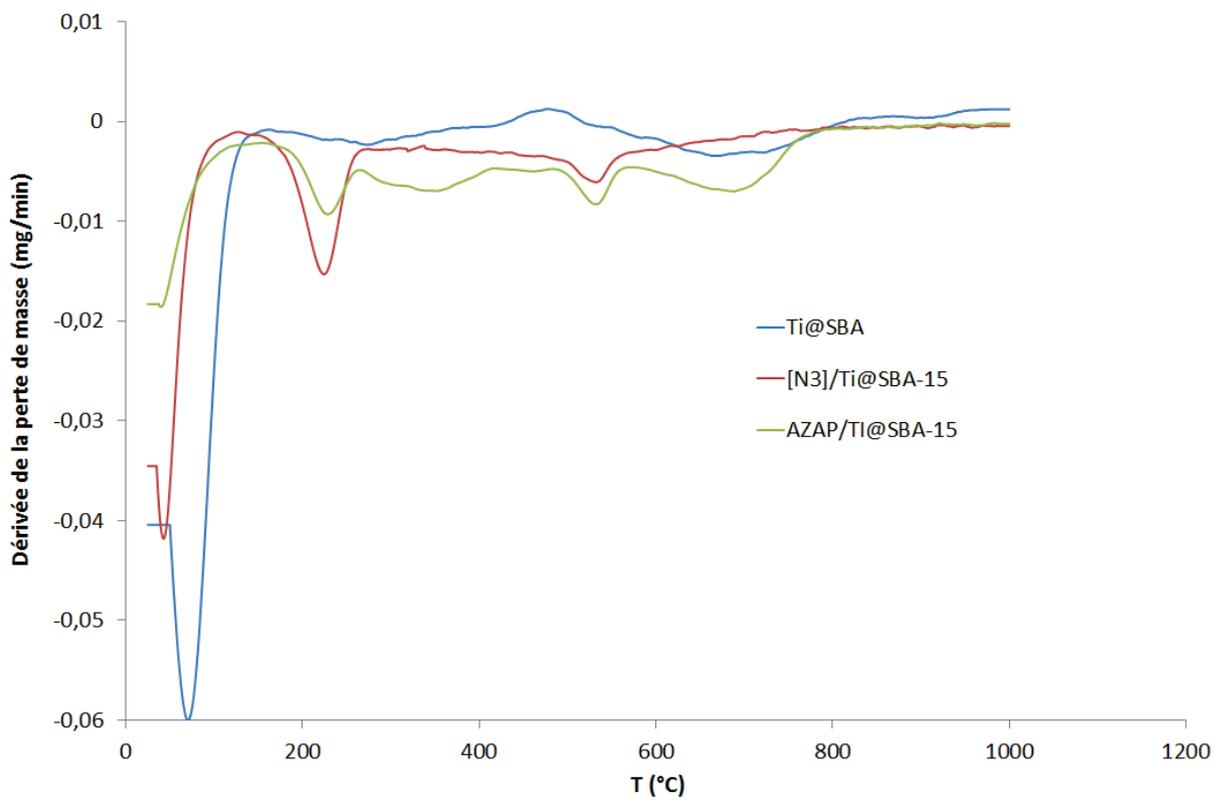


FIGURE 4.30 – Analyses thermogravimétriques : dérivées de la perte de masse de Ti@SBA-15, [N3]/Ti@SBA-15 et AZAP/Ti@SBA-15.

