



HAL
open science

Nouveaux catalyseurs confinés pour la valorisation du CO₂

Florian Lagarde

► **To cite this version:**

Florian Lagarde. Nouveaux catalyseurs confinés pour la valorisation du CO₂. Catalyse. Ecole Centrale Marseille, 2018. Français. NNT : 2018ECDM0011 . tel-02103764

HAL Id: tel-02103764

<https://theses.hal.science/tel-02103764v1>

Submitted on 18 Apr 2019

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.

École Doctorale – ED 250 Science Chimiques
Institut des sciences moléculaires de Marseille
Laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymère et Procédés

THÈSE DE DOCTORAT

pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'ÉCOLE CENTRALE de MARSEILLE

Discipline :

Sciences Chimiques

NOUVEAUX CATALYSEURS CONFINES POUR LA VALORISATION DU CO₂

Par

LAGARDE Florian

Directeur de thèse : MARTINEZ Alexandre et DUFAUD Véronique

Soutenue le 29 novembre 2018

devant le jury composé de :

FRAMERY Éric
SOROKIN Alexander
DUROT Stéphanie
FERAY Laurence
DUFAUD Véronique
MARTINEZ. Alexandre

*Maître de Conférences à l'Université de Lyon
Directeur de Recherche, CNRS Université Lyon 1
Maitresse de Conférence à l'Université de Strasbourg
Professeure à Aix-Marseille Université
Directrice de Recherche, CNRS
Professeur à l'Ecole centrale de Marseille*

*Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examinatrice
Co-Directrice
Directeur*

A Maman

Remerciements

Mes travaux de thèse se sont déroulés entre l'Institut des Sciences Moléculaires de Marseille et le laboratoire Chimie, Catalyse, Polymère et Procédés à l'Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique (CPE) de Lyon. Je tiens remercier l'Agence Nationale de la Recherche pour le financement sans lequel tous ces travaux n'auraient pas été possibles.

Tous mes remerciements vont ensuite à Alexandre Martinez et Véronique Dufaud mes directeurs de thèse. Je les remercie de m'avoir fait confiance pour mener à bien ces travaux de recherche pluridisciplinaire allant de la synthèse de macromolécule, à la synthèse de silice mésoporeuse en passant par les catalyses de valorisation du CO₂. Merci de m'avoir accompagné, encadré et conseillé durant ces trois années. Je retiendrai les grands échanges scientifiques qui m'ont permis d'apprendre sur de nombreux domaines de la chimie.

Je voudrais adresser mes remerciements à M. Alexander Sorokin, directeur de recherche à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement ainsi que M. Éric Framery, Maître de Conférence à l'université de Lyon 1 d'avoir accepté d'être mes rapporteurs. Je remercie également Mme Laurence Feray, professeure à Aix-Marseille université et Mme Stéphanie Durot, Maitresse de conférence à l'université de Strasbourg d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je tiens à remercier Bastien de m'avoir initié à la science des azaphosphatranes et des hémicryptophanes. Tes conseils pratiques m'ont été d'une grande aide au cours de ces 3 années.

Merci à Nicolas de m'avoir épaulé dans mes recherches au cours de mon année lyonnaise.

Je voudrais remercier toutes les personnes qui m'ont aidé dans mes recherches, Christine en RMN, Nesrine pour les analyses GC, Kai pour les mélanges de gaz et Sabine pour les spectrométries de masse.

Je tiens également à remercier Amandine, Elodie et Baptiste, stagiaires qui ont participé à cette grande aventure des azaphosphatranes et du CO₂

Merci Catherine Santini pour les échanges lors des pauses de midi et la participation à la relecture de ce manuscrit.

Merci également à tous mes collègues lyonnais et marseillais, Augustin, Estelle, Damien, Hervé, Magalie, Romain, Laurent, Rémi, Arnaud, Chérif, Nicolas, Anthony, Pascal, Alexis pour les bons moments agréables passés autour d'un barbecue ou d'une partie de coinche.

Je remercie également Corinne Esquiva, gestionnaire de l'école doctorale 250. Votre gentillesse et votre dynamisme sont des atouts précieux dans l'accomplissement du doctorat.

Mes pensées vont également à Clémence, avec qui arénavirus dikétoester, CO₂ et azaphosphatranes ont cohabité sereinement pendant 3 ans. Cette cohabitation se termine et il me tarde de voir à quoi ressemblera la prochaine.

Je tiens à remercier mes parents sans qui je ne serais jamais arrivé où je suis aujourd'hui. Merci de m'avoir accompagné et poussé depuis toutes ces années. Je ne pourrais jamais exprimer combien je suis reconnaissant pour tout ce que vous avez fait pour moi. Enfin, une pensée pour Maman qui aurait très fière de lire ce manuscrit.

Sommaire

Remerciements	5
Sommaire	7
Introduction générale	11
Bibliographie	15
Vers une amélioration du système grâce à des silices mésoporeuses	73
Vers des azaphosphatranes fonctionnels....	143
Dédoublment racémique d'époxydes.....	173
Conclusion et perspective	199

Liste des abréviations

ADN = Acide désoxyribonucléique
ATG = Analyse thermogravimétrique
BET = Brunauer, Emmett, Teller
BMIm = Butylméthylimidazole
C.R. = Coordonnées de réaction
DABCO = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane
DCM = Dichlorométhane
COP = Conférence des parties
CPG = Chromatographie en phase gaz
CTV = Cyclotrivératrylène
DBN = 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène
DBU = 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène
DMF = Diméthylformamide
DMSO = Diméthylsulfoxyde
DRX = Diffraction des rayons X
 E_a = Energie d'activation
ECD = Etape cinétiquement déterminante
 E_p = Energie potentielle
HMTA = Hexaméthylènetétramine
HMPT = Tris(diméthylamino)phosphine
MCM = Mobil Composition of Matter
MOF = Metal-organic framework
NMP = N-méthylpyrrolidinone
OMIm = Octylméthylimidazole
P123 = Pluronic 123
ppm = partie par million
PTAT = Tribromure de triméthylphénylammonium
RMN = Résonance magnétique nucléaire
SBA = Santa Barbara Amorphous
SO = Oxyde de styrène

TBAB = Bromure de tétrabutylammonium
TBAH = Hydroxyde de tétrabutylammonium
TBAI = Iodure de tétrabutylammonium
TBD = 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène
TEOS = Orthosilicate de tétraéthyle
THF = Tétrahydrofurane
TMG = Tétraméthylguanidine
TMOS = Orthosilicate de tétraméthyle
TOF = Turn over frequency ou fréquence de rotation
TON = Turn over number ou nombre de rotation
Tren = Tris(2-aminoéthyl)amine
Trisphat = Tris(tétrachloro-1,2-benzènediolato)phosphate(V)

Introduction générale

Le dioxyde de carbone est une molécule connue pour être en partie responsable du changement climatique. L'augmentation de sa concentration atmosphérique d'origine anthropique a pour conséquence l'augmentation de l'effet de serre sur la Terre, ou encore de l'acidification des océans. Néanmoins, cette molécule présente un grand intérêt d'un point de vue chimique. En effet, il s'agit d'une source de carbone abondante et peu onéreuse. Le dioxyde de carbone est déjà utilisé à grande échelle pour la production d'intermédiaires chimiques de gros tonnage tels que l'urée. Son utilisation dans l'industrie chimique est un défi majeur auquel la communauté scientifique essaie de trouver des solutions.

Les travaux de ma thèse s'intéressent à la réaction de couplage entre des réactifs de haute énergie, les époxydes et le dioxyde de carbone. Cette réaction permet de synthétiser des carbonates cycliques dont les applications sont nombreuses. On les retrouve comme solvant ou réactif pour la chimie fine ou encore comme composant pour les batteries au lithium. Cette réaction est intéressante d'un point de vue écologique. Elle utilise comme matière première le dioxyde de carbone et ne produit pas de sous-produit car elle possède une économie d'atome de 100%.

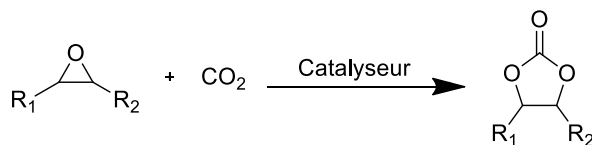


Figure 0.1: Synthèse de carbonates cycliques par couplage entre un époxyde et le dioxyde de carbone

De nombreux catalyseurs sont décrits dans la littérature pour cette réaction. Néanmoins, ces derniers opèrent souvent à température élevée ou à forte pression. Les enjeux actuels sont donc de développer des catalyseurs opérant dans des conditions plus douces. Dans cette thèse, nous verrons l'étude d'azaphosphatranes comme catalyseurs de la réaction de couplage entre un époxyde et le dioxyde de carbone.

Ces travaux de recherche ont été menés en collaboration entre l'équipe Chirosciences de l'Institut des Sciences Moléculaires de Marseille (ISM2) dont les thématiques de recherches portent sur les applications des azaphosphatranes en catalyse et les effets de confinement de site actif au sein d'hémicryptophanes et le laboratoire de C2P2 de l'école Chimie Physique et Electronique de l'Université Claude Bernard (CPE Lyon) dont une partie des activités concerne les processus catalytiques et le développement de matériaux fonctionnels innovants.

Ce manuscrit présente les travaux effectués dans ces deux laboratoires et se compose de quatre chapitres.

Le premier positionne le problème posé par l'augmentation de la concentration atmosphérique en dioxyde de carbone, suivi d'une étude bibliographique sur les différents catalyseurs reportés dans la littérature pour synthétiser des carbonates cycliques. Par la suite, les azaphosphatranes, catalyseurs étudiés tout au long de mes travaux de thèse seront présentés.

Dans un second chapitre, l'étude des azaphosphatranes comme catalyseurs de couplage entre un époxyde et le dioxyde de carbone est présentée. L'effet du confinement au sein de silice mésoporeuse a été étudié. Une étude similaire avec les sels de tétrabutylammonium est réalisée en parallèle.

Le troisième chapitre se concentre sur la synthèse d'azaphosphatranes fonctionnalisés. Des groupements activateurs des époxydes ont été ajoutés. L'efficacité de ces nouveaux catalyseurs dans la réaction de couplage entre un époxyde et le CO₂ a été testée en présence ou en l'absence de silice.

Le dernier chapitre concerne les différentes tentatives réalisées pour synthétiser des carbonates cycliques énanti enrichis.

Chapitre 1

Bibliographie

Table des matières

I. Le dioxyde de carbone, un gaz à effet de serre à fort potentiel chimique.....	20
<i>I.A. Enjeux environnementaux</i>	<i>20</i>
I.A.1. La problématique du dioxyde de carbone.....	20
I.A.2. Comment réduire la concentration atmosphérique en CO ₂ ?.....	21
<i>I.B. Conversion d'époxydes en carbonates cycliques</i>	<i>26</i>
I.B.1. Intérêt des carbonates.....	26
I.B.2. Voie de synthèse des carbonates cycliques.....	27
I.B.3. Catalyseur mono-composant.....	29
I.B.4. Co-catalyse organique et métallique	39
I.B.5. Fonctionnalisation des catalyseurs organiques	50
I.B.6. Hétérogénéisation des catalyseurs.....	53
<i>I.C. Conclusion.....</i>	<i>60</i>
II. La chimie des azaphosphatranes et des bases de Verkade.....	60
<i>II.A. Présentation</i>	<i>60</i>
II.A.1. Découverte	60
II.A.2. Physico-chimie des azaphosphatranes et de leurs bases conjuguées	62
<i>II.B. Utilisation en catalyse.....</i>	<i>63</i>
<i>II.C. Utilisation en chimie supramoléculaire</i>	<i>67</i>
II.B.1. Utilisation des azaphosphatranes au sein de macromolécules	67
II.B.2. Utilisation des azaphosphatranes au sein d'auto-assemblage	69
III. Objectifs	70

Liste des figures

Figure 1.1 : Stratégie de valorisation chimique du CO ₂	24
Figure 1.2: Exemples de réactions incorporant du dioxyde de carbone.	25
Figure 1.4 : Diagramme énergétique de la réaction de couplage entre le CO ₂ et un époxyde	28
Figure 1.5 : Mécanisme de couplage entre le dioxyde de carbone et un époxyde catalysé par un sel halogénure d'ammonium	31
Figure 1.6 : Liquides ioniques aprotiques de type imidazole (gauche) et pyridinium (droite).	32
Figure 1.7 : Substitution des liquides ioniques de type imidazole.	32
Figure 1.8 : Liquides ioniques protiques.	33
Figure 1.9 : Sels d'imidazolium asymétriques pontées par une pyridine.	34
Figure 1.10 : Autres catalyseurs de type ammonium.	34
Figure 1.11 : Formation d'un adduit CO ₂ /NHC.	35
Figure 1.12 : Exemples de carbènes utilisés pour la réaction de couplage entre le CO ₂ et un époxyde	36
Figure 1.13 : Ylure de phosphore utilisé pour la synthèse de propylène carbonate	36
Figure 1.14 : Formation d'un adduit oléfine N-hétérocyclique/CO ₂	36
Figure 1.15 : Mécanisme de couplage époxyde/CO ₂ catalysé par un carbène ou une oléfine N-hétérocyclique.	37
Figure 1.16 : Cyclopropéniun de Bandar <i>et al.</i> ⁶⁸	37
Figure 1.17 : Mécanisme proposé par Wang <i>et al.</i> ⁶⁹ pour la réaction de couplage époxyde/CO ₂ catalysé par un mélange DBU/bromure de benzyle	38
Figure 1.18 : Mécanisme proposé par Wang <i>et al.</i> ⁷⁰ pour la réaction de couplage époxyde/CO ₂ catalysé par un mélange DMF/bromure de benzyle.....	39
Figure 1.19 : Mécanisme de couplage entre le dioxyde de carbone et un époxyde catalysé par un sel halogénure d'ammonium et un acide de Lewis.	40
Figure 1.20 : Complexe de type porphyrine (gauche) et salen (droite).	41
Figure 1.21 : Exemples de complexes de type aminophénolate.	43
Figure 1.22 : Exemples de complexes fonctionnalisés par des groupements nucléophiles.....	44
Figure 1.23 : Exemples d'alcool utilisés comme co-catalyseurs organiques.	45
Figure 1.24 : Acide boronique et silanediol décrits pour le couplage CO ₂ /Epoxyde.	46
Figure 1.25 : Stabilisation d'un état de transition par le pyrogallol.....	47
Figure 1.26 : Mécanisme de désactivation du pyrogallol.	47
Figure 1.27 : Exemples de composés polyphénoliques.	48
Figure 1.28 : Bases de Schiff utilisées pour le couplage entre le CO ₂ et des époxydes.	48
Figure 1.29 : Principe de formation d'un complexe hôte-invité	49
Figure 1.30 : Complexants de cations utilisés comme co-catalyseur	50
Figure 1.31 : Exemples de sels d'onium fonctionnalisés avec des hydroxyles ou des groupements phénoliques. .	51
Figure 1.32 : Exemples d'imidazolium hydroxylés.	52

Figure 1.33 : Sel de bétaïne et sel de phosphonium carboxylé.	52
Figure 1.34 : Sels d'imidazolium et de bi-pyridine fonctionnalisés par des acides carboxyliques	53
Figure 1.35 : Liquides ioniques greffés sur silice	54
Figure 1.36 : Hétérogénéisation du système à base de pyrogallol.	55
Figure 1.37 : Résorcinarène fonctionnalisé et supporté sur polystyrène.	56
Figure 1.38 : Sel d'imidazole fonctionnalisé pour l'incorporation au sein d'un polymère.....	56
Figure 1.39 : Motif de MOF utilisé par Yang <i>et al.</i> ¹²⁴	57
Figure 1.40 : Structure de la cellulose et de la lignine.	58
Figure 1.41 : Exemple de biopolymères fonctionnalisés utilisés en catalyse hétérogène.	59
Figure 1.42 : Représentation de C60 fullénérols et d'oxyde de graphène.	59
Figure 1.43 : Différentes configurations de la structure atrane.....	61
Figure 1.44 : Essai de synthèse de prophosphatrane	61
Figure 1.45 : pKa de différents azaphosphatranes	62
Figure 1.46 : Structure et pKa de quelques superbases	63
Figure 1.47 : Azaphosphatrane utilisé pour les additions de Michael et la réaction de Streker.	64
Figure 1.48 : Mécanisme de la réaction de Mickael et illustration de la "navette à proton"	64
Figure 1.49 : Activation d'une lactone par liaison hydrogène en présence d'un azaphosphatrane et d'une amine tertiaire.....	65
Figure 1.50 : Azaphosphatrane utilisé pour catalyser la réaction de couplage époxyde/CO ₂	65
Figure 1.51 : Mécanisme proposé pour le couplage époxyde/CO ₂ catalysé par les azaphosphatranes.....	66
Figure 1.52 : Azaphosphatrane possédant des groupements accepteurs de liaison hydrogène	67
Figure 1.53 : Structure d'un hémicryptophane	68
Figure 1.54 : Structure d'un azaphosphatrane encagé au sein d'un hémicryptophane.	69
Figure 1.55 : Incorporation d'azaphosphatranes au sein de polyèdres auto-assemblés.....	69

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Tableau récapitulatif des principaux complexes de transition décrits dans la littérature	42
Tableau 1.2 : Tableau récapitulatif des principaux complexes de type tris-aminophénolate	43
Tableau 1.3 : Conversion de l'époxyhexane en carbonate correspondant catalysée par du bromure de tétraphénylphosphonium supporté sur différents matériaux (1 mol%, 10 bar de CO ₂ , 90 °C)	54

I. Le dioxyde de carbone, un gaz à effet de serre à fort potentiel chimique

I.A. Enjeux environnementaux

I.A.1. La problématique du dioxyde de carbone

Notre société connaît une crise énergétique sans précédent. La plus grande partie de l'énergie que nous consommons est d'origine fossile (gaz, pétrole, charbon) Ce qui engendre progressivement d'importants problèmes. Par exemple, comment alimenter énergétiquement une économie en continuelle croissance ? Comment assurer le transport de milliards de personnes sans moteur thermique? Il est difficile d'estimer la période où la pénurie de ressources fossiles deviendra critique. D'une part, les stocks en pétrole et en gaz sont régulièrement réévalués à la hausse. Les réserves de pétrole estimées sont passées de 1388 milliards de barils en 2006 à 1706 milliards de barils en 2016¹. Cette hausse s'explique par une amélioration des techniques d'extraction de ces ressources. D'autre part, la consommation mondiale en énergie primaire est en constante augmentation. Néanmoins, certaines régions comme l'Europe, voient cette consommation baisser¹. Selon les estimations de la société British Petroleum publiées dans un rapport annuel, les réserves de pétrole et de gaz actuelles permettraient de subvenir aux besoins de la société pendant encore 50 ans au rythme actuel.

Cependant, la disponibilité de ces ressources n'est pas le seul problème. Leur utilisation est à l'origine de la majeure partie des émissions de gaz à effet de serre tel que le CO₂ (environ 30 Gt/an)². Aux Etats-Unis, les centrales électriques à charbon émettent 30% du rejet total en CO₂³. Cette augmentation n'étant pas compensée par le cycle naturel du carbone, on assiste à une augmentation de la concentration atmosphérique en CO₂. Elle a franchi le seuil des 400 ppm pour la première fois en 2015⁴ et n'est plus redescendue depuis 2016⁵. Une telle augmentation a des conséquences sur le climat. La température terrestre moyenne augmente. Dans certaines régions, le climat risque de devenir plus aride entraînant, entre autres, des famines. Au niveau des pôles, les calottes glaciaires fondent, et menacent les populations côtières. Devant de tels problèmes, il est urgent d'agir.

¹ Rapport BP Statistical Review of World Energy, 2017

² Aresta, M.; Dibenedetto, A. *Dalton Trans.* **2007**, 28, 2975

³ Rochelle, G. T. *Science* **2009**, 325 (5948), 1652–1654.

⁴ World Meteorological organization 2016, No. 12.

⁵ Betts, R. A.; Jones, C. D.; Knight, J. R.; Keeling, R. F.; Kennedy, J. J. *Nature Clim. Change* **2016**, 6 (9), 806–810.

I.A.2. Comment réduire la concentration atmosphérique en CO₂ ?

I.A.2.a. Réduction des émissions

Pour faire face au réchauffement climatique, les gouvernements des pays du monde se sont réunis afin d'apporter des solutions. Leur volonté est de diminuer leurs émissions de gaz à effet de serre qui sont une des causes majeures des dérèglements climatiques. Le premier accord significatif est le protocole de Kyoto signé par 83 pays. Signé en 1997, il n'est entré en vigueur qu'en 2005, et a pour objectif de réduire de 5 % les émissions de gaz à effet de serre. Il constitue également le premier sommet important de la concertation internationale pour le climat.

Le dernier accord majeur sur le climat est l'accord de Paris signé par 194 pays en 2016 lors de la COP21. Il prévoit de limiter le réchauffement climatique à 2°C et de désinvestir les énergies fossiles afin d'atteindre "zéro émission nette"⁶.

I.A.2.b. Capture et stockage du dioxyde de carbone

Pour arriver à l'objectif de "zéro émission nette", il est nécessaire de développer des technologies qui puissent capter et stocker le dioxyde de carbone. Initialement, c'est le rôle du cycle du carbone. Le CO₂ est naturellement capté par la flore qui l'utilise grâce à la photosynthèse, et par les océans. La dissolution du dioxyde de carbone dans les eaux de la surface du globe entraîne leur acidification. Cette diminution du pH des océans empêche certaine espèce de créer leur coquille ou entraîne le blanchiment des coraux.

Afin de préserver les océans, il est nécessaire de trouver d'autres moyens de stockage. Capturer le CO₂ dans l'air s'avère laborieux, il est donc plus facile de le récupérer sur son lieu de production, c'est-à-dire dans les différentes usines brûlant des énergies fossiles (centrale à charbon, cimenterie, etc...). Différentes techniques existent pour capter le CO₂ :

- L'absorption. Le flux gazeux riche en CO₂ traverse une phase aqueuse contenant un absorbant. Ce système a été breveté en 1930⁷ et utilise la monoéthanolamine comme absorbant. Cette amine réagit avec le dioxyde de carbone pour former des carbamates. L'absorbant est chauffé pour être régénéré. Cette étape conduit à la dégradation de l'absorbant.

⁶Accord de Paris : un cap de bonne espérance http://www.liberation.fr/planete/2015/12/13/accord-de-paris-un-cap-de-bonne-espérance_1420485 (accessed Oct 20, 2017).

⁷ R. R. Bottoms (Girdler Corp.), U.S. Patent 1783901, **1930**.

- L'adsorption⁸. Ici l'adsorbant est un solide (zéolites, silice) sur lequel le CO₂ vient se physisorber ou se chimisorber. Les matériaux captant le dioxyde de carbone par physisorption, ont des capacités d'adsorption faible et manquent de sélectivité pour le CO₂. Pour remédier à ces problèmes, les surfaces sont modifiées pour améliorer l'affinité du support pour le dioxyde de carbone. On retrouve par exemple des silices de type SBA-15 sur lesquelles de la tétraéthylènepentamine a été physisorbée⁹. Une des limitations de cette méthode est la désorption du CO₂ qui est la partie la plus énergivore du procédé.

- La cryogénie¹⁰. Cette technique consiste à refroidir l'effluent gazeux pour condenser le CO₂ et le récupérer à l'état solide ou liquide (comprimé).

Malgré l'existence de ces différentes techniques, la capture du CO₂ consomme de grandes quantités d'énergie. Des études montrent que 30% de la production en énergie d'une usine est nécessaire pour récupérer 90 % du CO₂ émis. Le coût de l'opération est estimé entre 40 et 100 dollars par tonne de CO₂ récupérée¹¹. Ce prix est très supérieur au prix du dioxyde de carbone sur le marché. Au second trimestre 2017, la tonne de CO₂ coûte 4,80 €¹². Réduire le coût de capture reste un défi majeur pour que ce procédé soit rentable. Une solution est de combiner les différentes méthodes présentées ci-dessus. Cela permettrait de diminuer la consommation énergétique du procédé et de réduire l'investissement initial et donc le prix du CO₂ ainsi capturé¹³.

Une fois le dioxyde de carbone capturé, une possibilité est de le stocker de manière durable. Une première méthode consiste à enfouir le CO₂ dans le sous-sol. L'Union Européenne a fait de cette technique une de ses priorités pour assurer la transition énergétique¹⁴. Des installations industrielles de capture et de stockage du CO₂ en milieu géologique ont déjà été créées comme par exemple à Sleipner en Norvège dès 1996. L'enfouissement du dioxyde de carbone est compatible avec d'autres valorisations du sous-sol, comme l'extraction d'hydrocarbures ou encore l'énergie géothermique¹⁵. Ce type couplage géothermie / stockage du

⁸ Samanta, A.; Zhao, A.; Shimizu, G. K. H.; Sarkar, P.; Gupta, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (4), 1438–1463.

⁹ Zhang, G.; Zhao, P.; Hao, L.; Xu, Y. *Journal of CO₂ Utilization* **2018**, *24*, 22–33.

¹⁰ Tuinier, M. J.; van Sint Annaland, M.; Kramer, G. J.; Kuipers, J. A. M. *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65* (1), 114–119.

¹¹ Merkel, T. C.; Lin, H.; Wei, X.; Baker, R. *J. of Membr. Sci.* **2010**, *359* (1–2), 126–139.

¹² Commission de la régulation de l'énergie. **2017**.

¹³ Song, C.; Liu, Q.; Ji, N.; Deng, S.; Zhao, J.; Li, Y.; Song, Y.; Li, H. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2018**, *82* (Part 1), 215–231.

¹⁴ European commission. Towards an Integrated Strategic Energy Technology (SET) Plan: Accelerating the European Energy System Transformation https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/1_EN_ACT_part1_v8_0.pdf (accessed Oct 24, 2017).

¹⁵ Isabelle Czernichowski-Lauriol. Etat des lieux du stockage de CO₂ en Europe. *Geosciences*, **2013**, pp.78-85

CO₂ a déjà été mis en place en Islande¹⁶. En effet, le projet Carbfix, implanté à Hellisheidi, consiste à minéraliser des gaz à effet de serre (CO₂, H₂S) émis par la centrale géothermique du site. Le dioxyde de carbone produit est capté puis dissous dans une solution aqueuse. Cette solution est ensuite injectée en profondeur dans le sous-sol (500 m). Au contact de certains éléments constituant le basalte (calcium, magnésium, fer), le dioxyde de carbone précipite pour former des carbonates inorganiques¹⁷. Ce procédé est assez rapide d'un point de vue géologique (inférieur à 2 ans)¹⁸ et permet de stocker le CO₂ sous une forme stable sur de longues périodes. Il est important de noter que le basalte est une roche très répandue à la surface du globe. La capacité de stockage mondiale en milieu basaltique est estimée entre 100 000 et 250 000 Gt¹⁹. Ce nombre est nettement supérieur à l'ensemble des émissions mondiales d'origine anthropique.

I.A.2.c. Valorisation chimique du CO₂

Le dioxyde de carbone est un réactif abondant, renouvelable, peu cher, non toxique et non inflammable, ce qui fait de lui une source de carbone intéressante. Les possibilités quant à son utilisation sont multiples (Figure 1.2). En 2014, sur les 32,3 milliards de tonnes de CO₂ émises, moins de 0,5 % sont utilisées dans l'industrie chimique²⁰. Cette faible utilisation pourrait être envisagée comme une opportunité pour développer une industrie carbonée indépendante des énergies fossiles. Le CO₂ est l'état le plus oxydé du carbone ce qui lui confère une très grande stabilité, à la fois thermodynamique ($\Delta_r H_f = -394 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et cinétique. Pour réussir à le transformer efficacement, différentes voies sont envisagées²¹ :

- Déplacer les équilibres chimiques par ajout d'un excès de réactif ou élimination d'un produit.
- Apporter de l'énergie sous une forme physique (lumière, électricité)
- Utiliser des réactifs de hautes énergies (dihydrogène, composés organométalliques, molécule possédant une forte tension de cycle)
- Le transformer en des produits oxydés de basses énergies telles que les carbonates.

¹⁶ Czernichowski-Lauriol, I. *Geosciences* **2013**, (16), 78–85.

¹⁷ Schaefer, H. T.; McGrail, B. P.; Owen, A. T. *Int. J. Greenh. Gas Con.* **2010**, 4 (2), 249–261.

¹⁸ Matter, J. M.; Stute, M.; Snæbjörnsdóttir, S. Ó.; Oelkers, E. H.; Gislason, S. R.; Aradóttir, E. S.; Sigfusson, B.; Gunnarsson, I.; Sigurdardóttir, H.; Gunnlaugsson, E.; Axelsson, G.; Alfredsson, H. A.; Wolff-Boenisch, D.; Mesfin, K.; Taya, D. F. de la R.; Hall, J.; Dideriksen, K.; Broecker, W. S. *Science* **2016**, 352 (6291), 1312–1314.

¹⁹ <https://www.or.is/english/carbfix/carbfix-project> consulté le 4 juin 2018

²⁰ Otto, A.; Grube, T.; Schiebahn, S.; Stolten, D. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8 (11), 3283–3297.

²¹ Sakakura, T.; Choi, J.-C.; Yasuda, H. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (6), 2365–2387.

Différentes stratégies se sont développées afin de valoriser le dioxyde de carbone (Figure 1.1). Une voie, dite verticale, consiste à réduire le CO_2 pour aller vers des états réduits du carbone pouvant servir de source d'énergie (méthane, méthanol). Une autre voie, horizontale celle-ci, consiste à fonctionnaliser le dioxyde de carbone par création de liaison C-O (carbonate), C-N (urée), ou encore C-C pour la formation d'acide carboxylique.

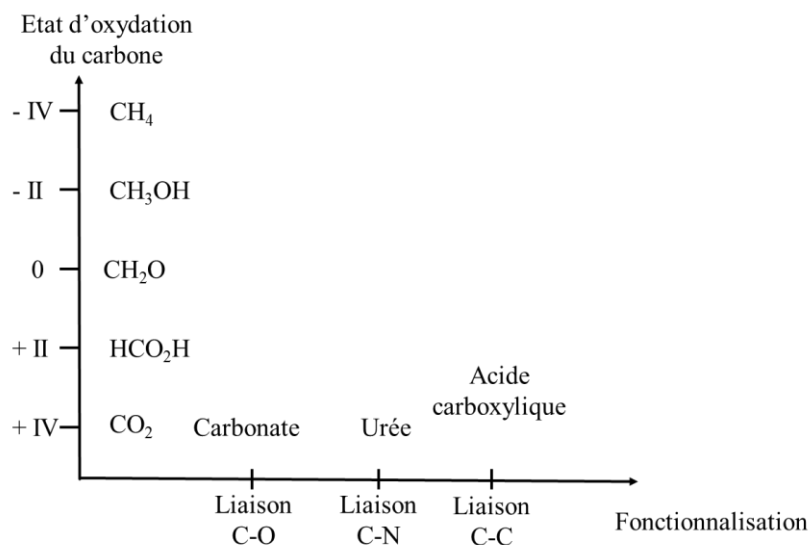


Figure 1.1 : Stratégie de valorisation chimique du CO_2

La principale utilisation à grande échelle (94 %) est la synthèse de l'urée (**8**) par le procédé Bosch-Meiser. La production mondiale avoisine les 130 Mt/an²². Cette synthèse est le résultat de deux réactions consécutives. En phase gaz, le dioxyde de carbone est mélangé à de l'ammoniac à haute température et haute pression. Dans ces conditions, le carbamate d'ammonium ($\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$) se forme. Ce dernier est stable uniquement à haute pression, et lorsque le mélange est détendu, l'urée se forme. Dans la suite du procédé, l'urée est purifiée par entrainement à la vapeur et par distillation, puis conditionnée sous forme de granulés.

²² <http://www.societechimiquedefrance.fr/uree.html> consulté le 04 juin 2018

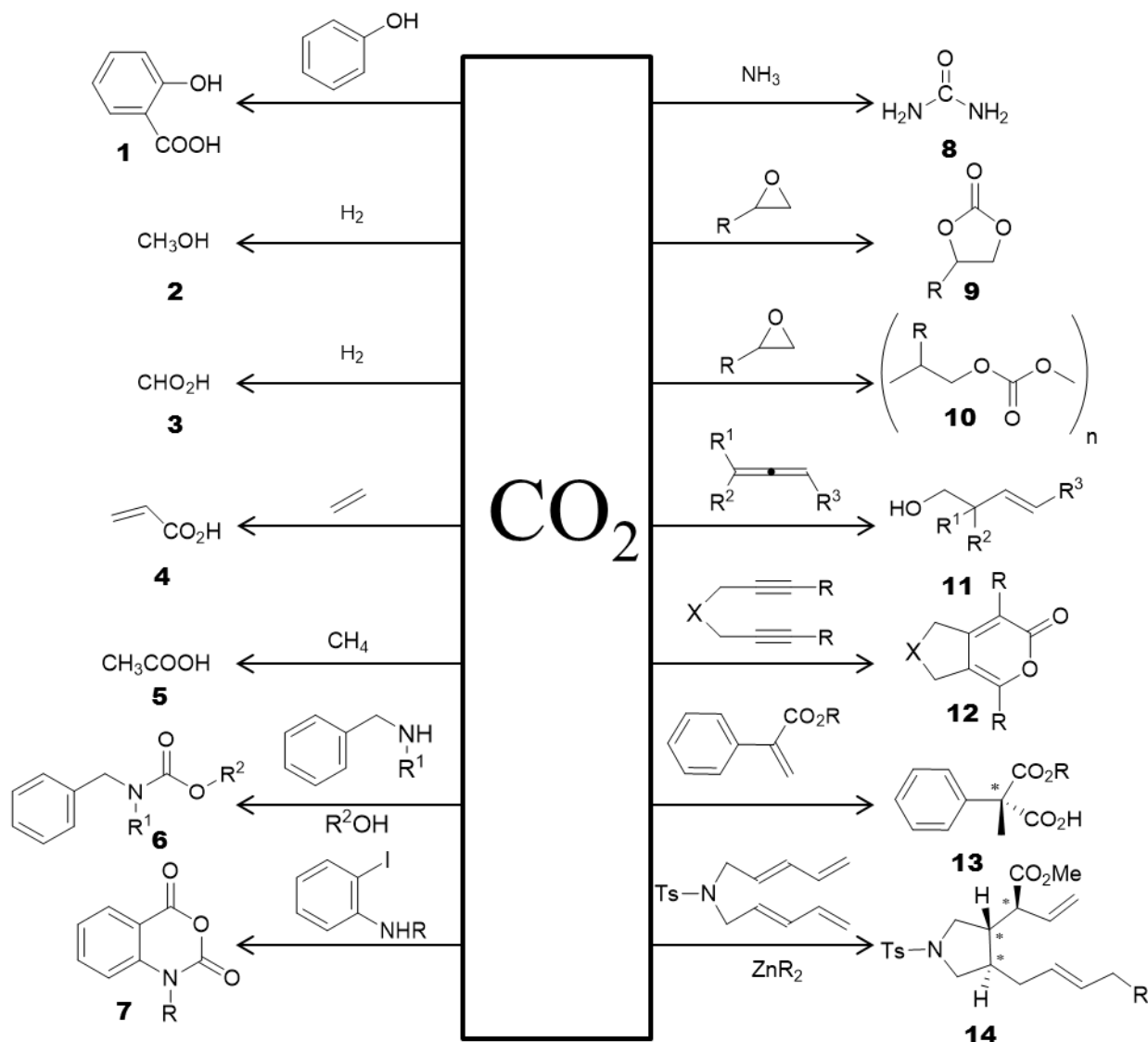


Figure 1.2: Exemples de réactions incorporant du dioxyde de carbone

Les autres productions industrialisées utilisant du CO₂ sont la synthèse de l'acide salicylique par le procédé Kolbe–Schmitt (**1**)²³ et celle du méthanol (**2**)²⁴ par hydrogénation. Le dioxyde de carbone est aussi utilisé dans la synthèse d'acide formique (**3**), d'acide acétique (**5**)²⁵, d'alcool (**11**)²⁶, d'acides carboxyliques (**4**)²⁷, de carbamates (**6**)²⁸, d'anhydride cyclique (**7**)²⁹, de lactone (**12**)³⁰, de carbonates cycliques (**9**) ou encore de polycarbonates (**10**).

²³ Luo, J.; Preciado, S.; Xie, P.; Larrosa, I. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (20), 6798–6802.

²⁴ Sordakis, K.; Tsurusaki, A.; Iguchi, M.; Kawanami, H.; Himeda, Y.; Laurenczy, G. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (44), 15605–15608.

²⁵ Hanna, B. S.; MacIntosh, A. D.; Ahn, S.; Tyler, B. T.; Palmore, G. T. R.; Williard, P. G.; Bernskoetter, W. H. *Organometallics* **2014**, *33* (13), 3425–3432.

²⁶ Tani, Y.; Kuga, K.; Fujihara, T.; Terao, J.; Tsuji, Y. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (65), 13020–13023.

²⁷ Rabie, A. M.; Betiha, M. A.; Park, S.-E. *Appl. Catal. B* **2017**, *215* (Supplement C), 50–59.

²⁸ Peterson, S. L.; Stucka, S. M.; Dinsmore, C. J. *Org. Lett.* **2010**, *12* (6), 1340–1343.

Le CO₂ peut être également incorporé de manière énantiosélective pour carbonyler des alcènes (**13**)³¹, ou encore réaliser des carboxylations cyclisantes (**14**)³². Ces réactions introduisant de la chiralité, sont essentielles et font du dioxyde de carbone un réactif de choix pour la chimie fine et l'industrie pharmaceutique.

Par la suite, nous nous intéresserons uniquement à la synthèse de carbonates organiques à partir du dioxyde de carbone.

I.B. Conversion d'époxydes en carbonates cycliques

I.B.1. Intérêt des carbonates

Aujourd'hui, la chimie est guidée par les 12 principes de la chimie verte. L'un de ces principes porte sur les solvants. Ces derniers doivent être les plus sûrs possibles. Or, la plupart sont volatiles, inflammables, voire toxiques notamment ceux appartenant à la famille des composés organiques volatiles (COVs). Il est donc nécessaire de développer des nouveaux solvants moins toxiques avec une tension de vapeur saturante plus faible. Parmi eux, on trouve les carbonates organiques. Ces derniers sont des solvants aprotiques polaires avec une température d'ébullition élevée (90°C pour le carbonate de diméthyle et 240°C pour le carbonate de propylène). Leurs propriétés physico-chimiques (notamment viscosité, densité) sont proches des solvants classiques, ce qui facilite leur utilisation au niveau industriel³³. Ils sont également peu onéreux et complètement biodégradables. Grâce à ces propriétés intéressantes, ils ont de nombreuses applications :

- Les carbonates sont utilisés comme solvant dans les batteries Li-ions. En effet, leur constante diélectrique très élevée permet de solvater les sels de lithium. Devant l'explosion du nombre d'appareils électroniques, les quantités de carbonates organiques nécessaires à la fabrication des batteries vont augmenter. Les propriétés de solvation des carbonates organiques en font des solvants utiles dans d'autres domaines. Ils sont utilisés dans les peintures en substitution du toluène et servent aussi dans les cosmétiques pour contrôler la viscosité des mélanges³³.
- Les carbonates organiques ont d'autres utilisations en chimie fine. Dans ce domaine, ils peuvent se substituer à des composés toxiques. Par exemple, le diméthylcarbonate est un agent

²⁹ Zhang, W.-Z.; Zhang, N.; Sun, Y.-Q.; Ding, Y.-W.; Lu, X.-B. *ACS Catal.* **2017**, *7* (12), 8072–8076.

³⁰ Louie, J.; Gibby, J. E.; Farnworth, M. V.; Tekavec, T. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (51), 15188–15189.

³¹ Kawashima, S.; Aikawa, K.; Mikami, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016* (19), 3166–3170.

³² Takimoto, M.; Nakamura, Y.; Kimura, K.; Mori, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (19), 5956–5957.

³³ Schäffner, B.; Schäffner, F.; Verevkin, S. P.; Börner, A. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (8), 4554–4581.

alkylant pouvant remplacer le diméthyle sulfate ou le chloroformiate de méthyle^{34,35}. Les carbonates cycliques fonctionnalisés sont également des intermédiaires de synthèse clés permettant l'accès à de nombreuses molécules d'intérêts (carbamate, β aminoalcool...)³⁶.

- Ils peuvent aussi être utilisés en tant qu'agent antidétonant dans les carburants. Auparavant, le tétraéthyle de plomb assurait ce rôle. Utiliser des carbonates organiques dans les carburants permet de respecter les législations environnementales sur les émissions de plomb, tout en améliorant l'indice d'octane et en réduisant le nombre de particules fines émises³⁷.

- Enfin, le marché des polycarbonates est en pleine expansion. Leurs propriétés mécaniques exceptionnelles en font des matériaux de choix pour de nombreuses applications³⁸ (automobile, construction, emballage). De plus, les polycarbonates font partie des rares polymères faciles à dégrader (par voie thermique³⁹ ou chimique⁴⁰).

Les carbonates organiques sont des produits dont les usages sont multiples et en plein essor. Lors de ce projet de thèse, nous nous intéresserons uniquement à la synthèse des carbonates cycliques.

I.B.2. Voie de synthèse des carbonates cycliques

La première synthèse de ces composés fait réagir le phosgène sur un diol⁴¹. Depuis, d'autres voies de synthèse ont été décrites⁴². Un moyen de les produire de façon éco-compatible est de coupler un époxyde avec le dioxyde de carbone. Cette réaction est présentée sur la Figure 1.3. Elle peut conduire, suivant les catalyseurs, aux carbonates cycliques ou à des polymères insérant le CO₂ totalement (polycarbonates) ou partiellement (polycarbonates avec liens éthers). Cette réaction répond également à certains principes de la chimie verte. En effet, l'économie d'atome est de 100%. Seuls les produits désirés sont obtenus, sans produit secondaire, simplifiant ainsi la purification et limitant les déchets émis lors du procédé.

³⁴ Tundo, P.; Selva, M. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35 (9), 706–716.

³⁵ Lui, M. Y.; Yuen, A. K. L.; Masters, A. F.; Maschmeyer, T. *ChemSusChem* **2016**, 9 (17), 2312–2316.

³⁶ Guo, W.; Gomez, J. E.; Cristofol, A.; Xie, J.; Kleij, A. W. *Angew. Chem Int. Ed.* **2018**.

³⁷ Pacheco, M. A.; Marshall, C. L. *Energy & Fuels* **1997**, 11 (1), 2–29.

³⁸ Pardos, F. *Techniques de l'ingénieur*; **2012**.

³⁹ Liu, Y.; Zhou, H.; Guo, J.-Z.; Ren, W.-M.; Lu, X.-B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56 (17), 4862–4866.

⁴⁰ Quaranta, E.; Sgherza, D.; Tartaro, G. *Green Chem.* **2017**, (19), 5422–5434.

⁴¹ Nemirowsky J.; *J. Prakt. Chem.* **1883**, (28), 439–442

⁴² Büttner, H.; Longwitz, L.; Steinbauer, J.; Wulf, C.; Werner, T. *Top Curr Chem (Z)* **2017**, 375 (3).

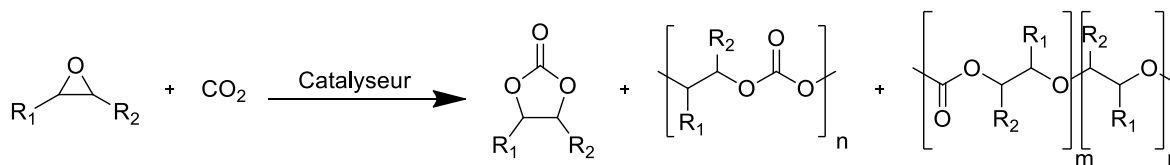


Figure 1.3 : Réaction de couplage entre un époxyde et le CO₂

Dans la suite de ce manuscrit, nous nous intéresserons uniquement à la synthèse des carbonates cycliques par le couplage du dioxyde de carbone et d'un époxyde. Même si cette réaction est exothermique, la réaction n'est pas spontanée (Figure 1.4). L'énergie d'activation (E_a) nécessaire est, suivant les calculs, comprise entre 50 et 70 kcal/mol⁴³. L'utilisation d'un catalyseur est donc obligatoire pour activer l'époxyde et/ou le CO₂ et ainsi faciliter la réaction.

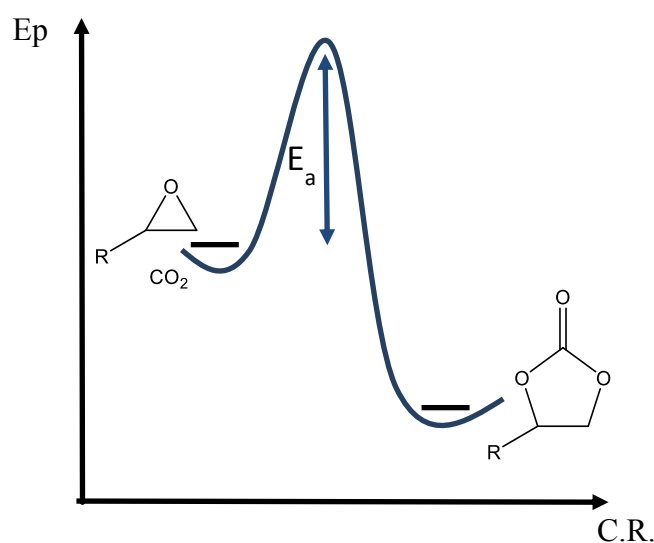


Figure 1.4 : Diagramme énergétique de la réaction de couplage entre le CO₂ et un époxyde

Nous allons maintenant passer en revue les différents catalyseurs utilisés pour coupler le dioxyde de carbone avec un époxyde. Dans un premier temps, l'étude se portera sur les catalyseurs mono-composants. Par la suite, nous regarderons plus en détail les systèmes catalytiques où un co-catalyseur est ajouté afin d'améliorer l'activité du système catalytique. Ce co-catalyseur peut être un complexe métallique ou un composé organique. Ensuite, nous présenterons des catalyseurs combinant plusieurs fonctions permettant ainsi une meilleure activation d'un des deux réactifs. Enfin, nous verrons comment ces catalyseurs peuvent être rendus hétérogènes.

⁴³ Alves, M.; Grignard, B.; Mereau, R.; Jerome, C.; Tassaing, T.; Detrembleur, C. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7 (13), 2651–2684.

I.B.3. Catalyseur mono-composant

I.B.3.a. Catalyse par des sels inorganiques et organiques

La réaction de couplage entre le dioxyde de carbone et un époxyde nécessite une catalyse nucléophile. De nombreux sels organiques ou inorganiques remplissent ce rôle. En 1993, Kihara *et al.*⁴⁴ reportent l'utilisation d'une large gamme de sels inorganiques allant du chlorure de sodium au phénolate de lithium. L'efficacité du catalyseur est liée, selon les auteurs, à la nature du contre-ion ($\text{Br}^- > \text{I}^- > \text{Cl}^-$). La faible activité des sels de chlorures s'explique par leur faible solubilité dans le milieu réactionnel. L'acidité de Lewis du cation (sel de lithium > sel de sodium) influe également sur la réactivité. La réaction est quantitative au bout de 4 heures, en présence de 10 mol% de NaBr ou de 5% de LiBr dans la *N*-méthylpyrrolidinone (NMP), avec des températures de réaction élevées (supérieures à 100°C). De plus, ces composés présentent des problèmes de solubilité dans de nombreux solvants et dans les époxydes classiques dans le cas de réactions sans solvant et ont donc été peu utilisés par la suite.

En revanche, les sels organiques sont très utilisés. Depuis 1956⁴⁵, date du premier brevet sur le couplage du CO₂ et d'un époxyde catalysé par du bromure de tétrabutylammonium (TBAB), le nombre de publications utilisant ce type de catalyseur a considérablement augmenté. Cette première utilisation de TBAB (1 mol%) se fait à haute température (200°C) et haute pression (34 bar) et permet d'obtenir du carbonate d'éthylène avec un rendement de 97 % en 30 minutes. Ce système présente une meilleure stabilité que l'utilisation de bromure tétraéthylammonium dans des conditions similaires (180°C et 100 bar).⁴⁶ En 2002, Calò *et al.*⁴⁷ reportent la première utilisation de sels d'ammonium fondus comme solvant et catalyseur. En présence d'un mélange équimassique de TBAB et d'iodure de tétrabutylammonium (TBAI), des rendements allant jusqu'à 90 % sont obtenus pour le glycidyl phényle éther en seulement une 1 h de réaction et sous 1 bar de CO₂ à 120 °C. L'utilisation du TBAI (10 % en masse) seul dans l'époxyde liquide à 60 °C nécessite un allongement du temps de réaction, allant jusqu'à 22 h dans le cas de l'oxyde de styrène, afin d'obtenir des rendements similaires.

Plus récemment, Shim *et al.*⁴⁸ étudient l'effet de la longueur de la chaîne alkyle des sels d'ammonium quaternaire. Plus la chaîne est longue, meilleure est l'activité. Néanmoins, Ju *et al.*⁴⁹

⁴⁴ Kihara, N.; Hara, N.; Endo, T. *J. Org. Chem.* **1993**, *58* (23), 6198–6202.

⁴⁵ Cooper JF, Lichtenwalter M, US Patent 2773070 **1956**

⁴⁶ Peppel, W. J. *Ind. Eng. Chem.* **1958**, *50* (5), 767–770.

⁴⁷ Calò, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Fanizzi, A. *Org. Lett.* **2002**, *4* (15), 2561–2563.

⁴⁸ Shim, J.-J.; Kim, D.; Ra, C.-S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27* (5), 744–746.

⁴⁹ Ju, H.-Y.; Manju, M.-D.; Kim, K.-H.; Park, S.-W.; Park, D.-W. *J. Ind. Eng. Chem.* **2008**, *14* (2), 157–160.

montrent que l'activité diminue pour des chaînes supérieures à 6 carbones dû à un encombrement stérique trop important. Dans cette même étude, conduite dans l'époxyde liquide à 100°C sous 8,8 bar de CO₂, le contre ion chlorure présente une activité supérieure au bromure ainsi qu'à l'iodure. Cette réactivité, contraire à l'ordre de la nucléophilie (Cl < Br < I), est liée à l'encombrement stérique des anions qui domine par rapport à leur nucléophilie intrinsèque. Le chlorure, plus petit, est plus réactif que le bromure lui-même plus réactif que l'iodure.

Les halogènes ne sont pas les seuls anions des sels d'ammonium quaternaire utilisés pour coupler le dioxyde de carbone et un époxyde. En 2015, Ema *et al.*⁵⁰ reportent l'utilisation de tétrabutylammonium hydroxyde (TBAH) pour catalyser la réaction entre l'époxybutane et le CO₂. Dans les conditions de l'étude (0,5 mol% de catalyseur, 10 bar, 120°C, 24h), le TBAH montre une activité inférieure au TBAB (76 % contre 84 %) pour le couplage de l'époxyhexane avec le dioxyde de carbone.

Dans une étude exhaustive, l'équipe d'Endo⁵¹ étudie un ensemble d'ammoniums primaires et secondaires comme catalyseurs. Le couplage du glycidyl phényle éther avec le CO₂ en présence de 5 mol % d'iodure de dicyclohexylammonium et de 0,2 mL de NMP, sous 1 bar de CO₂ à 25°C présente un rendement de 85 % en 24 h. Son homologue avec un contre-ion bromure ne dépasse pas 5 % de rendement. Les auteurs attribuent ce changement de réactivité au caractère « groupement partant » de l'anion. L'iodure comme bon groupement partant favorise la réaction de cyclisation intramoléculaire nécessaire à la formation du carbonate cyclique. La réactivité des ammoniums augmente avec l'encombrement stérique des substituants (Cyclohexyl₂ (85 %) > *n*Bu₂ (54 %) > (CH₂)₅ (34 %)), ainsi qu'avec la basicité de l'amine conjuguée.

Les sels de phosphonium sont également étudiés comme catalyseurs de la cycloaddition du CO₂ sur un époxyde. En 2009, Sun *et al.*⁵² réalisent une étude comparative de différents catalyseurs dans des conditions dures (125 °C, 20 bar), en présence ou non d'eau. En milieu humide, les sels de butyltriphenylphosphonium utilisés à 0,5 mol% présentent une meilleure activité que les sels d'ammonium correspondants (PPh₃BuI 95 %, NBu₄I 88 %). Il est intéressant de noter que dans ces conditions, l'eau améliore l'activité de l'ensemble des catalyseurs au détriment de la sélectivité en carbonate cyclique. Les auteurs émettent l'hypothèse d'une activation de l'époxyde par des liaisons hydrogène. D'autres études réalisées sur les sels de phosphonium montrent qu'ils sont actifs uniquement à haute température et haute pression.

⁵⁰ Ema, T.; Fukuhara, K.; Sakai, T.; Ohbo, M.; Bai, F.-Q.; Hasegawa, J. *Catal. Sci. & Tech.* **2015**, 5 (4), 2314–2321.

⁵¹ Aoyagi, N.; Furusho, Y.; Endo, T. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2013**, 51 (5), 1230–1242.

⁵² Sun, J.; Ren, J.; Zhang, S.; Cheng, W. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50 (4), 423–426.

Takashi *et al.*⁵³ reportent l'utilisation d'halogénures de trétabutylphosphonium pour la cycloaddition du CO₂ sur l'oxyde de propylène. Les rendements obtenus avec 1 mol % de ce catalyseur ne dépassent pas les 10 % en 1 h sous 100 bar de CO₂ et à 100 °C. L'utilisation de contre ion de type acétate ou benzoate permet d'atteindre 32 % de rendement en carbonate de styrène à 100 °C et sous 1 bar de CO₂ en 23 h⁵⁴.

Nous avons vu que les sels d'ammonium et de phosphonium appelés également sels d'onium sont utiles pour catalyser le couplage d'un époxyde avec le CO₂. Cette catalyse repose sur la présence d'un halogénure qui réagit sur le carbone le moins encombré provoquant l'ouverture du pont oxirane par un mécanisme de type S_N2 (Figure 1.5 a). Un alcoolate est créé et réagit avec le carbone électrophile du CO₂ (Figure 1.5 b). Le carbonate cyclique est formé par une réaction intramoléculaire de type S_N2 libérant ainsi le catalyseur (Figure 1.5 c).

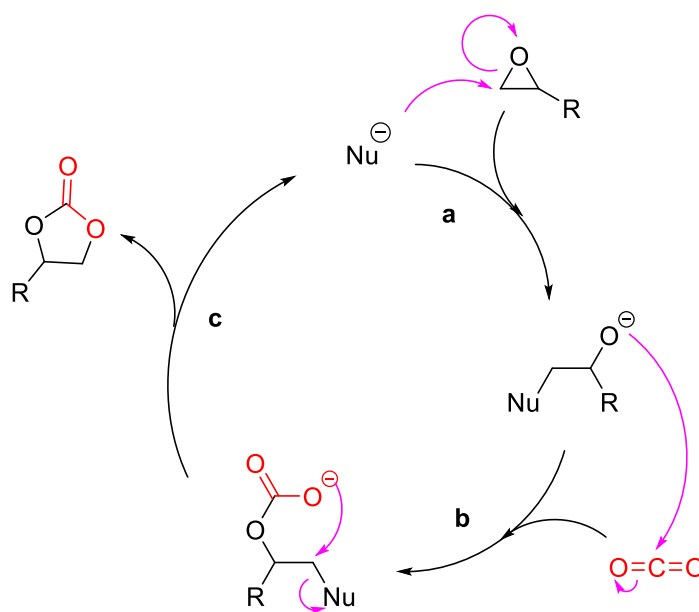


Figure 1.5 : Mécanisme de couplage entre le dioxyde de carbone et un époxyde catalysé par un sel halogénure d'ammonium

I.B.3.b. Catalyse par les liquides ioniques

Les sels d'onium ne sont pas les seuls catalyseurs décrits pour la synthèse de carbonates cycliques à partir de CO₂. Les liquides ioniques sont aussi largement utilisés. En 2001, Peng et

⁵³ Takahashi, T.; Watahiki, T.; Kitazume, S.; Yasuda, H.; Sakakura, T. *Chem. Commun.* **2006**, (15), 1664-1666.

⁵⁴ Galvan, M.; Selva, M.; Perosa, A.; Noè, M. *Asian J. Org. Chem.* **2014**, 3 (4), 504-513.

Deng⁵⁵ ont étudié l'effet catalytique des sels d'imidazole et de pyridinium (Figure 1.6). Dans leurs conditions (110 °C, 25 bar de CO₂), le meilleur système est le cation 1-butyl-3-méthylimidazole associé à l'anion tétrafluoroborate. Avec ce catalyseur utilisé à 2,5 mmol%, la conversion de l'oxyde de propylène est totale en 6 heures.

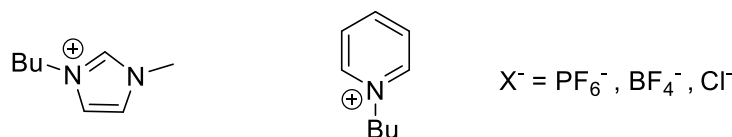


Figure 1.6 : Liquides ioniques aprotiques de type imidazole (gauche) et pyridinium (droite)

Des substitutions ont été étudiées par Anthofer *et al.*⁵⁶ (Figure 1.7). La substitution du proton acide (Figure 1.7 position R₂ du cycle imidazole) par une chaîne alkyle diminue le rendement de la réaction de couplage de l'oxyde de propylène avec le dioxyde de carbone. Cette baisse de l'activité du catalyseur est liée à la suppression de l'interaction entre le proton acide et l'oxygène de l'époxyde qui facilite l'attaque nucléophile du contre ion. L'ajout d'un groupe benzyle ne rend pas le système plus efficace, contrairement à son analogue perfluoré. Cette différence de réactivité est liée à l'affinité des composés fluorés pour le CO₂. Avec une charge catalytique de 10 mol%, le composé fluoré permet d'obtenir 91 % de conversion sous 4 bar de CO₂ à 70°C.

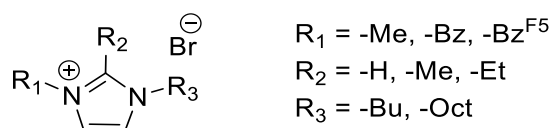


Figure 1.7 : Substitution des liquides ioniques de type imidazole

L'influence du contre ion, en milieu non supercritique, a également été étudiée par Girard *et al.*⁵⁷ La nature du contre-ion est un critère important concernant la sélectivité de la réaction. Si les anions bromure et iodure conduisent à une conversion totale en carbonate cyclique, le chlorure entraîne une chute du rendement (46%). Le styrène glycol est identifié comme produit secondaire. L'iodure et le bromure sont des meilleurs groupements partant que le chlorure. Selon les auteurs, la réaction de substitution nucléophile intramoléculaire, aboutissant à la formation des carbonates cycliques, est favorisée en présence d'un bon groupe partant comme un iodure ou un bromure.

⁵⁵ Peng, J.; Deng, Y. *New J. Chem.* **2001**, 25 (4), 639–641.

⁵⁶ Anthofer, M. H.; Wilhelm, M. E.; Cokoja, M.; Markovits, I. I. E.; Pöthig, A.; Mink, J.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4 (6), 1749-1758.

⁵⁷ Girard, A.-L.; Simon, N.; Zanatta, M.; Marmitt, S.; Gonçalves, P.; Dupont, J. *Green Chem.* **2014**, 16 (5), 2815–2825.

La réactivité des liquides ioniques protiques de type imidazole (Figure 1.8) a été étudiée par L. Xiao *et al.*⁵⁸. Le couplage de l'oxyde de propylène à 120 °C sous 15 bar de CO₂ en présence de 1 mol% de liquide ionique protique dépend de la longueur de la chaîne alkyle portée par le catalyseur. Le catalyseur le plus actif est celui portant une chaîne méthyle. Il permet d'obtenir des rendements allant jusqu'à 95 % contre 77 % pour celui portant une chaîne butyle. Les auteurs attribuent cette réactivité à l'acidité du catalyseur. Plus le catalyseur est acide, meilleur sera sa réactivité. L'acidité du cycle imidazole est modulée par les effets inductifs donneurs de la chaîne alkyle. Plus celle-ci est longue, plus l'effet inductif est grand, plus la charge du cycle sera faible.

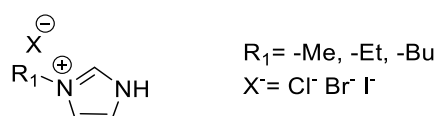


Figure 1.8 : Liquides ioniques protiques

Grâce à leur moment dipolaire élevé, les liquides ioniques peuvent être activés par les micro-ondes. Dans leur étude, Tharun *et al.*⁵⁹ ont pu activer une série de sels de pyridinium par micro-onde. Le couplage du l'allyle glycidyl éther avec le dioxyde de carbone présente des rendements allant jusqu'à 93%. Ces résultats sont obtenus quelle que soit la longueur de chaîne alkyle et la nature du contre ion (Cl⁻, Br⁻, I⁻) à l'exception de l'anion hexafluorophosphate. Le temps de réaction est très court (30 secondes) et le rayonnement micro-onde est de faible intensité (200 W).

Des pinces de sels d'imidazolium asymétriques pontées par un groupe pyridine ont été synthétisées par Chen *et al.*⁶⁰. Ces composés (Figure 1.9) montrent une bonne activité pour la réaction de couplage entre le CO₂ et l'oxyde de propylène. L'efficacité de la pince est dépendante du contre-ion et du motif inséré au groupement pyridine opposé au benzimidazole. Le composé chloré le plus actif aura un substituant benzimidazole alors que pour le meilleur composé iodé la présence d'un groupe imidazole conduira au meilleur rendement. Les résultats obtenus sur la variation de la longueur de la chaîne alkyle sont en accord avec les résultats reportés précédemment. Plus la chaîne est longue, meilleure est la réactivité. L'optimisation de ce système permet d'obtenir des bons rendements allant jusqu'à 87 % même pour l'oxyde de cyclohexène à

⁵⁸ Xiao, L.; Su, D.; Yue, C.; Wu, W. *Journal of CO₂ Utilization* **2014**, *6* (Supplement C), 1–6.

⁵⁹ Tharun, J.; Kathalikkattil, A. C.; Roshan, R.; Kang, D.-H.; Woo, H.-C.; Park, D.-W. *Catal. Commun.* **2014**, *54* (Supplement C), 31–34.

⁶⁰ Chen, F.; Chen, D.; Shi, L.; Liu, N.; Dai, B. *Journal of CO₂ Utilization* **2016**, *16*, 391–398.

90 °C et 100 bar avec 1 mol% de catalyseur. Ce système présente aussi une bonne recyclabilité. L'époxyde, utilisé comme solvant, et le produit, sont récupérés par distillation sous pression réduite. Le système a pu être réutilisé jusqu'à 8 fois sans perte notable d'activité.

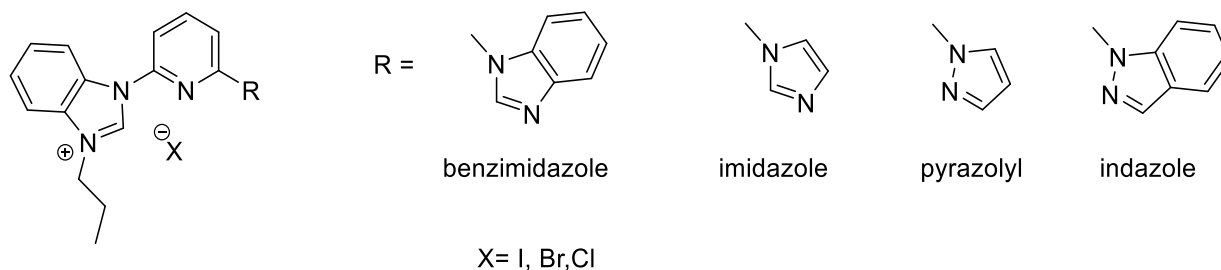


Figure 1.9 : Sels d'imidazolium asymétriques pontés par une pyridine

D'autres catalyseurs azotés ont été étudiés pour catalyser la réaction de couplage entre le CO₂ et un époxyde. Yang *et al.*⁶¹ ont étudié une série de liquides ioniques basiques au sens de Lewis représentés sur la Figure 1.10.

