



OBTENTION DES POLYCARBONATES ET CARBONATES À PARTIR DES ALCÈNES.

Siham Iksi

Dipòsit Legal: T 265-2015

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



UNIVERSITE ABDELMALEK ESSAADI
FACULTE DES SCIENCES
TETOUAN



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
FACULTAT DE QUÍMICA
TARRAGONA

**Centre d'Etudes Doctorales
«Sciences et Technologies»**

Formation Doctorale: « Biologie, Chimie et Géologie »

THESE

Présentée à la Faculté des Sciences de TETOUAN pour obtenir le grade de:

**Docteur en Chimie
Spécialité: Chimie Organique**

Titre de la Thèse: Obtention des polycarbonates et carbonates à partir des alcènes

**Par:
Siham Iksi**

Soutenue le 22 / 09/ 2014 devant le Jury

Pr. RACHID FADEL
Pr. SAID SEBTI
Pr. MOHAMED BELLAIHOU
Pr. ANAS EL LAGHDACH
Pr. AHMED IBN MANSOUR
Pr. FOUAD BACHIR BEN ABDELOUAHAB
Pr. RAOUF ECHARRI
Pr. ALI AGHMIZ
Pr. ANNA M. MASDEU i BULTÓ
Pr. FARID EL GUEMMOUT

Université Abdelmalek Essaâdi
Université Hassan II
Université Abdelmalek Essaâdi
Université Abdelmalek Essaâdi
Université Abdelmalek Essaâdi
Université Abdelmalek Essaâdi
Université Abdelmalek Essaâdi
Université Abdelmalek Essaâdi
Université Rovira i Virgili (Espagne)
Université Abdelmalek Essaâdi

Président
Rapporteur
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Co-directeur
Directeur
Directeur

UAE/E FS: Equipe Ecotoxicologie M; FS-Tétouan)



Los Dres. ALI AGHMIZ y FARID EL GUEMMOUT de la Universidad Abdelmalek Essaâdi (Tetuan, Marruecos) y la Dra ANNA MARIA MASDEU I BULTÓ, Profesora Titular del Departament de Química Física i Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat Rovira i Virgili (Tarragona, España).

CERTIFICAN:

Que la presente memoria que lleva por título **“OBTENTION DES POLYCARBONATES ET CARBONATES À PARTIR DES ALCÈNES”**, que presenta la Sra. SIHAM IKSI para obtener el grado de Doctora en Química, se ha realizado bajo nuestra dirección en el Departamento de Química Física e Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili (Tarragona, España) y en el Departamento de Química de la Universidad Abdelmalek Essaâdi (Tetuan, Marruecos).

Tarragona y Tetuan, 07 de Mayo de 2014

Dr. Ali AGHMIZ

Dr. Farid EL GUEMMOUT

Dra. Anna M. Masdeu-Bultó

Remerciements

Cette thèse de doctorat est réalisée dans le cadre d'une cotutelle entre l'Université Abdelmalek Essaâdi de Tétouan et l'Université Rovira i Virgili de Tarragone. Je remercie les autorités des deux universités qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Les recherches présentées dans cette thèse ont été effectuées au sein de l'Equipe d'Organométallique et de la Catalyse Homogène du Département de Chimie Physique et Inorganique à la Faculté de Chimie de l'Université Rovira i Virgili de Tarragone en Espagne et le Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de l'Université Abdelmalek Essaâdi de Tétouan. Lors de cette thèse, Je voudrai exprimer mes remerciements à tous ceux qui m'ont accompagnés et soutenus, de diverses façons et à divers moments, au cours de l'élaboration de ce travail.

Tout d'abord, Je remercie Monsieur le Professeur Farid El Guemmout, mon directeur de thèse pour avoir assuré la responsabilité scientifique de ce travail, ses enseignements, encouragements, corrections et pour ses conseils judicieux pendant ces années de travail. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour son aide efficace tout au long de ce travail. Merci pour la direction et la supervision de cette thèse.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus chaleureux à Madame le Professeur Anna Maria Masdeu i Bultó qui m'avait accueilli dans son équipe et m'a permis de réaliser les travaux de ma thèse au sien de son laboratoire. Merci pour la direction et la réalisation de ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur Ali Aghmiz mon co-directeur de thèse, qui m'a accompagné durant cette période au sien du laboratoire, et pour tout ce qu'il m'a enseigné, et surtout pour sa patience durant la rédaction et la correction de ce manuscrit.

Je remercie très sincèrement les membres du jury qui ont accepté de juger les travaux de ma thèse: Mr. Rachid Fadel Professeur à la Faculté des Sciences de Tétouan, Mr. Said Sebti, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques Ben-M'sik de Mohammedia, Mr. Mohamed Bellaihou, Professeur à l'Ecole Normale de Martil, Mr. Anas Ellaghdach, Professeur à la Faculté des Sciences de Tétouan, Mr. Ahmed Ibn Mansour, Professeur à la

Faculté des Sciences de Tétouan, Mr. Fouad Bachir Ben Abdelouahab Professeur à la Faculté des Sciences de Tétouan et Mr. Raouf Echarri, Professeur à la Faculté des Sciences de Tétouan.

Je tiens vivement à remercier mes professeurs du Département de Chimie de Tétouan.

Merci également aux personnes qui ont enrichi ce travail et particulièrement Arantxa Orejón, Raquel Rivas, Ariadna Campos, Najlae Mostfa, M. Dolores Gonzáles, Javier Castilla et Laia Cuesta.

Je voudrais aussi remercier l'Université Rovira i Virgili (Beca-URV) et l'Agence Espagnole de Coopération International pour le développement (AECID Projet PCI-Méditerranéen A/015931/08) pour leurs financements de cette thèse doctorale.

Merci aux membres de l'équipe d'analyse de la Faculté de Chimie de l'Université de Tarragone pour les analyses physico-chimiques (RMN, FT-IR, GPC,...) réalisés au sein de leurs laboratoires.

Je tiens en cette occasion à adresser mes profonds remerciements et mes profondes reconnaissances à la famille Azzouz pour m'avoir accueilli chaleureusement durant mon séjour à Tarragone.

A l'issue de ce travail de thèse, Je pense aussi à tous mes amies et collègues pour leur soutien moral dans ma carrière estudiantine. Merci à Mariam, Sanae, Chaimae...

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce modeste travail.

A mes parents

Qui m'ont toujours soutenu et encouragé.

*Je vous remercie du fond du cœur
pour votre amour et votre soutien indéfectible.*

Ce mémoire me tient d'autant plus à cœur qu'elle est pour vous.

À mes sœurs, à ma tante, à toute ma famille, pour leur affection.

Tables des matières

Chapitre 1.

Introduction	1
1.1. Généralités.....	3
1.1.1. Chimie verte.....	3
1.1.2. Principe de la catalyse.....	4
1.1.3. Chimie organométallique.....	7
1.2. Objectifs.....	9
1.3. Structure de la mémoire.....	12
1.4. Bibliographie.....	13

Chapitre 2. Etude de la réaction d'époxydation des oléfines catalysé.....

par les complexes de Mn(III) et Cu(II)	15
2.1. Introduction.....	17
2.1.1. Importance des époxydes.....	17
2.1.2. Synthèse des epoxydes.....	21
a. Synthèse des époxydes à partir des dérivés cabonylés.....	21
b. Synthèse des époxydes à partir des alcènes.....	22
c. Synthèse des époxydes par époxydation catalytique des alcènes.....	23
d. Epoxydation des oléfines catalysée par les complexes de manganèse.....	24
d.1. Complexes de manganèse avec ligands de type porphyrine.....	24
d. 2. Complexes de manganèse avec ligands de type salen.....	29
e. Epoxydation des oléfines catalysée par les complexes de cuivre.....	34
2.2. Objectifs.....	36
2.3. Résultats et Discussion	37
2.3.1. Synthèse des ligands tridentates <i>N,N,O</i> -donneurs et du ligand salamo.....	37
a. Synthèse du ligand L ₁	37
b. Synthèse du ligand L ₂	37
c. Synthèse du ligand salamo L ₃	38
2.3.2. Synthèse des complexes de Mn(III) et de Cu(II).....	38
a. Synthèse des complexes mononucléaires [Mn(L ₁) ₂ Cl] (C ₁) et Mn(L ₂) ₂ Cl (C ₂).....	38

b. Synthèse des complexes polynuléaires $[\text{Mn}(\text{L}_1)_2(\text{OAc})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C ₃) et $[\text{Mn}(\text{L}_2)(\text{OAc})_2]_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C ₄).....	40
c. Synthèse du complexe $[\text{Cu}(\text{L}_3)]$ (C ₅).....	41
2.3.3. Etude de la réaction d'époxydation des oléfines catalysée par.....	
les complexes de Mn(III) et de Cu(II).....	42
a. Epoxydation des alcènes par le complexe à base de Mn(III) (C ₂).....	42
b. Epoxydation du <i>trans</i> -stilbène par le complexe à base de Cu(II) (C ₅).....	47
2.4. Conclusion.....	48
2.5. Partie expérimentale.....	51
2.5.1. Procédure générale du travail.....	51
2.5.2. Synthèse des différents composés.....	52
2.5.3. Catalyse.....	56
2.6. Bibliographie.....	57
Chapitre 3. Réactions de copolymérisation et de couplage de CO₂/époxydes.....	
catalysés par les complexes de Cr(III) et Co(III)	65
3.1. Introduction.....	67
3.1.1. Le CO ₂ comme réactif.....	70
3.1.2. Utilité des polycarbonates et des carbonates cycliques	72
3.1.3. Synthèse de carbonates cycliques et polycarbonates par réaction.....	
des époxydes avec CO ₂	76
3.2. Objectifs	92
3.3. Résultats et Discussion.....	93
3.3.1 Synthèse des ligands tridentates <i>N,N,O</i> -donneurs.....	93
a. Synthèse des ligands L _{1a} , L _{1b} , L _{1c}	94
b. Synthèse du ligand L ₄	94
c. Synthèse du ligands L ₅	95
d. Synthèse des ligands L ₆ , L ₇ , L ₈	95
3.3.2 Synthèse des complexes de Cr(III) et de Co(III).....	96
a. Synthèse des complexes $[\text{CrCl}(\text{L}_x)_2]$	96
b. Synthèse du complexe $[\text{CoCl}(\text{L}_1)_2]$ (C ₁₃).....	100
3.3.3 Etude de la réaction de copolymérisation et de couplage des époxydes et CO ₂ catalysée par les complexes de Cr(III) et de Co(III).....	101
a. Copolymérisation de l'oxyde de cyclohexène et CO ₂	101

b. Couplage de l'oxyde de propylène et l'oxyde de styrène et CO ₂	106
3.4. Conclusion.....	109
3.5. Partie expérimentale.....	111
3.5.1 Procédure générale du travail.....	111
3.5.2. Synthèse des différents composés.....	113
3.5.3. Catalyse.....	127
3.6. Bibliographie.....	131
Chapitre 4. Conclusions et perspectives.....	141
4.1. Conclusions	143
4.2. Perspectives	146
4.3. Bibliographie.....	149
Chapitre 5. Resumen.....	151
Annexe.....	157

Abréviations:

Pour faciliter la lecture de ce mémoire, les abréviations utilisées sont classées par ordre alphabétique.

A

Å:	Angstrom
Ar:	Aromatique
ATR:	Réflexion totale atténuée (IR)

B

BDI:	β -diiminate
------	--------------------

C

CC:	Carbonate Cyclique
CDCl ₃ :	Chloroforme deutéré
CHO:	Oxyde de Cyclohexane
cm:	Centimètre
Cy:	Cyclohexène

D

DBU:	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene
DFT:	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DHN:	1,2-Dihydronaphtalène
DMAP:	Diméthylaminopyridine
DMF:	Diméthylformamide
DMSO:	Diméthylsulfoxyde
d:	Doublet (RMN)
dd:	Doublet dédoublet (RMN)

E

ee:	Excès Enantiomérique
ESI-MS:	Ionisation par électronébuliseur-Spectrométrie de masse
EtOH:	Ethanol

F

FTIR:	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier
-------	---

G

GPC:	Chromatographie a phase gazeuse
------	---------------------------------

GPrC	Chromatographie par perméation de gel
g:	Gramme
<u>H</u>	
HPLC:	Chromatographie en phase liquide à haute performance
h:	Heure
<u>I</u>	
IR:	Spectroscopie Infrarouge
<u>K</u>	
KBr:	Bromure de potassium
<u>L</u>	
L:	Ligand
<u>M</u>	
M:	Métal
MALDI-TOF:	Ionisation Laser assistée par une matrice-Temps de vol
MeOH:	Méthanol
mg:	Milligramme
mmol:	Millimole
min:	Minute
ml:	Millilitre
MHz:	Megahertz
MPa:	Mégapascal
M_w :	Masse moléculaire
M_w/M_n :	Distributions de masses moléculaires
m:	Massif (RMN)
<u>N</u>	
N-Me-ImH:	N-méthylimidazole
n.d:	Non-déterminé
nm:	Nanomètre
<u>P</u>	
PC:	Polycarbonate
PCHC:	Poly(cyclohexyl) carbonate
PGA2:	Prostaglandin A2
PhIO:	Iodosylbenzene
Por:	Porphyrine

PO:	Oxyde de Propylène
ppm:	Parties par millions
PPNCl:	Chlorure de bis(triphénylphosphine)iminium
PTAT:	Phényltriméthylammonium
Py:	Pyridine
<u>R</u>	
RMN- ¹ H:	Résonance magnétique nucléaire du proton
RMN- ¹³ C:	Résonance magnétique nucléaire de carbone-13
Rdt:	Rendement
<u>S</u>	
Salen:	<i>N,N</i> - bis(salicylidene)ethylenediamine
STB:	Stilbène
STO:	Oxyde de Styrène
ST:	Styrène
s:	Singulet (RMN)
<u>T</u>	
TPPCL:	Chlorure de Tetraphenylporphyrine
TDCPP:	Tetra(2,6-dichlorophényl)-porphyrine
TOF:	Turn-over frequency (moles de substrat convertis/moles de catalyseur.Heures)
THF:	Tetrahydrofurane
t:	Temps
T ^a :	Température ambiante
td:	Triplet dédoublet (RMN)
<u>U</u>	
UV-Vis:	Ultraviolet-Visible
Λ _M :	Conductivité molaire
ν:	Fréquence de vibration et de tension (IR)
δ:	Déplacement Chimique (RMN)
μL:	Microlitre

CHAPITRE 1.

INTRODUCTION

1.1 Généralités

Dans les dernières décennies la catalyse homogène a réalisé un rôle important dans les industries chimiques. Un aspect qui suscite l'attention croissant est l'utilisation des réactifs ou des solvants moins dangereux pour l'environnement. Cela mène aussi à explorer les possibilités de réutilisation, de récupération et de recyclage des émissions (essentiellement le dioxyde de carbone) avant leurs rejets dans l'environnement.

Une application possible du dioxyde de carbone est de l'utiliser comme matière première en raison de son faible coût, son abondance naturelle et de sa toxicité relativement faible. La littérature indique que les usages de CO₂ ont un grand potentiel dans l'industrie chimique et que l'application rigoureuse de la technologie du CO₂ peut entraîner à des produits et à des procédés plus propres, moins chers et de plus de meilleure qualité qu'avec les technologies classiques. Les applications peuvent se développer dans la chimie verte.

1.1.1 Chimie verte

La chimie verte apparaît au cours du 20^{ème} siècle comme une nouvelle façon de comprendre la chimie orientée à protéger l'environnement. Pour cela, elle est axée sur la réduction du risque dans les procédés chimiques, maximiser leur efficacité et réduire les déchets chimiques que produisent ces procédés en réduisant ou en éliminant la pollution, les réactives ou solvants toxiques et les sous-produits^[1].

Paul Anastas et John Warner^[2] énoncent douze principes, sorte de mode d'emploi de la chimie verte à l'usage des chimistes. Nous notons ci-dessous quatre de ces principes qui ont une relation avec ce travail:

1. Éviter les dangers dès le départ: découvrir des réactions chimiques basées sur des matières non dangereuses pour la fabrication des produits souhaités.
2. Utiliser des ressources renouvelables: mettre de préférence l'accent sur les matières premières renouvelables telles que les substances dérivées de plantes, plutôt que sur les matières non renouvelables telles que le pétrole et le gaz naturel.
3. Trouver des solvants moins dangereux: éliminer les solvants toxiques utilisés pour dissoudre les matières réactives.
4. Faire des économies d'atomes: concevoir des réactions chimiques dans lesquelles les atomes de départ se retrouvent dans le produit final plutôt que dans les sous-produits mis au rebut.

Suivre ces principes est bon pour l'environnement et peut aider les entreprises à faire des économies à long terme en réduisant les coûts de la lutte contre la pollution. Les

exigences d'énergie doivent être aussi faibles que possible. Tous ces concepts ne sont pas toujours possible d'incorporer dans une nouvelle procédure, mais il faut tenir en compte les plus possibles pour réduire l'impact négatif sur l'environnement.

Du point de vue de la chimie verte, la synthèse organique, en ce qui concerne la chimie fine pour la préparation de produits à forte valeur ajoutée, mène à la production de grandes quantités des déchets. Par conséquent, il sera conseillé de remplacer les réactifs stœchiométriques classiques avec des catalyseurs sélectifs ^[2]. Par exemple, une des principales transformations en synthèse organique est la formation de liaisons C-C. Un moyen important de le faire est l'utilisation des matières premières renouvelables comme le CO ou le CO₂ qui, bien qu'ils sont peu réactifs, ils peuvent être activés par l'utilisation de catalyseurs. Au fait, les deux gaz ont été largement utilisés comme blocs de construction en catalyse.

1.1.2 Principe de la catalyse

Un catalyseur est une substance qui active une réaction possible en diminuant l'énergie de l'état intermédiaire, c'est à dire en passant par plusieurs états intermédiaires d'énergie d'activation plus faible, sans être consommé pendant la réaction (Figure 1.1). La catalyse a une action cinétique et non pas thermodynamique. En d'autres termes, si une réaction n'est pas faisable ($\Delta G > 0$), elle ne sera pas activée sous catalyse ^[3].

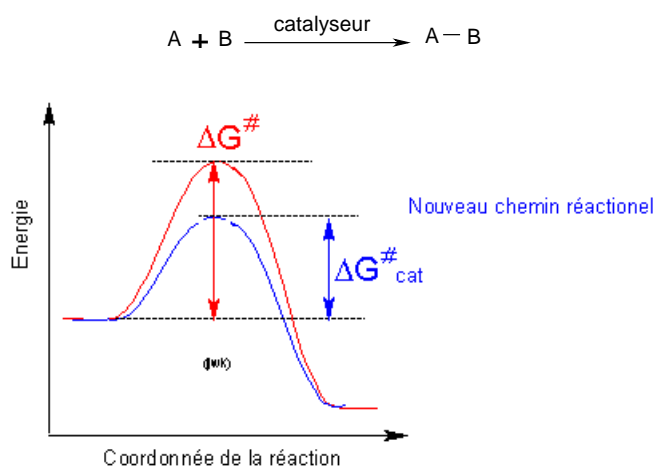


Figure 1.1. Représentation de l'effet d'un catalyseur sur une réaction

Par ailleurs, le catalyseur doit être présent dans la plus faible quantité possible (d'où l'expression «quantité catalytique») qui sera introduite en début de réaction et récupérée et non modifiée en fin de réaction.

Les enjeux de la catalyse sont de réaliser des transformations irréalisables (cinétiquement trop lentes), de trouver des transformations en peu d'étapes de synthèse (gain de temps, de coût...), d'activer des molécules «inertes» comme certains gaz et de permettre une induction asymétrique dans la synthèse.

La catalyse est largement répandue dans l'industrie puisque plus de 20% des produits manufacturés ont subi au moins un cycle catalytique durant leurs processus de préparation. Ce pourcentage dépasse les 60% dans le secteur de la pétrochimie ^[4].

Généralement, on distingue deux types de catalyse industrielle: la catalyse hétérogène et la catalyse homogène. Cependant, récemment, d'autres possibilités ont été développées (catalyse biphasique, multiphasique, etc.) rendant cette classification entre ces deux concepts moins claire. Aussi, une autre voie est actuellement en train de se développer dans les laboratoires: la catalyse sur nanoparticules qui allie les avantages des deux catalyses précédemment citées (Figure 1.2).

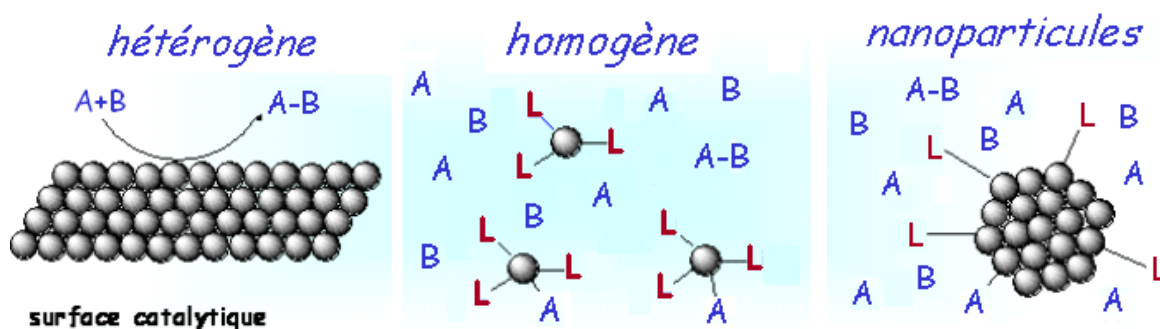


Figure 1.2. Catalyse hétérogène, homogène et sur nanoparticules

➤ Catalyse Hétérogène:

Dans la catalyse hétérogène, le catalyseur, les réactifs et les produits sont dans des différentes phases. Ainsi, le catalyseur est souvent solide et les réactifs et produits sont liquides ou gazeux. Ce type de réaction se déroule essentiellement sur la surface spécifique du catalyseur, ainsi cette catalyse suit des mécanismes dans lesquels les molécules réactives sont adsorbées sur les points actifs de la surface du catalyseur, où la réaction a lieu. On cherche donc à avoir des matériaux poreux avec une surface de pores la plus grande possible ou des métaux finement divisés. Actuellement, la catalyse hétérogène représente environ 95% des procédés industriels, notamment pour la facilité avec laquelle les produits et le catalyseur sont séparés et récupérés par une simple filtration, et pour la stabilité thermique élevée de ces catalyseurs. Les grands procédés qui utilisent la catalyse hétérogène sont le cracking, la

déshydrogénation (reforming) et déhydro-sulfurisation des coupes du pétrole; les hydrogénations, oxydations et polymérisations des alcènes^[5].

➤ **Catalyse Homogène:**

Dans la catalyse homogène, le catalyseur, les réactifs et les produits sont dans la même phase. La plus part des fois le catalyseur est liquide ou en solution comme les réactifs et produits. Cette catalyse est spécialement utilisée quand une grande sélectivité (stéréochimie par exemple) est nécessaire. Les grands procédés qui utilise ce type de catalyse sont l'hydrogénation des alcènes peu encombrés, l'hydroformylation des alcènes, la synthèse de l'acide acétique (procédé Monsanto) et les polymérisations des alcènes chiraux (polypropylène par exemple)^[6].

Les catalyseurs homogènes, à exception de la catalyse acide ou basique simple, sont à base de composés de coordination ou des complexes organométalliques contenant des ligands organiques. Ces ligands peuvent être modulés pour changer les propriétés du catalyseur, selon le souhait, et des conditions douces de réaction sont nécessaires pour obtenir une spécificité très élevée dans le processus. En catalyse homogène, chaque centre métallique est potentiellement un site catalytique actif, et tous les sites montrent l'uniformité chimique.

Le principal avantage que la catalyse homogène présente par rapport a la catalyse hétérogène c'est qu'elle peut fournir le produit désiré dans des conditions de réaction plus douces, c'est à dire à plus basse température et pression, et qu'elle peut fournir une plus grande sélectivité. En dépit de ces avantages la catalyse homogène présente le grand inconvénient qui est la difficulté de la séparation, la récupération et le recyclage du catalyseur. Le Tableau 1.1 résume les différentes propriétés de chacun des deux types de catalyse.

Tableau 1.1. Comparaison de la catalyse homogène et hétérogène ^[7].

Catalyse	Hétérogène	Homogène
Forme du catalyseur	Solide ou oxyde de métal	Complexe du métal
Méthode d'utilisation	Colloïdal ou en suspension	Dissous dans le milieu réactionnel
Solvant	Normalement n'est pas nécessaire	Nécessaire et peut être le substrat, un produit ou un sous produit
Sélectivité	Généralement faible	Généralement élevée
Stabilité	Stable à haute température	Se décompose souvent à $T \geq 100$ ° C
Recyclage	Facile	Difficile

Au cours des dernières décennies, les méthodes et les techniques de la catalyse homogène ont réalisé des progrès remarquables sur la séparation, récupération et recyclage du catalyseur. Une des premières solutions étudiées était d'hétérogoniser les catalyseurs homogènes par fixation à des supports organiques ou inorganiques, ou en utilisant des membranes semi-perméables ^[8]. Toutefois, cette approche présente certaines limites, comme les mauvaises activités catalytiques, mauvaises reproductibilités, et faibles sélectivités. Une autre solution a été d'utiliser des systèmes biphasiques liquide-liquide, où le catalyseur est dissous dans une phase et les réactifs et les produits dans la deuxième phase. Le catalyseur est facilement récupéré par séparation de ces deux phases. Ces systèmes peuvent être formés par deux solvants organiques non miscibles, une phase aqueuse/un solvant organique, un solvant fluoré/un solvant organique, liquide ionique/solvant organique ou le dioxyde de carbone dans les conditions supercritiques ^[9].

1.1.3 Chimie organométallique

La chimie organométallique peut se définir comme étant la chimie des composés dans lesquels il existe des liaisons entre un carbone et un métal, ces liaisons peuvent être simples, doubles, ou triples. Certaines entités avec des liaisons métal-hydrogène, métal oxygène, et métal azote, jouent un rôle clé dans les transformations organiques, bien que formellement elles ne sont pas considérées comme des composés organométalliques mais des composés de coordination ^[10]. Comparativement avec la force de la liaison M-N, M-O, ou M-X,

(X=halogène), la liaison M-C peut être considérée comme une liaison faible dont la labilité est mise en évidence dans son utilisation dans des processus de synthèse organiques ^[11-13].

La chimie organométallique a connu un développement remarquable pendant les trois dernières décennies et constitue actuellement un secteur de grande importance à la fois par son intérêt scientifique et académique, et par ses applications en synthèse organique et dans d'autres processus de caractère technologique. Parmi les processus industriels les plus importants dans lesquelles interviennent des composés organométalliques, il convient de souligner la fabrication de polyéthylène (plastiques) utilisant le catalyseur de ZIEGLER-NATTA, le procédé WACKER d'oxydation de l'éthylène, l'hydrogénation des oléfines avec le catalyseur de WILKINSON, l'hydroformylation des oléfines (qui permet, entre autre, la synthèse des aldéhydes linéaires essentiels dans la fabrication de détergents) et, finalement, les processus basés sur la synthèse de FISCHER-TROPSCH, très liée avec l'industrie pétrolière. Etant donné l'évolution et l'optimisation des processus déjà existant, le rythme d'apparition de nouvelles applications industrielles a diminué durant les dernières années. Toutefois, nous nous trouvons dans une période de transition entre ces applications, classiques et d'autres plus sophistiquées qui affecteront des domaines comme la pharmacie, l'agriculture (herbicides, insecticides, phéromones, etc.), la synthèse des produits cosmétiques, de polymères ou matériaux spéciaux, comme les matériaux conducteurs, électromagnétiques, etc. ^[10,14-19] qui rend l'avenir de la chimie organométallique très prometteur.

1.2. Objectifs

Il existe plusieurs procédés de fabrication des polycarbonates mais la réaction à partir d'un diol et le chlorure de carbonyle (phosgène), un produit de haute toxicité ^[3], est aujourd'hui presque la seule à être utilisée.

Les procédés de phosgénation présentent certains avantages comme leurs hauts rendements en carbonates et le caractère quasi universel de la réaction sur les groupes hydroxyles, ce qui explique que le phosgène est resté durant longtemps le réactif traditionnel pour l'obtention des polycarbonates. Néanmoins, la toxicité des substances chimiques impliquées, non seulement du phosgène mais aussi des solvants utilisés et de l'acide chlorhydrique, ainsi que les conditions opératoires drastiques relatives à la manipulation du phosgène, présentent des inconvénients majeurs pour ce type de procédés. Malgré leur efficacité, les réactions de phosgénation sont donc des voies de synthèse en sursis, jusqu'au développement d'alternatives compétitives, comme peut l'être la réaction de copolymérisation de CO₂ et des époxydes catalysée par des complexes de métaux de transition ^[20] (Schéma 1.1).

Cette alternative évite l'utilisation du phosgène et peut être effectuée par l'utilisation d'un catalyseur à base de complexes de coordination solubles. Dans cette réaction on peut obtenir le polycarbonate par insertion alternée de CO₂ et de l'époxyde et aussi le carbonate cyclique, si la réaction se produit intramoléculairement.

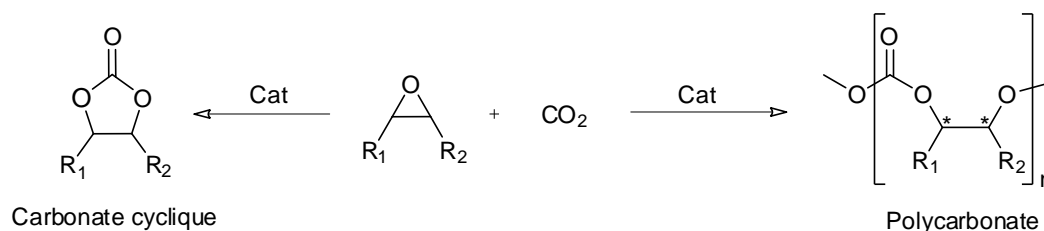


Schéma 1.1. Réaction d'obtention du polycarbonate et du carbonate cyclique

Les carbonates cycliques peuvent être utilisés comme des solvants ou comme monomères pour la production de polycarbonates ^[21]. Les meilleurs précurseurs de catalyseur qui sont décrits dans la littérature pour ce type de réaction, sont les catalyseurs à base de métaux des groupes 6-11, spécialement Cr, Mn et Co, avec ligands de type salen et porphyrine (Figure 1.3).

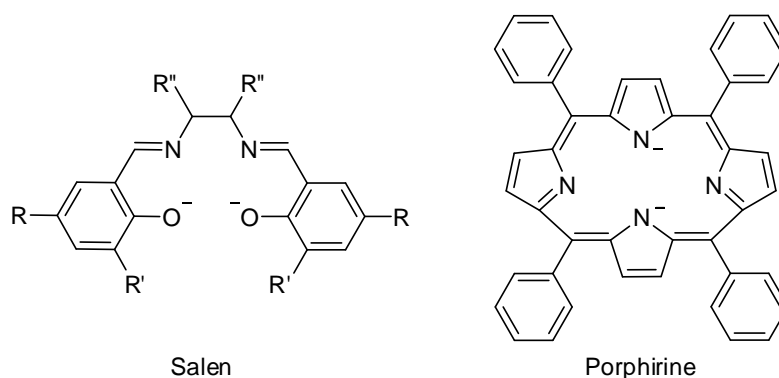


Figure 1.3. Les ligands de type salen et porphyrine

Avec les systèmes $[M(\text{salen})X]$ ($M = \text{Co}, \text{Cr}$) on obtient des polymères syndiotactiques avec des valeurs modestes de TOF (fréquence de répétition), tandis que les systèmes $[\text{Mn}(\text{porphyrine})X]$ sont actifs dans des conditions douces de pression de CO_2 (1 atm).

Les complexes de type $[\text{Mn}(\text{salen})X]$ se sont avérés inactifs dans la copolymérisation de CO_2 avec les époxydes. Ce type de complexes, appelé catalyseur de Jacobsen, élu «réactif de l'année 1994», a fourni précisément les meilleurs résultats dans l'époxydation d'oléfines. Ce catalyseur est considéré un des catalyseurs les plus employés durant les dernières années [22].

L'objectif de ce travail est de développer une voie d'obtention de polycarbonates par des processus de bas impact environnemental à partir des alcènes. Sur la base des antécédents bibliographiques, on propose la synthèse de nouveaux systèmes catalytiques de métaux de transition avec des ligands monoanioniques tridentates N,N,O -donneurs et le ligand tétradentate (salamo) (Figure 1.4).

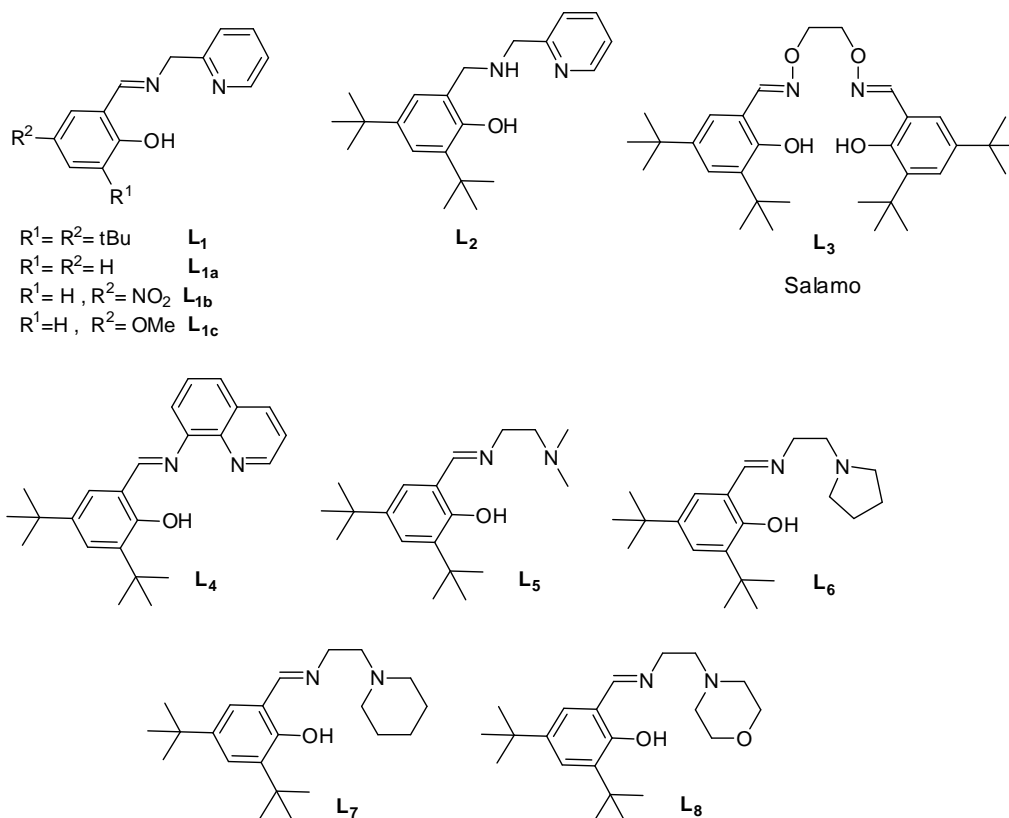


Figure 1.4. Ligands monoanioniques tridentates *N,N,O*-donneurs et ligand salamo

Ces systèmes catalytiques vont être employés dans la préparation de polycarbonates /carbonates cycliques à partir des alcènes au moyen de deux étapes catalytiques:

a) Dans la première étape on oxyderait l'alcène en l'époxyde correspondant par des oxydants simples selon un processus catalytique qui réduit la génération de sous-produits obtenus par exemple dans l'oxydation stœchiométrique.

b) La seconde étape consiste à transformer l'époxyde en polycarbonate/carbonate cyclique par réaction avec le dioxyde de carbone catalysée par les mêmes systèmes catalytiques.