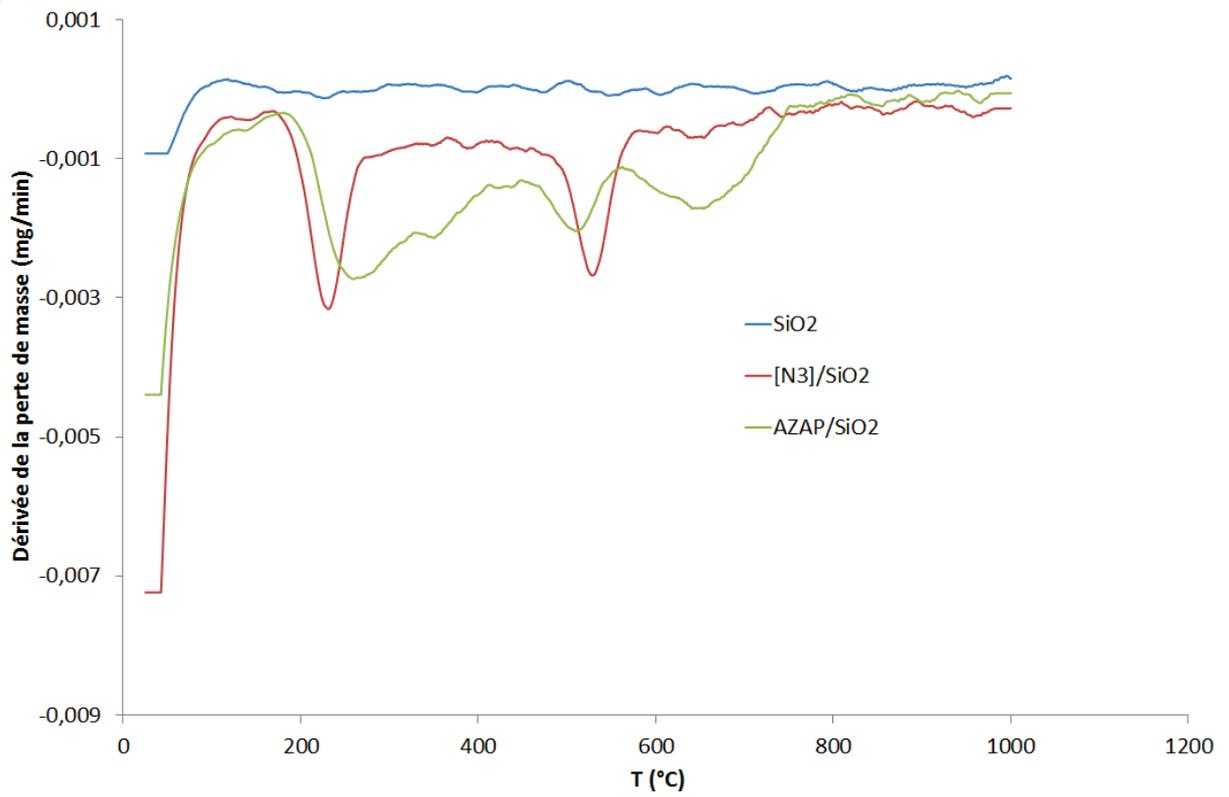
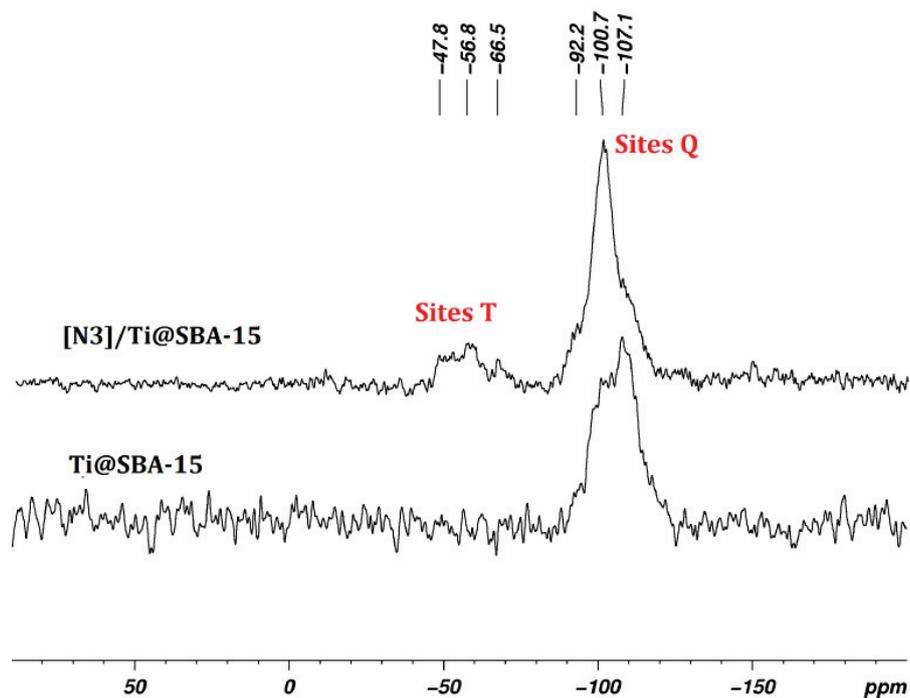
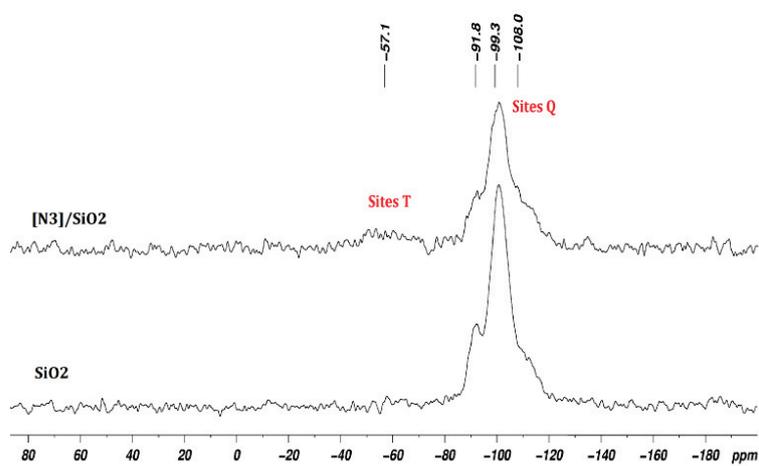


FIGURE 4.31 – Analyses thermogravimétriques : dérivées de la perte de masse de SiO<sub>2</sub> , [N3]/SiO<sub>2</sub> et AZAP/SiO<sub>2</sub>.

## Résonance Magnétique Nucléaire

FIGURE 4.32 – RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  de  $\text{Ti@SBA-15}$  et  $[\text{N3}]/\text{Ti@SBA-15}$ .FIGURE 4.33 – RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  de  $\text{SiO}_2$  et  $[\text{N3}]/\text{SiO}_2$ .