Si le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) ne présente aucune activité de couplage oxyde de propylène/CO₂ dans ces conditions (10 bar de CO₂ et 140 °C), les acides conjugués des bases de Lewis étudiées se révèlent être de bons catalyseurs, tant que le contre-ion est nucléophile (Cl⁻, Br⁻, AcO⁻). L'inactivité du DBU peut s'expliquer par l'absence d'espèce nucléophile nécessaire à l'ouverture de l'époxyde. La réactivité des cations est HDBU⁺ > HTBD⁺ ~ OMI⁺ > C_nDABCO⁺ ~ > BMIm⁺ > HHMTA⁺ et peut s'expliquer par la délocalisation de la charge positive du cation qui stabilise les intermédiaires réactionnels. La faible réactivité du HHMTA⁺ est liée au fort encombrement stérique de la molécule. Les systèmes HDBU⁺ et HTBD⁺ présentent une meilleure activité que les sels d'imidazole testés dans l'étude. Yu et Weiss⁶² ont étudié le cation amidinium (Figure 1.10 e). Ce catalyseur montre une bonne activité avec les époxydes terminaux mais aussi internes à 50°C et sous 25 bar. Ainsi, le rendement du couplage entre l'oxyde de cyclohexène et le dioxyde de carbone est de 80%.

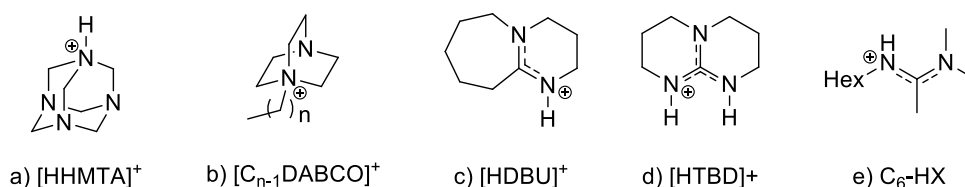


Figure 1.10 : Autres catalyseurs de type ammonium

⁶¹ Yang, Z.-Z.; He, L.-N.; Miao, C.-X.; Chanfreau, S. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352 (13), 2233–2240.

⁶² Yu, T.; G. Weiss, R. *Green Chem.* **2012**, 14 (1), 209–216.

Dans des conditions supercritiques (100 °C et 140 bar de CO₂), l'activité des catalyseurs de type imidazole peut être améliorée en augmentant la longueur de la chaîne alkyle (C₂ < C₄ < C₆ < C₈) portée par l'azote chargé positivement et cela, indépendamment de la nature du contre ion. Dans leur étude, Kawanami *et al.*⁶³ affirment que l'amélioration de l'activité serait liée à l'augmentation de la solubilité du catalyseur dans le dioxyde de carbone supercritique.

I.B.3.c. Autres catalyseurs mono-composants

Les sels d'imidazolium peuvent être déprotonés pour former des carbènes N-hétérocycliques (NHC). Ces composés se révèlent être des catalyseurs efficaces pour la réaction de couplage époxyde/CO₂. En effet, il a été montré par Zhou *et al.*⁶⁴ que les adduits, résultant de la réaction entre un carbène et le CO₂ (Figure 1.11), pouvaient réagir avec un époxyde pour former un carbonate cyclique.

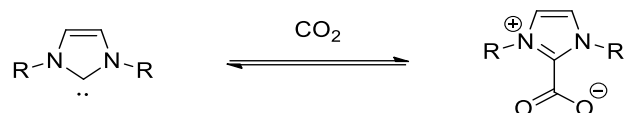


Figure 1.11 : Formation d'un adduit CO₂/NHC

La stabilité de cet adduit est dépendante de la structure du carbène. Une délocalisation sur l'ensemble du cycle imidazole entrainera une augmentation de la durée de vie de ce dernier. La température influe également sur la stabilité de l'adduit. A 12 °C, sa durée de vie est supérieure à 4 h, alors qu'à 100 °C, elle est inférieure à 1 h. Néanmoins, la présence de CO₂ libre permet d'augmenter la stabilité de l'édifice même à haute température.

Le catalyseur permettant d'obtenir le meilleur rendement est celui possédant des groupes diisopropylphényles et une délocalisation totale sur le cycle (Figure 1.12 gauche). Ce dernier, utilisé à seulement 0,25 mol%, permet d'obtenir une conversion totale de l'oxyde de propylène dans le dichlorométhane, en présence de 20 bar de CO₂ à 120 °C en 24 h.

Kayaki *et al.*⁶⁵ reportent l'utilisation du groupement tert-butyle comme substituant du cycle imidazole (Figure 1.12 droite). Néanmoins, ces systèmes ne sont actifs qu'à des températures supérieures à 100°C et des pressions allant de 20 à 25 bar.

⁶³ Kawanami, H.; Sasaki, A.; Matsui, K.; Ikushima, Y. *Chem. Commun.* **2003**, (7), 896–897.

⁶⁴ Zhou, H.; Zhang, W.-Z.; Liu, C.-H.; Qu, J.-P.; Lu, X.-B. *J. Org. Chem.* **2008**, 73 (20), 8039–8044.

⁶⁵ Kayaki, Y.; Yamamoto, M.; Ikariya, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48 (23), 4194–419.

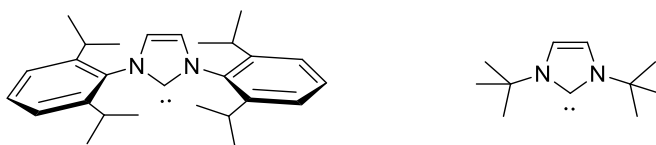


Figure 1.12 : Exemples de carbènes utilisés pour la réaction de couplage entre le CO₂ et un époxyde

D'autres adduits peuvent être formés entre des molécules organiques et le dioxyde de carbone. Les ylures de phosphore⁶⁶ peuvent former ce type d'adduits. Contrairement à leurs analogues azotés¹¹², ces derniers activent le CO₂ et forment des carbonates cycliques. Ce type de catalyseur (Figure 1.13) utilisé à 0,5 mol% permet d'obtenir un rendement allant jusqu'à 78 % pour la synthèse de carbonate de propylène en 6 h, sous 20 bar de CO₂ et 100 °C.

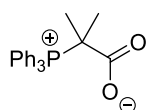


Figure 1.13 : Ylure de phosphore utilisé pour la synthèse de propylène carbonate

Les oléfines *N*-hétérocycliques⁶⁷ peuvent aussi réagir avec le CO₂ (Figure 1.14) mais aussi avec le disulfure de carbone ou encore l'oxysulfure de carbone (OCS). Même si tous ces composés présentent une activité catalytique dans la réaction de couplage époxyde/CO₂, cet adduit à base de dioxyde de carbone est le plus efficace dans les conditions de l'étude (120 °C, 20 bar).

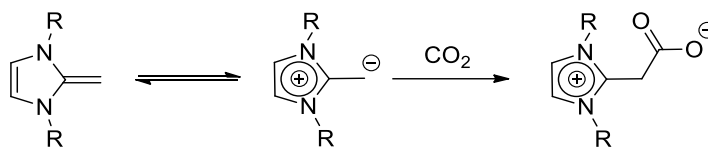


Figure 1.14 : Formation d'un adduit oléfine *N*-hétérocyclique/CO₂

Dans le cas de ces catalyseurs, le mécanisme (Figure 1.15) est différent de celui décrit pour les sels d'onium. Ici, la première étape est la formation de l'adduit entre le carbène ou l'oléfine *N*-hétérocyclique et le dioxyde de carbone. Cet adduit va ensuite ouvrir l'époxyde en réagissant avec le carbone le moins encombré. Le carbonate est formé par réaction de type S_N2 intramoléculaire et le catalyseur est ainsi régénéré.

⁶⁶ Zhou, H.; Wang, G.-X.; Zhang, W.-Z.; Lu, X.-B. *ACS Catal.* **2015**, 5 (11), 6773–6779.

⁶⁷ Wang, Y.-B.; Sun, D.-S.; Zhou, H.; Zhang, W.-Z.; Lu, X.-B. *Green Chem.* **2015**, 17 (7), 4009–4015.

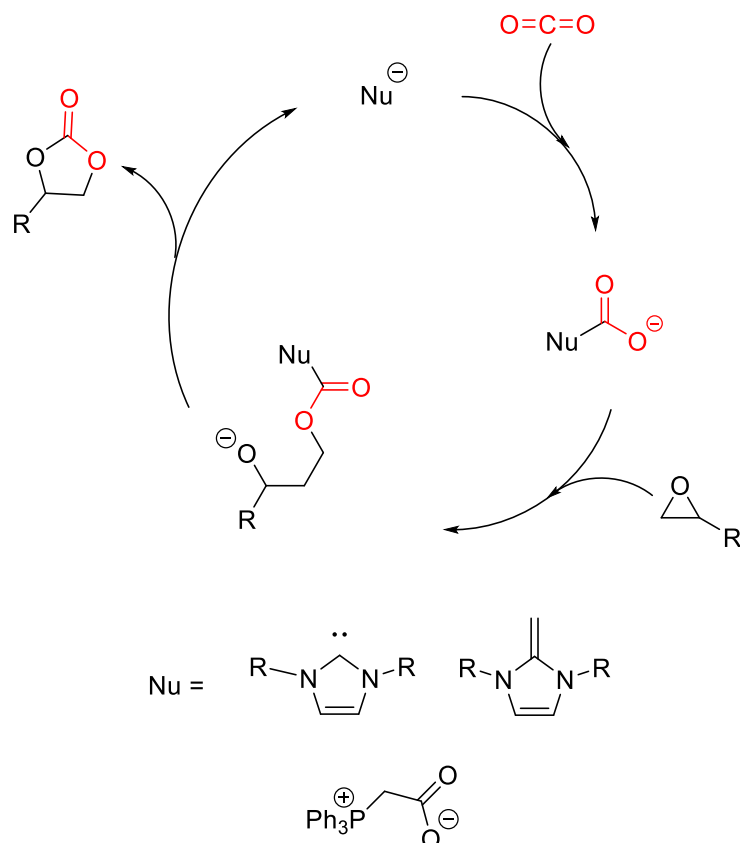


Figure 1.15 : Mécanisme de couplage époxyde/CO₂ catalysé par un carbène ou une oléfine N-hétérocyclique

D'autres systèmes plus originaux ont été reportés pour le couplage époxyde/CO₂. Par exemple, Bandar *et al.*⁶⁸ montrent que certains cyclopropéniums peuvent être utilisés comme catalyseurs de cette réaction. Des rendements allant jusqu'à 90 % sont obtenus en 20 h pour la conversion de l'oxyde de styrène en carbonate correspondant dans des conditions douces. (75 °C et sous 1 bar de CO₂).

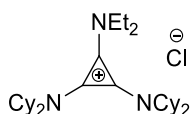


Figure 1.16 : Cyclopropénium de Bandar *et al.*⁶⁸

Le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) seul n'est pas un bon catalyseur pour la conversion d'époxyde en carbonate cyclique. Néanmoins, Wang *et al.*⁶⁹, rapporte l'ajout de bromure de benzyle pour former *in situ* une espèce catalytique efficace pour le couplage de l'époxyde et du CO₂. Le catalyseur se forme par réaction du DBU avec le bromure du benzyle ce

⁶⁸ Bandar, J. S.; Tanaset, A.; Lambert, T. H. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (20), 7365–7368.

⁶⁹ Wang, L.; Kodama, K.; Hirose, T. *Catal. Sci. & Technol.* **2016**, *6* (11), 3872–3877.

qui libère un ion bromure, nécessaire à l'ouverture de l'époxyde. De plus, l'atome d'azote sp^2 du DBU permet une activation du dioxyde de carbone (Figure 1.17).

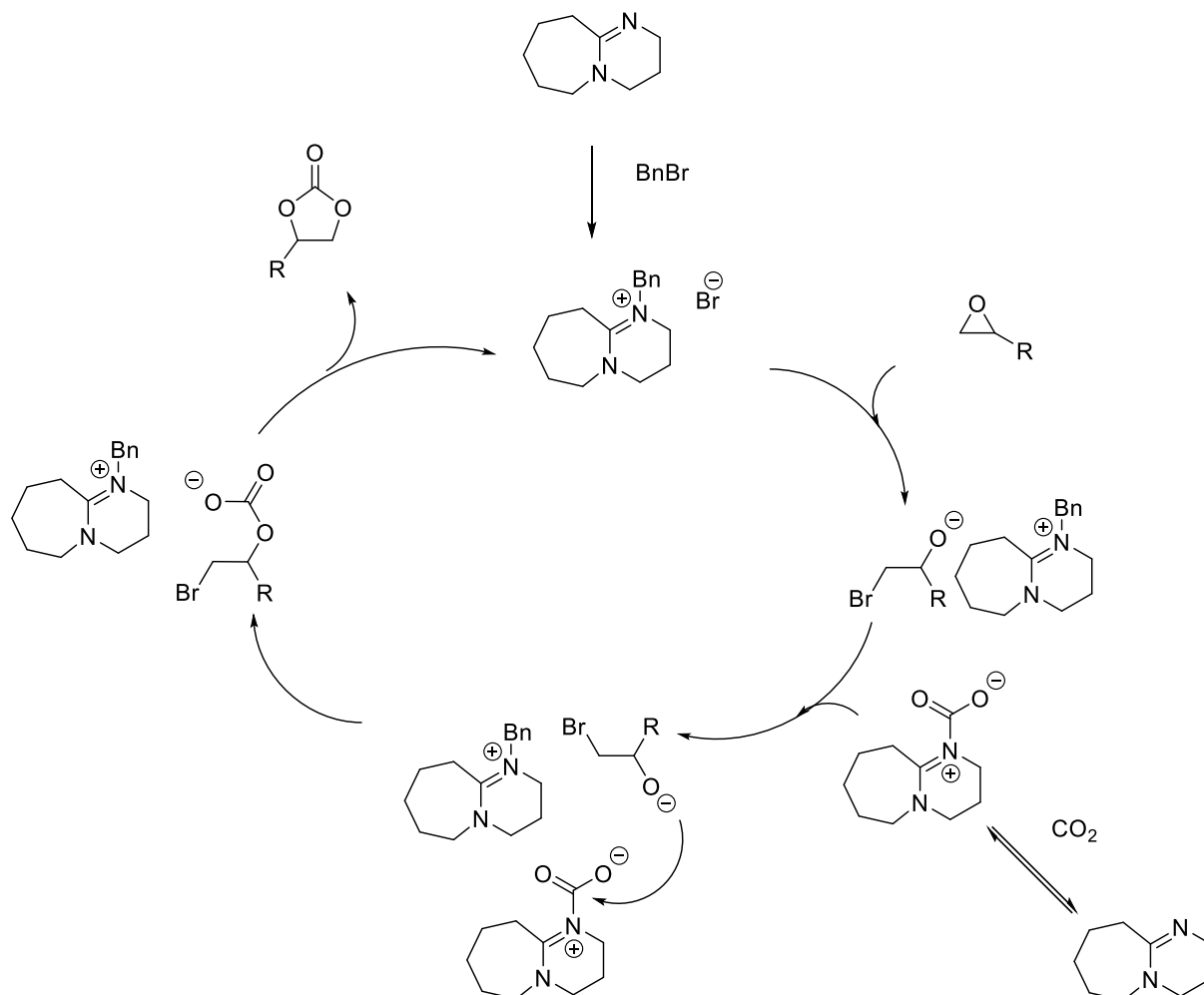


Figure 1.17 : Mécanisme proposé par Wang *et al.*⁶⁹ pour la réaction de couplage époxyde/ CO_2 catalysé par un mélange DBU/bromure de benzyle

Les mêmes auteurs ont reporté l'utilisation de bromure de benzyle avec du diméthylformamide⁷⁰. Dans ce cas aussi, les deux molécules réagissent *in situ* par *O*-alkylation pour former l'espèce catalytique (Figure 1.18). Selon les auteurs, le cation benzyle migre du DMF à l'oxygène de l'époxyde provoquant l'ouverture de ce dernier. Néanmoins, ce système présente une activité seulement à 120 °C.

⁷⁰ Wang, L.; Lin, L.; Zhang, G.; Kodama, K.; Yasutake, M.; Hirose, T. *Chem. Commun.* **2014**, (50), 14813–14816.

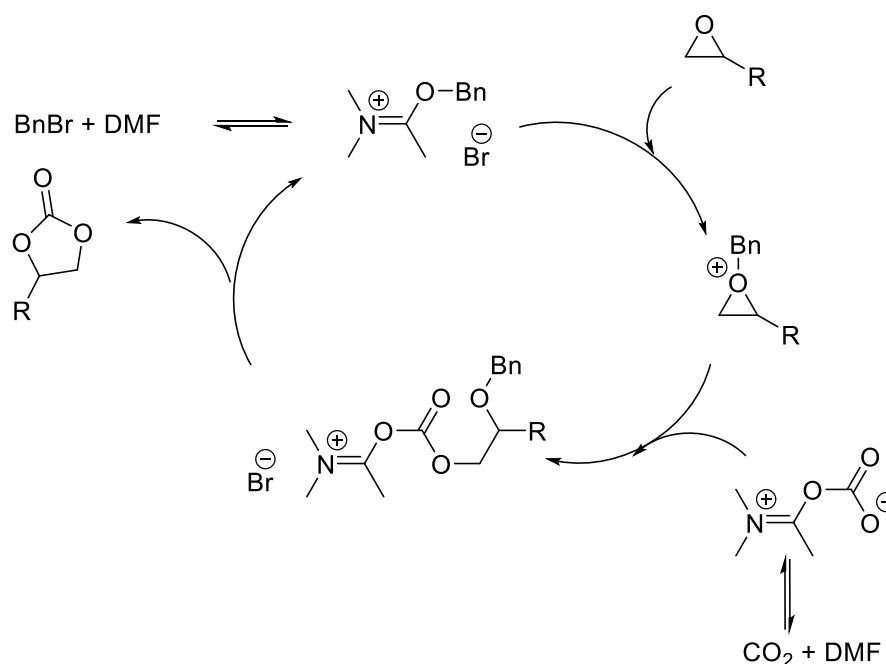


Figure 1.18 : Mécanisme proposé par Wang *et al.*⁷⁰ pour la réaction de couplage époxyde/CO₂ catalysé par un mélange DMF/bromure de benzyle

Il existe une multitude de molécules catalysant le couplage CO₂/époxyde. Ces catalyseurs permettent de convertir les époxydes en carbonate avec des bons rendements. Néanmoins, les conditions opératoires sont drastiques. Dans la suite, nous montrerons les différentes tentatives réalisées afin d'améliorer l'efficacité de la réaction.

I.B.4. Co-catalyse organique et métallique

Une des méthodes utilisées afin de rendre les catalyseurs plus efficaces est l'ajout de co-catalyseur. Autrement dit, un autre composé visant à activer l'un des deux réactifs ou à exacerber l'activité du catalyseur. On peut distinguer deux catégories de co-catalyseurs : ceux à base de métaux et les purement organiques.

I.B.4.a. Co-catalyse par des métaux

Les métaux sont des composés de premier choix pour l'activation des époxydes. En effet, ces derniers possèdent des orbitales d vides et sont donc de bons acides de Lewis. Ces orbitales vides rentrent en interaction avec les orbitales p occupées de l'atome d'oxygène de l'époxyde, entraînant un déplacement de la densité électronique, augmentant ainsi le caractère électrophile des atomes de carbones du pont oxirane des époxydes. Ces métaux peuvent être utilisés sous forme de sel, d'oxydes ou de complexes avec des ligands très variés.

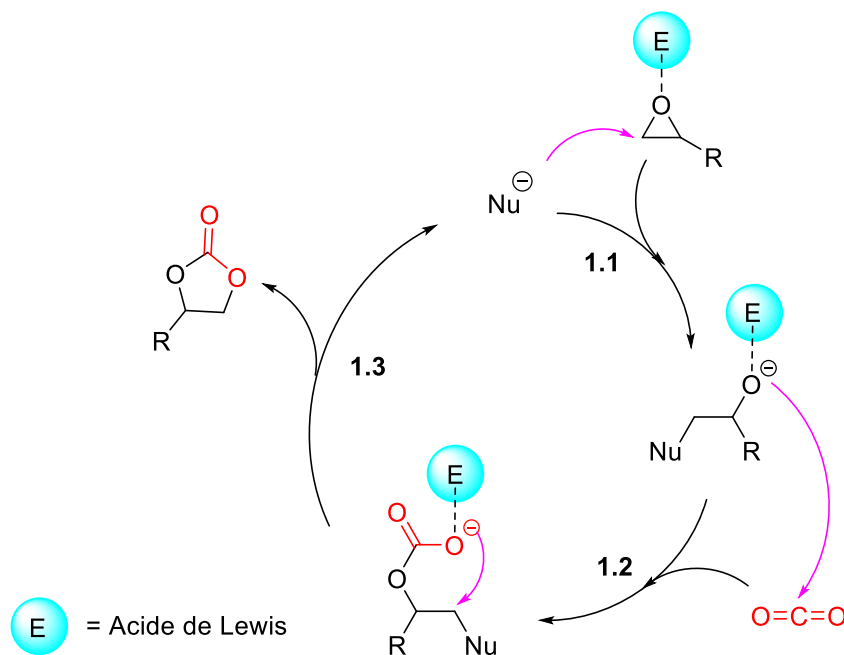


Figure 1.19 : Mécanisme de couplage entre le dioxyde de carbone et un époxyde catalysé par un sel halogénure d'ammonium et un acide de Lewis

L'utilisation de bromure de zinc couplé à des ammoniums quaternaires permet de multiplier les *turn over frequency* (TOF) par 27 comparé au sel d'ammonium utilisé seul⁷¹. On retrouve également dans la littérature de l'ajout de chlorure d'yttrium⁷², de chlorure de vanadium⁷³, ou de chlorure de niobium⁷⁴ en tant que co-catalyseur des ammoniums quaternaires. Les organostanniques se révèlent être de bons co-catalyseurs de l'iodure de tétraphénylphosphinium⁷⁵.

On retrouve des complexes de type porphyrine (Figure 1.20 gauche) à base de cobalt⁷⁶, de zinc⁷⁷, de magnésium, d'aluminium ou d'étain⁷⁸ associé à des ammoniums quaternaires ou à du 4-diméthylaminopyridine (DMAP). Des complexes de type salen ou salophen (Figure 1.20 droite) de chrome⁷⁹, d'aluminium⁸⁰, de cobalt⁸¹, de zinc⁸², d'étain⁸³ ou encore de ruthénium⁸⁴ peuvent être

⁷¹ Sun, J.; Fujita, S.-I.; Zhao, F.; Arai, M. *Appl. Catal. A*. **2005**, 287 (2), 221–226.

⁷² Guillerm, V.; Weseliński, L. J.; Belmabkhout, Y.; Cairns, A. J.; D'Elia, V.; Wojtas, L.; Adil, K.; Eddaoudi, M. *Nature Chemistry* **2014**, 6 (8), 673–680.

⁷³ Bok, T.; Noh, E. K.; Lee, B. Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, 27 (8), 1171–1174

⁷⁴ D'Elia, V.; Ghani, A. A.; Monassier, A.; Sofack-Kreutzer, J.; Pelletier, J. D. A.; Drees, M.; Vummaleti, S. V. C.; Poater, A.; Cavallo, L.; Cokoja, M.; Basset, J.-M.; Kühn, F. E. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20 (37), 11870–11882.

⁷⁵ Baba, A.; Nozaki, T.; Matsuda, H. *BCSJ* **1987**, 60 (4), 1552–1554.

⁷⁶ Paddock, R. L.; Hiyama, Y.; McKay, J. M.; Nguyen, S. T. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45 (9), 2023–2026.

⁷⁷ Maeda, C.; Sasaki, S.; Ema, T. *ChemCatChem* **2017**, 9 (6), 946–949.

⁷⁸ Bai, D.; Duan, S.; Hai, L.; Jing, H. *ChemCatChem* **2012**, 4 (11), 1752–1758.

⁷⁹ Castro-Osma, J. A.; Lamb, K. J.; North, M. *ACS Catal.* **2016**, 6 (8), 5012–5025.

⁸⁰ Lu, X.-B.; Zhang, Y.-J.; Liang, B.; Li, X.; Wang, H. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 210 (1–2), 31–34.

⁸¹ Paddock, R. L.; Nguyen, S. T. *Chem. Commun.* **2004**, (14), 1622–1623.

⁸² Decortes, A.; Martínez Belmonte, M.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W. *Chem. Comm.* **2010**, (46), 4580–4582.

également utilisés pour catalyser les réactions de couplage entre différents époxydes et le dioxyde de carbone. Les conditions réactionnelles utilisées pour ces différents catalyseurs sont rassemblées dans le Tableau 1.1.

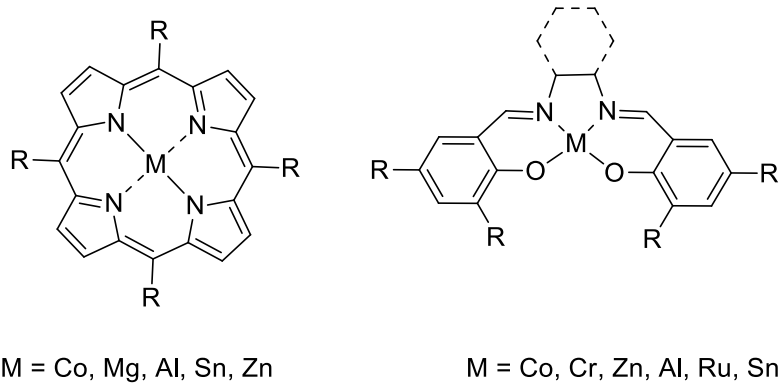


Figure 1.20 : Complexe de type porphyrine (gauche) et salen (droite)

⁸³ Jing, H.; Edulji, S. K.; Gibbs, J. M.; Stern, C. L.; Zhou, H.; Nguyen, S. T. *Inorg. Chem.* **2004**, 43 (14), 4315–4327.

⁸⁴ Jing, H.; Chang, T.; Jin, L.; Wu, M.; Qiu, W. *Catal. Commun.* **2007**, 8 (11), 1630–1634.

Ligand	Métal	Charge catalytique (mol%)	Co-catalyseur (mol%)	Epoxyde	Durée (h)	Pression (bar)	T (°C)	TON	Ref
Porphyrine	Co	0,038	DMAP 0,076	Oxyde d'éthylène	1,3	17,2	120	1102	76
	Mg	0,025	TBAI 0,125	Oxyde d'éthylène	5	14	150	3960	78
	Al	0,025	TBAI 0,125	Oxyde d'éthylène	24	14	150	3960	78
	Sn	0,025	TBAI 0,125	Oxyde d'éthylène	5	14	150	3960	78
	Zn	0,01	TBAI 0,08	Epoxy-hexane	1	17	120	2900	77
Salophen	Cr	2,5	TBAB 2,5	Oxyde de styrène	24	1	25	40	79
	Zn	2,5	-	Epoxy-hexane	18	10	45	32	82
Salen	Al	0,125	TBAI 0,125	Oxyde de propylène	8	6	25	492	80
	Co	0,066	DMAP 0,264	Oxyde de propylène	0,5	20,7	100	497	81
	Ru	0,1	PTAT 0,2	Oxyde de propylène	0,33	8,3	70	1764	84
	Sn	0,2	DMAP 1,0	Oxyde de propylène	5,25	6,9	120	2786	83

Tableau 1.1 : Tableau récapitulatif des principaux complexes de transition décrits dans la littérature

Des complexes de type aminophénolate (Figure 1.21) ont également démontré leur efficacité dans la réaction de cycloaddition du dioxyde de carbone sur un époxyde. Les complexes utilisés peuvent être à base d'aluminium⁸⁵, de vanadium⁸⁶ ou encore de fer⁸⁷. Les conditions d'utilisation de ces complexes sont reportées dans le Tableau 1.2.

⁸⁵ Whiteoak, C. J.; Kielland, N.; Laserna, V.; Escudero-Adán, E. C.; Martin, E.; Kleij, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (4), 1228–1231.

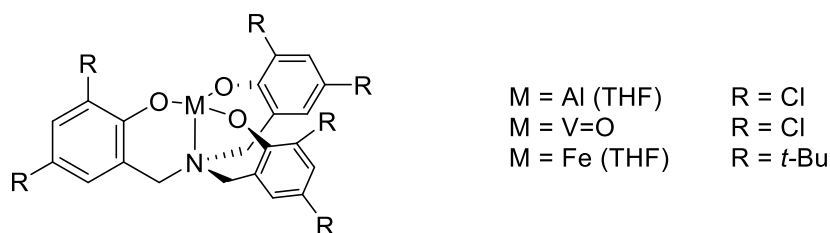


Figure 1.21 : Exemples de complexes de type aminophénolate.

Métal	Charge catalytique (mol%)	Co-catalyseur (mol%)	Epoxyde	Durée (h)	Pression (bar)	T (°C)	TON	Ref
Al	0,0010	TBAI 0,05	Epoxyhexane	2	10	90	33000	85
V=O	0,2	TBAI 0,5	Epoxyhexane	18	10	45	470	86
Fe	0,25	TBAB 4,0	Cis- époxybutane	18	10	80	400	87

Tableau 1.2 : Tableau récapitulatif des principaux complexes de type tris-aminophénolate

Les ligands de ces complexes peuvent être substitués avec des groupements nucléophiles afin de s'affranchir de l'utilisation de catalyseur (Figure 1.22). On trouve des salen d'aluminium avec des bras imidazole⁸⁸, ou un salen fonctionnalisé avec le 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène (TBD)⁸⁹. Des porphyrines de cobalt et de magnésium ont été également substituées avec respectivement des groupements imidazoles⁹⁰ ou des bromures d'ammonium⁹¹(Figure 1.22).

⁸⁶ Miceli, C.; Rintjema, J.; Martin, E.; Escudero-Adán, E. C.; Zonta, C.; Licini, G.; Kleij, A. W. *ACS Catal.* **2017**, 2367–2373.

⁸⁷ Whiteoak, C. J.; Martin, E.; Escudero-Adán, E.; Kleij, A. W. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355 (11–12), 2233–2239.

⁸⁸ Luo, R.; Zhou, X.; Chen, S.; Li, Y.; Zhou, L.; Ji, H. *Green Chem.* **2014**, 16 (3), 1496–1506.

⁸⁹ Zhang, X.; Jia, Y.-B.; Lu, X.-B.; Li, B.; Wang, H.; Sun, L.-C. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49 (46), 6589–6592.

⁹⁰ Jiang, X.; Gou, F.; Chen, F.; Jing, H. *Green Chem.* **2016**, 18 (12), 3567–3576.

⁹¹ Ema, T.; Miyazaki, Y.; Shimonishi, J.; Maeda, C.; Hasegawa, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (43), 15270–15279.

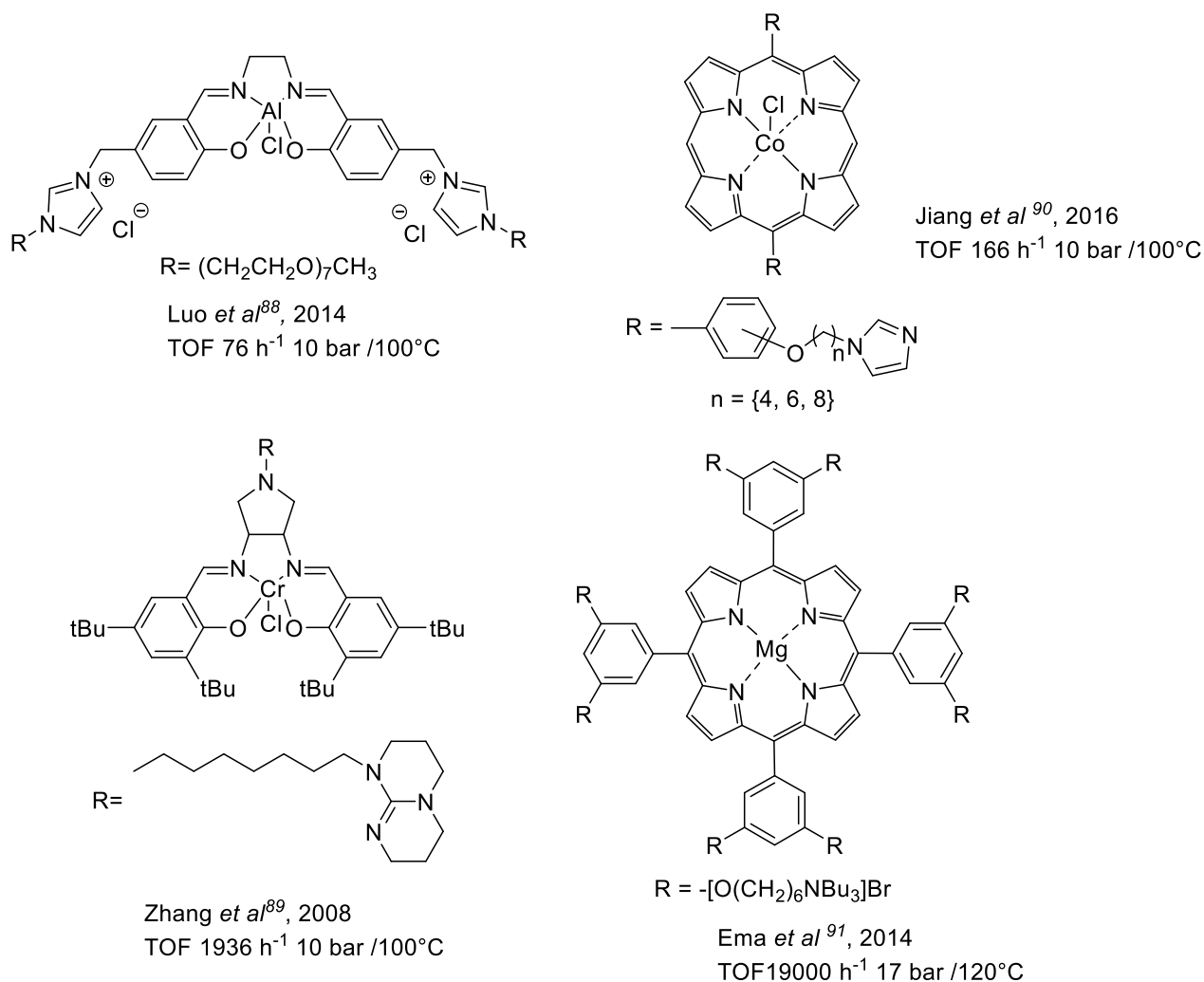


Figure 1.22 : Exemples de complexes fonctionnalisés par des groupements nucléophiles

Les complexes de métaux sont des co-catalyseurs très efficaces pour la conversion d'époxyde en carbonate. Les TON peuvent s'élever à plus de 33000 pour les complexes aminophénolates à base d'aluminium utilisés à seulement 0,0005 mol% de complexe et 0,05 mol% de TBAI⁸⁵. Néanmoins, l'utilisation de catalyseurs à base de métaux est problématique à cause de leur toxicité et n'est pas toujours compatible avec des produits commerciaux où les teneurs limites en métaux autorisées sont de plus en plus faibles. De plus, les réserves en métaux sont limitées. Les utiliser pour résoudre le problème environnemental du CO₂ ne semble pas une solution viable.

I.B.4.b. Co-catalyse organique

Si l'addition de complexes métalliques permet d'améliorer l'efficacité des sels d'ammonium, la combinaison avec certains composés purement organiques s'avère également une

bonne option. Les co-catalyseurs organiques sont regroupés en deux catégories. Certains qui activent l'époxyde, principalement par liaison hydrogène, tandis que d'autres, séquestrent le cation ce qui exacerbe l'activité de l'anion.

Une façon simple d'activer un époxyde est de créer une liaison hydrogène avec l'oxygène de l'époxyde. L'utilisation d'un alcool comme solvant est un bon moyen d'introduire un donneur de liaison hydrogène. Aoyagi *et al.*⁹² ont décrit l'utilisation de différents types de solvants (toluène, THF, chloroforme, alcools) pour réaliser le couplage entre le glycidyl phényle éther et le CO₂, catalysé par des sels de phosphonium. L'utilisation d'*isopropanol* comme solvant permet d'obtenir 93 % de rendement en 24 h à 25 °C sous 1 bar de CO₂.

Des alcools plus complexes peuvent être utilisés comme co-catalyseurs. Gennen *et al.*⁹³ décrivent l'utilisation d'alcools fluorés. L'étude montre que la cinétique de la réaction est corrélée au nombre d'atome de fluor présent sur le co-catalyseur. Les vitesses sont multipliées jusqu'à 165 pour les mono-alcools (Figure 1.23 centre) et jusqu'à 208 pour les diols (Figure 1.23 gauche). Les auteurs suggèrent que l'amélioration de l'activité du co-catalyseur serait due à l'acidité et à la capacité de l'alcool à être donneur de liaison hydrogène. Ces deux caractéristiques sont influencées par la présence de groupements -CF₃ électroattracteurs.

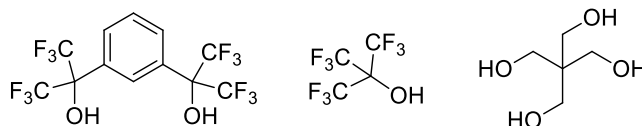


Figure 1.23 : Exemples d'alcool utilisés comme co-catalyseurs organiques

Wilhelm *et al.*⁹⁴ reportent l'utilisation du pentaérythriol (Figure 1.23 droite) comme co-catalyseur. L'utilisation de ce composé permet d'améliorer les rendements obtenus avec les sels de tétrabutylammonium. L'association entre le TBAI (5 mol%) et le pentaérythriol (5 mol%) permet d'obtenir un rendement de 96 % en 22 h à 70 °C sous 4 bar de dioxyde de carbone contre seulement 10% en l'absence de ce tétra-ol.

Wang *et al.*⁹⁵ reportent aussi l'utilisation d'alcool benzylique comme co-catalyseur. Ce dernier est plus efficace si le cycle aromatique est de type pyridine. En effet, le pyridin-2-ylméthanol active à la fois l'époxyde par la fonction alcool et le dioxyde de carbone par l'atome

⁹² Aoyagi, N.; Furusho, Y.; Endo, T. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54* (51), 7031–7034.

⁹³ Gennen, S.; Alves, M.; Méreau, R.; Tassaing, T.; Gilbert, B.; Detrembleur, C.; Jerome, C.; Grignard, B. *ChemSusChem* **2015**, *8* (11), 1845–1849.

⁹⁴ Wilhelm, M. E.; Anthofer, M. H.; Cokoja, M.; Markovits, I. I. E.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *ChemSusChem* **2014**, *7* (5), 1357–1360.

⁹⁵ Wang, L.; Zhang, G.; Kodama, K.; Hirose, T. *Green Chem.* **2016**, *18* (5), 1229–1233.

d'azote. Ce système assure une conversion efficace de l'époxyde dans des conditions douces (25°C, 1 bar de CO₂) en présence de 5 mol% d'iodure de tétrabutylammonium et de 5 mol% de co-catalyseur (pyridin-2-ylmethanol).

Les fonctions hydroxyles peuvent être également liées à des hétéroéléments. Wang et Zhang⁹⁶ reportent l'utilisation d'acide boronique en complément des sels d'onium en présence d'eau et de dioxyde de carbone en condition supercritique. Ces composés se présentent sous la forme de dimères ou de trimères dans l'époxyde seul ou dans les solvants non dissociants. Une série de 25 acides boroniques a été testée. Les composés les plus efficaces se retrouvent être ceux di-substitués en position en ortho (Figure 1.24 gauche). Le glycidyl phényle éther est converti à 86% en 4 h, en présence d'acide boronique (10 mol%), de TBAI (5 mol%) et d'eau (2 mL) à 50 °C sous 10 bar de de CO₂. Hardman-Baldwin et Mattson⁹⁷ ont étudié une série de composés donneurs de liaison hydrogène (silanol, silanediol, urée, thio-urée et phénol). A température ambiante et sous 1 bar de CO₂, le système silanediol (Figure 1.24 droite) et TBAI (10 mol% chacun) permet d'obtenir jusqu'à 93 % de rendement pour la réaction de couplage entre le glycidyl phényle éther avec le CO₂.

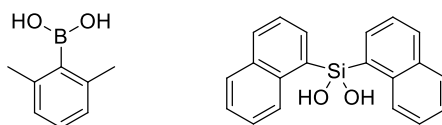


Figure 1.24 : Acide boronique et silanediol décrits pour le couplage CO₂/époxyde

Les polyphénols sont également utilisés avec les sels de tétrabutylammonium pour convertir les époxydes en carbonates. Parmi la vingtaine de composés testés par Whiteoak *et al.*⁹⁸, les plus actifs sont les systèmes de type catéchol ou pyrogallol (Figure 1.27 gauche). Ils ont des fonctions diols vicinales qui permettent d'activer l'époxyde et de stabiliser les états de transition (Figure 1.25). Cette particularité leur confère une grande activité à 45 °C et sous 10 bar de CO₂. L'utilisation du pyrogallol avec l'iodure de tétrabutylammonium (5 mol% chacun) permet d'obtenir une conversion totale de l'oxyde de styrène à 45 °C sous 10 bar de CO₂. Le rendement diminue à 64 % à 25 °C.

⁹⁶ Wang, J.; Zhang, Y. *ACS Catal.* **2016**, 6 (8), 4871–4876.

⁹⁷ Hardman-Baldwin, A. M.; Mattson, A. E. *ChemSusChem* **2014**, 7 (12), 3275–3278.

⁹⁸ Whiteoak, C. J.; Nova, A.; Maseras, F.; Kleij, A. W. *ChemSusChem* **2012**, 5 (10), 2032–2038.

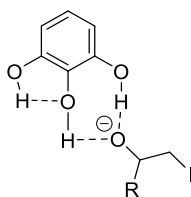


Figure 1.25 : Stabilisation d'un état de transition par le pyrogallol

La perte d'activité du pyrogallol moléculaire peut s'expliquer par la formation d'un sel entre le pyrogallol déprotoné et le tétrabutylammonium (Figure 1.26). Cette dégradation a poussé Kleij et son équipe à trouver des composés polyphénoliques plus stables.

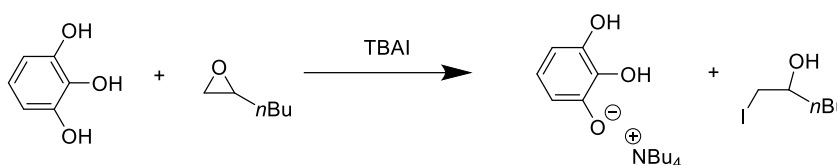


Figure 1.26 : Mécanisme de désactivation du pyrogallol

Les polyphénols se retrouvent aussi au sein de structures naturelles comme l'acide tannique (Figure 1.27 milieu). Sopeña *et al.*⁹⁹ ont montré que ce dernier pouvait être utilisé à très faible concentration (jusqu'à 0,025 mol%) pour former des carbonates cycliques avec des rendements quantitatifs, en 18 h, à 80 °C et sous 10 bar de CO₂. L'acide tannique est plus stable que le catéchol ou le pyrogallol, lui conférant une activité durable. Cette grande stabilité est due, selon les auteurs, à une plus grande concentration locale en phénol. Au bout de 5 h de réaction, l'activité du pyrogallol atteint un palier alors que l'acide tannique continue d'être actif.

Martínez-Rodríguez *et al.*¹⁰⁰ ont synthétisé différents cavitands de type résorcin[4]arène, pyrogallol[4]arène et octahydroxypyridine[4]arène. Si le pyrogallol moléculaire présente la meilleure activité, le pyrogallol[4]arène, n'est pas le cavitand le plus efficace. A 50 °C, sous 10 bar de CO₂, le résorcin[4]arène avec une chaîne méthyle permet d'obtenir un rendement de 93 % pour la conversion de l'époxyhexane. Le pyrogallol[4]arène lui dans les mêmes conditions ne conduit qu'à un rendement de 78 %. L'augmentation de l'activité de ce type de composé est due à la formation d'un réseau de liaisons hydrogènes entre six cavitands permettant l'activation de l'époxyde et la stabilisation des états de transition.

⁹⁹ Sopeña, S.; Fiorani, G.; Martín, C.; Kleij, A. W. *ChemSusChem* **2015**, 8 (19), 3248–3254.

¹⁰⁰ Martínez-Rodríguez, L.; Otalora Garmilla, J.; Kleij, A. W. *ChemSusChem* **2016**, 9 (7), 749–755.

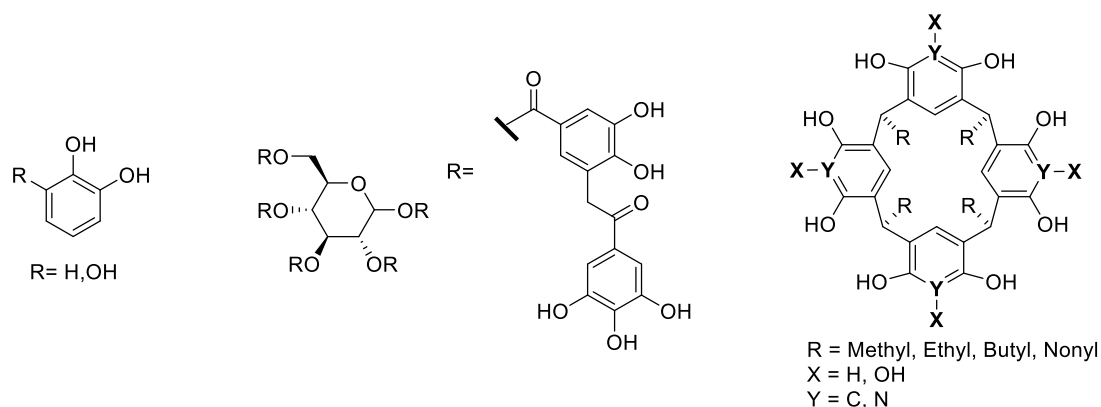


Figure 1.27 : Exemples de composés polyphénoliques

Les bases de Schiff (Figure 1.28) peuvent être aussi des co-catalyseurs efficaces pour le couplage du CO₂ avec des époxydes. Shen *et al.*¹⁰¹ reportent leur utilisation avec du DMAP. L'activité catalytique de ce type de composé est grandement liée à sa structure. L'augmentation de l'encombrement stérique grâce à des groupes tert-butyles conduit à une diminution de l'activité. La chute de l'activité est plus importante lorsque les groupes tert-butyles sont proches du phénol (Figure 1.28, gauche). Le lien entre les deux imines a également son importance. Un lien éthyle conduit également à une activité plus faible qu'un lien cyclohexyle (Figure 1.28, droite). La présence des phénols est indispensable pour obtenir de bons rendements. A 120 °C, sous 35,7 bar de CO₂ le co-catalyseur possédant des phénols (0,1 mol%) permet d'atteindre 84 % de rendement en 48 h pour la conversion de l'oxyde de propylène. Son homologue sans phénol conduit à un rendement de 14 %.

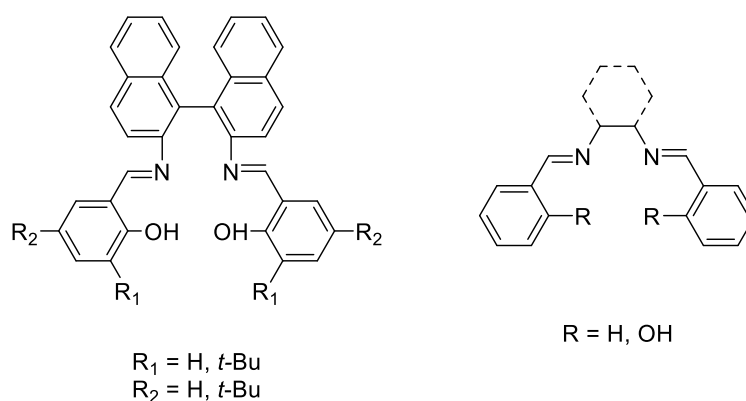


Figure 1.28 : Bases de Schiff utilisées pour le couplage entre le CO₂ et des époxydes

¹⁰¹ Shen, Y.-M.; Duan, W.-L.; Shi, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2004 (14), 3080–3089.

Song *et al.*¹⁰² reportent l'utilisation de β -cyclodextrine. Ces molécules sont des macrocycles constitués de sept unités glucoses. Ces composés possèdent donc un grand nombre de fonctions hydroxyles, permettant l'activation de l'époxyde. Dans leur étude (60 bar de CO₂, 120°C), le glycidyl phényle éther est converti en carbonate avec un rendement de 99 % en 4 h.

Les cavitands peuvent également être utilisés pour exacerber l'activité du catalyseur. Le couplage entre le CO₂ et les époxydes nécessite une catalyse nucléophile. Nous avons vu jusque-là que les ions halogénures sont largement utilisés. Ces ions sont présents dans de nombreux sels inorganiques. Néanmoins, la faible solubilité de ces sels dans les solvants organiques limite leur activité. Une façon originale d'activer ces sels est de dissocier la paire d'ions, en séquestrant le cation pour libérer l'anion. Ce principe a été appliqué à l'iodure de potassium. Ce type de système catalytique repose sur le principe hôte-invité de la chimie supramoléculaire. Le cation, assimilé à l'invité, va être encapsulé au sein d'une macromolécule appelée hôte.

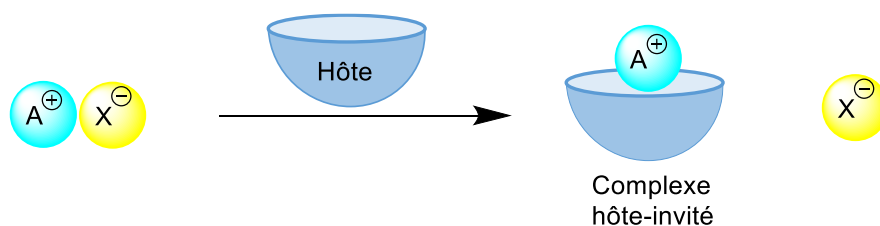


Figure 1.29 : Principe de formation d'un complexe hôte-invité

Les cations alcalins sont connus pour être emprisonnés dans les éthers couronnes. Il est donc naturel de retrouver des éthers couronnes comme co-catalyseurs associés à l'iodure de potassium. Rokicki *et al.*¹⁰³ reportent donc l'utilisation d'éther 18-couronne-6 (Figure 1.30 a)) et d'éther 15-couronne-5 en complément de sel d'iodure et de chlorure de lithium, sodium et potassium. L'ajout de ces composants permet d'augmenter les rendements en carbonate cyclique mais les conditions restent drastiques (40 bar et 120°C). Afin d'adoucir les conditions de réaction, Kaneko et Shirakawa¹⁰⁴ ont utilisé le tétra-éthylène glycol (Figure 1.30 b)). Ce composé permet une double activation. D'une part les groupes hydroxydes activent l'époxyde et d'autre part, les éthers internes permettent de complexer le cation, exacerbant ainsi l'activité de l'anion. Ce système (tétra-éthylène glycol et KI à 10 mol% chacun) permet une conversion totale de l'oxyde

¹⁰² Song, J.; Zhang, Z.; Han, B.; Hu, S.; Li, W.; Xie, Y. *Green Chem.* **2008**, *10* (12), 1337-1341.

¹⁰³ Rokicki, G.; Kuran, W.; Pogorzelska-Marciniak, B. *Monatsh. Chem.* **1984**, *115* (2), 205-214.

¹⁰⁴ Kaneko, S.; Shirakawa, S. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5* (4), 2836-2840.

de styrène dans des conditions douces (40 °C, 1 bar de CO₂) en 24 h. Shi *et al.*¹⁰⁵ reportent l'utilisation de cucurbit[6]uril (Figure 1.30 c) en complément de l'iodure de potassium. Les groupements carbonyles interagissent avec les cations pour libérer l'anion. Néanmoins, les conditions opératoires restent drastiques (40 bar, 120 °C) mais permettent une conversion quasi-quantitative de l'oxyde de styrène en 5 h. Ce mode d'activation existe aussi pour les sels de tétraalkylammonium. Mirabaud *et al.*¹⁰⁶ utilisent des tétraphosphonatocavitands (Figure 1.30 d) pour complexer l'ammonium libérant ainsi l'halogénure. Grâce à ce type de co-catalyseur, l'activité du tétraméthylammonium est grandement améliorée. A 100 °C, sous 1 bar de CO₂ et avec l'iodure de tétraméthylammonium (1 mol%), ils obtiennent jusqu'à 92 % de rendement avec l'oxyde de styrène, alors qu'en l'absence de cavitand l'activité de l'ammonium est nulle.

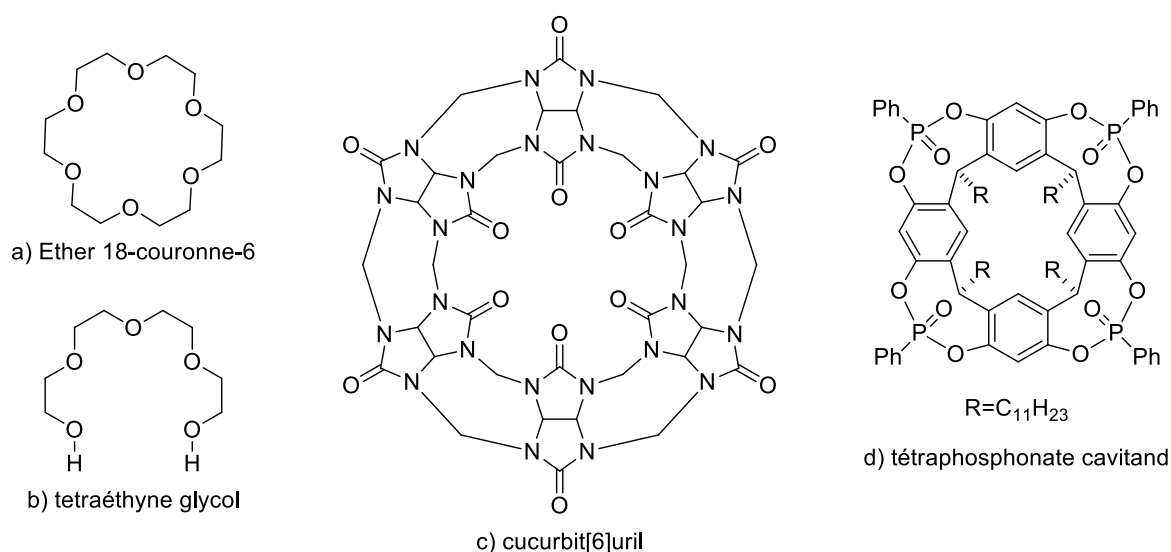


Figure 1.30 : Complexants de cations utilisés comme co-catalyseur

I.B.5. Fonctionnalisation des catalyseurs organiques

Nous avons vu précédemment que l'ajout d'un co-catalyseur pouvait grandement améliorer la performance du système catalytique. Une autre façon d'améliorer le catalyseur est de le modifier chimiquement. De nombreux groupements ont été introduits aux différents catalyseurs vus précédemment.

I.B.5.a. Fonctionnalisation par des groupes hydroxyles

Nous avons vu que les alcools et les phénols sont répandus comme co-catalyseurs. C'est donc tout naturellement que ces groupements ont été utilisés pour fonctionnaliser les sels d'onium.

¹⁰⁵ Shi, J.; Song, J.; Ma, J.; Zhang, Z.; Fan, H.; Han, B. *Pure Appl. Chem.* **2013**, 85 (8), 1633–1641.

¹⁰⁶ Mirabaud, A.; Mulatier, J.-C.; Martinez, A.; Dutasta, J.-P.; Dufaud, V. *ACS Catal.* **2015**, 5 (11), 6748–6752.

Büttner *et al.*¹⁰⁷ reportent l'utilisation d'analogues de la choline (Figure 1.31 a). Les composés avec des chaînes méthyles ne présentent peu ou pas d'activités dans les conditions de l'étude (90 °C, 10 bar). Avec une chaîne éthyle ou butyle l'activité dépend du contre ion. Les résultats sont meilleurs avec un contre ion iodure qu'avec un chlorure en accord avec la nucléophilie intrinsèque des anions. Les résultats des analogues de choline possédant des chaînes butyles sont supérieurs à ceux des sels de tétrabutylammonium correspondants. Le rendement obtenu pour la conversion de l'époxybutane en présence d'iodure de tétrabutylammonium est de 19 %, il passe à 96 % avec 2 mol% d'iodure de 2-hydroxy-*N,N,N*-triméthyléthan-1-ammonium comme catalyseur à 90 °C sous 10 bar de CO₂. Les mêmes auteurs reportent l'utilisation de sels de tributyl(2-hydroxyéthyl)phosphonium¹⁰⁸ (Figure 1.31 b). Des résultats similaires sont reportés.

Liu *et al.*¹⁰⁹ reportent la quaternisation de la triphénylphosphine avec le 2'-(bromométhyl)-[1,1'-biphényl]-*n*-ol (*n* = 2, 3, 4). Le groupement phénol doit être à une certaine distance du phosphore. En effet, l'activité est optimale lorsque le groupement -OH est en position *ortho*. Ce groupement est essentiel. En effet, si l'atome d'oxygène est méthylé, l'activité diminue. On passe de 80% pour la conversion de l'oxyde de styrène avec le composé phénolique à 16 % avec le composé méthylé.

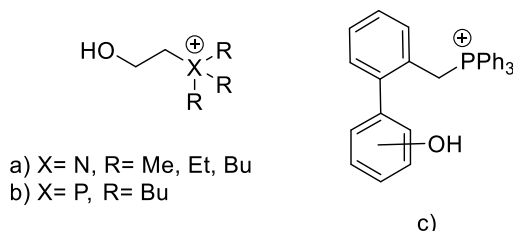


Figure 1.31 : Exemples de sels d'onium fonctionnalisés avec des hydroxyles ou des groupements phénoliques

Les sels d'imidazole peuvent aussi être hydroxylés pour améliorer leurs activités. Anthofer *et al.*¹¹⁰ reportent l'introduction d'une fonction alcool sur la chaîne latérale (gauche) ou sur le pont reliant deux unités imidazole (Figure 1.32, milieu). L'activité des composés hydroxylés est supérieure à celle des composés non hydroxylés. Un rendement de 95% est obtenu avec le composé hydroxylé contre 58 % pour la molécule non hydroxylée. Il est à noter que dans ces

¹⁰⁷ Büttner, H.; Lau, K.; Spannenberg, A.; Werner, T. *ChemCatChem* **2015**, 7 (3), 459–467.

¹⁰⁸ Werner, T.; Büttner, H. *ChemSusChem* **2014**, 7 (12), 3268–3271.

¹⁰⁹ Liu, S.; Suematsu, N.; Maruoka, K.; Shirakawa, S. *Green Chem.* **2016**, 18 (17), 4611–4615.

¹¹⁰ Anthofer, M. H.; Wilhelm, M. E.; Cokoja, M.; Drees, M.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *ChemCatChem* **2015**, 7 (1), 94–98.

conditions (70 °C, 4 bar) ces composés présentent une activité similaire à celle du 2-hydroxy-*N,N,N*-tributyléthan-1-ammonium (Figure 1.31 a).

L'introduction d'un phénol sur un azote (Figure 1.32. droite) a été décrit par Wu *et al.*¹¹¹ et permet d'améliorer l'efficacité du système. L'optimum est obtenu lorsque le phénol est en position *mé*ta. Ce composé (1 mol%) permet d'obtenir un rendement de 96 % pour le couplage de l'épichlorohydrine avec le dioxyde de carbone sous 10 bar à 70 °C. L'ajout d'un cycle aromatique nu ou méthoxylé en position latérale entraîne une diminution de l'activité (respectivement 66 % et 68 %). Ce résultat permet de montrer l'effet de la fonction phénol.

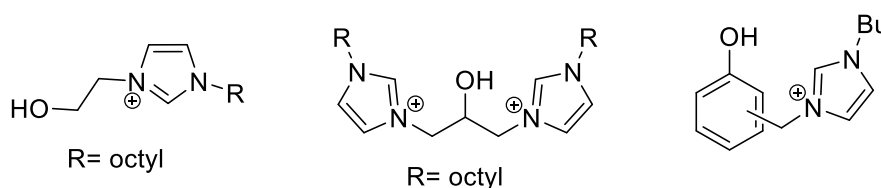


Figure 1.32 : Exemples d'imidazolium hydroxylés

I.B.5.b. Fonctionnalisation par des groupes carboxyliques

Les sels d'onium peuvent être également fonctionnalisés par des groupements carboxylates. La bétaine et ses sels ont été étudiés par Zhou *et al.* (Figure 1.33 gauche).¹¹² La bétaine seule n'est pas active contrairement à ses homologues phosphorés appelé également ylure de phosphore et vus précédemment. Par contre, une fois acidifiée, l'activité devient significative. A titre d'exemple, la bétaine acidifiée avec du HI utilisé à 2,5 mol% permet d'obtenir une conversion quasi-totale de l'oxyde de propylène en carbonate correspondant sous 80 bar et 140 °C. A contre ion identique, les sels de bétaine (94 %) sont plus efficaces que les sels de choline (83 %).

Les sels de phosphonium carboxylés ont été étudiés par Wei-Li *et al.* (Figure 1.33 droite)¹¹³. Dans cette étude, les auteurs montrent que l'acide est plus efficace que son analogue non fonctionnalisé. Le rendement de couplage de l'oxyde de propylène avec le CO₂ passe de 96 % pour le sel de phosphonium carboxylé à 85 % pour son homologue non fonctionnalisé.

L'activité du catalyseur bifonctionnel (96 %) est supérieure à celle du mélange phosphonium/acide propanoïque (90 %). La fonctionnalisation entraîne donc la formation d'une configuration spatiale favorable à la réaction.

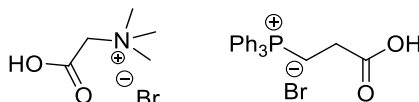


Figure 1.33 : Sel de bétaine et sel de phosphonium carboxylé

¹¹¹ Wu, S.; Wang, B.; Zhang, Y.; Elageed, E. H. M.; Wu, H.; Gao, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2016**, 418–419, 1–8.

¹¹² Zhou, Y.; Hu, S.; Ma, X.; Liang, S.; Jiang, T.; Han, B. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2008**, 284 (1), 52–57.

¹¹³ Wei-Li, D.; Bi, J.; Sheng-Lian, L.; Xu-Biao, L.; Xin-Man, T.; Chak-Tong, A. *Appl. Catal. A* **2014**, 470, 183–188.

Sun *et al.*¹¹⁴ reportent la fonctionnalisation de sels d'imidazole et de bi-pyridinium par des groupements acide carboxylique (Figure 1.34 gauche). Les sels d'imidazole possédant une double fonctionnalisation présentent une meilleure activité que leur homologue mono carboxylé. Les sels de bi-pyridinium (Figure 1.34 droite) présentent quant à eux une activité inférieure. La longueur du bras espaceur entre le sel et la fonction acide influe sur l'activité du système catalytique. Quel que soit le sel, une chaîne propyle conduira toujours à de meilleurs résultats.

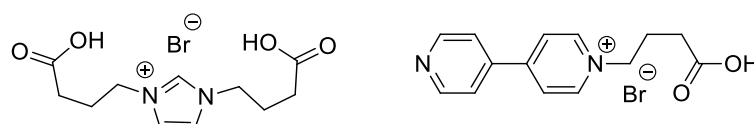


Figure 1.34 : Sels d'imidazolium et de bi-pyridine fonctionnalisés par des acides carboxyliques

I.B.6. Hétérogénéisation des catalyseurs.