La portée de l'impact environnemental de cette voie peut être importante pour trois raisons:

1. Utilisation des étapes catalytiques qui supposent la diminution de sous-produits.
2. Emploi du dioxyde de carbone qui est un réactif facilement disponible, peu coûteux, faiblement inflammable et non toxique.
3. Minimisation de l'utilisation des solvants organiques.

1.3. Structure de la mémoire

Dans ce mémoire nous exposerons en deux blocs les résultats que nous avons obtenus:

1. Un premier bloc (Chapitre 2), composé de trois parties qui comprennent:
 - a. Synthèse des ligands *N,N,O*-donneur et du ligand salamo.
 - b. Synthèse des complexes de Mn(III)/ligands *N,N,O*-donneurs et de Cu(II)/ligand salamo.
 - c. Application des complexes préparés dans l'époxydation des oléfines.
2. Une deuxième section (Chapitre 3), composée de trois parties qui comprennent:
 - a. Synthèse des ligands *N,N,O*-donneurs.
 - b. Synthèse des complexes de Cr(III) et Co(III) /ligand *N,N,O*-donneurs.
 - c. Etude de la réaction de couplage CO₂/époxydes catalysé par ces complexes.

Les modes opératoires des synthèses réalisées ainsi que les caractérisations physicochimiques et déterminations structurales sont regroupés dans la partie expérimentale de chaque bloc.

Finalement les conclusions et perspectives viennent clore ce rapport.

1.4. Bibliographie

- [¹] Anastas, P. T. and Warner J. C., *Green Chemistry: Theory and practice*, Oxford University Press, **1998**.
- [²] Anastas, P. T. and Crabtree R. H., *Handbook of Green Chemistry-Green Catalysis: Homogeneous Catalysis*, WILEY-VCH, **2009**, 1.
- [³] Purcell, K. F. and Kotz, J. C. *Inorganic Chemistry*, Holt-Saunders International Editions, **1985**.
- [⁴] Shriver, D. F., Atkins, P. W. and Langford C.H. *Inorganic Chemistry, Second edition*, W.H. Freeman and Company, **1994**.
- [⁵] Bowser, J.R., *Inorganic chemistry*, Brooks-Cole Publishing Cole Publishing Co., **1993**.
- [⁶] Jolly W. L., , *Modern Inorganic Chemistry, Second edition*, McGraw-Hill Book Co, **1991**.
- [⁷] Cole-Hamilton, D. J. and Tooze, R. P. *Catalyst separation, recovery and recycling*, Springer, **2006**.
- [⁸] Keim, W. *Green Chem.* **2003**, 5, 105-111.
- [⁹] a) Blanchard, L. A., Hâncu, D., Beckman, E. J. and Brennecke, J. F. *Nature* **1999**, 399, 28-29. b) Wasserscheid, P. and Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3772-3798.
- [¹⁰] Cano Sierra, J. These Doctorale, Universidad de Alcalá, Espagne, **2002**.
- [¹¹] Fink, G., Steinmetz, B., Zechlin, J., Przybyla, C. and Tesche, B. *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1377.
- [¹²] a) Noyori. R., *Asymetric Catalysis in Organic Synthesis*, John Wiley and Sons, **1994**. b) Dotz, K. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23,587. c) Krska, S. W., Zuckerman, R. L. and Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120,11128. d) Negishi, E. *J. Eur. Chem.* **1999**, 5, 411-420.
- [¹³] Hoffmann, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21, 711-724.
- [¹⁴] a) Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A. and Bochmann, M., *Advanced inorganic chemistry, 6th Ed*, John Wiley and Sons, **1999**. b) Galan-Fereres, M., Koch, T., Hey-Hawkins, E. and Eisen, M. S. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 540, 145. c) Abbenhuis, H. C. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 1058.

- [15] Royo, E., Acebrón, S., Mosquera, M. E. G. and Royo, P. *Organometallics*, **2007**, *26*, 3831-3839.
- [16] Petrisor, C. E., Frutos, L. M., Castaño, O., Mosquera, M. E. G., Royo, E. and Cuenca, T. *Dalton Trans.*, **2008**, 2670-2673.
- [17] a) Cuenca, T. and Royo, P. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *195*, 447. b) Cano J., Gómez-Sal, P., Martínez, G., Heinz, G. and Royo, P. *Inorg. Chim. Acta.*, **2003**, *345*, 15-26.
- [18] Chahboun, G., Petrisor, C. E., Gómez-Bengoa, E., Royo, E. and Cuenca, T. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 1514-1520.
- [19] Petrisor, C. E., Chahboun, G., El Amrani, M. A., Royo, E. and Cuenca, T. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 3666-3674.
- [20] Senté, J. P. *The recent advance in Phosgene Chemistry*, SNPE Ed., **1997**.
- [21] a) Darensbourg, D. J. and Holtcamp, M. W. *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, *153*, 155. b) Darensbourg, D. J., Mackiewicz, R. M., Phelps, A.L. and Billodeaux, D.R. *Acc. Chem. Res.*, **2004**, *37*, 836. c) Sugimoto, H. and Inoue, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*, **2004**, *42*, 5561.
- [22] a) Jacobsen, E.N., Zhang, W., Muci, A. R., James R. Ecker, J. R. and Li Deng, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 7063. b) Hanson, J. J. *J. Chem. Ed.* **2001**, *79*, 1266.

CHAPITRE 2.
ETUDE DE LA REACTION D'EPOXYDATION DES
OLEFINES CATALYSEE PAR LES COMPLEXES DE
Mn(III) ET Cu(II)

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
OBTENTION DES POLYCARBONATES ET CARBONATES À PARTIR DES ALCÈNES.

Siham Iksi

Dipòsit Legal: T 265-2015

2.1. Introduction

2.1.1 Importance des époxydes

Les époxydes ou oxiranes sont des molécules possédant un oxygène ponté sur une liaison carbone-carbone qui appartient à la grande famille des éthers (Figure 2.1). Leur structure cyclique oxygénée à trois chaînons confère une réactivité spécifique qui fait de ces molécules des intermédiaires réactionnels particulièrement intéressants.

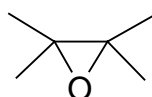


Figure 2.1

Les époxydes interviennent en chimie fine en tant qu'intermédiaires réactionnels, mais aussi en tant que molécules biologiquement actives telles que les fongicides (Figure 2.2a) ^[1, 2], et les phéromones (Figures 2.2b, c) ^[3, 4].

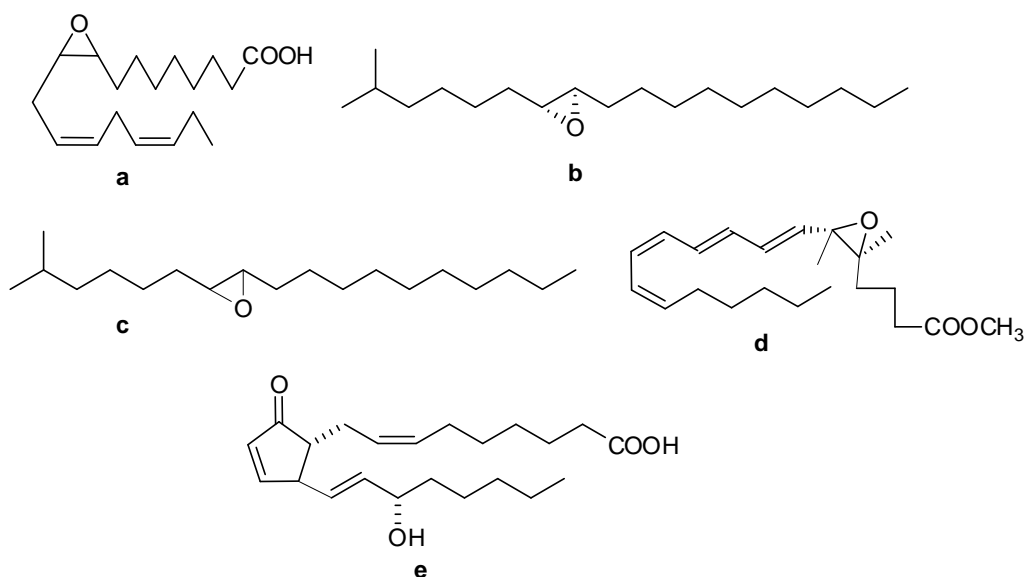


Figure 2.2

Un autre exemple est le rôle de certains époxydes comme le Leukotriène A₄ (Figure 2.2d) dans la transmission de certaines allergies et dans le traitement de certaines cellules tumorales ^[5, 6, 7, 8].

Signalons que la synthèse totale de certaines de ces molécules a été réalisée comme c'est le cas des phéromones (7*R*,8*S*) et (7*R*,8*R*) *cis*-7,8-époxy-2-méthyl-octadécane ([(+)-disparlure] et [(-)-disparlure] respectivement) ^[9, 10, 11, 12].

La réactivité des époxydes qui permet de créer des liaisons carbone-carbone ou carbone-oxygène est à l'origine de l'activité biologique de diverses structures ^[13, 14] comme par exemple, la prostaglandine PGA₂ (Figure 2.2e) qui se produit naturellement dans certains invertébrés, mais généralement n'est pas présente chez les mammifères. La PGA₂ a une faible activité biologique dans la plupart des essais biologiques, mais il montre une certaine activité antiviral (antivirus)/antitumoral ^[15].

La décomposition des époxydes par hydrolyse donne le phénol et le 1,2-benzèndiol (Schéma 2.1), qui sont les principaux vecteurs de la toxicité des hydrocarbures aromatiques polycycliques, ce qui a suscité de nombreuses recherches sur ce type de composés ^[16, 17, 18].

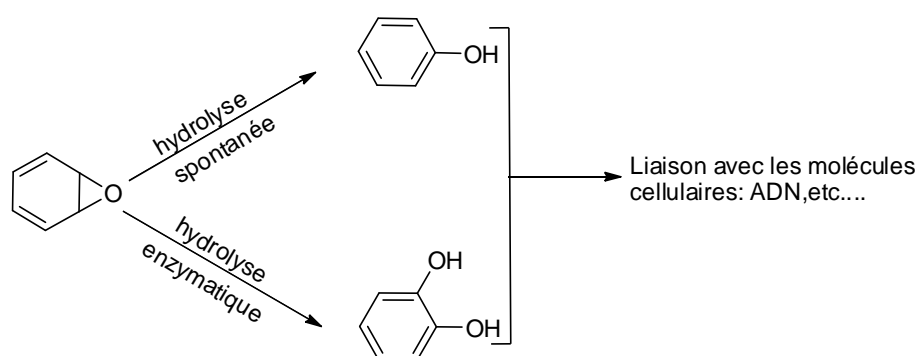


Schéma 2.1. Mécanisme de la toxicité des hydrocarbures aromatiques ^[19]

Quelques époxydes naturels ont été isolés à partir de plantes, d'insectes ou de micro-organismes. Ce sont pour l'essentiel des phéromones ^[20] (Figure 2.3a), des ionophores, qui sont des molécules capables de complexer un anion et de l'assister dans son entourage à travers une interface lipophile par mobilité thermique ou par diffusion ^[21], (Figure 2.3b), des antibiotiques ^[22] (Figure 2.3c) et des antibactériens ^[23] (Figure 2.3d).

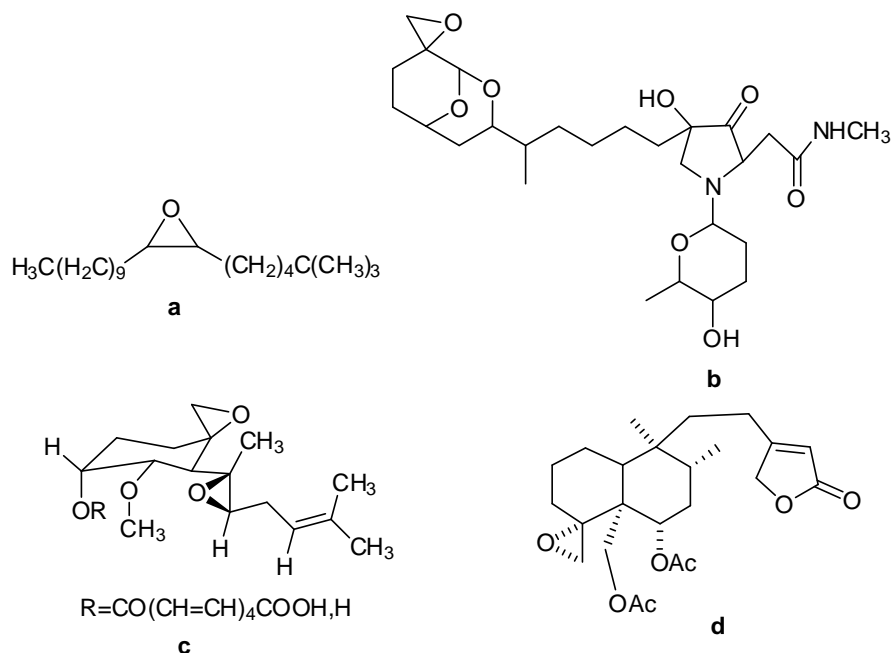


Figure 2.3

Cependant, les très faibles quantités isolées ont suscité le développement de la synthèse chimique de ces composés avec tous les problèmes stéréochimiques que cela suppose ^[24, 25].

L'importance réelle des époxydes se manifeste dans leur utilisation comme des intermédiaires très réactifs qui peuvent être convertis en une série de produits. Par exemple, les réactions de réduction (Schéma 2.2a), de réarrangement (schéma 2.2b,c) et d'ouverture du cycle avec divers nucléophiles aboutissent aux diols, aminoalcools, alcools allyliques, cétones, polyéthers (schéma 2.2d) ^[26]. Les époxydes sont donc des intermédiaires importants pour la synthèse des composés naturels et artificiels contenant l'oxygène ^[26, 27, 28].

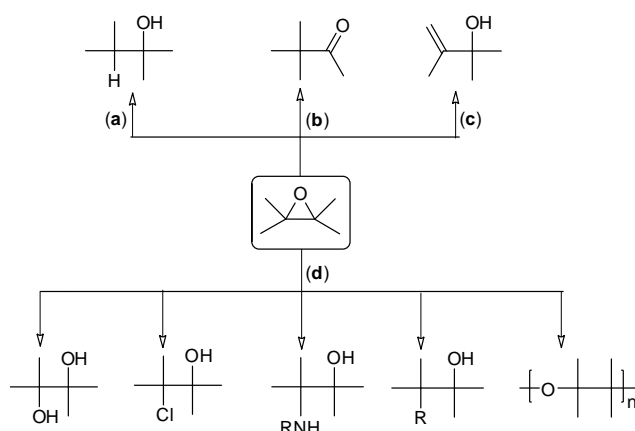


Schéma 2.2. Conversions possibles des époxydes

Au niveau industriel, les domaines d'applications des époxydes sont nombreux. Voici quelques exemples d'utilisations des époxydes ^[29]:

- Transports, construction aéronautique et navigation spatiale (8%): Pièces de voitures, pales d'hélicoptères, éléments structuraux pour les avions, fusées et satellites.
- Construction, bâtiment et peintures (18%).
- Electricité et électronique (24%): Installations électroniques et électriques, telles que les transformateurs, les turbines et les interrupteurs.
- Emballage alimentaire (14%): Les époxydes sont chimiquement inertes après polymérisation. Ils permettent alors, dans l'industrie de l'emballage alimentaire, une préservation de la qualité et du goût des aliments. Les cannettes pour boissons, les réservoirs de stockage et les futs à vin, à bière ou destinés à d'autres entrées, sont pourvus, à l'intérieur, d'une couche d'époxyde.
- Sports et loisirs: les skis, les raquettes, les planches à voiles, les planeurs, les clubs de golf, les cannes à pêche et même les instruments de musique se sont fortement améliorés grâce aux matériaux composites. Ces derniers sont fabriqués avec des époxydes combinés à des fibres de verre ou de carbone.

Autres exemples d'époxydes avec ses application son décrits ci-dessous:

- Les oxydes de butylène (1,2-époxybutane et 2,3-époxybutane) sont employés pour la production de butylèneglycols et de leurs dérivés, ainsi que pour la fabrication des agents tensioactifs. L'epichlorhydrine sert comme intermédiaire de synthèse, solvant pour peintures, et vernis. Le 2,3-époxypropanol sert à stabiliser les huiles naturelles et les polymères vinyliques, et on l'emploie comme unisseur et comme émulsifiant ^[29].
- L'oxyde d'éthylène sert à stériliser les instruments chirurgicaux et d'autres équipements hospitaliers. On l'emploie également comme fumigeant pour les produits alimentaires, ainsi que pour accélérer la croissance des feuilles de tabac. Il joue également le rôle d'intermédiaire dans la production de l'éthylène glycol et d'autres composés organiques.
- Le 1,2-époxypropane, qui a été utilisé comme fumigeant pour la stérilisation de produits alimentaires conditionnés ou d'autres substances, sert d'intermédiaire fortement réactif dans

la production des polyéthers-polyols, Il intervient également dans la production du propylène glycol et de ses dérivés [29].

- Le 1,2,3,4-diépoxybutane a été employé pour éviter l'altération des produits alimentaires, comme agent durcisseur des polymères et pour la réticulation des fibres textiles [29].

2.1.2 Synthèse des époxydes

La synthèse des époxydes représente un enjeu important pour la génération d'intermédiaires clés pour l'industrie chimique. Nous rappelons dans ce court aperçu les principales méthodes de préparation des époxydes. Ce résumé n'est, bien sûr, qu'un très pâle reflet de l'abondante littérature traitant de ces composés.

Les époxydes sont obtenus essentiellement à partir de dérivés carbonylés ou des alcènes.

a. Synthèse des époxydes à partir des dérivés carbonylés

Les premières synthèses des époxydes à partir de fonction carbonyle ont été réalisées selon la méthode de DARZENS [30, 31] selon le schéma réactionnel suivant:

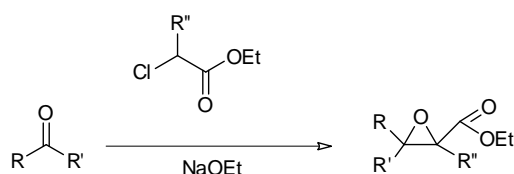


Schéma 2.3. Epoxydation de Darzens.

Différentes méthodes utilisant le diazométhane [32] et les dihalogénocarbènes [33] ont été proposées sans qu'un développement reconnu s'en suive.

C'est à partir de la découverte des ylures de soufre par Johnson [34] et la généralisation de la réaction de Corey-Chaykowsky [35] quelques années plus tard, que la synthèse des époxydes à partir des aldéhydes et des cétones a prit son essor. Les ylures de sulfonium et de sulfoxonium peuvent être utilisés (Schéma 2.4):

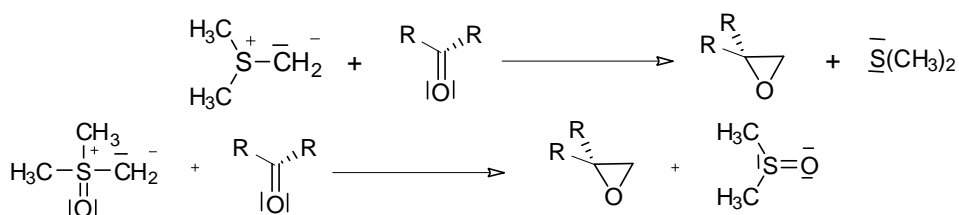


Schéma 2.4. Epoxydation par ylures de sulfonium et de sulfoxonium

Le mécanisme réactionnel procède par une attaque nucléophile du méthylène sur le site carbonyle pour donner naissance à une espèce intermédiaire. La décomposition de cette dernière conduit à l'époxyde avec rétention de configuration (Schéma 2.5).

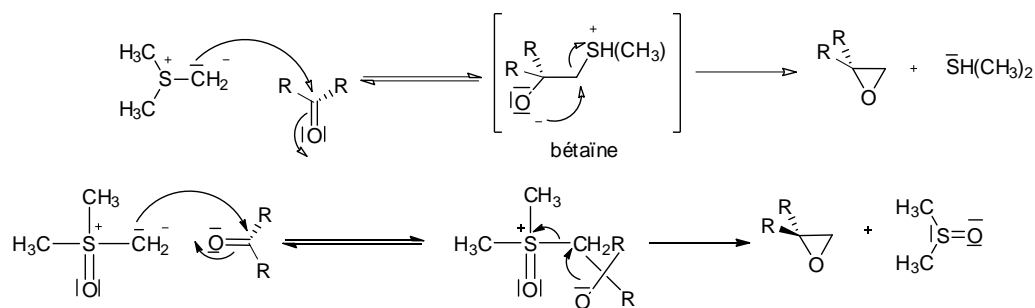


Schéma 2.5. Mécanisme de l'époxydation par ylures de sulfonium et de sulfoxonium

b. Synthèse des époxydes à partir des alcènes

L'époxydation des oléfines est d'ailleurs l'une des principales routes menant à la production des époxydes autant à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle industrielle. Les réactifs les plus souvent utilisés pour la conversion des alcènes en époxydes sont: les acides percarboxyliques^[36], les alkylhydroperoxydes, le peroxyde d'hydrogène^[37-39], l'hypochlorite de sodium^[40-42], l'iodosylbenzène^[43,44] et l'oxygène^[45].

L'époxydation par les peracides est connue depuis presque 80 ans, et elle a trouvé une grande utilité^[46-48]. Le taux d'époxydation par les peracides n'est pas très sensible à l'encombrement stérique, mais est sensible aux changements électroniques. L'effet de l'augmentation de la densité électronique de l'alcène provoque une augmentation du taux de réaction par les peracides. En effet plus l'alcène de départ est substitué par des groupements donneurs de type alkyle par exemple, plus il sera enrichi en électrons, donc il va devenir nucléophile, les électrons π de l'alcène vont interagir avec l'oxygène du peracide de caractère électrophile. Basé à la fois sur l'investigation expérimentale et théorique, un mécanisme où le peroxygène distale au groupe carbonyle de peracide interagit avec l'alcène est plus susceptible d'être impliqué (Figure 2.4). Les deux liaisons carbone oxygène caractéristiques de l'époxyde sont formées du même côté du plan de l'alcène, l'attaque est plus probable des deux côtés de l'alcène ce qui conduit à un mélange racémique des deux époxydes.

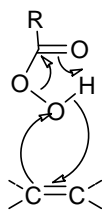


Figure 2.4

Le peroxyde d'hydrogène est probablement l'oxydant de choix, pour des raisons environnementales et économiques ^[28a, 45]. Deux raisons principales peuvent être évoquées à propos de l'utilisation du peroxyde d'hydrogène, d'une part, aucun résidu chloré ne peut être formé dans ces processus d'oxydation, et le seul produit secondaire après oxydation est H₂O. C'est la raison pour laquelle le peroxyde d'hydrogène a été considéré comme un agent oxydant « propre ». D'autre part H₂O₂ est aussi l'un des oxydants les moins chers du marché.

c. Synthèse des époxydes par époxydation catalytique des alcènes

Certains catalyseurs développés pour l'époxydation des alcènes avec du peroxyde d'hydrogène sont hétérogènes, par exemple, des zéolites ^[49] ou des hydrotalcites (ex. Mg₁₀Al₂(OH)₂₄CO₃) en combinaison avec des amides ^[50]. D'autres sont des polyoxometallates, par exemple, (R₄N)₆SiW₁₀Fe(OH₂)₂O₃₈ (ou R = alkyle) ^[51].

La catalyse homogène par les complexes métalliques joue un rôle important dans l'oxydation sélective des hydrocarbures saturées et insaturés. Parmi ces réactions d'oxydation, la réaction d'époxydation est une réaction essentielle en synthèse organique puisque les époxydes combinent en effet l'intérêt de posséder une tension de cycle importante et d'avoir un atome d'oxygène nucléofuge ^[28a]. La réaction d'époxydation est également intéressante en cas d'asymétrie, puisqu'elle peut conduire à deux atomes de carbone chiraux en une seule étape. L'ouverture des époxydes peut être effectuée aussi avec une grande stéréosélectivité.

La combinaison des différents agents oxydants avec des quantités catalytiques de composés de métaux offre des applications économiquement rentables pour la production des époxydes à grande échelle de produits surtout si on utilise des métaux relativement non-toxiques, comme le manganèse, et le peroxyde d'hydrogène comme agent oxydant. D'ailleurs La production des époxydes à largement réussi en raison de l'activité catalytique des complexes de métaux de transition, qui ont une capacité à amener l'alcène et la source

d'oxygène à l'intérieur de la sphère de coordination du métal à partir d'un transfert de l'atome d'oxygène à la liaison double carbone-carbone ^[28a].

Dans les époxydations catalysées par les complexes de métaux de transition en utilisant des métaux du groupe IV et V, les réactifs d'oxydation utilisés pour générer l'oxydant catalytique actif sont les hydroperoxydes d'alkyle, le peroxyde d'hydrogène, ou l'oxygène moléculaire. Dans ce cas l'espèce catalytique active a été décrite comme un alkylhydroperoxyde ou peroxyde d'hydrogène coordonné d'une manière mono-ou bidenté ou un groupe peroxy coordonné d'une manière bidenté. Pour les époxydations catalysées par les complexes des métaux de transition du groupe VI l'oxydant catalytique actif est une espèce oxo-métal de transition (Figure 2.5).

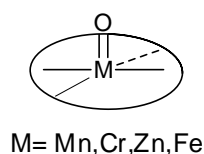


Figure 2.5. Espèce oxo-métal

Les propriétés catalytiques des métaux de transition des groupes IV-VI (sauf Cr) avec des peroxydes comme oxydant sont principalement attribuées aux propriétés de coordination du métal de transition par laquelle le peroxyde est activé vers l'attaque nucléophile par l'alcène ^[28a].

Dans le cas des catalyseurs du group VII, l'intérêt dans les complexes du manganèse comme catalyseurs pour l'époxydation des alcènes provient principalement de la relation de ces systèmes catalytiques avec des systèmes biologiques basés en complexes avec macrocycles. Un exemple sont les porphyrines de manganèse utilisés comme catalyseurs d'époxydation avec différentes sources d'oxygène tels que iodosylbenzène, hypochlorite de sodium et l'oxygène moléculaire en présence d'une source d'électron, peroxydes d'alkyle et hydroperoxydes, N-oxydes, hydrogène persulfate de potassium et oxaziridines ^[52, 53].

d. Epoxydation des oléfines catalysée par les complexes de manganèse

d.1. Complexes de manganèse avec ligands de type porphyrine

Les porphyrines sont des macrocycles fortement conjugués constitués de quatre unités pyrroliques liées entre elles par des ponts méthine. Le squelette de base est aromatique et l'aromaticité est due, conformément à la règle de Hückel, à un système de 18 électrons planaire (Figure 2.6).

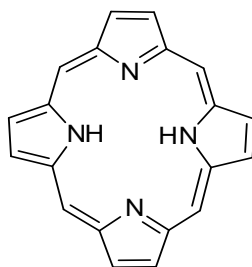


Figure 2.6

Les premiers travaux sur l'utilisation des métalloporphyrines comme catalyseurs d'époxydation ont été publiés par Groves et al. ^[54]. En 1979, ces auteurs ont décrit des réactions simples de transfert d'oxygène à des oléfines en présence de tétraphénylporphyrines (TPP) ferriques et d'iodosylbenzène comme simples donneur d'atomes d'oxygène ^[54-58].

L'époxydation des oléfines, catalysée par le chloro- β -tétra-phénylporphyrine de fer(III) [FeCl(TPP)] est stéréospécifique, les *cis*-oléfines fournissent seulement des *cis*-époxydes ^[54-58]. Les diènes sont oxydés aux mono-époxydes correspondants et le norbornène conduit à 67% de *exo*-époxyde et seulement 3% de *endo*-époxyde (Schéma 2.6).

Dans le cas des porphyrines de manganèse comme catalyseurs d'époxydation, différentes sources d'oxygène ont été utilisées: les iodosylarènes (iodosylbenzène), les peroxydes d'alkyles, les peracides, l'hypochlorite de sodium ou le peroxyde d'hydrogène ^[52-53, 59]. La présence des ligands autour du manganèse n'est pas nécessaire puisqu'un sel de manganèse soluble dans l'acetonirile tel que le triflate du manganèse (II) est actif dans l'époxydation catalytique des alcènes avec iodosylbenzène comme source d'oxygène. Cependant, la réaction n'est pas sélective puisque l'époxydation de *cis*-stilbène produit un mélange de l'oxyde *cis* et *trans*-stilbène et aussi le benzaldéhyde ^[60].

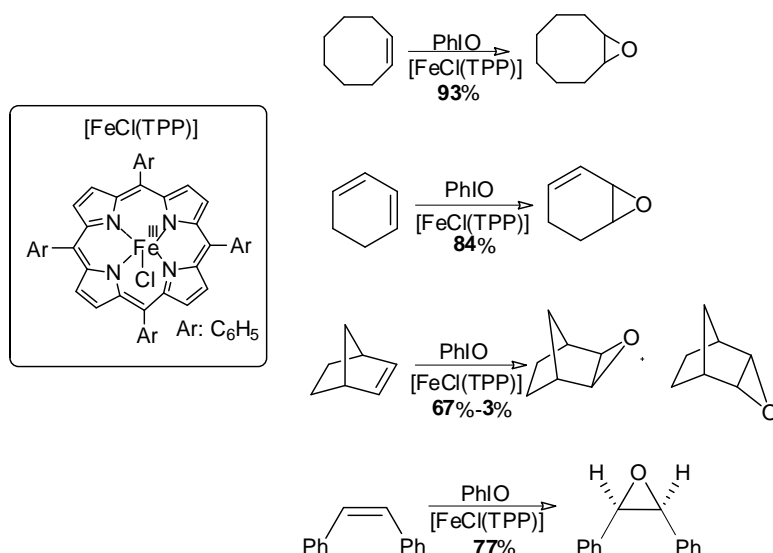


Schéma 2.6 Epoxydations des oléfines catalysées par les porphyrines de fer(III)

Dans le cas de l'époxydation des alcènes catalysée par $[\text{MnCl}(\text{TPP})]$ et en présence d'iodosylbenzène comme donneur d'oxygène, l'espèce active est un complexe oxo-manganèse formé dans la première étape par réaction entre le $[\text{MnCl}(\text{TPP})]$ et l'iodosylbenzène. Cette espèce intermédiaire "oxo" instable $[\text{MnCl}(\text{O})(\text{TPP})\text{Cl}]$ est la responsable de transférer l'oxygène à l'alcène pour former l'époxyde^[61] (Schéma 2.7).

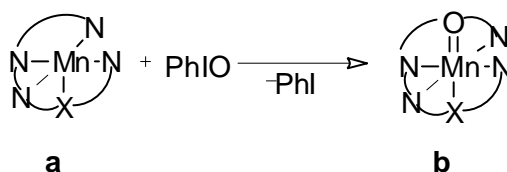


Schéma 2.7. Formation de l'espèce oxo $[\text{MnCl}(\text{O})(\text{TPP})]$

Le processus de transfert de l'oxygène à partir de l'intermédiaire $[\text{MnCl}(\text{O})(\text{TPP})]$ à l'alcène a lieu, comme dans le cas du triflate manganèse(II), d'une manière non stéréospécifique puis que l'époxydation de *cis*-stilbène donne à la fois l'oxyde *cis*-et *trans*-stilbène.

L'hypochlorite est une autre source d'oxygène commode qui s'utilise aussi pour l'époxydation des alcènes catalysées par porphyrine du manganèse. Le système catalytique de $\text{NaOCl}/[\text{Mn}(\text{Por})\text{X}]$ est un système d'époxydation relativement pauvre, mais une amélioration considérable du système catalytique peut être obtenue quand des petites quantités de bases azotées sont ajoutées, par exemple, la pyridine ou N-méthylimidazole^[62-72]. Ces bases azotées agissent comme des ligands axiaux du catalyseur ce qui permet d'améliorer la vitesse de la réaction, la sélectivité pour la formation de l'époxyde, et la stéréosélectivité du catalyseur. En

absence de pyridine le taux *cis:trans* pour l'époxydation de *cis*-stilbène est 35:65, tandis qu'en sa présence ce taux augmente jusqu'à 94:6^[65].

L'efficacité du manganèse complexé par des porphyrines pour l'époxydation des alcènes en présence de H₂O₂ a été découverte par Mansuy et al.^[73]. Des systèmes similaires ont donné de bons résultats dans l'époxydation de différents substrats^[74, 75] (Schéma 2.8).

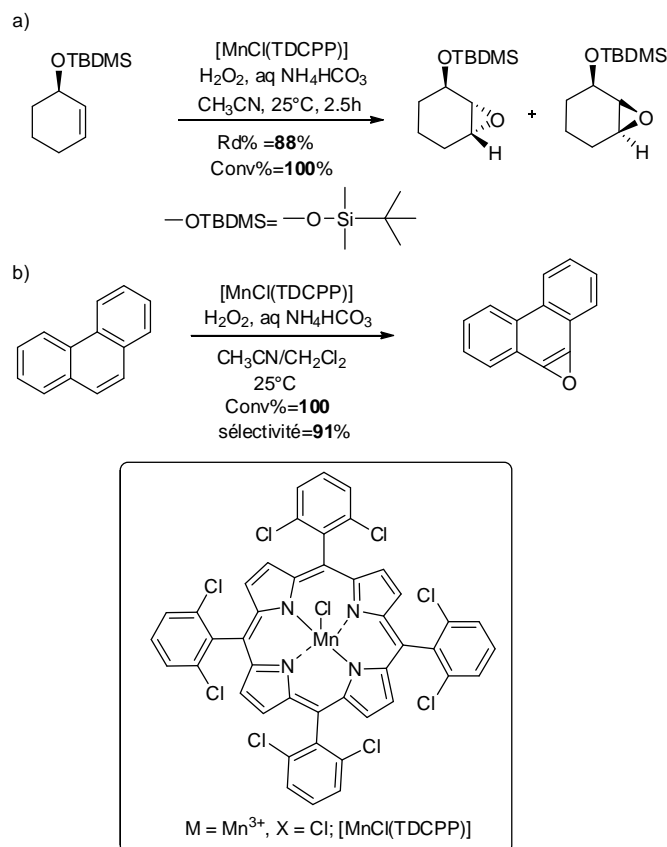


Schéma 2.8. Epoxydation catalysée par des porphyrines de manganèse(III)/H₂O₂

Dans le but de valoriser les dérivés du pétrole ou encore d'obtenir des composés chiraux purs, de plus grand intérêt pour l'industrie pharmaceutique, de nombreux métalloporphyrines ont été imaginés pour catalyser sélectivement des réactions parmi lesquelles l'hydroxylation d'alcane en alcools^[53, 54], l'activation stéréospécifique d'une liaison C-H prochirale pour créer une liaison C-O^[55] ou l'époxydation asymétrique d'oléfines^[56, 57].