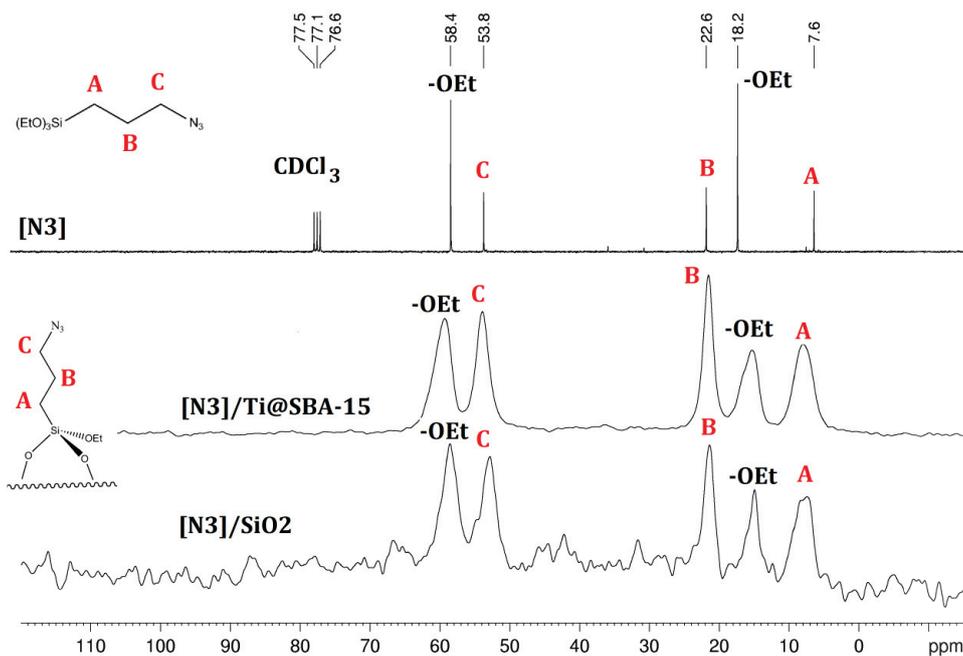


FIGURE 4.34 – RMN  $^{13}\text{C}$  liquide de l'azoture organique [N3] et solide de [N3]/Ti@SBA-15 et [N3]/SiO<sub>2</sub>.

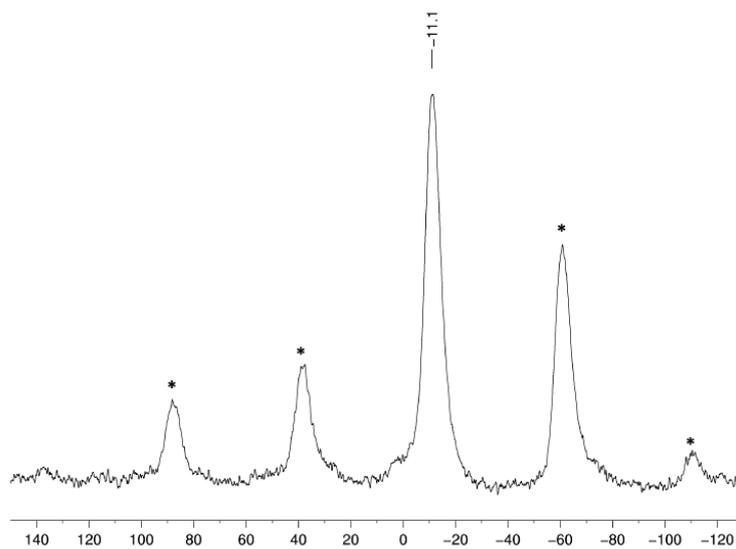


FIGURE 4.35 – RMN CP-MAS  $^{31}\text{P}$  de AZAP/Ti@SBA-15. \* correspond aux bandes de rotation.

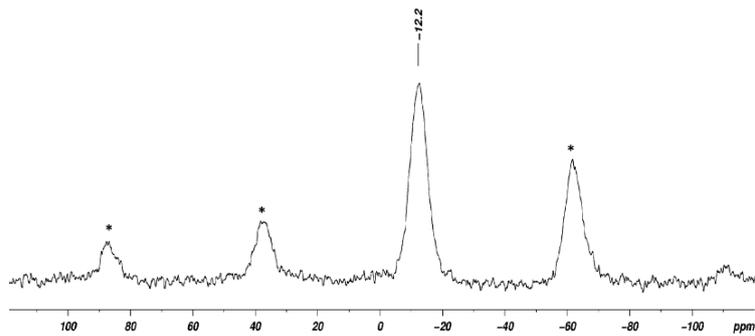


FIGURE 4.36 – RMN CP-MAS  $^{31}\text{P}$  de AZAP/SiO<sub>2</sub>. \* correspond aux bandes de rotation.