Nous avons vu jusqu'à présent de nombreux systèmes catalytiques homogènes. Néanmoins, ils possèdent certaines limites. L'extraction de ces catalyseurs du milieu réactionnel est souvent difficile et nécessite l'utilisation de solvants ou de méthode de purification coûteuse en énergie. Nous allons voir dans cette partie les différents travaux visant à transformer des catalyseurs efficaces en catalyse homogène, en catalyseurs hétérogènes. Ces derniers présentent l'avantage d'être facilement récupérables. Il existe différentes possibilités pour rendre le système hétérogène. Le catalyseur peut être lié de manière covalente à un support solide organique (polymère) ou inorganique (silice, alumine). Dans d'autres cas, un co-catalyseur solide est ajouté.

I.B.6.a. Catalyse hétérogène

Pour être considéré comme hétérogène, le catalyseur doit être lié à un support solide. Parmi ces derniers, on trouve des matériaux structurés et des matériaux amorphes. Les premiers ont des caractéristiques telles que la surface spécifique, le volume poreux ou encore la longueur des canaux, déterminées lors de la synthèse du matériau.

Sakai *et al.*¹¹⁵ ont greffés des sels de phosphonium sur différents supports solides structurés. Parmi les supports utilisés, on retrouve deux silices avec des tailles de pores différentes (19 et 6 nm), une céramique (toyonite) et une alumine basique. Les supports inorganiques ont une influence sur la réactivité des systèmes catalytiques. A sel de phosphonium identique, les silices

¹¹⁴ Sun, J.; Han, L.; Cheng, W.; Wang, J.; Zhang, X.; Zhang, S. *ChemSusChem* **2011**, 4 (4), 502–507.

¹¹⁵ Sakai, T.; Tsutsumi, Y.; Ema, T. *Green Chem.* **2008**, 10 (3), 337.

qui sont les supports les plus acides au sens de Brønsted montrent une meilleure activité. La toyonite, moins acide présente une bonne activité, alors que l'activité catalytique de l'alumine basique est nettement inférieure. Quel que soit le support, les conversions sont toujours supérieures à celles obtenues avec le sel de phosphonium seul.

Catalyseur	Conversion (%)
Silica (Ø = 19 nm)	99
Silica (Ø = 6 nm)	99
Toyonite	90
Alumine basique	52
Sans support	1

Tableau 1.3 : Conversion de l'époxyhexane en carbonate correspondant catalysée par du bromure de tétraphénylphosphonium supporté sur différents matériaux (1 mol%, 10 bar de CO₂, 90 °C)

L'effet promoteur de la silice a également été mis en évidence par Takahashi *et al.*⁵³ Dans leur étude, ils montrent que cet effet est dépendant de la nature du contre ion. En catalyse homogène, nous avons vu que les chlorures de phosphonium étaient plus réactifs que leur analogues iodés. En présence de silice, la réactivité inverse est observée. Le rendement de la synthèse de carbonate de propylène est quantitatif pour l'iodure de phosphonium supporté sur silice alors qu'il est de 5 % pour le sel d'iodure de tétrabutylphosphonium à 100 °C et sous 100 bar de CO₂.

D'autres catalyseurs ont été greffés sur silice amorphe. Motokura *et al.*¹¹⁶ ont supporté une large gamme de liquides ioniques sur Aerosil 300.

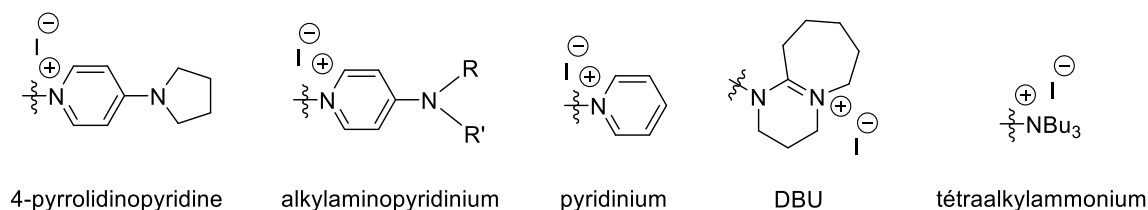


Figure 1.35 : Liquides ioniques greffés sur silice

Dans les conditions de l'étude (100 °C, 1 bar de CO₂), le 4-pyrrolidinopyridine présente la meilleure réactivité avec un contre ion iodure. L'activité de ce composé lié de manière covalente permet d'obtenir un rendement allant jusqu'à 89 % pour la conversion de l'oxyde de styrène en

¹¹⁶ Motokura, K.; Itagaki, S.; Iwasawa, Y.; Miyaji, A.; Baba, T. *Green Chem.* **2009**, *11* (11), 1876-1880.

carbonate correspondant. Le rendement passe à 83 % pour le même composé physisorbé. Enfin, il chute à 62 % sans silice.

Les oxydes inorganiques ne sont pas les seuls supports utilisés. Kleij et son équipe¹¹⁷ ont fonctionnalisé des billes de polystyrène avec différents systèmes. Nous avons vu précédemment que le pyrogallol était un co-catalyseur organique efficace pour la réaction de couplage CO₂/époxyde⁹⁸. Souhaitant rendre ce catalyseur plus facilement recyclable, les auteurs ont mis au point le système présenté en Figure 1.36. Ce dernier est le résultat de plusieurs tentatives non concluantes. Dans un premier temps, seul le pyrogallol a été immobilisé par les liens triazoles. Ce système utilisé avec de l'iodure de tétrabutylammonium perd en activité dès les premiers recyclages. Par la suite, les groupes triazoles ont été méthylés avec de l'iodométhane. Cette réaction permet d'ajouter le nucléophile sur le catalyseur hétérogène. Il en résulte une meilleure activité et une meilleure stabilité au cours des recyclages. Le système décrit en Figure 1.36 permet 5 cycles de conversion de l'époxyhexane en carbonate correspondant sans perte d'activité dans des conditions douces (45 °C, 1 bar de CO₂, 18 h, 4 mol%).

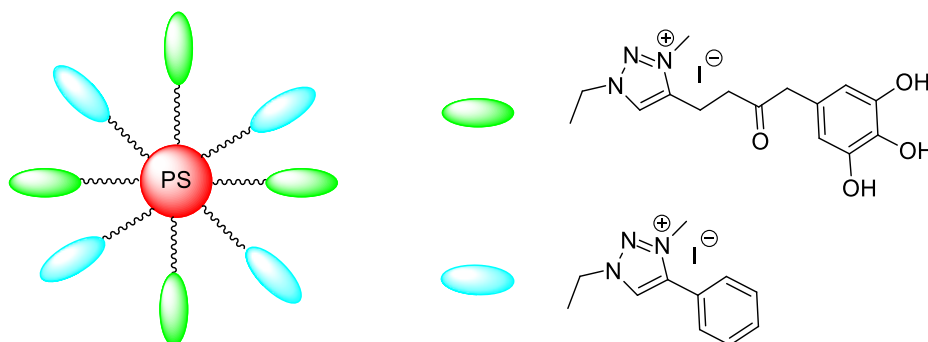


Figure 1.36 : Hétérogénéisation du système à base de pyrogallol

Des résorcinarènes fonctionnels ont également été supportés sur polystyrène¹¹⁸ (Figure 1.37). Le catalyseur utilisé à 0,89 mol%, peut être recyclé jusqu'à 12 fois dans les conditions de l'étude (80 °C, 5 bar). Au premier cycle, la réaction de couplage entre le CO₂ et l'époxyhexane est totale. Le rendement diminue au cours des cycles suivant pour atteindre un rendement de 85 % après 12 cycles.

¹¹⁷ Whiteoak, C. J.; Henseler, A. H.; Ayats, C.; Kleij, A. W.; Pericàs, M. A.. *Green Chem.* **2014**, *16* (3), 1552-1559.

¹¹⁸ Jose, T.; Cañellas, S.; Pericàs, M. A.; Kleij, A. W. *Green Chem.* **2017**, *19* (22), 5488-5493.

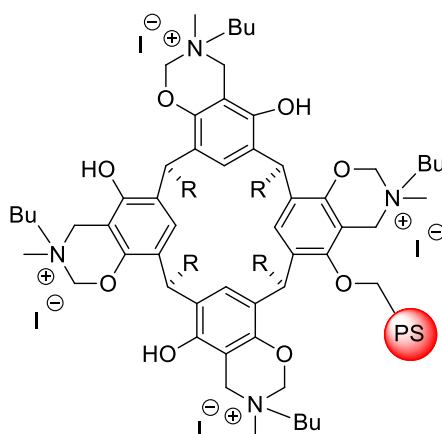


Figure 1.37 : Résorcinarène fonctionnalisé et supporté sur polystyrène

Une autre méthode pour supporter le catalyseur est de l'utiliser comme monomère dans un polymère. Les sels d'imidazolium peuvent être fonctionnalisés par des groupements vinyles et styrènes. Les molécules ainsi obtenues sont polymérisées par voie radicalaire. Ghazali *et al.*¹¹⁹ reportent la fonctionnalisation d'un chlorure d'imidazole et son utilisation comme catalyseur.

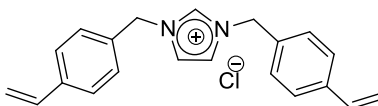


Figure 1.38 : Sel d'imidazole fonctionnalisé pour l'incorporation au sein d'un polymère

Le polymère ionique ainsi obtenu permet d'obtenir un rendement de 98 % pour le couplage de l'épichlorohydrine avec le dioxyde de carbone. L'activité du monomère est similaire. A 140 °C, sous 50 bar de CO₂, ce catalyseur permet de bonne conversion des époxydes possédant un groupement électroattracteur (-Oallyle, -Ophényle). Un allongement du temps de réaction (5 jours) est nécessaire pour obtenir 42 % de rendement pour la conversion de l'oxyde de cyclohexène en carbonate correspondant. Ce système peut être recyclé jusqu'à 10 fois sans perte d'activité.

I.B.6.b. Co-catalyse hétérogène

Des matériaux inorganiques peuvent être utilisés pour le couplage époxyde/CO₂. Sankar *et al.*¹²⁰ reportent l'utilisation de polyoxométallate à base de zinc (Na₁₂[WZn₃(H₂O)₂(ZnW₉O₃₄)₂].46H₂O). Leur utilisation couplée à la DMAP, montre une bonne activité catalytique avec des faibles charges en catalyseur (rapport molaire époxyde/catalyseur de

¹¹⁹ Ghazali-Esfahani, S.; Song, H.; Păunescu, E.; Bobbink, F. D.; Liu, H.; Fei, Z.; Laurency, G.; Bagherzadeh, M.; Yan, N.; Dyson, P. J. *Green Chem.* **2013**, 15 (6), 1584–1589.

¹²⁰ Sankar, M.; Tarte, N. H.; Manikandan, P.. *Appl. Catal. A* **2004**, 276 (1), 217–222.

10000). Les polyoxométallates sont des catalyseurs solides ce qui permet un recyclage facile jusqu'à 3 cycles. L'oxyde de magnésium en présence de DMF permet de convertir les époxydes en carbonates sous 20 bar de CO₂ à 130 °C¹²¹. D'autres catalyseurs solides permettent de catalyser le couplage entre le CO₂ et un époxyde. Les oxychlorides de lanthanide (MOCl avec M = Pr, Sm, Eu, Gd ou Dy) ont été utilisés par Yasuda *et al.*¹²². Dans leur étude, les auteurs observent des rendements moyens de l'ordre de 20 % à l'exception de l'oxychlorure de samarium (57 %). Ce dernier en présence de DMF permet de convertir l'oxyde de propylène avec un rendement quasi-quantitatif mais des conditions opératoires deviennent drastiques (140 bar, 200 °C).

Les réseaux organométalliques (MOF) sont décrits comme étant de bons catalyseurs pour la réaction de couplage époxyde/CO₂. Ces matériaux sont composés de métaux reliés entre eux par des molécules organiques. Différents métaux peuvent être utilisés (manganèse¹²³, zirconium¹²⁴). Les conditions de réactions peuvent être douces (25 °C, 1 bar de CO₂). Si ces matériaux sont stables même à des températures élevées, une contamination métallique des produits obtenus est toujours possible.

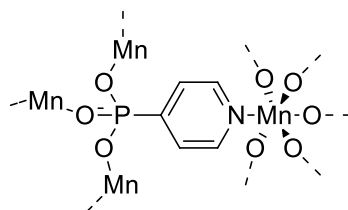


Figure 1.39 : Motif de MOF utilisé par Yang *et al.*¹²³

Pour éviter l'utilisation de métaux peu abondants et parfois toxiques, il est important de développer des organocatalyseurs performants. Certains groupes de recherche se sont tournés vers l'utilisation de polymères d'origine naturelle comme catalyseurs. Parmi ces biopolymères, on retrouve la cellulose¹²⁵ (Figure 1.40, gauche), la lignine¹²⁶ (Figure 1.40, droite) ou encore la laine¹²⁷ utilisé avec de l'iodure de potassium.

¹²¹ Yano, T.; Matsui, H.; Koike, T.; Ishiguro, H.; Fujihara, H.; Yoshihara, M.; Maeshima, T. *Chem. Commun.* **1997**, (12), 1129–1130.

¹²² Yasuda, H.; He, L.-N.; Sakakura, T. *J. Catal.* **2002**, 209 (2), 547–550.

¹²³ Yang, Y.; Gao, C.-Y.; Tian, H.-R.; Ai, J.; Min, X.; Sun, Z.-M. *Chem. Commun.* **2018**, 54 (14), 1758–1761.

¹²⁴ Zhu, J.; Usov, P. M.; Xu, W.; Celis-Salazar, P. J.; Lin, S.; Kessinger, M. C.; Landaverde-Alvarado, C.; Cai, M.; May, A. M.; Slobodnick, C.; Zhu, D.; Senanayake, S.; Morris, A. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140 (3), 993–1003.

¹²⁵ Liang, S.; Liu, H.; Jiang, T.; Song, J.; Yang, G.; Han, B. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (7), 2131–2133.

¹²⁶ Wu, Z.; Xie, H.; Yu, X.; Liu, E. *ChemCatChem* **2013**, 5 (6), 1328–1333.

¹²⁷ Chang, H.; Li, Q.; Cui, X.; Wang, H.; Bu, Z.; Qiao, C.; Lin, T. *Journal of CO₂ Utilization* **2018**, 24, 174–179.

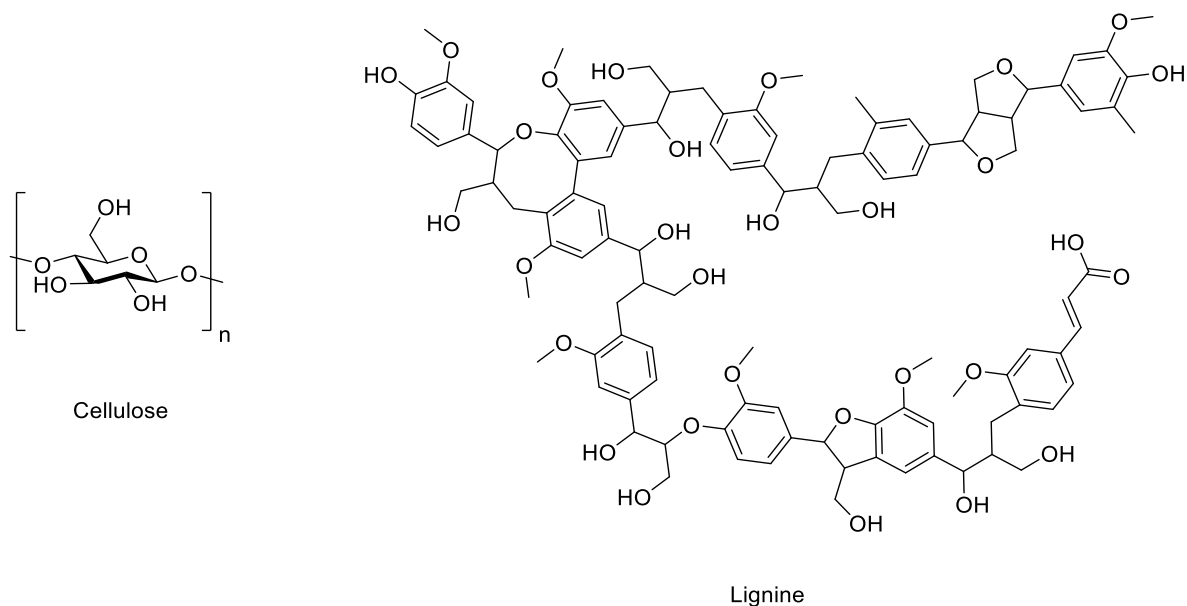


Figure 1.40 : Structure de la cellulose et de la lignine

Ces molécules présentent de nombreuses fonctions hydroxyles permettant une activation de l'époxyle. Roshan *et al.*¹²⁸ ont fonctionnalisé la cellulose avec un ammonium (Figure 1.41 gauche). Ce nouveau matériau permet de s'affranchir de l'ajout d'iodure de potassium, tout en améliorant l'activité catalytique. Le mélange cellulose/KI conduit sous 12 bar de CO₂ et à 140 °C à une conversion de l'oxyde de propylène de 56 %, alors que la cellulose fonctionnalisée conduit à 98% de conversion. La même stratégie a été adoptée par Besse *et al.*¹²⁹. Ici, ce n'est plus la cellulose mais le chitosan qui est fonctionnalisé. Le chitosan est une molécule de cellulose dont le groupement hydroxyle primaire a été remplacé par un groupement amine. Dans cette étude, deux fonctions ont été ajoutées : un ammonium et un acide carboxylique. (Figure 1.41 droite). Ce système permet d'obtenir de très bons rendements allant jusqu'à 89 % pour l'oxyde de propylène en 4 h dans des conditions relativement douces (80 °C, 7 bar).

¹²⁸ Roshan, K. R.; Jose, T.; Kathalikkattil, A. C.; Kim, D. W.; Kim, B.; Park, D. W. *Appl. Catal. A* **2013**, 467, 17–25.

¹²⁹ Besse V.; Illy N.; David G.; Caillol S.; Boutevin B. *ChemSusChem* **2016**, 9 (16), 2167–2173.

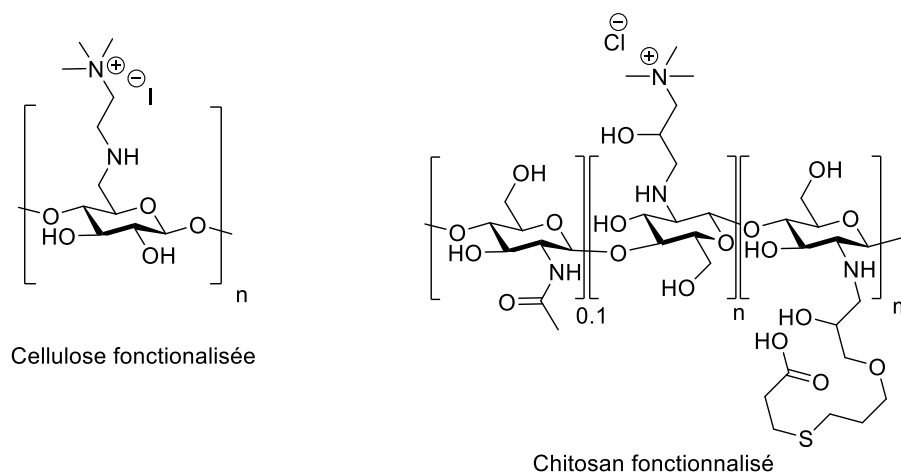


Figure 1.41 : Exemple de biopolymères fonctionnalisés utilisés en catalyse hétérogène

D'autres systèmes plus exotiques ont aussi été développés. On peut trouver des matériaux à base de carbone comme le fullénérol, ou de l'oxyde de graphène.

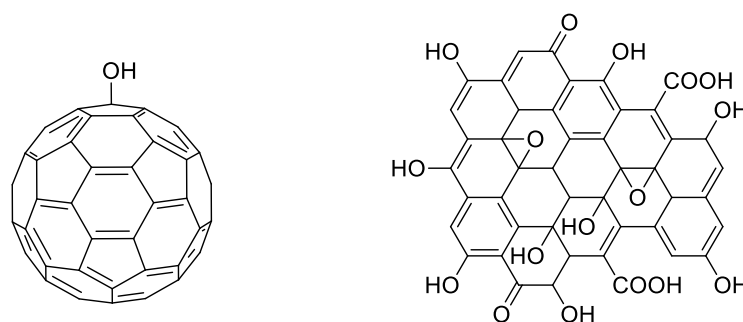


Figure 1.42 : Représentation de C60 fullénérol et d'oxyde de graphène

Les fullerènes peuvent être hydroxylés pour conduire aux fullérérols. Ces entités peuvent contenir jusqu'à 40 groupes OH par molécule. Avec une telle densité de groupes hydroxyles, ces molécules sont des catalyseurs de choix pour le couplage époxyde/CO₂. Sun *et al.*¹³⁰ les ont étudiés en présence d'iodure de potassium. Ce système catalytique constitué de 100 mg de fullénérol et de KI (1 mmol) permet d'obtenir des TON allant jusqu'à 1576 pour la conversion de l'épichlorohydrine en carbonate sous 20 bar de CO₂ et 120 °C. L'oxyde de graphène est un matériau dont la surface possède de nombreuses fonctions (hydroxyde, époxyde, carbonyle ou carboxylique). Lan *et al.*¹³¹ ont étudié son activité en présence de bromure de

¹³⁰ Sun, Y.-B.; Cao, C.-Y.; Yang, S.-L.; Huang, P.-P.; Wang, C.-R.; Song, W.-G. *Chem. Commun.* **2014**, (50), 10307–10310.

¹³¹ Lan, D.-H.; Yang, F.-M.; Luo, S.-L.; Au, C.-T.; Yin, S.-F. *Carbon* **2014**, 73, 351–360.

tétrabutylammonium. De bons rendements sont obtenus en 48 h à température ambiante et sous 22,5 bar de CO₂.

I.C. Conclusion

Le dérèglement climatique lié en grande partie aux émissions de gaz à effet de serre dont le CO₂ fait partie, est en train de bouleverser notre planète. La concentration de CO₂ a atteint le seuil des 400 ppm. Jamais auparavant, la concentration atmosphérique de ce gaz n'avait atteint une telle valeur. Une réduction drastique des émissions est nécessaire pour enrayer le problème. La capture et le stockage du CO₂ est un procédé déjà fonctionnel mais il présente des inconvénients. C'est pourquoi, il est intéressant de valoriser le dioxyde de carbone en produit d'intérêt pour la chimie fine, notamment en carbonate organique cyclique.

De nombreux catalyseurs ont été décrits pour valoriser le CO₂ en le couplant à un époxyde afin de former des carbonates cycliques. Les halogénures d'ammonium et de phosphonium se révèlent très étudiés et utilisable à l'échelle industrielle. Néanmoins, utilisés seuls, ils ne sont pas très efficaces. Des co-catalyseurs à base d'acides de Lewis ont été développés afin d'améliorer la réactivité des systèmes catalytiques.

La majorité des systèmes catalytiques utilisés sont des catalyseurs homogènes. Afin de limiter les déchets produits et de recycler les catalyseurs, des alternatives hétérogènes ont été développées.

II. La chimie des azaphosphatranes et des bases de Verkade

II.A. Présentation

II.A.1. Découverte

Le premier azaphosphatrane a été synthétisé par l'équipe de Verkade en 1989. Cette synthèse résulte de plusieurs années de travail sur les atranes. Ces derniers sont des structures cycliques possédant deux atomes en tête de pont (Figure 1.43). L'un est un azote, l'autre un hétéroatome (atome X). L'interaction entre ces deux atomes définit la structure. S'il existe une liaison entre les deux atomes on parle d'atrane. Au contraire, en l'absence de liaison, on parle de pro-atrane. Dans le cas intermédiaire, on parle de quasi-atrane.

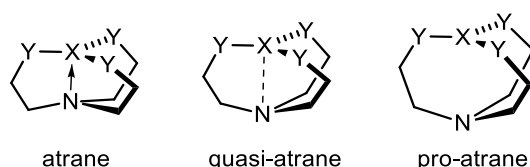


Figure 1.43 : Différentes configurations de la structure atrane

D'après la nomenclature proposée par Voronkov¹³², la molécule porte le nom de silatrane si $Y = O$ et $X = Si$. Par extension, les molécules avec $Y = NR$ sont appelées azatranes. Avant de synthétiser le premier azaphosphatrane, l'équipe de Verkade a essayé sans succès de synthétiser un prophosphatrane selon le schéma réactionnel présenté en Figure 1.44. L'ajout des sels de Meerwein devait alkyler l'atome d'azote. Au lieu de cela, les sels de Meerwein O-alkyilent le ligand en excès¹³³, libèrent un proton qui conduit à la formation du phosphatrane.

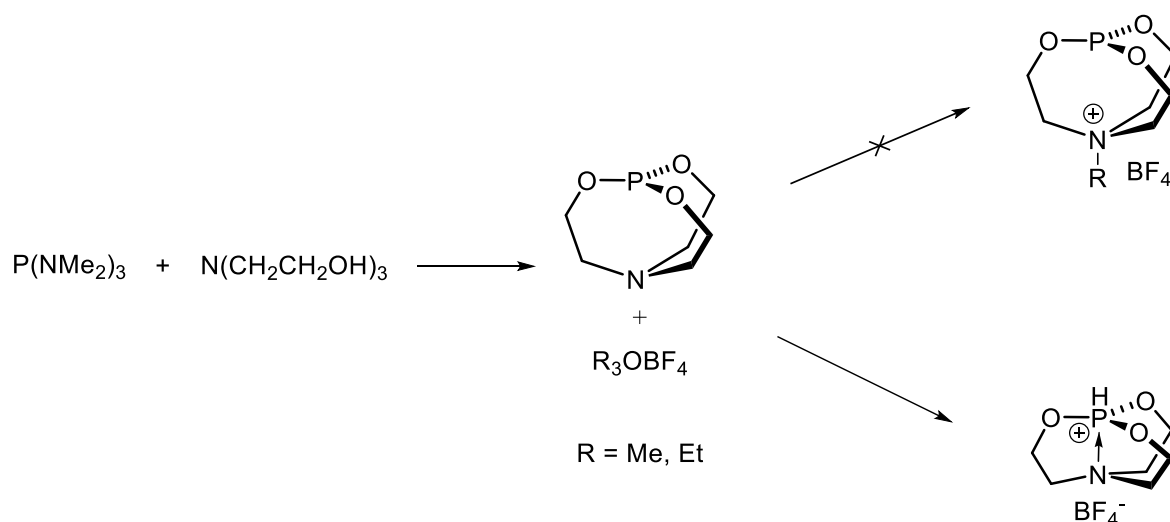


Figure 1.44 : Tentative de synthèse de prophosphatrane

Les données RMN montrent une constante de couplage $^1J_{PH}$ caractéristique d'un proton porté par un phosphore acide. Les données cristallographiques, quant à elles, montrent une distance P-N de l'ordre de 1.98 Å et confirment l'organisation bipyramide trigonale autour de l'atome de phosphore.

Après de multiples essais de synthèse du proatrane, l'équipe de Verkade s'est tournée vers la synthèse d'azaphosphatrane. Pour ce faire, le ligand a été mis à réagir avec du bis(diméthylamino)-chlorophosphine et de la triéthylamine. La base devait servir à empêcher la formation d'acide chlorhydrique et ainsi conduire à l'obtention du proazaphosphatrane.

¹³² Voronkov, M. G. *Pure Appl. Chem., PAC* **1966**, 13 (1), 35–60.

¹³³ Clardy, J. C.; Milbrath, D. S.; Springer, J. P.; Verkade, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98 (2), 623–662.

Néanmoins, dans ces conditions, seul l'azaphosphatrane est obtenu, démontrant par la même occasion que le proazaphosphatrane est une base forte.

II.A.2. Physico-chimie des azaphosphatranes et de leurs bases conjuguées

Plusieurs tentatives de déprotonation de ce composé ont été effectuées, en utilisant par exemple, DBU dans le DMSO, *n*-BuLi dans le THF, CaH₂ dans le DCM ou encore KOH dans le toluène à reflux. Le seul essai concluant a été de chauffer lentement l'azaphosphatrane dans de l'hydroxyde de sodium. A 200°C, la base se sublime et peut être ainsi récupérée. Plus tard, une méthode plus simple a été mise en place, le proazaphosphatrane est obtenu en déprotonant l'azaphosphatrane avec du *tert*-butanolate de potassium dans l'acétonitrile à température ambiante¹³⁴. Une fois isolé, il a été possible de déterminer le pKa du couple associé à ce composé. Plus tard, l'équipe de Verkade mesure précisément le pKa des proazaphosphatranes grâce à des superbases : les phosphazènes. En effet, toutes les autres bases employées étaient totalement déprotonées par les bases de Verkade. Le pKa de ces molécules, mesuré dans l'acétonitrile, avoisine 30 et varie en fonction des substituants présents sur les atomes d'azote (Figure 1.45)¹³⁵.

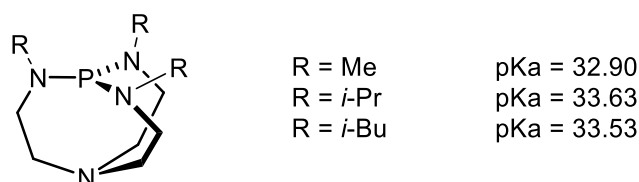


Figure 1.45 : pKa de différents azaphosphatranes

Ces valeurs de pKa font des proazaphosphatranes des superbases non ioniques intermédiaires. Elles sont plus basiques que les superbases azotées telles que les aminopyridines, les éponges à protons (1,8-bis(diméthylamino)naphtalène), les guanidines (TMG, TBD) ou encore les amidines (DBN). Néanmoins, elles sont moins basiques que certains phosphazènes (Figure 1.46).

¹³⁴ Schmidt, H.; Lensink, C.; Xi, S. K.; Verkade, J. G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 578 (1), 75–80.

¹³⁵ Kisanga, P. B.; Verkade, J. G.; Schwesinger, R. *J. Org. Chem.* **2000**, 65 (17), 5431–5432.

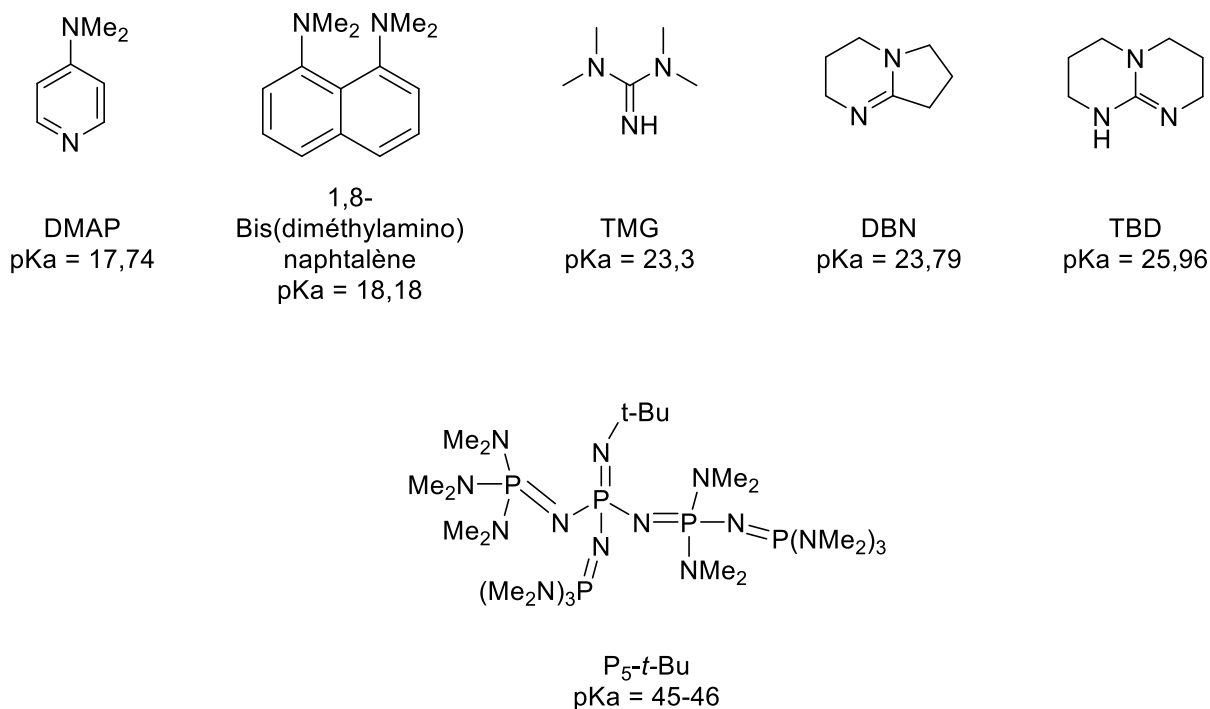


Figure 1.46 : Structure et pKa de quelques superbases

Le phosphore des proazaphosphatranes peut être oxydé par plusieurs éléments (oxygène, soufre, sélénium). Ses propriétés de base de Lewis, lui permettent de réagir avec différents groupements (chloroplatine, disulfure de carbone)¹³⁴. Ces proazaphosphatranes fonctionnalisés ont été utilisés en catalyse ou pour étudier la structure de l'atrane.

II.B. Utilisation en catalyse

Au vu de leurs propriétés décrites précédemment, on les retrouve dans de nombreuses réactions catalysées. Les proazaphosphatranes peuvent être utilisés par exemple pour la silylation des alcools¹³⁶ ou encore des transestérifications¹³⁷ lorsqu'ils sont utilisés comme catalyseurs nucléophiles. Ils peuvent en tant que catalyseurs basiques, catalyser la synthèse de nitrile α,β -insaturés¹³⁸ ou encore l'étape de désydrohalogénéation de la synthèse de la vitamine A¹³⁹. Les proazaphosphatranes ont également trouvé des applications en chimie organométallique. Urgaonkar *et al.*¹⁴⁰ reportent, par exemple, l'utilisation de base de Verkade pour réaliser la réaction de couplage de Suzuki pallado-catalysée.

¹³⁶ D'Sa, B. A.; Verkade, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (50), 12832–12833.

¹³⁷ Ilankumaran, P.; Verkade, J. G. *J. Org. Chem.* **1999**, *64* (9), 3086–3089.

¹³⁸ D'Sa, B. A.; Kisanga, P.; Verkade, J. G. *J. Org. Chem.* **1998**, *63* (12), 3961–3967.

¹³⁹ Wróblewski, A. E.; Verkade, J. G. *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (2), 420–425.

¹⁴⁰ Urgaonkar, S.; Nagarajan, M.; Verkade, J. G. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43* (49), 8921–8924.

Les proazaphosphatranes sont donc largement décrits pour leurs utilisations en catalyse organique et métallique. Si les azaphosphatranes sont moins décrits, ils sont aussi capables de catalyser certaines réactions. Au milieu des années 2000, Verkade et son équipe reportent l'utilisation de nitrites d'azaphosphatrane (Figure 1.47) pour catalyser les versions aza- et thio- de la réaction de Michael.

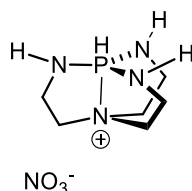


Figure 1.47 : Azaphosphatrane utilisé pour les additions de Michael et la réaction de Strecker.

L'utilisation d'un tel catalyseur est inspirée de l'activité du nitrate de bismuth où l'ion nitrate joue le rôle de "navette à protons"¹⁴¹ entre l'atome d'azote et celui d'oxygène (Figure 1.48). De son côté, l'azaphosphatrane catalyse la formation de l'imine. La vitesse de réaction est 14 fois plus importante avec le catalyseur. L'accélération de la formation de l'imine permet aux azaphosphatranes de catalyser la réaction de Strecker¹⁴².

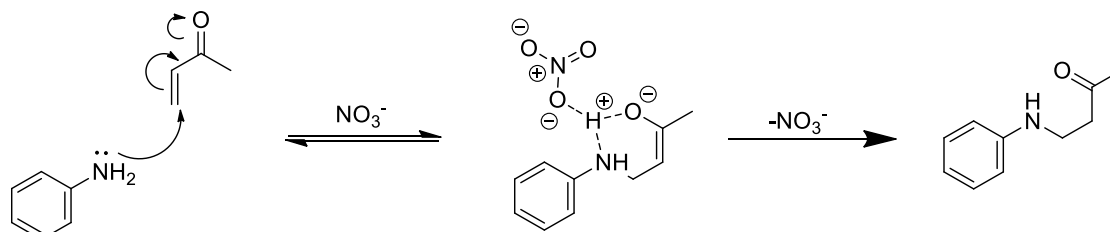


Figure 1.48 : Mécanisme de la réaction de Michael et illustration de la "navette à proton"

Récemment, des azaphosphatranes ont été utilisés comme catalyseurs de transfert de phase pour des réactions de benzylation de l'indanone, de cyclopropanation du styrène, d'alkylation des bases de Schiff ou encore d'oxydation des chalcones. Pour ces réactions, les rendements sont moins bons que ceux décrits dans la littérature avec du bromure de tétrabutylammonium¹⁴³. Néanmoins, cette étude montre la possibilité d'utiliser ce type de phosphonium dans les réactions par transfert de phase.

Les azaphosphatranes sont des acides faibles. Néanmoins, cette acidité peut être utile pour activer certains composés comme les lactides. En présence d'un initiateur et d'un récepteur de

¹⁴¹ Srivastava, N.; Banik, B. K. *J. Org. Chem.* **2003**, *68* (6), 2109–2114.

¹⁴² Fetterly, B. M.; Jana, N. K.; Verkade, J. G. *Tetrahedron* **2006**, *62* (2), 440–456.

¹⁴³ Dimitrov-Raytchev, P.; Dutasta, J.-P.; Martinez, A. *ChemCatChem* **2012**, *4* (12), 2045–2049.

liaison hydrogène, les azaphosphatranes conduisent à l'ouverture et à la polymérisation du lactide (Figure 1.49)¹⁴⁴.

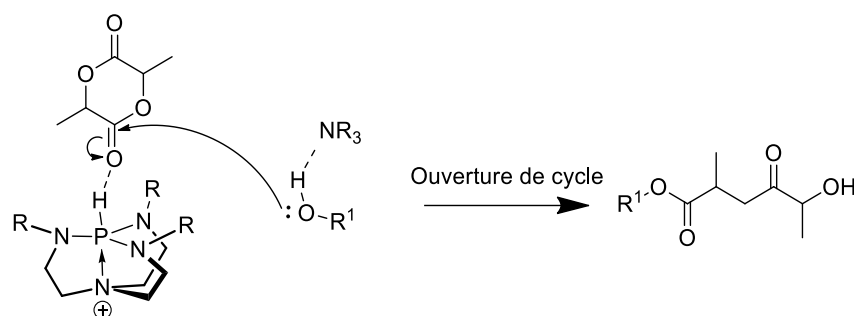


Figure 1.49 : Activation d'un lactide par liaison hydrogène en présence d'un azaphosphatran et d'une amine tertiaire.

Les travaux antérieurs de l'équipe ont montré que les azaphosphatranes étaient aussi de bons catalyseurs pour la réaction de couplage entre le CO₂ et un époxyde. L'étude a été faite en utilisant l'époxyde comme solvant. L'activité de l'azaphosphatran est modulée par les substituants portés par les atomes d'azotes équatoriaux¹⁴⁵.

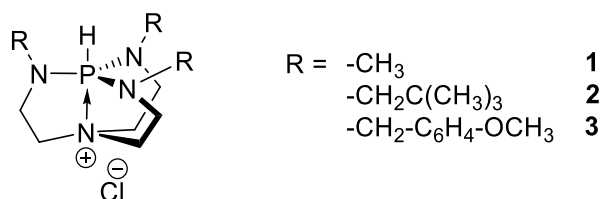


Figure 1.50 : Azaphosphatran utilisé pour catalyser la réaction de couplage époxyde/CO₂

Les azaphosphatranes ont été étudiés pour catalyser la réaction de couplage entre l'oxyde de styrène et le dioxyde de carbone. Dans cette étude, le catalyseur est utilisé à 1 mol% à 100 °C et sous une atmosphère de CO₂.

Après 7 h, le catalyseur **1** portant des groupes méthyles sur les atomes d'azote équatoriaux conduit à un rendement de 10 %. Ces homologues portant des groupements néopentyle **2** ou *para*-méthoxybenzyle **3** permettent d'obtenir des rendements de l'ordre de 50 %. Une étude de stabilité sur une longue durée a été menée. Après 100 h de réaction, le catalyseur **2** conduit à des TON de l'ordre de 550. Une étude mécanistique a été réalisée dans les mêmes conditions. Les ordres

¹⁴⁴ Zhang, D.; Jardel, D.; Peruch, F.; Calin, N.; Dufaud, V.; Dutasta, J.-P.; Martinez, A.; Bibal, B. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 2016 (8), 1619–1624.

¹⁴⁵ Chatelet, B.; Joucla, L.; Dutasta, J.-P.; Martinez, A.; Szeto, K. C.; Dufaud, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (14), 5348–5351.

partiels en catalyseur, époxyde et en CO_2 sont tous égaux à 1. Le mécanisme suivant en est déduit. (Figure 1.51).

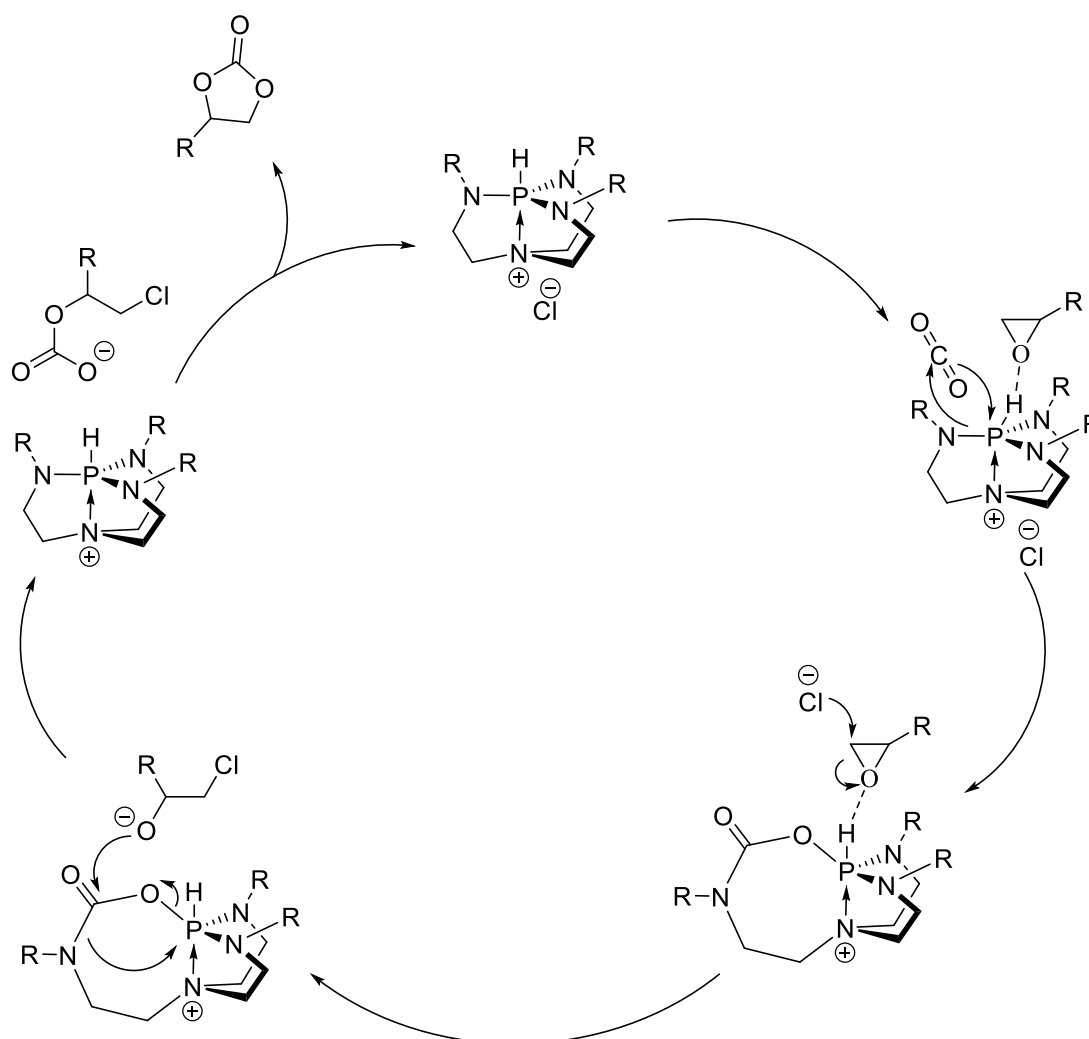


Figure 1.51 : Mécanisme proposé pour le couplage époxyde/ CO_2 catalysé par les azaphosphatranes en l'absence de solvant

Les azaphosphatranes présentent la particularité d'activer à la fois l'époxyde par liaison hydrogène, mais aussi le CO_2 qui vient s'insérer dans la liaison P-N. Cette insertion est une explication possible à la désactivation du catalyseur par ouverture de la structure atrane. Cet argument est renforcé par l'étude d'azaphosphatranes portant des groupes accepteurs de liaisons hydrogènes sur les cycles aromatiques latéraux (Figure 1.52). L'ajout de tels groupes permet de rendre l'édifice plus rigide et donc plus stable au cours du temps. Des calculs DFT, ont montré l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires entre le proton de l'azaphosphatranes et l'atome de fluor (Figure 1.52 4) ou l'atome d'oxygène du groupement méthoxy en position ortho (Figure

1.52 5). Le composé **3** permet d'obtenir des TON allant jusqu'à 200 en 96 h. Les catalyseurs **4** et **5** présentent une meilleure activité avec des TON respectifs de 550 et 800¹⁴⁶.

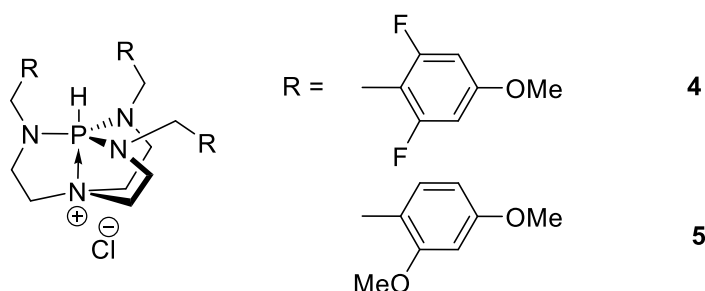


Figure 1.52 : Azaphosphatane possédant des groupements accepteurs de liaison hydrogène

Les azaphosphatanes sont des catalyseurs faiblement acides pouvant être utilisés pour diverses réactions vues précédemment. L'activité de ce sel peut être modifiée par la nature des substituants portés par les atomes d'azote. Dans la suite, nous allons voir comment l'intégration des azaphosphatanes au sein de structures plus complexes peut modifier leur réactivité.

II.C. Utilisation en chimie supramoléculaire

La chimie supramoléculaire a été décrite par Jean-Marie Lehn, prix Nobel en 1987, comme "la chimie au-delà de la molécule". Les travaux dans ce domaine ont conduit à l'apparition d'une multitude d'objets divers et variés.

II.B.1. Utilisation des azaphosphatanes au sein de macromolécules

Les travaux antérieurs de l'équipe portent sur la synthèse de molécules cages de type hémicryptophane (Figure 1.53). Ces structures sont constituées de trois parties. La partie supérieure, dérivée du cyclotrivératrylène (CTV), est une unité chirale riche en électrons. Ensuite, on retrouve les liens dont la nature peut être changée suivant la fonction de la cage. La cage se termine par une unité Tren capable de complexer des métaux ou capable de former les atranes comme vu précédemment.

¹⁴⁶ Chatelet, B.; Jeanneau, E.; Dutasta, J.-P.; Robert, V.; Martinez, A.; Dufaud, V. *Catal. Commun.* **2014**, *52*, 26–30.

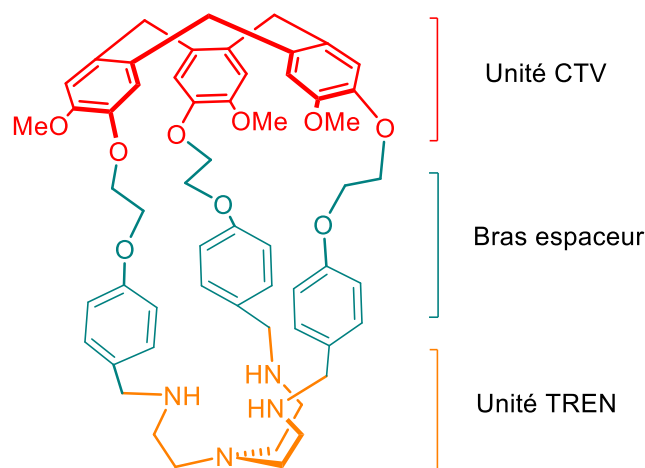


Figure 1.53 : Structure d'un hémicryptophane

Une fois le ligand obtenu, le phosphore a pu être inséré grâce au mélange d'un équivalent de PCl_3 et de deux équivalents de $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ conduisant à la formation *in situ* du $\text{CIP}(\text{NMe}_2)_2$. Après 2 jours à 40 °C, l'azaphosphatane encapsulé est obtenu avec un rendement de 35 %. Les signaux RMN du phosphore engagé sont plus blindés ($\sim -30\text{ppm}$) que ceux de leurs analogues non engagés ($\sim -10\text{ppm}$). La déprotonation de ces nouveaux azaphosphatanes a été réalisée suivant le protocole présenté auparavant. Les proazaphosphatanes ainsi formés ont permis l'étude de leur basicité. Les phosphores engagés sont plus basiques que leurs homologues non encapsulés mais la vitesse de protonation est environ mille fois plus faible. La présence de la cavité, en ajoutant une contrainte stérique ralentit considérablement la vitesse de transfert du proton¹⁴⁷.

Les azaphosphatanes engagés au sein d'une structure hémicryptophane ont été testés pour la réaction de couplage CO_2 /époxyde. Les catalyseurs engagés sont en moyenne deux fois plus productifs que les azaphosphatanes modèles¹⁴⁸. Cette augmentation de productivité s'explique par une augmentation de la stabilité du catalyseur. Le confinement favorise la reformation de la liaison P-N dans laquelle s'insère le CO_2 en maintenant la structure azatrane.

¹⁴⁷ Raytchev, P. D.; Martinez, A.; Gornitzka, H.; Dutasta, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (7), 2157–2159.

¹⁴⁸ Chatelet, B.; Joucla, L.; Dutasta, J.-P.; Martinez, A.; Dufaud, V. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (28), 8571–8574.

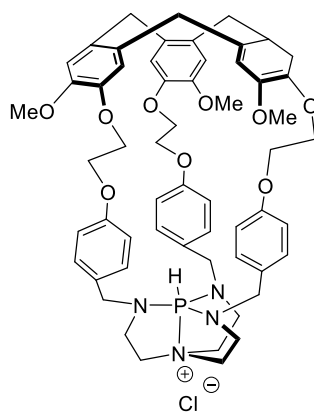


Figure 1.54 : Structure d'un azaphosphatane encagé au sein d'un hémicryptophane.

L'encapsulation des azaphosphatanes au sein de macromolécules a conduit à des entités nouvelles aux propriétés intéressantes d'un point de vue physico-chimique et catalytique. Nous allons voir maintenant l'intégration des azaphosphatanes au sein de structures, non plus liées de manière covalente mais auto-assemblées

II.B.2. Utilisation des azaphosphatanes au sein d'auto-assemblage

Les auto-assemblages sont des outils remarquables pour l'obtention de différents types d'architectures. Certaines de ces structures, comme les polyèdres organométalliques, peuvent avoir de nombreuses applications touchant la catalyse, la séparation de gaz ou encore la reconnaissance moléculaire. L'intérêt des azaphosphatanes, dans ce type de structure, est la présence de liaison hydrogène pointant vers l'intérieur de l'édifice, améliorant ainsi les interactions entre hôte et invité.

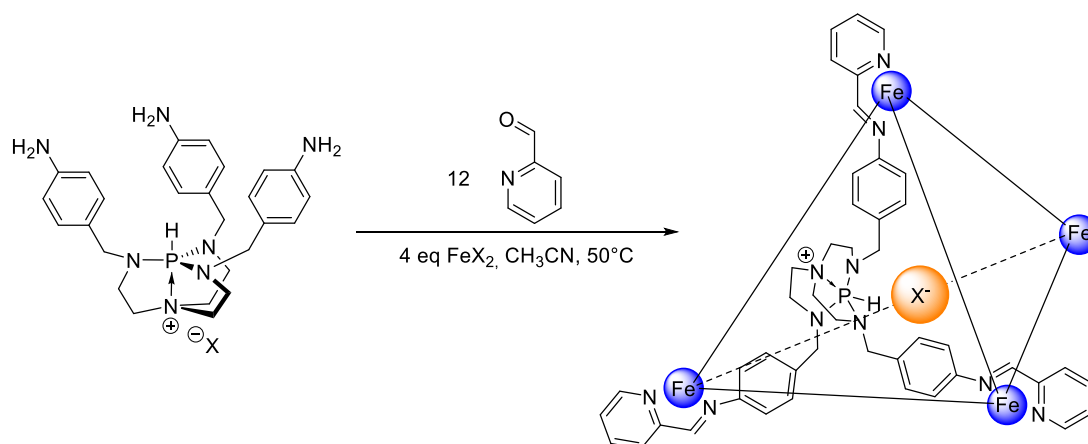


Figure 1.55 : Incorporation d'azaphosphatanes au sein de polyèdres auto-assemblés

Ces structures peuvent adoptées deux conformations différentes, l'une appartenant au groupe de symétrie T (toutes les liaisons PH pointent vers l'intérieur), l'autre au groupe C₃ (une liaison PH ne pointe pas vers l'intérieur). La répartition entre les deux conformations est dépendante de l'anion encapsulé. Par exemple, avec un anion nitrate, la conformation de symétrie C₃ est majoritaire à 95%. Au contraire, avec un anion perchlorate, seule la conformation tétragonale est présente. Le passage d'une conformation à l'autre se fait lentement induisant ainsi une mémoire de forme¹⁴⁹. Ces édifices trouvent une utilité dans la reconnaissance d'anion d'intérêt tel que TcO₄⁻, un ion radioactif que l'on retrouve dans les déchets nucléaires.¹⁵⁰

III. Objectifs

L'intérêt de la synthèse de carbonates cycliques organiques est double. Tout d'abord, c'est une réaction permettant de valoriser chimiquement le CO₂. D'autre part, ce sont des composés dont la production est amenée à se développer aux cours des prochaines années comme mentionné précédemment (I.B.1). Même s'il existe de nombreux catalyseurs de couplage époxyde/CO₂ dans la littérature, la nécessité de trouver des composés opérant dans des conditions les plus douces possibles est toujours d'actualité. Les études précédentes ont montré que les azaphosphatranes peuvent opérer à pression atmosphérique de CO₂.

Les objectifs de cette thèse sont multiples :

- Tout d'abord, la synergie entre les azaphosphatranes et différentes silices de type SBA-15 sera étudiée. Les effets de contre-ions et de solvant nous mèneront à réaliser une étude mécanistique de la réaction de couplage entre l'oxyde de styrène et le CO₂ en présence de butanone. Nous verrons les conséquences de l'introduction de silice dans le milieu réactionnel sur divers paramètres de réaction. Puis l'effet du double confinement des azaphosphatranes au sein de macromolécules de type hémicryptophane et d'une silice mésoporeuse sera abordé.
- Par la suite, des azaphosphatranes seront fonctionnalisés soit par alkylation de l'atome de phosphore soit par l'ajout de groupements activateurs des époxydes ou

¹⁴⁹ Zhang, D.; Ronson, T. K.; Mosquera, J.; Martinez, A.; Guy, L.; Nitschke, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (19), 6574-6577

¹⁵⁰ Zhang, D.; Ronson, T. K.; Mosquera, J.; Martinez, A.; Nitschke, J. R. *Angew. Chem.* **2018**, *130* (14), 3779-3783.

du dioxyde de carbone. Ces nouveaux composés seront testés pour catalyser la réaction de couplage époxyde/ CO_2 .

- Enfin, les essais de dédoublement cinétique des époxydes seront abordés. Des azaphosphatranes chiraux seront synthétisés. La chiralité sera introduite par le biais de centres asymétriques sur les bras de l'azaphosphatrane ou par le confinement au sein d'un hémicryptophane chiral. Des sources de chiralité externes au catalyseur seront également testées. Des silices chirales synthétisées soit par impression de proline soit par greffage d'organosilanes chiraux possédant des groupements donneurs de liaisons hydrogène seront étudiées.

Chapitre 2

Vers une amélioration du système grâce à des silices mésoporeuses

Table des matières

I. Introduction	81
II. Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses	82
II.A. <i>Introduction</i>	82
II.B. <i>Synthèse des silices mésoporeuses</i>	83
II.C. <i>Caractérisation des silices mésoporeuses</i>	84
III. Etude des azaphosphatranes modèles	89
III.A. <i>Echange des contres ions</i>	89
III.B. <i>Application en catalyse</i>	90
III.B.1. Catalyse à pression atmosphérique	90
III.B.2. Catalyse sous pression de CO ₂	98
IV. Etude de l'interaction entre l'azaphosphatranes/support silicique	99
IV.A. <i>Influence de la silice</i>	99
IV.B. <i>Influence de la masse de silice ajoutée</i>	103
IV.C. <i>Influence de la température</i>	104
IV.D. <i>Profil cinétique</i>	107
IV.E. <i>Applicabilité à différents époxydes</i>	109
IV.F. <i>Réutilisation des systèmes catalytiques</i>	111
IV.G. <i>Explication et identification du produit secondaire</i>	114
IV.H. <i>Conclusion</i>	116
V. Etude des azaphosphatranes encapsulés au sein d'hémicryptophane	116
V.A. <i>Synthèse des azaphosphatranes encapsulés</i>	116
V.B. <i>Application en catalyse</i>	118
VI. Conclusion	119
Annexe 1 : Généralités	121
Annexe 2 : Synthèse des silices	122
Annexe 3 : Description des appareils et analyse des silices	124
A3.1 <i>Analyses de diffraction des rayons X (DRX)</i>	124
A3.2 <i>Analyses de porosimétrie par la méthode BET</i>	125
A3.3 <i>Analyses de la silice Ti@SBA-15</i>	127
A3.4 <i>Analyse par thermogravimétrie</i>	128
Annexe 4 : Echange des contres ions	131
Annexe 5 : Procédures catalytiques	133

Annexe 6 : Analyse des catalyses	134
Annexe 7 : Résultats numériques des études catalytiques.....	136
Annexe 8 : Présentation et application de la loi d'Eyring	139
Annexe 9 : Spectre de masse	141

Liste des figures

Figure 2.1 : Azaphosphatane greffé sur silice et son modèle moléculaire.....	82
Figure 2.2 : Comparaison des diffractogrammes des silices SBA-15 et SBA-15 ULP	85
Figure 2.3 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour les silices SBA-15, Ti@SBA-15, et SBA-15 ULP	86
Figure 2.4 : Courbes de distribution des tailles de pores des silices SBA-15, Ti@SBA-15 et SBA-15 ULP.....	87
Figure 2.5 : Isotherme d'adsorption et de désorption de l'azote de la silice dégussa	88
Figure 2.6 Déplacements chimiques en RMN ³¹ P des différents azaphosphatanes en fonction du contre ion	90
Figure 2.8 : Etude de l'influence du contre-ion en l'absence de solvant.....	91
Figure 2.9 : Etude de l'influence du contre-ionen présence de butanone	92
Figure 2.10 : Tracés représentant $\ln(n SO) = f(t)$ pour différentes charges catalytiques	93
Figure 2.11 : Double tracé logarithmique permettant de déterminer l'ordre par rapport au catalyseur	94
Figure 2.12 : Evolution du logarithme népérien de la concentration en époxyde en fonction du temps pour différentes concentrations en oxyde de styrène	95
Figure 2.13 : Mécanisme proposé pour la formation de carbonates cycliques en présence de butanone	97
Figure 2.14 : Etude de l'influence du contre-ion en présence de solvant	98
Figure 2.15 : Influence du support silicique à masse constante	100
Figure 2.16 : Influence du support silicique à surface constante.....	100
Figure 2.17 : Etude de l'influence du contre ion en présence de silice SBA-15 ULP.	101
Figure 2.18 : Influence de la silice sur l'activité de l'azaphosphatane en fonction du contre ion.	102
Figure 2.19 : Influence de la silice sur l'activité du sel d'ammonium en fonction du contre ion.	102
Figure 2.20 : Influence de la masse de silice sur le rendement et la sélectivité de l'AzapBr	103
Figure 2.21 : Influence de la masse de silice sur rendement de l'iodure de tétrabutylammonium.....	104
Figure 2.22 : Influence de la température avec et sans silice sur les azaphosphatanes	105
Figure 2.23 : Influence de la température avec et sans silice sur le rendement de NBu ₄ I.....	105
Figure 2.24 : Profil cinétique de l'AzapBr en présence ou non de silice.....	107
Figure 2.25 : Profil cinétique de NBu ₄ I en présence ou non de silice.....	108
Figure 2.26 : Principe de recyclage du système catalytique.	111
Figure 2.27 : Rendement et sélectivité du système {AzapBr + SBA-15 ULP} au cours de trois cycles consécutifs	112
Figure 2.28 : Rendement et sélectivité du système {NBu ₄ I+SBA-15 ULP} au cours de trois cycles consécutifs	113
Figure 2.29 : Comparaison des spectres RMN ¹ H d'un brut réactionnel (haut) et du styrène glycol synthétisé (bas).....	115
Figure 2.30 : Mécanisme proposé pour l'obtention des produits secondaires du couplage époxyde/CO ₂	116

Figure 2.31 : Voie de synthèse d'un azaphosphatrane encapsulé	117
Figure 2.32 : Déplacements chimiques en RMN ³¹ P des différents azaphosphatranes engagés en fonction du contre ion.....	118
Figure 2.33 : Diffraction des rayons X sur deux plans réticulaires	124
Figure 2.34 : Schématisation de l'arrangement des pores	125
Figure 2.35 : Isothermes d'adsorption–désorption de l'azote de la silice SBA-15 ULP native	126
Figure 2.36 : Diffractogramme de la silice Ti@SBA-15	127
Figure 2.37 : DR-UV-Vis de la silice Ti@SBA-15	128
Figure 2.38 : Thermogramme de NBu ₄ I@SBA-15 ULP	129
Figure 2.39 : Thermogramme de AZAPBr@SBA-15 ULP	130
Figure 2.40 : Spectre 1H RMN d'un brut réactionnel.....	134
Figure 2.41 : Droite d'étalonnage du carbonate de styrène	135
Figure 2.42 : Exemple de chromatogramme	135
Figure 2.43 : Energie de Gibbs d'activation de la synthèse de carbonate cyclique catalysée par AZAPBr	139
Figure 2.44 : Energie de Gibbs d'activation de la synthèse de carbonate cyclique catalysée par NBu ₄ I.....	140
Figure 2.45 : spectre de masse d'une réaction montrant la formation de sous-produits.	141
Figure 2.46 : Attribution des principaux pics du spectre de masse	141

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Propriétés physiques et texturales des silices natives	88
Tableau 2.2 : Rendement et vitesse initiale en fonction du taux de CO ₂ du flux gazeux balayant la réaction. Conditions : AZAPCl 1 mol%, 5mmol oxyde de styrène, 1 mL, butanone, 100 °C	96
Tableau 2.3 : Rapport des différents pourcentages en CO ₂ et valeurs de b associées	96
Tableau 2.4 : Paramètres d'activation déterminés pour les azaphosphatranes.	106
Tableau 2.5 : Paramètres d'activation déterminés pour les ammoniums.	106
Tableau 2.6 : Effet de l'imprégnation préalable du catalyseur sur la silice avant l'utilisation pour la synthèse de carbonate cyclique	109
Tableau 2.7 : Rendements obtenus pour différents époxydes.	110
Tableau 2.8 : Conditions des expériences de contrôle	114
Tableau 2.9 : Effet du contre-ion sur la réactivité des azaphosphatranes encagés.....	119
Tableau 2.10 : Quantité de catalyseur par gramme de silice des systèmes préphysisorbés	130
Tableau 2.11 : Détail de la méthode d'analyse utilisée pour déterminer les rendements en carbonate cyclique	134
Tableau 2.12 : Programmation du four pour déterminer les rendements en carbonate cyclique	135
Tableau 2.13: Temps de rétention des principaux produits	135
Tableau 2.14 : Influence du support silicique sur le rendement de l'AzapCl à masse constante	136
Tableau 2.15 : Influence du support silicique sur le rendement de l'AzapCl à surface constante	136
Tableau 2.16 : Etude de l'influence du contre ion de l'azaphosphatranes en présence de silice SBA-15 ULP..	136
Tableau 2.17 : Etude de l'influence du contre ion des sels d'ammonium en présence de silice SBA-15 ULP .	137
Tableau 2.18 : Etude de l'influence de la masse de silice SBA-15 ULP introduite avec AZAPBr	137
Tableau 2.19 : Etude de l'influence de la masse de silice SBA-15 ULP introduite avec NBu ₄ l	137
Tableau 2.20 : Rendement des différents systèmes catalytiques en fonction de la température	138
Tableau 2.21 : Rendement des différents systèmes catalytiques en fonction du temps	138
Tableau 2.22 : Rendement et de la sélectivité des différents systèmes catalytique au cours des cycles.	138

I. Introduction

Dans le contexte d'une chimie plus respectueuse de l'environnement, les catalyseurs sont des outils précieux. Les catalyseurs homogènes sont très largement utilisés pour leur activité et leur grande sélectivité. Néanmoins, leur récupération est souvent problématique car elle nécessite des techniques de séparation consommant de grandes quantités de solvant et d'énergie. L'utilisation de catalyseurs hétérogènes insolubles dans le milieu réactionnel, peut être mise à profit afin de réaliser des économies lors la purification des produits synthétisés (économie de solvant dans le cas de séparation sur colonne chromatographique, ou d'énergie dans le cas de distillation).