Le cycle catalytique proposé pour l'époxydation des alcènes catalysée par le complexe de manganèse(III) et le ligand tétra (2,6-dichlorophényl)-porphyrine [MnCl(TDCPP)] est illustré sur le (Schéma 2.9)^[76].

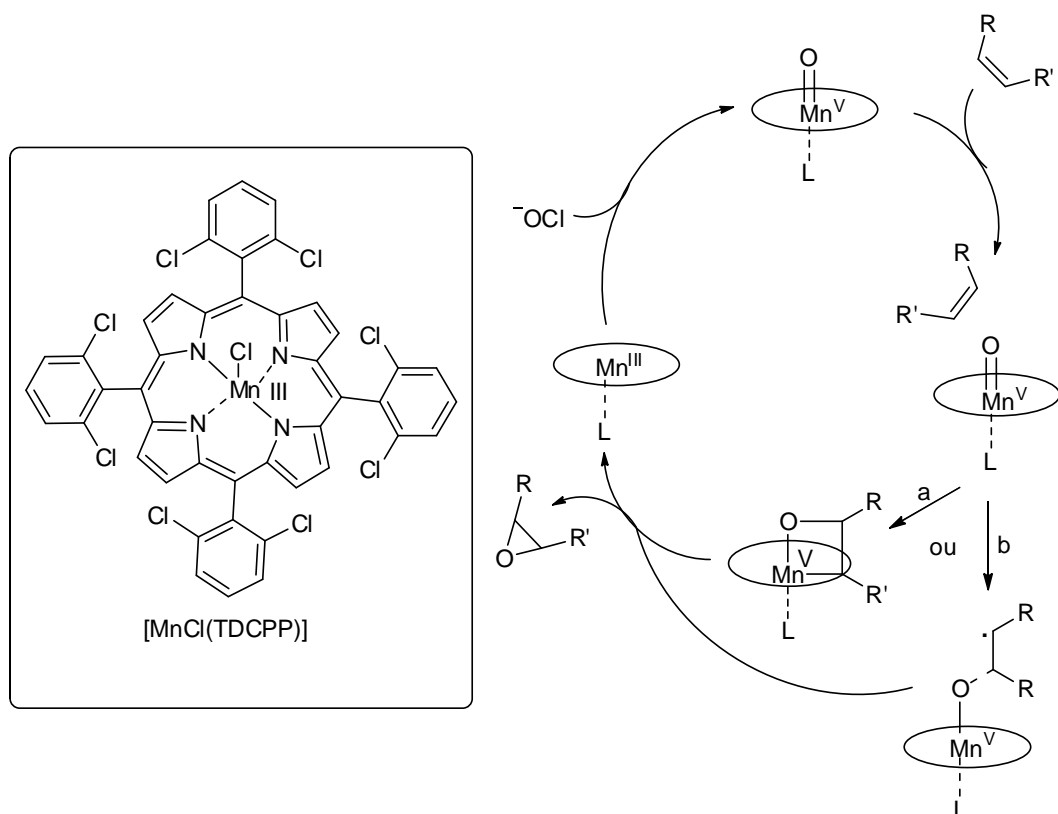


Schéma 2.9. Cycle catalytique proposé pour la réaction d'époxydation catalysé par le complexe [MnCl(TDCPP)]

Le cycle catalytique commence par l'oxydation du Mn(III) en Mn(V) qui aboutit à un intermédiaire de type oxo Mn^V=O (Schéma 2.9). Ensuite, le transfert d'un atome d'oxygène à l'oléfine se réalise, soit par un mécanisme concerté (voie (a)) qui mène au métallaoxétane, soit par un intermédiaire radicalaire (voie (b)). La dernière étape consiste en la formation de l'époxyde et la régénération du complexe de Mn(III).

L'utilisation des co-catalyseurs comme les dérivés de l'imidazoles (le 2-méthyl-imidazole, le 4-méthyl-imidazole ou l'imidazole), la pyridine ou les acides carboxyliques (l'acide benzoïque, l'acide hexanoïque) a permis d'améliorer l'activité catalytique et la sélectivité du catalyseur, par exemple, l'oxyde de cyclooctène a été obtenu avec un rendement de 91% en 45 minutes en utilisant seulement l'imidazole comme co-catalyseur. Un rendement comparable a été obtenu seulement en 15 minutes en utilisant le-*N*-*n*-hexylimidazole et l'acide benzoïque (Schéma 2.10) ^[45a].

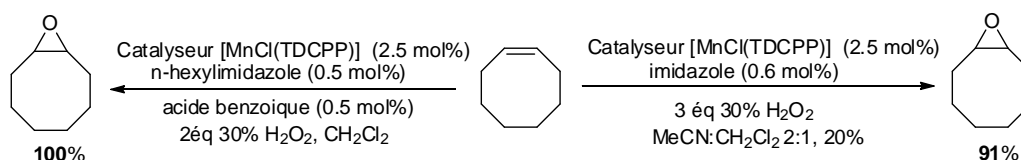


Schéma 2.10. Epoxydation du cyclooctène catalysée par [MnCl(TDCPP)]

Le rôle des co-catalyseurs est de favoriser la formation et régénération des intermédiaires type oxo-manganèse(V) qui sont présumés être les espèces oxydantes réelles, cela est illustré par le (Schéma 2.11) [59].

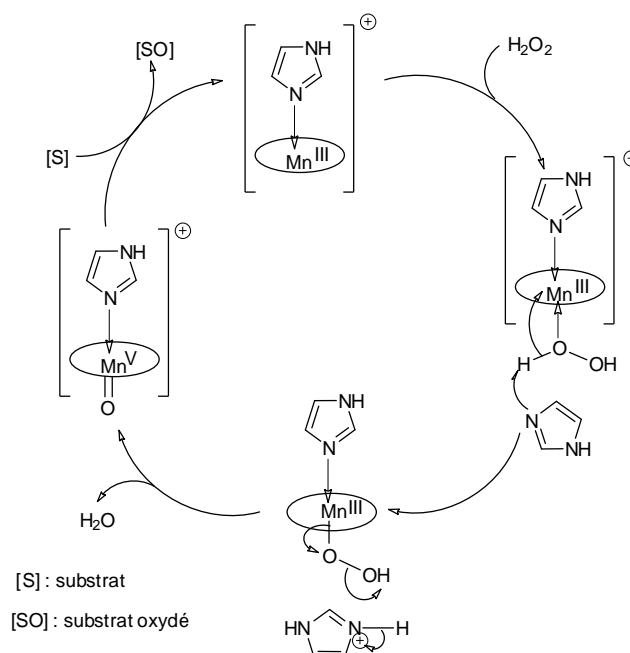


Schéma 2.11. Le rôle du co-catalyseur dans l'époxydation des oléfines

Malgré les bons résultats obtenus par les catalyseurs du manganèse et les ligands type porphyrine, ces dernières ont un grand inconvénient qui se manifeste dans la difficulté de leur préparation et de leur purification [77].

d.2. Complexes de manganèse avec ligands de type salen

Les ligands salen sont des ligands tétradentés (formant quatre liaisons avec le centre métallique) qui peuvent se préparer facilement à partir des dérivés de l'aldéhyde salicylique et une diamine (Schéma 2.12). Avec cette méthode, on peut préparer une grande variété de ligands avec différentes propriétés électroniques et stériques. Ces ligands sont parmi les ligands les plus utilisés dans la catalyse homogène [78].

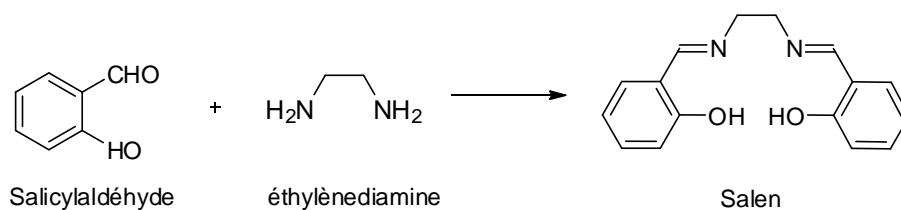


Schéma 2.12. Synthèse des ligands salen

En 1986, Kochi et al. ont été les premiers à décrire les propriétés catalytiques des complexes de Mn(III) contenant un salen comme ligand pour l'époxydation des alcènes ^[44]. En 1990, Jacobsen ^[43] et Katsuki ^[79] ont publié, indépendamment, leurs premiers articles sur l'époxydation asymétrique en utilisant les complexes de Mn(III) avec des ligands salen (Figure 2.7). Ces complexes de manganèse à base de ligands salen chiraux ont montré des activités et des sélectivités très élevées dans l'époxydation asymétrique des alcènes acycliques et cycliques ^[43, 79, 80]. L'iodosylbenzène (C₆H₅IO) ^[81] et l'hypochlorite de sodium (NaOCl) ^[41] ont été les agents oxydants employés. Dès lors, l'utilisation des complexes Mn(III)-salen a continué à être étudiée et s'est avérée être un outil efficace pour la synthèse asymétrique.

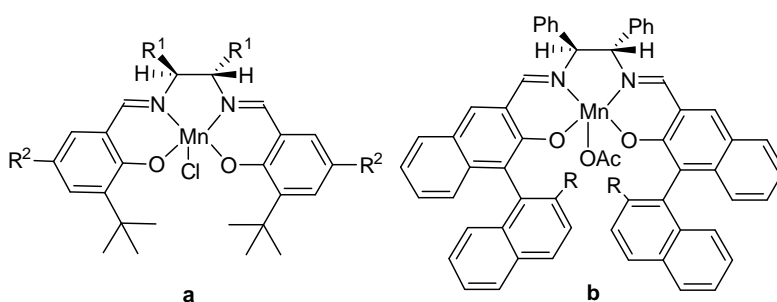


Figure 2.7. Complexes de manganèse(III)/salen étudiés par Jacobsen (a) et Katsuki (b)

Les alcènes *cis*-disubstitués conjugués sont époxydés avec des excellents rendements et des excès énantiomériques supérieurs à 90% ^[41]. Les oléfines *trans*-disubstituées réagissent plus lentement et les excès énantiomériques sont plus faibles (ee < 60%) ^[42]. Dans certains cas, l'addition d'un excès de 4-phénylpyridine *N*-oxyde comme co-catalyseur augmente sensiblement l'activité du catalyseur et améliore la stéréosélectivité ^[40]. Quelques exemples d'époxydation suivant les conditions de Jacobsen sont montrés dans le (Schéma 2.13) ^[41, 82].

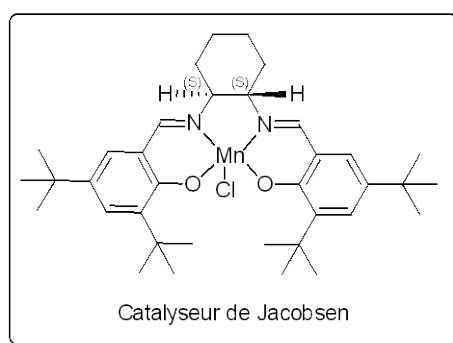
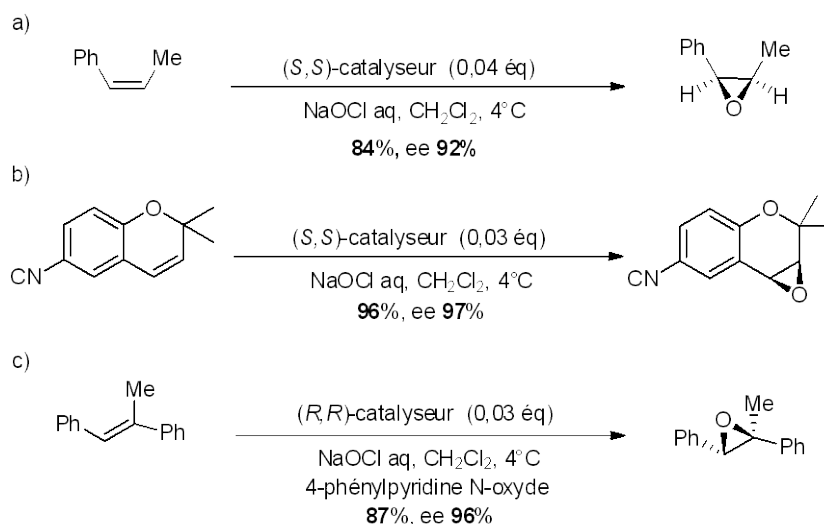


Schéma 2.13. Exemples d'époxydation des alcènes en utilisant le catalyseur de Jacobsen

Quelques années plus tard, le peroxyde d'hydrogène a été introduit comme oxydant pour les réactions d'oxydation asymétrique catalysées par les complexes avec des ligands salen^[37, 38, 83].

Le groupe de Berkessel a synthétisé un catalyseur cationique Mn(III)/salen chiral contenant un groupement imidazole lié au ligand salen qui peut jouer le rôle d'un co-catalyseur incorporé au complexe (Schéma 2.14)^[37, 39]. Ce dernier s'est avéré utile pour l'époxydation le 1,2-dihydro-naphthalène avec 77% de rendement et un excès énantiomérique de 64%, en employant H₂O₂ comme oxydant. Pourtant, de meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant d'autres oxydants, notamment NaOCl^[82].

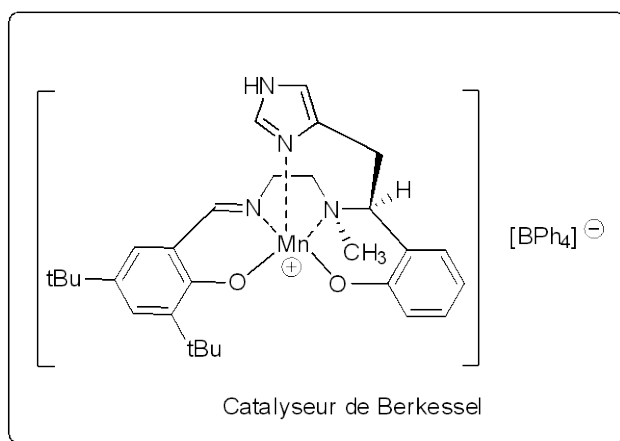
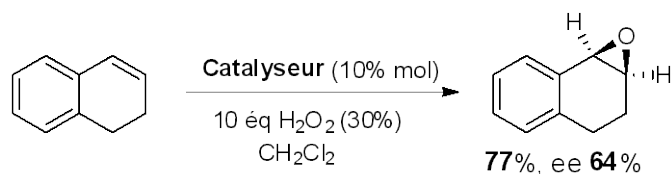


Schéma 2.14. Epoxydation du 1,2-dihydronaphthalène en utilisant le catalyseur de Berkessel

En 1994, Katsuki et al. décrivaient l'époxydation du 6-acétamido-2,2-diméthyl-7-nitrochromène, catalysé par un complexe cationique Mn(III)/salen chiral, avec H₂O₂ comme oxydant et en présence de *N*-méthylimidazole (*N*-Me-ImH) comme co-catalyseur. L'époxyde a été obtenu avec 58% de rendement et un excès énantiomérique de 94% (Schéma 2.15) [38].

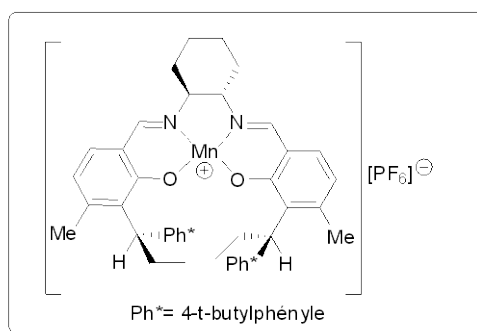
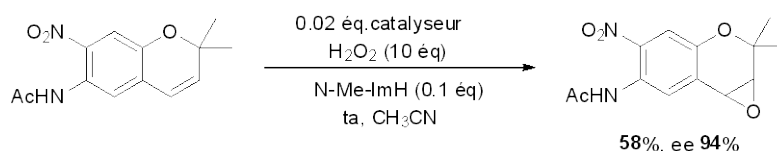


Schéma 2.15. Epoxydation du 6-acétamido-2,2-diméthyl-7-nitrochromène

Tous ces systèmes présentent le même inconvénient, à savoir la dégradation du co-catalyseur [80].

En 1998, Pietikäin révélait l'activité des carboxylates (NH_4OAc) comme co-catalyseurs dans le cas d'oxydation des alcènes catalysée par le catalyseur de Jacobsen ^[80]. Dans ce cas, les rendements et les excès énantiomériques sont plus élevés que dans les cas de l'utilisation des bases azotés comme co-catalyseurs (ee~90% et le rendement~85%) (Schéma 2.16).

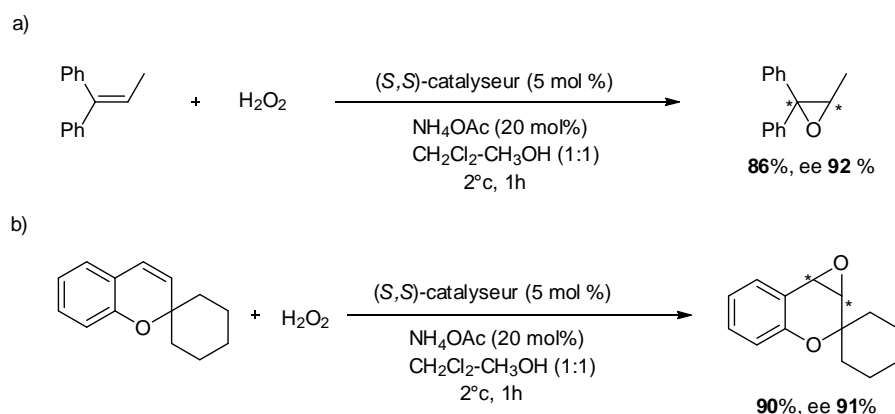


Schéma 2.16. Époxydation des oléfines en présence de NH_4OAc comme co-catalyseur

Dans la réaction d'époxydation des oléfines catalysée par les complexes Mn(III)/salen l'espèce oxomanganèse(V) $[\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})(\text{salen})]$ ^[84], similaire au catalyseur de manganèse à base de porphyrine, est probablement l'espèce oxydante active. La formation de cette espèce a été confirmée par l'électronébulisation et la spectrométrie de masse (ESI/MS) ^[85].

Le mécanisme proposé pour la réaction d'époxydation des oléfines catalysée par le complexe du Mn(III)/salen en présence des iodosylarenes comme agents oxydants se présente dans le schéma 2.17 ^[86]. Dans ce mécanisme la réaction se déroule par deux voies dans lesquelles l'espèce Mn(salen)-oxo et le complexe formé entre le catalyseur et l'iodosylarene réagissent en compétition. Étant donné que le complexe formé entre le catalyseur et le donneur d'oxygène est impliqué dans l'une des étapes de détermination de produit, la nature des donneurs d'oxygène devrait avoir une influence sur la sélectivité globale du produit. Il est à noter que les iodoarenes qui sont libérées lors du transfert de l'oxygène à partir de l'iode au complexe de Mn(salen) peuvent interagir avec l'intermédiaire Mn(salen)-oxo par une faible association de la liaison π , bien que l'influence sur la réactivité des espèces Mn(salen)-oxo est probablement insignifiante. La formation des complexes de porphyrine à base de manganèse contenant l'iodosylbenzene PhIO comme un ligand axial a été publié.

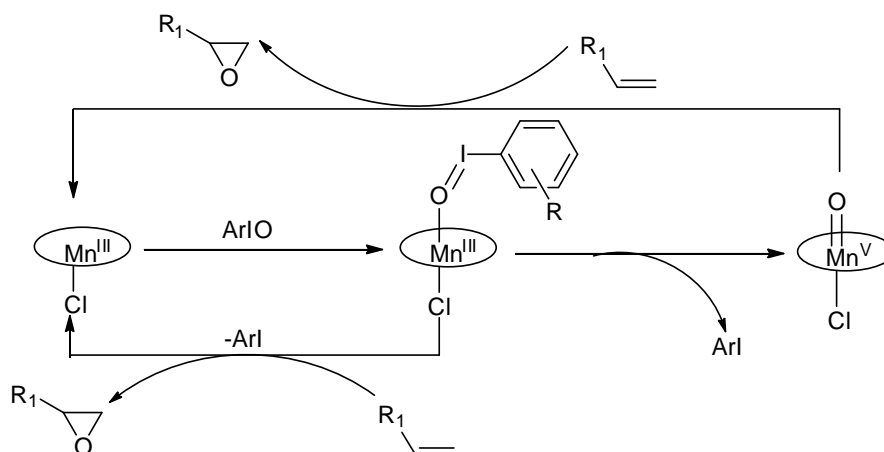


Schéma 2.17. Mécanisme d'époxydation des oléfines catalysée par les complexes de Mn/salen et l'iodosylarene

Le rôle des co-catalyseurs dans l'époxydation asymétrique n'est pas exactement connu. On a supposé que les hétérocycles azotés agissent aussi bien en tant que bases qu'en tant que ligands axiaux attachés au catalyseur. Les bases azotées typiques utilisées sont les imidazoles et les pyridines^[80]. Ces bases peuvent favoriser le clivage hétérolytique de la liaison O-O du peroxyde d'hydrogène ce qui mène à la formation de l'espèce oxométal $[\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})(\text{salen})]$ présumée être l'espèce active dans le processus d'oxydation.

En ce qui concerne les carboxylates, leur rôle est de promouvoir la formation de l'anion perhydroxyle (HOO^-) qui facilite la formation du complexe hydroperoxy $[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}-\text{O}-\text{OH}]$ à partir de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})]$ ^[80]. En fait, le pH de H_2O_2 30% (8.9 M) a été augmenté de 2.6 à approximativement 6 quand des carboxylates ont été dissous dans le H_2O_2 , dans les mêmes proportions que lors des réactions d'époxydation.

e. Epoxydation des oléfines catalysée par les complexes de cuivre

Les complexes de métaux de transition avec des ligands à base de Schiff tétradentate (Figure 2.8) ont été examinés comme des catalyseurs pour plusieurs réactions telles que les réactions d'oxydo-réduction, les réactions d'époxydation, et les processus de réduction électrochimiques^[87]. Ces complexes metallosalen ont été utilisés non seulement comme des matériaux catalytiquement actifs^[88, 89] mais aussi pour développer des électrodes de surface modifiés, qui présentent des propriétés magnétiques intéressantes^[90].

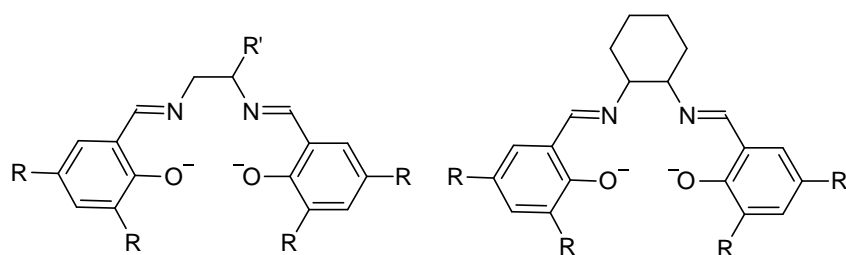


Figure 2.8. Les ligands tetradentates à base de Schiff

Les complexes de Cu(II) avec les ligands salen ont été moins étudiés comme catalyseurs dans la réaction d'époxydation des oléfines. Dans la bibliographie il existe très peu d'exemples de l'application de ces complexes ^[91]. La Figure 2.9a montre un complexe de Cu(II) avec un ligand salen qui a été utilisé dans la réaction d'époxydation du cyclooctène et de styrène en utilisant *tert*-butyl hydroperoxide comme agent oxydant.

Récemment, les complexes de Cu(II) avec une classe préférable de ligands de type salen bisoxime (salamo) basé sur l'unité O-alkyloxime (-CH=N-O-(CH)₂-O-N=CH-) au lieu du groupement imine (-CH=N-(CH)₂-N=CH-) ont été étudiés. Dans ces complexes la grande électronégativité des atomes d'oxygène est prévue d'affecter les propriétés électroniques de la sphère de coordination de N₂O₂, ce qui peut mener à des structures et des propriétés différentes pour les complexes résultants (Figure 2.9b).

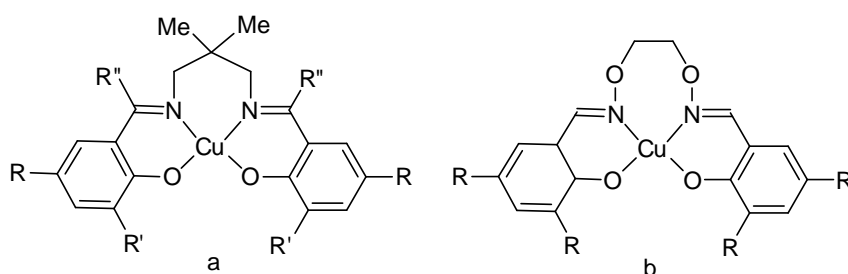


Figure 2.9. Complexes de Cu(II) avec ligands salen (a) et salamo (b)

Le complexe Cu-salamo (H₂salamo: 1,2-bis(salicylideneaminoxy)ethane) publié par Akine et al. ^[92] a été considéré comme ayant une structure dimérique [Cu(salamo)]₂ tandis que le complexe [Cu(3-MeOsalamo)] a présenté une structure monomérique. Lorsque les groupes -OH ont été introduits à la 3^{ème} position du fragment de salicylaldéhyde, un dimère de [Cu(H₂L)] a été formé par les liaisons hydrogène intermoléculaires ^[93].

2.2. Objectifs

Selon ce qui a été décrit précédemment, l'objectif principal de notre travail est d'étudier la réaction de l'époxydation des alcènes catalysée par les complexes de Mn(III)/ligands *N,N,O*-donneurs et de Cu(II)/ligand salamo. L'hypochlorite de sodium, l'iodosylbenzène, et le peroxyde d'hydrogène sont utilisés respectivement en tant que agents oxydants (Schéma 2.18).

Nous avons suivi pour le développement de cet objectif les étapes suivantes:

1. Synthèse des ligands *N,N,O*-donneurs et du ligand salamo.
2. Synthèse des complexes de Mn(III)/ligands *N,N,O*-donneurs et de Cu(II)/ligand salamo.
3. Epoxydation catalytique des alcènes tels que *Z* et *E*-stilbène (STB), styrène (ST), cyclohexène (Cy), et le 1,2-dihydronaphtalene (DHN), en se servant des complexes cités.

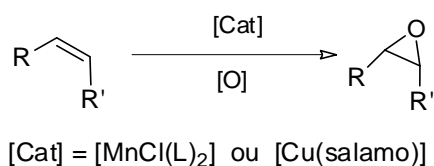


Schéma 2.18 .Réactions d'époxydation des oléfines

2.3. Résultats et Discussion

2.3.1 Synthèse des ligands tridentates *N,N,O*-donneurs et du ligand salamo

a. Synthèse du ligand L_1

Le dérivé d'imine L_1 est obtenu directement par condensation entre 3,5-di-*tert*-butyl salicylaldéhyde et 2-méthylaminopyridine dans le méthanol comme solvant selon la méthode décrite en bibliographie ^[94]. Le rendement de la réaction est supérieur à 90% (Schéma 2.19).

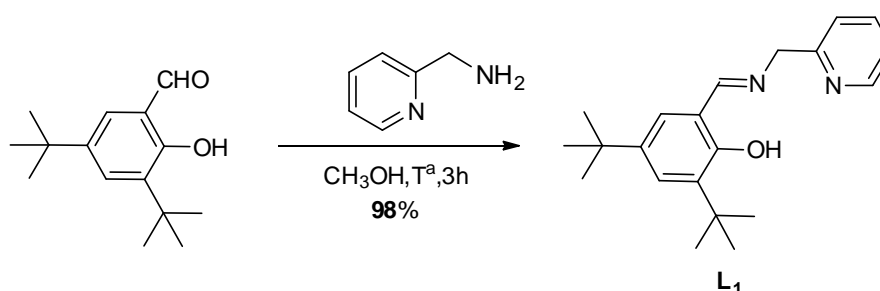


Schéma 2.19. Synthèse du ligand L_1

Le ligand L_1 est caractérisé par les techniques RMN ¹H et ¹³C et par spectroscopie IR. La formation de la liaison C=N est confirmée par l'apparition du singulet à 8.56 ppm au spectre de RMN de ¹H correspondant au proton HC=N et de la bande ν (C=N) à 1636 cm⁻¹ du spectre IR correspondante a la vibration de tension de la liaison C=N.

b. Synthèse du ligand L_2

Le ligand tridentate L_2 est obtenu par réduction du group imine du ligand L_1 selon les conditions décrites dans la bibliographie ^[94]. Le ligand L_1 est traité par le tétrahydruroborate de sodium dans le méthanol comme solvant à 50 °C. La réaction se réalise avec un rendement de 52 % (Schéma 2.20).

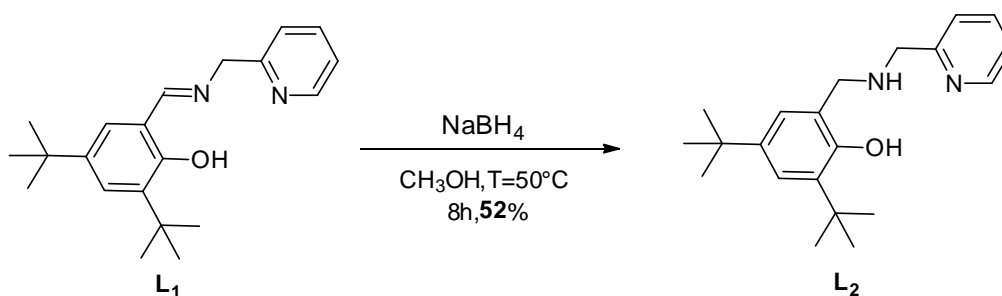


Schéma 2.20. Synthèse du ligand L_2

Le ligand L_2 est caractérisé par les techniques RMN 1H et ^{13}C , et par spectroscopie IR. La réduction de la liaison $C=N$ est confirmée par la disparition du singulet à 8.56 ppm au spectre de RMN de 1H correspondant au proton $HC=N$ et l'apparition d'un singulet qui intègre 2 protons à 3.97 ppm correspondant aux protons phénol- H_2C-N du ligand L_2 .

c. Synthèse du ligand salamo L_3

La synthèse du ligand salamo L_3 est effectuée selon le mode opératoire décrit dans la littérature [95]. Le ligand L_3 est obtenu par réaction entre deux équivalents de 3,5-di-*tert*-butyl salicyaldéhyde et un équivalent de 1,2-bis(aminoxy)éthane en éthanol à reflux. Le rendement de la réaction est du 84 % (Schéma 2.21).

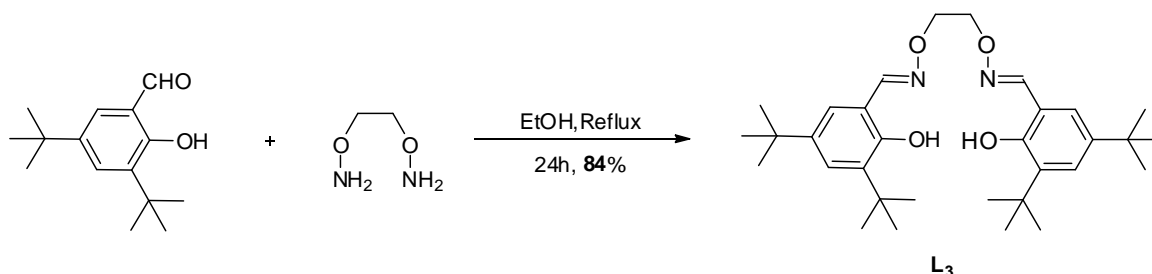


Schéma 2.21. Synthèse du ligand L_3

Le ligand L_3 est caractérisé par les techniques RMN 1H et ^{13}C et par spectroscopie IR. La formation de la liaison $C=N$ est confirmée par l'apparition du singulet à 8.27 ppm au spectre de RMN de 1H correspondant au proton $HC=N$ et de la bande ν ($C=N$) à 1610 cm^{-1} du spectre IR.

Les différents ligands que nous venons de préparer seront appliqués dans la synthèse des complexes correspondants.

2.3.2. Synthèse des complexes de Mn(III) et de Cu(II)

a. Synthèse des complexes mononucléaires $[MnCl(L_1)_2]$ (C_1) et $[MnCl(L_2)_2]$ (C_2)

La méthode standard de préparation des complexes métalliques de Mn(III) avec les ligands salen à partir de Mn(II) a été appliquée à la synthèse des complexes de Mn(III) avec les ligands L_1 et L_2 [96]. Le complexe $[MnCl(L_1)_2]$ (C_1) a été préparé dans notre laboratoire auparavant suivant cette méthode [97].

Le complexe **C**₂ est obtenu par réaction entre le précurseur Mn(OAc)₂·4H₂O et le ligand **L**₂ dans l'éthanol et sous atmosphère inerte durant une heure. Ensuite l'oxydation de Mn(II) à Mn(III) est réalisée à l'air en présence du chlorure de lithium dans un rapport Mn:Ligand:LiCl 3:2:3 (Schéma 2.22). Le complexe **C**₂ est isolé avec un rendement de 54%.

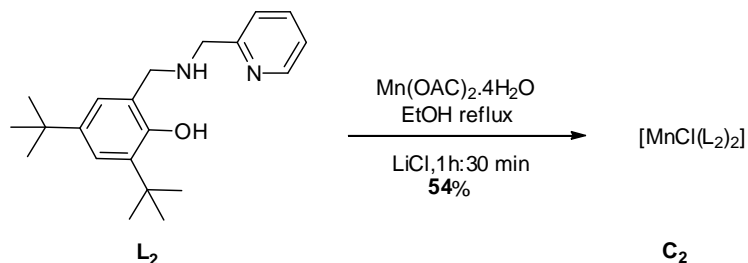


Schéma 2.22 Synthèse du complexe **C**₂

L'analyse du complexe **C**₂ par spectrométrie de masse MALDI-TOF montre un pic qui apparaît à une valeur $m/z = 703.5444$ qui correspond au fragment $[\text{Mn}(\text{L}_2)_2]^+$ (Figure 2.10). Cependant la valeur de la conductivité molaire Λ_M dans l'acétonitrile est $42.6 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, une valeur de l'ordre attribué aux espèces neutres^[98], ce qui indique la coordination du chlorure au centre métallique comme dans le cas du complexe **C**₁. Par conséquent nous proposons la formation d'une espèce à six-coordinats $[\text{Mn}(\text{L}_2\text{-}k^3\text{N},\text{N},\text{O})(\text{L}_2\text{-}k^2\text{N},\text{O})\text{Cl}]$ dans laquelle un ligand **L**₂ est coordonné d'une manière tridentate $k^3\text{N},\text{N},\text{O}$ et l'autre est bidentate $k^2\text{N},\text{O}$ (Figure 2.11). Ils existent plusieurs isomères possibles qui peuvent répondre à cette formule moléculaire mais, malheureusement, il n'a pas été possible d'obtenir un monocristal pour déterminer la structure par diffraction de rayons-X et avec les données que nous disposons il est impossible de confirmer lequel qui c'est formé.