## 4.6 Références

- [1] Xiaodong Liu and John G. Verkade. Free and Polymer-Bound Tricyclic Azaphosphatranes  $\text{HP}(\text{RNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+$  : Procatalysts in Dehydrohalogenations and Debrominations with NaH. *The Journal of Organic Chemistry*, 64(13) :4840, 1999.
- [2] Brandon M. Fetterly, Nirmal K. Jana, and John G. Verkade.  $[\text{HP}(\text{HNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]\text{NO}_3$  : an efficient homogeneous and solid-supported promoter for aza and thia-Michael reactions and for Strecker reactions. *Tetrahedron*, 62(2-3) :440, 2006.
- [3] Pascal Dimitrov-Raytchev, Jean-Pierre Dutasta, and Alexandre Martinez. Azaphosphatrane Cations : Weak Acids, Robust Phase-transfer Catalysts. *ChemCatChem*, 4(12) :2045, 2012.
- [4] Bastien Chatelet, Lionel Joucla, Jean-Pierre Dutasta, Alexandre Martinez, Kai C. Szeto, and Véronique Dufaud. Azaphosphatranes as Structurally Tunable Organocatalysts for Carbonate Synthesis from  $\text{CO}_2$  and Epoxides. *Journal of the American Chemical Society*, 135(14) :5348, 2013.
- [5] Bastien Chatelet, Lionel Joucla, Jean-Pierre Dutasta, Alexandre Martinez, and Véronique Dufaud. Immobilization of a N-substituted azaphosphatrane in nanopores of SBA-15 silica for the production of cyclic carbonates. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(34) :14164, 2014.
- [6] Ken Motokura, Shintaro Itagaki, Yasuhiro Iwasawa, Akimitsu Miyaji, and Toshihide Baba. Silica-supported aminopyridinium halides for catalytic transformations of epoxides to cyclic carbonates under atmospheric pressure of carbon dioxide. *Green Chemistry*, 11(11) :1876, 2009.
- [7] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. K. Unger. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 66(8), January 1994.
- [8] Frank Hoffmann, Maximilian Cornelius, Jürgen Morell, and Michael Fröba. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(20) :3216–3251, 2006.

- [9] Xing-Hong Zhang, Ren-Jian Wei, Ying-Ying Zhang, Bin-Yang Du, and Zhi-Qiang Fan. Carbon Dioxide/Epoxy Copolymerization via a Nanosized Zinc–Cobalt(III) Double Metal Cyanide Complex : Substituent Effects of Epoxides on Polycarbonate Selectivity, Regioselectivity and Glass Transition Temperatures. *Macromolecules*, 48(3) :536, 2015.
- [10] Guang-Peng Wu, Sheng-Hsuan Wei, Xiao-Bing Lu, Wei-Min Ren, and Donald J. Darensbourg. Highly Selective Synthesis of CO<sub>2</sub> Copolymer from Styrene Oxide. *Macromolecules*, 43(21) :9202, 2010.
- [11] Wen-Hua Zhang, Jiqing Lu, Bo Han, Meijun Li, Jinghai Xiu, Pinliang Ying, and Can Li. Direct Synthesis and Characterization of Titanium-Substituted Mesoporous Molecular Sieve SBA-15. *Chemistry of Materials*, 14(8) :3413, 2002.

# **Conclusion générale et perspectives**

---

L'objectif principal de cette thèse était de développer de nouveaux systèmes catalytiques basés sur des ligands de symétrie  $C_3$  pour la valorisation chimique du  $CO_2$  par couplage avec des époxydes afin d'obtenir des carbonates cycliques. Deux types de catalyseurs ont été considérés dans nos études :

- des systèmes métalliques bicomposants associant des hétérogénéités d'ammonium avec des complexes métalliques en symétrie  $C_3$  jouant le rôle de catalyseurs.
- un système purement organique, monocomposant, à base d'azaphosphatane, présentant également une symétrie  $C_3$  autour de l'atome de phosphore central.

Dans un premier temps, la synthèse et la caractérisation de complexes métalliques de zinc basés sur des ligands de type tren ont été décrites. Ces complexes utilisés comme co-catalyseur avec des hétérogénéités d'ammonium ont effectivement permis de catalyser la réaction de couplage du  $CO_2$  avec des époxydes. Les conditions optimales ont été déterminées et des rendements de l'ordre de 80 % sont obtenus en seulement 3 heures de réaction. La forte stabilité de ces complexes a permis leur recyclage, ce qui est particulièrement intéressant pour un catalyseur homogène. Avec de faibles charges catalytiques, ces co-catalyseurs permettent d'obtenir des TON allant jusqu'à 11200. Nous avons également vu que l'encapsulation du site catalytique dans un hémicryptophane permettait de faire la réaction. Bien que les résultats obtenus en version énantiopure n'aient pas montré d'excès énantiomérique, l'importance du domaine de la synthèse énantiosélective nous encourage à persévérer.

Par la suite, différents complexes à base de cuivre, fer et zinc coordonnés à un ligand TPA ont été synthétisés et leur utilisation comme cocatalyseurs avec des hétérogénéités de tétrabutylammonium a été évaluée. Nous avons remarqué des gains d'activité par rapport aux hétérogénéités d'ammonium seul mais également, dans certains cas, une inhibition de leur réactivité ce qui fut plus surprenant. Nous avons ainsi vu que l'interaction entre le centre métallique et l'hétérogénéité était un paramètre important à considérer dans l'activité catalytique. De manière surprenante, nous observons également un changement total de sélectivité selon les ratios complexes métallique/hétérogénéité d'ammonium.