Nous avons vu dans le premier chapitre que le support pouvait avoir un effet synergique promoteur avec le catalyseur. C'est le cas des silices qui avec leurs silanols de surface activent l'époxyde, facilitant ainsi son ouverture.

Des travaux précédents de l'équipe ont permis de greffer de manière covalente un azaphosphatrane possédant une fonction propargyle sur une silice de type SBA-15. La silice a été fonctionnalisée avec de (3-azidopropyl)(triéthoxy)silane. Ensuite, l'azaphosphatrane a pu être greffé par réaction de Huisgen dite de "click chemistry". Les résultats de cette étude montrent que le catalyseur hétérogène est moins efficace que son homologue homogène¹⁵¹. En effet, avec le catalyseur modèle (Figure 2.1 gauche), le carbonate de styrène a pu être obtenu avec un rendement quantitatif en présence de 0,1 mol% de catalyseur en 24 h à 100 °C et sous 20 bar de CO₂. Dans les mêmes conditions, le catalyseur supporté (Figure 2.1 droite) conduit à seulement 21 % de rendement. Cette diminution de l'activité peut s'expliquer par plusieurs phénomènes. Tout d'abord le greffage des azaphosphatranes conduit à un encombrement de la porosité limitant ainsi la diffusion au sein de celle-ci. De plus, de par la synthèse du matériau, la surface est recouverte de groupement azoture, masquant en partie les silanols de surface et empêchant ainsi l'effet bénéfique de la silice vu dans le chapitre précédent.

¹⁵¹ Chatelet, B.; Joucla, L.; Dutasta, J.-P.; Martinez, A.; Dufaud, V. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2 (34), 14164–14172.

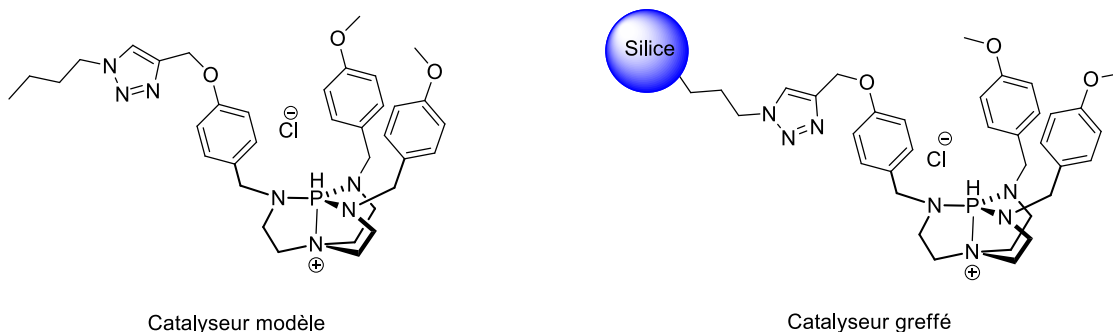


Figure 2.1 : Azaphosphatane greffé sur silice et son modèle moléculaire

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux effets synergiques entre les azaphosphatanes et les supports siliciques afin de déterminer les paramètres conduisant à une amélioration de l'activité du système dans la réaction de couplage entre l'oxyde de styrène et le dioxyde de carbone.

II. Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses

II.A. Introduction

Les silices sont composées d'un atome de silicium lié à quatre atomes d'oxygène dans un environnement tétraédrique (silicate) formant des matériaux aux morphologies très diverses. Il existe des silices amorphes planes dites "de flamme" sous forme de poudre, tandis que d'autres se présentent sous la forme de billes. Sous cette forme, elles servent de desséchant ou sont utilisées pour les séparations par colonnes chromatographiques. Enfin, elles peuvent exister sous une forme structurée à l'échelle nanométrique. La classification des matériaux possédant un système poreux ordonné est réalisée en fonction de la taille des pores¹⁵².

Un matériau est dit microporeux si sa taille de pore est inférieure à 2 nm. Pour une porosité comprise entre 2 et 50 nm, le matériau sera qualifié de mésoporeux et enfin pour des pores plus large (> 50 nm) on parlera de macroporosité.

Ce paramètre, déterminant dans l'utilisation de la silice, est déterminé lors de la synthèse du matériau. Pour notre part, nous allons nous intéresser à la synthèse et à la

¹⁵² Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. M.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K.. *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66 (8), 1739–1758.

caractérisation de silice mésoporeuse. En effet, ces dernières possèdent des dimensions de pores compatibles avec l'introduction de grandes molécules telles que les azaphosphatranes.

II.B. Synthèse des silices mésoporeuses

La synthèse de matériaux mésoporeux consiste à faire polymériser un précurseur de silice autour d'un gabarit moléculaire. Le précurseur silylé utilisé est généralement, l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS). Les gabarits utilisés sont des molécules amphiphiles possédant deux parties une polaire et une autre apolaire. La morphologie (longueur et agencement des chaînes) de ces agents de structure détermine la porosité du matériau. En milieu aqueux, les molécules amphiphiles vont s'organiser pour former des nanostructures minimisant l'énergie du système (micelles, structures lamellaires). Ces structures seront les motifs de la mésostructure du matériau. En effet, le précurseur de silice va condenser à la surface de ces structures conservant leur empreinte. Une fois le matériau construit, il faut éliminer l'agent structurant par lavage ou calcination. Pour cette étude, nous nous sommes intéressés à des silices mésoporeuses de type SBA-15 dopée ou non au titane et SBA-15 ultra large pore. Ces silices ont été synthétisées en adaptant des protocoles de la littérature^{153,154}. Les protocoles de synthèse sont décrits en annexe 2.

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

- Silice de type SBA-15 dopée au titane (Ti@SBA-15). Le protocole de synthèse de cette silice est proche de celui présenté précédemment. Deux modifications sont apportées. La première est la source de silice. Le tétraméthoxysilane (TMOS) est utilisé en remplacement

¹⁵³ Zhang, W.-H.; Lu, J.; Han, B.; Li, M.; Xiu, J.; Ying, P.; Li, C. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (8), 3413–3421.

¹⁵⁴ Sun, J.; Zhang, H.; Ma, D.; Chen, Y.; Bao, X.; Klein-Hoffmann, A.; Pfänder, N.; Su, D. S. *Chem. Commun.* **2005**, (42), 5343-5345.

du TEOS. Le deuxième est l'ajout d'isopropoxyde de titane qui va, lors de la condensation, se fixer dans les murs sous forme d'ion Ti^{4+} (voir annexe 3 A3.3). La vitesse de condensation du TMOS est très supérieure à celle de l'isopropoxyde de titane, prévenant ainsi la formation d'agglomérat d'oxyde de titane. L'intérêt d'incorporer du titane dans les murs d'une silice mésoporeuse est d'introduire des sites possédant un caractère acide de Lewis susceptible d'activer les époxydes.

- Silice de type SBA-15 ultra large pore (SBA-15 ULP). Cette silice possède, comme son nom l'indique, des pores plus larges qu'une silice SBA-15 classique (~10 nm contre ~6 nm). Pour augmenter la porosité de la silice, un agent gonflant, le décane est introduit lors de la synthèse. Ce composé hydrophobe va aller se loger au cœur des micelles formées par le P123 et provoquer leur gonflement. Du fluorure d'ammonium est également ajouté afin de catalyser l'hydrolyse des alcoxysilanes. Cette étape se fait à température plus basse que pour les autres silices (14 °C contre 40 °C). Ensuite, le mélange est mis en autoclave pour l'étape de vieillissement pendant 48 h au lieu de 24 h pour une SBA-15 classique. Enfin, lors de la calcination, une température plus élevée de 540 °C a été nécessaire pour éliminer totalement l'agent de structure et le décane.

Les silices ainsi obtenues, ont été utilisées pour des réactions de couplage époxyde/dioxyde de carbone, afin d'étudier les effets de synergie entre le support silicique et les azaphosphatranes.

II.C. Caractérisation des silices mésoporeuses

Avant toute utilisation, les paramètres physiques des silices doivent être déterminés. Les propriétés texturales et structurales sont respectivement déterminées par diffraction des rayons X aux faibles angles (DRX) et porosimétrie par adsorption-désorption d'azote. La description des appareils et des conditions d'analyse est présentée en annexe 3.

La diffraction des rayons X donne des informations sur la structuration des matériaux. La Figure 2.2 représente les diffractogrammes caractéristiques de la silice SBA-15 (en bleu clair) et de la SBA-15 ULP (en violet). Ces deux diffractogrammes sont typiques d'une mésostructure ordonnée avec un arrangement 2D hexagonal des pores (symétrie $p6mm$).

Pour la SBA-15, nous observons la présence de trois pics compris entre 0,5 et 2 degrés (sur l'échelle 2θ). Le pic principal est situé à 0,87 ° suivi de deux pics moins intenses à 1,50 ° et 1,74 °. Ces pics peuvent être attribués à des diffractions sur des plans réticulaires indexés

par les indices de Miller hkl. La position du pic le plus intense correspond à la diffraction provoquée par le plan réticulaire (100). Les pics à 1,50 et 1,74 ° correspondent respectivement aux diffractions provoquées par les plans (110) et (200).

Dans le cas de la silice SBA-15 ULP, nous observons la présence d'un pic supplémentaire à 1,83 ° attribué à la diffraction sur le plan (210) indiquant un matériau très bien structuré à longue distance. Notons que la position du pic de diffraction du plan (100) de la silice SBA-15 ULP est décalée vers la gauche (0,70 °) par rapport à celle de la silice SBA-15 (0,87 °). Cela se traduit par une distance inter-réticulaire a_0 plus grande (valeur indiquée dans le Tableau 2.1).

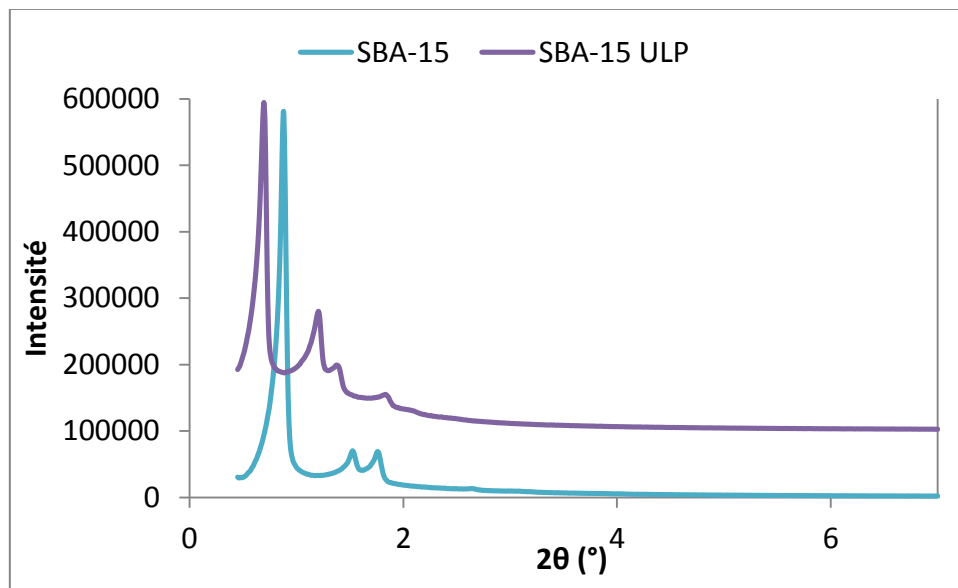


Figure 2.2 : Comparaison des diffractogrammes des silices SBA-15 et SBA-15 ULP

Les analyses de porosimétrie par adsorption d'azote ont été réalisées selon la méthode BET (théorie de Brunauer, Emmett et Teller)¹⁵⁵ et ont permis de tracer les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote ainsi que les courbes de distribution de taille des pores de chaque silice.

Pour la silice Ti@SBA-15, dont le diffractogramme ainsi que la caractérisation de la spéciation du titane (Ti^{4+}) sont présentés en annexe 3 A3.3, nous observons les mêmes pics que pour la silice SBA-15 : Un pic intense aux alentours de 0,85 ° correspondant au plan réticulaire (100) ainsi que deux pics moins intenses entre 1,44 ° et 1,68 ° correspondant aux plans réticulaires (110) et (200).

¹⁵⁵ Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (2), 309–319.

Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote des trois silices, représentés sur la Figure 2.3, sont de type IV d'après la classification IUPAC. Ce sont des isothermes caractéristiques de matériaux mésoporeux¹⁵⁶. La partie initiale de l'isotherme donne des indications sur la surface spécifique du matériau car elle correspond à la physisorption de la première couche de molécules d'azote sur la surface du matériau. Sur la Figure 2.3, nous pouvons voir que le "premier plateau" correspond à un volume adsorbé supérieur dans le cas des silices SBA-15 et Ti@SBA-15 (150 à 380 cm³.g⁻¹) qui montre que sa surface spécifique est supérieure à celle de la silice SBA-15 ULP (100 à 280 cm³.g⁻¹).

La marche abrupte de l'hystérèse des isothermes pour les trois silices témoigne de l'homogénéité des tailles des pores. Le plateau qui suit l'hystérèse des isothermes donne des informations sur le volume poreux global de la silice. Ainsi, le volume poreux de la silice SBA-15 ULP (jusqu'à 980 cm³.g⁻¹ de volume adsorbé) est clairement supérieur au volume poreux des silices SBA-15 (jusqu'à 780 cm³.g⁻¹) et Ti@SBA-15 (jusqu'à 640 cm³.g⁻¹) alors que sa surface spécifique est plus petite ce qui suggère que ses pores sont bien plus larges. Cette observation est confirmée par les courbes de distribution de taille de pores présentées sur la Figure 2.4 où l'on peut voir que la courbe de la silice SBA-15 ULP est étroite et centrée autour d'une valeur de diamètre de pores de 10 nm alors que les courbes correspondant aux silices SBA-15 et Ti@SBA-15 sont plutôt centrées autour d'une valeur de diamètre de pores de 7 nm.

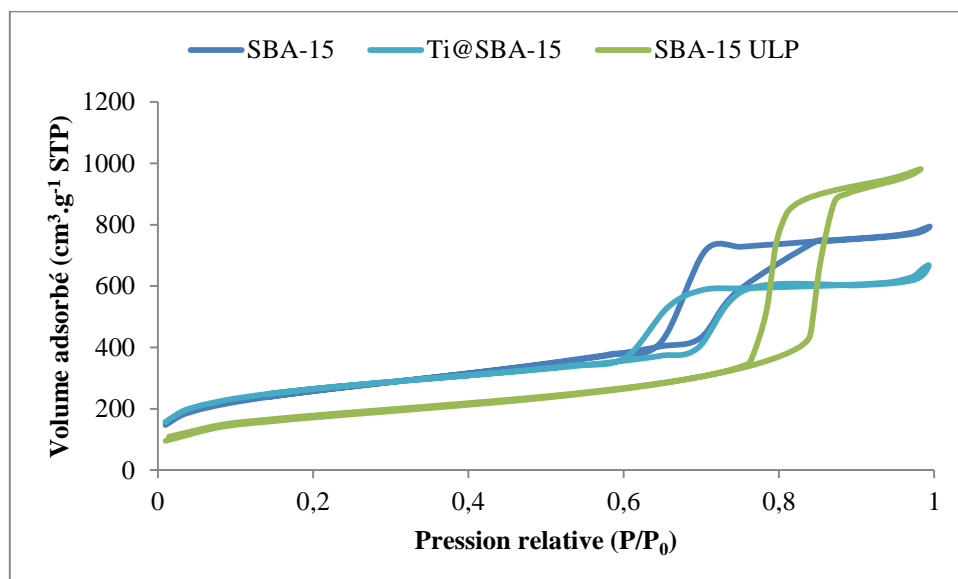


Figure 2.3 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour les silices SBA-15, Ti@SBA-15, et SBA-15 ULP

¹⁵⁶ Sing, K. S. W. *Pure Appl. Chem., PAC* **1985**, 57 (4), 603–619.

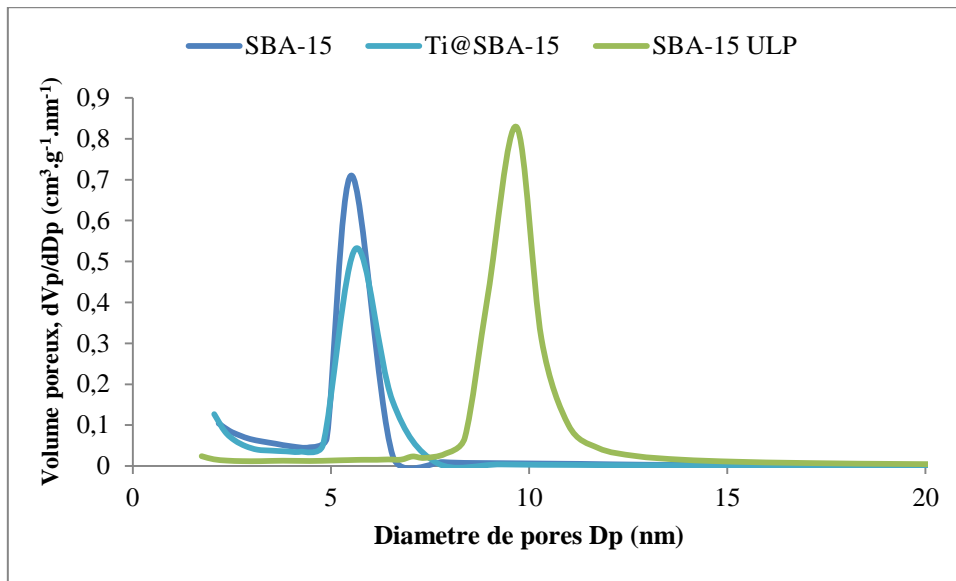


Figure 2.4 : Courbes de distribution des tailles de pores des silices SBA-15, Ti@SBA-15 et SBA-15 ULP

L'analyse BET de la silice Degussa SiO₂ a également été réalisée pour être comparée aux silices de type SBA-15 (Figure 2.5). Cette silice amorphe est une silice de flamme présentant une surface plane non poreuse. L'analyse DRX n'apporte que peu d'informations puisque la silice SiO₂ n'est pas structurée, elle n'a donc pas été effectuée.

L'isotherme de la silice SiO₂ de type III (d'après la classification IUPAC)¹⁵⁶ indique que les interactions adsorbat-adsorbant sont faibles mais surtout, l'absence d'hystérèse prouve que la silice n'est pas poreuse (Figure 2.5). La partie initiale de l'isotherme de la silice degussa correspond à un volume poreux entre 25 et 100 cm³.g⁻¹ largement inférieur aux valeurs de volume poreux des parties initiales des silices SBA-15 ULP (entre 100 et 280 cm³.g⁻¹) et SBA-15 (entre 150 et 380 cm³.g⁻¹) ce qui montre que sa surface spécifique est nettement plus faible que celle des silices de type SBA-15 (valeurs données dans le Tableau 2.1)

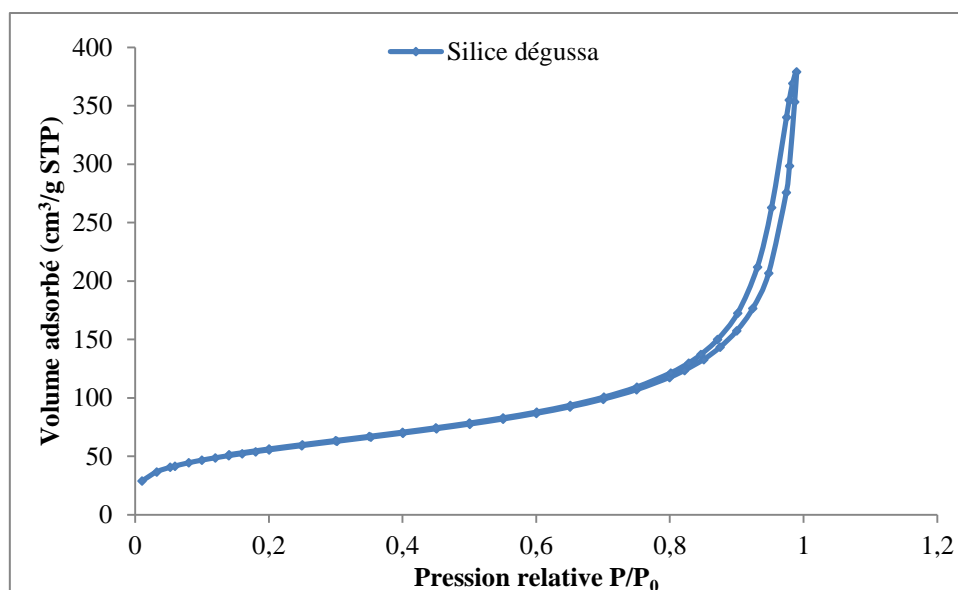


Figure 2.5 : Isotherme d'adsorption et de désorption de l'azote de la silice dégussa

Les analyses BET (Figure 2.3 et Figure 2.5) combinées aux résultats de DRX (Figure 2.2 et Figure 2.35 en annexe 3 A3.3) nous permettent d'évaluer les propriétés physiques et texturales des silices natives qui seront utilisées dans la suite de ces travaux. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.1

Silice	d_{100}^a (Å)	a_0^b (Å)	Epaisseur des murs ^c (Å)	V_p^d (cm ³ .g ⁻¹)	D_p^e (Å)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)
SBA-15	101	117	51	1,2	66	916
Ti@SBA-15	103	119	63	1,0	56	926
SBA-15 ULP	126	145	48	1,5	97	618
SiO ₂	-	-	-	-	-	201

Tableau 2.1 : Propriétés physiques et texturales des silices natives

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

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

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

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

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

^f Surface spécifique donnée par la BET

La raie la plus intense des diffractogrammes correspond au plan réticulaire 100. Sa position permet d'accéder à la distance entre les plans d_{100} et, par calcul géométrique, de déterminer la distance a_0 qui sépare deux pores consécutifs de centre à centre et ainsi de remonter à la mesure de l'épaisseur des murs du matériau (Tableau 2.1). Les autres valeurs

sont obtenues par les analyses BET et confirment nos observations : la taille de pore et le volume poreux d'une silice SBA-15 ULP sont supérieurs (diamètre de pores de 97 Å et un volume poreux de 1,5 cm³.g⁻¹) à ceux d'une silice de type SBA-15 (respectivement 66 Å et 1,2 cm³.g⁻¹). On peut également noter que sa surface spécifique, comme attendu, est plus faible (618 m².g⁻¹ contre 916 m².g⁻¹ pour une silice SBA-15 classique). Le dopage au titane d'une silice de type SBA-15 influe peu sur la surface spécifique du matériau, alors qu'une diminution de la taille des pores est observée passant de 66 à 56 Å. Cela s'explique par une augmentation de l'épaisseur des murs (de 51 à 63 Å) puisque la distance inter-réticulaire a_0 reste inchangée.

III. Etude des azaphosphatranes modèles

III.A. Echange des contres ions

Les halogénures jouent un rôle clef dans la cycloaddition du dioxyde de carbone et d'un époxyde. Le caractère nucléophile de ces contres ions dépend de leur nature. L'ordre de nucléophilie est le suivant $I^- > Br^- > Cl^-$. Le but de cette étude est de faire varier l'halogénure afin de tester l'effet du contre ion dans la réaction de couplage CO₂/époxyde. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la voie de synthèse des azaphosphatranes conduit à l'obtention d'un contre ion chlorure issu du PCl₃. L'échange de contre ion repose sur les différences de solubilité des différents sels. Ce principe est utilisé dans les réactions de changement d'halogénure sur des halogénures d'alkyle. Le composé chloré en solution dans l'acétone est mis à réagir avec du NaI. La précipitation du NaCl ainsi formé est la force motrice de la réaction. Le même principe a été utilisé pour réaliser l'échange d'anion. L'azaphosphatrane présentant un contre ion bromure **7** ou iodure **8** a été obtenu par ajout, à une solution contenant l'AZAPCl **6** dans l'acétone, de KBr et de NaI respectivement. Les protocoles expérimentaux et les analyses sont détaillés en annexe 4. Les déplacements chimiques en RMN du phosphore obtenus sont reportés dans la Figure 2.6.

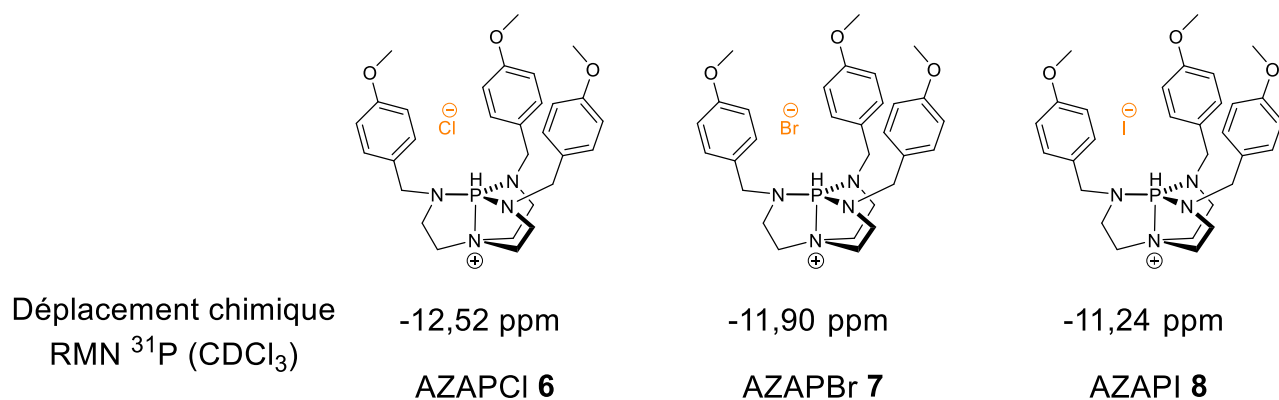


Figure 2.6 Déplacements chimiques en RMN ³¹P des différents azaphosphatranes en fonction du contre ion

Des variations significatives de déplacement chimiques sont observées (0,6 et 0,9 ppm pour respectivement l'AZAPBr et AZAPI). Afin de s'assurer que les déplacements chimiques obtenus résultent bien de l'échange total de contre ion et non d'un mélange d'AZAPCl **6** et d'AZAPBr **7** ou d'AZAPI **8**, une autre voie d'échange a été réalisée. Afin de confirmer le déplacement chimique de l'AZAPI **8**, l'AZAPCl **6** a été déprotoné, le pro-azaphosphatranne correspondant isolé, puis acidifié avec de l'acide iodhydrique. Le déplacement chimique obtenu en RMN du phosphore est identique à celui obtenu par échange d'ion. Avec cette voie de synthèse, l'iodure est le seul contre-ion possible.

III.B. Application en catalyse

Une fois assuré de la nature du contre ion, il nous a été possible de tester leur influence en catalyse. L'oxyde de styrène (SO) sera l'époxyde utilisé comme réactif dans l'ensemble de l'étude.

III.B.1. Catalyse à pression atmosphérique

Une première série de catalyse a été réalisée dans les conditions décrite précédemment dans l'équipe¹⁴⁵. Ces réactions sont réalisées dans 5 mmol de SO servant de réactif et de solvant, en présence de 1,0 mol% de catalyseur à 80 °C à pression atmosphérique de CO₂. Les rendements sont calculés par RMN ¹H après 24 h de réaction reportés dans la Figure 2.7.

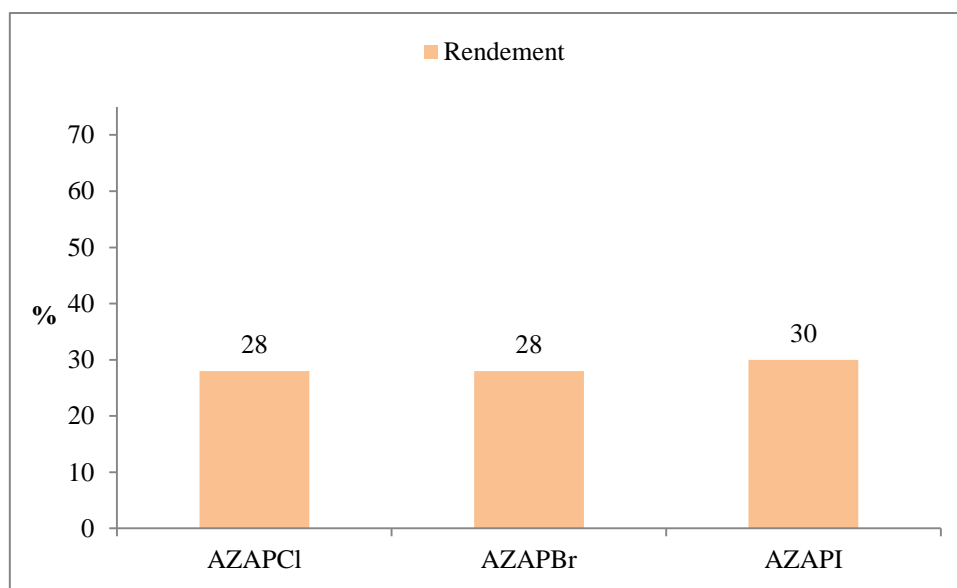


Figure 2.7 : Etude de l'influence du contre-ion en l'absence de solvant
Conditions SO (5 mmol), catalyseur (1.0 mol%), 80°C, 1 atm, 24 h

Dans ces conditions, la nature du contre ion n'a pas d'influence puisque le rendement est d'environ 30 % dans tous les cas. Ces résultats permettent d'appuyer le mécanisme proposé précédemment dans l'équipe qui affirme que l'insertion du CO₂ dans la liaison P-N est l'étape cinétiquement déterminante¹⁴⁵ comme vu précédemment dans la partie bibliographique (Chapitre 1 II.2).

Afin de tester l'influence d'un support solide, les conditions opératoires ont dû être modifiées. En effet la silice mésoporeuse que l'on souhaite ajouter doit être entièrement "mouillée". Pour cela, un solvant a été ajouté. Ce solvant a dû répondre à deux principales contraintes : Premièrement la solubilisation du CO₂ ainsi que celle des réactifs et le catalyseur. Deuxièmement, il ne doit pas détériorer les silices. Ce dernier critère exclut donc l'ensemble des alcools qui réagissent avec les silanols de surface conduisant à une passivation du matériau. Des études menées par Gui *et al.*¹⁵⁷ sur la solubilité des gaz dans différents solvants montrent que les cétones sont des bons solvants de solubilisation du CO₂. La butanone en tant que cétone a donc été envisagée comme un solvant de choix pour la réaction de couplage CO₂/époxyde. L'utilisation de ce solvant permet de comparer nos résultats à ceux de la littérature^{98,99}. Dans un premier temps, des expériences de synthèse de carbonate cyclique ont été réalisées dans les mêmes conditions que précédemment mais en ajoutant 1 mL de butanone. Les résultats obtenus sont consignés dans la Figure 2.8.

¹⁵⁷ Gui, X.; Tang, Z.; Fei, W. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, 56 (5), 2420–2429.

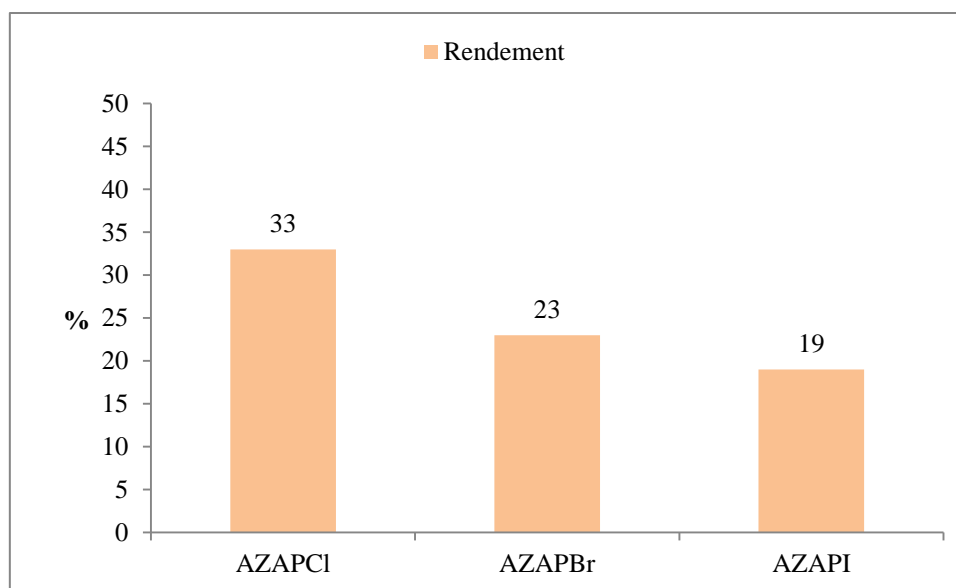


Figure 2.8 : Etude de l'influence du contre-ion en présence de butanone
Conditions SO (5 mmol), catalyseur (1.0 mol%), butanone, 1 ml, 80°C, 1 atm, 24h

Le meilleur rendement est obtenu avec l'AZAPCl **6**. L'activité catalytique diminue lorsqu'on change le contre-ion passant de 33 % pour le dérivé chloré à 23 % et 19 % pour les AZAPBr et AZAPI respectivement. La réactivité du catalyseur dépend de la nature du contre ion dans ces conditions. Ces modifications d'activité, en désaccord avec la nucléophilie intrinsèque des halogénures, traduit un changement de mécanisme ou d'étape cinétiquement déterminante. La nucléophilie d'un halogénure est un paramètre cinétique influencé par les conditions opératoires. Dans nos conditions, la paire d'ions azaphosphatrane/chlorure doit être moins intime que la paire azaphosphatrane/iodure expliquant ainsi la meilleure réactivité de ce dernier. De plus, la butanone est un solvant mou possédant une plus grande affinité pour l'ion iodure que l'ion chlorure. La solvation de ce dernier sera donc moins importante augmentant ainsi sa réactivité.

Afin de comprendre les différences de réactivité en présence ou non de solvant, une étude mécanistique a été menée avec l'AZAPCl. Pour ce faire, l'ordre par rapport à chaque espèce chimique impliquée dans la réaction a été déterminé. La loi de vitesse peut être exprimée sous la forme de l'équation (1)

$$(1) v = k [AzapCl]^a [CO_2]^b [époxyde]^c$$

a, b, et c représentent les ordres partiels respectifs en catalyseur, dioxyde de carbone et époxyde

Dans cette étude, la quantité restante d'époxyde est déterminée par chromatographie en phase gaz. Les détails de cette méthode d'analyse sont donnés en annexe 6.

Ordre par rapport au catalyseur

L'ordre en catalyseur est déterminé en faisant varier la quantité de catalyseur de 0,25 mol% à 2 mol%. Lors des études cinétiques les autres paramètres sont maintenus constants. (5 mmol d'oxyde de styrène, 1 bar de CO₂, 100 °C)

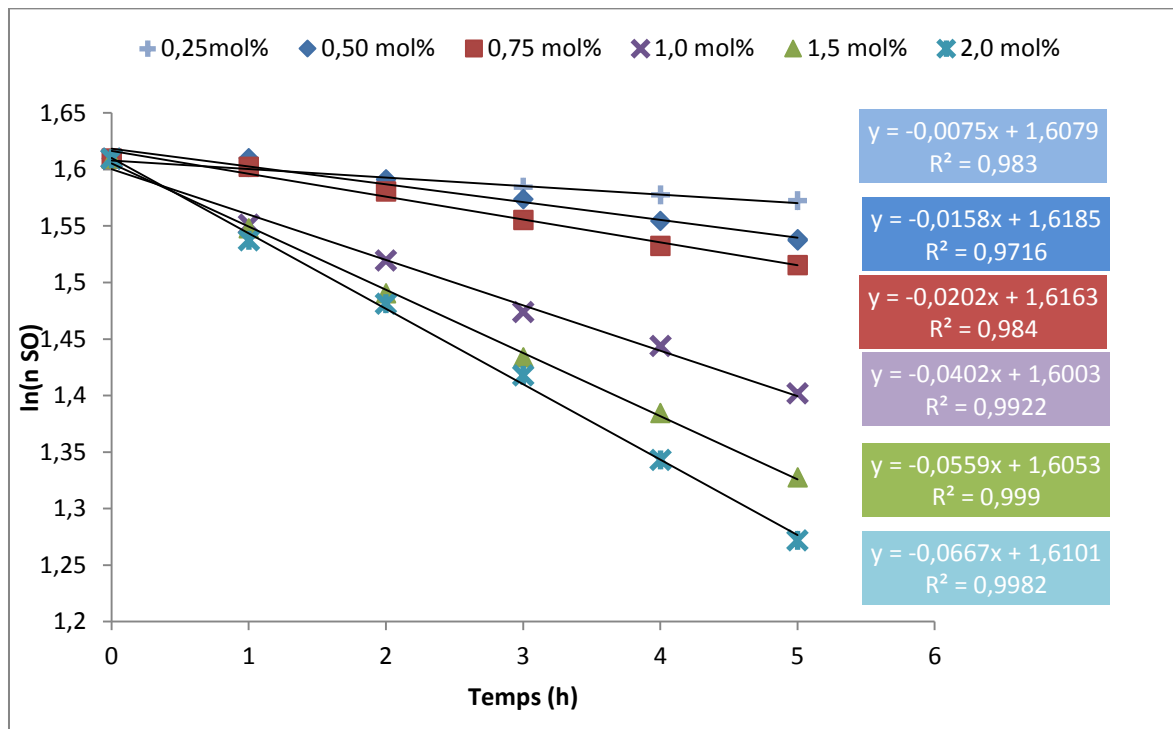


Figure 2.9 : Tracés représentant $\ln(n \text{ SO}) = f(t)$ pour différentes charges catalytiques
 Conditions : SO (5 mmol), AZAPCl (0.25-2.0 mol%), butanone, 1 mL, 100°C, 1 atm, 24h

Les pentes des droites, représentant le logarithme népérien de la quantité d'oxyde de styrène restante en fonction du temps, donnent les valeurs des constantes de vitesse apparente k_{obs} . Au cours de l'étude, la concentration en dioxyde de carbone est maintenue constante grâce à un apport continu, et la quantité de catalyseur ne varie pas au cours du temps. De plus, en se plaçant à des temps relativement courts (faible conversion), la concentration en époxyde peut être considérée comme constante. La loi de vitesse peut donc s'exprimer de la façon suivante.

$$(2) v = k_{obs}[\text{époxyde}]^a \text{ avec } k_{obs} = k[\text{CO}_2]^b[\text{AZAPCl}]^c$$

En appliquant la fonction logarithme décimal à l'équation (2), on parvient à déterminer l'ordre partiel en catalyseur. Pour cela, il est nécessaire de tracer le logarithme

décimal de la constante de vitesse en fonction du logarithme décimal de la concentration en catalyseur (Figure 2.10). L'ordre partiel est le coefficient directeur de la droite ainsi obtenu. Ce tracé permet d'affirmer un ordre 1 en catalyseur.

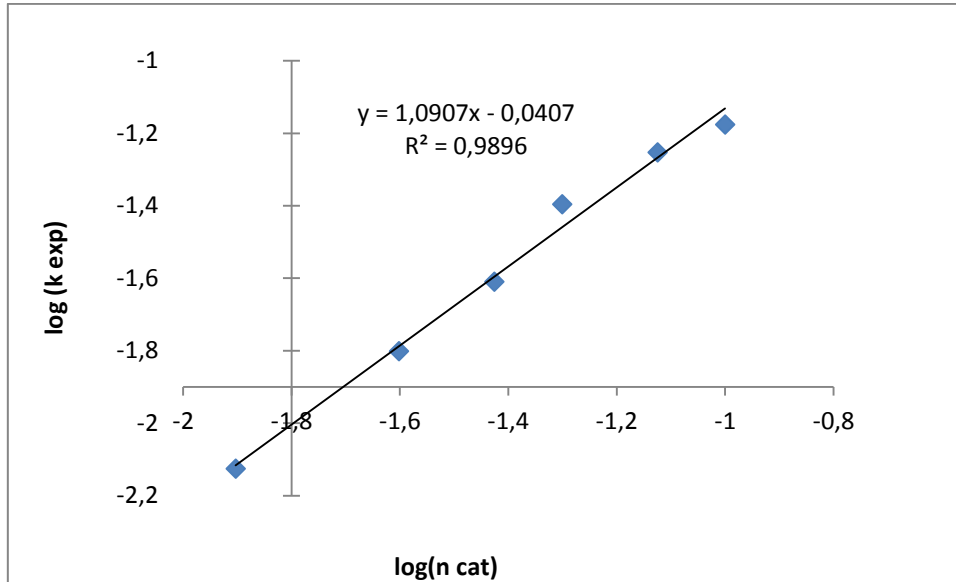


Figure 2.10 : Double tracé logarithmique permettant de déterminer l'ordre par rapport au catalyseur

Ordre par rapport à l'époxyde

Après avoir déterminé l'ordre en catalyseur, notre attention s'est portée sur l'ordre par rapport à l'époxyde. Afin de déterminer cette valeur, la quantité d'époxyde introduite a été modifiée. L'oxyde de styrène étant liquide, le volume de solvant introduit est adapté afin de conserver un volume total (1,50 ml) constant d'une expérience à l'autre.

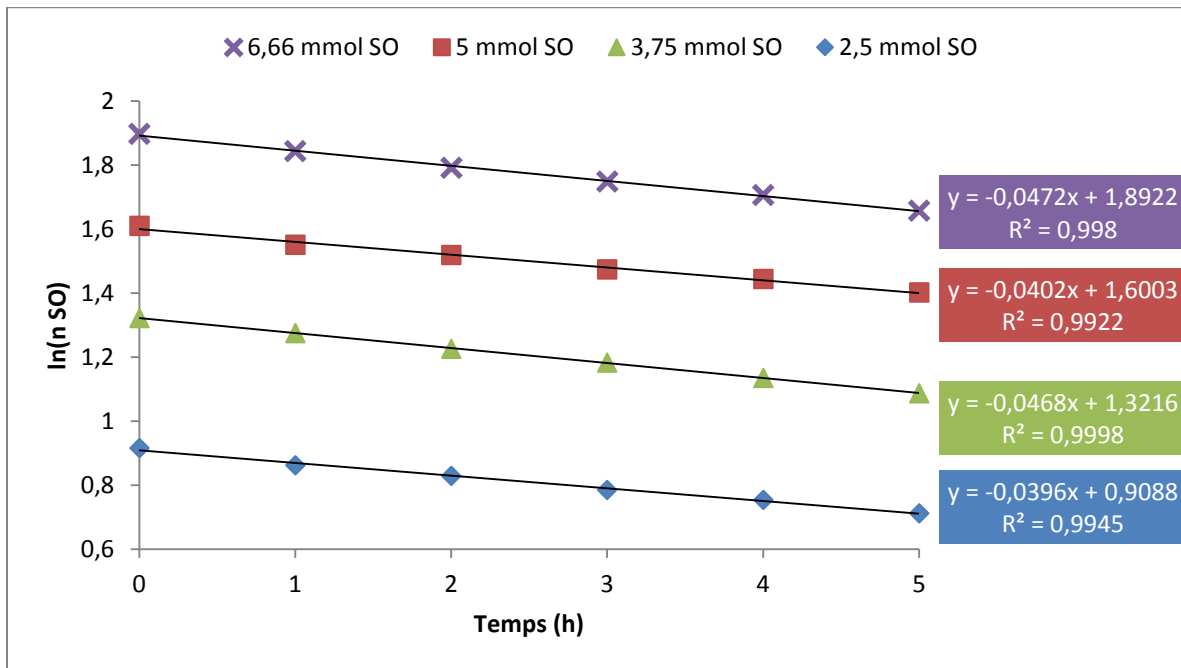


Figure 2.11 : Evolution du logarithme népérien de la concentration en époxyde en fonction du temps pour différentes concentrations en oxyde de styrène
 Conditions : AZAPCl 1 mol%, 1 atm de CO₂, butanone, 100 °C

L'hypothèse d'un ordre 1 en époxyde est faite. Pour la confirmer, on trace le logarithme népérien de la quantité d'époxyde en fonction du temps. Les courbes obtenues sont des droites parallèles. Nous pouvons en conclure que quel que soit la concentration initiale en époxyde l'ordre par rapport à ce réactif est 1. La loi de vitesse s'écrit donc bien sous la forme : $v = k'_{obs}[epoxyde]$. Avec $k'_{obs} = k[AZAPCl][CO_2]^b$

Ordre par rapport au CO₂

Comme pour les ordres précédents, l'ordre en CO₂ est déterminé en faisant varier la concentration de cette espèce. Pour ce faire, la réaction est balayée par un flux gazeux constitué d'un mélange N₂/CO₂ dont les concentrations relatives sont connues. Le débit de ce flux est de 10 mL/min. La concentration en catalyseur est identique d'une expérience à l'autre et on considère que les différences de composition du flux n'ont pas de conséquences sur la concentration en époxyde. L'ordre par rapport au CO₂ a été déterminé par la méthode des vitesses initiales.

Taux de CO ₂ (%)	Rendement à 2h (%)	Vitesse initiale (mmol/min)
10	11	0,0032
20	10	0,0034
50	10	0,0039
70	12	0,0045
100	13	0,0032

Tableau 2.2 : Rendement et vitesse initiale en fonction du taux de CO₂ du flux gazeux balayant la réaction. Conditions : AZAPCl 1 mol%, 5mmol oxyde de styrène, 1 mL, butanone, 100 °C

Les rendements à 2 h sont similaires quel que soit le taux de dioxyde de carbone. Cette absence de sensibilité à la concentration de CO₂, est un argument en faveur d'un ordre 0 en pour ce réactif.

La quantité de catalyseur et d'époxyde étant constante, l'ordre en CO₂ est déterminé par le calcul suivant :

$$(4) \quad b = \frac{\log\left(\frac{v_1}{v_2}\right)}{\log\left(\frac{[CO_2]_1}{[CO_2]_2}\right)} \text{ où } b \text{ est l'ordre par rapport au } CO_2$$

Le Tableau 2.3 donne les différentes valeurs de b obtenues en faisant le rapport des logarithmes pour deux pourcentages de gaz différents.

$\frac{[CO_2]_1}{[CO_2]_2}$	Ordre
50/10	0,11
20/10	0,08
20/50	0,14
100/50	-0,29
100/10	0
100/20	-0,04
70/20	0,22
70/10	0,17
moyenne	-0,01

Tableau 2.3 : Rapport des différents pourcentages en CO₂ et valeurs de b associées

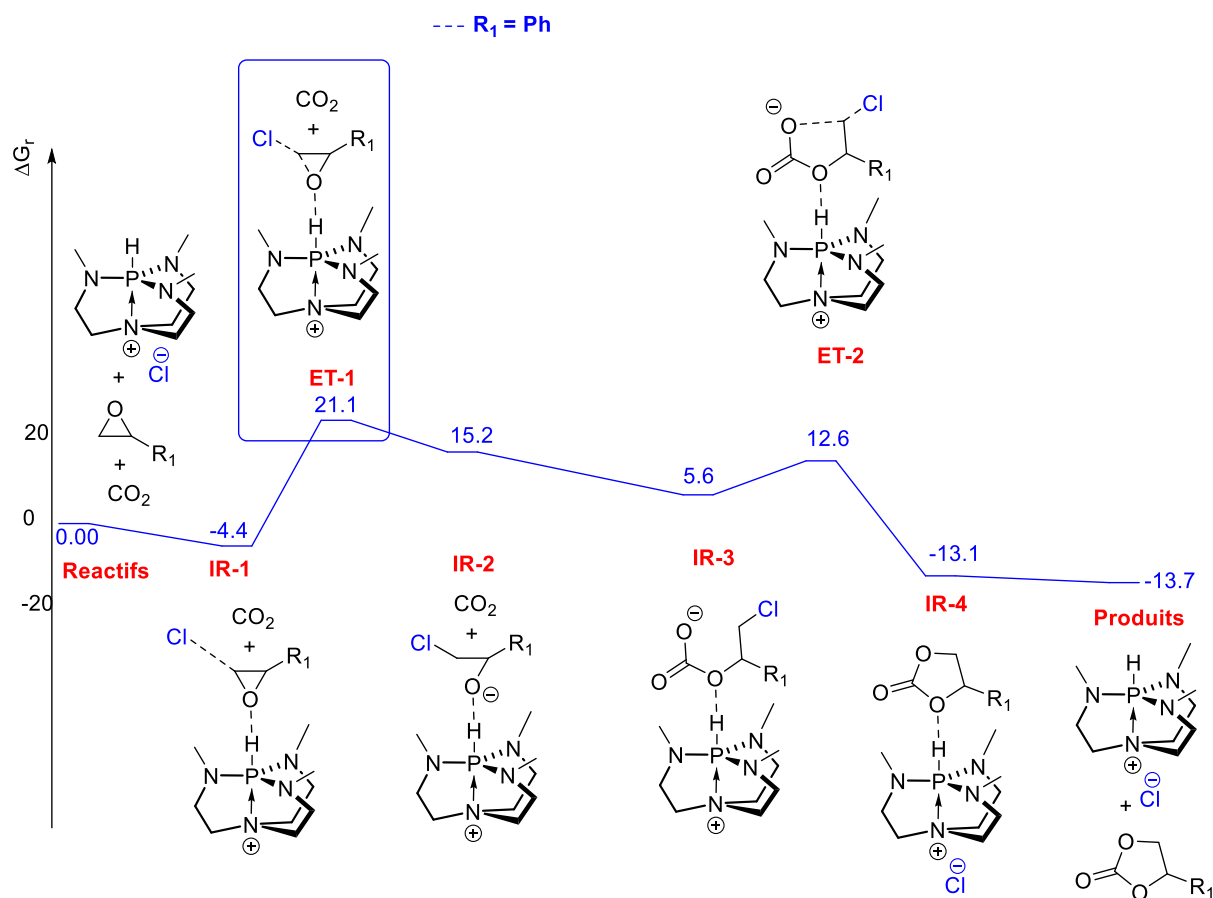
Les rapports des logarithmiques pour deux pourcentages de gaz différents permettent de montrer que l'ordre en CO₂ est proche de 0. L'ajout de butanone dans le milieu réactionnel, conduit à un ordre partiel de 1 par rapport au catalyseur et à l'époxyde et zéro par rapport au dioxyde de carbone.

Ces expérimentations montrent que la loi de vitesse s'écrit de la forme suivante :

$$v = k [AZAPCl]^1 [CO_2]^0 [époxyde]^1 \text{ ou encore } v = k [AZAPCl] [époxyde]$$

Cette loi de vitesse diffère par rapport à l'étude menée sans solvant¹⁴⁵ dans laquelle, tous les ordres partiels étaient égaux à 1. La synthèse de carbonates cyclique en présence de butanone s'effectue selon un autre mécanisme ou alors avec un changement d'étape cinétiquement déterminante.

Dans le cadre d'une collaboration, des calculs de DFT, réalisés par l'équipe du Prof. Fleurat-Lessard à Dijon, conduisent au mécanisme présenté en Figure 2.12. Ces calculs ont été réalisés avec un azaphosphatrane possédant des groupements méthyles sur les atomes d'azotes équatoriaux.



Ici, l'état de transition de plus haute énergie correspond (ET-1) à l'ouverture du cycle de l'époxyde par l'ion chlorure. Ce mécanisme est en accord avec les ordres par rapport aux différents réactifs déterminés expérimentalement. Le dioxyde de carbone n'intervient pas dans l'étape cinétiquement déterminante (ECD) expliquant l'ordre zéro par rapport à ce gaz contrairement au catalyseur et à l'époxyde qui présentent un ordre 1. Par ailleurs, ceci explique qu'en présence de butanone comme solvant, la conversion est fonction du contre ion

utilisé, alors qu'elle ne l'était pas dans l'époxyde pur. En effet, en présence de solvant, l'attaque de l'anion sur l'époxyde intervient dans l'ECD, alors que sans solvant, cette étape d'attaque nucléophile n'intervenait qu'après l'ECD.

Ainsi, il apparaît que l'ajout d'un solvant a un impact important sur la réactivité du catalyseur. Les réactions de synthèse de carbonates cycliques menées dans l'époxyde liquide sont indépendantes de la nature du contre ion du catalyseur. Au contraire, l'ajout de butanone rend le mécanisme dépendant de l'halogénure (Figure 2.8).

III.B.2. Catalyse sous pression de CO₂

Dans l'optique d'étudier l'effet de l'introduction de silice sur la réactivité catalytique, la butanone a été ajoutée au milieu réactionnel. Afin de "mouiller" totalement la silice, un volume de 6 ml doit être ajoutée. Cette dilution, entraîne une chute de l'activité du système pour la formation de carbonate cyclique. Pour compenser cet effet néfaste, les conditions ont été adaptées. La quantité de substrat est diminuée de 5 à 2 mmol, la charge catalytique elle est augmentée de 1 à 2 mol%. La pression quant à elle est augmentée à 10 bar alors que la température n'est pas modifiée.

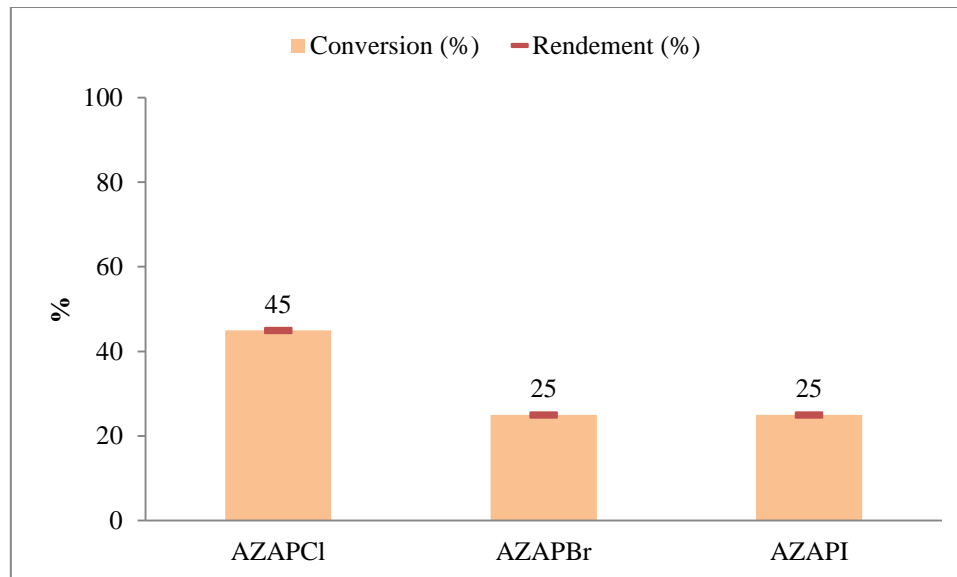


Figure 2.13 : Etude de l'influence du contre-ion en présence de solvant
Conditions : SO (2 mmol), catalyseur (2 mol%), MEK (6mL), 80°C, 10 bar, 18 h

Comme nous l'avons fait précédemment, l'effet du contre ion a été étudié. En présence de solvant et sous pression, la même tendance est observée. L'activité est meilleure avec le chlorure (45 %) qu'avec le bromure (25%) et l'iodure (25%). Ces modifications d'activité, sont

en accord avec le mécanisme établi précédemment. L'augmentation de la pression ne semble pas avoir d'effet sur le mécanisme.

Les sels d'ammonium sont des catalyseurs très utilisés pour la formation de carbonates cycliques à partir d'époxydes et de CO₂. Afin de réaliser une étude complète des azaphosphatranes nous les avons comparés systématiquement aux sels d'ammonium.

IV. Etude de l'interaction entre l'azaphosphatrane/support silicique

Nous avons vu que la silice avait un effet promoteur pour la cycloaddition du dioxyde de carbone sur un époxyde. Cet effet a été décrit pour les sels d'ammonium¹¹⁵ et de phosphonium⁵³ ainsi que pour les liquides ioniques¹¹⁶.

IV.A. Influence de la silice

Afin d'évaluer l'effet synergique de la silice sur l'activité de nos catalyseurs, les conditions décrites précédemment ont été utilisées. Pour cette étude, l'AZAPCl a été choisi comme catalyseur modèle et trois silices ont été testées, des silices mésoporeuses de type SBA-15 avec titane dans les murs mais aussi avec des pores plus larges (SBA-15 ULP) et une silice plane non poreuse commerciale (SiO₂). La masse de silice engagée a été fixée à 260 mg. Les résultats sont présentés en Figure 2.14 et dans le Tableau 2.14 en annexe 7.

Dans tous les cas, l'introduction de silice dans le milieu réactionnel conduit à une forte diminution du rendement (entre 3 et 7,5 fois plus faible) et de la sélectivité en carbonate cyclique (entre 1,7 et 12,5 fois plus basse). L'ajout de titane dans la silice n'est pas un bon choix pour obtenir des carbonates cycliques même si la conversion augmente, la sélectivité diminue de manière drastique (de 100% en l'absence de silice à 8%). La nature des produits secondaires sera discutée ultérieurement (Explication et identification des produits secondaire p114). Ces variations doivent être nuancées. La même masse de silice a été ajoutée mais la surface spécifique est différente. Il n'est donc pas possible de comparer l'effet des silanols de surface

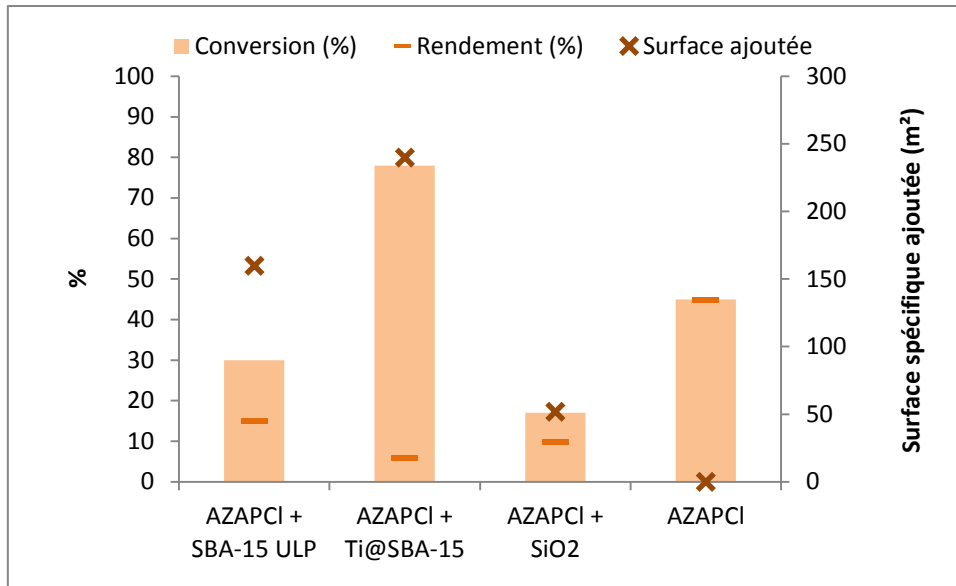


Figure 2.14 : Influence du support silicique à masse constante
 Conditions : SO (2 mmol), AZAPCI (2 mol%), silice (260 mg), MEK (6mL), 80°C, 10 bar, 18h

Une autre série d'expérience a donc été réalisée à "surface" constante. Cette surface a été fixée de manière arbitraire à 85 m². Les masses introduites correspondantes sont précisées dans le Tableau 2.15 en annexe 7. Nous observons une baisse de la conversion en présence de silice sauf pour celle dopée au titane. Dans tous les cas, le rendement et la sélectivité diminuent fortement également. Le support SBA-15 ULP est celui possédant la meilleure sélectivité et sera utilisé pour la suite de l'étude.

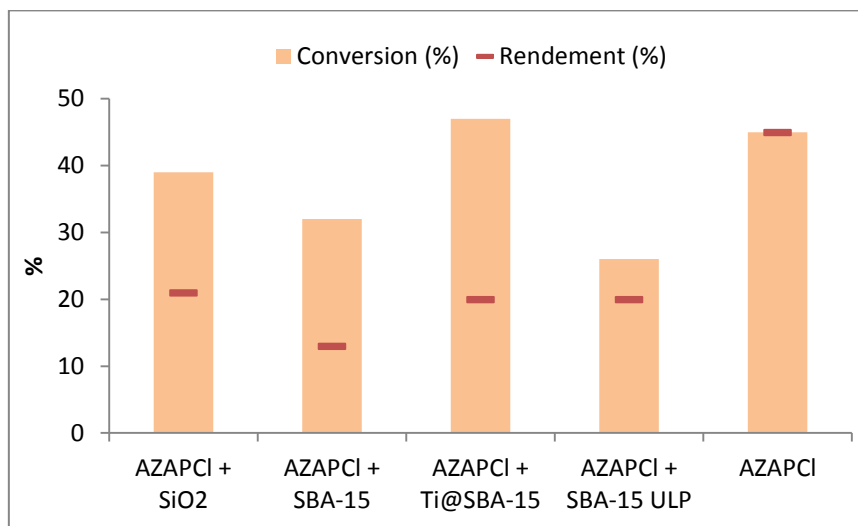


Figure 2.15 : Influence du support silicique à surface constante.
 Conditions : SO (2 mmol), AZAPCI (2 mol%), silice (85 m²), butanone (6mL), 80°C, 10 bar, 18h

Avec le contre ion chlorure, l'ajout de silice n'apporte pas d'amélioration au système catalytique mais amène un effet négatif en terme de rendement et de sélectivité en carbonate cyclique. Les azaphosphatranes avec d'autres contre ions ont été testés dans les mêmes conditions. Les résultats sont représentés dans la Figure 2.16 et dans le Tableau 2.16 en annexe 7.