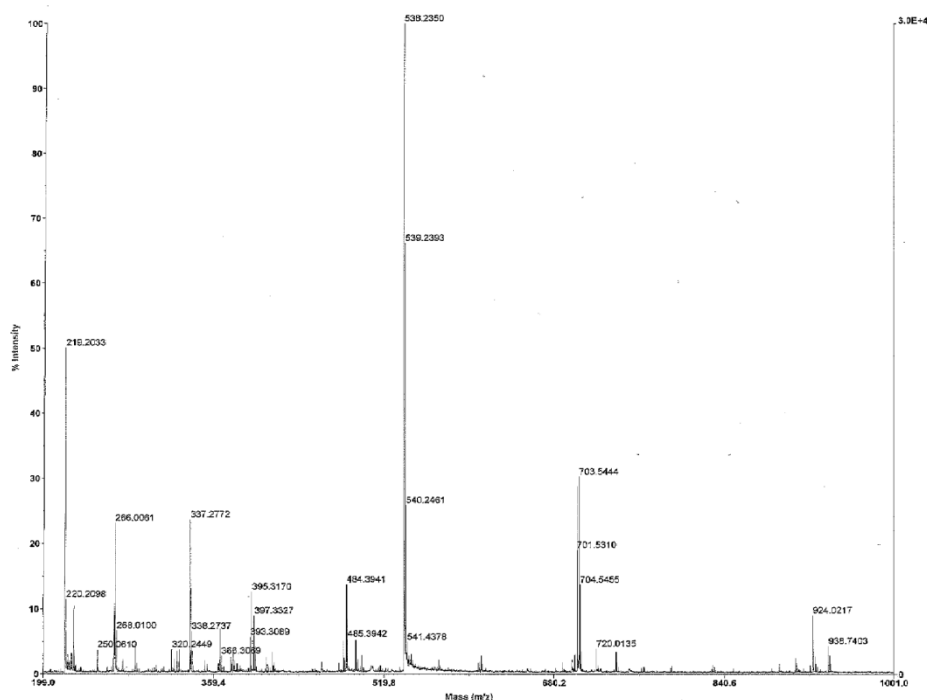


Figure 2.10. Spectre de masse MALDI TOF du complexe **C₂**

La grande valeur de la conductivité molaire du complexe **C₂** ($42.6 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$) comparée au complexe **C₁** ($6.1 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$) peut être attribuée à la dissociation partielle du chlorure dans la solution. Une telle dissociation a été observée dans le cas des dérivés du $[\text{MnCl}(\text{Salen})\text{Cl}]$ ^[99].

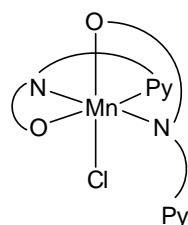


Figure 2.11. Structure moléculaire proposée d'un des possibles isomères du complexe **C₂**

b. Synthèse des complexes polynucléaires $[\text{Mn}(\text{L}_1)_2(\text{OAc})_2]_2.\text{H}_2\text{O}$ (C₃**) et $[\text{Mn}(\text{L}_2)(\text{OAc})_2]_x.\text{H}_2\text{O}$ (**C₄**)**

A différence des complexes mononucléaires **C₁** et **C₂**, les complexes polynucléaires **C₃** et **C₄** sont préparés directement à partir d'un précurseur de Mn(III) selon la méthode décrite en bibliographie ^[100]. Le complexe $[\text{Mn}(\text{L}_1)_2(\text{OAc})_2]_2.\text{H}_2\text{O}$ (**C₃**) (Figure 2.12) a été préparé dans notre laboratoire auparavant suivant cette méthode ^[97].

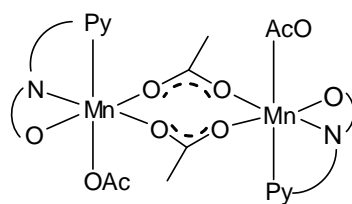


Figure 2.12. Structure moléculaire proposée du complexe **C₃**

Lorsque le ligand **L₂** est mis à réagir avec l'acétate de manganèse(III) tétrahydraté $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans des conditions similaires à celles de la formation du complexe **C₃** (acétonitrile comme solvant, à 60°C , durant deux heures, et avec un rapport Mn:ligand **L₂** de 1:1) (Schéma 2.23), le spectre de masse MALDI-TOF du solide résultant montre des valeurs m/z correspondantes aux espèces dimériques, mais des pics correspondants aux espèces trimériques et tétramériques ont également été observés. Lorsque le rapport de Mn:ligand **L₂** est augmenté à 1:2, un mélange similaire d'espèces polynucléaires est détecté dans le spectre de masse MALDI-TOF. La séparation de ces différentes espèces dimériques, trimériques et tétramériques n'a pas été possible.

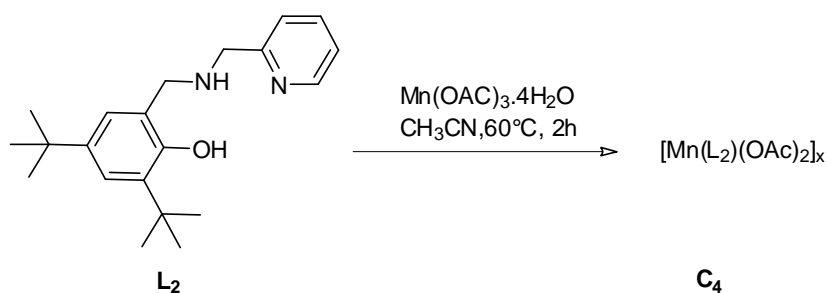


Schéma 2.23. Synthèse du complexe polynucléaire **C₄**

c. Synthèse du complexe $[\text{Cu}(\text{L}_3)]$ (**C₅**)

La synthèse du complexe **C₅** a été décrite dans littérature^[101]. Cette synthèse consiste à faire réagir le précurseur $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec le ligand salamo **L₃** dans l'éthanol à température ambiante (Schéma 2.24). Le complexe **C₅** s'obtient avec un rendement de l'ordre de 56 %.

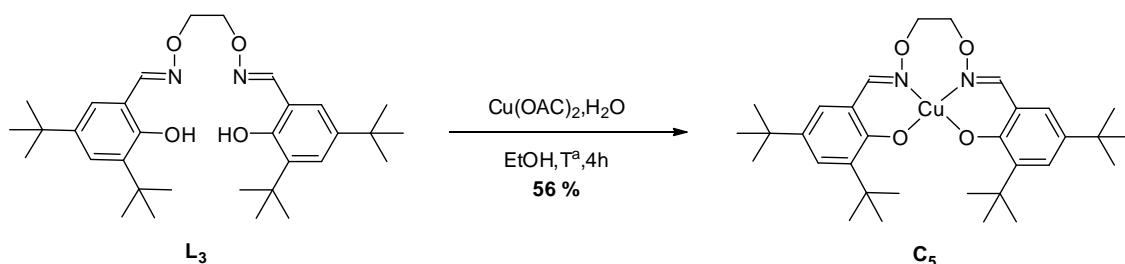


Schéma 2.24. Synthèse du complexe **C₅**

Le spectre IR du complexe C_5 (Figure 2.13) montre un déplacement de la bande $\nu(C=N)$ à une valeur de 1591 cm^{-1} en comparaison avec le ligand libre (1610 cm^{-1}) ce qui confirme la coordination du ligand au centre métallique et la formation du complexe.

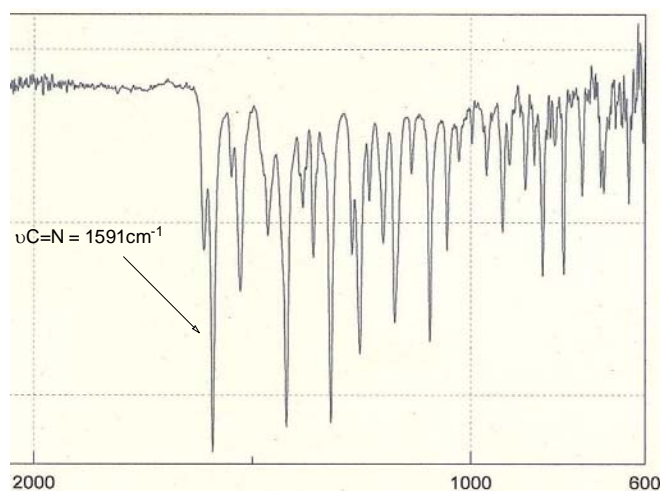


Figure 2.13. Spectre IR du complexe C_5

Après la synthèse et la caractérisation des différents complexes de Mn(III) et Cu(II), ils sont utilisés comme catalyseurs dans la réaction d'époxydation des oléfines.

2.3.3 Etude de la réaction d'époxydation des oléfines catalysée par les complexes de Mn(III) et de Cu(II)

Le complexe C_2 à base de manganèse et le complexe C_5 à base de cuivre sont utilisés comme catalyseurs pour l'époxydation des alcènes dans les conditions de catalyse homogène.

Les agents oxydants (source d'oxygène) choisis pour cette réaction sont l'hypochlorite de sodium (NaClO), le periodate de sodium (NaIO_4), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'iodosylbenzène (PhIO). Les alcènes prototypes sont styrene (ST), (*Z*) et (*E*) stilbène (STB), cyclohexène (Cy) et le 1,2-dihydronaphtalene (DHN).

Les conversions et sélectivités ont été déterminées par RMN de ^1H dans le cas des stilbènes et le 1,2-dihydronaphtalene; et par GPC dans le cas du styrene et du cyclohexène.

a. Epoxydation des alcènes par le complexe à base de Mn(III) C_2

Le complexe C_2 a été utilisé comme catalyseur dans l'époxydation de styrene (ST), (*Z*) et (*E*)- stilbène (STB), cyclohexène (Cy) et le 1,2-dihydronaphtalene (DHN).

Les premières expériences utilisant le complexe C_2 comme catalyseur pour l'époxydation de styrène avec l'hypochlorite de sodium ^[102], le periodate de sodium ^[103] et le peroxyde d'hydrogène ^[104] comme oxydants n'ont pas conduit à la formation de l'époxyde, de sorte que l'iodosylbenzène (PhIO) a été sélectionné comme oxydant. Les différents essais catalytiques ont été réalisés dans l'acetonitrile comme solvant, où l'oxydant est plus soluble que dans les autres solvants organiques ^[44]. Ce solvant a également été signalé pour fournir les meilleures conversions et sélectivités dans l'époxydation des oléfines avec d'autres systèmes catalytiques à base de Mn ^[105].

En utilisant le styrène comme substrat, aucune transformation en l'époxyde correspondant n'est observée. Un résultat similaire a été rapporté pour d'autres catalyseurs de manganèse avec des ligands de type salen ou porphyrine, cela a été attribuée à une polymérisation partielle du styrene ^[44] ou à la formation d'autres sous-produits comme le benzaldéhyde. ^[105, 106]. Par conséquent, notre étude s'est concentrée sur d'autres substrats tels que les stilbènes (STB), cyclohexène (Cy) et 1,2-dihydronaphtalène (DHN) (Schéma 2.25). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.1 qui contient également des essais catalytiques qui ont été réalisés auparavant dans notre laboratoire avec les complexes mononucléaire et dinucléaire contenant le ligand L_1 (C_1 et C_3) ^[97].

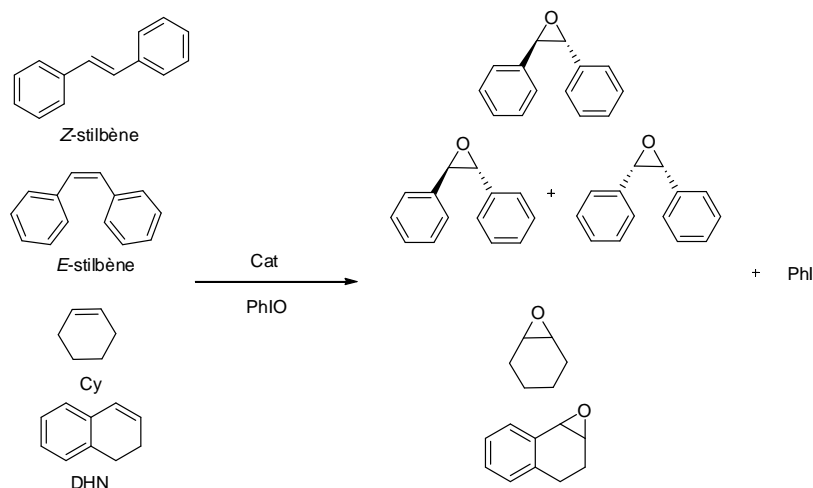


Schéma 2.25. Réactions d'époxydation des oléfines

Les sélectivités de l'époxyde obtenu avec le complexe C_2 pour les substrats (*E*)- et (*Z*)-stilbène étaient élevées (100% et 90% respectivement; essais 2 et 6, tableau 2.1), avec obtention du 1,2-diphényléthanone comme sous produit ^[107], bien que les conversions de l'époxyde, mesurés par RMN 1H , étaient modérées (31% et 34% respectivement; essais 2 et 6, tableau 2.1).

Quand la réaction a été effectuée en présence d'air, l'activité a augmenté (45% contre 31%; essai 3 vs 2, tableau 2.1), mais la sélectivité en époxyde diminue à 70% et le benzaldéhyde et le 1,2-diphényléthanone ont été détectés.

La réaction de (*E*)-STB est complètement stéréosélective puisqu'on obtient uniquement l'isomère-(*E*). La rétention de la configuration a également été rapportée pour les complexes du Mn-salen dans le cas de ce substrat [44]. Pour l'époxydation du (*Z*)-STB on obtient un mélange des isomères *Z/E* de l'époxyde avec une relation de environ 47/53 (essai 6, tableau 2.1). Cela suggère un mécanisme radicalaire dans lequel la rotation de la liaison CC dans l'intermédiaire prévu Mn-O-C-C entre en compétition avec la fermeture de cycle pour former l'époxyde finale, ce qui conduit à des mélanges *Z/E* de l'époxyde. En fait, l'addition de 0,5 équivalents d'un capteur de radicaux (2,6-di-*tert*-butylphénol) a produit une diminution de la conversion (essai 8 vs essai 6, tableau 2.1), similaire à celle observé pour les systèmes Mn-salen [44].

L'effet stérique du substrat influence la conversion, car elle est légèrement plus faible pour l'isomère (*E*)-STB que pour l'isomère *Z* (essai 6 vs essai 2, tableau 2.1). Une telle influence est indiquée dans la littérature pour des systèmes catalytiques avec des ligands type porphyrine [58]. Le même effet est observé pour les complexes **C**₁ et **C**₃ (d'une manière plus significative dans le cas du complexe **C**₁) (essais 1 et 4 vs aux essais 5 et 7 du tableau 2.1, respectivement).

Tableau 2.1. Résultats de l'époxydation des oléfines catalysée par les complexes de Mn(III) **C**₁, **C**₂ et **C**₃^a

Essai	Substrat	Catalyseur	%Conv ^b	%Selec ^c
1 ^[97]	<i>E</i> -STB	C ₁	15	100 (0/100) ^d
2	<i>E</i> -STB	C ₂	31	100 (0/100) ^d
3 ^e	<i>E</i> -STB	C ₂	45	70 (0/100) ^d
4 ^[97]	<i>E</i> -STB	C ₃	23	100(0/100) ^d
5 ^[97]	<i>Z</i> -STB	C ₁	39	89 (53/47) ^d
6	<i>Z</i> -STB	C ₂	34	90 (47/53) ^d
7 ^[97]	<i>Z</i> -STB	C ₃	26	100 (42/58) ^d
8 ^f	<i>Z</i> -STB	C ₂	18	93 (46/54) ^d
9 ^{[97]e}	Cy	C ₁	48	73
10	Cy	C ₂	52	71
11 ^[97]	Cy	C ₃	61	78

12 ^{[97]e}	DHN	C₁	53	73
13	DHN	C₂	74	86
14 ^g	DHN	C₂	72	86
15 ^[97]	DHN	C₃	82	85

^a Conditions de la réaction: Catalyseur (0.037 mol), rapport molaire substrat/catalyseur = 50/1, rapport molaire oxydant(PhIO)/substrat = 2/1, Solvant (CH₃CN) V = 8 mL, t = 24h; ^b Conversion déterminée par GPC pour Cy et par RMN de ¹H pour DHN et Z/E-STB; ^c Sélectivité en époxyde déterminée par GPC pour Cy et par RMN de ¹H pour DHN et Z/E-STB; ^d Z/E; ^e réaction déroulée à l'air; ^f 0.5 équivalent de 2,6-di-*tert*-butylphénol; ^g t = 48h.

Le complexe mononucléaire **C₂** avec le ligand **L₂** a montré une activité supérieure à celles obtenues avec les complexes mononucléaire et dinucléaire **C₁** et **C₃** contenant le ligand **L₁** dans l'époxydation du (*E*)-STB (31% de conversion contre 15% et 23%; essai 2 vs essais 1 et 4 du tableau 2.1). Avec l'isomère (*Z*)-STB l'activité du complexe **C₂** est similaire à celle du complexe **C₁**, et un peu plus élevée que celle du complexe dinucléaire **C₃** (essais 6, 5 et 7 respectivement, tableau 2.1).

Le complexe **C₂** a été testé également comme catalyseur dans l'époxydation du cyclohexène (Cy) et du 1,2 dihydronaphtalène (DHN). Les résultats obtenus sont comparés avec ceux obtenus auparavant dans notre laboratoire avec les complexes **C₁** et **C₃** (tableau 2.1).

Dans le cas de ces deux substrats des conversions plus élevées ont été obtenues. En fait, des valeurs de conversions de 52 et 74% ont été obtenues dans l'époxydation du cyclohexène (Cy) et 1,2-dihydronaphtalène (DHN) respectivement (essais 10 et 13, tableau 2.1). Les valeurs de sélectivités de l'époxyde obtenus sont plus bas que ces obtenus avec les isomères du STB. Le 4-cyclohexénone a été identifié par analyse GPC-masse comme le principal produit secondaire formé dans l'époxydation du cyclohexène (Cy), tandis que dans le cas 1,2-dihydronaphtalène (DHN) le principal sous-produit détecté est le naphthalène. Des traces du dialdéhyde 2-(3-oxo-propyl)-benzaldéhyde, produit résultant du clivage de la liaison C=C, ont été également détectés par RMN ¹H. Lorsque les complexes **C₁** et **C₃** contenant le ligand **L₁** ont été utilisés ce dialdéhyde a été obtenu comme un produit secondaire principal (13%) (essais 12 et 15, tableau 2.1). Ces deux sous-produits ont été détectés également dans l'oxydation catalytique de 1,2-dihydronaphtalène (DHN) avec du peroxyde d'hydrogène à l'aide des polyoxotungstates comme catalyseurs ^[108]. La prolongation de la durée de la réaction ne conduit pas à une augmentation de la conversion ou de la sélectivité en utilisant le complexe **C₂** (essai 13 vs essai 14, tableau 2.1).

Par comparaison avec les résultats obtenus avec les complexes C_1 et C_3 contenant le ligand L_1 , on peut conclure, d'une part, que le complexe C_2 , qui contient le ligand L_2 , est plus actif que le complexe mononucléaire correspondant C_1 (essais 10 et 13 vs 9 et 12 respectivement). D'autre part le complexe dinucléaire C_3 permet d'obtenir les meilleurs résultats dans l'époxydation du cyclohexène (Cy) et du 1,2 dihydronaphthalène (DHN) (essais 11 et 15, tableau 2.1).

Au but d'obtenir information des espèces intermédiaires de la réaction, la réactivité d'un complexe model comme le C_1 avec PhIO a été analysée par la spectroscopie UV-visible. Le complexe C_1 présente une absorption à λ 322 nm (ϵ 7500) due à la transition électronique du ligand $\pi \rightarrow \pi$. Lorsque PhIO a été ajouté à une solution 4.10^{-4} M de C_1 dans l'acétonitrile avec un rapport molaire PhIO/Mn = 2/1, un faible éclairage de la couleur brune de la solution a été observé. La solution obtenue a été analysée après 3 et 24 heures. Après 3 h, le spectre présente une diminution de l'absorption à 322 nm, probablement due à la formation d'une espèce avec une absorption à $\lambda < 300$ nm. Ce spectre demeure inchangé après 24h. Des changements similaires ont été observés en utilisant un rapport molaire PhIO/Mn = 10/1 (Figure 2.14). Cela pourrait être une indication de la formation d'une espèce active même si aucune proposition définitive ne peut être faite.

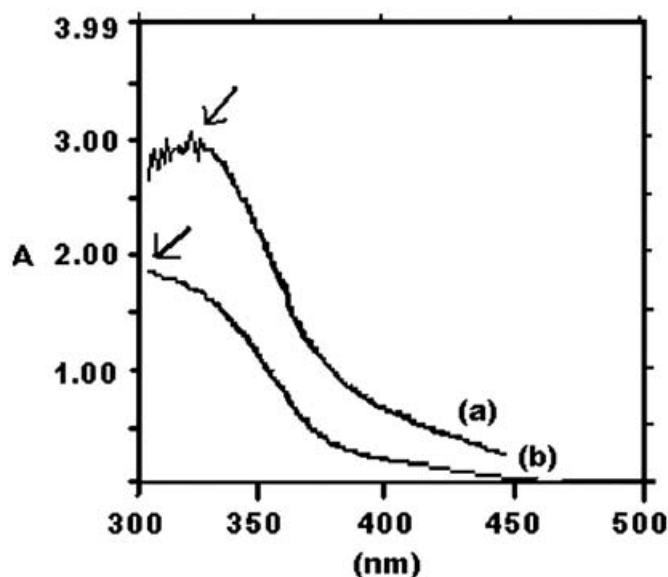


Figure 2.14. Spectre UV-visible (λ , nm) d'une solution 4.10^{-4} M du complexe C_1 dans l'acétonitrile après l'addition de PhIO (PhIO/Mn = 1/10) après (a) 0 heures et (b) 24 heures.

b. Epoxydation du *E*-stilbène par le complexe à base de Cu(II) C₅

Le complexe [Cu(salamo)] C₅ a été testé comme catalyseur dans l'époxydation du *trans*-stilbène en utilisant H₂O₂ comme oxydant selon les conditions décrites dans la littérature [109]. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.2.

Les résultats obtenus montrent que le complexe C₅ est inactif comme catalyseur dans la réaction d'époxydation du *E*-stilbène par H₂O₂ comme oxydant. Faute de temps on n'a pas pu terminer cette étude avec autres agents oxydants.

Tableau 2.2. Résultats de l'époxydation du *E*-stilbène catalysée par C₅^a

Essai	Solvant	T(°C)	t(h)	%Conv ^b
1	EtOH	40	3	4.2
2	EtOH	40	24	3.2
3	EtOH	40	48	3.6
4	EtOH	60	3	0
5	EtOH	60	24	2.5
6	EtOH	60	48	1.4
7	MeCN	60	3	0
8	MeCN	60	24	0
9	MeCN	60	48	2.9

^a Conditions de la réaction: Catalyseur (0.0068 mmol), rapport molaire substrat/catalyseur = 735/1, rapport molaire oxydant(H₂O₂)/substrat = 1.5/1, Solvant (V= 5 ml); ^b Conversion déterminée par RMN ¹H.

2.4. Conclusion

Un nouveau système catalytique à base de complexes Mn(III)-ligand tridentate L_2 a été préparé et utilisé dans l'époxydation des alcènes. Le ligand tridentate L_2 forme un complexe a six coordinats $[Mn(L_2-\kappa^3N,N,O)(L_2-\kappa^2N,O)Cl]$ dans lequel le chlorure est coordonné. En absence de cet anion coordonnant, la formation des espèces polynucléaires dimériques, trimériques et tetramériques avec pontage de l'acétate sont proposées.

La labilité du chlorure ou de l'un des bras coordonnés dans les ligands bidentates ou tridentates est nécessaire pour la génération d'un site de coordination et par conséquent la formation des espèces actives ce qui peut expliquer l'activité catalytique de ces systèmes. Les changements observés dans le spectre UV-visible de la solution du complexe C_1 (similaire au complexe C_2 , avec le ligand L_1) en présence de PhIO indiquent que la réaction se produit, même si aucune proposition définitive des espèces catalytiques actives ne peut être faite.

Les meilleures conversions avec ces systèmes catalytiques ont été obtenues pour l'époxydation du cyclohexène et 1,2-dihydronaphthalène utilisant PhIO comme oxydant (~ 74% de conversion et ~ 86% de sélectivité en époxyde durant 24 heures).

La formation des produits d'oxydation allyliques tels que le 4-cyclohexenone ou le 1,2-diphényléthane et la faible stéréosélectivité dans l'époxydation de (*Z*)-stilbène suggèrent que la réaction se déroule à travers d'un mécanisme radicalaire similaire à ce qui a été proposé pour les systèmes catalytiques Mn-salen^[110, 111].

Le système contenant la fonction amine $[MnCl(L_2)_2]$ (C_2) présente des conversions légèrement supérieures à celle du complexe $[MnCl(L_1)_2]$ (C_1), contenant le ligand L_1 avec la fonction imine.

Le catalyseur dimérique $[Mn(L_1)(OAc)_2]_2$ (C_3) fournit les meilleurs résultats, bien que l'augmentation de la conversion en utilisant ce catalyseur n'était que de 10%. Dans ce cas, il y a une double concentration de Mn dans la solution par rapport aux complexes monomériques $[MnCl(L_1)_2]$ (C_1) et $[MnCl(L_2)_2]$ (C_2), ce qui serait la raison de l'augmentation de l'activité si l'espèce active est une espèce monomérique.

L'époxydation de styrène et des isomères (*Z*) et (*E*)-stilbène utilisant le catalyseur C_2 se réalise avec des conversions et sélectivités faibles mais la sélectivité de l'époxyde dans le cas des isomères du stilbène est très haute (90-100%)

Le complexe à base de $[\text{Cu}(\text{L}_3)]$ (C_5) est inactif comme catalyseur dans la réaction de l'époxydation du *E*-stilbène par H_2O_2 comme oxydant dans les conditions étudiées.

2.5. Partie expérimentale

2.5.1 Procédure générale du travail

Le styrène et le cyclohexène ont été distillés sur CaH_2 et stockés sous l'azote. Le dihydronaphtalène et Z/E-stilbène sont des produits commerciaux qui ont été utilisés sans aucun prétraitement (Aldrich). PhIO a été préparé selon la procédure décrite dans la bibliographie ^[112]. Les solvants ont été purifiés soit par distillation ou par un système de purification MBraun-SPS-800 et stockés sous l'azote.

Les analyses de RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil Varian Mercury VX 400 et un appareil Varian 400-MR dans CDCl_3 comme solvant. Les déplacements chimiques (δ) sont référenciés au standards internes CDCl_3 (7.26 ppm ^1H , 77.23 ppm ^{13}C) ou Me_4Si (0,00 ppm ^1H).

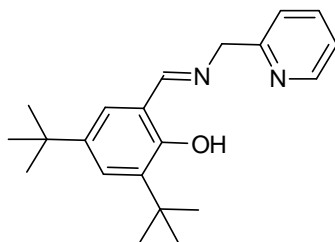
Les spectres IR ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) ont été enregistrés sur un spectromètre Midac grams/386 directement en état solide sur une cellule ATR ou sur pastille de KBr.

Les mesures de MALDI-TOF des complexes C_2 et C_4 ont été exécutés sur un spectromètre Voyager-DE-STR (Applied Biosystems) équipé d'un laser d'azote 337 nm. Tous les spectres ont été acquis dans le mode de réflecteur d'ions positifs. La matrice utilisée est l'alpha-cyano-4-hydroxy cinnamique. La matrice a été dissoute dans le méthanol (10 mg.mL^{-1}) et le complexe a été dissous dans CH_2Cl_2 (50mgL^{-1}). La matrice et les échantillons ont été préalablement mélangés dans un rapport de matrice : échantillon de 2 : 1 et le mélange obtenu a été ensuite déposée (1 ml) sur un support en acier inoxydable, et laissé sécher avant son introduction dans le spectromètre de masse. Trois mesures indépendantes ont été réalisées pour chaque échantillon et 100 tirs laser ont été accumulés pour chaque spectre.

Les spectres UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Shimadzu UV 1203.

2.5.2 Synthèse des différents composés

a. Synthèse du ligand L₁



Dans un ballon on dissout (1.13 g, 4.82 mmol) de 2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde dans 10 ml de méthanol et on ajoute (0.50 ml, 4.82 mmol) de 2-(aminométhyl)pyridine, le mélange est maintenu sous agitation pendant 2 heures. L'évaporation du solvant sous vide permet d'isoler le ligand sous forme de poudre jaune.

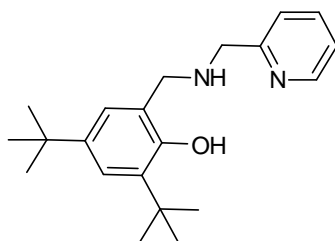
Rdt = 98 %.

RMN ¹H (CDCl₃) δ en ppm: 13.6 (s, 1H), 8.52-8.56 (m, 2H), 7.67 (td, 1 H, *J* = 8, 2 Hz), 7.34 - 7.38 (m, 2H), 7.19 (m, 1H), 7.11 (d, 1H, *J* = 2.4), 4.93 (s, 2H), 1.44 (s, 9H), 1.31 (s, 9H).

RMN ¹³C (CDCl₃) δ en ppm: 168.2, 158.4, 158.2, 149.5, 140.4, 137.1, 136.8, 127.4, 126.4, 122.4, 122.2, 118.0, 77.5, 77.2, 76.9, 65.3, 35.2, 34.3, 31.6, 29.60.

IR ν (KBr, cm⁻¹): 1636 (C=N).

b. Synthèse du ligand L₂



Le 2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde (0.6 g, 2.6 mmol) et le 2-(aminométhyl)pyridine (0.26 ml, 2.6 mmol) sont dissous dans 12 ml de méthanol. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation durant 4h à température de 50 °C. On laisse refroidir et on ajoute (0.14 g, 3.6 mmol) de NaBH₄ à la solution en petites portions. Le mélange est maintenu à température ambiante et sous agitation pendant 4h. Le solvant est ensuite éliminé sous vide. Le résidu résultant est dissous dans CH₂Cl₂, lavé avec une solution aqueuse de

NH_4Cl , séché sur MgSO_4 et concentré sous vide. Le produit solide obtenu est de couleur jaune.

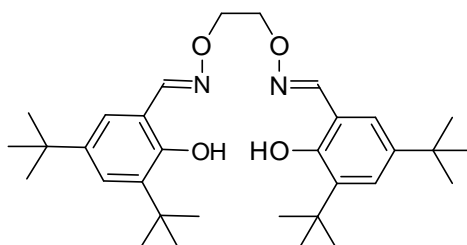
Rdt = 52%.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ en ppm: 8.61 (d, 1H, $J = 4.8$ Hz), 7.70 (td, 1H, $J = 7.6, 1.6$ Hz), 7.29-7.22 (m, 3H), 6.88 (d, 1H, $J = 2.8$ Hz), 4.02 (s, 2H), 3.97 (s, 2H), 1.47 (s, 9H), 1.32 (s, 9H).

RMN ^{13}C (100.6 MHz, CDCl_3) δ en ppm: 158.2, 154.8, 149.7, 140.6, 136.8, 136.0, 123.6, 123.2, 122.9, 122.0, 53.6, 53.0, 35.1, 34.3, 31.9, 29.8

IR ν (KBr, cm^{-1}): 1595.

c. Synthèse du ligand L_3



Dans un ballon équipé d'un réfrigérant et sous atmosphère d'azote inerte (Figure 2.15) on dissout (1.2g, 5.12 mmol) 2-hydroxy-3,5-di-tertbutylbenzaldehyde dans 12,5 ml d'éthanol, la solution est chauffée à 60°C puis on y additionne une solution de (0.25 g, 0.52 eq 2.71 mmol) de 1,2-bis(aminooxy)éthane dans 4 ml d'éthanol. L'addition terminée, le mélange est maintenu à reflux pendant 24 heures et prend l'allure d'une solution trouble jaune. Après refroidissement et évaporation du solvant sous vide, on isole un solide blanc. Le produit est lavé à l'éthanol froid pour éliminer les traces des produits de départ. Le ligand L_3 est obtenu comme un solide blanc cristallin.

Rdt = 84%.

NMR ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ en ppm: 10.28 (s, 2H), 8.27 (s, 2H), 7.35 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz), 6.99 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz), 4.49 (s, 4H), 1.44 (s, 18H), 1.33 (s, 18H).

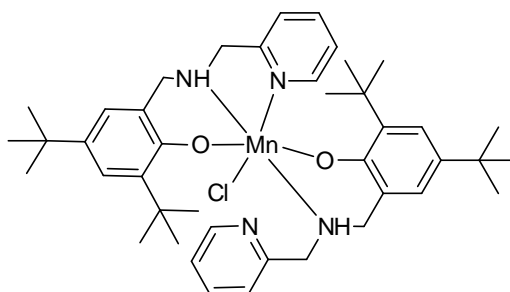
NMR ^{13}C (100.6 MHz, CDCl_3) δ en ppm: 154.3, 153.4, 141.2, 136.4, 126.2, 125.7, 115.6, 73.0, 35.1, 34.1, 31.5, 29.5.

IR ν (KBr, cm^{-1}): 1610 (C=N).



Figure 2.15. Montage à reflux sous atmosphère inerte (ballon d'azote).

d. Synthèse du complexe C_2



A une solution du ligand L_2 (0.130 g, 0.40 mmol) dans 20 ml d'éthanol, on ajoute (0.147 g, 0.6 mmol) de $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, sous atmosphère sèche et sous agitation. Le mélange est porté à reflux pendant 2 h sous atmosphère inerte. Ensuite, on y additionne (0.025 g, 0.6 mmol) de LiCl et le mélange est chauffé à reflux pendant 30 min. Le solvant est évaporé sous vide. Le précipité qui en résulte est lavé à l'eau. Après séchage sous vide le produit désiré est obtenu comme un solide violet foncé.

Rdt = 54%.

MALDI-TOF: pour $(C_{42}H_{58}MnN_4O_2)^+ [MCl-2H]^+$

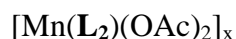
Calc. m/z = 703,3784

Tr. m/z = 703,5444

IR ν (KBr, cm^{-1}): 3405, 3099, 2951, 1604, 1572, 1468, 1439, 1411, 1253, 1238, 956, 830, 755, 741.

Λ_M (acétonitrile, 4.10^{-4} M) = $42.6 \text{ S.cm}^2.\text{M}^{-1}$

e. Synthèse de C_4

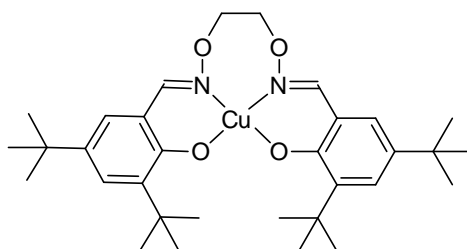


Dans un ballon, le ligand L_2 (0,130 g, 0.4 mmol) et le précurseur de manganèse $\text{Mn}(\text{OAc})_3.4\text{H}_2\text{O}$ (0.107 g, 0.4 mmol) sont dissous dans 15 ml d'acétonitrile. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à 60°C pendant 2 h. Ensuite, l'acétonitrile est évaporé sous vide et le solide C_4 est précipité par addition d'un mélange d'acétonitrile-hexane.