Enfin, les azaphosphatanes s'étant distingués, par le passé, comme catalyseurs monocomposants pour la réaction de couplage du  $CO_2$  avec les époxydes, nous avons étudié l'influence de la présence de silice mais également l'influence de la nature du support et l'influence du lien covalent entre silice et AZAP sur l'activité globale du système. De manière générale, la présence de silice entraîne une réaction parasite formant des oli-

---

goéthers à partir de l'époxyde avec comme conséquence une diminution notable de la sélectivité. L'activité catalytique de l'azaphosphatane en présence de silice est, quant à elle, diminuée. L'interaction entre l'iodure et la silice apparaît en contre partie comme un moteur de la formation du carbonate cyclique.

Ces trois d'études et les résultats qui y sont rattachés ont permis de donner de nouvelles pistes à suivre pour concevoir des systèmes catalytiques encore plus performants. En particulier, l'interaction entre les iodures et la silice permet des activités catalytiques multipliées par 3 dans le cas de l'azaphosphatane couplé à un iodure.

Les objectifs de ce travail ont donc été globalement atteints avec la conception de systèmes catalytiques de symétrie  $C_3$  performants pour la valorisation chimique du  $CO_2$ . D'autres idées de valorisation du  $CO_2$  par les azaphosphatanes, notamment pour la formation de liaison C-C, ont été abandonnées car peu fructueuses et ne figurent pas dans ce manuscrit. Un futur chimiste connaîtra peut être plus de réussite que moi sur ce projet ambitieux.

# Liste des figures

1	Synthèse de carbonates par couplage d'un époxyde avec du CO <sub>2</sub> . . . . .	6
1.1	Exemple d'utilisation industrielle du CO <sub>2</sub> . . . . .	14
1.2	Exemple de diagramme énergétique montrant le mécanisme réactionnel d'une réaction chimique en l'absence de catalyseur. . . . .	16
1.3	Exemple de diagramme énergétique montrant le mécanisme réactionnel d'une réaction chimique en présence de catalyseur. . . . .	16
1.4	Réaction de cycloaddition du dioxyde de carbone avec un époxyde. . . . .	17
1.5	Réaction d'utilisation du phosgène pour la formation de carbonates cycliques. . . . .	18
1.6	Différentes applications des carbonates cycliques. . . . .	19
1.7	Mécanisme communément admis pour le couplage du CO <sub>2</sub> avec un époxyde. . . . .	20
1.8	Mécanisme communément admis pour le couplage du CO <sub>2</sub> avec un époxyde en présence d'un nucléophile et d'un acide de Lewis. . . . .	21
1.9	Proposition de mécanisme d'addition du CO <sub>2</sub> sur un époxyde en présence d'un complexe bimétallique d'aluminium. . . . .	22
1.10	Système catalytique proposé par M. North. . . . .	25
1.11	Influence de la pression sur le rendement en carbonate cyclique. . . . .	27
1.12	Diagramme d'énergie de formation des carbonates cycliques et polycarbonates. DrH : Enthalpie de réaction de formation du carbonate cyclique. PPC = carbonate de polypropylène; CPC = carbonate de propylène. . . . .	28
1.13	Exemple d'époxydes terminaux : <b>1</b> oxyde de propène; <b>2</b> épichlorohydrine; <b>3</b> oxyde de styrène; <b>4</b> oxyde d'héxène; <b>5</b> glycidylméthyl éther. . . . .	30
1.14	Exemple de système basé sur les liquides ioniques. . . . .	34
1.15	Proposition de mécanisme de formation de carbonate cyclique par Calo et coll. . . . .	35
1.16	Schéma de l'immobilisation de sels d'onium sur surface de silice. . . . .	37

1.17 Représentation du tétraphosphonatocavitand utilisé par Mirabaud et coll..	38
1.18 Suivi cinétique de différents systèmes à base d'halogénure de tétraméthylammonium.	38
1.19 Premier complexe métallique montrant une activité pour la formation de carbonate cyclique.	40
1.20 Structures de complexes métalliques montrant des activités catalytiques élevées pour la formation de carbonates cycliques.	41
1.21 Immobilisation sur différents supports d'un catalyseur monocomposant.	43
1.22 Proposition de mécanisme de formation de carbonate cyclique.	45
1.23 Symétrie $C_3$ en complexe octaédrique.	47
1.24 Exemple de ligands de symétrie $C_2$ .	48
1.25 Oxazolines de symétrie $C_2$ et $C_3$ pour la réaction de Mannich.	48
1.26 Représentation d'un azaphosphatane.	50
2.1 Schéma de la triéthanolamine et d'un atrane.	64
2.2 Schéma de tren et trialkyl-tren et de leurs dérivés azatranes.	65
2.3 Représentation des complexes Zn-azatranes synthétisés.	66
2.4 Bilan et conditions expérimentales d'obtention des tren substitués <b>13</b> et <b>14</b> .	66
2.5 Bilan et conditions expérimentales d'obtention des complexes Zn-azatranes <b>10-12</b> .	67
2.6 Spectres RMN $^1H$ du complexe <b>10</b> et du tren dérivé (300,1 MHz, $CDCl_3$ , 25 °C).	67
2.7 Suivi cinétique de la réaction de couplage du $CO_2$ avec l'époxyhexane.	70
2.8 Influence de la température sur le rendement en carbonate d'héxène.	71
2.9 Représentation de $\ln(k_{obs})$ en fonction de $\frac{1}{T}$ .	72
2.10 Influence de la pression de $CO_2$ sur la réaction de couplage du $CO_2$ avec l'époxyhexane.	73
2.11 Influence de la charge de $NBu_4I$ sur le rendement en carbonate d'héxène.	74
2.12 Histogramme montrant l'activité catalytique des systèmes avec le complexe <b>10</b> et <b>11</b> après trois tests catalytiques successifs.	82
2.13 Présentation d'un CTV.	84
2.14 Présentation d'un hémicryptophane.	85
2.15 Complexation du zinc par un hémicryptophane avec une sous-unité complexante de type tren.	86