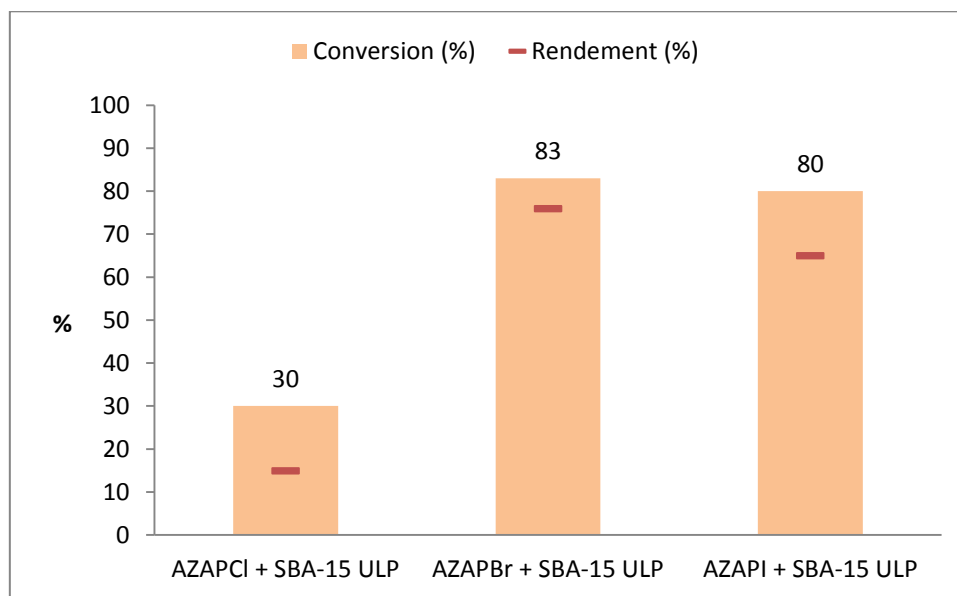


Figure 2.16 : Etude de l'influence du contre ion en présence de silice SBA-15 ULP
 Conditions : SO (2 mmol), catalyseur (2 mol%), silice SBA-15 ULP (260 mg), butanone (6mL), 80°C, 10 bar, 18h

En présence de silice SBA-15 ULP, les rendements obtenus avec les composés bromé et iodé augmentent de façon significative. Avec ces halogénures, la conversion est aux alentours de 80 % contre 30 % pour le chlorure et la sélectivité augmente jusqu'à 92 % pour le bromure. La faible conversion obtenue avec le chlorure pourrait s'expliquer par sa basicité au sens de Brønsted. L'ion chlorure est le plus basique des trois et interagirait plus fortement avec les silanols de surface que les autres inhibant ainsi sa réactivité.

La Figure 2.17 montre l'apport de la silice en fonction du contre ion. Les valeurs de ce graphique sont obtenues par la formule suivante : $\frac{conversion_{silice} - conversion_{sans\ silice}}{conversion_{sans\ silice}}$. La même formule est appliquée à la sélectivité. L'ajout de la silice n'a pas le même effet pour le chlorure que pour les deux autres halogénures. Pour le premier, l'activité baisse d'un tiers et la sélectivité de moitié. Au contraire, pour le bromure et l'iodure, la conversion est plus que doublée. La sélectivité diminue mais de façon plus importante pour l'iode (-19%) que pour le bromure (-8%).

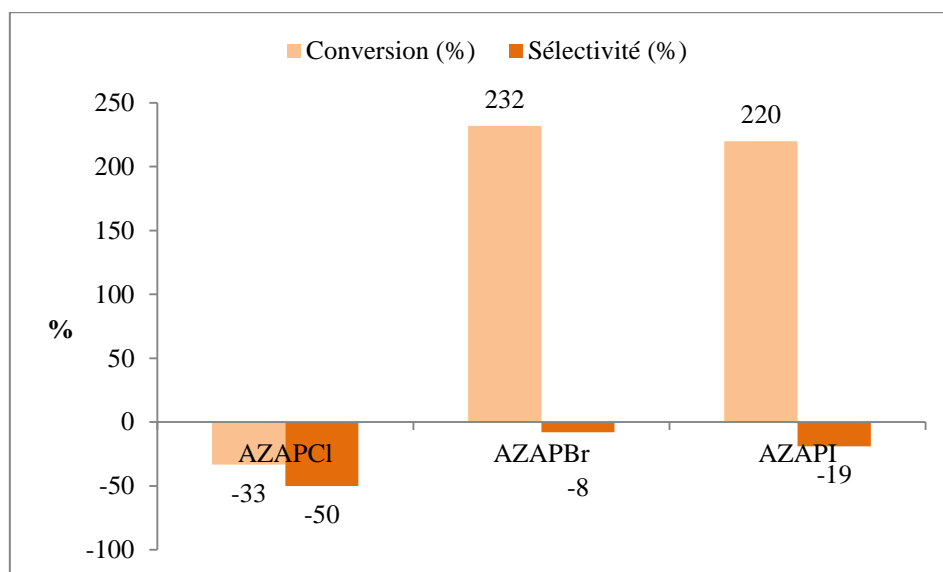


Figure 2.17 : Influence de la silice sur l'activité de l'azaphosphatane en fonction du contre ion

La même étude a été menée avec les sels de tétrabutylammonium. Les résultats sont présentés en Figure 2.18. Dans le cas des sels d'ammonium, la chute de la sélectivité en carbonate cyclique est importante pour le chlorure (-38%) alors que la conversion reste identique. Au contraire, dans le cas des bromures et des iodures d'ammonium, la perte de sélectivité est négligeable. Par contre, le gain d'activité est important. Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'iodure de tétrabutylammonium qui voit son activité augmenter de 733% en présence de silice.

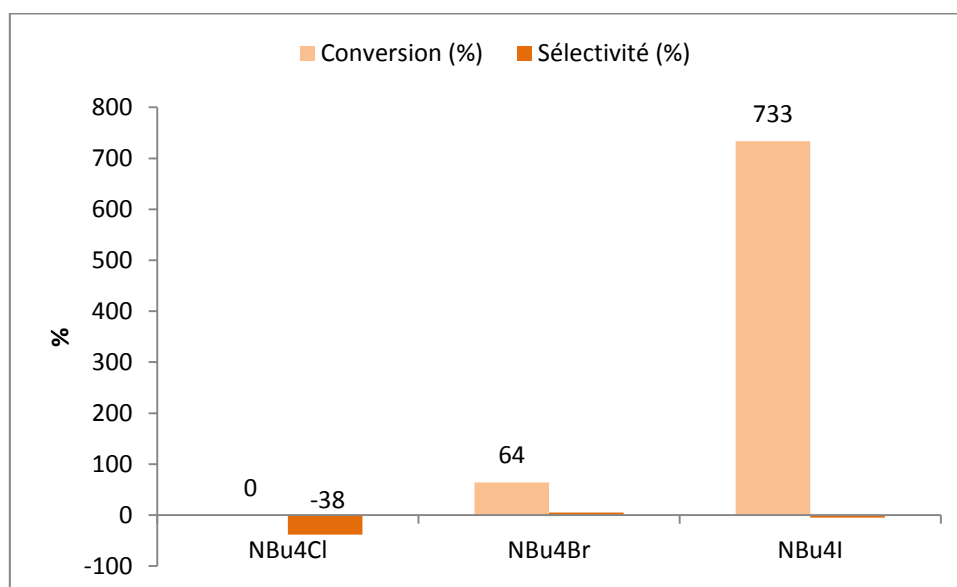


Figure 2.18 : Influence de la silice sur l'activité du sel d'ammonium en fonction du contre ion

Des similitudes sont observables entre les azaphosphatranes et les sels de tétrabutylammonium. Les composés possédant un contre ion chlorure voient leurs rendements en carbonate diminuer lors de l'ajout de silice. Pour les autres, l'effet inverse est observé. A la vue de ces résultats, l'azaphosphatrane bromé et l'iodure de tétrabutylammonium montrent les gains d'activité les plus importants en présence de silice. Par la suite, ces composés seront utilisés afin d'explorer l'effet d'autres paramètres réactionnels (variation masse de silice, température, nature de l'époxyde).

IV.B. Influence de la masse de silice ajoutée

La quantité de silice est également un paramètre qui a été étudié. Les résultats sont présentés dans la Figure 2.19 et dans le Tableau 2.18 en annexe 7.

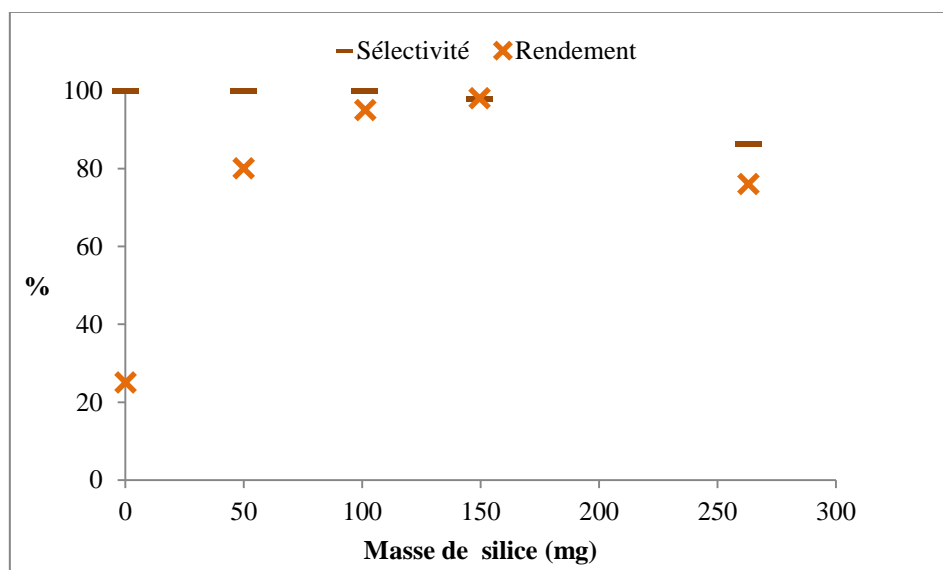


Figure 2.19 : Influence de la masse de silice sur le rendement et la sélectivité de l'AzapBr
 Conditions : SO (2 mmol), AzapBr (2 mol%), silice SBA-15 ULP, butanone (6mL), 80°C, 10 bar, 18 h

L'ajout de silice a un effet promoteur sur l'activité du catalyseur. Néanmoins, cet effet n'est pas proportionnel. Le rendement augmente avec la masse de silice ajoutée passant de 25% en l'absence de silice à 98 % en présence de 150 mg de silice. Dans le même temps, la sélectivité en carbonate cyclique reste constante. Au-delà de 150 mg, nous observons une diminution simultanée du rendement et de la sélectivité.

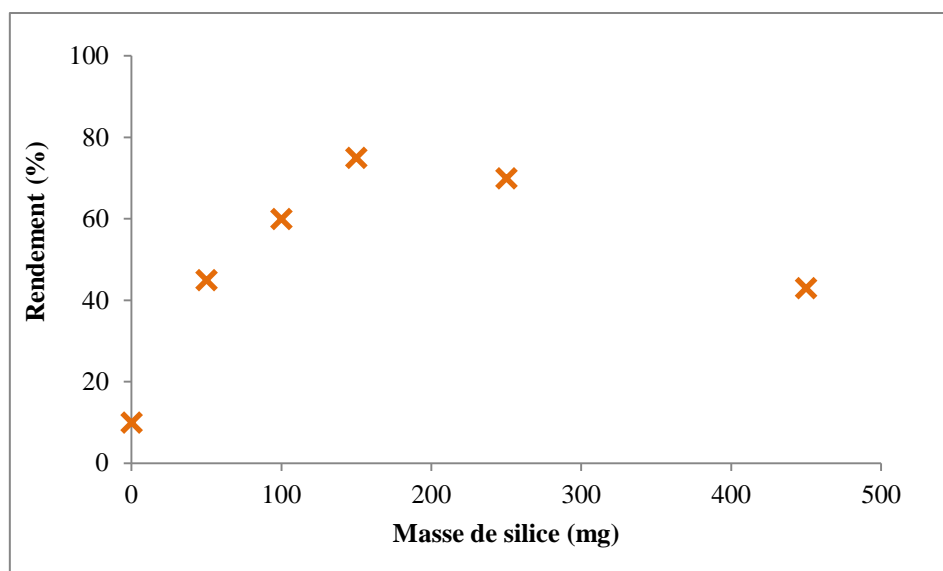


Figure 2.20 : Influence de la masse de silice sur rendement de l'iodure de tétrabutylammonium
Conditions SO (2 mmol), NBu₄I (2 mol%), silice SBA-15 ULP, butanone (6ml), 80°C, 10 bar, 6 h

Le même type de courbe "en cloche" est obtenu pour l'iodure de tétrabutylammonium. Le rendement maximum (75 %) est également obtenu pour 150 mg de silice.

La variation d'activité en fonction de la quantité de silice s'explique par la densité de site (Tableau 2.18 et Tableau 2.19 en annexe 7). A quantité de silice ajoutée importante (faible densité de site), la grande quantité de silanols de surface "retient" l'époxyde et/ou l'anion les empêchant de réagir. Au contraire, lorsque la masse de silice ajoutée est plus faible (forte densité de site), les silanols de surfaces sont masqués par le catalyseur rendant l'activation de l'époxyde difficile. L'activation des époxydes passe donc par un optimum à 150 mg. Cette masse de silice sera donc utilisée pour l'ensemble des études à venir. La sélectivité n'est pas impactée de manière significative par la masse de silice.

IV.C. Influence de la température

La température est un paramètre important à optimiser. En effet, maintenir un réacteur à haute température est très énergivore. Les catalyseurs développés doivent être efficaces à une température la plus proche possible de la température ambiante. Les rendements des AzapBr **7** et NBu₄I ont été déterminés en présence ou en l'absence de silice SBA-15 ULP sur une plage de température allant de 40 à 110 °C. Les résultats sont présentés en Figure 2.21 et en Figure 2.22. L'ensemble des valeurs numériques est reporté dans le Tableau 2.20 en annexe 7.

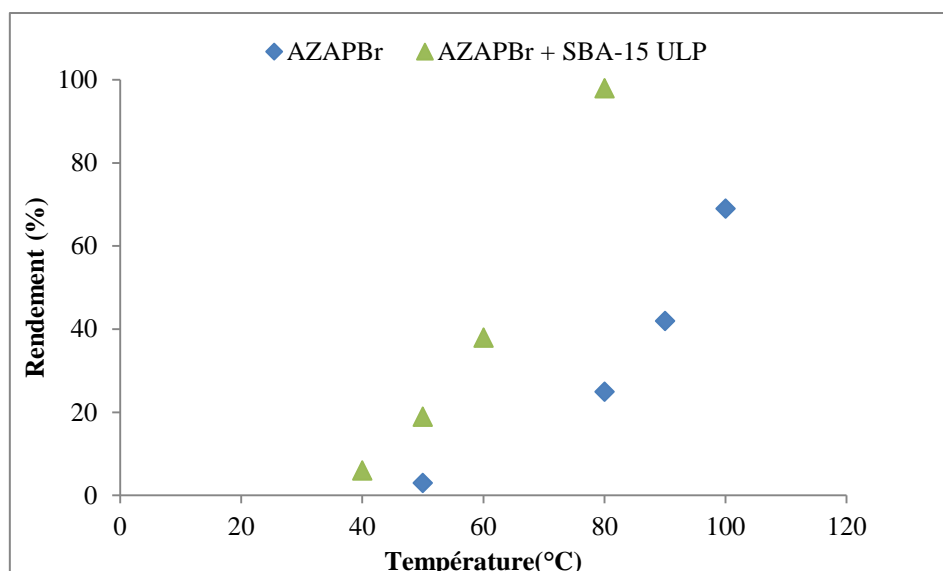


Figure 2.21 : Influence de la température avec et sans silice sur les azaphosphatranes
 Conditions : SO (2 mmol), AZAPBr (2 mol%), silice SBA-15 ULP (150 mg), butanone (6ml), 10 bar, 18 h

En l'absence de silice, L'AZAPBr 7, est inactif pour des températures inférieures à 50°C. En chauffant, les rendements augmentent atteignant 70% à 100°C. Le système {AzapBr + silice} permet d'obtenir un rendement quasi quantitatif à 80°C. Si la température est abaissée, les rendements diminuent. A 40°C, l'activité est quasiment nulle.

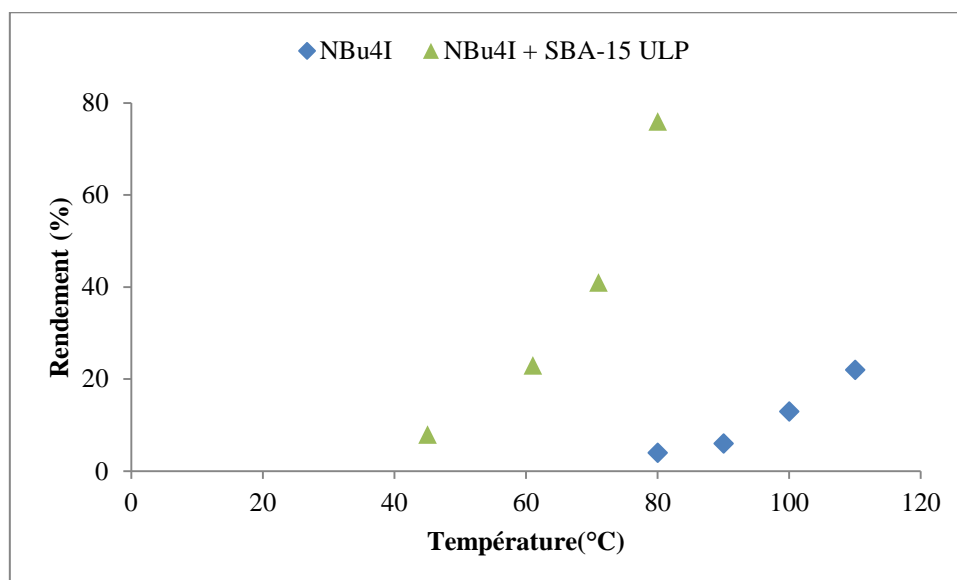


Figure 2.22 : Influence de la température avec et sans silice sur le rendement de NBu4I
 Conditions : SO (2 mmol), NBu4I (2 mol%), silice SBA-15 ULP (150 mg), butanone (6mL), 10 bar, 6 h

L'influence de la silice est plus marquée dans le cas du catalyseur NBu4I. En l'absence de silice, à 110 °C, son activité catalytique est faible (22% de rendement). Si on diminue la

température en dessous de 80°C, il ne présente plus d'activité. A la même température, en présence de silice des rendements aux alentours de 75% sont obtenus.

Ces études réalisées à différentes températures permettent grâce à la loi d'Eyring (détailler en annexe 8) d'accéder aux enthalpies et aux entropies d'activation pour les deux catalyseurs en conditions homogènes et hétérogènes. Les résultats sont présentés respectivement dans les Tableau 2.4 et Tableau 2.5.

AzapBr	Enthalpie d'activation (kJ.mol ⁻¹)	Entropie d'activation (J.K ⁻¹ mol ⁻¹)
Homogène	45,8	- 216
Hétérogène	91,4	- 68,3

Tableau 2.4 : Paramètres d'activation déterminés pour les azaphosphatranes.

NBu₄I	Enthalpie d'activation (kJ.mol ⁻¹)	Entropie d'activation (J.K ⁻¹ mol ⁻¹)
Homogène	67,1	-166
Hétérogène	71,3	-125

Tableau 2.5 : Paramètres d'activation déterminés pour les ammoniums.

Les variations d'enthalpie et d'entropie d'activation suivent les mêmes tendances pour les deux catalyseurs. Pour les ammoniums, l'augmentation d'enthalpie d'activation en présence de silice est relativement faible et pourrait s'expliquer par la présence de liaisons hydrogène supplémentaires (entre par exemple les silanols de surface et l'époxyde/l'halogénure) qui stabiliserait l'état initial. Les interactions entre les silanols de surface permettraient également de diminuer l'entropie d'activation, probablement en pré-organisant les réactifs et les états de transition à sa surface. Ce phénomène, commun aux deux types de catalyseurs, est plus prononcé dans le cas des azaphosphatranes. Dans ce cas, la variation d'enthalpie d'activation, pratiquement doublée en présence de silice, pourrait signifier que plus de liaisons doivent être brisées au cours de l'état de transition, supposant un changement de mécanisme en présence de silice. Même si l'état de transition nécessite plus d'énergie pour être atteint, la silice compenserait en préorganisant très fortement le système. Avec ces deux types de catalyseurs, la préorganisation est la clef de l'amélioration de la

réactivité du système catalytique qui pourrait être exacerbée par la nanostructuration de la silice SBA-15 ULP.

IV.D. Profil cinétique

Des suivis cinétiques ont été ensuite réalisés afin d'évaluer l'effet de l'ajout de silice sur la vitesse initiale. Ces études ont été menées à 80°C, température jugée optimale pour discriminer les effets de la silice.

Dans le cas de l'AZAPBr, nous observons qu'en présence de silice, la vitesse initiale est multipliée par 4,2 (Figure 2.23 et Tableau 2.21 en annexe 7). Toujours en milieu hétérogène, la vitesse semble constante au cours du temps et cela même pour des fortes conversions. La vitesse semble être indépendante de la concentration en époxyde, ce qui serait un argument en faveur d'un ordre 0 en époxyde en présence de silice. Ce phénomène n'est pas observé en l'absence de silice. Ce changement d'ordre en époxyde est en accord avec les grandes variations enthalpiques établies précédemment et supporte un changement de mécanisme ou d'étape cinétiquement déterminante. A 18h, seulement 23% de rendement est obtenu avec l'AZAPBr en conditions homogènes alors qu'il est quantitatif en présence de silice.

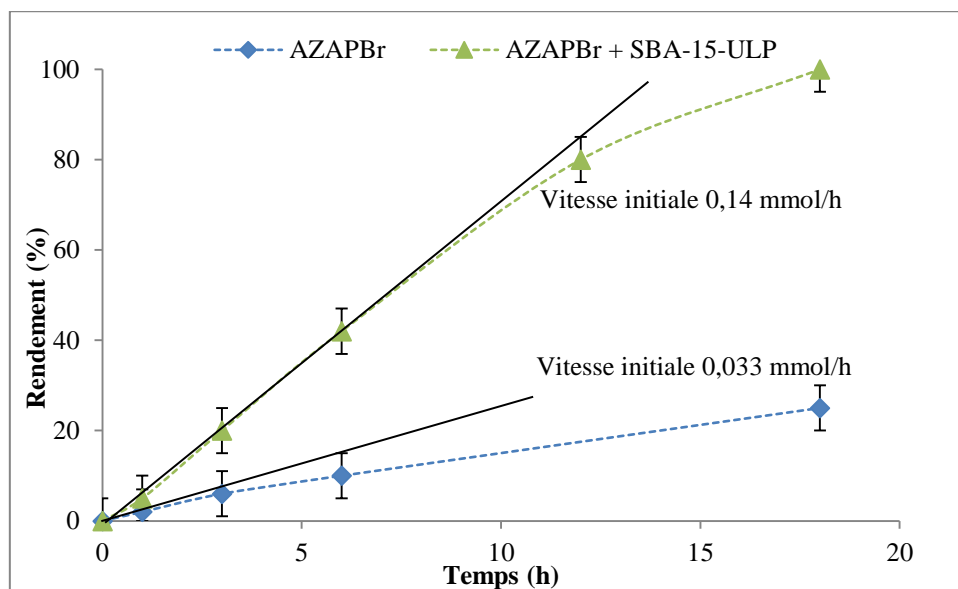


Figure 2.23 : Profil cinétique de l'AzapBr en présence ou non de silice. Conditions SO (2 mmol), AZAPBr (2 mol%), silice SBA-15 ULP (150 mg), butanone (6mL), 10 bar, 80°C.

Pour les ammoniums, l'effet promoteur de silice est encore marqué puisque la vitesse initiale est multipliée par plus de 10 par rapport à l'ammonium seul (Figure 2.24 et Tableau

2.22 en annexe 7). Nous observons également qu'en présence de silice les ammoniums sont plus actifs que les azaphosphatranes avec une vitesse initiale deux fois plus grande (0,31 mmol/h pour NBu_4I contre 0,14 mmol/h pour l'AZAPBr) alors qu'elle est identique sans silice (0,033 mmol/h).

Comme pour les azaphosphatranes, une durée de 18h permet d'obtenir une conversion quasi quantitative avec la silice. Il est à noter que contrairement aux azaphosphatranes, le rendement en fonction du temps n'est pas une droite dans le cas des ammoniums. Le changement de mécanisme est donc un phénomène propre aux azaphosphatranes.

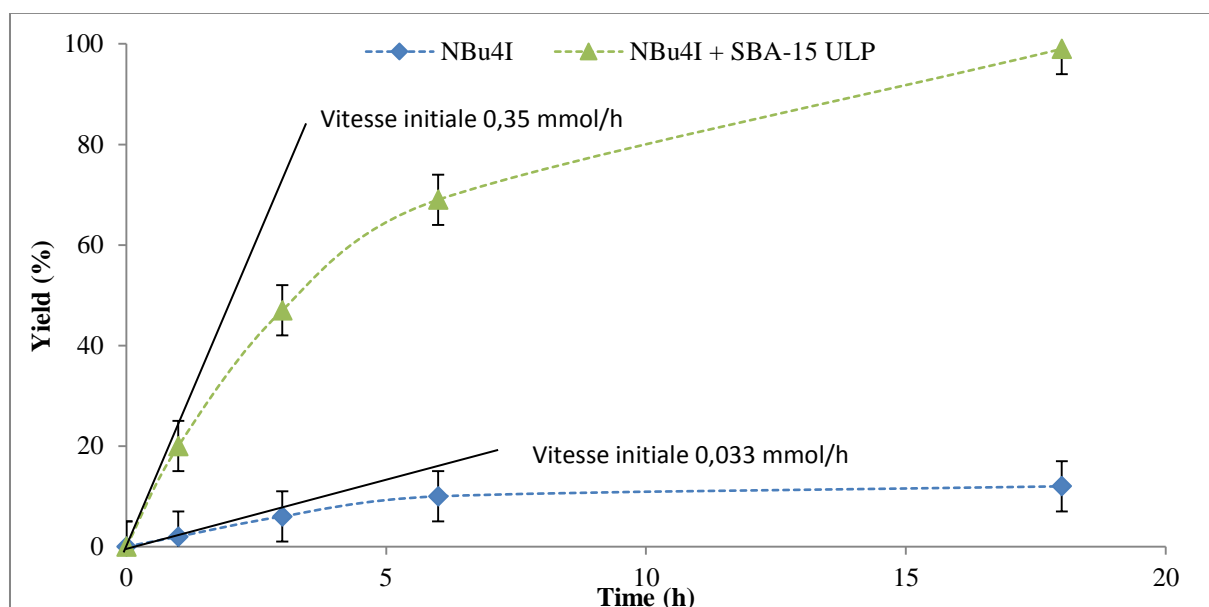


Figure 2.24 : Profil cinétique de NBu_4I en présence ou non de silice.
Conditions SO (2 mmol), catalyseur (2 mol%), silice (150 mg), MEK (6ml), 10 bar, 80°C

Les vitesses initiales ont également été mesurées avec des catalyseurs pré-physiorbés sur la silice SBA-15 ULP. Ces expériences permettent de voir si des contraintes diffusionnelles sont présentes et d'avoir des précisions sur la localisation de la réaction (en solution ou à la surface de la silice). Pour ce faire, la quantité souhaitée de catalyseur (AZAPBr ou NBu_4I) est dissoute dans de l'acétonitrile. La silice est ajoutée pour obtenir la même une charge catalytique que celle utilisée classiquement (0,04 mmol pour 150 mg de silice). Pour les ammoniums et les azaphosphatranes, les vitesses sont similaires (Tableau 2.6).

Catalyseur	Vitesse initiale (mmol/h)	
	Imprégnation préalable	Sans imprégnation
NBu₄I	0,35	0,31
AZAPBr	0,11	0,14

Tableau 2.6 : Effet de l'imprégnation préalable du catalyseur sur la silice avant l'utilisation pour la synthèse de carbonate cyclique

L'imprégnation préalable du catalyseur sur la silice n'a pas d'effet sur la vitesse initiale de réaction. Ce qui signifie qu'il n'y a pas de problème de diffusion au sein du matériau au cours de la synthèse des carbonates cycliques. Il semblerait également que la réaction ait lieu uniquement sur la surface de la silice.

IV.E. Applicabilité à différents époxydes

Tous les essais décrits précédemment ont été réalisés avec l'oxyde de styrène comme substrat modèle. D'autres époxydes ont été testés afin d'exemplifier et de circonscrire les limitations des systèmes catalytiques ammonium et azaphosphatrane. Nous voulions explorer si l'effet promoteur de la silice était applicable à d'autres époxydes.

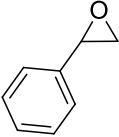
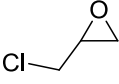
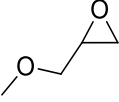
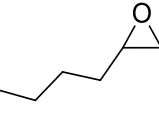


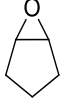

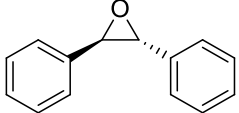
Epoxyde	AZAPBr		NBu ₄ I	
	Homogène	Hétérogène	Homogène	Hétérogène
	25 %	98 %	12 %	95 %
	96 % (43 %, 3 h)	92 % (42 %, 3 h)	99 % (47 %, 3 h) (71 %, 6 h)	100 % (71 %, 3 h)
	32 %	90 %	33 %	95 %
	14 %	97 %	14 %	100 %
	7 %	9 %	6 %	16 %
	3 %	4 %	2 %	4 %
	traces	11 % (32 %, 48 h)	3 %	16 % (41 %, 48 h)
	Pas de réactivité			
	Pas de réactivité		Non testé	

Tableau 2.7 : Rendements obtenus pour différents époxydes

Conditions : SO (2 mmol), catalyseur (2 mol%), silice SBA-15 ULP (150 mg), butanone (6mL), 10 bar, 18h

Au vu de ces résultats, l'épichlorohydrine apparaît comme l'époxyde le plus réactif. En 18 h, la conversion totale est obtenue quel que soit le système catalytique en conditions homogène et hétérogène. Si on abaisse le temps de réaction à 3 h, nous n'observons aucun effet notable de la silice pour le système AZAPBr alors qu'une forte augmentation de 51 % dans le cas de NBu₄I est visible. Les autres époxydes terminaux (oxyde de styrène, glycidyl

méthyl éther et époxyhexane) montrent une réactivité limitée en l'absence de silice (de 12 à 33 %). Au contraire, en présence du support silicique, les rendements proches de 100 % sont obtenus et ce aussi bien avec les ammoniums que les azaphosphatranes.

Pour les époxydes disubstitués, moins réactifs, la réactivité est améliorée en présence de silice. Néanmoins, l'ensemble des réactivités est faible en présence (max 16%) et en l'absence (max 7%) de silice. L'augmentation du temps de réaction à 48 h permet d'arriver à des rendements modérés (32 % pour AZAPBr, 41% pour NBu₄I) dans le cas de l'oxyde de cyclopentène. L'oxétane ainsi que le *trans*-oxyde de stilbene ont été testés comme substrat de réaction mais aucune réactivité n'a été observée.

IV.F. Réutilisation des systèmes catalytiques

Un des avantages de la catalyse hétérogène est la facilité de séparation et de réutilisation du catalyseur. Ici, le recyclage est d'autant plus difficile que le catalyseur n'est pas lié de manière covalente au support. Pour pouvoir recycler le système catalytique bicomposant {catalyseur + support}, il est nécessaire d'utiliser un solvant capable de solubiliser l'ensemble des composants à l'exception des catalyseurs. Ces derniers sont des sels, leur solubilité dans l'éther diéthylique est nulle alors que les autres composants sont solubles dans ce solvant. Les lavages du support silicique sont effectués donc dans ce solvant afin de récupérer le carbonate de styrène formé tout en laissant le catalyseur sur la surface. Le protocole détaillé utilisé pour recycler le système {catalyseur + silice} est disponible en annexe 5.

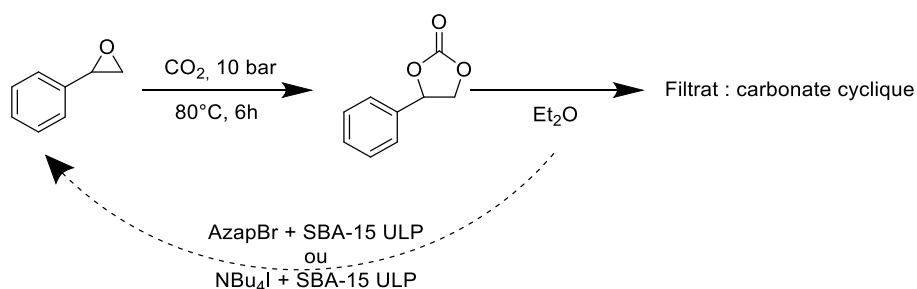


Figure 2.25 : Principe de recyclage du système catalytique.

Les recyclages ont été effectués pour le composé **7** et l'iodure de tétrabutylammonium avec de la silice SBA-15 ultra large pore.

L'étude de la réutilisation du système {AZAPBr + silice} montre une perte d'activité au cours des cycles successifs passant de 35 % à moins de 10 % de rendement après 3 cycles. Cette perte de réactivité s'accompagne d'une baisse de la sélectivité en carbonate cyclique. On passe de 93% au premier cycle à 72% pour le troisième. Les résultats sont surprenants. En

effet, les études précédentes de l'équipe, les azaphosphatranes avaient démontré leur stabilité sur plusieurs jours (environ 100 h)¹⁴⁵ en condition homogène. De plus, la réalisation d'une RMN solide ³¹P montre le pic caractéristique de l'azaphosphatrane aux alentours de -12 ppm.

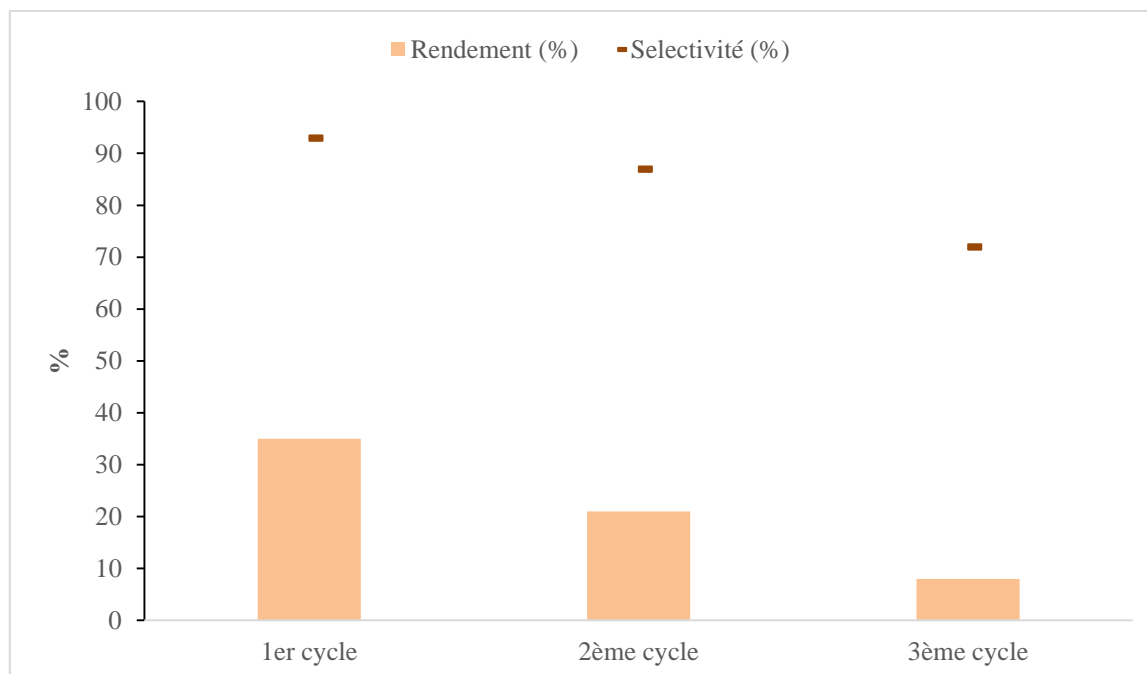


Figure 2.26 : Rendement et sélectivité du système {AzapBr + SBA-15 ULP} au cours de trois cycles consécutifs

Conditions : SO (2 mmol), AZAPBr (2 mol%), silice SBA-15 ULP (150 mg), butanone (6mL), 10 bar, 80 °C, 6 h

La recyclabilité du système {NBu₄I + silice} montre la même tendance avec une baisse très marquée (~ 80 %) entre le premier et le deuxième cycle. En seulement 3 cycles, le rendement chute de 81 % à 12 % et la sélectivité de 95 % à 75 %.

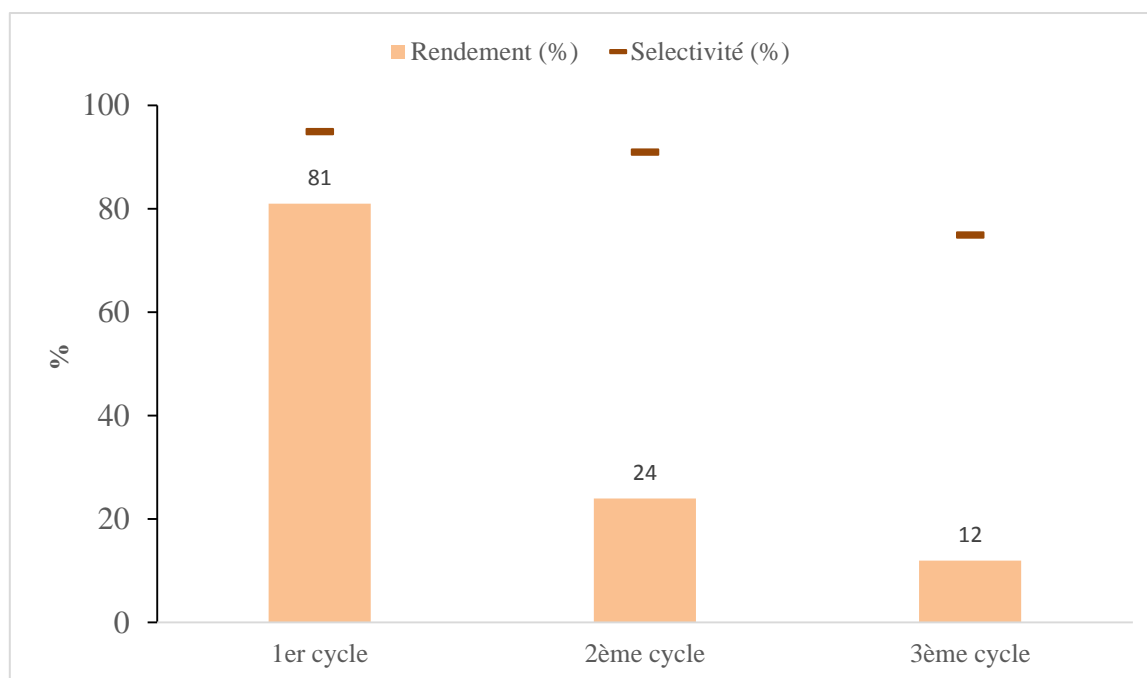


Figure 2.27 : Rendement et sélectivité du système {NBu₄I+SBA-15 ULP} au cours de trois cycles consécutifs

Conditions : SO (2 mmol), AZAPBr (2 mol%), silice SBA-15 ULP (150 mg), butanone (6mL), 10 bar, 80 °C, 6 h

La chute de réactivité est liée à une dégradation probable du catalyseur. Ici, les catalyseurs sont des sels donc composés de 2 ions. La perte de réactivité peut être à priori liée à la dégradation de l'un ou de l'autre. Si l'anion ne peut pas se dégrader, il peut néanmoins réagir ou être piégé par la silice. Au cours de leurs études sur la cycloaddition du CO₂ sur les époxydes, l'équipe de North avait montré que la chute d'activité des ammoniums était liée à leur déquaternisation^{158,159}. Dans le milieu réactionnel, le sel de tétrabutylammonium réagit avec son contre ion pour former la tributylamine et un halogénure de butyle. Le contre ion n'est donc plus disponible pour réagir avec l'époxyde. Dans le cas des azaphosphatranes, la structure du cation ne semble pas modifiée comme démontré par RMN ³¹P. La perte d'activité pourrait être due à une perte progressive de l'halogénure par substitution avec les silanols de surface.

¹⁵⁸ North, M.; Pasquale, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (16), 2946–2948.

¹⁵⁹ Meléndez, J.; North, M.; Villuendas, P.; Young, C. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (15), 3885–3902.

IV.G. Explication et identification des produits secondaires

La chute de la sélectivité est concomitante à la formation d'un produit secondaire. Afin de le caractériser différentes expériences ont été réalisées. Les différents essais sont présentés dans le Tableau 2.8.

Entrée	AzapCl	Silice	CO ₂	Carbonate	Produit secondaire
1	oui	oui	non	non	oui
2	non	oui	oui	non	non
3	oui	non	oui	oui	non

Tableau 2.8 : Conditions des expériences de contrôle

Sans CO₂, mais en présence de silice et d'AZAPCl les produits secondaires sont formés (entrée 1), il ne contient donc pas de CO₂ et ne présente pas d'intérêt pour la valorisation de ce gaz. Ce composé n'est pas non plus issu d'une activité intrinsèque de la silice étant donné que la présence d'azaphosphatane est nécessaire à sa formation (entrée 1 et 2). L'analyse d'un brut réactionnel en spectrométrie de masse permet d'identifier plusieurs sous-produits : le styrène glycol, ainsi que des polyéthers allant jusqu'au tétramère mais aucun composé ne contient de chlore (Annexe 9). Les déplacements chimiques des signaux obtenus en RMN ($\delta = 4,73$ et $3,62$ ppm) sont compatibles avec l'obtention de ces produits^{160,161}.

¹⁶⁰ Wang, Z.; Cui, Y.-T.; Xu, Z.-B.; Qu, J. *J. Org. Chem.* **2008**, 73 (6), 2270–2274.

¹⁶¹ Zhang, H.; Hu, S.; Zhao, J.; Zhang, G.. *European Polymer Journal* **2017**, 95, 693–701.

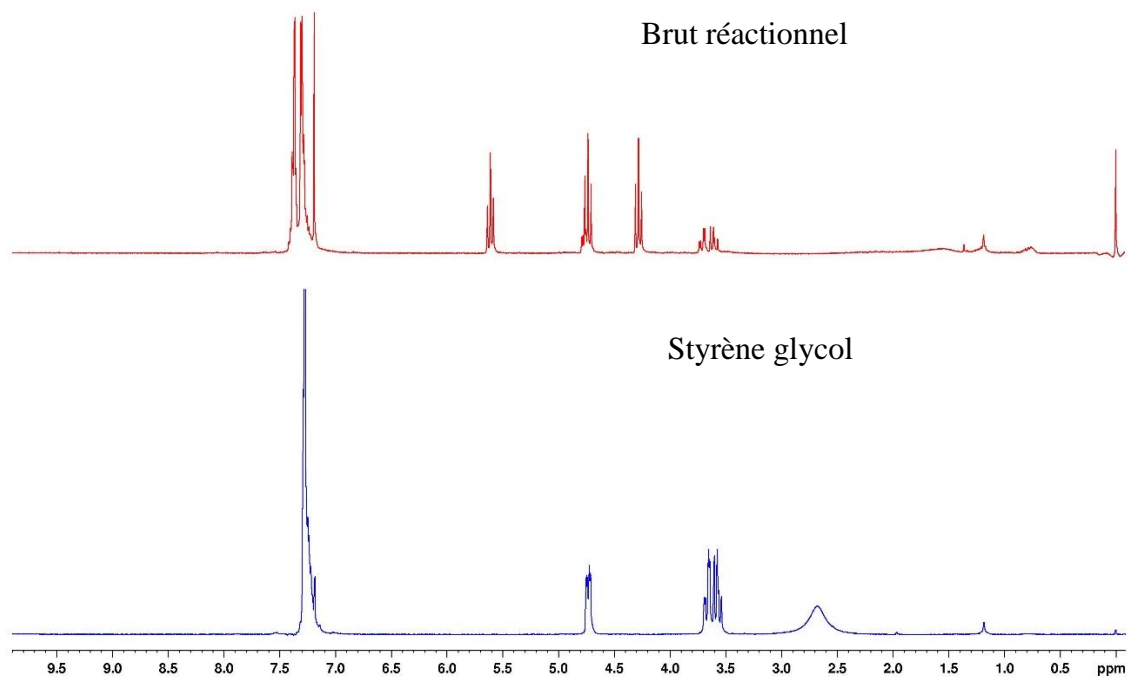


Figure 2.28 : Comparaison des spectres RMN ^1H d'un brut réactionnel (haut) et du styrène glycol synthétisé (bas)

Il est décrit dans la littérature, qu'en présence d'alumino-silicate¹⁶² ou de chlorure 2-hydroxy-*N,N,N*-triméthylethan-1-ammonium¹⁶³, l'oxyde de styrène est susceptible de s'isomériser en 2-phénylacétaldehyde selon un réarrangement de Meinwald¹⁶⁴. Une voie possible à l'obtention de ces produits pourrait passer par cette isomérisation. Une fois le phénylacétaldehyde formé, il est en équilibre avec l'énol correspondant suivant l'équilibre céto-énolique. L'énol pourrait réagir ensuite avec un proton pour former le carbocation le plus stable. Cet intermédiaire peut soit s'hydrolyser pour former le styrène glycol ou alors s'oligomériser.

¹⁶² Robinson, M. W. C.; Davies, A. M.; Buckle, R.; Mabbett, I.; Taylor, S. H.; Graham, A. E. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7 (12), 2559-2564.

¹⁶³ Sadula, S.; Kanjilal, S.; Reddy, S.; Prasad, R. B. *Indo Am. J. Pharm. Res.* **2015**, 5 (02), 760-766.

¹⁶⁴ Lamb, J. R.; Jung, Y.; Coates, G. W. *Org. Chem. Front.* **2015**, 2 (4), 346-349.

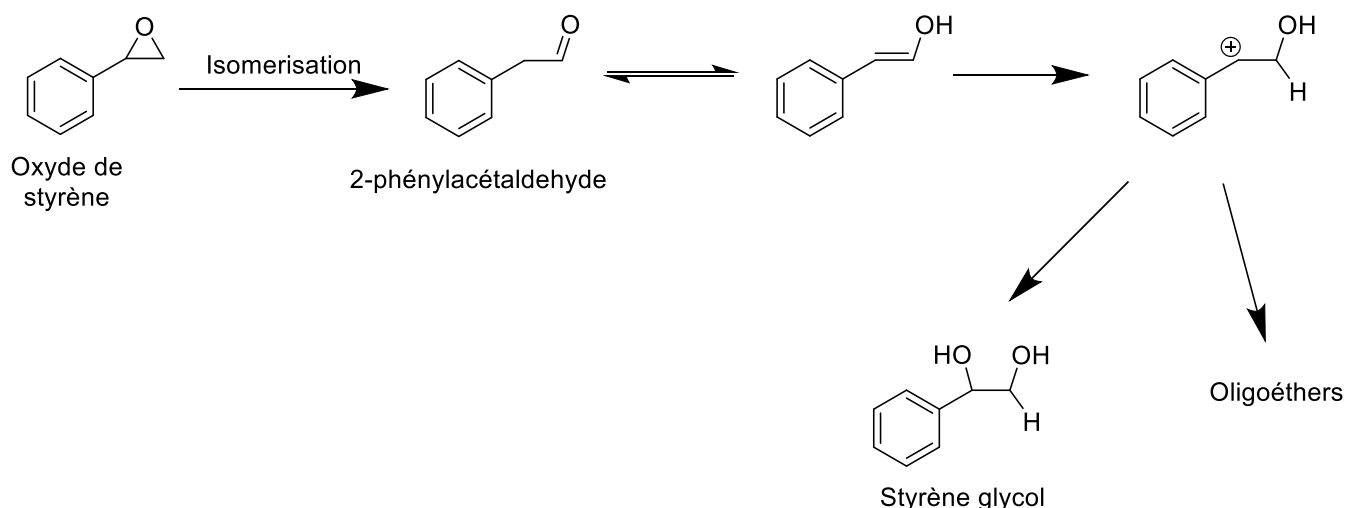


Figure 2.29 : Mécanisme proposé pour l'obtention des produits secondaires du couplage époxyde/CO₂

IV.H. Conclusion

L'ajout de silice permet d'améliorer de façon significative l'efficacité des azaphosphatranes bromé et iodé ainsi que des bromure et iodure de tétrabutylammonium. Ces systèmes permettent d'obtenir des rendements élevés (> 90 %) pour les époxydes terminaux à 80°C et sous 10 bar de CO₂. Ce système présente une faible réactivité pour les époxydes disubstitués. Le recyclage est également problématique. Après seulement 3 cycles, la réactivité du système chute, favorisant la formation de composés secondaires.

V. Etude des azaphosphatranes encapsulés au sein d'hémicryptophane

V.A. Synthèse des azaphosphatranes encapsulés

La synthèse de telles molécules a déjà été réalisée dans l'équipe¹⁴⁷. Il s'agit d'une synthèse en 5 étapes avec un rendement global d'environ 8%. La première étape est une substitution nucléophile, elle permet d'obtenir le précurseur **10** de l'unité cyclotrivratriylène (CTV) par réaction de l'alcool vanillique (composé **9**) avec le 1,2-dibromoéthane. Ce composé réagit au travers d'une alkylation de Friedel et Craft, pour former le CTV **11** contenant trois atomes de brome. L'étape suivante est une réaction de Williamson entre le CTV et l'hydroxybenzaldéhyde. La cage est ensuite fermée par la formation d'une triple imine en présence de tris(2-aminoéthyl)amine (tren). Ce composé obtenu sous contrôle thermodynamique est ensuite réduit par du borohydrure de sodium. Une fois la cage **13** obtenue, il est possible d'insérer le phosphore par réaction de la cage avec un mélange

composé de PCl_3 (2/3 eq) et de HMPT (2/3 eq) pour conduire à **14** avec un rendement de 35%.

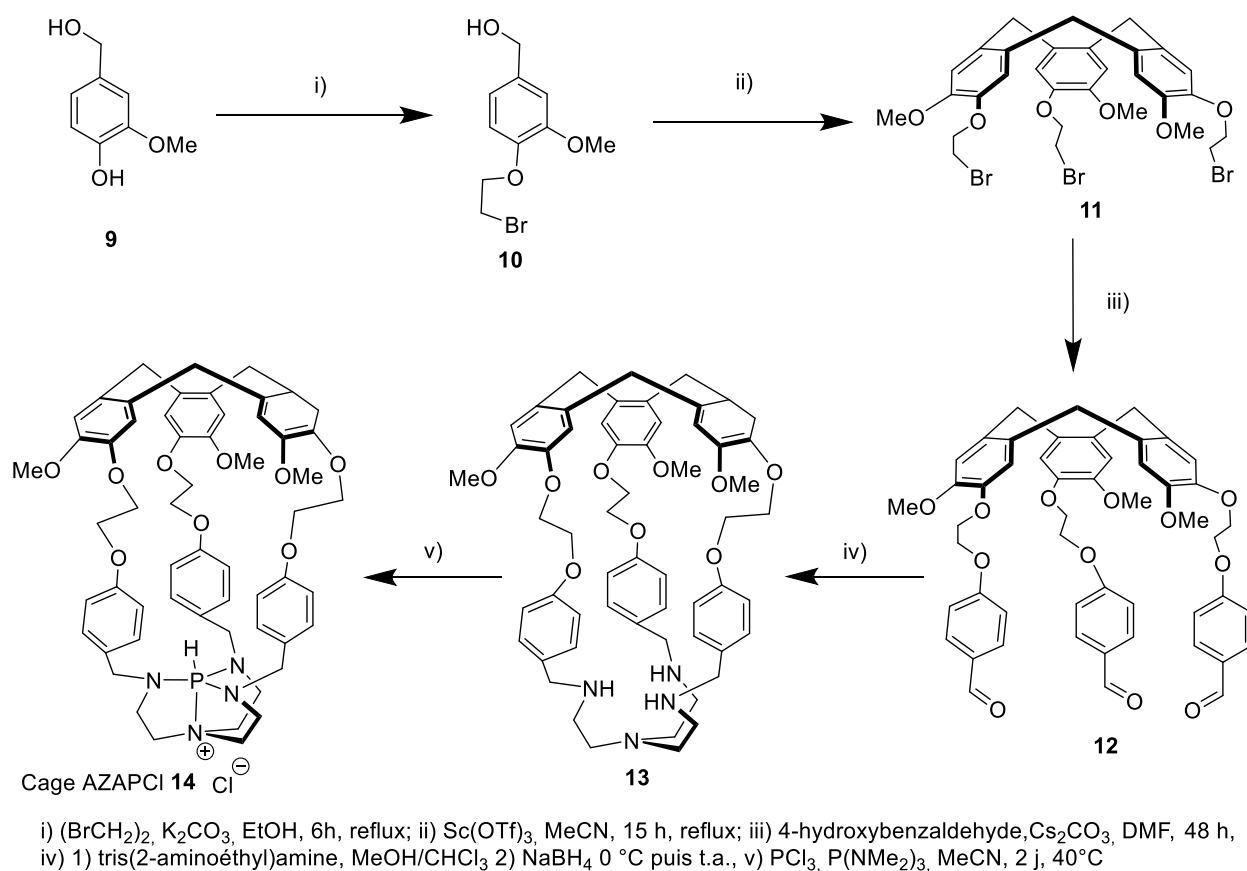


Figure 2.30 : Voie de synthèse d'un azaphosphatane encapsulé

L'azaphosphatane encagé obtenu possède un chlorure comme contre ion. L'échange d'anion est effectué suivant le même principe que celui des azaphosphatanes modèles (Annexe 4).

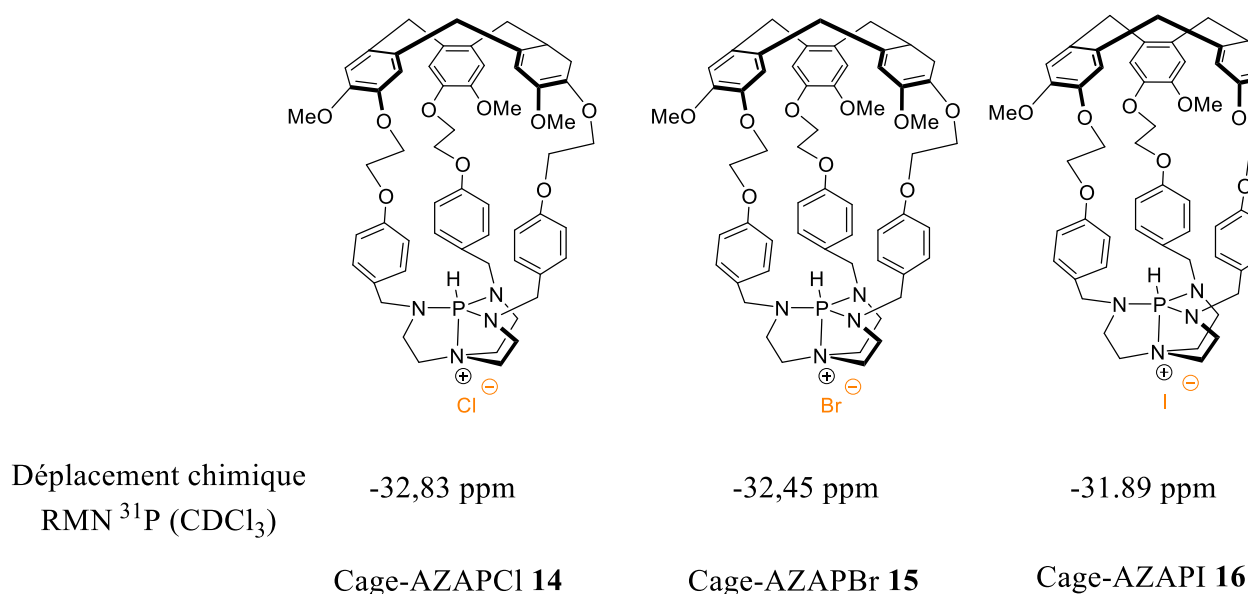


Figure 2.31 : Déplacements chimiques en RMN ³¹P des différents azaphosphatranes encagés en fonction du contre ion

Des variations de déplacement chimiques sont également observées. Le phosphore de la Cage-AZAPI **16** est légèrement plus blindé que la Cage-AZAPCl **14**.

V.B. Application en catalyse

Les catalyseurs ainsi obtenus sont peu solubles dans la butanone. Les conditions opératoires ont dû être modifiées. Des travaux antérieurs réalisés dans l'équipe avaient étudié la réactivité de ces composés dans les époxydes purs sans solvant¹⁶⁵. L'étude de l'effet des contre ions des azaphosphatranes encagés a été étudiée dans l'époxyde liquide (50 mmol, 5,9 mL) avec 0,1 mol% de catalyseur à 80°C sous 10 bar de dioxyde de carbone. En l'absence de solvant, l'activité sera évaluée par les « *Turn Over Number* » (TON) ou « nombre de rotation ». Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.9.

¹⁶⁵ Chatelet, B.; Joucla, L.; Dutasta, J.-P.; Martinez, A.; Dufaud, V. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (28), 8571–8574.

Catalyseur	TON ^a
Cage-AZAPCl	87
Cage-AZAPBr	71
Cage-AZAPI	59
Cage-AZAPCl + SBA-15 ULP	41
Cage-AZAPBr + SBA-15 ULP	102
Cage-AZAPI+ SBA-15 ULP	90
AZAPCl	90
AZAPBr + SBA-15 ULP	139

Tableau 2.9 : Effet du contre ion sur la réactivité des azaphosphatranes encagés.

Conditions : SO (50 mmol), catalyseur (0.1 mol%), silice SBA-15 ULP (150 mg), 10 bar, 80°C, 18h

^a $TON = \frac{n_{\text{carbonate cyclique}}}{n_{\text{catalyseur}}}$ déterminé par CPG

Même si les conditions réactionnelles sont différentes, les tendances observées sont les mêmes qu'avec les azaphosphatranes modèle en présence de butanone. En l'absence de silice, la réactivité diminue en suivant l'ordre Cl > Br > I. L'ajout de silice à la cage-AZAPCl entraîne une diminution de la réactivité de la Cage-AZAPCl. L'effet inverse se produit pour les dérivés encagés bromés et iodés. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le système {Cage-AZAPBr + silice} avec un TON de 102. Afin de comparer les systèmes encagés aux modèles, l'AZAPCl et le système {AzapBr + Silice} ont été testés dans ces conditions. L'AZAPCl et son homologue encagé présentent une activité similaire (TON respectifs de 90 et 87). En présence de silice, le composé modèle AZAPBr a une meilleure activité que le dérivé encagé correspondant (TON = 139 contre 102). Comme nous l'avons vu précédemment, le gain d'activité liée à l'ajout de silice s'explique par l'activation par liaison hydrogène de l'époxyde et des intermédiaires réactionnels. En utilisant un catalyseur encapsulé, ce mode d'activation est plus difficile voire impossible, expliquant ainsi la moins bonne réactivité observée.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la réaction de couplage entre le dioxyde de carbone et l'oxyde de styrène en présence de butanone ou dans l'époxyde seul catalysé par des azaphosphatranes. Le contre ion de ce dernier n'a pas d'influence sur la réactivité en l'absence de solvant. Au contraire, en présence de butanone, le dérivé chloré présente une

meilleure activité que son homologue iodé. Afin d'expliquer ces différences, une étude mécanistique a été menée permettant d'accéder à la loi de vitesse suivante $v = k[AZAPCl][\text{époxyde}]$. Cette loi diffère de la loi déterminée précédemment dans l'équipe où chacun des réactifs (AZAPCl, époxyde et CO₂) avait un ordre 1. Par la suite, notre intérêt s'est porté sur l'interaction entre l'AZAPCl et diverses silices (silice amorphe, SBA-15, SBA-15 ULP, SBA-15 dopé au titane). L'ajout de ces supports siliciques n'a pas d'effet positif sur le rendement ou la sélectivité en carbonate cyclique de la réaction. Néanmoins, une synergie positive est observée entre la silice SBA+15 ULP et les AZAPBr et AZAPI. Cet effet est également observé avec les bromure et iodure de tétrabutylammonium. L'interaction entre les composants de ce système est optimale pour une charge catalytique de 2 mol% en azaphosphatranes ou en ammonium et de 150 mg de silice. Cette combinaison permet d'abaisser la température de réaction et d'augmenter la vitesse initiale de la réaction (x4 pour les azaphosphatranes et x10 pour les ammoniums). L'utilisation de la loi d'Eyring, permettant d'accéder aux enthalpies et entropies d'activation, permet d'affirmer que la silice joue un rôle important en préorganisant les réactifs et les états de transitions. Pour les azaphosphatranes des grandes différences d'enthalpie d'activation sont observées (45,8 contre 91,4 kJ/mol avec silice) appuyant un possible changement de mécanisme ou d'étape cinétiquement déterminante. Cette synergie positive est également observable pour d'autres époxydes. Avec les époxydes terminaux, les rendements obtenus en présence de silice sont supérieurs à 90%. Le même effet est observé pour les époxydes di-substitués où les rendements passent de quelques pourcents à plus de 30 % en 48 h. Par la suite, le système {catalyseur + silice} a été recyclé. Après seulement trois cycles, le rendement ainsi que la sélectivité en carbonate cyclique diminuent. Les produits secondaires ont été identifiés par spectrométrie de masse et RMN. Il s'agit du styrène glycol et d'oligoéthers. Enfin, la double encapsulation des azaphosphatranes en sein d'hémicryptophane a été testée. La présence de silice exacerbe la réactivité des cage-AZAPBr et cage-AZAPI, mais les activités sont inférieures à celle des composés modèles.

Annexe 1 : Généralités

Les réactifs commerciaux utilisés en synthèse ont été commandés chez les fournisseurs Sigma-Aldrich, Acros, Alfa Aesar et Fluorochem puis utilisés sans autre purification. Les solvants ont été séchés suivant les procédures classiques et conservés sur tamis moléculaire. Le CO₂ d'une pureté de 99,99 % a été acheté et utilisé sans purification supplémentaire.

Les colonnes de chromatographie ont été réalisées avec de la silice Merck Si 60 (60-200nm) et les chromatographies sur couches minces ont été effectuées sur des plaques de silice F₂₅₄ de chez Merck.

Les spectres RMN ¹H, RMN ¹³C et RMN ³¹P ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Bruker Advance 300 à 300,1 MHz, 75,5 MHz et 121,4 MHz pour respectivement ¹H, ¹³C et ³¹P. Les déplacements chimiques sont référencés par rapport au tétraméthylsilane pour les spectres RMN ¹H et RMN ¹³C ou par rapport à l'acide phosphorique pour les spectres RMN ³¹P.

Les spectres de masses ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker MicrOTOFQ II détection en mode positif.

Annexe 2 : Synthèse des silices

Synthesis of SBA-15 ULP.

The synthesis of SBA-15 ultra-large pore (SBA-15 ULP) mesoporous material is based on the procedure described by Sun et al¹⁵⁴. Typically, Pluronic P123 (10.1 g) was dissolved in a mixture of HCl 37% (37.6 mL) and H₂O (313.2 mL) at room temperature followed by the addition of NH₄F (0.11 g). The solution was cooled down to 15 °C and stirred for 1 h. A pre-mixed solution composed of TEOS (21.3 g) and hexane (35.4 g) was added drop wise and the solution was stirred for an additional 20 h at 15 °C obtaining a gel with a composition of 1 TEOS : 0.017 P123 : 0.4 TIPB : 0.03 NH₄F : 4.4 HCl : 184 H₂O. The mixture was then aged for 48 h at 100 °C. The resulting solid product was filtered, washed with distilled water (250 ml) and dried at 60 °C overnight. Finally, the solid was calcined under flowing air at 540 °C for 4 h, with a heating rate of 2°C/min.

Synthesis of Ti@SBA-15.