MALDI-TOF: pour l'espèce dimérique $(\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{Mn}_2\text{N}_4\text{O}_{10})^+$ $[\text{M}-2\text{tBu}]^+$ Calc. m/z=884,2601
Tr. m/z = 884,7000

pour l'espèce trimérique $(\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{Mn}_3\text{N}_4\text{O}_{10})^+$ $[\text{M}]^+$ Calc. m/z=1088,2714
Tr. m/z = 1088,3200

f. Synthèse du complexe C_5



A une solution du ligand salamo L_3 (301.7 mg, 0.50 mmol) dans 6 ml d'éthanol on ajoute lentement une solution de $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (71.5 mg, 0.50 mmol), dans 7 ml d'éthanol (il est nécessaire de chauffer pour dissoudre complètement le complexe). Immédiatement on obtient une solution verte foncée qu'on laisse à réagir pendant 4 heures à température ambiante. A la fin de réaction, le mélange obtenu est filtré sur une plaque poreuse n°4 et lavé avec de l'éthanol froid. Le produit est séché sous vide et on obtient le complexe C_5 comme un solide vert foncé.

Rdt = 56%.

IR ν (C = N): 1591cm^{-1} .

2.5.3 Catalyse

a. Epoxydation catalysée par le complexe à base de Mn(III) C_2

Dans un ballon sous atmosphère inerte on introduit 1.6 mmol de l'oléfine, 0.032 mmol du catalyseur, 3.2 mmol de PhIO, et 0.3 ml de l'undécane comme étalon interne (dans le cas de styrène et de cyclohexène) et on ajoute 8 ml d'acétonitrile. Un échantillon est prélevé à 0h et analysé par GPC et le mélange est agité à 25 °C. Après le temps de réaction indiqué (Tableau 2.1), le mélange est filtré à travers celite et analysé par GPC (pour le styrène et de cyclohexène) ou par spectroscopie RMN 1H , après évaporation du solvant (pour 1,2-dihydronaphtalène, (*Z*)- et (*E*)-stilbène). L'identification des produits est réalisée par la comparaison des données du GPC avec les échantillons commerciaux, par GPC-MS ou par comparaison des données de la littérature du RMN 1H .

b. Epoxydation du *E/S*-stilbène catalysée par le complexe à base de Cu(II) C_5

Dans un ballon mené d'un réfrigérateur on introduit (0.9 g, 5 mmol) du *E*-stilbène, (4 mg, 0.0068 mmol) du catalyseur C_5 , et 5 ml du solvant. Le mélange est ensuite chauffé à la température désirée par un bain d'huile. Après l'addition de H_2O_2 (7.2 mmol, 1.5 équivalent), le mélange réactionnel est agité, et des échantillons d'environ 0.5 ml sont prélevés au temps 0 h, 3 h, 24 h et 48 h. Ces échantillons sont analysés par RMN 1H après évaporation du solvant.

2.6. Bibliographie

- [1] Kato, T., Yamaguchi, Y., Ueyahara, T. and Yokoyama, T. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4715-4718.
- [2] Kupchan, S. M., Jarvis, B. J., Daily, J. R. G., Bright, R. F., Bryan, R. F. and Shizuri, Y. J. *Am. Chem. Soc.* **1976**, *22*, 7092-7093.
- [3] Mori K., Takigawa, T. and Matsui, M. *Tetrahedron.* **1979**, *35*, 833-837.
- [4] Pearsons, C. J., Verwiell, P. E. J., Ritter, F. J., Talman, E., Nooijen, P. J .F. and Nooijen, W. J. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *24*, 2055-2058.
- [5] Lin, A. J., Cosby, L. A., Shansky, C. W. and Sartorellia, A. C. *J. Med. Chem.*, **1972**, *15*, 1247-1252.
- [6] Moore, H.W. *Science.* **1977**, *197*, 527-532.
- [7] Syder, L., Mlokowski, J. and Klock, K. *Tetrahedron*, **1983**, *39*, 781-792.
- [8] Rokach, J., Young, R. N. and Kakushima, M. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 979-982.
- [9] Marumo, S., Iwaki, S., Saito, T., Yamada, M. and Katagiri, K. *J. Am. Chem.Soc.* **1974**, *96*, 7842 7844.
- [10] Mori, K., Takigawa, T. and Matsui, M. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 3953-3956.
- [11] Still, W.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2493-2495.
- [12] Steven, J. and Kramer.,J. H. L. *Acc. Chem.Res.* **1980**, *13*, 297-303.
- [13] Apsimon, J., *The total synthesis of natural products*, John Willey and Sons, **1981**, *4*, 454-507.
- [14] Bartlett, P. A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *44*, 1625-1627.
- [15] Fukushima, M., Kato, T. and Narumiya, S. *Adv. Prostaglandin Thromboxane Leukotriene Res.*, **1989**, *19*, 415-418.
- [16] Golo, A., Brewster and J., Eisenstad, *Eur. J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1979**, 903-904.
- [17] Nakanishi,K., Komura, H., Miura, I. and Kosai, H. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1980**, *3*, 88-83.
- [18] Agarwall, S., Neton, S. and Van Duuren, B.L., *Carcinogenesis. A comprehensive survey*, Jones, P. W., Freudentahl, R. (Eds.), Raven Press, **1978**, vol. 3, 109-114.

- [19] Jerina, D. M. and Daly, J.W. *Science*, **1974**, *185*, 573.
- [20] Botar, A. A., Barabas, A., Oprean, I., Czonka-Hornai, J. and Hodosan, F. *Rev. Roum. Chim.* **1983**, *28*, 741-756.
- [21] Wierenga, W., Evans, B. R. and Woltersom, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2828
- [22] Corey, E. J. and Snider, B. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2549-2550.
- [23] Kubo, I., Lee, Y-W., Balogh-Nair, V., Nakamishi, K. and Chapya, A. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1976**, 949-950.
- [24] Shulte, G., Scheuer, P. J. and Mc Connell, O. J. *Helv. Chim. Acta.* **1980**, *63*, 2159-2167.
- [25] Tanis, S.P. and Head, D.B. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5509-5512.
- [26] Gorzynski, J. and Smith. *Synthesis* **1984** 629-656.
- [27] Beller, M. and Bolm, C. (Eds.) *Transition Metals for Organic Synthesis*; Wiley-VCH, **1998**, 2.
- [28] a) Jorgensen, K. A. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431-458. b) Rao, A. S., Trost, B. M. and Fleming, I. *In Comprehensive Organic Synthesis*, **1991**, *7*, 357. c) Mukaiyama, T. and Yamada, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 17-35.
- [29] BelgoChlor c/o Fedichem, *Livre blanc du chlore*., Houtmeyers, J. (Ed.), **2004**.
- [30] Ballester, M. *Chem. Rev.* **1995**, *55*, 283-300.
- [31] Seyden-Penne, J., Roux-Schmitt, M.C. and Roux, A. *Tetrahedron.* **1970**, *26*, 2649-2656.
- [32] Hagen, S., Anthonsen, T. and Killas, L. *Tetrahedron.* **1979**, *35*, 2583-2589.
- [33] Preston, R. and Creswell, M. W. *Synthetic. Comm.* **1983**, *13*, 945-950.
- [34] Johnson, A.W., Hruby, V. J. and Williams, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 918-922.
- [35] Corey, E. J. and Chaykowsky, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1353-1364.
- [36] Palucki, M. Pospisil, P. J. Zhang, W. and Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9333-9334.
- [37] Berkessel, A., Frauenkron, M., Schwenkreis, T., Steinmetz, A., Baum, J. and Fenske, D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *113*, 321-342.
- [38] Irie, R., Hosoya, N. and Katsuki, T. *Synlett.* **1994**, 255.

- [39] Schwenkreis, T. and Berkessel, A. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4785-4788.
- [40] Jacobsen, E. N., Deng, L., Furukawa, Y. and Martinez, L. E. *Tetrahedron.* **1994**, *50*, 4323-4334.
- [41] Jacobsen, E. N., Zhang, W., Muci, A. R., Ecker, J. R. and Deng, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063-7064.
- [42] Brandes, B. D. and Jacobsen, E. R. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5123-5126.
- [43] Zhang, W., Loebach, J. L., Wilson, S. R. and Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801-2803
- [44] Srinivasan, P., Michaud, P. and Kochi, J. k. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2309-2320.
- [45] a) Benjamin, S. and Lane, K. B. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2457-2474. b) Sanderson, W. R. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1289-1304.
- [46] Swern, D. (Ed.), *Organic Peroxides*. Wiley-Interscience, **1972**, vol 3, 344-346.
- [47] Metelitsa, D. I. *Russ. Chem. Rev.* **1972**, *41*, 807.
- [48] Hiatt, R., In *Oxidation*, Augustine, R. L and Trecker, D. J. (Eds.), Marcel Dekker, **1971**, 2.
- [49] Wu, P. and Tatsumi, T. *Chem. Commun.* **2001**, 897-898.
- [50] Yamaguchi, K., Ebitani, K. and Kaneda, K. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2966.
- [51] Mizuno, N., Nozaki, C., Kiyoto, I. and Misono, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9267-9272.
- [52] Arasasingham, R. D. Xin G.H. and Bruice, T. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 7985-7991.
- [53] Meunier, B. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411-1456.
- [54] Groves, J. T., Nemo, T. E. and Myers, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1032-1033.
- [55] Groves, J. T. and Viski, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8537-8538.
- [56] Groves, J. T. and Myers, R.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5791-5796.
- [57] Collman, J. P., Wang, Z., Straumanis, A. and Quelquejeu, M. R.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 460-461.

- [58] Groves, J. T and Nemo, T.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5786-5791.
- [59] Legemaat. G. and Drenth. W. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1990**, *62*, 119.
- [60] Vanatta, R. B., Franklin, C. C., and Valentine, J. S. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4121-4123.
- [61] Groves, J. T., Kruper, W. J. and Haushalter, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6375-6377.
- [62] Tabushi. I. and Koga. N. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3681-3684.
- [63] Guilmet; E. and Meunier, B. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4449-4450.
- [64] Guilmet, E. and Meunier, B. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2449-2452.
- [65] Meunier, B., Guilmet, E., De Carvalho, M-E. and Poilblanc, R. *J. Am. Chem. Soc* **1984**, *106*, 6668-6676.
- [66] Montanari, F., Penso, M., Quici, S. and Vigano, P. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4888-4893.
- [67] Vander Made, A. W., Smeets, J. W. H., Nolte, R. J. M. and Drenth, W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1204-1206.
- [68] Collman, J. P., Brauman, J. I., Meunier, B., Hayashi, T., Kodadek, T. and Raybuck, S. A. *J. Am. Chem. Soc* **1985**, *107*, 2000-2005.
- [69] Suslick, K. S. and Cook, B. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 200-202.
- [70] Van der Made, A. W. and Nolte, R. M. *J. Mol. Catal.* **1984**, *26*, 333-335.
- [71] Bortolini, O. and Meunier, B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1984**, *2*, 1967-1970.
- [72] De Poorter, B. and Meunier, B. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1895-1896.
- [73] Battioni, P., Renaud, J. P., Bartoli, J. F., Reina-Artiles, M., Fort, M. and Mansuy, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8462-8470.
- [74] Chan, W-K., Liu, P., Yu, W-Y., Wong, M-K. and Che, C-M. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1597-1599.
- [75] Rebelo, S. L. H. Simões, M. M. Q., Graça, M., Neves, P. M. S., Artur, M. S., Silva, J., and Cavaleiro, A. S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2004**, 608-609.

- [76] Collman, J. P, Brauman, J. I, Meunier, B., Hayashi, T., Kodadek, T. and Raybuck, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2000-2005.
- [77] Brinksma, J., De Boer, J. W., Hage, R. and Feringa, B. L. *Modern Oxidation methods, Chap.10: Manganese-based Oxidation with Hydrogen Peroxide*, Wiley-VCH, **2004**, 295-326.
- [78] a) Katsuki, T. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 189. b) Ito, Y. N. and Katsuki, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 603. c) Katsuki, T. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 131-147.
- [79] Irie, R., Noda, K., Ito, Y., Matsumoto, N. and Katsuki, T. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7345-7348.
- [80] Pietikäinen, P. *Tetrahedron.* **1998**, *54*, 4319-4326.
- [81] Hosoya, N., Hatayama, A., Irie, R., Sasaki, H. and Katsuki, T. *Tetrahedron.* **1994**, *50*, 4311-4322.
- [82] Brandes, B. D and Jacobsen, E. R. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4378-4380.
- [83] Pietikäinen, P. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 941-944.
- [84] Linde, C., Arnold, M., Norrby, P. O. and Akermark, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1723-1725.
- [85] Feichtinger, D. and Plattner, D. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1718-1719.
- [86] a) Smegal, J. A., Schardt, B. C. and Hill, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3510-3515.
b) Smegal, J. A. and Hill, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3515-3521.
- [87] Klein, L. J., Allemnan, K. S., Peters, D. G., Karty, J. A. and Reilly, J. P. *J Electroanal. Chem.* **2000**, *24*, 481
- [88] Aubert, P.H., Neudeck, A., Dunsch, L., Audebert, P., Capdevielle, P. and Maumy, M. *J Electroanal. Chem.* **1999**, *470*, 77-88.
- [89] Lacroix, P. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 339-348.
- [90] Costes, J. P., Dahan, F. and Dupuis, A. *Inorg Chem.* **2000**, *39*, 165-168.

- [91] a) Rayati, S., Zakaf, S., Koliaei, M., Wojtczak, A. and Kozakiewicz, A. *Inorg. Chem. Comm.* **13**, **2010**, 203-207. b) Heshmatpor, F., Rayati, S., Afghan Hajiabbas, M., Adolalian, P. and Neumuller, B. *Polyhedron*. **31**, **2012**, 443-450.
- [92] Akine, S., Taniguchi, T. and Nabeshima, T. *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 682-683
- [93] Dong, W. K., Zhu, C. E., Wu, H. L., Ding, Y. J. and Yu, T. Z. *Synth. React. Inorg. Met-Org Nano-Met. Chem.* **2007**, *37*, 61-65.
- [94] Mitchell, J. M. and Finney, N.S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 862-869.
- [95] Akine, S., Taniguchi, T., Dong, W., Masubuchi, S. and Nabeshima, T. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1704-1711.
- [96] Zhang, W. and Jacobsen E. N. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2296-2298.
- [97] Aghmiz, A., Mostfa, N., Iksi, S., Rivas, R., González, M.D., Díaz, Y., El Guemmout, F., El Laghdach, A., Echarri, R. and Masdeu-Bultó. A. M. *J. Coord. Chem.* **2013**, *66*, 2567-2577.
- [98] Geary, W. J. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 81-122.
- [99] Biswas, S., Kar, T., Sarkar, S. and Dey, K. *J. Coord. Chem.* **2012**, *65*, 980-993.
- [100] Cheng, M. C., Chan, M. C. W., Peng, S. M., Cheung, K. K. and Che, C. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3479-3482.
- [101] Dong, W. K., Feng, J. H., Xu, L., Zhong, J. K. and Sun, Y. X. *Indian. J. Chem.* **2008**, *47A*, 1343-1347.
- [102] Wang, D, Wang, M, Wang, X, Chen, Y, Gao, A, and Sun, L. *J. Catal.* **2006**, *237*, 248-254.
- [103] Huang, J., Fu, X and Miao, Q. *Cat. Sci. Tech.* **2011**, *1*, 1472-1482.
- [104] Salavati-Niasarai, M., Salemi, P. and Davar, F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *238*, 215-222.
- [105] Bagherzadeh, M. and Zare, M. *J. Coord. Chem.* **2012**, *65*, 4054-4066.

- [106] Zakeri, M., Moghadam, M., Baltork, I. M., Tangestaninejad, S., Mirkhani, V. and Khosropour, A. *J. Coord. Chem.* **2012**, *65*, 1144-1157.
- [107] a) Gaillard, S., Bosson, J., Ramón, R. S., Nun, P., Slawin, A. M. Z. and Nolan, S. P. *J. Eur. Chem.* **2010**, *16*, 13729-13740. b) Landers, B., Berini, C., Wang, C. and Navarro, O. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 1390-1397.
- [108] Estrada, A. C., Simões, M. M. Q., Santos, I. C. M. S., Neves, M. G. P. M. S., Silva, A. M. S., Cavaleiro, J. A. S. and Cavaleiro, A. M. V. *Catal. Lett.* **2009**, *128*, 281-289.
- [109] Saha, D., Maity, T., Dey, T. and Koner, S. *Polyhedron.* **2012**, *35*, 55-61.
- [110] Cavallo, L. and Jacobsen, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 585-592.
- [111] Murphy, E. F., Mallat, T. and Baiker, A. *Catal. Today.* **2000**, *57*, 115-126.
- [112] Dauban, P., Sanière, L., Tarrade, A. and Dodd, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7707-7708.

CHAPITRE 3.
REACTIONS DE COPOLYMERISATION ET DE
COUPLAGE DE CO₂/EPOXYDES CATALYSEES PAR
LES COMPLEXES DE Cr(III) ET Co(III)

3.1. Introduction

La grande majorité des transformations catalytiques homogènes utilisent comme catalyseurs des complexes de métaux de transition. Le potentiel de ces types de composés dans la catalyse réside dans le fait que ces espèces possèdent des couches électroniques partiellement remplies ce qui se traduit par un certain nombre de propriétés intéressantes. Parmi ces propriétés il faut souligner la variabilité de l'état d'oxydation, du numéro de coordination ainsi que la polyvalence dans la coordination des ligands. Ces propriétés dépendent non seulement de la nature de l'atome métallique mais aussi de la nature et des propriétés des ligands ^[1].

L'utilisation des ressources renouvelables est une condition préalable pour une société durable. L'une de ces ressources renouvelables les plus importantes est le dioxyde de carbone (CO_2), qui a l'avantage d'être abondant, peu coûteux, est non-toxique (schéma 3.1). Le CO_2 peut être utilisé également comme réactif chimique qui peut substituer des produits hautement toxiques ^[2]. Dans ce contexte, divers procédés industriels utilisent le CO_2 comme matière première.

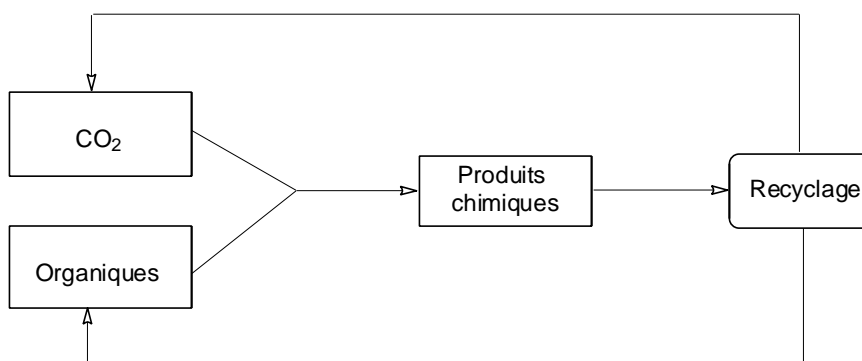


Schéma 3.1. CO_2 comme une ressource durable

Cependant, comme dans le CO_2 le carbone a l'état d'oxydation le plus élevé possible, le principal obstacle à la mise en place des procédés industriels basés sur le CO_2 comme matière première est son faible niveau d'énergie. En d'autres termes, il est nécessaire un grand apport d'énergie pour transformer le CO_2 et par conséquent, la nécessité de l'utilisation d'un catalyseur pour ces réactions de transformation de CO_2 .

En raison du carbone carbonyle déficient en électrons, le CO_2 a une forte affinité aux nucléophiles et aux groupes donneurs d'électrons. En d'autres termes, le CO_2 est un «acide carbonique anhydre», qui réagit rapidement avec les composés de base tels que les réactifs de

Grignard qui réagissent avec le CO₂ à basse température. De même le CO₂ réagit avec l'eau, les alcoolates et les amines pour donner des composés avec des groupements carboxyles. En outre, les réactions des complexes de métaux à faible valence (principalement le nickel (0) et le palladium (0)) avec des composés insaturés et CO₂ conduisent à la formation des cycles à cinq chaînons appelés métallo-lactones. Puisque l'état d'oxydation du métal augmente par deux, ce type de réaction est appelée «cyclo-addition oxydative».

En général, les réactions impliquant CO₂ peuvent être divisées en deux types principaux (schéma 3.2):

- Formation de groupements carboxyles par attaque nucléophile (Schéma 3.2 a).
- Génération de cycles à cinq chaînons par cyclo-addition oxydative (Schéma 3.2 b).

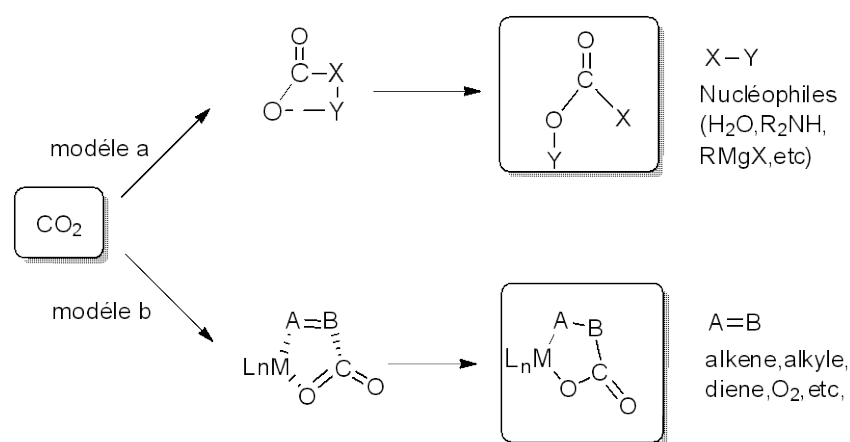


Schéma 3.2. Transformations typique de CO₂

Parmi les applications les plus intéressantes du CO₂ est la réaction avec les époxydes pour la synthèse de polycarbonates qui sont des copolymères qui possèdent des propriétés intéressantes et qui s'obtiennent généralement par réaction des diols avec le phosgène (Schéma 3.3) ^[3, 4].

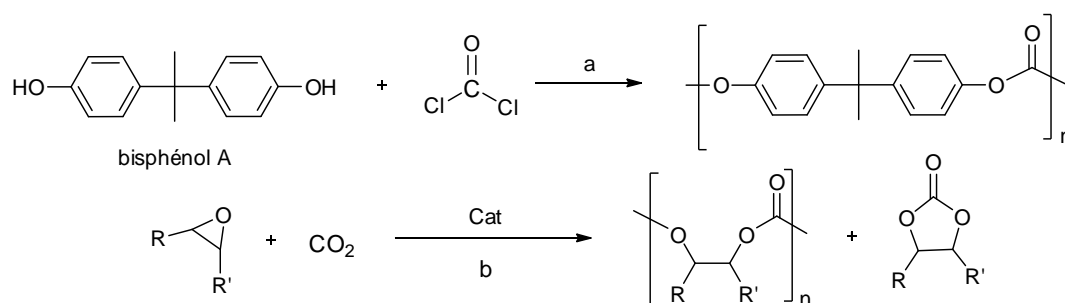


Schéma 3.3. a) Synthèse de polycarbonates par utilisation du phosgène.

b) Copolymérisation de l'époxyde et CO₂.

Les polycarbonates ont des propriétés très intéressantes telles que la faible perméabilité de l'oxygène et la biodégradabilité qui leur permettent d'avoir une large gamme d'applications: disques compacts, plaques anti-chocs, bouteilles et biberons de lait, et produits électriques et électroniques ^[5a].

En outre, la dépolymérisation thermique complète des polycarbonates conduit à l'obtention de carbonate cyclique qui est utilisé comme électrolyte dans des batteries au lithium ou, d'une manière inverse, en tant que produit intermédiaire pour la synthèse des polycarbonates ^[5b].

Dans la réaction catalytique des époxydes avec le CO₂, en plus du polycarbonate (le copolymère) qui est obtenu par l'insertion successive des deux monomères (époxyde et CO₂) on peut obtenir le polyéther (homopolymère) par insertion successive des molécules d'époxyde et aussi l'obtention d'un cycle à cinq chaînons (carbonate cyclique) par une substitution nucléophile intramoléculaire (Schéma 3.4).

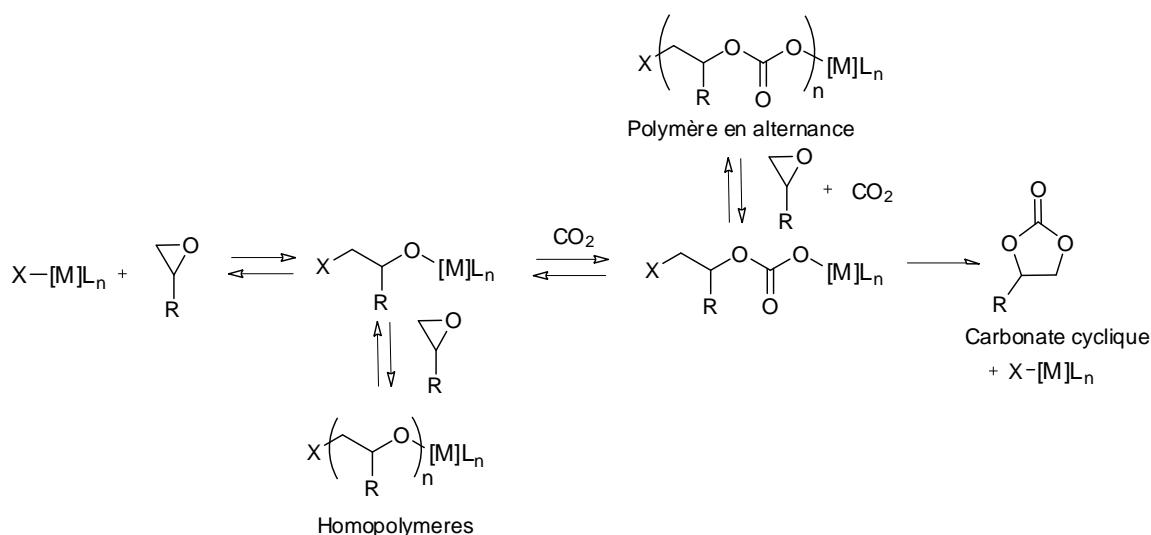


Schéma 3.4. Les produits possibles de la réaction des époxydes avec CO₂

Plusieurs composés de coordination avec différents types de métaux ont été utilisés comme des catalyseurs dans la réaction des époxydes avec CO₂, parmi eux on trouve les complexes à base de Zn(II), Co(III), Cr(III) et de Mn(III) en plus des lanthanides ^[2,3].

En outre, une variété de ligands a été testée avec les métaux mentionnés ci-dessus pour former des catalyseurs appropriés pour ces transformations, comme se sont les ligands avec groupements phénoxydes (monodentates), les ligands bis-imine (bidentates) et les ligands porphyrines ou de type salen (tétradentates), étant les ligands de type salen les plus

couramment utilisée dans ce type de réaction avec les différents métaux de transition (Figure 3.1).

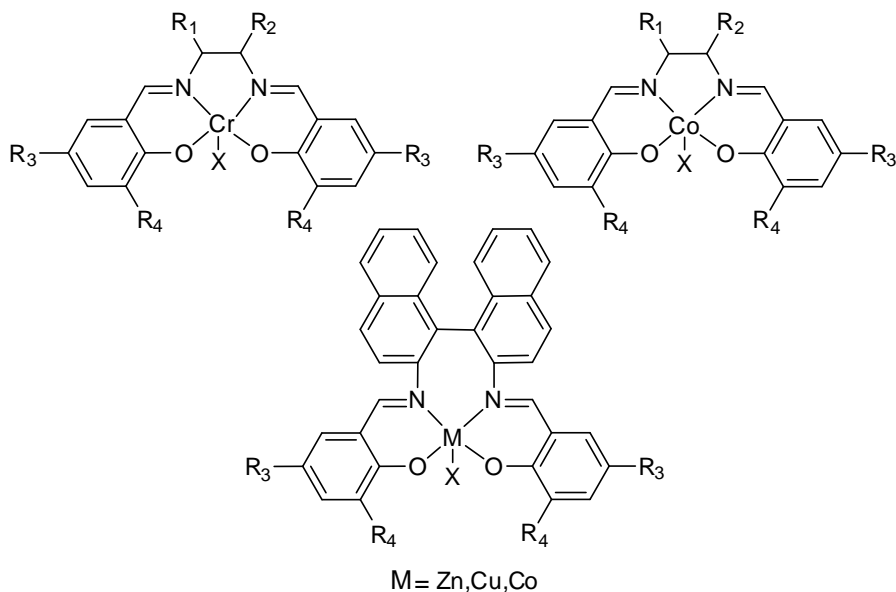


Figure 3.1. Complexes de différents métaux avec des ligands salen utilisés dans la réaction des époxydes avec CO₂

Avec ce type de ligand, les complexes de Co(III) montrent une grande effectivité dans la copolymérisation de l'époxyde de propylène et CO₂ dans des conditions douces de pression et de température, tandis que les complexes de Cr(III) montrent une activité très élevés dans la copolymérisation de l'oxyde de cyclohexène et CO₂ [2].

D'autre part les complexes de Zn (II), Cu (II) et Co (II) sont actifs dans la formation de carbonate cyclique par réaction de l'oxyde de propylène et CO₂ [6].

3.1.1 CO₂ comme réactif

L'utilisation du dioxyde de carbone comme source de carbone en chimie peut être à la fois une solution pour réutiliser le CO₂ et pour limiter l'utilisation d'autres sources moins abondantes. Ainsi, l'intérêt des scientifiques pour la réactivité du dioxyde de carbone s'est considérablement accru depuis la crise pétrolière de 1973 [7].

De nos jours, toute la chimie repose essentiellement sur les matières premières fossiles, comme le pétrole. Pourtant, ces ressources sont en constante diminution et seront probablement épuisées dans quelques décennies [8]. Aussi, l'utilisation du CO₂ comme source de carbone est une voie très prometteuse [9 - 21]. Nous voyons dans le tableau 3.1 que le CO₂ est utilisé pour la production de 158 Mt/an (mégatonne par an) d'urée ou encore 80 kt/an de

carbonates cycliques. Le CO₂ est également utilisé pour la synthèse des polycarbonates, de l'acide salicylique, ou encore du méthanol.

Tableau 3.1. Production des composés organiques à partir du CO₂

Composés	Production par an
Carbonates cycliques	80 kt ^[22]
Urée	158 Mt ^[23]
Carbonate de polypropylène	70 kt ^[22, 24]
Acide salicylique	90 kt ^[22]
Méthanol	49 Mt ^[25]

Bien que le CO₂ soit thermodynamiquement et cinétiquement très stable, l'électronégativité des atomes d'oxygène rend le carbone central électrophile. Notons que le caractère électrophile du carbone central est plus important que le caractère nucléophilie des atomes d'oxygène, ce qui fait que le CO₂ se comporte préférentiellement comme un électrophile. Cette molécule possède donc une forte affinité envers les nucléophiles et les réactifs électro-donneurs. Ainsi, le CO₂ peut réagir avec de nombreux composés sous l'action de catalyseurs appropriés. Quelques exemples sont reportés dans le schéma 3.5.

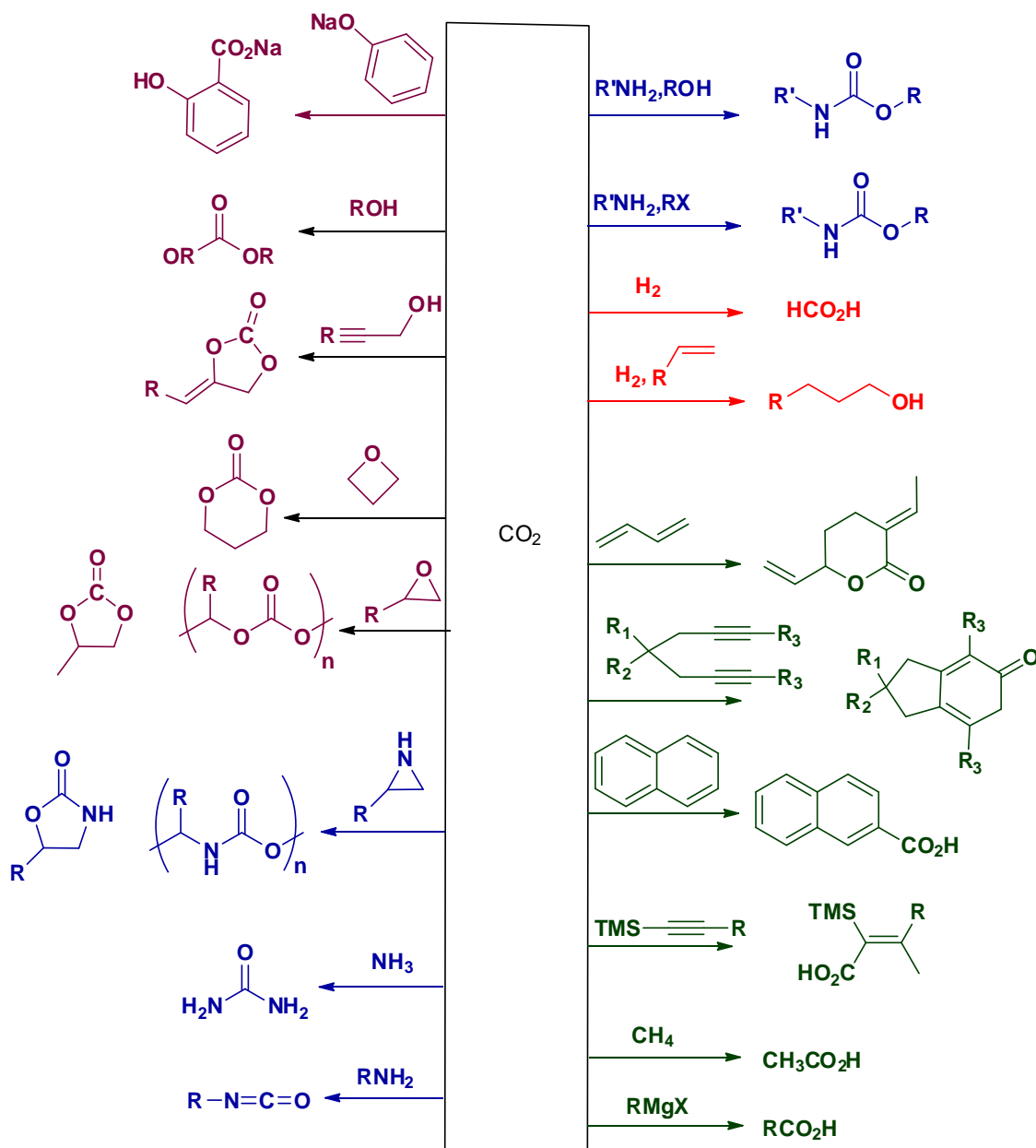


Schéma 3.5. Exemples de réactions à partir du CO₂

En particulier, nous distinguons les catégories suivantes: les composés oxygénés (époxydes, alcools), les composés azotés (amines, aziridines), et les composés contenant des carbones insaturés.