2.16 Représentation du complexe hémicryptophane Zn@Hemi(+/-) et du complexe modèle <b>11</b> . . . . .	87
2.17 Chromatographe HPLC après réaction de couplage de l'oxyde de styrène avec le CO <sub>2</sub> catalysé par NBu <sub>4</sub> I/Zn@Hemi(M). . . . .	90
2.18 Spectre de chromatographie en phase gaz sur un test catalytique avec l'épichlorohydrine comme substrat. . . . .	91
2.19 Exemple de spectre RMN <sup>1</sup> H après un test catalytique (CDCl <sub>3</sub> , 25 °C, 300,1 MHz) . . . . .	96
3.1 Présentation des complexes métalliques avec un ligand de type tris[2-pyridylméthyl]amine.104	
3.2 Représentation des complexes Zn@TPA, Cu@TPA et Fe@TPA. . . . .	105
3.3 Spectres RMN <sup>1</sup> H du ligand TPA et du complexe Zn@TPA (300,1 MHz, d6-acetone, 25 °C). * signaux du solvant. . . . .	106
3.4 Activité catalytique de systèmes basés sur les complexes Zn@TPA, Cu@TPA et Fe@TPA et les halogénures de tétrabutylammonium. . . . .	107
3.5 Activité catalytique relative de systèmes basés sur les complexes M@TPA et NBu <sub>4</sub> X. . . . .	109
3.6 Spectres de RMN <sup>1</sup> H du complexe Zn@TPA pour différents équivalents d'iodure de tétrabutylammonium (300,1 MHz, (d6-acétone/d4-méthanol) = (9/1), 25 °C). . . . .	112
3.7 Agrandissement des spectres de RMN <sup>1</sup> H du complexe Zn@TPA pour différents équivalents d'iodure de tétrabutylammonium entre 4 et 5 ppm (300,1 MHz, (d6-acétone/d4-méthanol) = (9/1), 25 °C). . . . .	113
3.8 Variation du déplacement chimique en fonction de la quantité d'iodure de tétrabutylammonium. . . . .	114
3.9 Agrandissement des spectres de RMN <sup>1</sup> H du complexe Zn@TPA pour différents équivalents de chlorure de tétrabutylammonium entre 4 et 5 ppm (300,1 MHz, (d6-acétone/d4-méthanol) = (9/1), 25 °C). . . . .	114
3.10 Comportement du complexe de zinc vis-à-vis de l'ajout d'halogénure d'ammonium. . . . .	115
3.11 Evolution du spectre UV-visible du complexe Cu@TPA dans l'acétonitrile avec l'ajout de chlorure de tétrabutylammonium. . . . .	116

3.12 Evolution du spectre UV-visible du complexe Cu@TPA dans l'acétonitrile avec l'ajout de chlorure de tétrabutylammonium dans la région des bandes de transition d-d interdites de symétrie. . . . .	117
3.13 Evolution de l'absorption de la bande de transfert de charge à 296 nm en fonction du nombre d'équivalent de chlorure de tétrabutylammonium. . . .	118
3.14 Evolution du spectre UV-visible du complexe Cu@TPA dans l'acétonitrile avec l'ajout d'iodure de tétrabutylammonium. . . . .	118
3.15 Evolution du spectre UV-visible du complexe Cu@TPA dans l'acétonitrile avec l'ajout d'iodure de tétrabutylammonium dans la région des bandes de transition d-d interdites de symétrie. . . . .	119
3.16 Évolution de l'absorption de la bande de transfert de charge à 362 nm en fonction du nombre d'équivalent d'iodure de tétrabutylammonium. . . . .	120
3.17 Spectre expérimental (a) et simulé (b) de RPE du complexe Cu@TPA dans l'acétonitrile (115 K) . . . . .	121
3.18 Evolution du spectre de RPE du complexe Cu@TPA dans l'acétonitrile avec ajout de chlorure de tétrabutylammonium (115 K). . . . .	122
3.19 Représentation du dimère puis de sa rupture avec ajout de chlorure de tétrabutylammonium (115 K). . . . .	123
3.20 Spectre expérimental (a) et simulé (b) de RPE du complexe Cu@TPA dans l'acétonitrile avec 5 équivalents de chlorure de tétrabutylammonium (115 K). . . . .	123
3.21 Evolution du spectre de RPE du complexe Cu@TPA dans l'acétonitrile avec ajout d'iodure de tétrabutylammonium (115 K). . . . .	124
3.22 Spectre expérimental (a) et simulé (b) de RPE du complexe Cu@TPA dans l'acétonitrile avec 5 équivalents d'iodure de tétrabutylammonium (115 K). . . . .	125
3.23 Hypothèse du comportement du complexe Zn@TPA avec l'halogénure d'ammonium. . . . .	127
3.24 Représentation du comportement du complexe de cuivre avec ajout de chlorure de tétrabutylammonium. . . . .	128
3.25 Représentation du comportement du complexe de cuivre avec ajout d'iodure de tétrabutylammonium. . . . .	128
3.26 Spectre RMN $^1\text{H}$ du nouveau produit formé (300,1 MHz, 25 °C, $\text{CDCl}_3$ ). * signaux correspondant au dibromomésitylène. . . . .	132