The synthesis of Ti@SBA-15 mesoporous material was performed by following a procedure from Zhang and co-workers¹⁵³. In a typical synthesis, Pluronic P123 (8 g) and NH₄F (0.05 g) were dissolved in a 1 M HCl solution (300 mL) with stirring at room temperature. Then, a pre-mixed solution of TMOS (12 g) and titanium(IV) isopropoxide (0.5 mL) was added dropwise and the solution was stirred for 20 h at 40 °C to obtain a gel composition of 1 TMOS : 0.017 P123 : 0.021 Ti(IV) isopropoxide : 0.02 NH₄F : 0.4 HCl : 210 H₂O. The mixture was aged at 60 °C for 48 h. The solid product was then filtered, washed with distilled water (2 x 250 mL) and dried at 60 °C

Prephysorption of NBu₄I on SBA-15 ULP

Silica SBA-15 ULP (804 mg) was dispersed in acetonitrile (20 mL). Then, a solution of tetrabutylammonium iodide (77,8 mg, 0,21 mmol) in acetonitrile (2 mL) was added. The mixture was stirred for 4 h. Solvent was removed under reduce pressure. The solid product was dried at 50 °C overnight.

Prephysorption of AZAPBr on SBA-15 ULP

Silica SBA-15 ULP (600 mg) was dispersed in acetonitrile (20 mL). Then, a solution of AZAPBr (108,4 mg, 0,21 mmol) in acetonitrile (2 mL) was added. The mixture was stirred

overnight. Solvent was removed under reduce pressure. The solid product was dried at 50 °C overnight.

Annexe 3 : Description des appareils et analyse des silices

Les matériaux préparés durant la thèse ont été caractérisés par une combinaison de techniques physico-chimiques et spectroscopiques. Nous pouvons distinguer deux domaines d'analyses :

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

A3.1 Analyses de diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique non destructive pour l'échantillon basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné (Figure 2.32). D'après la loi de Bragg, une distance inter-réticulaire peut être reliée à l'angle d'incidence du faisceau selon l'équation $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$, où d_{hkl} représente la distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller (hkl), n l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau entrant et θ l'angle d'incidence.

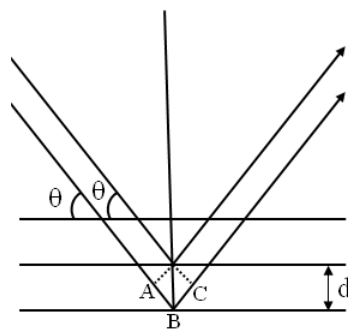


Figure 2.32 : Diffraction des rayons X sur deux plans réticulaires

Les analyses de DRX ont été réalisées par un laboratoire extérieur (IRCE Lyon). Les données ont été collectées sur un diffractomètre Bruker D5005 en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) à une puissance de 50 kV - 35mA. Les échantillons sont au préalable broyés finement avant d'être déposés en couche mince (1 mm) sur le support PVC et

recouverts d'une lame de verre. Le balayage est effectué entre 0,5 à 7 degrés (sur l'échelle 2θ).

L'analyse DRX aux petits angles permet de vérifier l'arrangement 2D hexagonal des pores (groupe de symétrie $p6mm$) ; l'intensité et la largeur des pics caractérisent la cristallinité (taille des domaines diffractants). La position du pic le plus intense correspond à la diffraction provoquée par le plan réticulaire (100), et il est possible de calculer la distance entre les centres des pores a_0 à partir de la formule de Bragg et des critères géométriques de la maille cristalline : $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$

La Figure 2.33 est une schématisation de l'arrangement des canaux et permet de rendre compte de la relation entre la distance inter-réticulaire (100) et celle entre les centres des pores.

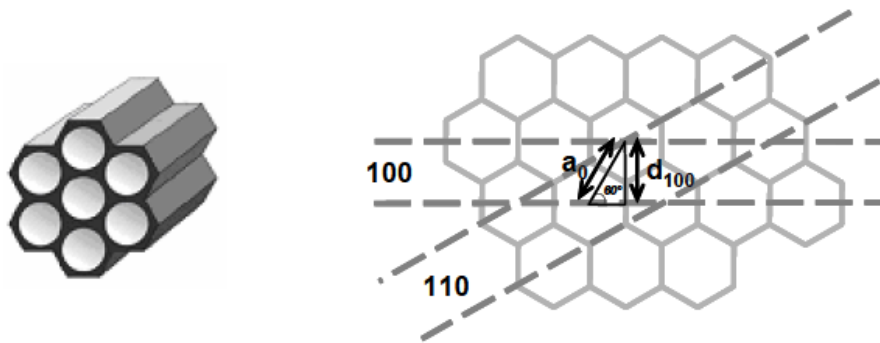


Figure 2.33 : Schématisation de l'arrangement des pores

Le paramètre de maille a_0 combiné à la valeur de la taille des pores déterminée par analyse BET permet de calculer l'épaisseur des murs e selon l'équation $e = a_0 - \text{diamètre de pores}$.

A3.2. Analyses de porosimétrie par la méthode BET

BET est l'acronyme qui regroupe le nom des trois chercheurs à l'origine de la méthode pour l'analyse : Brunauer, Emmett et Teller¹⁵⁵. La BET permet de caractériser les propriétés texturales des matériaux, c'est-à-dire la taille des pores, la surface spécifique et le volume poreux. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 Kelvin ont été mesurées sur un appareil Micromeritics ASAP 2020 M. Les échantillons ont été préalablement soumis à une pression résiduelle d'environ 10^{-5} torr à 150 °C, dans le but de retirer tout contaminant (eau et gaz adsorbés...) pouvant gêner la mesure. La cellule est ensuite plongée dans l'azote liquide et l'analyse est lancée, la procédure d'acquisition et de calcul étant automatisée. Les

matériaux de type SBA-15 présentent des isothermes de type IV selon la classification IUPAC¹⁵⁶. La Figure 2.34 donne l'exemple de la silice SBA-15 ULP native.

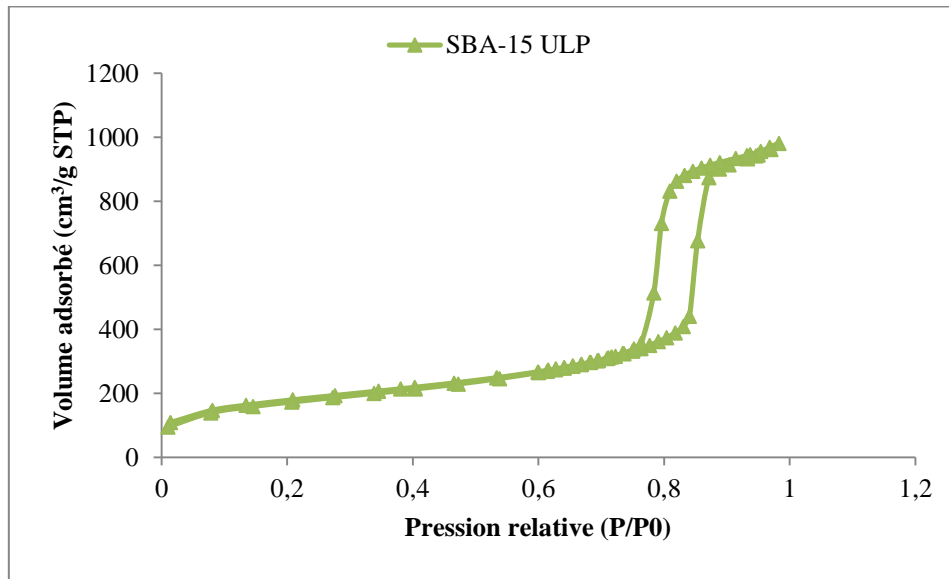


Figure 2.34 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote de la silice SBA-15 ULP native

Cette isotherme comprend différentes zone de pression partielle correspondant aux phénomènes suivants :

- Pour $P/P_0 < 0,6$, nous avons l'adsorption mono-multicouche sur la totalité de la surface du matériau. Par extrapolation, nous avons accès à la surface spécifique. Notons que le remplissage des micropores se produit à des pressions partielles faibles ($< 0,05$) et ne s'effectue pas par adsorption mono-multicouche, ce qui rend impossible la mesure de la surface dans cette zone.

- Pour $0,6 < P/P_0 < 0,8$, le remplissage des pores a lieu par condensation capillaire. L'ensemble des pores d'un même diamètre se remplit à la même pression ce qui signifie qu'une distribution étroite des tailles de pores sera caractérisée par une hystérèse dont la marche est abrupte. La position de cette marche nous renseigne sur la taille des pores.

- Pour $P/P_0 > 0,8$, l'adsorption se poursuit sur la surface externe puis la porosité intraparticulaire se remplit. Le plateau final nous donne des indications sur le volume poreux global du matériau.

En renversant le processus d'adsorption, c'est-à-dire en retirant un volume connu de gaz pas à pas, les isothermes de désorption sont générées selon un mécanisme différent dit par retrait du ménisque. Les isothermes d'adsorption et de désorption ne se recouvrent que rarement, l'hystérèse qui en résulte peut être reliée à certaines caractéristiques de la forme des pores. Les paramètres exacts des matériaux analysés sont calculés à partir de la méthode de

BET. Le paramètre CBET est également déterminé et permet de quantifier l'interaction qui existe entre l'azote et la surface, puisqu'il dépend de l'énergie d'adsorption de l'azote. Ainsi, une valeur de 100 à 200 représentera une surface hydrophile, tandis qu'une valeur basse de 10 à 30 reflétera plutôt une surface hydrophobe. Le calcul des tailles de pores s'effectue par la méthode de Barret, Joyner et Halenda (BJH) qui quantifie la proportionnalité entre la pression de gaz résiduelle P/P_0 et la taille des capillaires capables de condenser le gaz sans tenir compte du film d'azote déjà présent.¹⁶⁶ 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 courbure¹⁶⁷.

A3.3 Analyses de la silice Ti@SBA-15

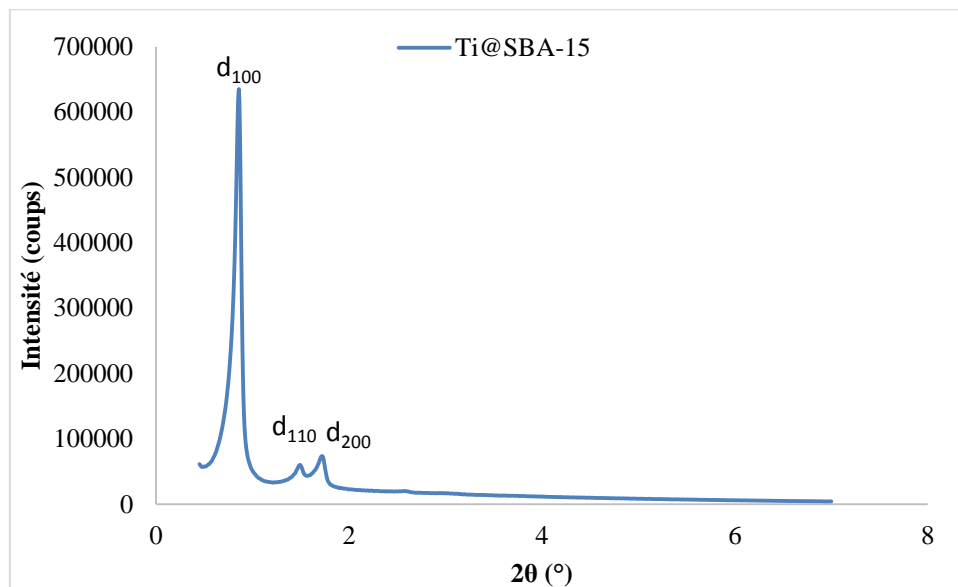


Figure 2.35 : Diffractogramme de la silice Ti@SBA-15

¹⁶⁶ Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (1), 373–380.

¹⁶⁷ Galarneau, A.; Desplandier, D.; Dutartre, R.; Di Renzo, F. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27* (2), 297–308.

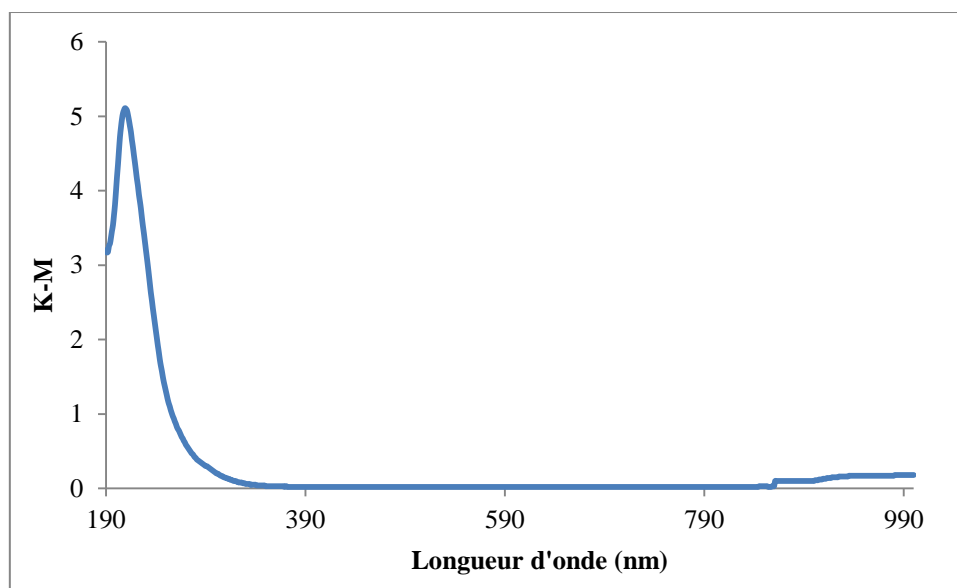


Figure 2.36 : DR-UV-Vis de la silice Ti@SBA-15

L'état de spéciation du titane au sein de la silice a été caractérisé par DR UV-Vis. Le pic visible aux alentours de 210 nm est caractéristique d'un transfert de charge ligand métal caractéristique du titane isolé sous la forme TiO_4 ou HOTiO_3 qui peut être relié à la présence de Ti^{4+} tétracoordiné^{168,169}. Une telle bande est généralement considérée comme une preuve directe de l'incorporation de titane dans le réseau de silicate d'une silice SBA-15.

A3.4 Analyse par thermogravimétrie

Les analyses Thermogravimétriques (ATG) consistent à mesurer précisément la variation de masse d'un échantillon subissant une montée en température sous atmosphère contrôlée et sa dérivée.

Les analyses ATG ont été réalisées sur un appareil Netzsch STA 409 PC dans lequel 5 à 10 mg de solide sont placés dans un creuset en oxyde d'aluminium préalablement calciné. L'ensemble est ensuite enfermé dans un four et est soumis à un balayage de gaz à un débit de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ constitué de $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'air sec et $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'azote pendant une montée en température de $3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ entre 25 et $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. La perte de masse qui est enregistrée est corrigée par une ligne de base préalablement obtenue par mesure sur un creuset vide afin de s'affranchir des artéfacts de l'instrumentation.

¹⁶⁸ Ji, D.; Zhao, R.; Lv, G.; Qian, G.; Yan, L.; Suo, J. *Appl. Catal. A* **2005**, *281* (1), 39–45.

¹⁶⁹ Gutiérrez, O. Y.; Fuentes, G. A.; Salcedo, C.; Klimova, T. *Catalysis Today* **2006**, *116* (4), 485–497.

La première zone (25 à 130 °C environ) correspond à la déshydratation de l'échantillon c'est-à-dire à la perte de molécules d'eau physisorbées sur la surface du matériau. La seconde (130 à 670 °C) montre la combustion des composantes organiques du matériau. Au-delà de 670 °C, il s'agit de la perte de masse due à la déshydroxylation des silanols résiduels c'est-à-dire à la perte de molécules d'eau formées par la condensation de deux silanols pour former une liaison siloxane Si-O-Si. Cette technique nous permet d'apprécier qualitativement l'hydrophobicité du matériau via la déshydratation à basse température. Il est également possible de déterminer quantitativement les teneurs des fonctions organiques greffées à partir des pourcentages de perte massiques et ainsi de calculer les rendements de greffage post-synthétique ou les quantités de catalyseurs physisorbés à la surface de la silice.

Les thermogrammes de NBu₄I@SBA-15 ULP et AZAPBr@SBA-15 ULP sont présentés respectivement en Figure 2.37 et Figure 2.38.

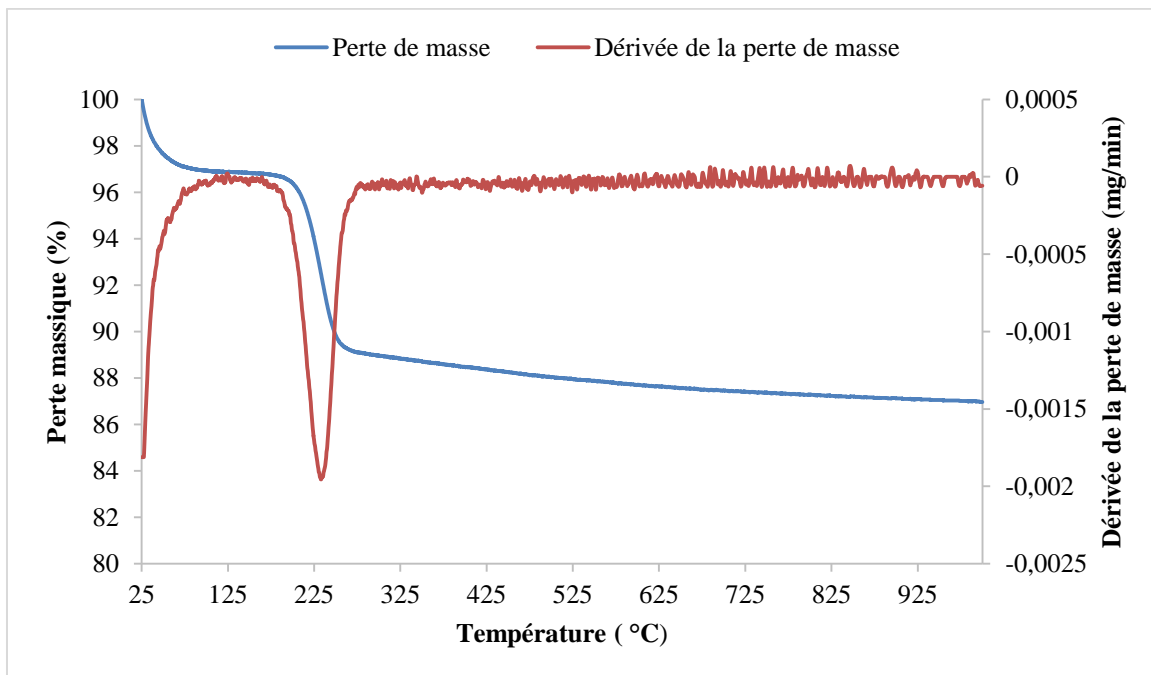


Figure 2.37 : Thermogramme de NBu₄I@SBA-15 ULP

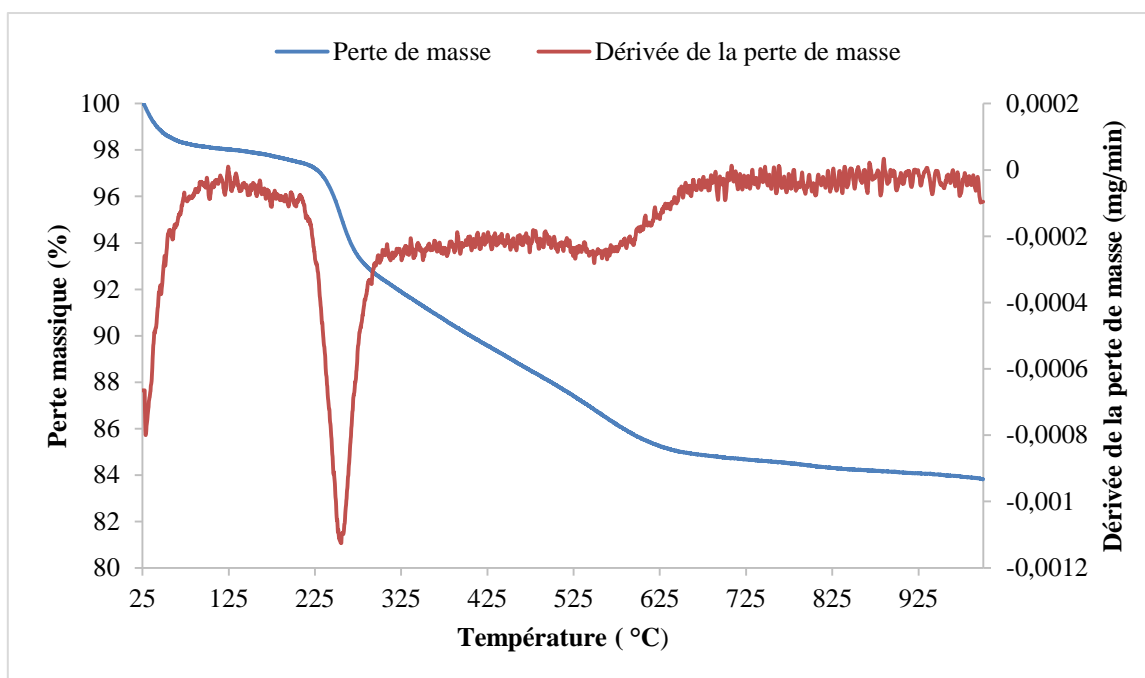


Figure 2.38 : Thermogramme de AZAPBr@SBA-15 ULP

La formule suivante permet de déterminer la quantité de catalyseur par gramme de silice :

$$[cata] = \frac{\%_{perte}}{M \times \%_{m_{résiduelle}}} \text{ avec}$$

$\%_{perte}$ = pourcentage de perte de masse lié à la calcination du catalyseur

M = masse molaire du catalyseur

$\%_{m_{résiduelle}}$ = pourcentage de la masse résiduelle

Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.10.

Système catalytique	[Catalyseur] (mmol/g)
NBu ₄ I@SBA-15 ULP	0,268
AZAPBr@SBA-15 ULP	0,256

Tableau 2.10 : Quantité de catalyseur par gramme de silice des systèmes préphysorbés

Annexe 4 : Echange des contres ions

Anion exchange from AZAPCl

In a round bottom flask, AZAPCl (100 mg, 0.19 mmol) was dissolved in a 1/5 (v/v) mixture of dichloromethane/acetone (3 ml). Then, a solution of KBr (22.5 mg, 0.19 mmol) in a 1/9 (v/v) mixture of water/acetone (1 ml) or a solution of NaI (28mg, 0.19 mmol) in acetone (1 ml) was added dropwise. The solution was stirred 1 hour at room temperature. Solvents were removed under reduce pressure. Crude was dissolved in dichloromethane and wash with an aqueous KBr or NaI solution. The organic layer was dried over Mg₂SO₄, filtered and the solvent was removed under vacuum to a white powder (For AZAPBr: 79.5 mg, 0.139mmol, 74%; For AZAPI: 107 mg, 0.174 mmol, 90%).

For AZAPBr: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.08 (d, J = 8.6 Hz, 6H, ArH), 6.86 (d, J = 8.6 Hz, 6H, ArH), 5.80 (d, J_{HP} = 496.2 Hz, 1H, PH), 4.10 (d, J_{HP} = 17.0 Hz, 6H, ArCH₂N), 3.80 (s, 9H, OCH₃), 3.53-3.64 (m, 6H, N(CH₂)₂N), 3.00-3.14 (m, 6H, N(CH₂)₂N).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 159.37 (C_{Ar}), 128.98 (C_{Ar}), 128.69 (C_{Ar}), 114.41 (C_{Ar}), 55.35 (OCH₃), 50.98 (ArCH₂N), 47.18 (N(CH₂)₂N), 39.13 (N(CH₂)₂N).

³¹P NMR (121 MHz, CDCl₃) δ -11.90 (s).

ESI-MS m/z measured 535.2806 [M+], theoretical 535.2833 for C₃₀H₄₀N₄O₃P

For AZAPI: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.09 (d, J = 8.5 Hz, 6H, Ar-H), 6.88 (d, J = 8.6 Hz, 6H, ArH), 5.84 (d, J_{HP} = 497.0 Hz, 1H, PH), 4.13 (d, J_{HP} = 17.0 Hz, 6H, ArCH₂N), 3.82 (s, 9H, OCH₃), 3.64 – 3.47 (m, 6H, N(CH₂)₂N), 3.04-3.16 (m, 6H, N(CH₂)₂N).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 159.28 (C_{Ar}), 129.03 (C_{Ar}), 128.76 (C_{Ar}), 114.38 (C_{Ar}), 55.36 (OCH₃), 50.90 (ArCH₂N), 47.50 (N(CH₂)₂N), 39.19 (N(CH₂)₂N).

³¹P NMR (121 MHz, CDCl₃) δ -11.24 (s).

ESI-MS m/z measured 535.2806 [M+], theoretical 535.2833 for C₃₀H₄₀N₄O₃P

Encaged AZAPBr 15

In a round bottom flask, encaged AZAPCl (400 mg, 0.39 mmol) was dissolved in methanol (10 ml). Then, a solution of KBr (202.6 mg, 1,97 mmol) in a 1/9 (v/v) mixture of water/methanol (5 ml) was added dropwise. The solution was stirred 1 hour at room temperature. Solvents were removed under reduce pressure. Crude was dissolved in dichloromethane and wash with an aqueous KBr solution. The organic layer was dried over

Mg₂SO₄, filtered and the solvent was removed under vacuum to a white powder (340 mg, 0.320 mmol, 81%)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 7.30 (s, 3H, ArH); 6.95 (s, 3H, ArH); 6.13 (d, 3 J = 8.25 Hz, 6H, ArH); 5.98 (d, J = 8.25 Hz, 6H, ArH); 4.81-4.91 (m, 3H, O(CH₂)₂O); 4.86 (d, J = 13.8 Hz, 3H, H_a); 4.42 (d, J = 490 Hz, 1H, PH); 4.41-4.17 (m, 9H, O(CH₂)₂O); 3.88-3.76 (m, 3H, N(CH₂)₂N); 3.66 (d, 2 J = 13.8 Hz, 3H, H_e); 3.59 (s, 9H, ArOCH₃); 3.43 (dd, J = 34.6 Hz, J = 15.2 Hz, 3H, ArCH₂N); 3.33-3.15 (m, 9H, N(CH₂)₂N); 2.70 (dd, J = 13.6 Hz, J = 15.2 Hz, 3H, ArCH₂N).

¹³C NMR (75.4 , CDCl₃): δ 158.27; 147.20; 146.45; 132.03; 131.71; 131.31; 129.01; 114.95; 114.61; 112.74; 70.23; 65.65; 55.12; 50.38; 47.63; 42.54; 36.80.

³¹P NMR (121 MHz, CDCl₃) δ -32.45 (s).

ESI-MS m/z measured 979.4374 [M+], theoretical 979.4405 for C₅₇H₆₄N₄O₉P

Encaged AZAPI 16

In a round bottom flask, encaged AZAPCl (200 mg, 0.147 mmol) was dissolved in methanol (10 ml). Then, a solution of NaI (110 mg, 0.738 mmol) in a methanol (5 ml). The solution was stirred 1 hour at room temperature. Solvents were removed under reduce pressure. Crude was dissolved in dichloromethane and wash with an aqueous NaI solution. The organic layer was dried over Mg₂SO₄, filtered and the solvent was removed under vacuum to a white powder (218 mg, 0.196 mmol, 99%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 7.30 (s, 3H, ArH); 6.95 (s, 3H, ArH); 6.13 (d, 3 J = 8.25 Hz, 6H, ArH); 5.98 (d, J = 8.25 Hz, ArH); 4.81-4.91 (m, 3H, O(CH₂)₂O); 4.86 (d, J = 13.8 Hz, 3H, H_a); 4.42 (d, J = 490 Hz, 1H, P-H); 4.41-4.17 (m, 9H, O(CH₂)₂O); 3.88-3.76 (m, 3H, N(CH₂)₂N); 3.66 (d, 2 J = 13.8 Hz, 3H, H_e); 3.59 (s, 9H, ArOCH₃); 3.43 (dd, J = 34.6 Hz, J = 15.2 Hz, 3H, ArCH₂N); 3.33-3.15 (m, 9H, N(CH₂)₂N); 2.70 (dd, J = 13.6 Hz, J = 15.2 Hz, 3H, ArCH₂N).

¹³C NMR (75.4 , CDCl₃): δ 158.27; 147.20; 146.45; 132.03; 131.71; 131.31; 129.01; 114.95; 114.61; 112.74; 70.23; 65.65; 55.12; 50.38; 47.63; 42.54; 36.80.

³¹P NMR (121 MHz, CDCl₃) δ -31.89 (s).

ESI-MS m/z measured 979.4363 [M+], theoretical 979.4405 for C₅₇H₆₄N₄O₉P; measured 126.9047 [M-], theoretical 126.9050

Annexe 5 : Procédures catalytiques

Catalytic procedure

In a typical experiment, epoxide (2 mmol), AZAPX (2 mol%, X = Cl, Br, I), MEK (6 mL) and 2,4-dibromomesitylene (0.4 mmol, used as internal standard) were loaded into a 25 mL stainless autoclave. The reactor was flushed three times at room temperature with 5 bar of CO₂ (purity of 99.99 %) to remove air from the vessel before being further charged to 10 bar of CO₂ and raised to 80 °C. After the desired reaction time, the reactor was cooled with an ice bath to stop the reaction and finally the excess of CO₂ was carefully released. The crude mixture was analyzed by ¹H NMR. When silica was added to the reaction, the solid was thoroughly washed with acetonitrile to remove any physisorbed organic compounds. The solid was recovered by centrifugation and this procedure was repeated until the ¹H NMR didn't show any residual peaks. Finally, the different fractions were collected and analyzed by ¹H NMR as in a classical experiment.

Recycling procedure

Catalytic procedure is the same as previously reported. After the desired reaction time crude solvent and epoxide were removed under reduce pressure. The solid was thoroughly washed with diethylether to remove produced cyclic carbonate. The solid was recovered by centrifugation and this procedure was repeated until the ¹H NMR didn't show any residual peaks. Finally, the different fractions were collected and analyzed by ¹H NMR as in a classical experiment. Solid was dried at 80 °C overnight prior to reuse.

Annexe 6 : Analyse des catalyses

La détermination des rendements des différentes catalyses a pu être réalisée par ^1H RMN. Le 2,4-dibromomésitylène est utilisé comme étalon interne. Un exemple de spectre ^1H RMN de brut réactionnel est présenté dans Figure 2.39.

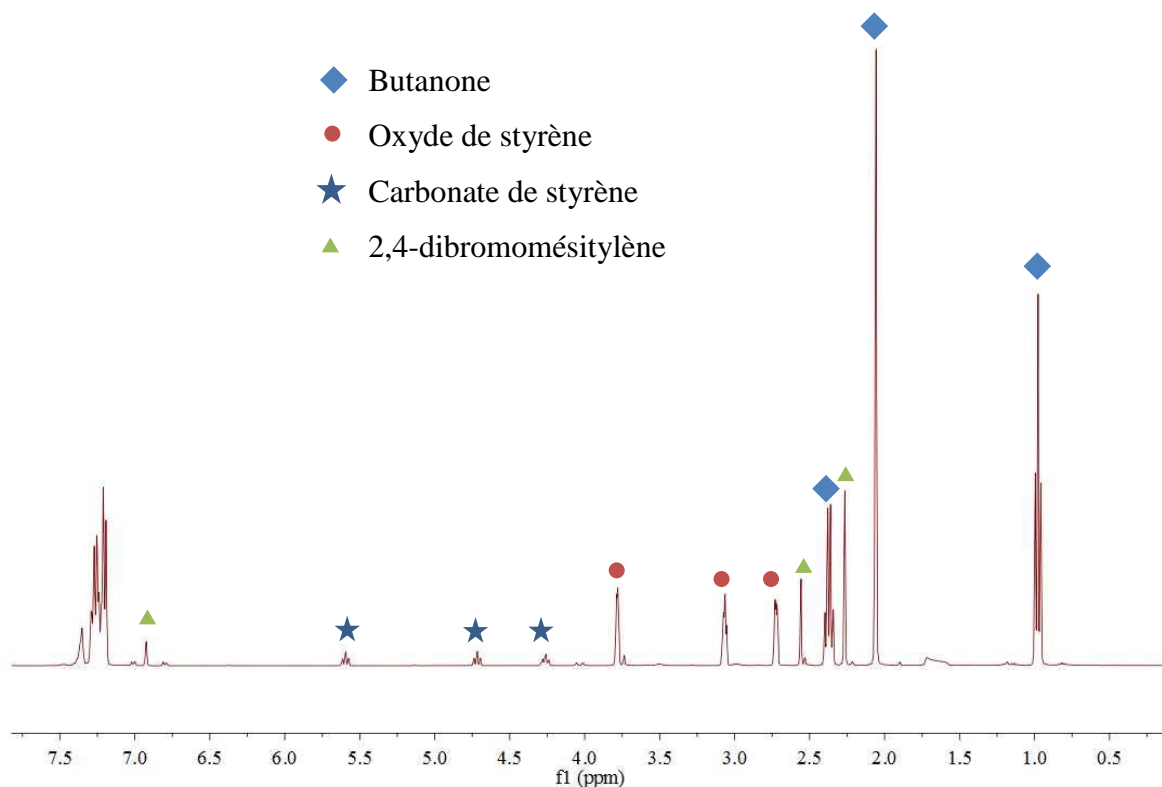


Figure 2.39 : Spectre ^1H RMN d'un brut réactionnel

Afin de mesurer des faibles variations de quantité d'époxyde, une méthode d'analyse par chromatographie en phase gaz. Elles ont été réalisées avec un appareil HP 6890 series GC system. La méthode d'analyse et la programmation du four sont détaillées dans les Tableau 2.11 et Tableau 2.12.

Colonne	HP-5 5% phenylmethyl siloxane – 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm
Volume d'injection (μL)	3
Mode d'injection	Spilt 50/1
Température d'injection ($^{\circ}\text{C}$)	270
Gaz vecteur	Azote
Detecteur	FID 250 $^{\circ}\text{C}$

Tableau 2.11 : Détail de la méthode d'analyse utilisée pour déterminer les rendements en carbonate cyclique

Gradient de température (°C/min)	Température (°C)	Durée (min)	Débit (mL/min)
Isotherme	230	6	0.5

Tableau 2.12 : Programmation du four pour déterminer les rendements en carbonate cyclique

Afin de quantifier la quantité de carbonate de styrène formée, une courbe d'étalonnage a été réalisée en utilisant comme étalon interne le 2,4-dibromomésitylène.

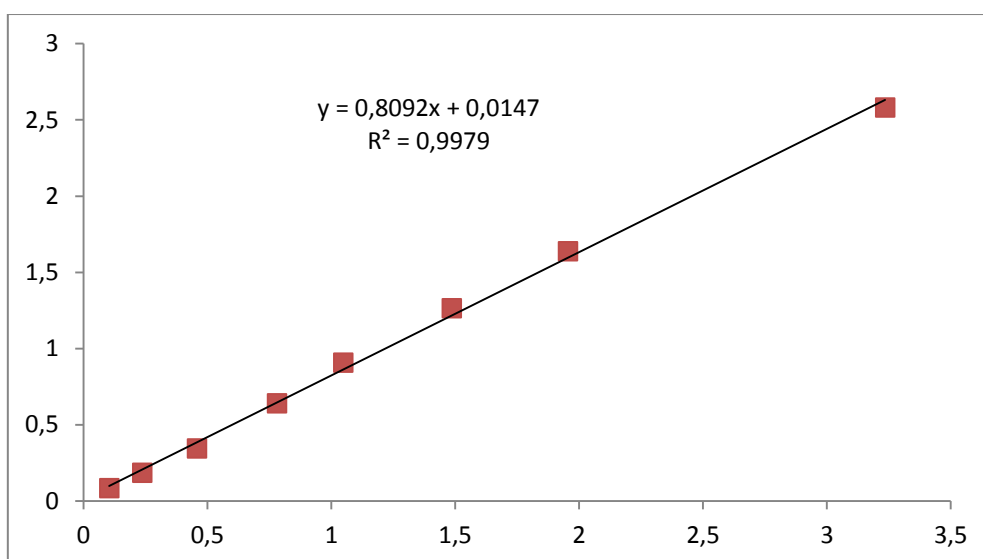


Figure 2.40 : Droite d'étalonnage du carbonate de styrène

Un exemple de chromatogramme est représenté en Figure 2.41. Les temps de rétention des réactifs restant et des produits formés sont détaillés dans le Tableau 2.1.

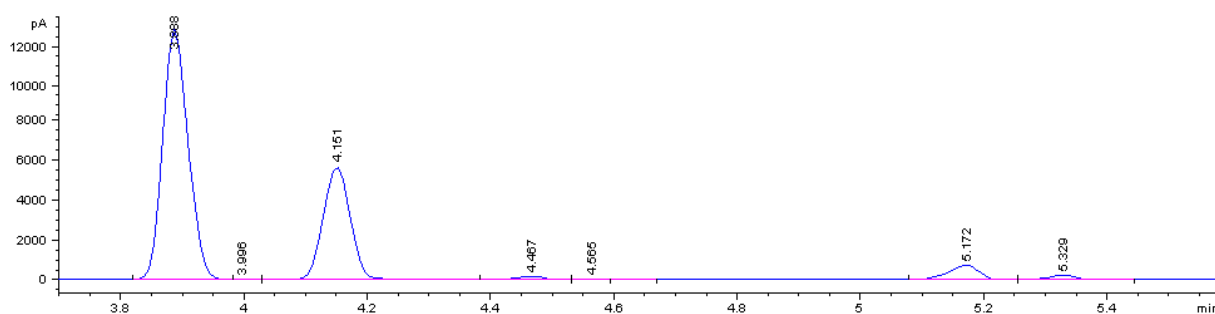


Figure 2.41 : Exemple de chromatogramme

Composé	Solvants	Oxyde de styrène	Styrene glycol	Carbonate de styrène	Etalon interne
Temps de rétention (min)	3,88	3,15	4,46	5,17	5,33

Tableau 2.13: Temps de rétention des principaux produits

Annexe 7 : Résultats numériques des études catalytiques

Système catalytique	Conversion (%)	Rendement (%)	Sélectivité (%)	Surface ajoutée (m ²)
AZAPCl + SBA-15 ULP	30	15	50	160
AZAPCl + Ti@SBA-15	23	7	29	240
AZAPCl + SiO ₂	17	10	59	52
AZAPCl	45	45	100	-

Tableau 2.14 : Influence du support silicique sur le rendement de l'AzapCl à masse constante
Conditions : SO (2 mmol), AZAPCl (2 mol%), butanone (6 mL), silice (260 mg), 10 bar, 80 °C, 18 h

Système catalytique	Conversion (%)	Rendement (%)	Sélectivité (%)	Surface spécifique (m ² /g)	Masse ajoutée (mg)
AZAPCl + SBA-15	32	13	40	601	142
AZAPCl + SBA-15 ULP	26	20	77	597	143
AZAPCl + Ti@SBA-15	47	20	43	700	122
AZAPCl + SiO ₂	39	21	54	201	425
AZAPCl	45	45	100	-	-

Tableau 2.15 : Influence du support silicique sur le rendement de l'AzapCl à surface constante
Conditions : SO (2 mmol), AZAPCl (2 mol%), butanone (6 mL), silice (85 m²), 10 bar, 80 °C, 18 h

Système catalytique	Conversion (%)	Rendement (%)	Sélectivité (%)
AZAPCl	45	45	100
AZAPBr	25	25	100
AZAPI	25	25	100
AZAPCl + SBA-15 ULP	30	15	50
AZAPBr + SBA-15 ULP	83	76	92
AZAPI + SBA-15 ULP	80	65	81

Tableau 2.16 : Etude de l'influence du contre ion de l'azaphosphatane en présence de silice SBA-15 ULP
Conditions : SO (2 mmol), catalyseur (2 mol%), butanone (6 mL), silice (260 mg), 10 bar, 80 °C, 18 h

Système catalytique	Conversion (%)	Rendement (%)	Sélectivité (%)
NBu₄Cl	45	45	100
NBu₄Br	61	58	95
NBu₄I	12	12	100
NBu₄Cl + SBA-15 ULP	45	28	62
NBu₄Br + SBA-15 ULP	100	100	100
NBu₄I + SBA-15 ULP	100	100	100

Tableau 2.17 : Etude de l'influence du contre ion des sels d'ammonium en présence de silice SBA-15 ULP
Conditions : SO (2 mmol), catalyseur (2 mol%), butanone (6 mL), silice (260 mg), 10 bar, 80 °C, 18 h

Masse de silice ajoutée (mg)	Surface ajoutée (m²)	Densité de site [AZAP]/nm²	Rendement (%)
50	28	0.86	80
100	56	0.43	95
150	84	0.28	98
250	140	0.17	76

Tableau 2.18 : Etude de l'influence de la masse de silice SBA-15 ULP introduite avec AZAPBr
Conditions : SO (2 mmol), AZAPBr (2 mol%), butanone (6 mL), silice, 10 bar, 80 °C, 18 h

Masse de silice ajoutée (mg)	Surface ajoutée (m²)	Densité de site [N⁺]/nm²	Rendement (%)
50	28	0.86	45
100	56	0.43	60
150	84	0.28	75
250	140	0.17	70
450	252	0.094	43

Tableau 2.19 : Etude de l'influence de la masse de silice SBA-15 ULP introduite avec NBu₄I
Conditions : SO (2 mmol), NBu₄I (2 mol%), butanone (6 mL), silice, 10 bar, 80 °C, 6 h

Système catalytique	Température (°C)	Rendement (%)
AZAPBr	50	9
	80	25
	90	42
	100	69
AZAPBr + SBA-15 ULP	40	6
	50	19
	60	38
	80	98
NBu₄I	80	4
	90	6
	100	13
	110	22
NBu₄I + SBA-15 ULP	45	8
	61	23
	71	41
	80	76

Tableau 2.20 : Rendement des différents systèmes catalytiques en fonction de la température
Conditions : SO (2 mmol), catalyseur (2 mol%), butanone (6 mL), silice (150 mg), 10 bar, 18 h

Système catalytique	1 h	3 h	6 h	12 h	18 h
AZAPBr	2 %	6 %	10 %	-	25 %
AZAPBr + SBA-15-ULP	5 %	20 %	42 %	80 %	100 %
NBu₄I	0	6 %	10 %	-	12 %
NBu₄I + SBA-15 ULP	19 %	53 %	75 %	-	100 %

Tableau 2.21 : Rendement des différents systèmes catalytiques en fonction du temps
Conditions : SO (2 mmol), catalyseur (2 mol%), butanone (6 mL), silice (150 mg), 10 bar, 80 °C

Système catalytique	Cycle	Rendement (%)	Sélectivité (%)
AZAPBr + SBA-15-ULP	1	35	93
	2	21	87
	3	8	72
NBu₄I + SBA-15-ULP	1	81	95
	2	24	91
	3	12	75

Tableau 2.22 : Rendement et de la sélectivité des différents systèmes catalytique au cours des cycle..

Annexe 8 : Présentation et application de la loi d'Eyring

$$(1) k_{obs} = \frac{k_b T}{h} e^{-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT}}$$

$$(2) \Delta_r G^\ddagger = -RT \ln\left(\frac{k_{obs} h}{k_b T}\right)$$

$$(3) \Delta_r G^\ddagger = \Delta_r H^\ddagger - T \Delta_r S^\ddagger$$

k_{obs} : constante de vitesse (s^{-1})

k_b : Constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

T : Température (K)

h : Constante de Planck ($6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$)

$\Delta_r G^\ddagger$: Enthalpie libre d'activation (J)

R : constante des gaz parfaits ($8.31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

$\Delta_r H^\ddagger$: Enthalpie d'activation (J.mol^{-1})

$\Delta_r S^\ddagger$: Entropie d'activation ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

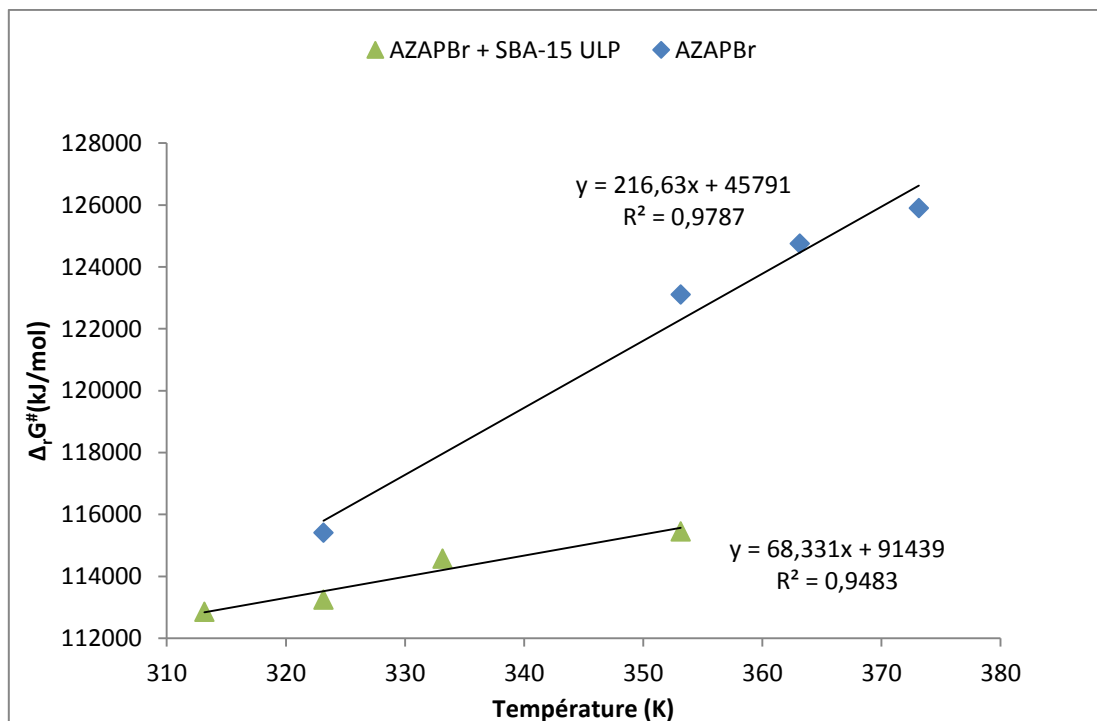


Figure 2.42 : Energie de Gibbs d'activation de la synthèse de carbonate cyclique catalysée par AZAPBr

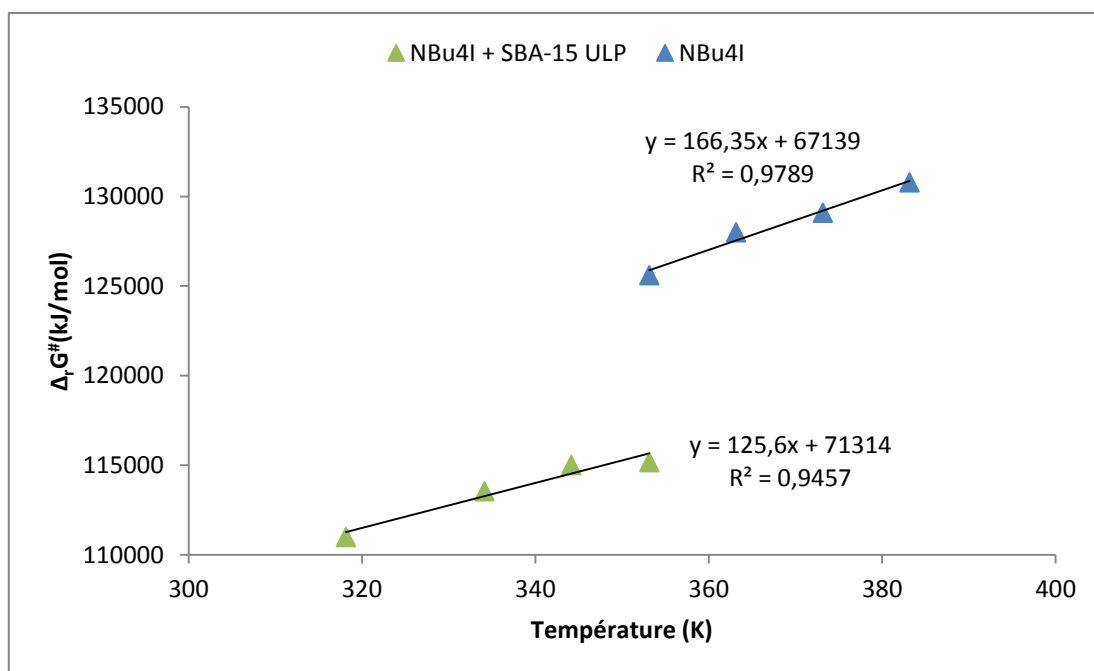


Figure 2.43 : Energie de Gibbs d'activation de la synthèse de carbonate cyclique catalysée par NBu₄I

Annexe 9 : Spectre de masse

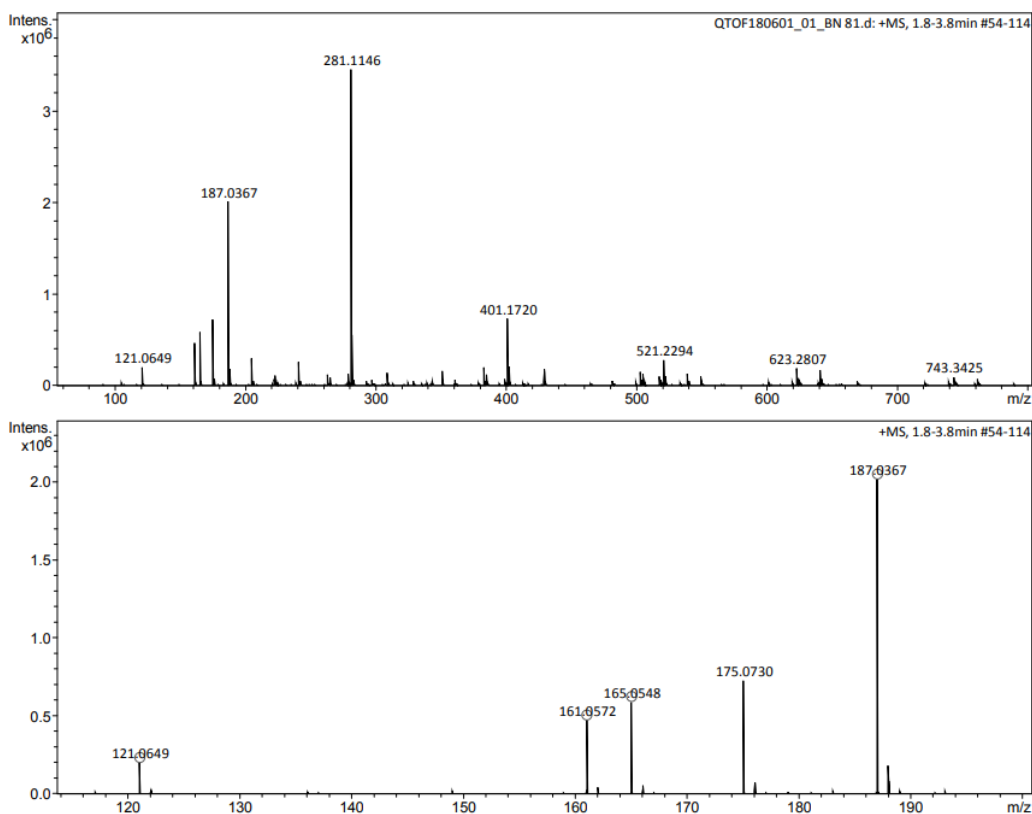


Figure 2.44 : spectre de masse d'un milieu réactionnel montrant la formation de sous-produits.

Le spectre de masse obtenu montre la présence d'un certain nombre de pics. Ces pics sont relevés et attribués dans le tableau suivant.

Rapport m/z	121.0649	161.0572	165.0548	187.0367
Attribution				
Rapport m/z	281.1146	401.1720		521.2294
Attribution				

Figure 2.45 : Attribution des principaux pics du spectre de masse

Chapitre 3

Vers des azaphosphatranes fonctionnels

Table des matières

I. Introduction	147
II. P-alkylation des azaphosphatranes	147
<i>II.A. Synthèse</i>	147
<i>II.B. Application en catalyse</i>	149
III. Fonction amine et ses dérivés	150
<i>III.A. Groupement amine primaire</i>	150
<i>III.B. Groupement amine tertiaire</i>	152
<i>III.C. Groupement ammonium quaternaire</i>	153
<i>III.D. Groupement Urée</i>	154
IV. Groupement Phénol	156
V. Conclusion	160
Annexe 1 : Synthèse	161

Liste des figures

Figure 3.1 : Synthèse d'azaphosphatrane	147
Figure 3.2 : Zone de modification des azaphosphatranes	147
Figure 3.3 : Voie de synthèse pour la P-alkylation des azaphosphatranes	148
Figure 3.4 : Azaphosphatranes P-alkylés obtenus.....	148
Figure 3.5 : Azaphosphatrane amine cible (AZAP-NH ₂).....	150
Figure 3.6 : Hydrogénation de l'AZAP-NO ₂	151
Figure 3.7 : Voie de synthèse d'un azaphosphatrane fonctionnalisé par des amines tertiaire	152
Figure 3.8 : Activité de l'azaphosphatrane substitué par des groupements dibutylamine dans la réaction de couplage oxyde de styrène/CO ₂	153
Figure 3.9 : Voie alternatives pour la synthèse d'azaphosphatranes possédant des groupements ammoniums	154
Figure 3.11 : sel d'imidazole portant une fonction urée	155
Figure 3.12 : Synthèse d'azaphosphatrane urée.	155
Figure 3.13 : Azaphosphatrane phénol cible.....	156
Figure 3.14 : Voie de synthèse avec un allyle comme groupement protecteur.	157
Figure 3.15 : Voie de synthèse avec un benzyle comme groupement protecteur.	158
Figure 3.16 : Voie de synthèse d'un azaphosphatrane fonctionnalisé par de alcools benzyliques	159

Liste des tableaux

Tableau 3.1 : Etude de l'activité des azaphosphatranes alkylés en présence ou non de silice	149
Tableau 3.2 : Activité des AZAP-NO ₂ et AZAP-NH ₂ physisorbés en réaction de couplage oxyde de styrène/CO ₂	151

I. Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les azaphosphatranes étaient de bons organocatalyseurs pour la cycloaddition du dioxyde de carbone sur un époxyde. Contrairement aux autres catalyseurs décrits (sels d'onium, liquides ioniques) ces derniers n'ont pas été fonctionnalisés avec des groupements activateurs des époxydes ou du CO₂. C'est ce travail qui est présenté dans ce chapitre.

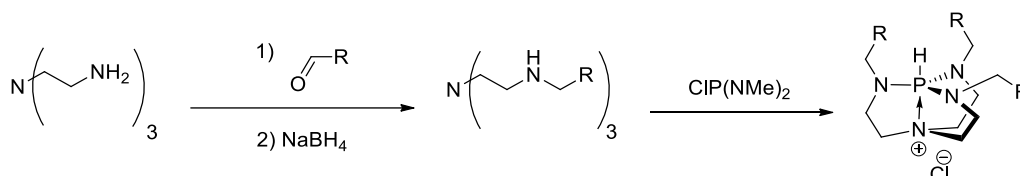


Figure 3.1 : Synthèse d'azaphosphatrane

Les azaphosphatranes sont synthétisés en deux étapes (Figure 3.1). La première étape est une amination réductrice entre un aldéhyde et le tris(2-aminoéthyl)amine (tren). La seconde étape est l'insertion du phosphore avec le réactif CIP(NCH₃)₂. Ce composé peut être utilisé directement ou généré *in situ* par réaction entre un tiers de trichlorophosphine (PCl₃) et deux tiers d'hexaméthyltriaminophosphine.

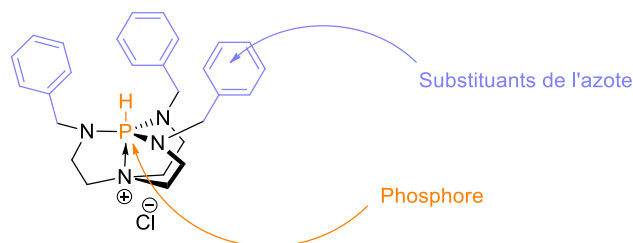


Figure 3.2 : Zone de modification des azaphosphatranes

De par leur structure, les azaphosphatranes peuvent être facilement modifiés sur les substituants de l'azote ou sur le phosphore. L'aldéhyde utilisé permet d'introduire un cycle aromatique fonctionnalisé. Les nouvelles fonctions ainsi ajoutées ont pour but d'activer un des deux composés (époxyde ou dioxyde de carbone). Le phosphore, lui, peut être fonctionnalisé après déprotonation par différents groupements ou hétéroéléments.

II. P-Alkylation des azaphosphatranes

II.A. Synthèse

Au cours des études précédentes sur la catalyse de la réaction de couplage CO₂/époxyde, il a été montré que la liaison P-H de l'azaphosphatrane jouait un rôle primordial

dans l'activation de l'époxyde et donc dans l'activité du catalyseur. Afin de vérifier cette hypothèse, l'idée de remplacer l'atome d'hydrogène par un groupement alkyle a été émise. Ces composés conservent une structure atrane avec un phosphore pentavalent.

L'alkylation du phosphore des azaphosphatranes a été décrite par Verkade au milieu des années 90¹⁷⁰. Ce protocole a donc été utilisé. L'azaphosphatranne modèle a été déprotoné par du *t*BuOK, dans le THF pendant deux heures. Une fois la superbasse obtenue, elle est dissoute dans de l'acétonitrile sec, l'agent alkylant est ensuite ajouté à froid. La voie de synthèse des azaphosphatranes alkylés obtenus est présentée sur la Figure 3.3 et en annexe 1.

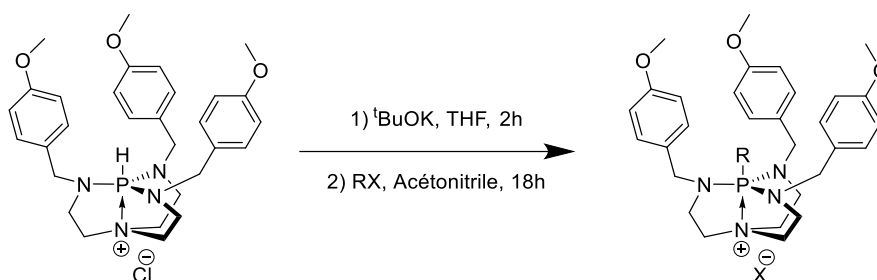


Figure 3.3 : Voie de synthèse pour la P-alkylation des azaphosphatranes

Les composés **17** à **19** (Figure 3.4) ont été obtenus et isolés avec des rendements d'environ 50 % en utilisant comme agent alkylant le chlorométhane, l'iodométhane et le bromure de benzyle. En revanche, dans le cas des bromoalcanes (éthyle, propyle, butyle) la réaction d'élimination prédomine conduisant à la reformation de l'azaphosphatranne.

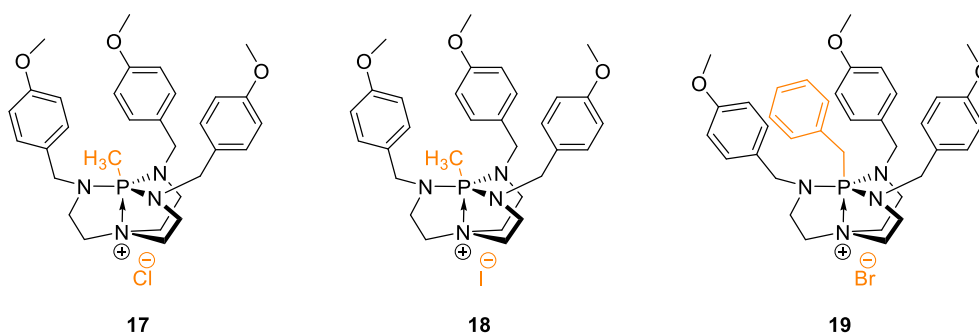


Figure 3.4 : Azaphosphatranes P-alkylés obtenus

Le bromure de néopentyle a été également testé mais aucune trace de *P*-alkylation n'a été observée même après plus de 15 jours de réaction alors que la superbasse était toujours présente (mis en évidence par RMN ³¹P). L'absence de réactivité est certainement liée à un

¹⁷⁰ Mohan, T.; Arumugam, S.; Wang, T.; Jacobson, R. A.; Verkade, J. G. *Heteroatom Chem.* **1996**, 7 (6), 455–460.

trop grand encombrement stérique autour de l'atome de phosphore. Une fois les composés obtenus, ils ont été testés en catalyse.

II.B. Application en catalyse

Les catalyses de couplage entre un époxyde et le CO₂ ont été réalisées en présence de butanone dans les conditions expérimentales établies dans le chapitre 2.

Entrée	Catalyseur	SBA15-ULP	Rendement (%)
1	AZAPCl	non	45
2	AZAPBr	non	25
3	AZAPI	non	25
4	AZAP-MeCl	non	31
5	AZAP-MeI	non	53
6	AZAP-BnBr	non	20
7	AZAPCl	oui	30
8	AZAPBr	oui	83
9	AZAPI	oui	80
10	AZAP-MeCl	oui	29
11	AZAP-MeI	oui	100
12	AZAP-BnBr	oui	90

Tableau 3.1 : Etude de l'activité des azaphosphatranes alkylés en présence ou non de silice
Conditions : SO (2 mmol), catalyseur (2 mol%), silice 150 mg, butanone (6 mL), 80°C, 10 bar, 18 h

L'alkylation avec le chlorométhane entraîne une baisse de la réactivité (entrée 1 vs 4). Au contraire, celle avec de l'iodure de méthyle conduit à une augmentation de l'activité de 25 % à 53 % (entrée 3 vs 5). A même groupement alkylant, le composé avec un contre ion iodure est plus actif que son homologue avec un chlorure (entrée 4 vs 5). L'ajout d'un groupement encombré sur le phosphore (AZAP-BnBr) entraîne une légère baisse de l'activité (entrée 6 vs 2). A l'exception de l'AZAP-MeCl, sur lequel l'ajout de silice n'a pas d'effet, un effet bénéfique sur l'activité du système est observé pour les autres composés (entrée 6 vs 12). Dans le cas de l'AZAP-BnBr et AZAP-MeI les rendements sont multipliés respectivement par 2 et 4,5 en présence de silice (entrées 5 vs 11 et 6 vs 12). Les différences de réactivité peuvent s'expliquer par l'intimité de la paire d'ions. L'interaction entre l'azaphosphatrane P-méthylé et son contre ion pourrait être plus forte dans le cas du chlorure que de l'iodure. Ce dernier serait moins lié au cation expliquant sa meilleure réactivité.

L'alkylation avec de l'iodure de méthyle des azaphosphatranes permet de générer un catalyseur extrêmement performant atteignant une conversion totale toutes choses étant égales par ailleurs.

III. Fonction amine et ses dérivés

III.A. Groupement amine primaire

Dans l'espoir d'améliorer la réactivité de nos catalyseurs, des fonctionnalités ont été introduites sur les groupements latéraux. Les amines sont connues pour réagir avec le CO₂ pour former des carbamates^{158,171}. Ces intermédiaires pourraient être un moyen d'activer le dioxyde de carbone en vue de le coupler avec un époxyde. L'azaphosphatrane **20** présenté sur la Figure 3.5 est le catalyseur cible.

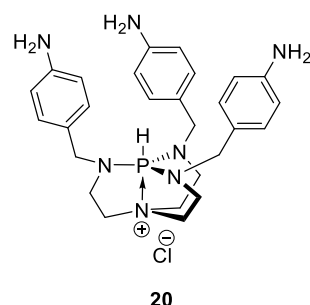


Figure 3.5 : Azaphosphatrane amine cible (AZAP-NH₂).