3.1.2 Utilité des polycarbonates et des carbonates cycliques

Les carbonates sont généralement divisés en deux groupes: Inorganiques et organiques. Suivant les modifications structurales, les carbonates organiques peuvent, eux-mêmes, être classés en trois grandes familles: Les carbonates cycliques, les carbonates acycliques et les polycarbonates.

Dans les dernières années, les polycarbonates sont devenus des matériaux polymériques indispensables, en raison de leurs propriétés intéressantes telles que, la dureté extrême, la résistance au choc, la haute transparence (ils sont fortement transparents à la lumière visible et ils présentent des meilleures caractéristiques de transmission de la lumière que de nombreux types de verre). D'autre part, dû à la compatibilité et la biodégradabilité, qui présentent ces matériaux, ils pourraient être utilisés pour développer d'autres polymères [26, 27]. Leurs utilisations incluent des domaines importants comme le secteur électrique de l'automobile, et la construction de bâtiments. Parmi ses applications on trouve, par exemple, la fabrication des disques compacts, les plaques résistantes à l'impact pour construire des serres et toits, les produits électrotechniques et électroniques, biberons, bouteilles pour lait, lames pour application techniques et diffuseurs pour lumières des véhicules. La consommation mondiale des polycarbonates a été évaluée à 2.6 Megatonnes avec une croissance annuelle de la prévision moyenne qui atteignait 8-10% en 2009 [28].

Les polycarbonates d'une plus grande importance sont les dérivés du bisphénol et les polycarbonates de chaînes d'alkyle réticulaire (Figure 3.2).

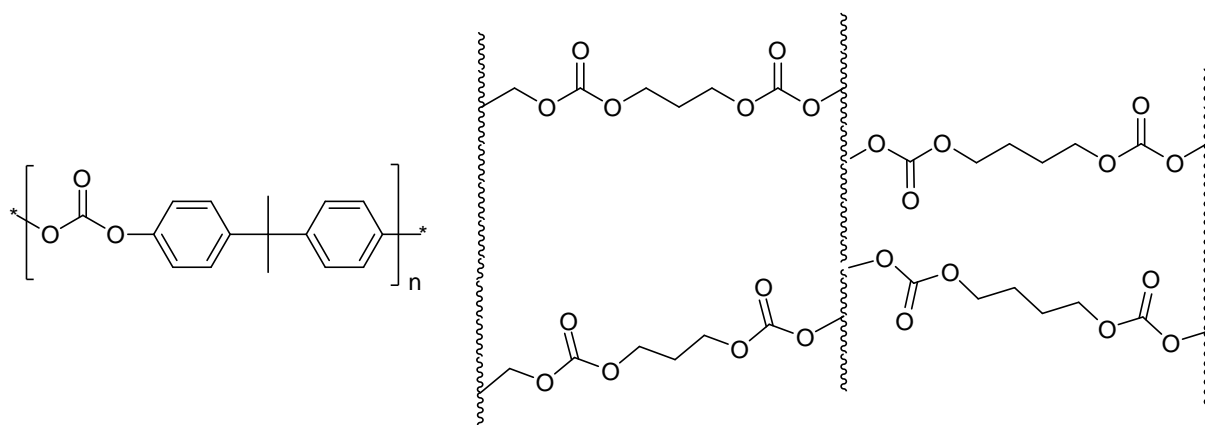


Figure 3.2. Les dérivés du bisphénol A et les polycarbonates de chaînes d'alkyle réticulaire

Les carbonates cycliques sont des cibles précieuses en synthèse puisque depuis le début de leur commercialisation, au milieu des années 1950, ils ont trouvé des applications dans de nombreux domaines (Schéma 3.6) [29]. Ils ont été utilisés comme monomères pour l'homopolymérisation aux polycarbonates, mais particulièrement pour la copolymérisation avec les esters cycliques menant aux matériaux biodégradables pour des applications biomédicales [30]. Ils ont été aussi utilisés comme des solvants aprotique polaires, des additives ou comme des plastifiants [31]. Aujourd'hui, la production mondiale de carbonates cycliques s'élève à 80 000 tonnes par an.

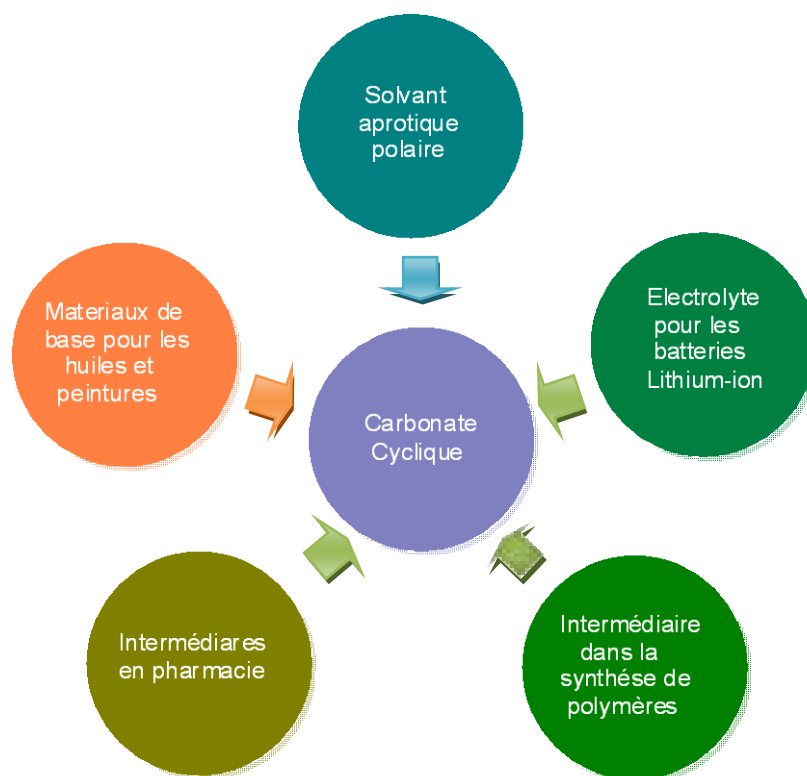


Schéma 3.6. Quelques applications pour les carbonates cycliques

Les carbonates cycliques peuvent être des intermédiaires réactifs aussi bien que des solvants inertes. Ainsi, l'intérêt des scientifiques pour ces molécules a fortement augmenté ces dernières années. Par exemple, l'utilisation du carbonate de propylène comme solvant pour le dégraissage, pour les peintures et pour le nettoyage est en pleine expansion. De même, le carbonate d'éthylène et le carbonate de propylène ont été utilisés en tant que diluant pour des époxy-résines. Ils sont aussi devenus des électrolytes de choix pour la production de batterie lithium-ion. Leur qualité de solvant est également reconnue en pharmacie ainsi qu'en cosmétique. En terme de réactivité, ils sont considérés en tant que des excellents intermédiaires dans la synthèse de polycarbonates ou de polyuréthanes ^[32].

Les différentes méthodes de synthèse des carbonates organiques ont été commercialisées pour la plupart. La phosgénation s'est longtemps imposée comme la voie de préférence pour la synthèse des carbonates organiques. Le mécanisme réactionnel impliqué dans la phosgénation est reporté dans le schéma 3.7. La première étape consiste en la formation d'un chloroformiate (1, schéma 3.7). Celui-ci va ensuite réagir avec la pyridine pour former un intermédiaire (2, schéma 3.7) qui va lui-même réagir avec un alcool pour former le carbonate (3, schéma 3.7). La simplicité et l'efficacité évidente de cette méthode ont contribué à l'imposer comme la voie de référence depuis sa découverte en 1833 ^[33].

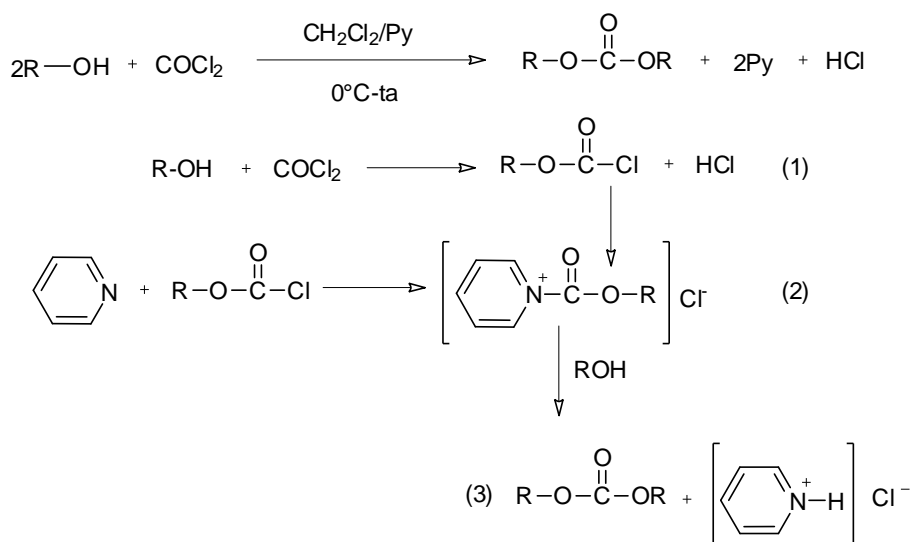


Schéma 3.7. Phosgénation des alcools

Cependant, la haute toxicité du phosgène a entraîné la diversification des sources de carbonates. Le dioxyde de carbone est alors apparu comme une alternative et comme une source de carbonate abondante et éco-compatible^[34 - 39].

Nous l'avons vu dans la section précédente, la synthèse de carbonate à partir de dioxyde de carbone intervient soit par réaction avec des alcools, générant des carbonates linéaires, soit avec des éthers cycliques (époxydes) menant alors directement à des carbonates cycliques ces derniers pouvant être transformés ensuite en carbonates linéaires par transcarbonatation.

Depuis plusieurs années, la voie privilégiée reste la cycloaddition entre un époxyde et le CO₂ (c'est-à-dire la copolymérisation de CO₂ avec les époxydes) catalysé par les complexes de métaux de transition (Schéma 3.8)^[40]. En effet, celle-ci, en plus de représenter une alternative à l'utilisation du phosgène, est efficace en vue des économies d'atomes recommandées pour répondre au concept de chimie verte impulsé par Anastas et Warner^[41].

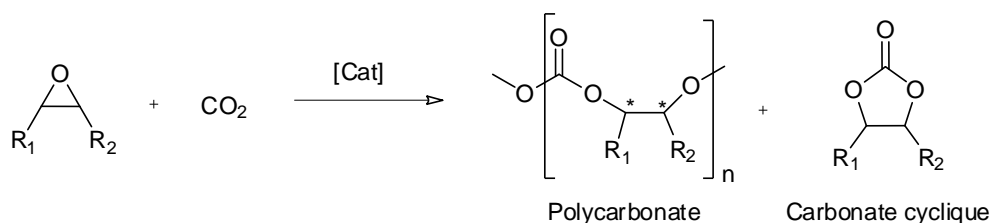


Schéma 3.8. Réaction général pour la synthèse des carbonates

Dans cette réaction on peut obtenir le polycarbonate par une insertion alternative de CO_2 et de l'époxyde, et aussi on peut obtenir le carbonate cyclique, si la réaction se produit intramoléculairement. Ainsi des centres quiraux sont générés (sauf quand $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$), et par conséquent, avec un catalyseur quiral des polymères stéréoréguliers ^[42] peuvent être obtenus. Donc les catalyseurs qui s'emploient doivent pouvoir contrôler tous les aspects de sélectivité de cette réaction avec l'objectif d'obtenir le produit désiré avec un rendement maximal.

Par conséquent le dioxyde de carbone a été considéré comme un bloc de construction C1 attractif pour la production de polycarbonates par la copolymérisation avec les époxydes qui présente les avantages d'être un moyen peu coûteux, non toxique et non inflammable ^[26]. En outre, comme il s'agit d'un gaz à effet de serre, le développement de processus consacrés pour le transformer pourrait être une façon efficace de le réutiliser.

La découverte de cette réaction et due au groupe de Inoue qui a montré que $\text{ZnEt}_2/\text{H}_2\text{O}$ est un système catalytique actif pour la production des polycarbonates à partir de CO_2 et l'oxyde de propylène. Postérieurement, une variété de catalyseurs ont été développés pour cette transformation. Parmi les catalyseurs de Zn, les plus actifs sont ceux contenant les ligands β -diiminato. Les complexes de métaux de transition sont utilisés avec succès comme des précurseurs de catalyseur pour cette transformation.

3.1.3 Synthèse de carbonates cycliques et polycarbonates par réaction des époxydes avec CO_2

En 1969, Inoue et al. ^[43, 44] ont été les premiers à proposer la synthèse de carbonates cycliques et de polycarbonates à partir de l'oxyde de propylène (PO) et de CO_2 , grâce à un système catalytique composé de diéthyle de zinc et d'eau ($\text{Et}_2\text{Zn}/\text{H}_2\text{O}$) (Schéma 3.9).

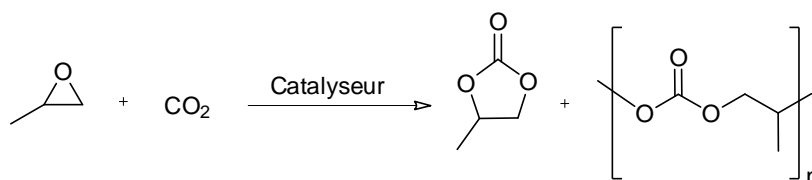


Schéma 3.9. Synthèse de carbonate cyclique et de polycarbonate catalysé par $\text{Et}_2\text{Zn}/\text{H}_2\text{O}$

Les enjeux environnementaux sous-jacents à cette découverte sont très importants. Nous l'avons vu précédemment dans un contexte où les émissions de CO_2 sont très préoccupantes, la transformation du CO_2 en composés utiles est primordiale pour limiter le phénomène. De surcroît, cette méthode de synthèse est une alternative efficace et

respectueuse de l'environnement à l'utilisation du phosgène. Dès lors, de nombreux scientifiques se sont penchés sur cette réaction. Suivant les conditions et les catalyseurs utilisés, cette méthode aboutit à la formation de carbonate cyclique ou de polycarbonate.

En conséquence, un nombre important d'études récentes ont mis l'accent sur la découverte et le développement de nouveaux catalyseurs et ligands pour ce processus. Quelques exemples de ces systèmes catalytiques sont basés sur la combinaison des ligands chélates type alcoolates ^[45], salen ^[46], β -diiminates ^[47], porphyrines ^[48] et pyridines ^[49, 50] (Figure 3.3), avec des métaux actifs tels que Al, Cr, Co, Mg, Li, Zn, Cu et Cd ^[47, 49, 51, 52]. Des études ont montrée que de grandes différences de l'efficacité catalytique résultent des ligands organiques coordonnés à ces métaux, en particulier dans le cas du zinc ^[53]. L'avantage d'utiliser des complexes métalliques est qu'on peut introduire un inducteur stéréosélective (ligands quiraux) pour obtenir des carbonates polymériques avec des propriétés optiques. Par exemple le groupe de Nozaki a développé une famille de complexes de Zn avec des dérivés de proline pour la copolymérisation asymétriques de CO₂ avec l'oxyde de cyclohexane qui fournissent une induction quirale de 70% ee ^[54]. Les systèmes catalytiques basés sur des complexes de chrome avec des ligands salen en présence de co-catalyseurs ont montré une très bonne activité pour cette transformation ^[55].

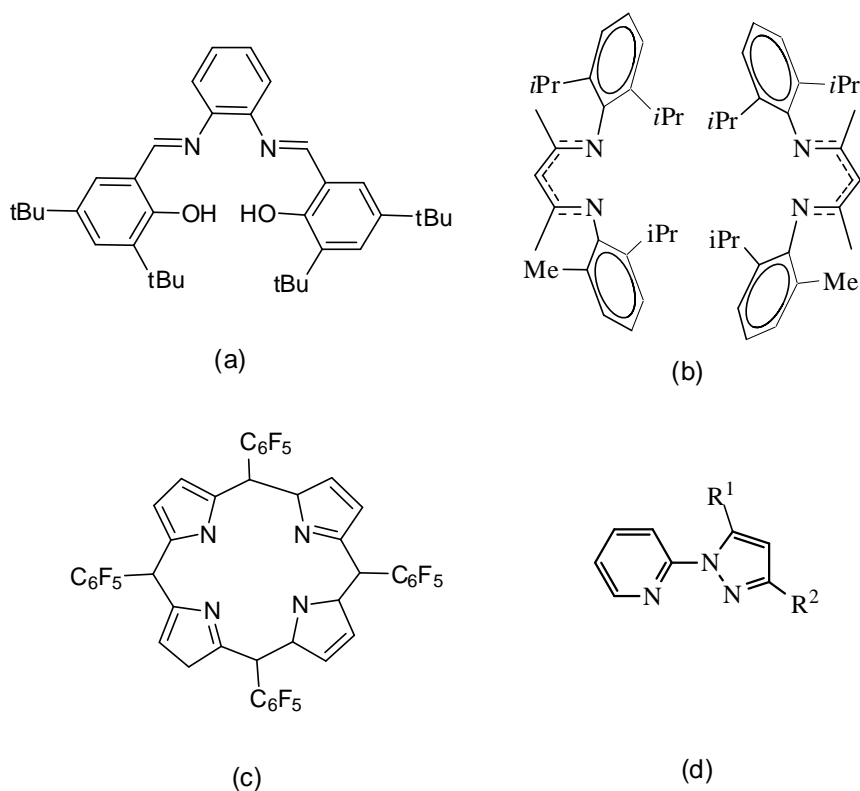


Figure 3.3. Les ligands de type (a) salen, (b) β -diiminate, (c) porphyrine et (d) pyridine

Les catalyseurs qui sont employés doivent pouvoir contrôler tous les aspects de sélectivité dans le but d'obtenir le produit souhaité avec un rendement maximal. Les meilleurs précurseurs de catalyseur qui sont décrits dans la bibliographie pour l'obtention du polycarbonate sont les catalyseurs à base des complexes de métaux des groupes 6-11, spécialement Cr, Mn et Co avec des ligands type salen et porphyrine (Figure 3.4). Avec les systèmes catalytiques $[M(\text{salen})X]$ ($M=\text{Co}, \text{Cr}$) on obtient des polymères syndiotactiques (plus de 80%) et des valeurs modestes de TOF, tandis qu'avec les systèmes $[\text{Mn}(\text{porphyrine})X]$ la réaction se fait dans des conditions douces de pression de CO_2 (1atm). Les complexes $[\text{Mn}(\text{salen})X]$ se sont avérés inactifs dans la copolymérisation de CO_2 avec les époxydes, bien que ce types de complexes, appelé catalyseur de Jacobsen, est considéré un des catalyseurs les plus employé durant les dernières 20 années ^[27].

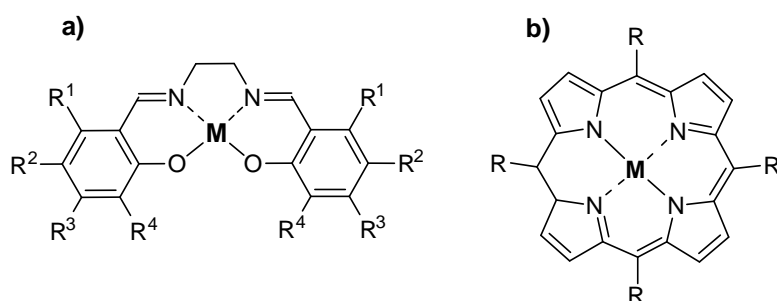


Figure 3.4. Complexes métalliques avec: a) ligand de type « salen » et b) ligand de type « porphyrine »

En ce qui concerne l'obtention du carbonate cyclique, bien que cette réaction soit déjà effectuée à l'échelle industrielle, la catalyse pour la cycloaddition époxyde/ CO_2 représente un enjeu très important car cette réaction est peu favorisée en absence d'un catalyseur. Ainsi, la synthèse de carbonate cyclique selon cette voie est encore réalisée à haute pression et haute température ce qui constitue une barrière au développement de cette méthode à grande échelle. Dans la littérature existent plusieurs exemples de travaux de recherche ou de nombreux auteurs ont tenté d'améliorer les rendements des réactions de synthèse de carbonates cycliques en développant différents systèmes catalytiques ^[53, 56] (Schéma 3.10).

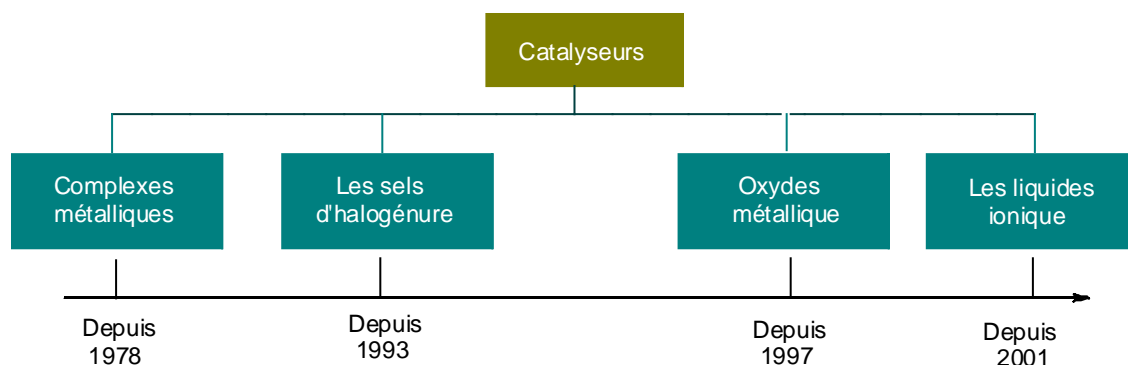


Schéma 3.10. Les principales classes de catalyseurs utilisés pour la synthèse de carbonate cyclique à partir d'époxyde et de dioxyde de carbone

Principalement, nous pouvons distinguer quatre classes de catalyseurs: les complexes métalliques (depuis 1978) ^[57], les sels d'halogénure (depuis 1993) ^[58], les oxydes métalliques (depuis 1997) ^[59] et plus récemment les liquides ioniques (depuis 2001). ^[60]

Historiquement les complexes métalliques sont parmi les premiers catalyseurs pour la cycloaddition époxyde/CO₂ qui ont été très étudiés ^[61-66]. Les ligands les plus utilisés ont été d'abord les ligands de type TPP (tétraphénylporphyrine) ^[48a, 67-71], et plus récemment les ligands de type salen ^[72 - 81] (Figure 3.4). Ces ligands peuvent être constitués de différents substituants (électro-attracteur ou électro-donneur suivant l'utilité) en position R, R¹, R², R³ ou R⁴.

Ces complexes métalliques se comportent comme un acide de Lewis et doivent être associés à l'action d'une base de Lewis pour que la réaction atteigne des rendements satisfaisants. Les principaux métaux utilisés sont le cobalt, le chrome, l'aluminium, le ruthenium et le manganèse. Chacun d'entre eux peut conduire à des excellents taux de conversion s'ils ont associés à une base de Lewis adaptée.

En 1978, Takeda et al. ^[57] proposent un complexe d'aluminium avec un ligand de type porphyrine associé à une base, le N-méthylimidazole (NMI), comme système catalytique pour la synthèse de carbonate de propylène à partir de l'oxyde de propylène et de CO₂ en dichlorométhane comme milieu réactionnel. De faibles rendements ont été obtenus avec ce système (entre 0 et 40% de formation de carbonate), toutefois, ces essais ont été réalisés à température ambiante et pression atmosphérique.

D'autres auteurs ont alors tenté d'améliorer ces résultats en utilisant ces complexes de type porphyrine mais en choisissant des métaux de transition comme le cobalt ou le chrome. C'est le cas de Kruper et al. ^[48a] qui ont proposé, en 1995, un complexe de chrome

[CrCl(TPP)] avec lequel ils ont obtenu un rendement de 95 % de carbonate de propylène à 80°C et 5 MPa de CO₂ au bout de 64 heures avec la DMAP (dimethyl-aminopyridine) comme base.

Plus tard, durant les années 2000, Paddock et al. ^[67] ont proposé un système catalytique formé d'un complexe de cobalt [CoCl(TPP)] associé avec une base de Lewis de type DMAP. Grâce à ce système une conversion de 99% de carbonate de propylène a été obtenue à 120°C et 2 MPa de CO₂. Jin et al. ^[81] ont réussi d'obtenir des rendements raisonnables en remplaçant la DMAP par un sel d'ammonium, le PTAT (phényltriméthylammonium). Ils ont pu convertir 88 % d'oxyde de propylène à 20°C et 0.7 MPa de CO₂ en utilisant le système catalytique [CoCl(TPP)]/PTAT. Aussi, ces études ont permis de souligner le rôle important de la base de Lewis dans le mécanisme catalytique. Notamment, plus la base est forte plus les rendements sont importants.

A la même période, en 2004, Sirvastava et al. ^[68] ont travaillé sur un complexe de type porphyrine à base de cuivre et ont obtenu des rendements inférieurs (30.6% d'oxyde de propylène convertis) à basse température 20°C et 0.69 MPa de CO₂ soulignant de cette façon l'importance du caractère électrophilie du métal dans cette réaction.

Des études plus nombreuses ont été réalisées sur les complexes métalliques avec des ligands de type salen ^[82-92]. En effet, ceux-ci sont facilement synthétisables puisqu'ils résultent de la condensation d'un salicyldaldéhyde et d'une diamine. Ils sont ainsi très intéressants du point de vue industriel. Les ligands de type salen sont composés d'une cage de coordination N₂O₂ dans laquelle de nombreux ions métalliques peuvent être insérés. Egalement, de nombreux substituants peuvent être ajoutés autour des cycles aromatiques en position R₁, R₂, R₃ ou R₄ (Figure 3.4). En effet, la condensation d'une amine et d'un salicyldaldéhyde implique que les propriétés stériques et électroniques de ce ligand peuvent être facilement modifiées.

En 2001, Paddock et al. ^[55b] poursuivent l'étude réalisée par Kruper et al. ^[48a] en étudiant les complexes métalliques de chrome avec un ligand de type salen à la place du ligand TPP. Ils ont réussi à obtenir de très bons rendements grâce au système [CrCl(salen)]/DMAP avec 100% d'oxyde de propylène convertis au bout de 1 h et 30 min à 75 °C et 0.34 MPa de CO₂, améliorant ainsi les résultats précédemment obtenus et cela dans des conditions de température et de pression plus douces.

Ces auteurs ont aussi étudié le complexe [CoCl(salen)]/DMAP ^[83] qui leur a permis d'améliorer leurs résultats précédents obtenus avec le système [CoCl(TPP)]/DMAP ^[67]

puisque'ils ont obtenu une conversion complète en carbonate de propylène dans des conditions de température plus faibles (100 °C) pour la même pression et la même proportion de catalyseur.

En 2003, Shen et al. ^[86] ont voulu étudier l'influence du métal dans la réaction en testant trois différents métaux avec un même ligand de type salen. Des résultats similaires ont été obtenus avec les complexes de cuivre, zinc et cobalt. Par exemple, pour le système [Cu(salen)]/Et₃N, 100% d'oxyde de propylène converti en carbonate de propylène contre 99% avec le complexe [Zn(salen)]/Et₃N dans les mêmes conditions (100 °C et 3.44 MPa de CO₂ dans le dichlorométhane).

Actuellement les auteurs travaillant sur la catalyse de la réaction époxyde/CO₂ par des complexes métalliques proposent des systèmes bimétalliques comprenant un site basique inclus dans le ligand ^[93-100]. On parle alors d'un processus bimoléculaire récemment supporté par des travaux de North et al. ^[95] qui montrent que des catalyseurs avec deux centres métalliques ont une activité catalytique exceptionnelle. A titre d'illustration, le complexe bimétallique représenté dans la Figure 3.5 permet d'obtenir le carbonate de styrène avec des rendements qui atteignent 85% après 24 heures de réaction à seulement 27 °C et dans des conditions de pression atmosphérique.

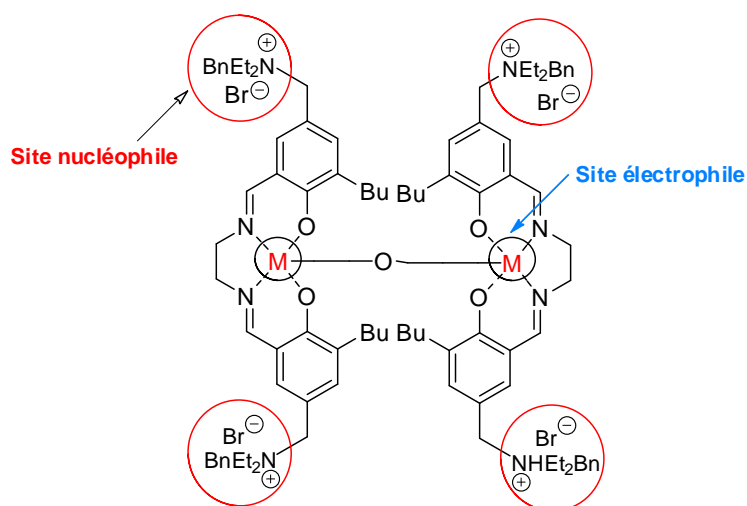


Figure 3.5. Complexe bimétallique proposé par North et al.

Les complexes métalliques sont donc des catalyseurs permettant d'obtenir des excellents rendements pour la synthèse des carbonates. Cependant, ceux contenant le cobalt ou le chromium sont plutôt toxiques et non-biodégradables et leur utilisation ne relève pas de la chimie verte. Or, au cours de ces dernières années, compte tenu des taux de pollutions

toujours plus élevés, l'aspect environnemental de la synthèse ne doit pas être négligé. De ce fait, d'autres catalyseurs ont été étudiés, notamment les catalyseurs de zinc.

Darensbourg et Holtcamp ont rapporté en 1995 les premiers complexes isolés de zinc pour la copolymérisation des époxydes et CO₂ [45a]. Basés sur cette découverte différentes familles des systèmes catalytiques de zinc ont été développés.

La première famille était le phénolate de zinc dimérique, étudiée par Daresbourg et al. [45] (Figure 3.6, I), qui favorise la copolymérisation CHO/CO₂ à la température de 80 °C et 55 bar. Ce catalyseur donne une productivité de 790 g de polycarbonate de cyclohexane (PCHC)/ g de Zn (productivité moyenne=16.5 g de PCHC/ g de Zn.h). Les recherches sur l'influence stérique et la densité électronique des substituants O-aryl ont été exécutées illustrant que les substituants volumineux *ortho* ne sont pas pour des hauts taux de copolymérisation et les groupes attracteurs d'électrons ont abouti aux activités plus hautes (F>Cl>Br). Ceci est relié avec l'augmentation du caractère électrophile du complexe, c'est à dire la capacité de Zinc pour activer l'époxyde [45c, 45d]. De plus, ces ligands agissent comme des initiateurs de polymérisation. En combinaison aux complexes monomériques de zinc phénoxyde, l'addition des dérivés de phosphine a été étudiée [45-50, 101-105], la présence de ces ligands phosphine tels que P(Cy)₃ inhibe la homopolymérisation de CHO au polyéther.

Le deuxième groupe était celui des catalyseurs de Zinc β-diiminato (BDI) annoncé par Coates et al. [47] (Figure 3.6, II et III). La combinaison de la géométrie des ligands non symétriques et la capacité électron-attractrice des substituants cyano (ligand III) produisent des catalyseurs de haute activité [47d], les polymères obtenus ont une polydispersité étroite ($M_w/M_n = 1.1$), bien que leurs poids moléculaires sont modérés ($M_n \approx 22000$ g/mol). Un effet positif a été observé aussi avec l'introduction des groupes électrons attracteurs dans les ligands [47e].

La troisième famille avait comme structure générale [LⁿZn₂(OX)_n] (X = Et, Ac et n = 1, 2) ou L a été basé sur les ligands à base de Schiff *N,N,O* (Figure 3.6, IV et V) [106]. Le catalyseur IVa montre de bonnes activités (TOF=142 mol de CHO consommé/mol de Zn·h, 309 g de PCHC/ g de Zn·h estimé) sous des conditions modérées (20 bar de CO₂ et 80°C) [106a].

La quatrième famille compris les complexes de zinc anilido-alimine (Figure 3.6, VI) [107]. Ces complexes ont montré une haute activité dans des conditions de dilution du catalyseur ([Zn]/[CHO] = 1:16800). Par exemple, le complexe VI d montre des activités élevées

(jusqu'au 2980 mol de CHO/mol de Zn équivalent a 6.5 kg de PCHC/ g de Zn, estimé en 15h, atteint la moyenne TOF= 200 mol de CHO/mol de Zn·h, 434.8 g de PCHC/g de Zn·h, estimé) et les polymères obtenus ont des poids moléculaire élevés (M_n jusqu'au 284000), bien qu' ils présentent quelque lien d'éther (91% de lien des carbonates) et une large distribution de poids moléculaire ($M_w/M_n = 1.7$). Cette large polydispersité peut être relié avec la haute température de polymérisation (85-75°C) ^[47e]. Cette haute activité à une telle concentration de catalyseur a été attribué au fait que ce genre de complexes favoris des espèces dimériques actives contrairement aux ligands β -diketimine (II et III) qui ont besoin d'une haute concentration de zinc pour former les espèces dimérique active. L'introduction des atomes de fluor dans l'anneau d'anilide (VI h) donne un TOF plus haut (2860 mol de CHO/mol de Zn·h, 6.2 kg de PCHC/g de Zn·h) ^[107b].