3.27 Proposition de structure pour le produit secondaire obtenu pour un ratio 1 :1 d'halogénure par rapport au complexe métallique. . . . .	132
3.28 Proposition de mécanisme pour la formation du sous-produit à partir d'époxyde et de butanone. . . . .	133
3.29 Spectres de RMN $^1\text{H}$ du complexe Zn@TPA pour différents équivalents de chlorure de tétrabutylammonium (301 MHz, ( $\text{d}_6$ -acétone/ $\text{d}_4$ -méthanol)=(9/1), 25 °C) . . . . .	137
3.30 Spectre de RPE du complexe Cu@TPA solide (a) et du complexe Cu@TPA en solution dans l'acétonitrile avec 1,5 équivalents d'iodure de tétrabutylammonium (b) (115 K). . . . .	138
3.31 RMN $^{13}\text{C}$ du nouveau produit (75,5 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C). . . . .	138
3.32 COSY du nouveau produit (300,1 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C). . . . .	139
4.1 Représentation d'un azaphosphatrane. . . . .	145
4.2 Mécanisme proposé pour la synthèse des carbonates cycliques catalysée par les azaphosphatranes. . . . .	146
4.3 Effet promoteur des silanols de surface. . . . .	147
4.4 Schéma de synthèse des catalyseurs hétérogènes. . . . .	150
4.5 Etapes de préparation de la silice mésoporeuse SBA-15 ULP. . . . .	151
4.6 Analyse thermogravimétrique de SBA-15 ULP. . . . .	152
4.7 Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux SBA-15 ULP et Ti@SBA-15. . . . .	153
4.8 Distributions de la taille des pores des matériaux SBA-15 ULP et Ti@SBA-15. . . . .	153
4.9 Diffractogrammes des rayons X des matériaux SBA-15 ULP et Ti@SBA-15. . . . .	154
4.10 Synthèse de l'azidopropyltriéthoxysilane. . . . .	156
4.11 Analyse thermogravimétrique de SBA-15 ULP et [N3]/SBA-15 ULP. . . . .	157
4.12 Diffractogrammes des rayons X des matériaux SBA-15 ULP et [N3]/SBA-15 ULP. . . . .	158
4.13 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des matériaux SBA-15 ULP et [N3]/SBA-15 ULP. . . . .	159
4.14 Distributions de la taille des pores des matériaux SBA-15 ULP et [N3]/SBA-15 ULP. . . . .	159
4.15 RMN CP-MAS $^{29}\text{Si}$ solide de SBA-15 ULP et [N3]/SBA-15 ULP. . . . .	161

4.16 RMN CP-MAS $^{13}\text{C}$ solide de [N3]/SBA-15 ULP et RMN $^{13}\text{C}$ liquide de l'azoture organique. . . . .	161
4.17 AZAP fonctionnalisé par un groupement propargyle. . . . .	162
4.18 Analyse thermogravimétrique de AZAP/SBA-15 ULP et [N3]/SBA-15 ULP. . .	163
4.19 Diffractogrammes des rayons X des matériaux [N3]/SBA-15 ULP et AZAP/SBA-15 ULP. . . . .	164
4.20 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des matériaux AZAP/SBA-15 ULP et [N3]/SBA-15 ULP. . . . .	165
4.21 RMN CP-MAS $^{29}\text{Si}$ solide de AZAP/SBA-15 ULP et [N3]/SBA-15 ULP. . . . .	167
4.22 RMN CP-MAS $^{13}\text{C}$ solide de AZAP/SBA-15 ULP et [N3]/SBA-15 ULP. . . . .	168
4.23 RMN CP-MAS $^{31}\text{P}$ solide de AZAP/SBA-15 ULP et RMN $^{31}\text{P}$ liquide de l'AZAP moléculaire. * correspond aux bandes de rotation. . . . .	168
4.24 Spectres RMN $^1\text{H}$ d'un test catalytique en condition homogène (en vert), avec ajout de silice SBA-15 ULP et AZAPCl moléculaire (en rouge), et un autre sans $\text{CO}_2$ en présence de silice et d'AZAP moléculaire(en bleu)(300,1 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C). . . . .	173
4.25 Spectres infrarouge des trois supports étudiés : $\text{SiO}_2$ , SBA-15 ULP et Ti@SBA-15 après calcination. . . . .	183
4.26 Spectres infrarouge des trois matériaux après greffage de l'azoture organique : [N3]/SBA-15 ULP, [N3]/Ti@SBA-15 et [N3]/ $\text{SiO}_2$ . . . . .	184
4.27 Diffractogrammes des rayons X des matériaux Ti@SBA-15, [N3]/Ti@SBA-15 et AZAP/Ti@SBA-15. . . . .	185
4.28 Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux Ti@SBA-15, [N3]/Ti@SBA-15 et AZAP/Ti@SBA-15. . . . .	186
4.29 Distributions de la taille des pores des matériaux Ti@SBA-15, [N3]/Ti@SBA-15 et AZAP/Ti@SBA-15. . . . .	186
4.30 Analyses thermogravimétriques : dérivées de la perte de masse de Ti@SBA-15, [N3]/Ti@SBA-15 et AZAP/Ti@SBA-15. . . . .	187
4.31 Analyses thermogravimétriques : dérivées de la perte de masse de $\text{SiO}_2$ , [N3]/ $\text{SiO}_2$ et AZAP/ $\text{SiO}_2$ . . . . .	188
4.32 RMN CP-MAS $^{29}\text{Si}$ de Ti@SBA-15 et [N3]/Ti@SBA-15. . . . .	189
4.33 RMN CP-MAS $^{29}\text{Si}$ de $\text{SiO}_2$ et [N3]/ $\text{SiO}_2$ . . . . .	189