La synthèse de ce composé a été décrite dans la littérature mais avec des contre ions non nucléophiles. Le tren réagit avec le 4-nitrobenzaldéhyde. Après précipitation de l'imine intermédiaire, celle-ci est réduite par du borohydrure de sodium. Le phosphore est ensuite ajouté *via* un mélange de PCl₃ et de P(NMe₂)₃. La réduction des groupements nitro en amine a été faite dans un mélange eau/méthanol en présence de poudre de fer et de chlorure d'ammonium. Le composé obtenu, très soluble dans l'eau, rend son extraction du milieu réactionnel difficile. Dans la littérature, il est purifié grâce à l'ajout de KPF₆¹⁴⁹. En ajoutant ce sel, le composé précipite avec pour contre ion PF₆⁻. Néanmoins, dans l'optique d'utiliser l'AZAP-NH₂ **20** en catalyse, un contre ion nucléophile est requis. Pour obtenir le bon contre ion, un changement de méthode d'hydrogénation a été réalisé. Le passage de **21** à **20** a été effectué en utilisant l'hydrogène avec du palladium sur charbon. Cette réaction permet l'obtention de l'Azap-NH₂ **20** avec un contre ion chlorure avec un rendement quantitatif.

¹⁷¹ Pérez, E. R.; da Silva, M. O.; Costa, V. C.; Rodrigues-Filho, U. P.; Franco, D. W. *Tetrahedron Let.* **2002**, 43 (22), 4091–4093.

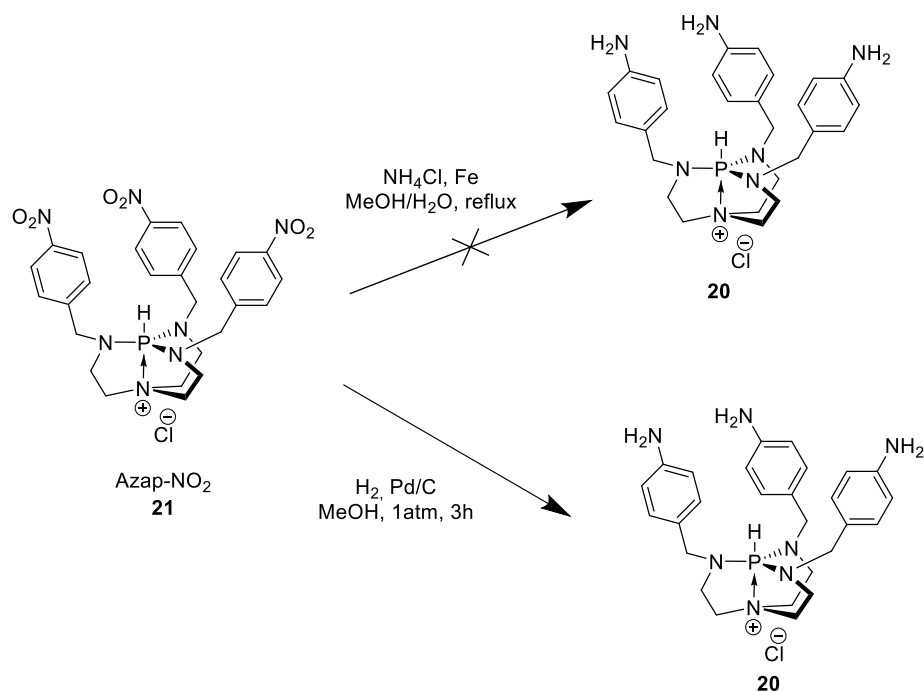


Figure 3.6 : Hydrogénation de l'AZAP-NO₂

Les AZAP-NO₂ et NH₂ n'ont pas pu être testés en catalyse homogène. En effet, ces catalyseurs ne sont pas solubles dans les conditions de couplage époxyde/CO₂. Afin de palier ce manque de solubilité, ils ont été physisorbés sur une silice de type SBA-15 ULP suivant un protocole détaillé en annexe 1. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.2.

Catalyseur	Rendement (%)
AZAP-NH ₂ /SBA-15 ULP	0
AZAP-NO ₂ /SBA-15 ULP	12

Tableau 3.2 : Activité des AZAP-NO₂ et AZAP-NH₂ physisorbés en réaction de couplage oxyde de styrène/CO₂

Conditions : SO (2 mmol), catalyseur (2 mol%), butanone (6mL), 80 °C, 10 bar, 18 h

L'activité de ces catalyseurs est faible voire nulle. Ceci peut s'expliquer par leur interaction avec le support silicique. Des liaisons hydrogènes pourrait se créer entre les silanols de surface et les atomes des groupements –NH₂ et NO₂ emprisonnant l'halogénure empêchant ainsi toute réaction.

L'introduction d'un groupement nitro ou amine sur le cycle aromatique des azaphosphatranes ne permet pas une amélioration de leur activité. Bien au contraire, leur présence abaisse la solubilité des catalyseurs rendant leur utilisation impossible.

III.B. Groupement amine tertiaire

L'azaphosphatrane NH_2 **20** a montré des problèmes de solubilité. Pour y remédier, un catalyseur possédant des amines alkylées a été imaginé. La synthèse d'un azaphosphatrane portant une amine dialkylée a été réalisée. Les chaînes alkyles choisies sont des chaînes butyles permettant d'avoir une analogie avec les sels de tétrabutylammonium, connus pour leur activité dans la réaction considérée. Cette synthèse se déroule en deux étapes. La première est une étape d'amination réductrice entre l'unité TREN et le dibutylaminobenzaldehyde **22**. Le composé intermédiaire obtenu est ensuite réduit par un excès de NaBH_4 pour obtenir le ligand TREN NBu_2 **23**. Dans un deuxième temps, le phosphore est inséré afin de former l'azaphosphatrane correspondant **24**. Les protocoles détaillés ainsi que les caractérisations de ces composés sont présentés en annexe 1

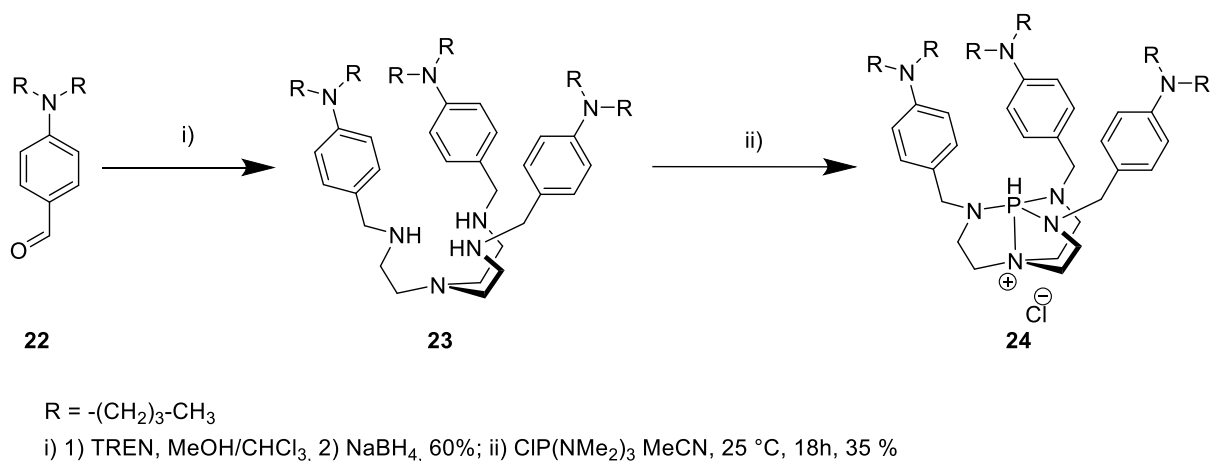


Figure 3.7 : Voie de synthèse d'un azaphosphatrane fonctionnalisé par des amines tertiaire

Il est à noter que ce catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel. Cet azaphosphatrane a été testé comme catalyseur de couplage entre l'oxyde de styrène et le dioxyde de carbone en présence et en l'absence de silice. Les résultats sont représentés dans la Figure 3.8.

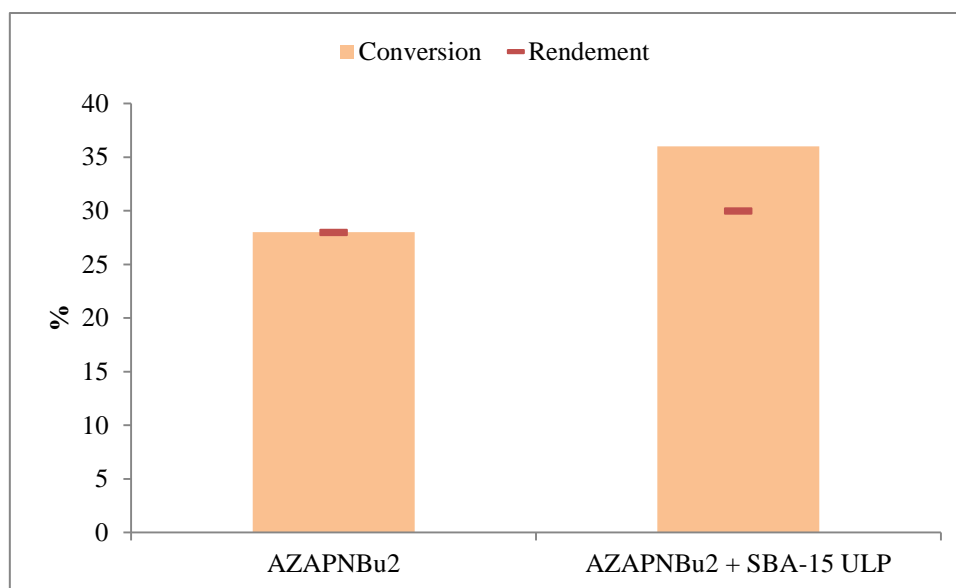


Figure 3.8 : Activité de l'azaphosphatranes substitué par des groupements dibutylamine dans la réaction de couplage oxyde de styrène/ CO_2
Conditions SO (2 mmol), catalyseur (2 mol%), butanone (6mL), 80 °C, 10 bar, 18 h

Cet azaphosphatranes présente une activité inférieure à celle de l'AZAPCl de référence substitué par des groupements méthoxy sur le noyau aromatique (28 % contre 45 % de rendement). Néanmoins, il est intéressant de noter que l'ajout de silice conduit ici à une augmentation de la conversion de l'oxyde de styrène mais également à une diminution de la sélectivité en carbonate cyclique.

III.C. Groupement ammonium quaternaire

Devant l'efficacité des ammoniums quaternaires, l'idée d'associer les deux catalyseurs au sein de la même molécule est née. Une telle molécule permettrait d'avoir une grande concentration d'anion proche d'un site d'activation de l'époxyde (P-H ou R_4N^+). La première voie de synthèse a été l'alkylation de l'AZAP- NH_2 **20**. Plusieurs tentatives ont été réalisées avec différents agents alkylants (bromobutane, bromure de benzyle) en présence de carbonate de césium dans le DMF à 0 °C. Dans ces conditions, aucune alkylation n'a lieu, et de manière plus surprenante, d'autres signaux apparaissent en RMN du phosphore. Devant l'impossibilité d'alkyler directement les anilines de l'azaphosphatranes, la quaternisation des anilines tertiaires a été envisagée.

Avant de tester l'alkylation sur le catalyseur AZAP-NBU₂ synthétisé préalablement, des essais préalables ont été effectués sur un composé modèle : la dibutylaniline. La N-alkylation de ce composé a été testée dans deux conditions différentes : soit en présence de toluène et de 10 équivalents d'agent alkylant, soit directement dans l'agent alkylant liquide.

Plusieurs agents alkylants ont également été testés (bromure de benzyle, iodométhane, iodopropane, iodobutane ainsi que le bromopropane). Parmi l'ensemble de ces réactifs, seul l'iodométhane a conduit à dibutylaniline quaternisée et cela dans les deux conditions opératoires mises en œuvre (toluène ou agent alkylant seul). Néanmoins, la transposition de cette méthode pour la quaternisation de l'AZAP-NBu₂ n'a pas été fructueuse.

D'autres voies, reposant sur des synthèses de catalyseurs bifonctionnalisés trouvées dans la littérature^{159,91}, pourraient être explorées. Elles sont présentées en Figure 3.9.

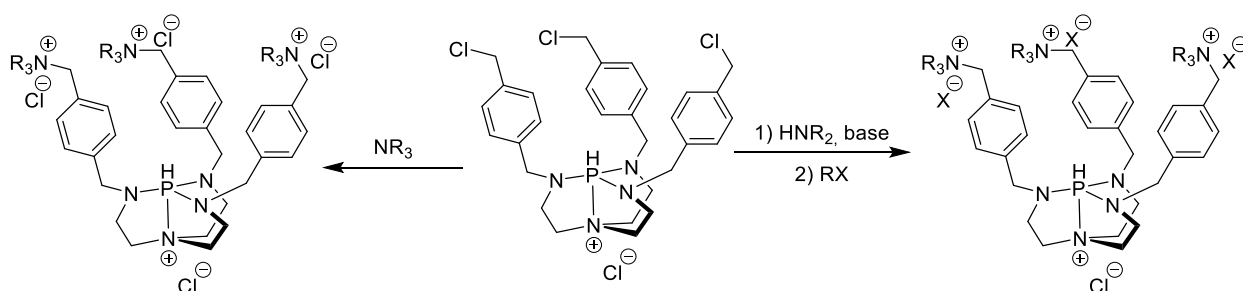


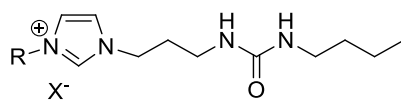
Figure 3.9 : Voies alternatives pour la synthèse d'azaphosphatranes possédant des groupes ammoniums

Les voies ne reposent plus sur l'alkylation d'une aniline difficile à cause de la délocalisation du doublet de l'azote sur le cycle aromatique rendant l'atome d'azote moins nucléophile, mais sur la réaction d'une amine secondaire avec un halogénure d'alkyle suivie d'une quaternisation ou alors, de la réaction entre un halogénure d'alkyle et une amine tertiaire.

III.D. Groupement Urée

La fonctionnalisation de sel d'imidazole par des groupements urées, donneurs de liaisons hydrogène permettant d'activer les époxydes, a été reportée par Liu *et al*¹⁷². L'utilisation de sel d'imidazoles fonctionnalisés par des urées permet d'augmenter l'activité du catalyseur de la réaction de couplage entre l'oxyde de propylène et le CO₂. Le rendement passe de 74% pour le sel d'imidazole classique à 84% avec le nouveau catalyseur.

¹⁷² Liu, M.; Liang, L.; Li, X.; Gao, X.; Sun, J. *Green Chem.* **2016**, *18* (9), 2851–2863.



R = H, Bu

Figure 3.10 : sel d'imidazole portant une fonction urée

Les urées sont donc des groupements activateurs des époxydes. Ajouter un tel groupement à un azaphosphatrane pourrait permettre d'améliorer son activité. Le passage d'aniline en urée est décrit dans la littérature. Cette réaction se fait par ajout à froid de l'isocyanate portant le groupement souhaité¹⁷³.

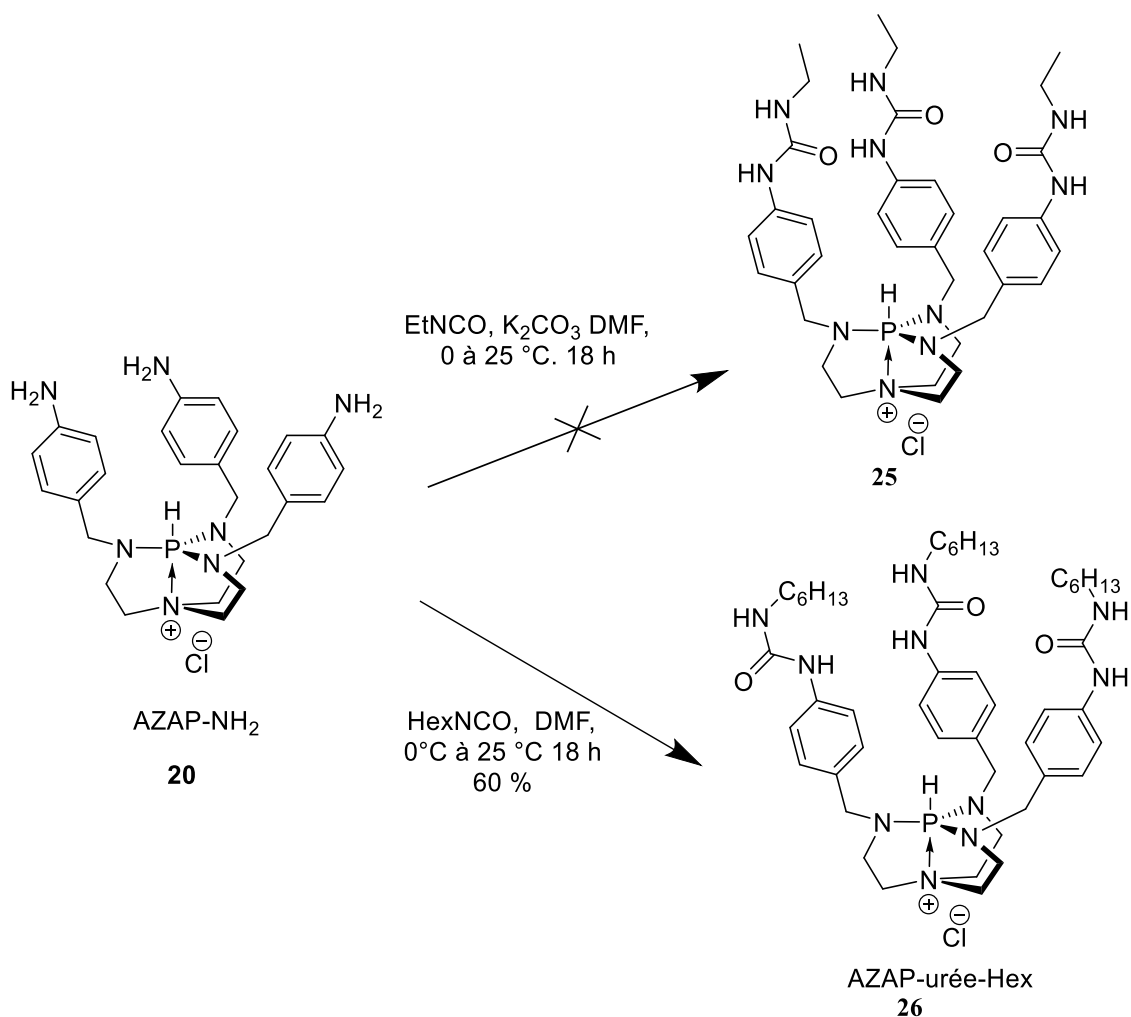


Figure 3.11 : Synthèse d'azaphosphatrane urée.

L'ajout d'isocyanate d'éthyle sur l'AZAP-NH₂ dans le DMF conduit à l'obtention d'une poudre blanche insoluble dans les solvants organiques. L'étude du surnageant ne montre pas la

¹⁷³ Kuhn, B.; Mohr, P.; Stahl, M. *J. Med. Chem.* **2010**, 53 (6), 2601–2611.

présence du produit conservant la symétrie C_3 . Afin de gagner en solubilité, l'isocyanate d'hexyle a été utilisé. L'utilisation de ce composé a permis d'obtenir l'AZAP-urée-hex **26**.

Ce composé a donc été testé en catalyse mais ne montre aucune activité dans la réaction de couplage entre l'oxyde de styrène et le CO_2 . L'absence de réactivité pourrait s'expliquer par la grande affinité de l'anion chlorure pour les groupements urées. L'anion resterait donc piégé dans la cavité formée par les bras des azaphosphatranes.

IV. Groupement Phénol

Les groupements hydroxyles sont connus pour être de bons activateurs des époxydes⁹⁸. Introduire de tels groupements permettrait d'améliorer l'activité des azaphosphatranes. La position des hydroxyles sur le cycle aromatique a été choisie en *méta* pour leur proximité avec l'atome de phosphore. Le composé cible est présenté sur la Figure 3.12.

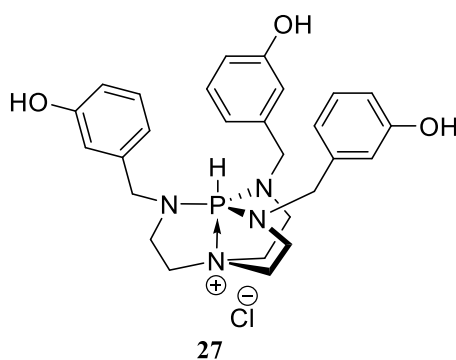


Figure 3.12 : Azaphosphatrane phénol cible.

L'introduction direct de groupes phénol est incompatible avec la synthèse classique des azaphosphatranes. En effet, lors de l'étape d'introduction du phosphore, les phénols pourraient réagir avec le précurseur phosphoré empêchant ainsi la formation de l'azaphosphatrane. L'utilisation d'un groupement protecteur est donc nécessaire. Dans une première tentative, le 3-hydroxybenzaldéhyde a été protégé par le bromure d'allyle (Figure 3.13). Le TREN est ensuite fonctionnalisé par amination réductrice puis le phosphore est inséré dans les conditions classiques. L'azaphosphatrane **31** possédant trois fonctions alcool protégées par des groupements allyles a été obtenu avec un rendement global de 28%. La déprotection a été tentée avec un catalyseur au palladium, le tétrakis(triphenylphosphine)palladium, en présence de K_2CO_3 dans un mélange méthanol/dichlorométhane. A la suite de cette réaction, le produit n'a pu être récupéré. La

solubilité importante de ce composé dans l'eau rend son extraction par les solvants organiques très difficile. Le composé souhaité n'a donc pas pu être isolé par cette voie.

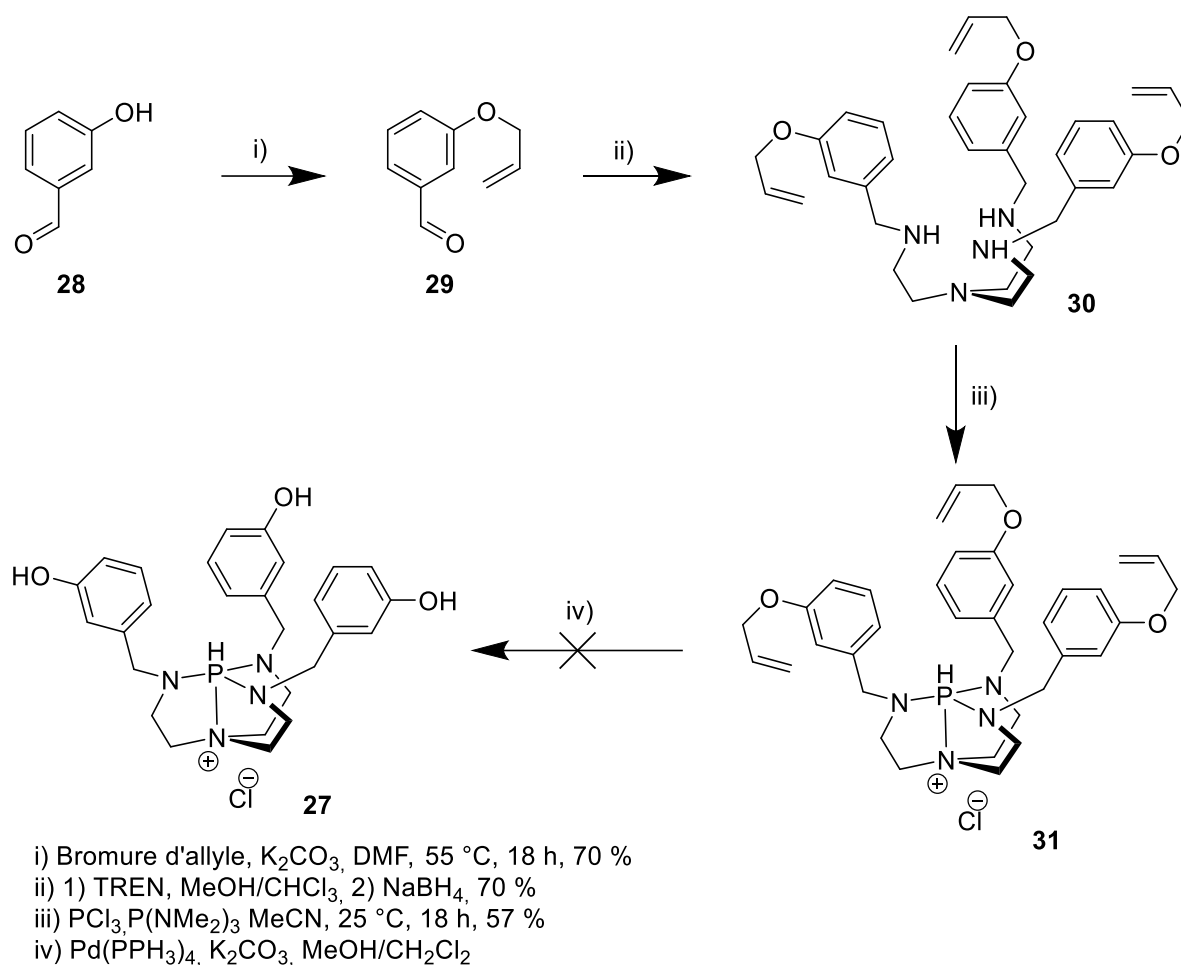


Figure 3.13 : Voie de synthèse avec un allyle comme groupement protecteur

Suite à cet échec, le groupement protecteur a été modifié, l'allyle a été remplacé par un benzyle. La déprotection du groupement benzyle s'est faite en présence de palladium sur charbon et d'hydrogène. L'absence de sel évite les lavages aqueux. La voie de synthèse employée est décrite dans la Figure 3.14.

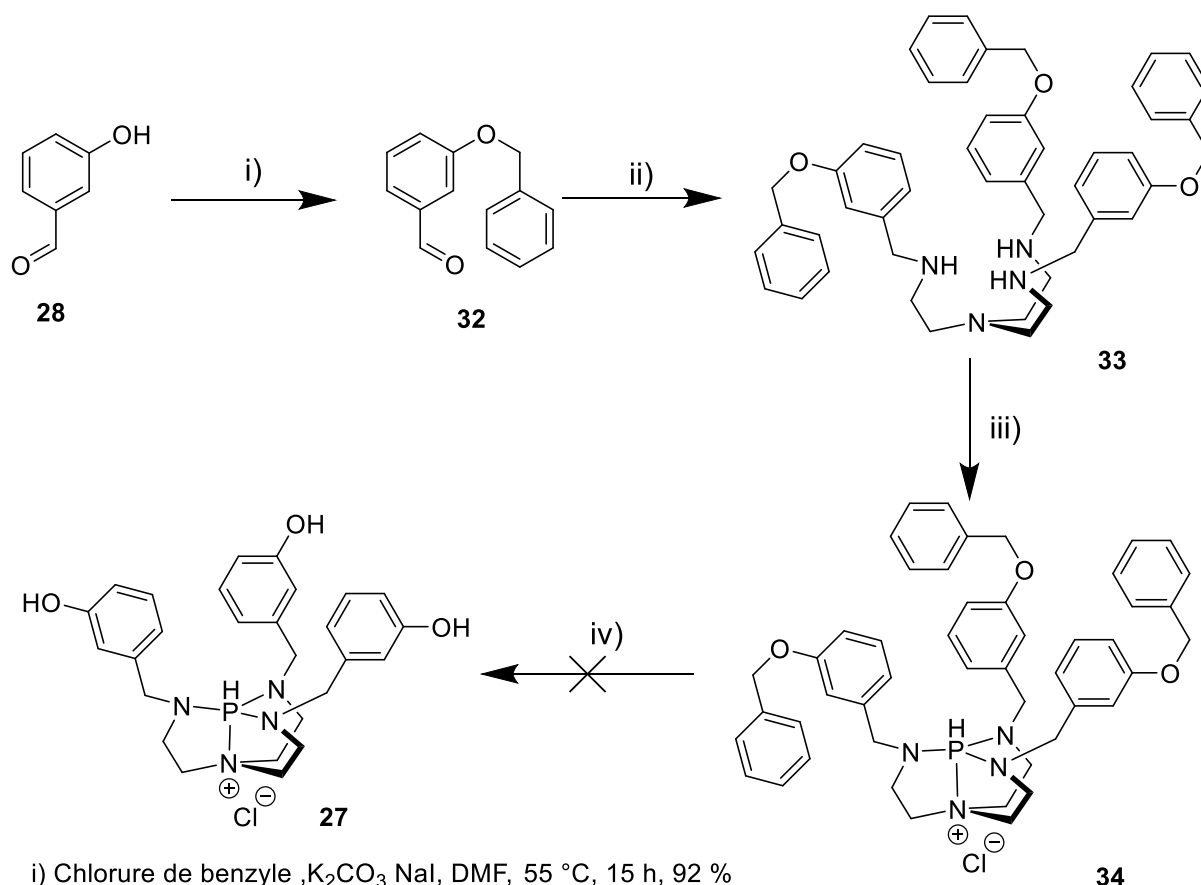
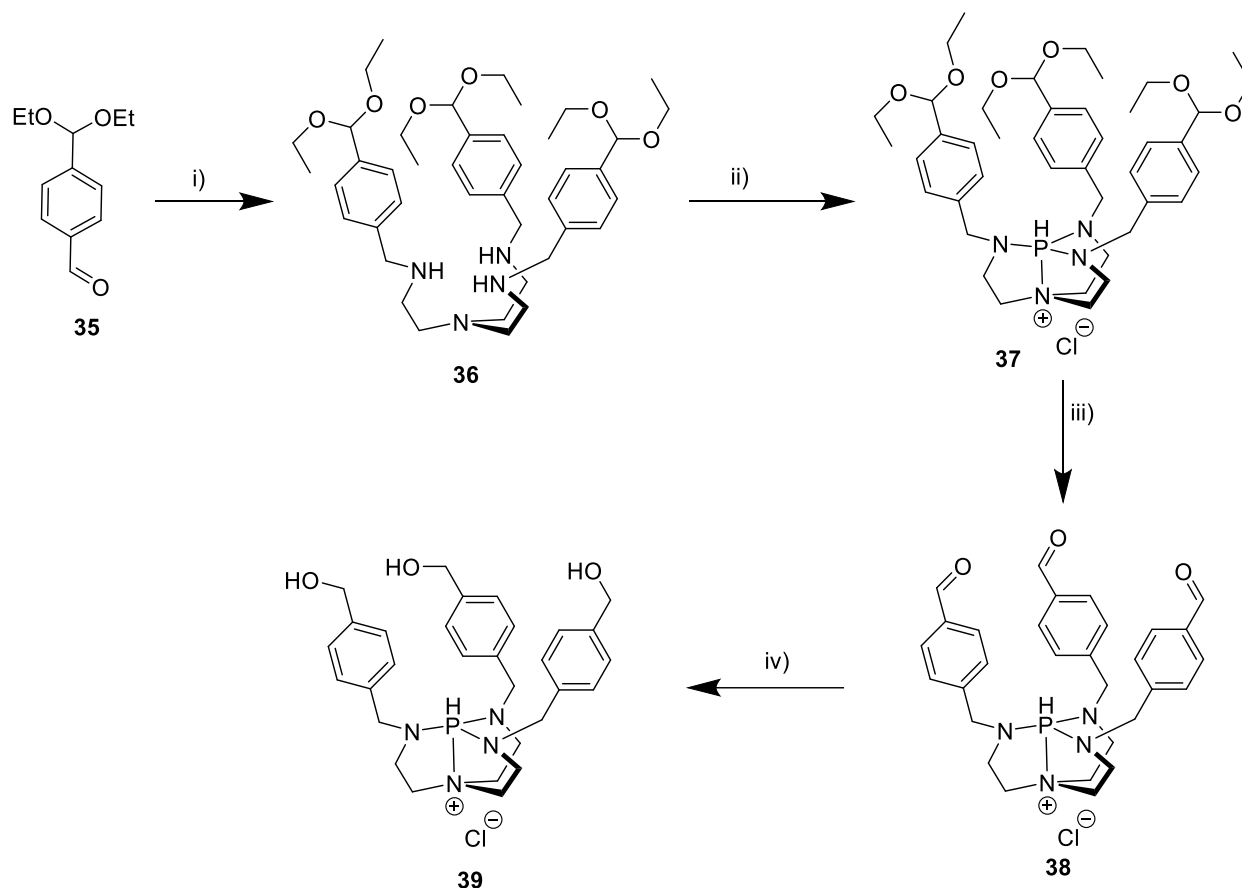


Figure 3.14 : Voie de synthèse avec un benzyle comme groupement protecteur

Dans ce cas, la déprotection pose également soucis. Après divers essais en présence de palladium sur charbon avec différentes pressions de dihydrogène et différentes températures, aucune trace de produit déprotégé n'a été détectée. Les déprotections des fonctions phénol n'ayant pas été fructueuses jusqu'ici, une voie de synthèse utilisant un aldéhyde protégé puis réduit permettrait d'obtenir des alcools benzyliques sur les bras des azaphosphatranes. La voie de synthèse envisagée est présentée sur la Figure 3.15.



- i) TREN, MeOH/CHCl₃, 18 h, 25 °C 2) NaBH₄, 4h, 25 °C, 38%
 ii) CIPNMe₂, acétonitrile, 30°C, 24h, 67 %
 iii), TFA, CHCl₃, 15h, quantitatif
 iv) /Pr₂NEt, Pd/C, AcOEt/MeOH/EtOH, H₂, 48 h, 25 °C, 30 %

Figure 3.15 : Voie de synthèse d'un azaphosphatranes fonctionnalisés par des alcools benzyliques

Dans cette voie de synthèse, le téréphthaldéhyde dont une fonction aldéhyde a été protégée par un acétal **35** réagit avec le TREN pour former l'imine intermédiaire qui est réduite *in situ* par du NaBH₄ pour former le ligand **36** avec un rendement de 38 %. Le phosphore est introduit par l'intermédiaire de PCI(NMe₂)₂ conduisant à l'azaphosphatranes **37** avec un rendement de 67 %. La déprotection est réalisée grâce à l'ajout de 3 équivalents d'acide trifluoroacétique dans le chloroforme. Après 18h de réaction, l'azaphosphatranes possédant 3 fonctions aldéhyde **38** est obtenu quantitativement. Puis, une hydrogénation sur palladium sur charbon et en présence de diisopropyléthylamine permet d'obtenir le composé souhaité **39** avec un rendement de 30%. L'utilisation de ce composé en catalyse de cycloaddition de l'oxyde de styrène avec le dioxyde de carbone n'a donné que de très faible rendement (4 %). Cette faible activité pourrait, de la même façon qu'avec les fonctions urée,

être due à un piégeage de l'anion au sein de la structure par liaison hydrogène avec les fonctions hydroxyles. Il serait donc moins accessible pour réaliser l'ouverture de l'époxyde.

V. Conclusion

Deux types de fonctionnalisation ont été réalisés : l'alkylation du phosphore et l'ajout de groupements activateurs des époxydes sur les bras de l'azaphosphatrane.

La *P*-alkylation, avec l'iodure de méthyle a permis d'obtenir un catalyseur extrêmement actif pour la réaction de couplage entre l'oxyde de styrène et le dioxyde de carbone. Les résultats obtenus avec les autres azaphosphatranes alkylés ne présentent pas d'amélioration significative de la conversion de l'oxyde de styrène en carbonate correspondant.

La fonctionnalisation des "bras" des azaphosphatranes nécessite de nombreuses étapes de synthèse. Les catalyseurs obtenus se sont montrés décevants. Leur synthèse est longue et aboutit, le plus souvent à des espèces peu solubles dans les solvants organiques usuels. Leur pré-physisorption sur de la silice a conduit à une activité inférieure à celle des composés non fonctionnalisés. Une alternative pourrait être d'ajouter le groupement souhaité uniquement sur un bras de l'azaphosphatrane. Cette voie de synthèse serait plus longue mais pourrait remédier aux problèmes de solubilité rencontrés.

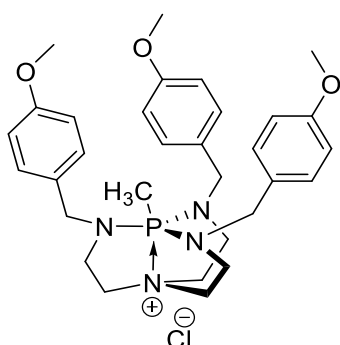
Les azaphosphatranes possédant des groupements urée ou hydroxyle peu actifs du fait que les cations sont piégés pourrait faire l'objet d'études plus approfondies notamment en reconnaissance d'anions.

Annexe 1 : Synthèse

General procedure for P-alkylation

Depronated AZAP-OMe was dissolved in dry acetonitrile. Alkylated agent (1 eq) was added dropwise at 0 °C. The reaction was stirred overnight. Solvent are remove under reduce pressure.

AZAPMeCl 17



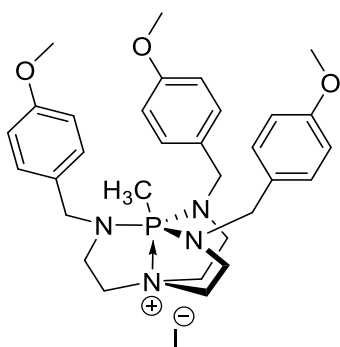
The crude product was purified by column chromatography on silica gel using a 20:1 mixture of dichloromethane and methanol to give a white powder (144 mg, 35%)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 6H, ArH), 6.84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 6H, ArH), 4.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, 6H, ArCH₂N), 3.73 (s, 9H, OCH₃), 3.12 – 2.98 (m, 6H, N(CH₂)₂N), 2.90 (d, $^3J_{\text{PH}} = 3.9$ Hz, 6H, N(CH₂)₂N), 1.74 (d, $^1J_{\text{PH}} = 12.4$ Hz, 3H, PCH₃).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 152.82 (C_{Ar}OMe), 128.32 (C_{Ar}H), 128.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, C_{Ar}CH₂), 114.57 (C_{Ar}H), 55.40 (OCH₃), 50.89 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.2$ Hz ArCH₂N), 49.68 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.2$ Hz N(CH₂)₂N), 46.82 (N(CH₂)₂N), 14.12 (d, $^1J_{\text{CP}} = 127.4$ Hz, PCH₃).

^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3) δ 42.03.

ESI-MS m/z measured 549.2992 [M⁺], theoretical 549.2989 for C₃₁H₄₂N₄O₃P

AZAPMeI 18

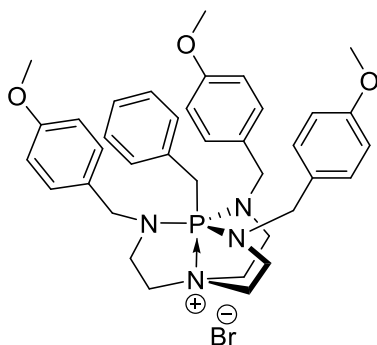
The crude product was rinsed with tetrahydrofuran to give a white powder (1.37 mg, 48 %)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, 6H, ArH), 6.92 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 6H, ArH), 4.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, 6H, ArCH₂N), 3.23 – 3.04 (m, 6H, N(CH₂)₂N), 2.97 (t, $J = 4.9$ Hz, 6H, N(CH₂)₂N), 1.82 (d, $J_{\text{HP}} = 12.5$ Hz, 3H, PCH₃).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 159.39 (C_{Ar}OMe), 128.33 (C_{Ar}H), 128.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, C_{Ar}CH₂), 114.54 (C_{Ar}H), 55.42 (OCH₃), 50.89 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.2$ Hz, ArCH₂N), 49.71 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.2$ Hz, N(CH₂)₂N), 46.81 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, N(CH₂)₂N), 14.14 (d, $^1J_{\text{CP}} = 127.7$ Hz, PCH₃).

^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3) δ 42.98.

ESI-MS m/z measured 549.2993 [M⁺], theoretical 549.2989 for C₃₁H₄₂N₄O₃P

AZAPBnBr 19

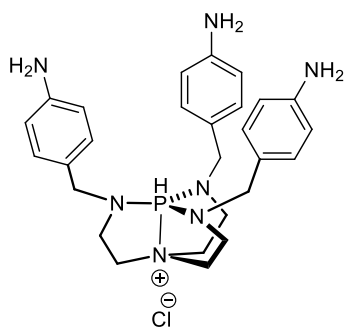
The crude product was purified by column chromatography on silica gel using a 20:1 mixture of dichloromethane and methanol ($R_f = 0.28$) to give a white powder (490 mg, 76%)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 6H, ArH), 6.87 – 6.71 (m, 11H, ArH), 4.39 (d, $^2J_{\text{PH}} = 11.3$ Hz, 6H, ArCH₂N), 3.73 (s, 9H, -OCH₃), 3.56 (d, $^3J_{\text{HH}} = 17.2$ Hz, 2H ArCH₂P), 3.23 – 3.02 (m, 6H, N(CH₂)₂N), 2.95 – 2.78 (m, 6H, N(CH₂)₂N).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 159.33 (C_{Ar}OMe), 130.08 (d, $J_{\text{CP}} = 5.9$ Hz, C_{Ar(P)}H), 129.57 (d, $J_{\text{CP}} = 7.9$ Hz, C_{Ar(P)}H), 128.55 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, C_{Ar}CH₂), 128.45 (C_{Ar}H), 127.70 (d, $J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, C_{Ar(P)}H), 127.36 (d, $J_{\text{CP}} = 6.6$ Hz, C_{Ar(P)}H), 114.13 (C_{Ar}H), 55.42 (OCH₃), 50.27 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz, ArCH₂N), 49.22 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, N(CH₂)₂N), 48.41 (N(CH₂)₂N), 35.73 (d, $^2J_{\text{CP}} = 122.3$ Hz, ArCH₂P).

$^{31}\text{P NMR}$ (121 MHz, CDCl_3) δ 48.07.

ESI-MS m/z measured 625.3297 [M⁺], theoretical 625.3302 for C₃₇H₄₆N₄O₃P

AZAP-NH₂ 20

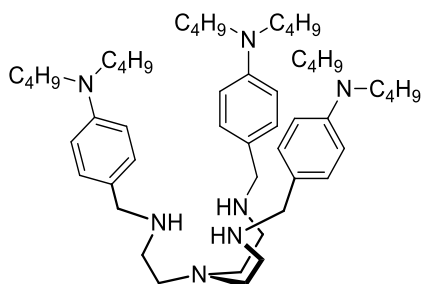
In a round bottom flask AZAP-NO₂ (1,1g, 1,79 mmol) is dissolved in methanol (15 mL). Palladium on active charcoal (5%) was added (100 mg). The mixture was stirred for 4 h under 1 bar of hydrogen. Palladium on active charcoal was removed by filtration over celite. Solvents were removed under reduce pressure to give a dark solid.

¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ 6.85 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 6H, ArH), 6.66 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 6H, ArH), 5.34 (d, ¹J_{PH} = 496.5 Hz, 1H, PH), 3.77 (d, ³J_{PH} = 17.8 Hz, 6H, ArCH₂N), 3.15 – 2.91 (m, 6H, N(CH₂)₂N), 2.87 – 2.74 (m, 6H, N(CH₂)₂N).

¹³C NMR (75 MHz, D₂O) δ 145.24 (C_{Ar}), 131.43 (C_{Ar}), 128.63 (C_{Ar}H), 116.50 (C_{Ar}H), 50.09 (d, ²J_{CP} = 16.2 Hz, ArCH₂N), 46.66 (d, ²J_{CP} = 1.8 Hz, N(CH₂)₂N), 38.41 (d, ²J_{CP} = 3.3 Hz, N(CH₂)₂N).

³¹P NMR (121 MHz, D₂O) δ -11.71.

ESI-MS m/z measured 490.2834 [M⁺], theoretical 490.2843 for C₂₇H₃₇N₇P

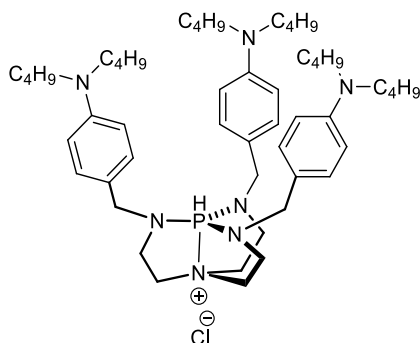
Ligand tren-NBu₂ 23

In a round bottom flask, dibutylaminobenzaldehyde (10g, 43 mmol) was dissolved in 1/1 (v/v) mixture of methanol/chloroform (150ml). Tris(2-aminoéthyl)amine (1.9g, 13 mmol, 1.95 ml) was added dropwise. The mixture was stirred under argon at room temperature overnight. Subsequent portions of NaBH₄ (14 g; 370 mmol) were slowly added. The mixture was stirred under argon for 4 h. Solvent was removed under reduce pressure. The crude was dissolved in dichloromethane and washed with sodium hydroxide solution (10%). Organic layers were gathered and dried over MgSO₄. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using a 90/10/2 (v/v/v) mixture of dichloromethane/methanol/trimethylamine ($R_f = 0.88$) to give a yellow oil (6.35 g, 60%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.03 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 6H, ArH), 6.50 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 6H, ArH), 3.56 (s, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, ArCH₂N), 3.28 – 3.04 (m, 12H, N-CH₂-CH₂), 2.71 – 2.45 (m, 12H, N(CH₂)₂N), 1.56 – 1.34 (m, 12H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.32 – 1.15 (m, 12H, CH₂-CH₂-CH₃), 0.86 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 18H, CH₂-CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 147.51 (C_{Ar}N), 129.62 (C_{Ar}H), 125.05 (C_{Ar}CH₂), 111.66 (C_{Ar}H), 53.87 (ArCH₂N), 52.63 (N(CH₂)₂N), 50.82 (N-CH₂-CH₂), 46.41 (N(CH₂)₂N), 29.40 (CH₂-CH₂-CH₂), 20.36 (CH₂-CH₂-CH₃), 14.02 (CH₂-CH₃).

ESI-MS m/z measured 798,7058 [MH⁺], theoretical 798,7101 for C₅₁H₈₈N₇

Azap-NBu₂ 24

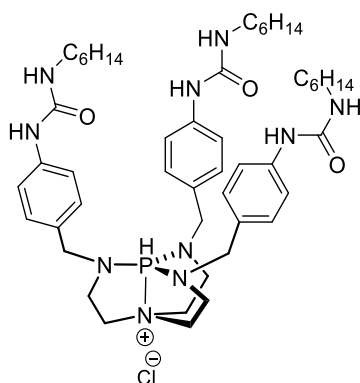
In a round bottom flask under argon, compound **23b** (6.03 g, 7.56 mmol) was dissolved in dry acetonitrile (110 ml), triethylamine (5 ml) and PCINMe₂ (1.21 g, 1.14ml, 7.82 mmol) was added dropwise. The mixture was stirred for 2 days at 35°C under argon. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using dichloromethane with 2% of triethylamine ($R_f = 0.12$) to give a pale oil (2.25 g, 35%)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 6.99 (d, ³ $J_{HH} = 8.4$ Hz, 6H, ArH), 6.58 (d, ³ $J_{HH} = 8.4$ Hz, 6H, ArH), 5.81 (d, ¹ $J_{PH} = 496.8$ Hz, 1H, PH), 4.02 (d, ³ $J_{HH} = 16.6$ Hz, 6H, ArCH₂N), 3.55 – 3.43 (m, 6H, N(CH₂)₂N), 3.34 – 3.15 (m, 12H, N-CH₂-CH₂), 3.11 – 2.90 (m, 6H, N(CH₂)₂N), 1.55 (dt, $J = 14.9, 7.6$ Hz, 12H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.46 – 1.20 (m, 12H, CH₂-CH₂-CH₃), 0.95 (t, ³ $J_{HH} = 7.2$ Hz, 18H, CH₂-CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 147.79 (C_{Ar}N), 128.67 (C_{Ar}H), 122.99 (d, ³ $J_{CP} = 5.7$ Hz, C_{Ar}CH₂), 111.67 (C_{Ar}H), 50.96 (ArCH₂N), 50.76 (N-CH₂-CH₂), 46.78 (d, ² $J_{CP} = 7.0$ Hz, N(CH₂)₂N), 38.88 (d, ² $J_{CP} = 5.1$ Hz, N(CH₂)₂N), 29.33 (CH₂-CH₂-CH₂), 20.32 (CH₂-CH₂-CH₃), 14.00 (CH₂-CH₃).

³¹P NMR (121 MHz, CDCl₃) δ -12.12.

ESI-MS m/z measured 826,6605 [M⁺], théoretical 826,6599 for C₅₁H₈₅N₇P

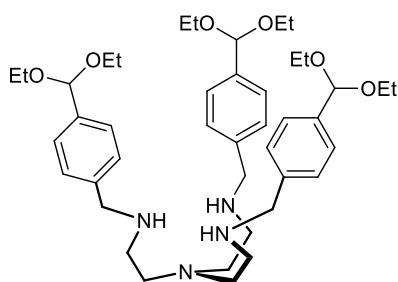
AZAP-urée-hex 26

In a two-neck round bottom flask under argon, AZAP-NH₂ (420 mg, 0.78 mmol) was dissolved in DMF (10 mL). Hexyl-isocyanate (609 mg, 4.63 mmol, 693 μ L) was slowly added at 0 °C. The mixture was stirred overnight under argon. Solvant was removed under reduce pressure. The crude was dissolved in dichloromethane and washed with water. Organic layer was dried over MgSO₄. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using a 8/2 (v/v) mixture of dichloromethane/methanol to give a yellow oil

¹H NMR (300 MHz, MeOD) δ 7.49 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 6H, ArH), 7.25 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 6H, ArH), 4.27 (d, ³J_{PH} = 17.3 Hz, 6H, ArCH₂N), 3.38 – 3.27 (m, 12H, N(CH₂)₂N), 3.26 – 3.16 (m, 6H, N(CH₂-CH₂), 1.75 – 1.57 (m, 1H, CH₂-(CH₂)₄-CH₂-), 1.55 – 1.36 (m, 2H, CH₂-CH₃), 1.14 – 0.94 (m, 9H, -CH₂-CH₃).

³¹P NMR (121 MHz, MeOD) δ -11.74.

ESI-MS m/z measured 871,5820 [M+], théoretical 871,5834 for C₄₈H₇₆N₁₀O₃P

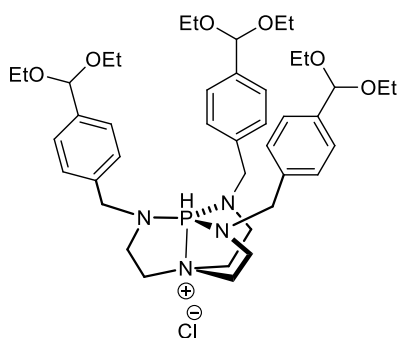
Ligand tren-C(OEt)₂ 36

In a round bottom flask, terephthalaldehyde mono(diethyl acetal) (10g, 49 mmol, 9.55 ml) was dissolved in 1/1 (v/v) mixture of methanol/chloroform (300 ml). Tris(2-aminoéthyl)amine (2.34 g, 16 mmol, 2.4 ml) was added dropwise. The mixture was stirred under argon at room temperature overnight. Subsequent portions of NaBH₄ (14 g; 370 mmol) were slowly added. The mixture was stirred under argon for 4 h. Solvent was removed under reduce pressure. The crude was dissolved in dichloromethane and washed with sodium hydroxide solution (10%). Organic layers were gathered and dried over MgSO₄. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using a 90/10/2 (v/v/v) mixture of dichloromethane/methanol/trimethylamine (R_f = 0.92) to give a yellow oil (6.02 g, 38%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.35 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 6H, ArH), 7.22 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 6H, ArH), 5.40 (s, 3H, CH(OEt)₂), 3.69 (s, 6H, ArCH₂N), 3.56 – 3.37 (m, 12H, O-CH₂-CH₃), 2.59 (d, ³J_{HH} = 4.5 Hz, 6H, N(CH₂)₂N), 2.55 (d, ³J_{HH} = 4.6 Hz, 6H, N(CH₂)₂N), 1.14 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 18H, O-CH₂-CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 138.54 (C_{Ar}), 138.31 (C_{Ar}), 128.32 (C_{Ar}H), 126.86 (C_{Ar}H), 101.35 (CH(OEt)₂), 61.01 (O-CH₂-CH₃), 53.70 (ArCH₂N), 52.77 (N(CH₂)₂N), 46.33 (N(CH₂)₂N), 15.16 (O-CH₂-CH₃).

ESI-MS m/z measured 723.5032 [MH⁺], theoretical 723.5061 for C₄₂H₆₆N₄O₆

Azap-COEt₂ 37

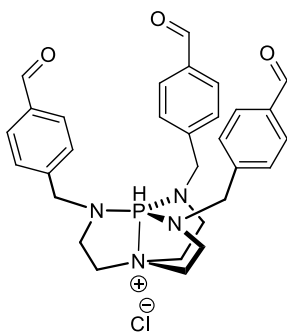
In a round bottom flask under argon, compound **33** (4.85 g, 6.72 mmol) was dissolved in dry acetonitrile (110 ml) and PCINMe₂ (1.14 g, 1 ml, 7.39 mmol) was added dropwise. The mixture was stirred for 1 days at 30°C under argon. The crude product was dissolved in minimum of dichloromethane, diethyl ether was added to precipitate compound **37** as a white solid (3.20 g, 67 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.37 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 6H, ArH), 7.07 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 6H, ArH), 5.66 (d, ¹J_{PH} = 496.1 Hz, 1H, PH), 5.39 (s, 3H, CH(OEt)₂), 4.04 (d, ³J_{HH} = 17.1 Hz, 6H, ArCH₂N), 3.59 – 3.37 (m, 12H, O-CH₂-CH₃), 3.15 – 2.89 (m, 12H, N(CH₂)₂N), 1.14 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 18H, O-CH₂-CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 139.10 (C_{Ar}), 137.13 (C_{Ar}), 127.33 (C_{Ar}), 127.07 (C_{Ar}), 101.16 (CH(OEt)₂), 61.18 (O-CH₂-CH₃), 51.02 (ArCH₂N), 47.18 (N(CH₂)₂N), 39.29 (N(CH₂)₂N), 15.16 (O-CH₂-CH₃).

³¹P NMR (121 MHz, CDCl₃) δ -11.73.

ESI-MS m/z measured 751.4554 [M⁺], theoretical 751.4558 for C₄₂H₆₄N₄O₆P

Azap-CHO 38

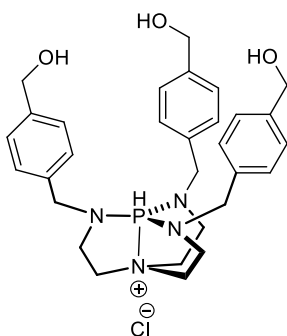
In a round bottom flask, compound **37** (1.5g, 1.9 mmol, 1 eq) was dissolved in 20 ml of chloroform. Trifluoroacetic acid (1.3 g, 11.4 mmol, 870 μ L, 6 eq) was added dropwise. The mixture was stirred overnight at room temperature. Distilled water (20 ml) was added. Aqueous phase was washed with dichloromethane (3x 20 ml). Organic phase was gathered and dried over MgSO_4 . Solvents were released under reduced pressure to give a white solid (1.05 g, quantitative yield)

^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) δ 10.02 (s, 3H, CHO), 7.89 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 6H, ArH), 7.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 6H, ArH), 5.83 (d, $^1J_{\text{PH}} = 503.7$ Hz, 1H, PH), 4.34 (d, $^3J_{\text{PH}} = 17.6$ Hz, 6H, ArCH₂N), 3.35 – 3.24 (m, 6H, N(CH₂)₂N), 3.20 – 3.05 (m, 6H, N(CH₂)₂N).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_3CN) δ 191.93 (CHO), 144.83 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.4$ Hz, C_{Ar}CH₂), 135.59 (C_{Ar}CHO), 129.57 (C_{Ar}H), 127.68 (C_{Ar}H), 50.22 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16.9$ Hz, ArCH₂N), 46.83 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.7$ Hz, N(CH₂)₂N), 38.60 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.1$ Hz, N(CH₂)₂N).

^{31}P NMR (121 MHz, CD_3CN) δ -11.10.

ESI-MS m/z measured 529.2364 [M⁺], theoretical 529.2363 for $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}$

Azap-CH₂OH 39

In a round bottom flask, compound 38 (1.0 g, 1.77 mmol) was dissolved in a 5/1/1 mixture of ethylacetate/ethanol/methanol (35 ml), palladium on activated charcoal (300 mg) and N,N-Diisopropylethylamine (1.03 g, 8.04 mmol, 1.4 ml) was added. The mixture was stirred 48 h at room temperature after which it was filtrate under celite and washed with methanol. Solvents were removed under reduce pressure to give a pale oil.

¹H NMR (300 MHz, MeOD) δ 7.38 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 6H, ArH), 7.29 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 6H, ArH), 6.02 (d, ¹J_{PH} = 503.6 Hz, 1H, PH), 4.63 (s, 6H, CH₂OH), 4.29 (d, ³J_{PH} = 17.4 Hz, 6H, ArCH₂N), 3.32 – 3.21 (m, 6H, N(CH₂)₂N), 3.20 – 3.07 (m, 6H, N(CH₂)₂N).

¹³C NMR (75 MHz, MeOD) δ 142.33 (C_{Ar}-CH₂OH), 138.28 (d, ³J_{CP} = 5.6 Hz, C_{Ar}CH₂N), 128.84 (C_{Ar}H), 128.50 (C_{Ar}H), 64.83 (CH₂OH), 51.99 (d, ²J_{CP} = 16.3 Hz, ArCH₂N), 40.14 (d, ²J_{CP} = 5.7 Hz, N(CH₂)₂N).

³¹P NMR (121 MHz, MeOD) δ -11.07.

ESI-MS m/z measured 535.2843 [M⁺], theoretical 535.2833 for C₃₀H₄₀N₄O₃P

Prephysisorption of AZANH₂/AZAPNO₂ on SBA-15 ULP

Silica SBA-15 ULP (500 mg) was dispersed in methanol (10 mL). Then, a solution of AZAPNH₂ (122,8 mg, 0,23 mmol) or AZAPNO₂ (83.1 mg, 0.135 mmol) in methanol (1 mL) was added. The mixture was stirred for 4 h. Solvent was removed under reduce pressure. The solid product was dried at 50 °C overnight.

Chapitre 4

Dédoublment racémique d'époxydes

Table des matières

I. Introduction.....	177
II. Azaphosphatrane et chiralité	179
II.A. <i>Chiralité sur les composés modèles</i>	<i>179</i>
II.B. <i>Chiralité au sein d'hémicryptophane</i>	<i>182</i>
III. Chiralité portée par la silice.....	185
III.A. <i>Chiralité imprimée sur la surface poreuse de la silice</i>	<i>185</i>
III.A.1. Synthèse de silices chirales par empreinte moléculaire de proline	186
III.A.2. Utilisation en catalyse	189
III.B. <i>Groupements chiraux greffés sur la silice</i>	<i>190</i>
IV. Conclusion.....	194
Annexe 1: Synthèse	195
Annexe 2: Détermination des excès énantiomériques	198

Liste des figures

Figure 4.1 : Système catalytique utilisé par Berkessel et Brandenburg ³ pour la résolution cinétique de l'oxyde de propylène	177
Figure 4.2 : Sel de phosphonium chiral utilisé pour la résolution cinétique d'époxyde.....	178
Figure 4.3 : Système catalytique reporté par Ema <i>et al.</i>	178
Figure 4.4 : Base de Verkade chirale synthétisée par l'équipe de Yamamoto (gauche) et de Moberg (droite)	179
Figure 4.5 : Prophosphatrane portant des groupements chiraux sur les atomes d'azotes équatoriaux	180
Figure 4.6 : voie de synthèse de l'azaphosphatrane chiral	180
Figure 4.7 : Voie de synthèse d'un azaphosphatrane engagé au sein d'un hémicryptophane énantiopur	183
Figure 4.8 : Détermination de la pureté énantiomérique du composé 14(+) par RMN ³¹ P	184
Figure 4.9 : Représentation de l'interface micelle/silice favorisant la création d'empreintes moléculaires ..	186
Figure 4.10 : Diffractogrammes des silices imprimés avec la L-proline, D-proline et DL-proline.....	187
Figure 4.11 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour les silices L-proline, la D-proline et la DL-proline.	188
Figure 4.12 : Courbes de distribution des pores des silices L-proline, la D-proline et la DL-proline.....	188
Figure 4.13 : Réaction d'époxydation du Z-stilbène.	191
Figure 4.14 : Silanes chiraux incorporés au sein de silice de type SBA-15	192
Figure 4.15 : Greffage post-synthèse	192
Figure 4.16 : Co-condensation ou synthèse "one-pot".....	193
Figure 4.17 : Préparation d'organosilice mésoporeuse périodique	193

Liste des tableaux

Tableau 4.1 : Résultats des catalyses de dédoublement cinétique de différents époxydes	181
Tableau 4.2 : Résultat des catalyses de résolution cinétique de différents époxydes.	184
Tableau 4.3 : Propriétés physiques et texturales des silices imprimés avec la proline	189
Tableau 4.4 : Résultats des catalyses en présence de silice chirale.	189
Tableau 4.5 : Détail de la méthode utilisée pour déterminer les excès énantiomériques du carbonate de styrène et du carbonate d'épichlorohydrine	198
Tableau 4.6 : Programmation du four pour la détermination des excès énantiomériques	198
Tableau 4.7 : Temps de rétention des différents carbonates	198

I. Introduction.

De nombreuses études traitent de la réaction de couplage entre un époxyde et le CO₂. Néanmoins, peu des systèmes catalytiques ont été développés pour réaliser un dédoublement cinétique des époxydes afin d'obtenir des carbonates cycliques chiraux énantiométriques. Ces derniers peuvent être utilisés comme précurseurs de principe actif, notamment dans le cadre de traitement contre le VIH¹⁷⁴. Dans le prolongement des travaux de Jacobsen, des complexes chiraux de type salen de cobalt ont été utilisés par Lu *et al.*¹⁷⁵. Dans cette étude, l'oxyde de propylène (500 mmol) est couplé au dioxyde de carbone présent en défaut dans le milieu réactionnel. L'utilisation de ces complexes en présence de deux équivalents de chlorure de tétrabutylammonium (0,1 mol%) permet d'obtenir une conversion de 40 % avec un excès énantiomérique pour le carbonate de propylène allant jusqu'à 70 % à 0 °C en 15 h. Berkessel et Brandenburg¹⁷⁶ ont amélioré l'excès énantiométrique obtenu jusqu'à 83 % avec ce complexe, et en lui associant non plus un sel de tétrabutylammonium mais le fluorure de bis-(triphénylphosphoranylidène)-ammonium en diminuant la température jusqu'à -40 °C avec un temps de réaction porté à 120 h.

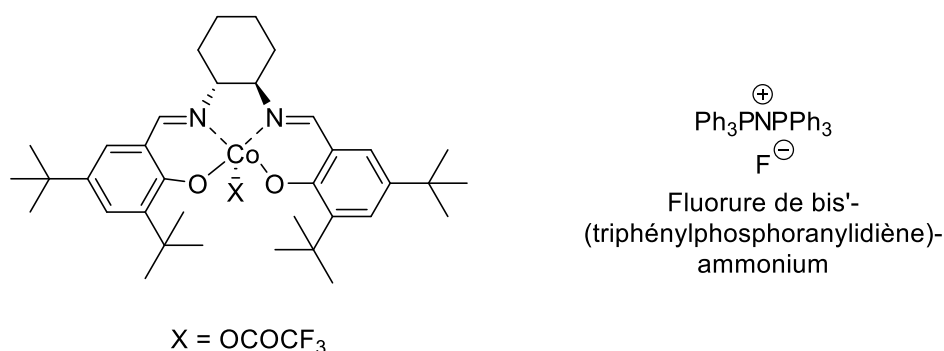


Figure 4.1 : Système catalytique utilisé par Berkessel et Brandenburg¹⁷⁶ pour la résolution cinétique de l'oxyde de propylène

Ces complexes ont été incorporés au sein de polymères à base de triazine-piperazine¹⁷⁷ ou de binol¹⁷⁸. L'avantage de ces systèmes immobilisés est la recyclabilité du catalyseur. Les

¹⁷⁴ Suveges, N. S.; Rodriguez, A. A.; Diederichs, C. C.; de Souza, S. P.; Leão, R. A. C.; Miranda, L. S. M.; Horta, B. A. C.; Pedraza, S. F.; de Carvalho, O. V.; Pais, K. C.; Terrea, J. H. C.; de Souza, R.; *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 2018 (23), 2931-2938.