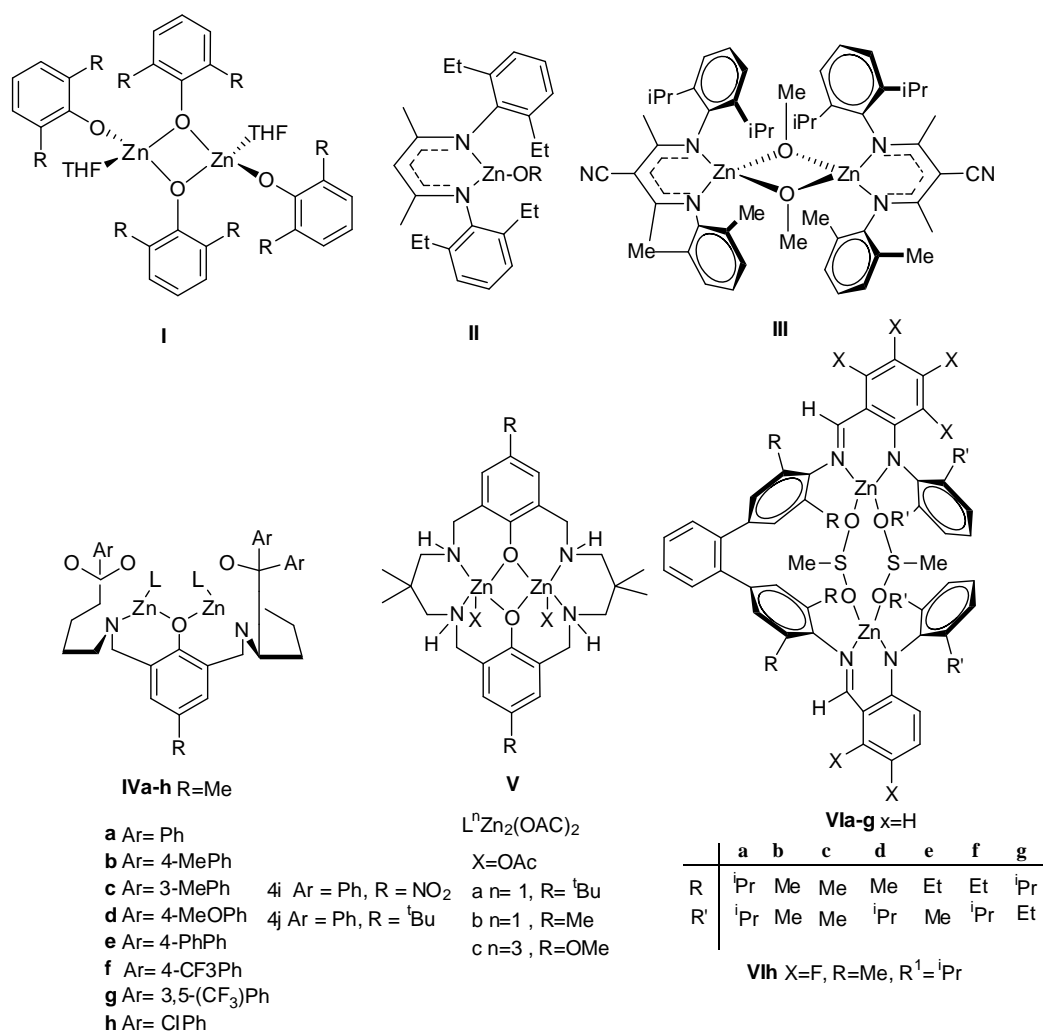


Figure 3.6. Exemples de catalyseurs de zinc

Paddock et al. ^[55b] ont proposé un mécanisme concernant la réaction époxyde/CO₂, pour l'obtention du carbonate cyclique, catalysée par un complexe de chrome avec un ligand de type salen combiné à l'action de la DMAP comme base de Lewis (Schéma 3.11).

Premièrement, l'époxyde est activé par le complexe métallique. La DMAP est nécessaire pour la formation d'un centre Cr(III) plus riche en électrons dans le complexe [CrCl(salen)]/DMAP ce qui permet l'activation du CO₂. La réaction entre l'unité qui contient le CO₂ et celle qui contient l'époxyde au niveau du carbone le moins encombré stériquement conduit à la formation d'un intermédiaire dimérique. La dernière étape implique la cyclisation du carbonate avec la régénération du complexe du départ. Il est à noter que sans DMAP les rendements obtenus sont nuls. Dans ce mécanisme, le complexe à base de chrome active à la fois l'époxyde et le CO₂.

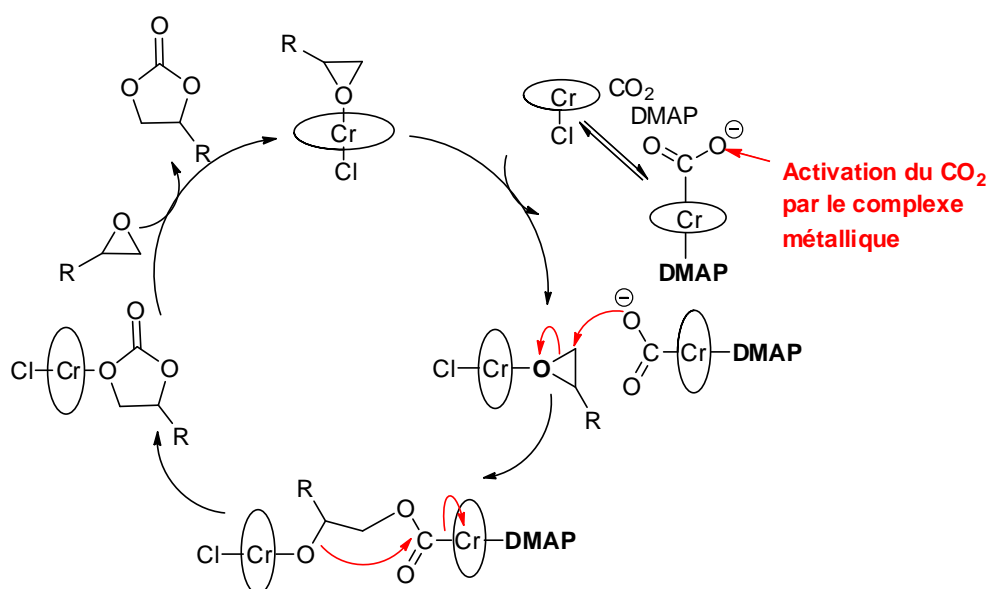


Schéma 3.11. Mécanisme proposé pour la cycloaddition époxyde/CO₂ catalysée par un complexe métallique Cr-salen

Il est important de souligner que Shen et al. ^[86] ont proposé un autre mécanisme différent de celui avancé par Paddock et al. Dans ce mécanisme ces auteurs proposent l'activation de l'époxyde par l'action simultanée du complexe métallique et de la base de Lewis (Schéma 3.12). En effet, comme dans le mécanisme précédent, il se forme un intermédiaire entre l'époxyde et le complexe métallique dû à une interaction électrostatique entre l'oxygène de l'époxyde et le centre métallique. Cependant, une véritable attaque électrophile du complexe métallique sur l'oxygène de l'époxyde avec un attaque nucleophile simultanée de la triéthylamine (NEt₃) sur le carbone non-substitué de l'époxyde qui permettrait

directement l'ouverture du cycle de l'époxyde avant l'ajout du dioxyde de carbone qui est activé par l'oxy-anion ainsi formé. La délocalisation importante de charge sur cet oxy-anion permet en effet de former une liaison avec le carbone du dioxyde de carbone. Enfin la cyclisation du carbonate et la régénération du système catalytique peut avoir lieu. Ce mécanisme est en accord avec celui proposé par plusieurs auteurs [84, 92].

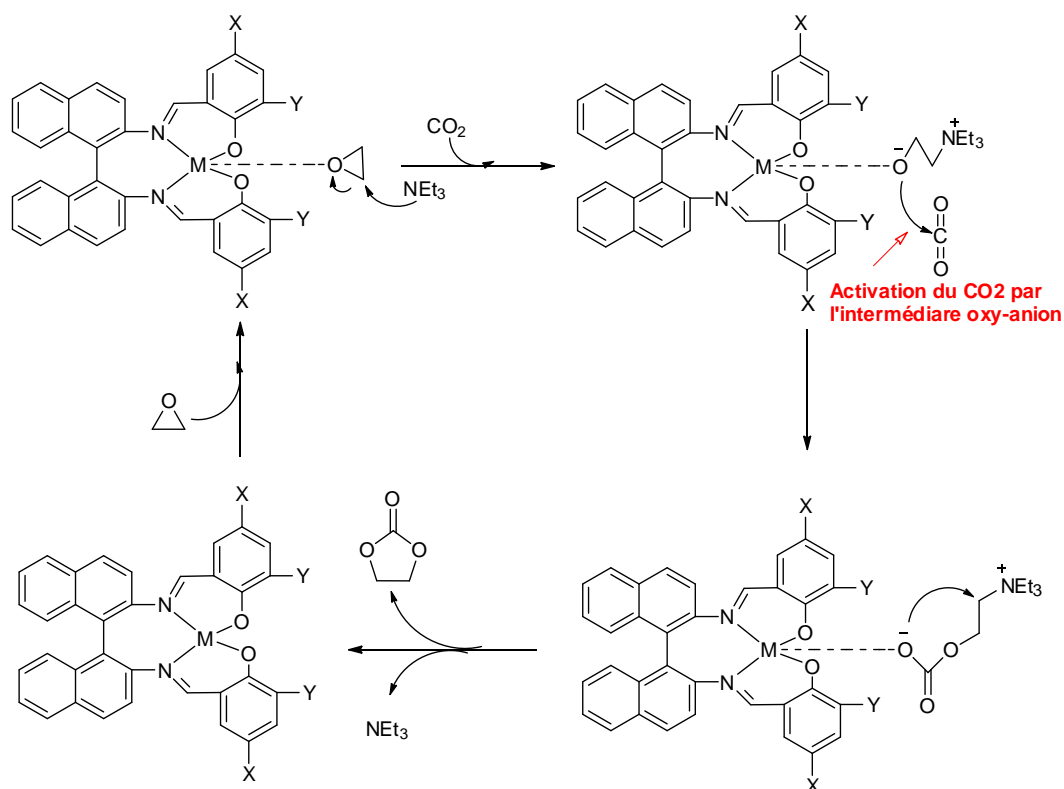


Schéma 3.13. Mécanisme de cycloaddition possible proposé par Shen et al.

Pour tenter de déterminer le mécanisme le plus favorable, différents auteurs ont réalisé des calculs de chimie quantique en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sur quelques complexes métalliques [108-110]. Leurs résultats obtenus de cette étude se concordent avec le mécanisme proposé par Shen et al. Par exemple, Man et al. [110] ont modélisé les deux chemins réactionnels possibles, dans le premier mécanisme le complexe qui contient la base de Lewis permet l'activation du CO₂ (équivalent au mécanisme proposé par Paddock et al.) tandis que dans le deuxième mécanisme la base de Lewis permet l'activation de l'époxyde avec l'action conjointe du métal (assimilable au mécanisme proposé par Shen et al.). La Figure 3.7 présente les états de transitions correspondant à l'étape limitante de chacun des deux mécanismes.

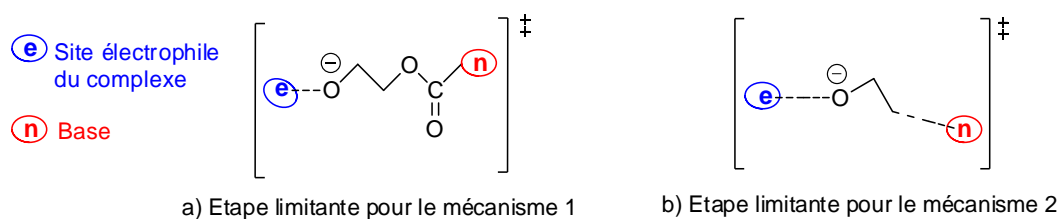


Figure 3.7. Etats de transition pour l'étape limitante dans chacun des deux mécanismes

L'état de transition le plus haut en énergie est TS_{1a} , qui correspond à l'activation du CO_2 par le complexe métallique. Plus précisément $\Delta G(TS_{1a}) = 53.91 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Tandis que $\Delta G(TS_{1b}) = 44.04 \text{ kcal.mol}^{-1}$ avec TS_{1b} correspondant à l'ouverture du cycle de l'époxyde par le site basique du complexe, soit une différence significative de $9.87 \text{ kcal.mol}^{-1}$ entre les deux états de transition.

Ainsi, quel que soit le complexe métallique, celui ci jouerait plutôt le rôle d'un acide de Lewis polarisant et activant l'oxygène de l'époxyde. Puis, l'addition d'une base de Lewis sur un des atomes de carbone de l'époxyde permet d'ouvrir le cycle qui va alors réagir avec le CO_2 pour former le carbonate cyclique.

Concernant la copolymérisation époxyde/ CO_2 , le mécanisme proposé contient deux étapes principales: l'insertion de CO_2 dans un alcoolate de métal et l'ouverture de l'époxyde par attaque dorsale du carbonate résultant (Schéma 3.13a). Par conséquent, le catalyseur est un alcoolate de métal ou des espèces carboxylate de métal qui sont similaires à des intermédiaires catalytiques. Un mécanisme de cyclisation intermoléculaire peut expliquer la formation des espèces cycliques, qui sont des sous-produits communs (Schéma 3.13b). L'insertion consécutive de deux molécules de CO_2 pour donner les liens dicarbonate est défavorisée [26, 31, 52a, 111].

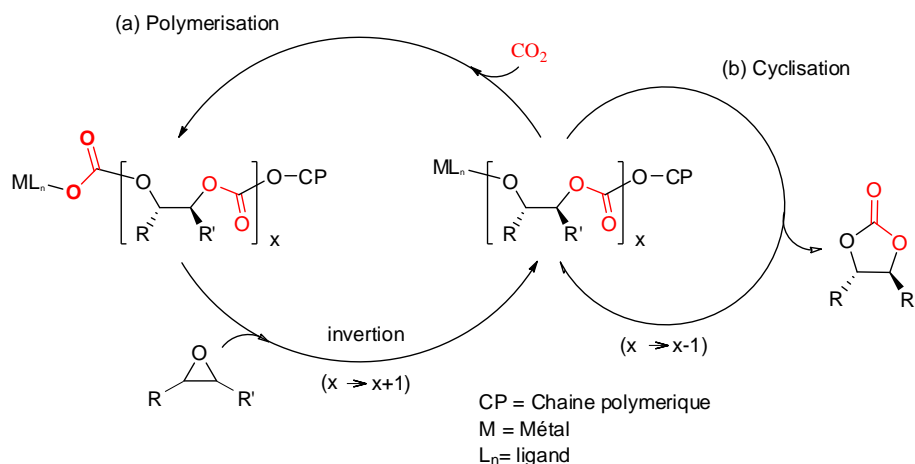


Schéma 3.13. Le mécanisme de copolymérisation de CO_2 /époxyde

Dans cette réaction on peut distinguer plusieurs aspects de sélectivité que le catalyseur doit contrôler a fin d'obtenir le produit désiré:

a) Regio-sélectivité

Dans la copolymérisation de dioxyde de carbone et des époxydes aliphatiques non symétriques, comme l'époxyde de propylène, plusieurs copolymères regio-isomères peuvent être obtenus, à savoir tête a tête (HH), tête a queue (HT) et queue a queue (TT) (Schéma 3.14). L'ouverture du cycle époxyde est typiquement favorisée à la liaison C-O moins encombré, bien que le clivage est normalement observé aux deux liaisons C-O, ce qui donne des polymères regio-irréguliers ^[26, 31].

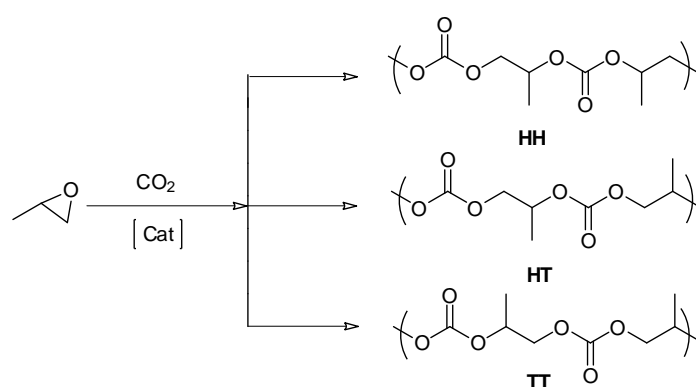


Schéma 3.14. Régi chimie du polycarbonate de propylène

En effet, les dérivées du chrome salen (Figure 3.8), qui sont parmi les catalyseurs les plus effectifs pour l'accouplement de l'oxyde de propylène (PO) et CO₂ fournissent des polycarbonates regio-irréguliers ^[112].

Des études, par la spectroscopie de masse, sur l'attachement du PO aux cations du M(III)-salen (M=Cr, Co, Ga, Al) dans la phase gazeuse, indiquent que l'ion métallique central des complexes Cr(III)-salen présente un caractère électrophile plus haut que celui des complexes Co(III)-salen ^[30b, 51]. Il est aisément acceptable que le catalyseur avec un caractère acide de Lewis plus élevé facilite l'activation de l'époxyde mais cela à un effet négatif sur la regio-sélectivité d'ouverture du cycle d'époxyde, produisant ainsi des copolymères regio-irréguliers.

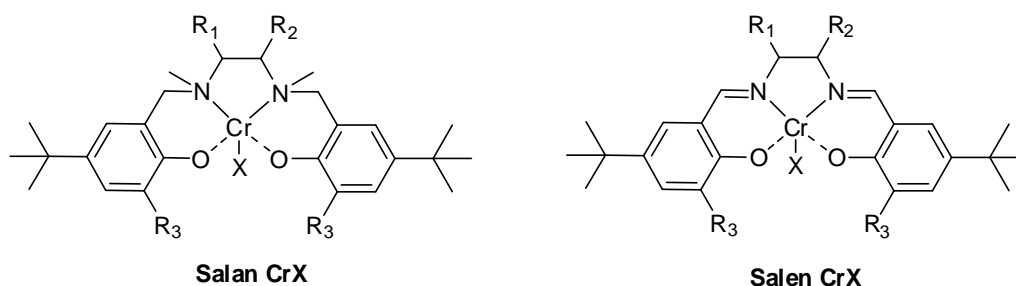


Figure 3.8. Structures général des complexes Cr(III)-salen.

b) Stéréo-sélectivité

Dans la copolymérisation de dioxyde de carbone et des époxydes alicycliques, tels que l'oxyde de cyclohexane, le clivage de la liaison C-O se produit généralement avec inversion de la configuration au niveau du site d'attaque (S_N2) générant un *trans*-1,2 diol. Dans la littérature sont décrits des exemples de stéréocontrôle utilisant des catalyseurs métalliques chiraux ^[113, 114]. Dans ce cas, trois différents copolymères peuvent être obtenus: Syndiotactique (*RSRSRS*), isotactique (*RRRR* ou *SSSS*) et atactique (distribution irrégulière). La tacticité de la chaîne du copolymère est déterminé par l'analyse de la région carbonate (δ : 150 – 160 ppm) du spectre RMN ¹³C. L'époxyde modèle utilisé est normalement l'oxyde de cyclohexane (CHO) et les résonances du ¹³C des trois différents polycarbonates ont été observées à δ : 153.7, 153.3 and 153.1 ppm, qui correspondent respectivement au copolymères syndiotactique, atactique et isotactique (Figure 3.9).

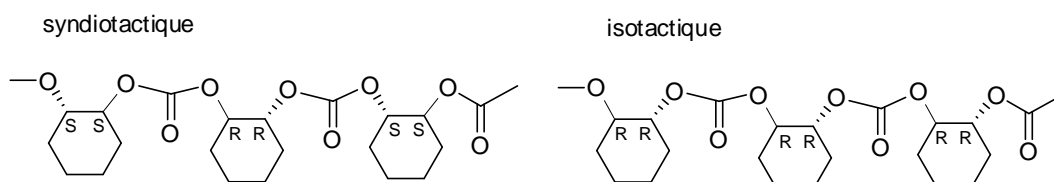


Figure 3.9. Copolymères syndiotactique et isotactique

Le mécanisme d'induction de la chiralité par la fin de la chaîne a été démontré être opérationnel pour la formation de polycarbonate de propylène à partir de l'oxyde de propylène racémique et CO₂ en présence d'un mélange racémique du catalyseur [CoX(Salen)] ^[115] (Schéma 3.15a). De la même façon la synthèse catalytique de polycarbonate de cyclohexane syndiotactique a été réalisée à partir de la copolymérisation de l'oxyde de cyclohexane (*meso*) et CO₂ (Schéma 3.15 b) suivant le même mécanisme ^[46b].

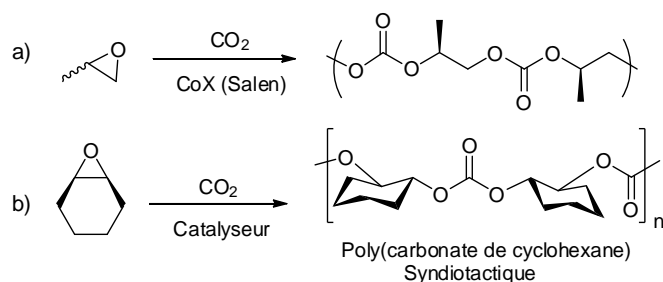


Schéma 3.15. Induction de la chiralité par la fin de la chaîne

Nozaki et al. ont illustré la copolymérisation asymétrique de l'oxyde de cyclohexane et CO_2 en employant un catalyseur de zinc chiral dérivé d'une amine alcool (Figure 3.10 a) [42]. Ce travail a été suivi par les études de Coates et al. utilisant un catalyseur de zinc imine oxazoline (Figure 3.10b) [116]. Les deux catalyseurs ont fourni le polycarbonate de cyclohexane isotactique avec des excès enantiomériques de l'ordre de 70%.

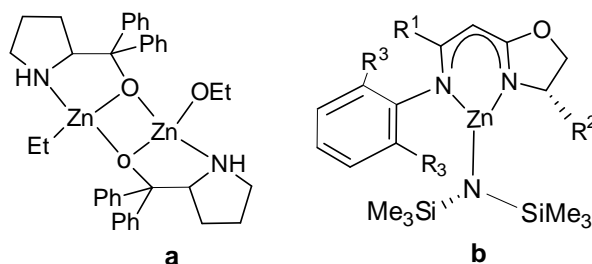


Figure 3.10. Les catalyseurs du zinc chiraux employé dans la synthèse du polycarbonate de cyclohexane

Basé sur les études de Jacobsen et al. qui ont employé des complexes $[\text{Co}(\text{salen})\text{X}]$ chiraux pour l'ouverture des cycles asymétriques et la résolution cinétique des époxydes aliphatiques [117-119], Lu et al. ont synthétisé des copolymères isotactiques à partir de l'oxyde de propylène et CO_2 (Schéma 3.16) [120].

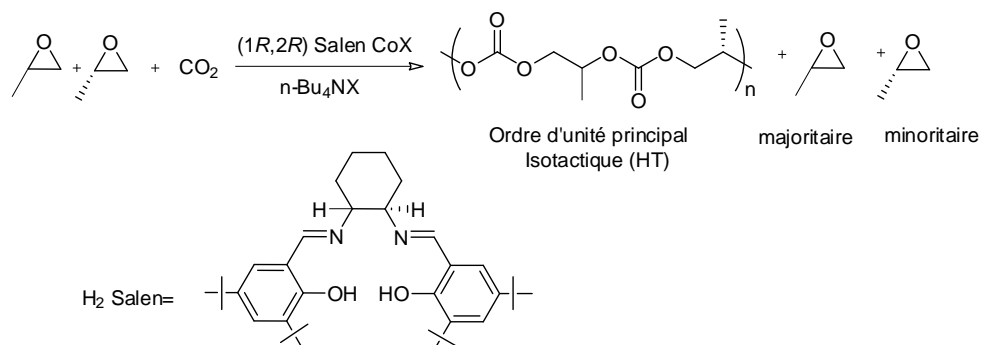


Schéma 3.16. Résolution cinétique de l'oxyde de propylène durant la copolymérisation avec CO_2 en présence du complexe $(R,R)\text{CoX}(\text{Salen})$ chiral

c) Chimio-sélectivité (copolymère-carbonate cyclique)

La formation du carbonate cyclique est le résultat d'un mécanisme de *backbiting* (Schéma 3.17a) dans lequel l'attaque d'un alcoolate de métal dans la liaison carbonate adjacente produit le carbonate cyclique *trans* ^[4]. Par ailleurs, le carbonate cyclique *cis* peut être également formé par une double inversion du carbone du CHO en présence des halogénures, comme il a été décrit par Kisch et al. Dans ce cas, premièrement il se produit une attaque nucléophile du halogénure et ensuite une nouvelle attaque de l'alcoolate du métal qui donne le carbonate cyclique *cis* (Schéma 3.17 b) ^[101-102].

Le pourcentage du copolymère par rapport au carbonate cyclique augmente généralement à des températures de réaction plus basses. Ce pourcentage peut être varié et la formation du carbonate cyclique ou celle du copolymère peut être favorisée selon les conditions générales de la réaction, à savoir le type du catalyseur, l'ajout des additifs, la pression du CO₂, la concentration de l'époxyde et la température ^[26, 31].

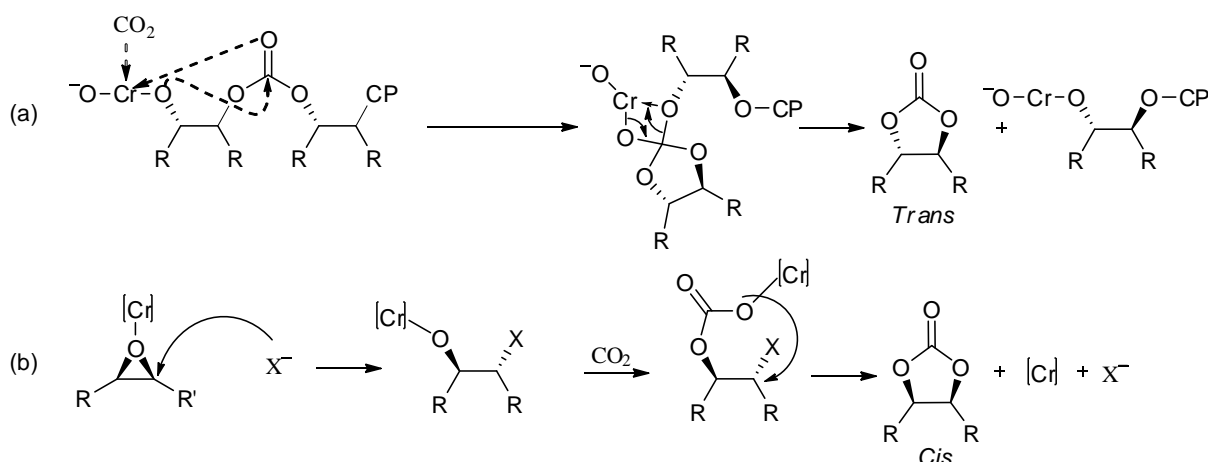


Schéma 3.17. a) Mécanisme de la formation du carbonate cyclique *trans*. b) Mécanisme proposé pour la formation du carbonate cyclique *cis*

La présence des espèces cycliques peut être déterminée par FTIR et par spectroscopie RMN ¹H et ¹³C. Dans le cas de la copolymérisation de l'époxyde du cyclohexane (CHO) et CO₂, les valeurs des vibrations stretching ν(CO₂) des isomères *trans* y *cis* en dichlorométhane sont à 1803 cm⁻¹ et 1793 cm⁻¹ respectivement, tandis que la vibration asymétrique ν (CO₂) de la liaison de polycarbonate est détectée à 1750 cm⁻¹. Le pourcentage de la sélectivité du polycarbonate par rapport au carbonate cyclique est calculé à partir des intensités relatives des signaux des protons du groupement méthylène adjacent à la liaison carbonate dans le spectre RMN ¹H, δ = 4,60 ppm pour le polycarbonate du cyclohexane et δ = 4 ppm et 4,6 ppm pour le carbonate cyclique *trans*-et *cis*, respectivement ^[100].

d) Dégradation du copolymère

La dégradation de la chaîne du polycarbonate donne des polymères de faible poids moléculaire et une faible viscosité intrinsèque. Un mécanisme de dégradation a été proposé par Kuran et Listos pour la dégradation du polycarbonate de polypropylène en présence d'un catalyseur de zinc contenant des groupements phénolates ^[104]. La présence de fortes concentrations de ce catalyseur entraîne dans l'incorporation de la moitié du phénolate dans la chaîne comme un groupe terminal du polymère (Schéma 3.18).

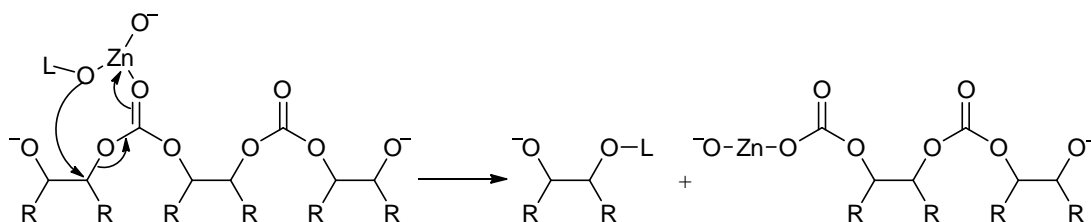


Schéma 3.18. Dégradation du copolymère

La dégradation du copolymère peut être aussi résultat du mécanisme *backbiting* commentée antérieurement, produisant aussi le carbonate cyclique *trans* (Schéma 3.17a).

e) Copolymère-polyéther

La présence des liaisons éther comme résultat d'enchaînement consécutif des époxydes peut être observé dans quelques polycarbonates aliphatiques particulièrement en présence des catalyseurs acide de Lewis comme les dérivées de zinc (Schéma 3.19). Ces liaisons peuvent être déterminées par RMN ¹H. Le pourcentage des groupements carbonates dans le polymère purifié par rapport aux groupements éthers peut être calculé à partir des intensités relatives des signaux des protons de méthylène adjacents aux groupements carbonate ($\delta = 4.60$ ppm) et ceux adjacents aux liens éthers ($\delta = 3.45$ ppm) dans le spectre RMN ¹H du polycarbonate de cyclohexane ^[100].

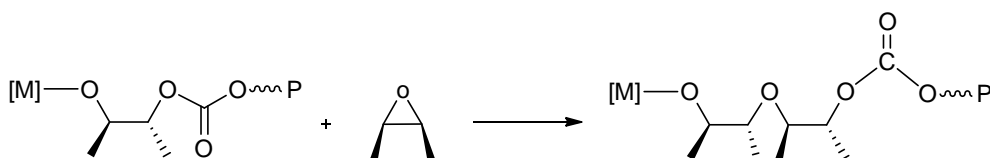


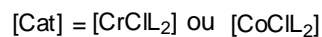
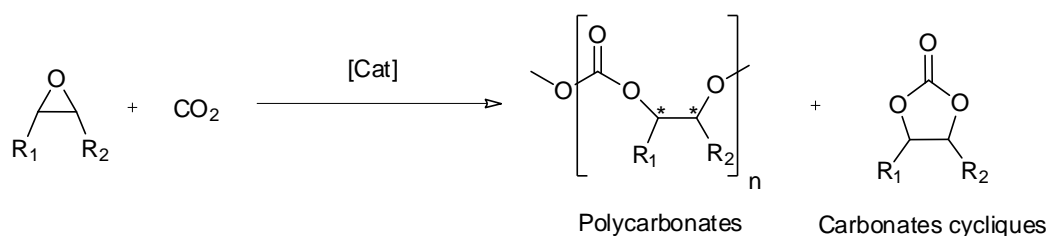
Schéma 3.19. Formation des liens éther durant la copolymérisation des époxydes et CO₂

3.2. Objectifs

Selon ce qui a été décrit précédemment, l'objectif principal de cette deuxième partie de notre travail est d'étudier la réaction de copolymérisation des époxydes et CO₂ catalysée par les complexes de Cr(III) et Co(III) avec des ligands tridentates *N,N,O*-donneurs.

Nous avons suivi pour le développement de cet objectif les étapes suivantes:

1. Synthèse des ligands tridentates *N,N,O*-donneurs.
2. Synthèse des complexes de Cr(III) et Co(III) /ligand *N,N,O*-donneurs.
3. Etude de l'activité catalytique des complexes cités dans la réaction de copolymérisation et de couplage des époxydes et CO₂ (Schéma 3.20)



L = Ligands *N,N,O* donneurs

Schéma 3.20. Réaction de copolymérisation et de couplage des époxydes et CO₂

3.3. Résultats et discussion

3.3.1 Synthèse des ligands tridentates *N,N,O*-donneurs

Dans la première partie de ce chapitre s'est effectuée la synthèse des ligands tridentates *N,N,O*-donneurs avec différents groupes aminés qui comprennent des groupements aromatiques: Pyridine (**L**₁, **L**_{1a}, **L**_{1b}, **L**_{1c} et **L**₂) et quinoléine (**L**₄); amine alkylique (**L**₅); amines cycliques: Pyrrolidine (**L**₆), pipéridine (**L**₇) et morpholine (**L**₈). (Figure 3.11).

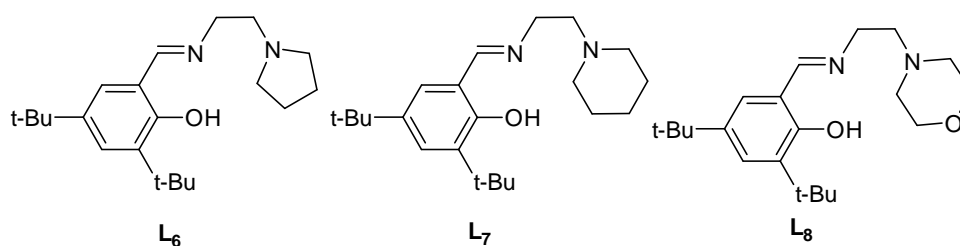
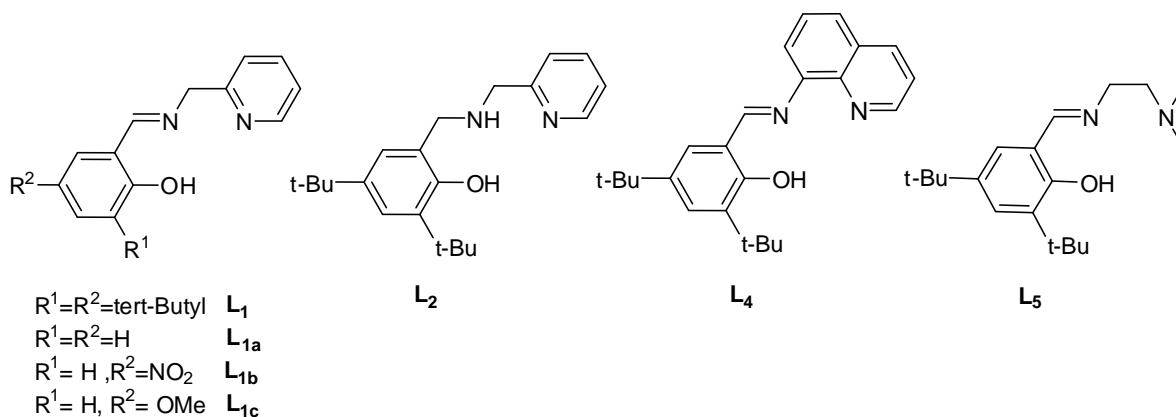


Figure 3.11. Les différents ligands tridentates *N,N,O*-donneurs synthétisés

La procédure de synthèse des ligands **L**_{1a}, **L**_{1b}, **L**_{1c}, **L**₄-**L**₈ est similaire à celle utilisée pour la préparation des ligands **L**₁ qui a été décrite dans le premier chapitre. Cette procédure consiste à faire réagir le salicylaldéhyde avec la diamine appropriée (Schéma 3.21).

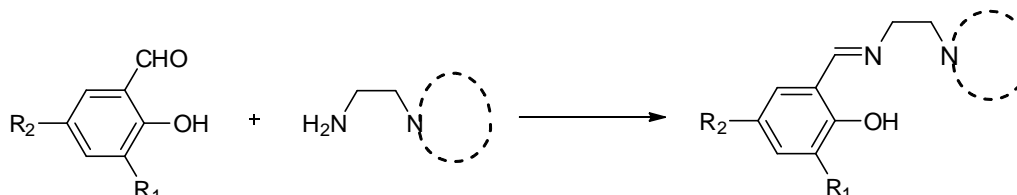


Schéma 3.21. Préparation des ligands *N,N,O*-donneurs

a. Synthèse des ligands L_{1a} , L_{1b} et L_{1c}

Les ligands L_{1a} , L_{1b} et L_{1c} sont obtenus directement par condensation entre le 2-méthylaminopyridine et le 3,5-di-*tert*-butyl salicylaldéhyde, 5-nitro salicylaldéhyde et le 5-méthoxy salicylaldéhyde, respectivement, dans l'éthanol comme solvant suivant la méthode décrite dans la bibliographie (Schéma 3.22) [121a,b].