4.34 RMN $^{13}\text{C}$ liquide de l'azoture organique [N3] et solide de [N3]/Ti@SBA-15 et [N3]/SiO <sub>2</sub> . . . . .	190
4.35 RMN CP-MAS $^{31}\text{P}$ de AZAP/Ti@SBA-15. * correspond aux bandes de rotation.	190
4.36 RMN CP-MAS $^{31}\text{P}$ de AZAP/SiO <sub>2</sub> . * correspond aux bandes de rotation. . . .	191

# Liste des tableaux

1.1	Enthalpies libres de formation de plusieurs molécules comportant un seul atome de carbone. [7]	12
1.2	Influence de l'halogénure sur l'activité catalytique du système.	25
1.3	Vitesse initiale de réaction de formation de polycarbonates et de carbonates cycliques en absorption par seconde (IR).	29
1.4	Réactivité de différents époxydes avec le système catalytique KI/lecithine.	31
1.5	Activités catalytiques de systèmes basés sur le chlorure ou bromure de 1- <i>n</i> -butyl-3-méthylimidazolium avec ajout de ZnBr <sub>2</sub> pour la réaction de couplage du CO <sub>2</sub> avec un époxyde.	34
1.6	Activité catalytique de sels d'onium.	36
1.7	Activité de l'oxyde de magnésium pour le couplage du CO <sub>2</sub> avec l'oxyde de styrène.	44
1.8	Résultats catalytiques de différents oxydes de métal.	45
1.9	Rendements et excès énantiomérique en fonction du ligand de symétrie C <sub>2</sub> et C <sub>3</sub> et de la charge catalytique pour la réaction de Mannich.	49
2.1	Influence de l'halogénure sur l'activité catalytique du système dans la réaction de couplage du CO <sub>2</sub> avec l'époxyhexane.	74
2.2	Réactions témoins montrant la nécessité du système bicomposant.	75
2.3	Activité du système catalytique pour différents époxydes monosubstitués.	77
2.4	Activité du système catalytique pour différents époxydes disubstitués.	78
2.5	Activité du système catalytique en présence de faible charge catalytique.	79
2.6	Activité du système catalytique à température ambiante.	80
2.7	Comparaison de l'activité des trois co-catalyseurs vis-à-vis de différents époxydes.	81
2.8	Influence du confinement sur l'activité catalytique du système.	87

2.9	Activité catalytique du système $\text{NBu}_4\text{I}/\text{Zn@Hemi}(+/-)$ vis-à-vis de différents époxydes. . . . .	88
2.10	Influence du confinement sur l'activité catalytique du système. . . . .	89
3.1	Applicabilité du système catalytique $\text{NBu}_4\text{I}/\text{Zn@TPA}$ à d'autres époxydes. . . . .	111
3.2	Influence du ratio $\text{M@TPA}/\text{NBu}_4\text{X}$ sur l'activité catalytique. . . . .	129
4.1	Propriétés physiques et texturales des supports siliciques. . . . .	155
4.2	Propriétés physiques et texturales des matériaux hybrides organique-inorganique.160	
4.3	Calcul du taux de greffage de l'AZAP sur différents supports. . . . .	163
4.4	Propriétés physiques et texturales des matériaux hybrides organique-inorganique.166	
4.5	Influence du greffage covalent sur l'activité catalytique. . . . .	171
4.6	Comparaison de l'activité des AZAP moléculaires en présence de silice et des systèmes greffés. . . . .	172
4.7	Influence du solvant sur l'activité catalytique. . . . .	174
4.8	Influence de l'anion sur l'activité catalytique en condition homogène et hétérogène (avec ajout de silice). . . . .	176