¹⁷⁵ Lu, X.-B.; Liang, B.; Zhang, Y.-J.; Tian, Y.-Z.; Wang, Y.-M.; Bai, C.-X.; Wang, H.; Zhang, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (12), 3732-3733.

¹⁷⁶ Berkessel, A.; Brandenburg, M. *Org. Lett.* **2006**, 8 (20), 4401-4404.

¹⁷⁷ Roy, T.; Kureshy, R. I.; Khan, N. H.; Abdi, S. H. R.; Bajaj, H. C. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3 (10), 2661-2667.

¹⁷⁸ Yan, P.; Jing, H. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351 (9), 1325-1332.

auteurs ont montré qu'ils pouvaient être réutilisés jusqu'à 10 fois sans perte d'activité ni d'excès énantiomérique. Des versions organocatalysées chirales existent. Liu *et al.*¹⁰⁹ reportent l'utilisation d'un sel de phosphonium portant un groupement binol (Figure 4.2). Ce catalyseur utilisé à 1 mol% permet de réaliser le dédoublement cinétique du *N*-(oxiran-2-ylméthyl)-*N*-phénylaniline en présence d'un bar de CO₂ à 50 °C. Le carbonate énantiorenrichi correspondant est obtenu avec un rendement de 59 % en 12 h et avec un faible excès énantiomérique (13 %). Néanmoins, ce système montre la faisabilité du dédoublement cinétique d'époxyde par des organocatalyseurs.

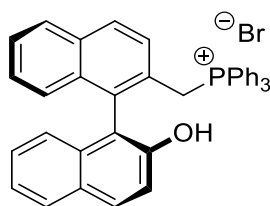


Figure 4.2 : Sel de phosphonium chiral utilisé pour la résolution cinétique d'époxyde¹⁰⁹

Ema *et al.*¹⁷⁹ rapportent l'utilisation d'un macrocyle chiral possédant des fonctions amides couplées à un sel de tétrabutylammonium. Ce système catalytique utilisé à 3 mol% permet d'obtenir le carbonate de *trans*-stilbène énantiorenrichi à 72 % avec un rendement de 41 % en 72 h sous un bar de CO₂ à 75 °C. Cet exemple montre qu'il est possible de dédoublement des époxydes di-substitués reconnus comme moins réactifs que leurs homologues terminaux.

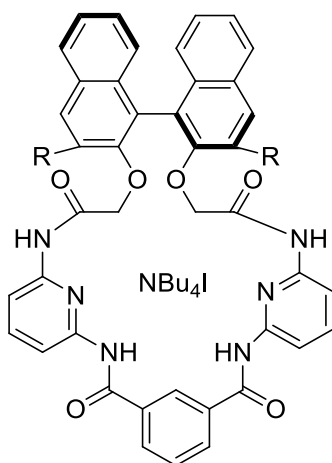


Figure 4.3 : Système catalytique reporté par Ema *et al.*¹⁷⁹

¹⁷⁹ Ema, T.; Yokoyama, M.; Watanabe, S.; Sasaki, S.; Ota, H.; Takaishi, K. *Org. Lett.* **2017**, *19* (15), 4070-4073.

II. Azaphosphatrane et chiralité

Peu de catalyseurs organiques sont décrits pour réaliser le dédoublement cinétique des époxydes pour la synthèse de carbonates chiraux énanti enrichis. Les azaphosphatranes sont des molécules facilement fonctionnalisables, la chiralité peut être introduite à différents endroits de la structure.

II.A. Chiralité sur les composés modèles

Les bases de Verkade sont des catalyseurs largement reportés dans la littérature. Devant le succès de ces molécules en synthèse organique, l'équipe de Verkade et d'autres ont mis au point des versions chirales. La chiralité peut s'insérer à différentes positions de la molécule. On retrouve des centres de chiralité sur les groupements méthylène en position β du phosphore^{180,181} ou encore sur les atomes d'azote équatoriaux¹⁸².

Une stratégie développée parallèlement par les équipes de Yamamoto et Moberg est d'introduire la chiralité sur la partie atrane de la molécule. Pour ce faire, les deux équipes ont mis au point différentes voies de synthèse pour y arriver. L'équipe de Yamamoto va se servir de la chiralité intrinsèque d'un acide aminé : la proline¹⁸⁰. L'équipe de Moberg, elle, utilise l'ouverture d'aziridine énantiopure¹⁸¹.



Figure 4.4 : Base de Verkade chirale synthétisée par l'équipe de Yamamoto (gauche) et de Moberg (droite)

L'utilisation de ces catalyseurs n'a conduit qu'à de faibles excès énantiomériques (15%) pour la réaction d'alkylation de la benzophénone par du diéthylzinc¹⁸⁰. La faible énantioselectivité peut s'expliquer par la distance entre la source de chiralité et le site actif.

Dans la suite de ces travaux, l'équipe de Verkade a synthétisé des proazaphosphatranes chiraux¹⁸². Ces molécules, dont la chiralité est portée sur les atomes d'azotes équatoriaux, permettent de déterminer l'excès énantiomérique d'azotures chiraux. La réaction entre la base de Verkade et l'azoture conduit à la formation de deux

¹⁸⁰ Ishihara, K.; Karumi, Y.; Kondo, S.; Yamamoto, H. *J. Org. Chem.* **1998**, 63 (16), 5692–5695.

¹⁸¹ Lake, F.; Hagberg, L.; Svensson, M.; Moberg, C. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2000**, 65 (4), 570–576.

¹⁸² Liu, X.; Ilankumaran, P.; Guzei, I. A.; Verkade, J. G. *J. Org. Chem.* **2000**, 65 (3), 701–706.

diastéréoisomères. Le ratio des deux composés formés permet d'accéder à l'excès énantiomérique de l'azoture utilisé comme réactif.

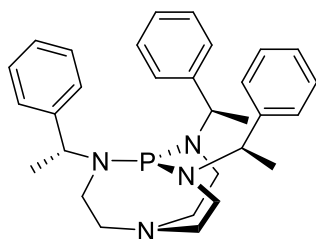


Figure 4.5 : Proposphatane portant des groupements chiraux sur les atomes d'azotes équatoriaux

Cette étude est le seul exemple abouti d'utilisation des azaphosphatanes chiraux. Devant ce succès, c'est ce type de chiralité que nous avons choisi afin de réaliser le dédoublement cinétique d'époxyde.

L'azaphosphatane chiral **40** est obtenu en trois étapes en adaptant la procédure reportée par Liu *et al*¹⁸². La première étape est la condensation de la (*R*)-1-phényléthan-1-amine avec l'acide nitrilotriacétique en présence de triphénylphosphite et de pyridine. Cette réaction conduit à l'obtention du triamide **41** avec un rendement de 94%. Cet amide est ensuite réduit en présence de LiAlH_4 pour donner le ligand TREN chiral avec un rendement de 63 %. Enfin, le phosphore est inséré dans la structure conduisant à l'azaphosphatane chiral **40** avec un rendement de 47 %.

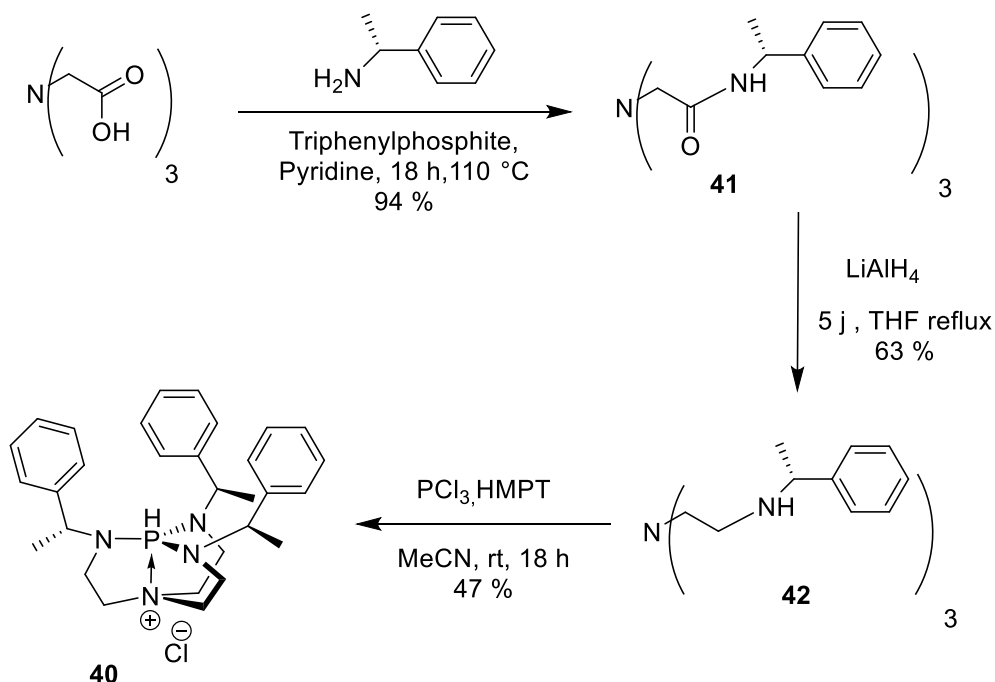


Figure 4.6 : Voie de synthèse de l'azaphosphatane chiral

Une fois synthétisé, ce catalyseur a pu être testé en catalyse. Les résultats sont reportés dans le Tableau 4.1. Pour maximiser l'efficacité du dédoublement cinétique, le rendement doit être inférieur à 50 %. En effet, dans le cas parfait, convertir 50% du substrat reviendrait à convertir un seul énantiomère. Aller au-delà de ces 50% provoquerait une diminution de l'excès énantiomérique du carbonate formé. Pour réaliser cette étude, nous avons choisi l'époxyde le plus réactif : l'épichlorohydrine. En effet, dans les études précédentes sur la variation du substrat (chapitre 2, IV.D), nous avons vu que parmi les différents époxydes testés, l'épichlorohydrine pouvait être converti en carbonate correspondant avec 43 % de rendement en seulement trois heures.

Entrée	Epoxyde	Durée	Température	Rendement ^a	Excès énantiomérique ^b
1	Epichlorohydrine	24 h	50°C	45 %	-
2	Epichlorohydrine	24 h	40°C	21 %	< 5 %
3	Epichlorohydrine	65 h	25°C	14 %	-
4	Oxyde de styrène	18 h	80°C	39 %	< 5 %

Tableau 4.1 : Résultats des catalyses de dédoublement cinétique de différents époxydes
Conditions époxyde (2 mmol), catalyseur AZAP* 40 (2.0 mol%), butanone (6 mL) 10 bar.

^a Rendement déterminé par RMN ¹H

^b Excès énantiomérique déterminé par CPG sur le carbonate formé

La première expérience est réalisée à 50 °C (entrée 1). A cette température, en 24 h, le rendement est de 45 %. Néanmoins, aucun excès énantiomérique n'a pu être mesuré. La température a donc été abaissée à 40 °C (entrée 2), comme attendu, nous observons une baisse du rendement de 45 % à 21 % mais peu d'effet sur l'excès énantiomérique. A température ambiante, le temps de réaction est allongé afin de gagner en conversion. Même dans ces conditions, aucun excès énantiomérique n'est observé (entrée 3). L'épichlorohydrine est un époxyde peu encombré possédant une petite chaîne latérale courte, l'interaction avec le centre asymétrique est donc faible. Afin d'essayer d'augmenter cette interaction, et ainsi l'énantiodiscrimination, l'oxyde de styrène a été testé à 80 °C pendant 18 h. Avec cet époxyde, un très faible excès énantiomérique a été obtenu (< 5 %).

Au vu de ces résultats, l'introduction d'un centre asymétrique sur les atomes d'azotes équatoriaux de l'azaphosphatane n'est pas suffisante pour induire le dédoublement cinétique des époxydes.

II.B. Chiralité au sein d'hémicryptophane

Comme nous l'avons vu précédemment, les hémicryptophanes sont composés d'une unité CTV liée à une autre unité présentant une symétrie- C_3 . Ces édifices sont utilisés pour augmenter la stabilité des azaphosphatanes encapsulés en leur sein mais servent aussi d'hôtes chiraux. De nombreuses molécules (neurotransmetteurs¹⁸³, sucres¹⁸⁴) peuvent être reconnues avec des énantioselectivités élevées par les hémicryptophanes.

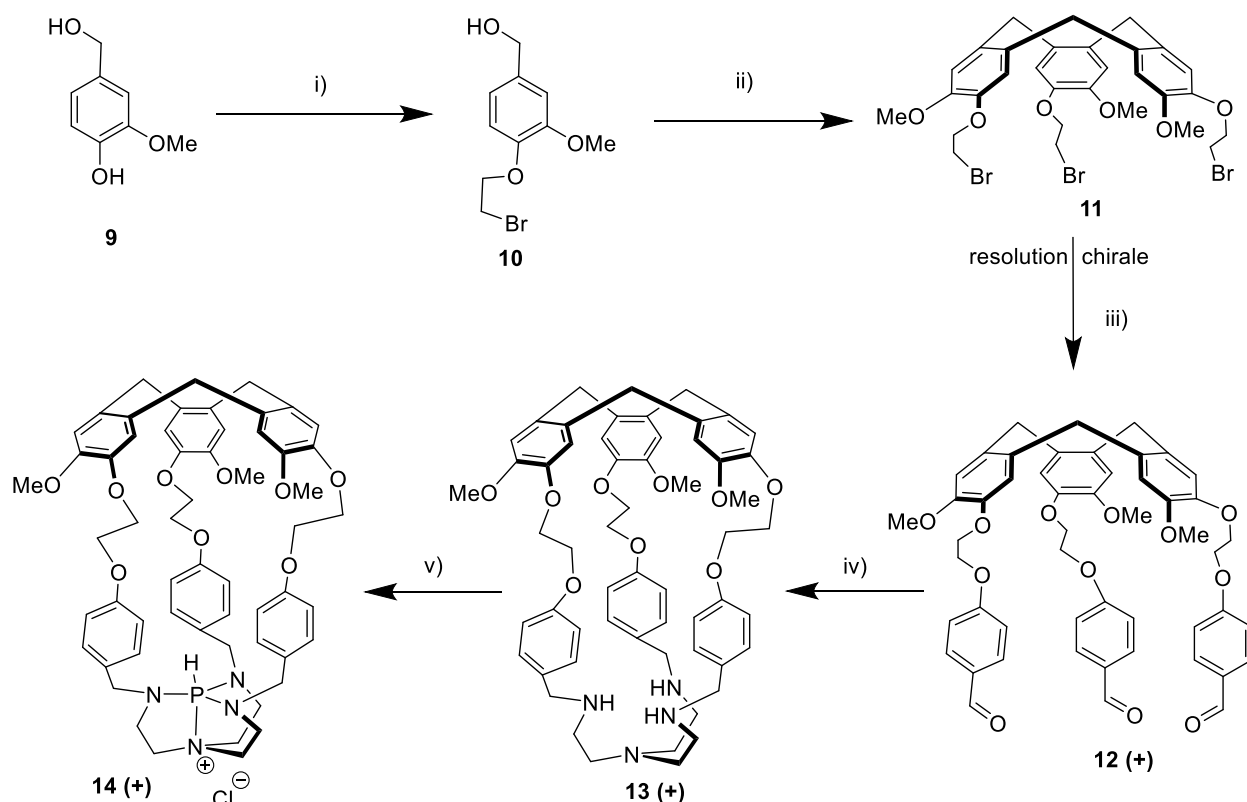
De par leurs propriétés de reconnaissance chirale et de catalyse, l'idée de les utiliser comme catalyseurs pour le dédoublement cinétique des époxydes est apparue. La partie azaphosphatane assure l'activité catalytique de conversion des époxydes en carbonates cycliques tandis que la partie supérieure facilite l'entrée dans la cavité d'un des énantiomères assurant ainsi le dédoublement cinétique des époxydes.

L'hémicryptophane énantiopur est synthétisé suivant la procédure décrite par Lefevre *et al.*¹⁸⁵ et dont les étapes de synthèse sont présentées sur la Figure 4.7.

¹⁸³ Schmitt, A.; Chatelet, B.; Collin, S.; Dutasta, J.-P.; Martinez, A. *Chirality* **2013**, 25 (8), 475–479.

¹⁸⁴ Long, A.; Perraud, O.; Albalat, M.; Robert, V.; Dutasta, J.-P.; Martinez, A. *J. Org. Chem.* **2018**, 83 (12), 6301–6306.

¹⁸⁵ Lefevre, S.; Zhang, D.; Godart, E.; Jean, M.; Vanthuynne, N.; Mulatier, J.-C.; Dutasta, J.-P.; Guy, L.; Martinez, A. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22 (6), 2068–2074.



i) $(\text{BrCH}_2)_2$, K_2CO_3 , EtOH, 6 h, reflux; ii) $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, MeCN, 15 h, reflux; iii) 4-hydroxybenzaldéhyde, Cs_2CO_3 , DMF, 48 h, iv) 1) TREN, MeOH/ CHCl_3 2) NaBH_4 0°C puis 25 °C v) PCl_3 , $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, MeCN, 2 j, 40 °C

Figure 4.7 : Voie de synthèse d'un azaphosphatane engagé au sein d'un hémicryptophane énantiopur

Cette voie de synthèse permet d'obtenir un hémicryptophane énantiopur à l'échelle du gramme en 5 étapes. La particularité de cette synthèse provient du dédoublement du CTV-Br **11** par HPLC chirale. Une fois le composé **11** obtenu, les synthèses doivent se faire à température ambiante afin d'empêcher la racémisation jusqu'à la fermeture de la cage. Une fois la cage obtenue, il est possible d'insérer le phosphore selon le protocole classique décrit préalablement avec un rendement de 60 %.

Afin de nous assurer de l'énantiopureté du composé **14(+)**, un dosage par un sel énantiopur de TRISPHAT a été réalisé. Dans le cas d'un composé racémique le signal en RMN ^{31}P correspondant au phosphore de l'azaphosphatane se dédouble¹⁸⁶. Dans notre cas, un seul signal est obtenu, prouvant l'énantiopureté de notre azaphosphatane engagé.

¹⁸⁶ Payet, E.; Dimitrov-Raytchev, P.; Chatelet, B.; Guy, L.; Grass, S.; Lacour, J.; Dutasta, J.-P.; Martinez, A. *Chirality* **2012**, 24 (12), 1077–1081.

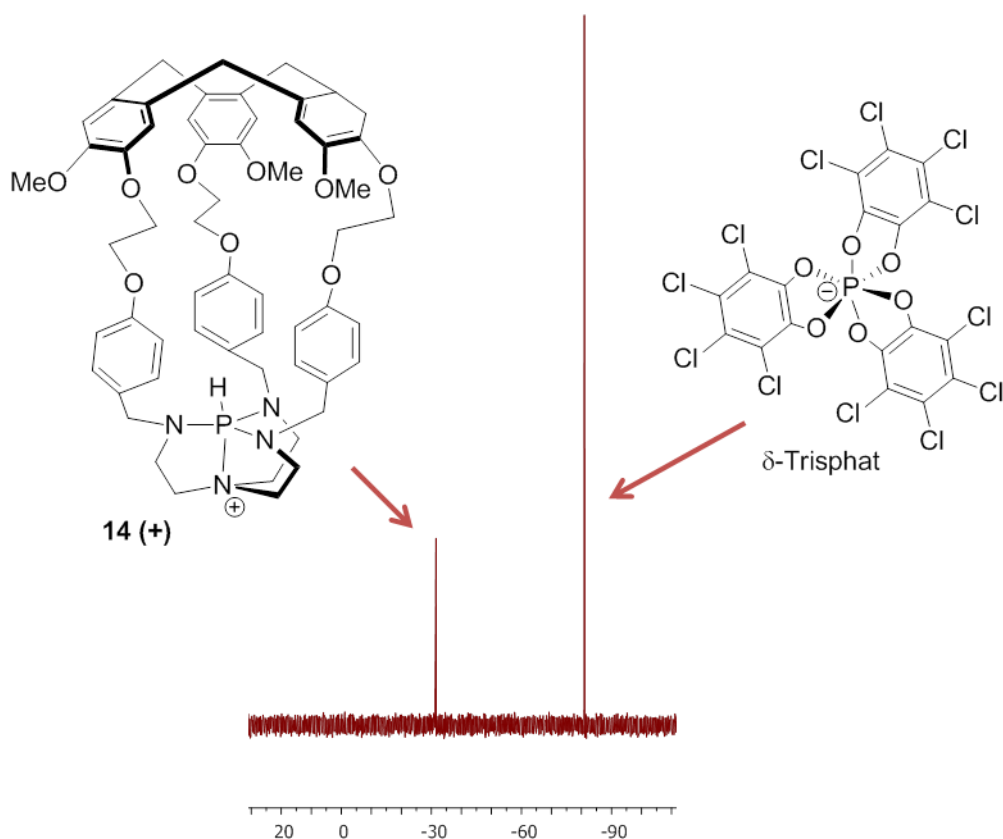


Figure 4.8 : Détermination de la pureté énantiomérique du composé 14(+) par RMN ^{31}P

Une fois caractérisé, l'azaphosphatrane encapsulé dans un hémicryptophane chiral a pu être testé en catalyse de dédoublement cinétique des époxydes. Les résultats sont consignés dans le Tableau 4.2.

Entrée	Epoxyde	Durée	Température	Rendement ^a	Excès énantiomérique ^b
5	Epichlorohydrine	24 h	40°C	44 %	< 5 %
6	Epichlorohydrine	65 h	28°C	11 %	< 5 %
7	Oxyde de styrène	18 h	80 °C	14 %	< 5 %

Tableau 4.2 : Résultat des catalyses de résolution cinétique de différents époxydes. Conditions époxyde (2 mmol), cage-AZAPCl chiral (2.0 mol%), 10 bar, butanone (6 mL)

^a Rendement déterminé par RMN ^1H

^b Excès énantiomérique déterminé par CPG sur le carbonate formé

L'activité du catalyseur en 24 h à 40 °C est supérieure à celle du catalyseur modèle (entrée 2 vs 5). Pour les autres conditions utilisant l'épichlorohydrine, on retrouve une activité

similaire (entrée 3 vs 6). En revanche, dans le cas de l'oxyde de styrène, nous observons une baisse de l'activité avec la cage AZAPCl (entrée 4 vs 7). Ceci pourrait être dû à un problème de diffusion de l'oxyde de styrène au sein de l'hémicryptophane.

Dans tous les cas, l'excès énantiomérique ne dépasse pas quelques pourcents. La contrainte imposée par l'unité CTV est trop lointaine pour pouvoir influencer sur les états de transition et ainsi induire de l'excès énantiomérique.

L'ensemble des catalyseurs moléculaires synthétisés n'ont pas permis d'obtenir un excès énantiomérique satisfaisant. La source de chiralité n'est pas assez contraignante pour discriminer un énantiomère. Pour remédier à ce problème, nous avons essayé de porter la chiralité sur un support activant l'époxyde.

III. Chiralité portée par la silice

III.A. Chiralité imprimée sur la surface poreuse de la silice

Les silices sont des matériaux dont les propriétés peuvent être très facilement ajustées. Avec cette maîtrise de la fabrication des silices, certains groupes ont été capables de développer des silices chirales. La chiralité des supports siliciques peut se présenter sous diverses formes. On retrouve des rubans torsadés ou hélicoïdaux chiraux, dans ces cas, la morphologie du support silicique porte la chiralité et provient d'assemblages supramoléculaires à base d'ADN¹⁸⁷ ou d'acide tartrique¹⁸⁸. La chiralité peut être également imprimée sur les murs de la silice. A l'aide d'acide tartrique chiral¹⁸⁹ ou d'acide aminés chiraux¹⁹⁰.

Afin de conserver l'effet de confinement décrit précédemment avec les hémicryptophanes, nous nous sommes intéressés à une silice mésoporeuse chirale. L'équipe de Lacasta a développé une silice de type MCM-41 avec une chiralité imprimée sur ses parois¹⁹⁰.

¹⁸⁷ Liu, B.; Han, L.; Che, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (4), 923–927.

¹⁸⁸ Okazaki, Y.; Cheng, J.; Dedovets, D.; Kemper, G.; Delville, M.-H.; Durrieu, M.-C.; Ihara, H.; Takafuji, M.; Pouget, E.; Oda, R. *ACS Nano* **2014**, *8* (7), 6863–6872.

¹⁸⁹ Matsukizono, H.; Jin, R.-H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (24), 5862–5865.

¹⁹⁰ Lacasta, S.; Sebastián, V.; Casado, C.; Mayoral, Á.; Romero, P.; Larrea, Á.; Vispe, E.; López-Ram-de-Viu, P.; Uriel, S.; Coronas, J. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (5), 1280–1287.

III.A.1. Synthèse de silices chirales par empreinte moléculaire de proline

Pour la synthèse de cette silice, l'agent structurant n'est plus le P123, mais le chlorure de *N*-3[3-(triméthoxysilyl)propyl]-*N*-octadécyl-*N,N*-diméthylammonium. La proline, la solution de tensioactif à 50 % dans le méthanol, le TEOS, l'hydroxyde de sodium sont dissous dans de l'eau. En milieu basique, la proline se déprotone et interagit avec le tensioactif cationique favorisant la création d'une empreinte moléculaire à l'interface des micelles tel que représenté en Figure 4.9.

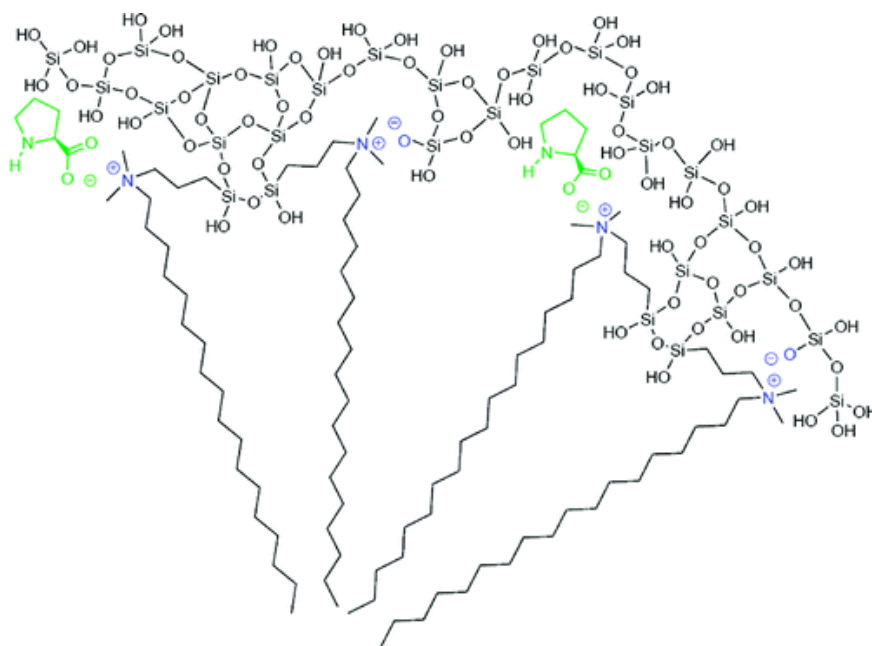


Figure 4.9 : Représentation de l'interface micelle/silice favorisant la création d'empreintes moléculaires

Le mélange est ensuite chauffé à 80 °C pendant 24 h en autoclave pour l'étape de vieillissement. Pour finir, le matériau est filtré et lavé à l'eau jusqu'à neutralité de la solution, puis séché à l'étuve à 80 °C et calciné en four à moufle jusqu'à 650 °C pour libérer la porosité. Cette silice a été synthétisée avec la *L*-proline, la *D*-proline et la *DL*-proline.

Les diffractogrammes de ces différentes silices sont présentés sur la Figure 4.10. Le premier pic intense ($2\theta = 2.3^\circ$) est attribuable au plan de diffraction (100). Les deux pics moins intenses à 4.1 et 4.7 ° correspondent respectivement aux plans (110) et (200). Les diffractogrammes sont caractéristiques d'une mésostructure ordonnée à longue distance avec un arrangement hexagonal des canaux.

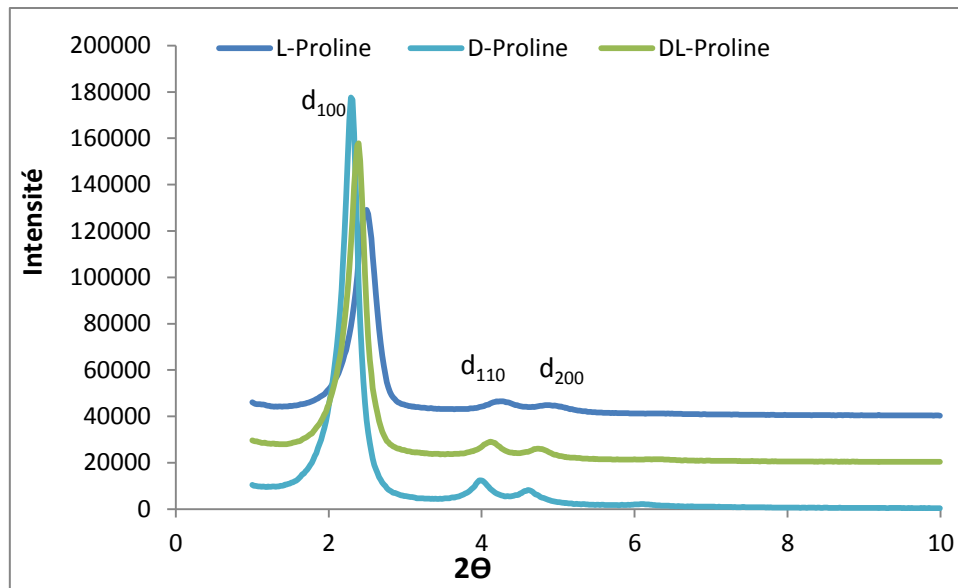


Figure 4.10 : Diffractogrammes des silices imprimés avec la L-proline, D-proline et DL-proline

Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote des trois silices, représentées sur la Figure 4.11, montrent un "premier plateau" qui correspond à un volume adsorbé supérieur pour la silice DL-proline (200 à 450 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) indiquant que sa surface spécifique est supérieure à celles des silices L- et D- proline (volume adsorbé compris entre 150 et 320 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Contrairement aux silices de la famille des SBA-15, les surfaces spécifiques des silices de type MCM-41 sont très élevées, variant dans notre cas de 1056 à 1549 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ensuite, une forte augmentation est observée pour des pressions relatives allant de 0,2 à 0,5 correspondant à une isotherme de type IV (Figure 4.10). La taille moyenne des pores se situe aux alentours de 2,1 nm pour toutes les silices imprimées. La largeur des pics à mi-hauteur n'excédant pas 0,5 nm, la distribution des pores est considérée comme uniforme. Cette petite taille de pore est en accord avec la présence d'une faible hystérèse¹⁹¹ typique d'une structure de type MCM-41. Le plateau qui suit l'hystérèse des isothermes donne des informations sur le volume poreux global des silices. Ainsi, le volume poreux de la silice DL-proline (jusqu'à 690 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ de volume adsorbé) est clairement supérieur aux volumes poreux des silices L-Proline (442 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) et D-Proline (516 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

¹⁹¹ Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1996**, 8 (5), 1147–1160.

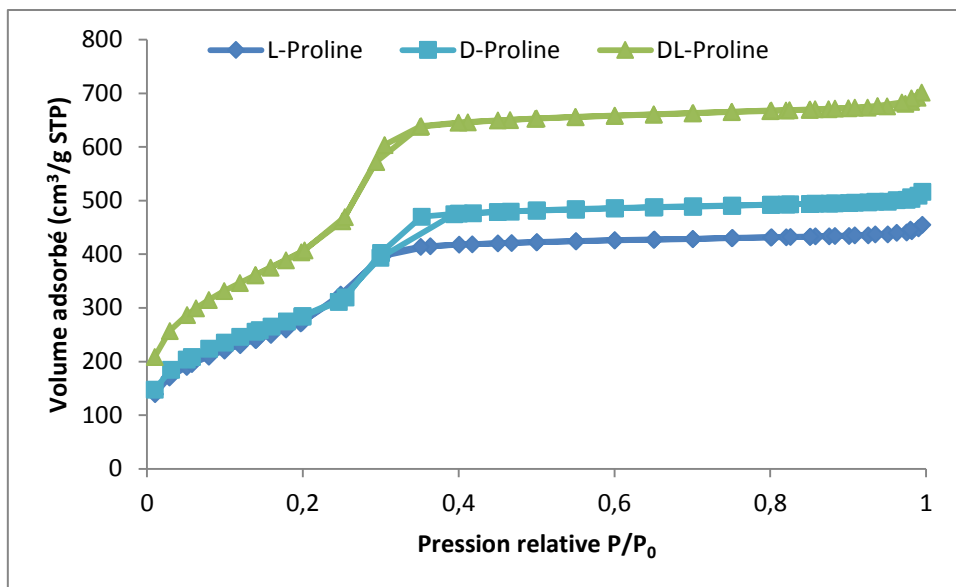


Figure 4.11 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour les silices L-proline, la D-proline et la DL-proline

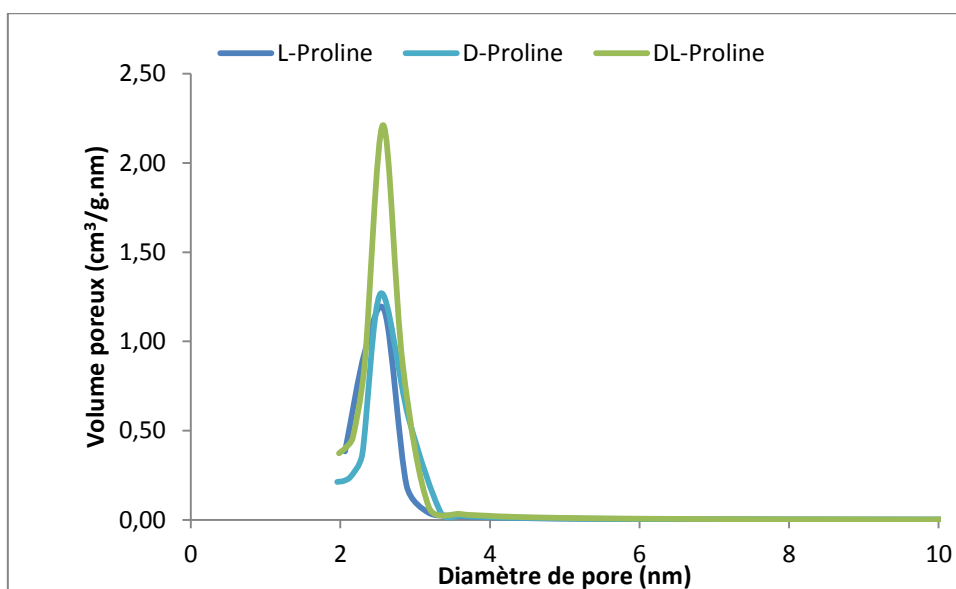


Figure 4.12 : Courbes de distribution des pores des silices L-proline, la D-proline et la DL-proline

Ces méthodes permettent de caractériser les silices dont les propriétés physiques et texturales sont rassemblées dans le Tableau 4.3.

Silice	d_{100}^a (Å)	a_0^b (Å)	Épaisseur des murs ^c (Å)	V_p^d ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p^e (Å)	S_{BET}^f ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
DL-Proline	37	43	17	1,1	25	1549
D-Proline	39	44	19	0,78	25	1056
L-Proline	35	41	15	0,68	26	1072

Tableau 4.3 : Propriétés physiques et texturales des silices imprimés avec la proline

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

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

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

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

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

^f Surface spécifique donnée par la BET

Les diffractogrammes permettent de définir le paramètre de maille (a_0) des différentes silices. Nous pouvons voir que ce paramètre varie peu d'une silice à l'autre. L'épaisseur des murs et le diamètre des pores sont aussi similaires entre les différentes silices. On notera que le volume poreux et la surface spécifique sont plus importants pour la silice DL-Proline que pour les deux autres silices chirales. L'ensemble de ces caractérisations est en accord avec l'étude menée par l'équipe de Lacasta¹⁹⁰. La chiralité des silices synthétisées n'a pas pu être caractérisée par dichroïsme circulaire après adsorption de phénol. Contrairement à Lacasta *et al.* et ce bien que nous ayons suivi leur protocole (adsorption de phénol puis pastillage de la silice adsorbée avec du KBr).

III.A.2. Utilisation en catalyse

Ces silices ont ensuite été testées pour la réaction de couplage entre l'épichlorohydrine (2 mmol) et le dioxyde de carbone en présence de 2 mol% de catalyseur (NBu₄I ou AZAPBr) et de 150 mg de silice chirale. Afin d'obtenir un meilleur excès énantiomérique la réaction est réalisée à 25°C sur une durée de 48 h. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.4.

Catalyseur	Silice	Rendement ^a	ee ^b
NBu ₄ I	D-Proline	14 %	< 5 %
	L-Proline	24 %	< 5 %
	DL-Proline	17 %	< 5 %
AzapBr	DL-Proline	4 %	5 %

Tableau 4.4 : Résultats des catalyses en présence de silice chirale.

Conditions : épichlorohydrine (2 mmol), catalyseur (2.0 mol%), 25 °C, 10 bar, 48 h

^a Rendement déterminé par RMN ¹H

^b Excès énantiomérique déterminé par CPG sur le carbonate formé

L'association entre les silices imprimées et l'iodure de tétrabutylammonium conduit à des rendements de l'ordre de 14 à 24%. Les rendements peuvent paraître faibles mais rappelons que les réactions sont réalisées à température ambiante. Le catalyseur AZAPBr avec la silice DLproline n'est pas un système performant puisque le rendement en carbonate cyclique ne dépasse pas 4 %. Les silices préparées dans ce travail par impression chirale sont de type MCM-41.

La taille de pores est inférieure à celle des silices utilisées dans les chapitres précédents (2,5 nm contre 5,6 à 9,7 nm). La diffusion des réactifs et de l'iodure de tétrabutylammonium semble se faire aisément contrairement à celle des azaphosphatranes plus encombrés. Dans tous les cas, l'excès énantiomérique obtenu n'est pas significatif. Dans ce cas, la chiralité provenant de l'impression d'acides aminés à la surface de la silice ne suffit pas à favoriser l'adsorption sélective et par conséquent l'activation préférentielle d'un des énantiomères de l'époxyde. La synthèse de silice chirale est un sujet très abordé dans la littérature pour la séparation ou la reconnaissance d'énantiomère. Néanmoins, l'utilisation de tels matériaux en catalyse asymétrique est rarement reportée.

III.B. Groupements chiraux greffés sur la silice

Nous avons vu précédemment que les silices étaient des supports de choix pour la conversion d'époxydes en carbonates cycliques. Les silices peuvent être également des supports de choix pour des réactions stéréosélectives. Piaggio *et al.*¹⁹² étudient la réaction d'époxydation du Z-stilbène avec l'iodosobenzène catalysée par des complexes de salen à base de manganèse. Ils s'intéressent plus particulièrement à l'effet de l'utilisation de silice de type MCM-41 dopée au manganèse sur le rapport *cis/trans*.

¹⁹² Piaggio, P.; McMorn, P.; Murphy, D.; Bethell, D.; Page, P. C. B.; Hancock, F. E.; Sly, C.; Kerton, O. J.; Hutchings, G. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, (10), 2008–2015.

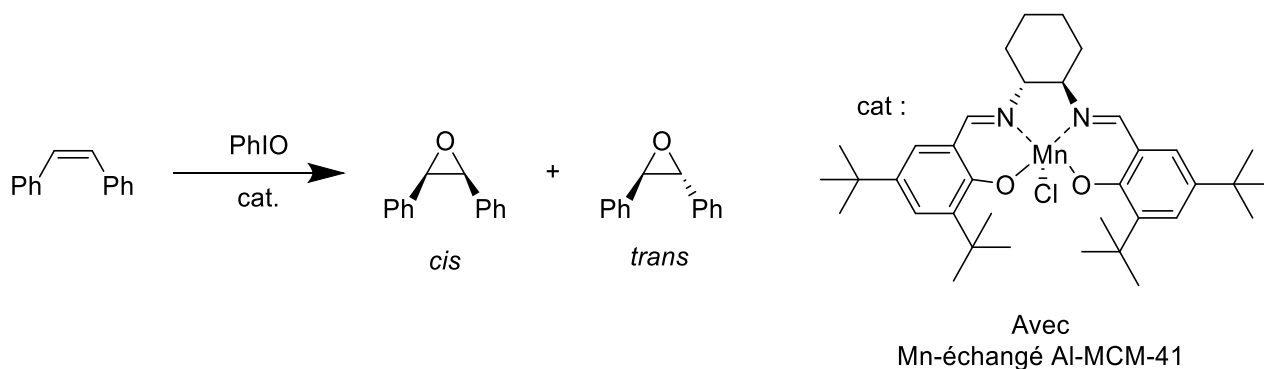


Figure 4.13 : Réaction d'époxydation du Z-stilbène.

Lorsque la réaction est réalisée en condition homogène, l'isomère *trans* est majoritaire (42 % d'excès diastéréotopique). Au contraire, en présence de silice, c'est le composé *cis* qui est majoritaire (70% d'excès diastéréotopique pour le *cis*). L'époxydation chirale du styrène a été étudiée par Kureshi *et al.* Ils montrent que l'excès énantiomérique de l'époxydation augmente lorsque le catalyseur (salen de manganèse) est greffé sur des silices de type MCM-41 ou SBA-15. L'excès énantiomérique passe de 45% sans silice à près de 70% avec silice¹⁹³. Le même effet est obtenu lorsque que le catalyseur est simplement encapsulé dans la silice¹⁹⁴.

La chiralité peut ne pas provenir du catalyseur lui-même. Dans la plupart des exemples reportés dans la littérature sur la synthèse de carbonates énantiorenrichis, la source de la chiralité provient des co-catalyseurs qui se révèlent être des complexes de métaux de transition. Dans la partie qui suit, nous avons voulu explorer une nouvelle voie d'accès aux silices chirales par greffage covalent de groupements chiraux potentiellement activateurs d'époxydes. Le but est de créer au sein de la porosité de la silice, un environnement chiral propice au dédoublement cinétique des époxydes.

Pour ce faire, deux composés commerciaux chiraux portant une fonction alcoxysilane ont été choisis (Figure 4.14). Ils présentent des groupements donneurs de liaisons hydrogène, carbamate et urée, proche d'un centre asymétrique susceptibles d'activer les époxydes. Ces organosilanes ont été greffés sur des silices de type SBA-15.

¹⁹³ Kureshy, R. I.; Ahmad, I.; Khan, N. H.; Abdi, S. H. R.; Pathak, K.; Jasra, R. V. *J. Catal.* **2006**, *238* (1), 134–141.

¹⁹⁴ Kureshy, R. I.; Ahmad, I.; Khan, N. H.; Abdi, S. H. R.; Pathak, K.; Jasra, R. V. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16* (21), 3562–3569.

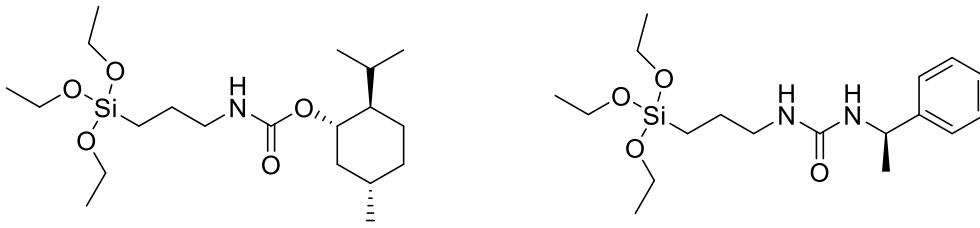


Figure 4.14 : Silanes chiraux incorporés au sein de silice de type SBA-15

Il existe différentes façons de greffer un précurseur silylé sur une silice. Ces différentes approches sont décrites ci-dessous.

- La fonctionnalisation post synthèse. Cette méthode consiste à greffer les molécules organiques souhaitées en faisant réagir des organosilanes de type $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ avec les silanols de surface d'une silice préalablement synthétisée. Cette méthode permet de conserver la structuration initiale mais le diamètre des pores peut être diminué à cause de l'encombrement des molécules greffées. L'obstruction des pores peut être observée si les silanes réagissent préférentiellement avec les silanols de l'entrée du pore.

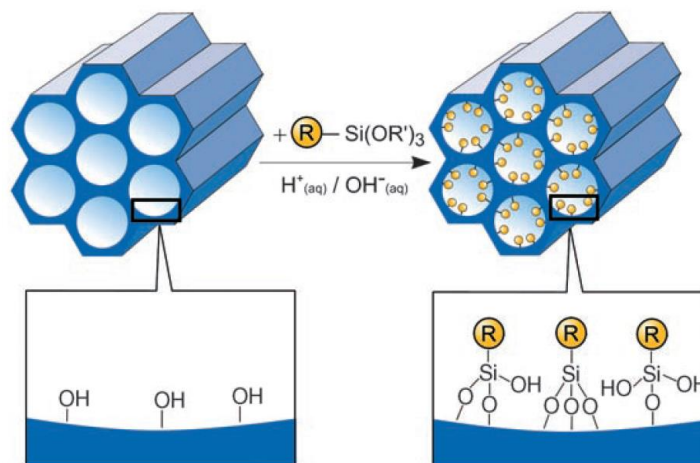


Figure 4.15 : Greffage post-synthèse

- La co-condensation ou synthèse "one-pot". Ici, le composé à greffer est introduit lors de la synthèse du matériau. Le silane d'intérêt est ajouté avec du tétraéthoxysilane (TEOS) dans le milieu réactionnel contenant l'agent de structure. Cette voie de synthèse permet d'obtenir un matériau plus homogène en termes de distribution des groupements fonctionnels au sein du matériau. Mais une quantité trop importante de silane peut entraîner la déstructuration du matériau.

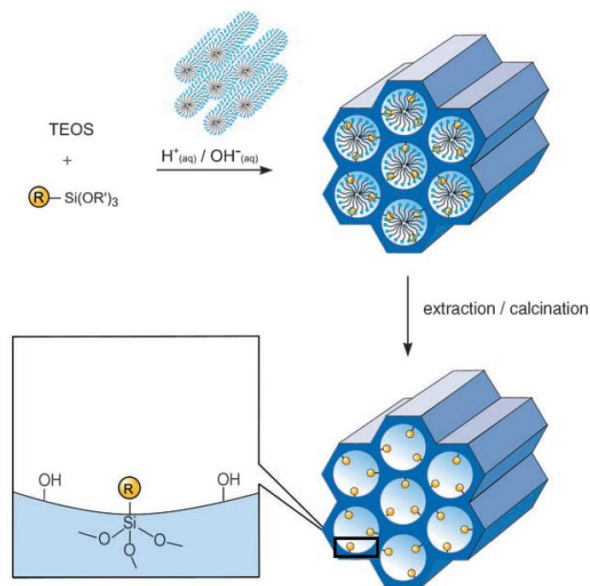


Figure 4.16 : Co-condensation ou synthèse "one-pot"

- La préparation d'organosilice mésoporeuse périodique. Ce type de silice se fait par condensation d'une molécule possédant au moins deux groupements silanes avec du TEOS lors de la synthèse du matériau. La molécule se retrouve prise dans les murs avec une très grande homogénéité.

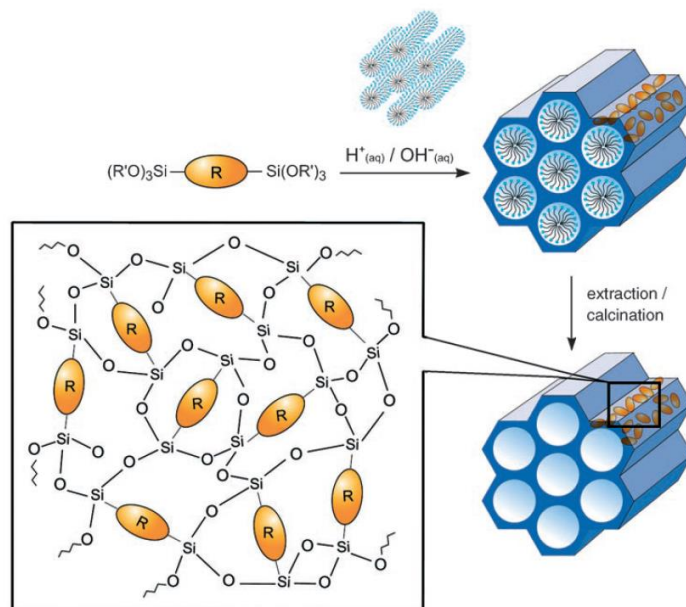


Figure 4.17 : Préparation d'organosilice mésoporeuse périodique

Afin d'obtenir une répartition homogène du précurseur chiral, la méthode de co-condensation a été choisie.

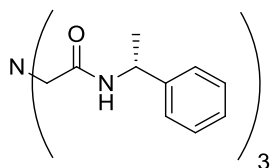
Les matériaux ont été synthétisés avec succès. Les protocoles sont décrits en annexe 1. Néanmoins, les caractérisations sont en cours de réalisation. Pour ces raisons, ils n'ont pas pu être testés pour des réactions de dédoublement cinétique des époxydes.

IV. Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons essayé de synthétiser des carbonates cycliques chiraux par résolution racémique des époxydes. Pour ce faire, différents types de chiralité ont été testés. Des carbones asymétriques ont été introduits sur les groupements portés par les azotes équatoriaux des azaphosphatranes. Ensuite, la chiralité a été introduite par le biais d'unités CTV connues pour induire une chiralité hélicoïdale dans des macromolécules telles que les hémicryptophanes. Ces deux tentatives n'ont pas été fructueuses. La chiralité a été portée sur un support solide. Dans un premier temps, des acides aminés chiraux ont été imprimés sur la surface d'une silice de type MCM-41, toujours sans succès. Enfin, nous nous sommes intéressés au greffage de précurseurs chiraux pouvant activer les époxydes sur des silices achirales. Cette étude est en cours de réalisation.

Annexe 1: Synthèse

Triple amide chiral 41



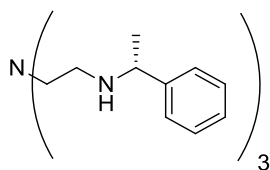
In a round bottom flask, nitrilotriacetic acid (2.41 g, 12.6 mmol) was added to 50 ml of pyridine. The mixture was stirred while (-) methylbenzylamine (5.64 g, 46.6 mmol, 6 ml) was introduced. The solution was heated up to 50°C, and P(OPh)₃ (14.7 g, 145.1 mmol, 12.4 ml) was added. The reaction mixture was kept at 110 °C overnight. The crude was dissolved in chloroform (100 ml) and washed with 3x100 ml of 10% aqueous NaCO₃. Solvents were reduce under reduce pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using a 8/2 (v/v) mixture of dichloromethane/Ethyl Acetate then a 9/1 mixture of dichloromethane/methanol ($R_f = 0.13$) to give a pale solid (5.93 g, 94%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.18 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 3H, CONH), 7.39 – 7.05 (m, 15H, ArH), 5.14-4.98 (m, J = 6.1 Hz, 3H, CH), 3.09 (s, 6H, NCH₂CON), 1.43 (d, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 9H, CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 169.68(CONH), 143.38 (C_{Ar}), 128.64 (CH_{Ar}), 127.30 (CH_{Ar}), 126.18 (CH_{Ar}), 60.74 (Ar-CH-N), 49.05 (NCOCH₂N), 22.16 (-CH₃).

ESI-MS m/z measured 501.2851 [MH⁺], theoretical 501.2866 for C₃₀H₃₇N₄O₃

Ligand tren chiral 42



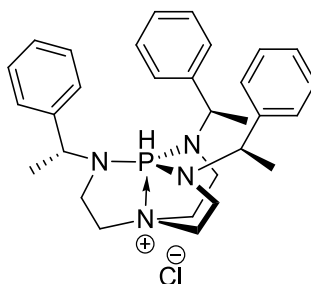
In a round bottom flask under argon, LiAlH_4 was dispersed in 90 ml of dry THF. A solution of compound 41 (3.3 g, 6.60 mmol) in 50 ml of dry THF was added dropwise. This mixture was stirred and heated under reflux for 5 days after which it was cooled down to room temperature. Hydrated MgSO_4 was added, then the reaction mixture was stirred for 1 h after which it was filtrated under celite. Solvents were removed under reduce pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using dichloromethane with 1% of methanol and 1 % of trimethylamine to give yellow oil (1.91 g, 63%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.34 – 7.04 (m, 15H, ArH), 3.63 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 3H, CH), 2.54 – 2.28 (m, 12H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}$), 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 9H, CH_3).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 145.72 (C_{Ar}), 128.43 (CH_{Ar}), 126.89 (C_{Ar}), 126.61 (CH_{Ar}), 58.44 (ArCHN), 53.95 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}$), 45.31 ($\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}$), 24.29 ($-\text{CH}_3$).

ESI-MS m/z measured 459.3464 [MH^+], theoretical 459.3488 for $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{N}_4$

Azap chiral 40



In an ice-bath cooled round bottom flask, tris(dimethylamino)phosphine (409 mg, 2.50 mmol 0.45 mL) was dissolved in acetonitrile (15 ml). Phosphorus trichloride (195 mg, 1.42 mmol, 0.12 μ L) was then added drop-wise. The reaction mixture was vigorously stirred at 0 °C for 0.5 h, and a solution of **40** (1.91 g, 4.17 mmol) in acetonitrile (5 mL) was added drop-wise. The reaction mixture was then stirred overnight at 40 °C. Solvent were removed under reduce pressure. The yellow oil is washed with diethylether to give a white powder (1.03 g, 47 %)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.49 – 7.18 (m, 15H, Ar-**H**), 5.92 (d, $^1J_{\text{HP}} = 499.6$ Hz, 1H, P-**H**), 4.54 – 4.33 (m, 3H, C-**H**), 3.97 – 3.72 (m, 3H, N-(CH_2)₂-N), 3.50 – 3.34 (m, 3H, N-(CH_2)₂-N), 3.30 – 3.13 (m, 3H, N-(CH_2)₂-N), 3.03 – 2.83 (m, 3H, N-(CH_2)₂-N), 1.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 9H, -**CH**₃).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 141.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, **C**_{Ar}-**CH**₂), 128.93 (**CH**_{Ar}), 127.76 (**C**_{Ar}), 126.20 (**CH**_{Ar}), 53.76 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16.7$ Hz, Ar-**CH**-N), 46.53 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.8$ Hz, N-(CH_2)₂-N), 34.17 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz, N-(CH_2)₂-N), 18.74 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz, dsxdw -**CH**₃).

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): δ -11.83.

ESI-MS m/z 487.2973 [M+], théorique 487.2985 pour $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{P}$

Synthesis of functionalized SBA-15.

Functionalized mesoporous SBA-15 silica was synthesized by adaptation of literature procedures. Typically, Pluronic P123 (4.1 g) was dissolved in distilled water (30 mL) and 2 M HCl solution (120 mL) at 35°C. When the solution was homogeneous, a mixture of TEOS (8.3 g) and (*R*)-*N*-(phenylethyl)-*N'*-triethoxysilylpropylurea (0.37 g) or (*S*)-*N*-triethoxysilylpropyl-*O*-menthocarbamate (0.45 g) was added drop wise under vigorous stirring. The sol-gel had the following molar composition: 1 TEOS: 0.0177 P123 : 0.015 urea-Si or carbamate-Si: 5.09 HCl: 202 H₂O. The mixture was stirred at 35°C for 24 h and then transferred to an autoclave and aged for 48 h at 100 °C. The solid product was recovered by filtration, washed with distilled water and dried overnight at room temperature. The surfactant

P123 was removed by Soxhlet extraction with acetonitrile for 48 h to obtain a white solid (2.85 g and 3.13 g).

Annexe 2: Détermination des excès énantiomériques

Les excès énantiomériques du carbonate de styrène et du carbonate d'épichlorohydrine ont été déterminés par chromatographie en phase gaz chirale en utilisant un appareil HP 6890 series GC system. Les détails de la méthode ainsi que la programmation du four sont reportés dans le

Colonne	Hydrodex B 6TBDM – 10 m x 0,10 mm x 0,10 µm
Volume d'injection (µL)	3
Mode d'injection	Spilt 100/1
Température d'injection (°C)	250
Gaz vecteur	Azote
Détecteur	FID 270°C

Tableau 4.5 : Détail de la méthode utilisée pour déterminer les excès énantiomériques du carbonate de styrène et du carbonate d'épichlorohydrine

	Gradient de température (°C/min)	Température (°C)	Durée (min)	Débit (mL/min)
Initial	-	70	1	0.3
Gradient 1	3	180	1	0.3
Gradient 2	20	280	1	0.3

Tableau 4.6 : Programmation du four pour la détermination des excès énantiomériques

Composé	Carbonate de styrène	Carbonate d'épichlorohydrine
Temps de rétention (min)	34.5 35.4	22.6 22.9

Tableau 4.7 : Temps de rétention des différents carbonates

Conclusion et perspective

Si le dioxyde de carbone pose un problème écologique majeur, il peut être considéré d'un point de vue chimique comme une véritable aubaine. En effet, il s'agit d'une source de carbone renouvelable et peu onéreuse. Il peut être utilisé pour la synthèse d'urée, d'acide salicylique ou encore de carbonate organique. Ces derniers ont des applications variées. Ils servent de solvants "vert" en chimie fine, ou dans les batteries Lithium-ion ou encore d'agent antidétonant. Le nombre de systèmes catalytiques développé pour le couplage entre un époxyde et le dioxyde de carbone est très important comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1.

Les azaphosphatranes sont peu utilisés en catalyse. Néanmoins, ils ont montré par leur passé leur capacité à catalyser la réaction de couplage entre un époxyde et le dioxyde de carbone. L'objectif principal de cette thèse était l'optimisation de ce système catalytique afin de le rendre plus performant. Plusieurs axes d'étude ont été abordés :

- L'influence du contre ion de l'azaphosphatrane dans divers solvants et la détermination de la loi de vitesse en présence de butanone
- La synergie entre différents types de silice et l'azaphosphatrane ainsi que les limitations du système {AZAPBr + silice SBA-15 ULP}
- L'étude d'un double confinement de l'azaphosphatrane au sein d'un hémicryptophane et d'une silice mésoporeuse.
- La fonctionnalisation des azaphosphatranes en plusieurs positions de la molécule ainsi que l'étude de leur réactivité dans la réaction de couplage entre un époxyde et le dioxyde de carbone.
- L'introduction de chiralité sur le catalyseur ou sur un support silicique pour synthétiser des carbonates cycliques énanti enrichis.

Tout d'abord, nous avons échangé le contre ions d'un azaphosphatrane. Une fois ces différents catalyseurs obtenus, nous les avons testés dans deux conditions différentes en présence de butanone ou sans solvant en utilisant l'époxyde liquide comme solvant. Dans le premier cas, le contre ion influe sur le rendement de la réaction. Dans le second il n'y a pas d'influence. Afin d'expliquer ces différences de réactivité, une étude mécanistique a été réalisée en présence de butanone. Cette dernière révèle un ordre 0 en CO_2 . Ce changement d'ordre par rapport au dioxyde de carbone pourrait expliquer les différences de réactivité. Par la suite, nous nous sommes intéressés aux synergies entre différentes silice et les azaphosphatranes. Avec un contre ion chlorure, l'introduction de silice dans le milieu réactionnel n'a pas d'effet positif. Au contraire, avec des contre-ions bromure ou iodure, un

fort gain d'activité apparaît. La synergie entre ces deux composés abaisse la température de réaction, multiplie par quatre la vitesse initiale. Ce système permet même d'améliorer la réactivité des époxydes disubstitués réputés moins réactifs. Néanmoins, ce système ne présente pas une bonne recyclabilité. L'étude du double confinement au sein d'un hémicryptophane et d'une silice mésoporeuse ne permet pas d'amélioration significative de l'activité du système.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation des azaphosphatranes. L'atome de phosphore a été alkylé avec l'iodométhane conduisant à un système extrêmement efficace. D'autres agents alkylants ont été utilisés mais sans impact positif sur la réactivité. La synthèse d'azaphosphatrane possédant des groupements activateurs des époxydes sur les atomes d'azote équatoriaux a été un succès. Néanmoins, ces composés se sont révélés décevants comme catalyseurs de la réaction de couplage entre le dioxyde de carbone et un époxyde. En effet, ils sont peu solubles et inactifs par piégeage de l'anion. Cette propriété pourrait faire l'objet d'études plus poussées permettant l'utilisation de ces molécules en reconnaissance d'anions.

Enfin, des azaphosphatranes chiraux ont été synthétisés avec succès. La chiralité est introduite par diverses voies de synthèse. Un carbone asymétrique a été introduit sur les atomes équatoriaux d'azote ou par l'encapsulation au sein d'un hémicryptophane énantiopur. Ces deux sources de chiralité n'ont pas conduit à l'obtention de carbonate cyclique énantiomériquement enrichi. Finalement, des silices chirales ont été synthétisées soit par empreinte de proline soit par greffage d'organosilanes chiraux et sont en cours de caractérisation.

En conclusion, l'activité des azaphosphatranes a pu être grandement améliorée grâce à l'ajout de silice et par leur alkylation avec l'iodométhane. La synergie entre les azaphosphatranes et la silice permet d'obtenir un système catalytique efficace. Néanmoins, le recyclage de ce dernier est problématique. Le greffage de manière covalente de l'azaphosphatrane sur une silice par des liens urées par exemple apparaît comme un moyen de conserver l'effet promoteur de l'interaction silice/azaphosphatrane sur plusieurs cycles consécutifs.

Résumé

Les azaphosphatranes sont des entités relativement peu utilisées en catalyse organique. Cependant, ils se sont révélés être de bons catalyseurs pour la réaction de couplage entre des époxydes et le dioxyde de carbone pour former des carbonates cycliques. Les travaux de cette thèse portent sur l'optimisation de la réactivité des azaphosphatranes pour la synthèse de carbonates cycliques. Tout d'abord, une étude du confinement à différentes échelles a été réalisée. Les catalyseurs ont été étudiés en présence de silice mésoporeuse de type SBA-15 qui exacerbe leur activité. L'ajout d'un solvant ou de silice entraîne des modifications de mécanisme. La synthèse d'azaphosphatrane encagé au sein d'hémicryptophane a permis d'étudier l'effet d'un double confinement au sein d'une macromolécule et d'un matériau. Ensuite, les azaphosphatranes ont été fonctionnalisés à différentes positions par des groupements activateurs de l'époxyde ou du dioxyde de carbone. Enfin, différentes approches de synthèse de carbonates cycliques énantioenrichis ont été testées. La chiralité a été introduite par le biais de centres asymétriques sur les bras de l'azaphosphatrane ou par le confinement au sein d'un hémicryptophane chiral. Des silices chirales obtenues soit par empreinte moléculaire de proline ou par greffage covalent d'organosilanes chiraux ont également été testées.

Abstract

Azaphosphatranes have rarely been applied as organocatalysts in organic transformations. Nevertheless, they have recently proved to be efficient single-component metal-free catalysts for the production of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide. The goal of this work is to optimize the reactivity of azaphosphatrane based catalysts towards greater CO₂ fixation into cyclic carbonates. First, they have been used in conjunction with mesoporous silica of the SBA family. A positive synergy, depending on the nature of the counter-anion, was demonstrated leading to better yields in cyclic carbonates. Adding a solvent or silica was shown to drive to a change in the reaction mechanism as evidenced by kinetic studies. Then, different activating functional groups were introduced at different position of the catalyst structure to further activate epoxide or carbon dioxide substrates. Finally, the kinetic resolution of racemic epoxides in the presence of CO₂ was investigated. Different approaches to chiral induction have been explored including the introduction of asymmetric carbons on azaphosphatranes, the use of induced chirality with cyclotrimeratrylene unit in hemicryptophane moiety. Chiral imprinted with amino acids and chiral grafted mesoporous silicas have also been studied.