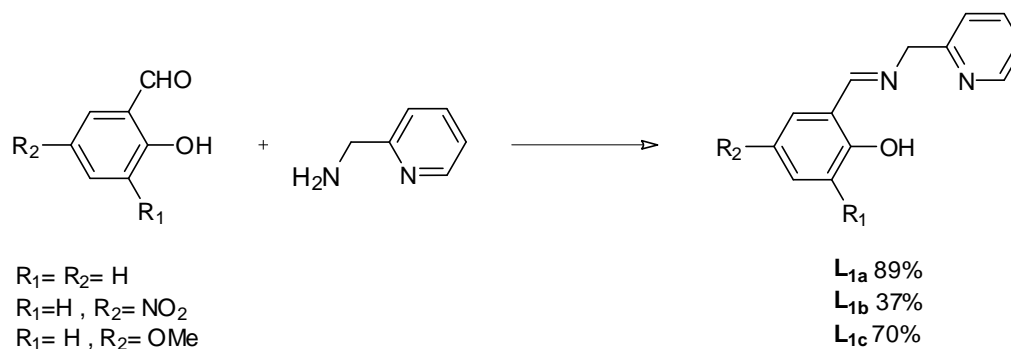


Schéma 3.22. Synthèse des ligands L_{1a} , L_{1b} et L_{1c}

Les ligands L_{1a} , L_{1b} et L_{1c} sont caractérisés par les techniques RMN ^1H et ^{13}C et par IR. La formation de la liaison C=N est confirmée par l'apparition du singulet à 8.53 ppm, 8.57 ppm et 8.48 ppm, respectivement, au spectre de RMN ^1H correspondant au proton HC=N, et de la bande ν (C=N) à 1627 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} et 1636 cm^{-1} , respectivement, sur le spectre IR correspondante à la liaison C=N.

b. Synthèse du ligand L_4

Le ligand L_4 est préparé suivant la méthode citée dans la bibliographie [121c,d]. La réaction entre le 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde et le 8-aminoquinoline en présence de l'acide formique dans le méthanol à reflux conduit au produit désiré avec un rendement de 56% (Schéma 3.23).

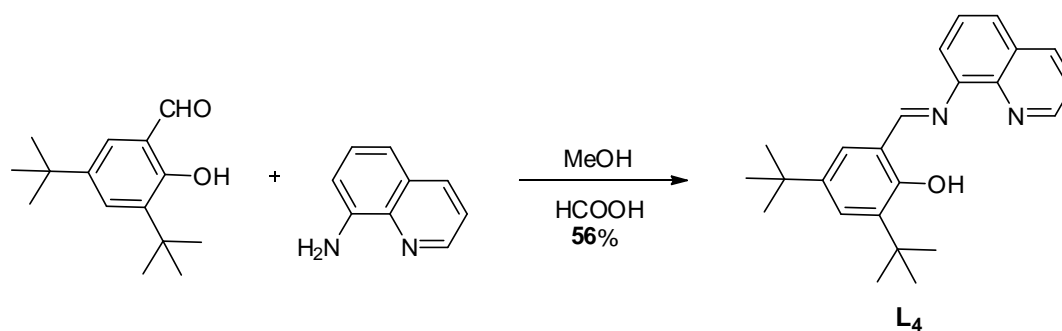


Schéma 3.23. Synthèse du ligand L_4

Le ligand **L₄** est caractérisé par les techniques RMN ¹H et ¹³C et par IR. La formation de la liaison C=N est confirmée par l'apparition du singulet à 8.91 ppm au spectre RMN ¹H correspondant au proton HC=N et de la bande ν (C=N) à 1615 cm⁻¹ sur le spectre IR correspondante à la liaison C=N.

c. Synthèse du ligand **L₅**

Le dérivé d'imine **L₅** est préparé par réaction de condensation du (N,N'-diméthylethane-1,2-diamine) et le 3,5-di-*tert*-butyl salicyaldéhyde dans le méthanol selon la méthode décrite en bibliographie ^[122]. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 56 % (Schéma 3.24).

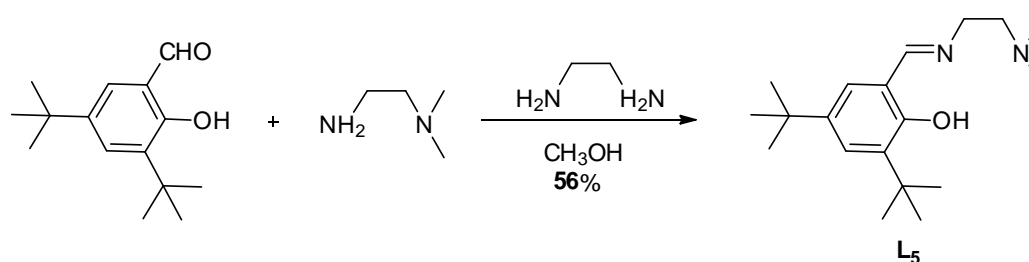


Schéma 3.24. Synthèse du ligand **L₅**

Le ligand **L₅** est caractérisé par les techniques RMN ¹H et ¹³C et par IR. La formation de la liaison C=N est confirmée par l'apparition du singulet à 8.38 ppm au spectre RMN ¹H correspondant au proton HC=N et de la bande ν (C=N) à 1634 cm⁻¹ sur le spectre d'IR correspondante à la liaison C=N.

d. Synthèse des ligands **L₆**, **L₇** et **L₈**

Les ligands **L₆**, **L₇** et **L₈** sont obtenus par réaction de 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldéhyde avec 1-(2-aminoéthyl) pyrrolidine, 1-(2-aminoéthyl) pipéridine et 4-(2-aminoéthyl) morpholine, respectivement, dans le méthanol ^[123, 124]. (Schéma 3.25).

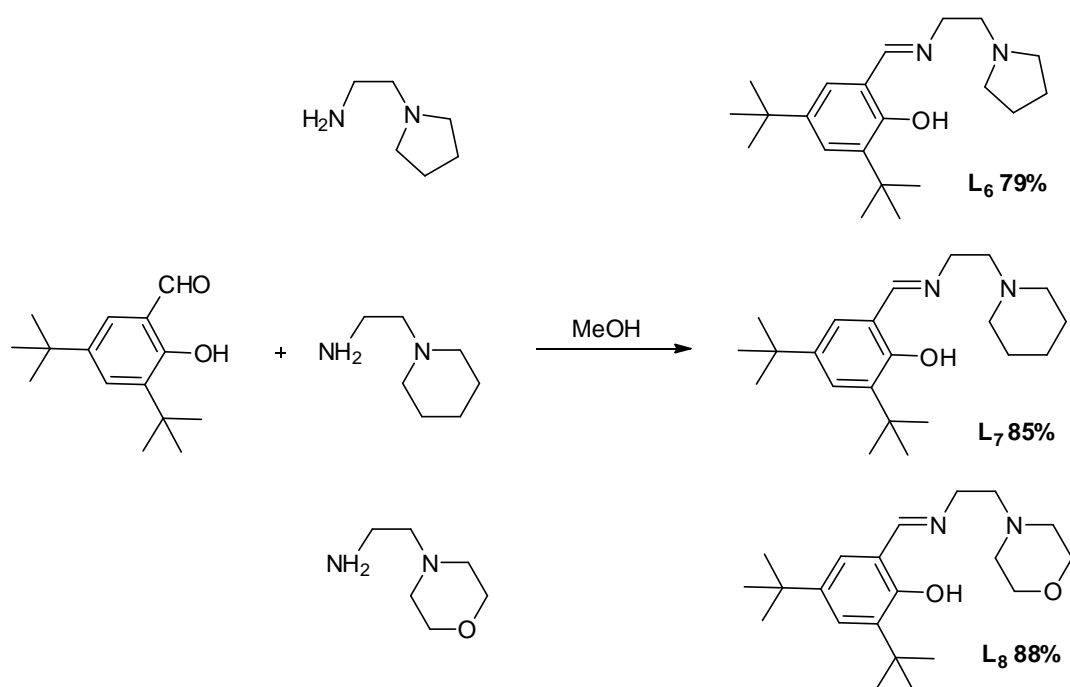


Schéma 3.25. Synthèse des ligands **L₆**, **L₇** et **L₈**

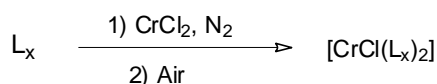
Les ligands **L₆**, **L₇** et **L₈** sont caractérisés par les techniques RMN ^1H et ^{13}C et par IR. La formation de la liaison C=N est confirmée par la apparition du singulet à 8.4 ppm, 8.38 ppm et 8.39 ppm, respectivement, au spectre RMN ^1H correspondant au proton HC=N, et de la bande ν (C=N) à 1636 cm^{-1} , 1633 cm^{-1} et 1633 cm^{-1} , respectivement, sur le spectre IR correspondante a la liaison C=N.

Ces différents ligands que nous venons de préparer seront utilisés pour la synthèse des complexes de Cr(III) et Co(III) correspondants.

3.3.2 Synthèse des complexes de Cr(III) et de Co(III)

a. Synthèse des complexes $[\text{CrCl}(\text{L}_x)_2]$

Les complexes à base de chrome $[(\text{CrCl}(\text{L}_x)_2)]$ ($\text{L}_x = \text{L}_1, \text{L}_{1a}, \text{L}_{1b}, \text{L}_{1c}, \text{L}_2, \text{L}_{4-8}$) ont été préparés suivant les procédures décrites dans la littérature pour la synthèse des complexes métal-salen ^[125]. Ainsi, la coordination de ces ligands au centre métallique se déroule sous atmosphère inerte par réaction avec le précurseur CrCl_2 . Ensuite, l'oxydation du Cr^{2+} en Cr^{3+} à l'air en présence des ions Cl^- permet l'obtention des complexes à base de Cr(III) (**C₆**, **C_{6a}**, **C_{6b}**, **C_{6c}**, **C₇₋₁₂**) (Schéma 3.26).



L_x	Complexe	L_x	Complexe
L_1	C_6	L_4	C_8
L_{1a}	C_{6a}	L_5	C_9
L_{1b}	C_{6b}	L_6	C_{10}
L_{1c}	C_{6c}	L_7	C_{11}
L_2	C_7	L_8	C_{12}

Schéma 3.26. Synthèse des complexes a base de Cr(III)

Les complexes C_{6-12} ont été caractérisés par les techniques d'analyse spectroscopie IR, microanalyse, spectrométrie de masses et diffraction de rayons-X.

Les données des spectres IR des complexes C_6 , C_{6a} , C_{6b} , C_{6c} , C_{7-12} ont confirmé la coordination des ligands correspondants. La bande C=N a été déplacée à des valeurs d'énergie plus faible, indiquant la coordination du groupe N imine au centre métallique. Pour ces complexes, les valeurs de la variation de la fréquence entre le ligand libre et coordonné $\Delta\nu$ ($\nu_{(C=N)\text{ligand}} - \nu_{(C=N)\text{complexe}}$) allait de 6 à 27 cm^{-1} . Ces valeurs étaient plus élevées lorsque des fragments d'amines plus basiques, tels que la diméthylamine (20 cm^{-1} , pKa = 10.73) ou pyrrolidine (27 cm^{-1} , pKa = 11.31) ont été utilisés, tandis que ce valeur était plus faible pour le dérivé de quinoléine (6 cm^{-1}) avec un caractère moins basique (pKa = 4.90). Les résultats des analyses par spectrométrie de masse montre la présence des espèces $[\text{Cr}(L_x)_2]^+$. Dans le cas du complexe C_{6b} le spectre de masse présente une petite déviation. Les mesures de la susceptibilité magnétique des complexes C_6 , C_9 et C_{11} à température ambiante ont donné des valeurs de μ_{eff} dans l'intervalle correspondant à trois électrons non appariés dans une symétrie O_h (3.6-3.9 μ_B)^[126].

Les résultats de microanalyse des différents complexes sont convenables pour des formes hydratées.

Les spectres électroniques des complexes C_6 , C_8 , C_{10} et C_{11} dans l'acétonitrile montrent des bandes d'absorption dans la région 519-619 nm ($\epsilon=2-7.10^2$) attribués à la transition d-d ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$. Selon les données de la littérature^[127], les bandes dans la région 300-400 nm ($\epsilon=2-9.10^3$) sont assignables aux transitions du ligand, ceux dans la région de 400 nm sont probablement dues aux transitions des orbitales $\pi \rightarrow \pi^*$ de la liaison C=N et de l'anneau aromatique, tandis que celles inférieures à 300 nm sont dues aux groupe phénolate.

Les valeurs de la conductivité molaire Λ_M des complexes **C**₆, **C**₈ et **C**₁₀₋₁₂ dans les solutions d'acétonitrile variaient de 23.6 à 37.5 S.cm²/mol, des valeurs qui sont dans l'intervalle proposé pour les complexes neutres [128]. Pour satisfaire cette exigence le chlorure devrait faire partie de la sphère de coordination du métal et par conséquent, les structures proposées sont des complexes hexacoordinés neutres [CrCl(L_x-k³ N,N,O)(L_x-k² N,O)] dans lesquels un ligand L_x est tridentate k³ N,N,O et l'autre agit comme bidentate k² N,O.

L'épreuve définitive pour la géométrie O_h et la structure [CrCl(L_x-k³ N,N,O) (L_x-k² N,O)] proposées aux différents complexes de Cr(III) est la structure élucidée par spectroscopie de diffraction des rayons X du complexe **C**₁₁ (Figure 3.12). Les cristaux appropriés pour la diffraction des rayons X ont été grandis par une lente diffusion d'hexane dans une solution de **C**₁₁ en dichlorométhane.

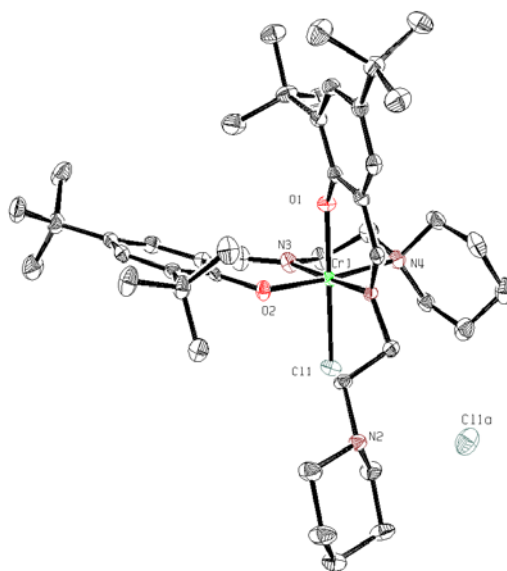


Figure 3.12. Dessin ORTEP du complexe **C**₁₁. Les atomes d'hydrogène et les solvants sont omis pour plus de clarté

L'atome de Cr(III) présente une géométrie octaédrique déformée avec le ligand tridentate L₇-k³N,N,O coordonné dans une disposition *mer*. Le deuxième ligand est coordonné comme bidentate L₇-k²N,O à travers les atomes donneurs des groupements imine et alcoxy, pendant que le fragment de pyrrolidine reste suspendu et non coordonné. La sixième position de coordination axiale est occupée par le ligand chlorure. Les deux fragments donneurs O-alcoxy (O₁ et O₂) sont situés dans une disposition relative *cis* tandis que les deux groupes donneurs d'imes (N₁ et N₃) sont dans une disposition relative *trans*.

Les longueurs et les angles de quelques liaisons sélectionnées sont énumérés dans le tableau 3.2 La distorsion maximale pour diminuer les répulsions dans l'environnement octaédrique peut être détectée à l'angle entre le centre Cr(III), l'imine (N₁) et le fragment pyrrolidine coordonnée (N₄) (N₁-Cr₁-N₄=100,19°). De plus, la distance du Cr-N₄ (pyrrolidine) (2.298 (3) Å) est plus longue que la distance Cr-N₃ (imine) (2.016 (3) Å). Les distances Cr-O (1.919 (2) -1,923 (2) a) et Cr-N (imine) (2,081 (3) et 2.016 (3) Å) sont de l'ordre de celles rapportés à la littérature pour des complexes similaires fenolate-imine-amine ^[127, 129]. Les distances Cr-N(amine) sont plus longues que celles Cr-N(imine) comme prévu.

Tableau 3.2. Les longueurs [Å] et angles [°] de quelques liaisons sélectionnées pour C₁₁

Cr ₁ -O ₂	1.919(2)	Cr ₁ -O ₁	1.923(2)
Cr ₁ -N ₁	2.081(3)	Cr ₁ -N ₃	2.016(3)
Cr ₁ -N ₄	2.298(3)	Cr ₁ -C ₁₁	2.3628(11)
N ₁ -C ₇	1.289(5)	N ₃ -C ₂₉	1.279(5)
N ₂ -C _{11a}	3.051		
O ₂ -Cr ₁ -O ₁	90.81(11)	N ₃ -Cr ₁ -C ₁₁	87.73(10)
O ₂ -Cr ₁ -N ₃	89.92(12)	N ₁ -Cr ₁ -C ₁₁	95.21(9)
O ₂ -Cr ₁ -N ₁	88.29(11)	N ₄ -Cr ₁ -C ₁₁	90.63(8)
O ₂ -Cr ₁ -C ₁₁	91.30(8)	N ₁ -Cr ₁ -N ₄	100.19(11)
O ₁ -Cr ₁ -N ₁	89.64(11)	O ₁ -Cr ₁ -C ₁₁	174.77(8)
O ₁ -Cr ₁ -N ₄	86.57(11)	N ₃ -Cr ₁ -N ₁	176.59(12)
O ₁ -Cr ₁ -N ₃	87.48(12)	O ₂ -Cr ₁ -N ₄	171.10(11)
N ₃ -Cr ₁ -N ₄	81.47(12)		

Le complexe contient deux anneaux à six membres presque planes (Cr-O-C-C-C=N) et un anneau de cinq membres avec conformation enveloppe (Cr -N- C- C- N). La distance courte N₂...C_{11a} (3.051 Å) est indicative de la formation de liaison hydrogène avec formation du fragment pyrrolidinium ^[127].

b. Synthèse du complexe $[\text{CoCl}(\text{L}_1)_2]$ (C_{13})

Le complexe à base de cobalt $[\text{CoCl}(\text{L}_1)_2]$ (C_{13}) a été préparé suivant les procédures décrites dans la littérature pour la synthèse des complexes similaires^[130] (Schéma 3.27).

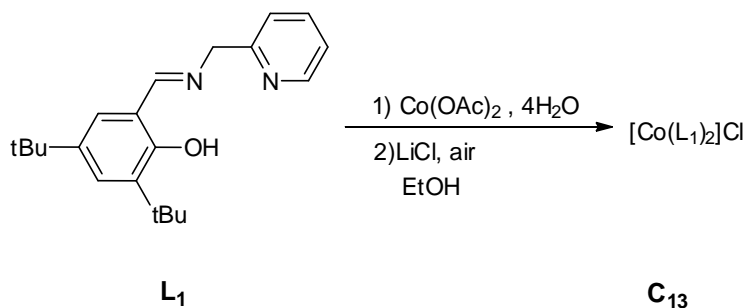


Schéma 3.27. Synthèse du complexe à base de Co(III) (C_{13})

Le spectre RMN ^1H du complexe C_{13} en DMSO-d_6 a montré un motif symétrique C^2 qui ne devrait pas être si les deux ligands coordonnés n'étaient pas équivalents. Dans ce cas, nous supposons que les deux ligands L_1 agissent d'une manière tridentate $\kappa^3\text{N,N,O}$ et que le chlorure agit comme un contre-anion. En accord avec cette hypothèse, la conductivité molaire mesurée dans une solution d'acétonitrile du complexe C_{13} ($107 \text{ S.cm}^2/\text{mol}$) est plus élevée que celles des complexes $[\text{CrCl}(\text{L}_x)_2]$, donc nous proposons que dans ce cas, et au moins dans les solvants étudiés (DMSO-d_6 et l'acétonitrile), les deux ligands agissent d'une manière tridentate $[\text{Co}(\text{L}_1-\kappa^3\text{N,N,O})_2]\text{Cl}$. Des complexes hexacoordonnés similaires à base de Co(III) $[\text{Co}(\text{L}_2)][\text{ClO}_4]$ ont été rapportés dans la littérature^[131], avec l'anion perchlorate pauvrement coordonné en dehors de la sphère de coordination du métal.

Tableau 3.3. Résultats de copolymérisation de l'oxyde de cyclohexène et CO₂^a

Essai	Cat	Co-cat	%Conv ^b	PC/CC ^b	Polycarbonate (PC)	
					% CO ₂ ^c	Productivité ^d (g PC/gCr) (M _w , M _w /M _n) ^e
1	C ₆	-	7	100/0	70	128 (n.d.)
2	C ₆	DMAP	58	49/51	95	601 (4300, 1.4)
3	-	DMAP	-	-	-	-
4 ^f	C ₆	DMAP	93	65/35	96	880 (5500, 1.23)
5 ^g	C ₇	DMAP	68	46/54	48	37 (n.d.)
6	C ₈	DMAP	-	-	-	-
7	C ₉	DMAP	2	0/100	-	-
8	C ₁₀	DMAP	3	100/0	79	70 (n.d.)
9	C ₁₁	DMAP	2	100/0	62	38 (n.d.)
10	C ₁₂	DMAP	n.d.	25/75	41	9
11	C ₁₃	DMAP	-	-	-	-

^a Conditions de la réaction: Oxyde de cyclohexène (0.049 mol), catalyseur (0.06 mmol), DMAP (0.5 mmol), (rapport molaire substrat/co-catalyseur/catalyseur = 815/8/1), T = 80 °C, P(CO₂) = 50 bar, t = 12h, n.d.= non déterminé. ^b Basé sur RMN ¹H. ^c Déterminé par le rapport de l'intégrale des ¹H des liaisons carbonate / liaisons d'ether. ^d Rendement isolé. ^e Déterminé par GPC. ^f Rapport molaire co-catalyseur/catalyseur = 5/1. ^g 24 h.

De la même manière, l'addition d'une amine hétérocyclique telle que la N-diméthylaminopyridine (DMAP) comme co-catalyseur améliore la conversion de l'époxyde jusqu'à 58% en produisant également le carbonate cyclique (CC) (PC/CC 49/51, essai 2, tableau 3.3). Après des lavages successifs avec du hexane, le polymère est obtenu avec une productivité de 601 gr par gr de Cr. L'analyse par RMN ¹H montre un pourcentage élevé de liaisons carbonate (95%) et le poids moléculaire est de 4300 Da. Le rôle du DMAP comme co-catalyseur est confirmé par l'essai 3 du tableau 3.3, car en absence du complexe de chromium la conversion de l'époxyde est pratiquement nulle.

Le chlorure coordonné dans C₆ peut être suffisamment labile pour agir en tant qu'un agent nucléophile qui permet l'ouverture du cycle de l'époxyde par un mécanisme concerté ou bimétallique, comme il a été proposé pour les catalyseurs [CrX(Salen)]^[133]. Mais dans ce cas la possibilité de former les espèces stables bis(chélate) [Cr(k³,N,N',O)₂]⁺ rend l'activité basse et empêche l'insertion du dioxyde de carbone. L'addition d'un excès de co-catalyseur amine

permet une concurrence pour occuper la position coordinative vacante et éviter ainsi la formation des espèces bis(chélate) inactives, bien que dans ce cas des petites chaînes sont formées ($M_w \approx 4000$) et le carbonate cyclique est également obtenu indiquant un difficile accès de l'époxyde au centre métallique. En fait, la diminution du rapport DMAP/Cr de 8 à 5, permet l'augmentation de la conversion de l'époxyde, la productivité, la sélectivité vers le polycarbonate et le poids moléculaire du copolymère obtenu (essai 4, tableau 3.3). Une diminution de la sélectivité vers l'obtention du copolymère en employant des fortes quantités élevées de co-catalyseur a été également rapportée lors de l'utilisation des catalyseurs Cr(Salen)^[133].

La substitution du groupement imine du ligand par un groupement amine permet l'obtention d'un catalyseur (complexe **C₇**) actif (68% de conversion de l'époxyde en 24 h), mais moins sélectif pour la formation du polymère qui s'obtient avec une productivité et une teneur de CO₂ plus basses (essai 5, tableau 3.3). Alors que le remplacement du fragment pyridine par une quinoléine (complexe **C₈**) conduit à un système inactif (essai 6, tableau 3.3).

Les ligands qui contiennent des groupements amines au lieu du groupement pyridine (**L₅-L₈**) fournissent des systèmes catalytiques (complexes **C₉₋₁₂**) avec un très faible taux de conversion de l'époxyde (essais 7-10, tableau 3.3). Cela peut être dû à l'encombrement stérique autour du groupement amine alquillique qui empêche l'approximation du substrat au centre métallique.

Le catalyseur à base de cobalt **C₁₃** en présence de DMAP n'a présenté aucune activité catalytique dans les conditions présentées dans le tableau 3.3 (essai 11).

Dans le but d'étudier l'effet du co-catalyseur, plusieurs essais catalytiques ont été effectués en présence du complexe **C₆** accompagné de différentes amines comme co-catalyseurs. Les résultats obtenus se présentent dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4. Effet du co-catalyseur dans la réaction de copolymérisation de l'oxyde de cyclohexène et CO₂^a

Entry	Cat	Co-cat	%Conv ^b	PC/CC ^b	% CO ₂ ^c	Polycarbonate
						Productivity ^d (g PC/gCr) (M _w , M _w /M _n) ^e
1	C ₆	Py	44	75/25	93	899 (2800, 1.19)
2	-	Py	-	-	-	-
3	C ₆	NEt ₃	2	67/33	80	89 (864, 1.10)
4	-	NEt ₃	-	-	-	-
5	C ₆	PPNCl	95	32/68 ^f	81	268
6	-	PPNCl	42	0/100 ^g	-	-

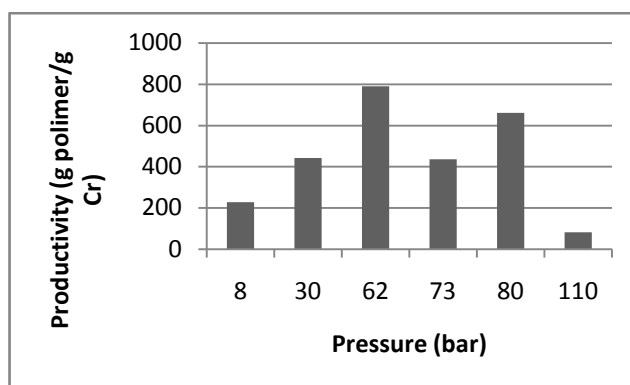
^a Conditions de la réaction: Oxyde de cyclohexène (0.049 mol), catalyseur (0.06 mmol), co-catalyseur (0.5 mmol), (rapport molaire substrat/co-catalyseur/catalyseur = 815/8/1), T = 80 °C, P(CO₂) = 50 bar, t = 12h, n.d.= non déterminé. ^b Basé sur RMN ¹H. ^c Déterminé par le rapport de l'intégrale des ¹H des liaisons carbonate / liaisons d'ether. ^d Rendement isolé. ^e Déterminé par GPrC. ^f 42 % carbonate cyclique isolé (Z/E = 90/10). ^g 23 % carbonate cyclique isolé (Z/E = 100/0).

Une bonne sélectivité et une productivité élevée en polycarbonate étaient obtenues en utilisant la pyridine comme co-catalyseur (essai 1, tableau 3.4) pour former des polymères avec M_w=2800 Da et une teneur de CO₂ de 93%. Le polycarbonate a été également formé avec le système catalytique en présence de NEt₃ mais avec une conversion de l'époxyde très basse. Dans ce cas, des oligomères de poids moléculaire bas ont été obtenus avec une faible productivité (essai 3, Tableau 3.4). Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés pour des catalyseurs de Cr(III)-Salen^[133]. Comme dans le cas de DMAP, en absence du complexe C₆, ni pyridine ni NEt₃ sont actifs en tant que catalyseurs pour cette réaction (essais 2 et 4, tableau 3.4).

En revanche, la présence de PPNCl comme co-catalyseur conduit à la formation du carbonate cyclique comme produit majoritaire (Essai 5, tableau 3.4) avec un rendement isolé de 42% et une relation Z/E = 9/1. Contrairement aux autres co-catalyseurs, le PPNCl était actif en absence du complexe dans le couplage de CO₂/CHO produisant exclusivement du carbonate cyclique Z (essai 6, tableau 3.4).

L'effet de la pression de CO₂ sur la productivité du polycarbonate a été examiné avec le système catalytique C₆/DMAP. À partir des résultats obtenus qui se résument sur le graphique 3.1, on observe une augmentation de la productivité avec la pression de CO₂ jusqu'à 62 bars où elle atteint un maximum de 800 g de copolymère par 1 g de chrome. À des

pressions plus élevées, la productivité en polycarbonate diminue et le carbonate cyclique est obtenu comme produit majoritaire. De fait, à 110 bar une sélectivité presque totale en carbonate cyclique était obtenue. L'incorporation de CO₂ dans le polymère n'a pas été affectée par la pression de CO₂ comme il a été indiqué aussi par Darensbourg et al. pour les systèmes catalytiques [Cr(Salen)N₃]^[135]. Cette dépendance de l'activité catalytique en fonction de la pression a été attribuée à une favorisation de l'insertion de CO₂ en augmentant la pression jusqu'à 34.5 bar. Au-delà de cette pression et jusqu'à 55,2 bar, l'activité dans la formation du polycarbonate diminue et cela est attribué à l'effet de dilution dû à l'augmentation du volume par la solubilité du CO₂ dans la phase époxyde ou le catalyseur est dissout.



Graphique 3.1. Effet de pression sur la productivité de polycarbonate

Conditions de la Catalyse: Catalyseur C₆: 0.06 mmol, CHO: 0.049 mol (5 mL), DMAP: 0.5 mmol, T= 80 °C, t = 24 h. A 110°C 26 % du carbonate cyclique isolé (*cis/trans* = 87/13)

Au vu des résultats obtenus, le mécanisme que nous proposons peut impliquer la dissociation du ligand chlorure dans le complexe [CrCl(L_x)₂], qui peut être substitué soit par le fragment pyridine du ligand coordonnée d'une forme bidenté, par le co-catalyseur (DMAP), ou directement par le substrat (**a** et **b**, schéma 3.29). L'ouverture de l'époxyde par l'ion Cl⁻ donne lieu aux espèces alkoxo. L'insertion ultérieure de CO₂ peut être suivie par une attaque intramoléculaire qui produit le carbonate cyclique (**c**, schéma 3.29), ou par des insertions alternatives de l'époxyde et du CO₂ conduisant ainsi à la chaîne en croissance de polycarbonate (**d**, schéma 3.29).

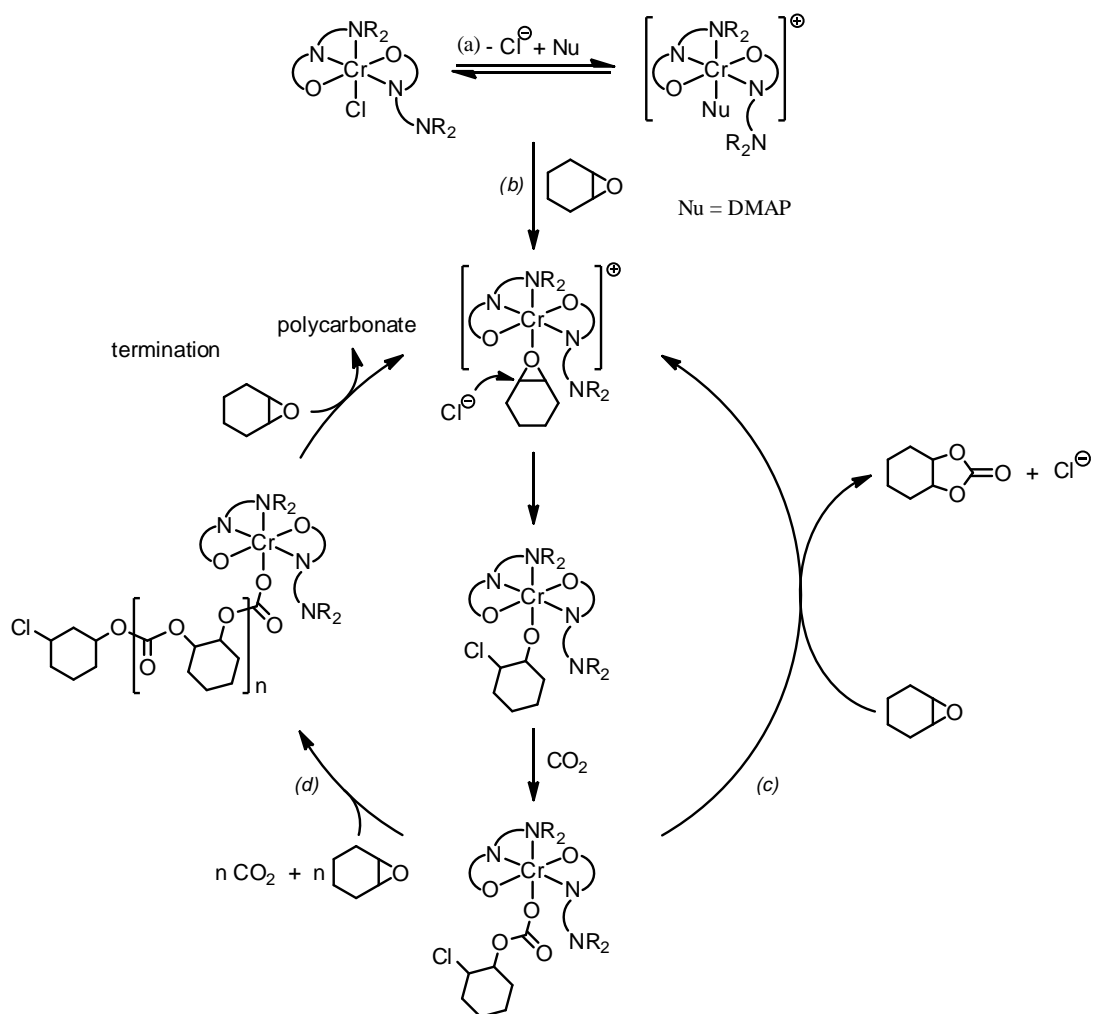


Schéma 3.29. Mécanisme proposé pour le couplage du CHO et CO₂ catalysé par les complexes $[CrCl(L_x)_2]$

b. Couplage de l'oxyde de propylène et l'oxyde de styrène et CO₂

Les réactions de couplage de l'oxyde de propylène (PO) et de l'oxyde de styrène (STO) avec CO₂ catalysées par le complexe **C₆** en présence de plusieurs amines comme co-catalyseur ont été étudiées (Schéma 3.30). Les résultats obtenus se présentent dans le tableau 3.5.

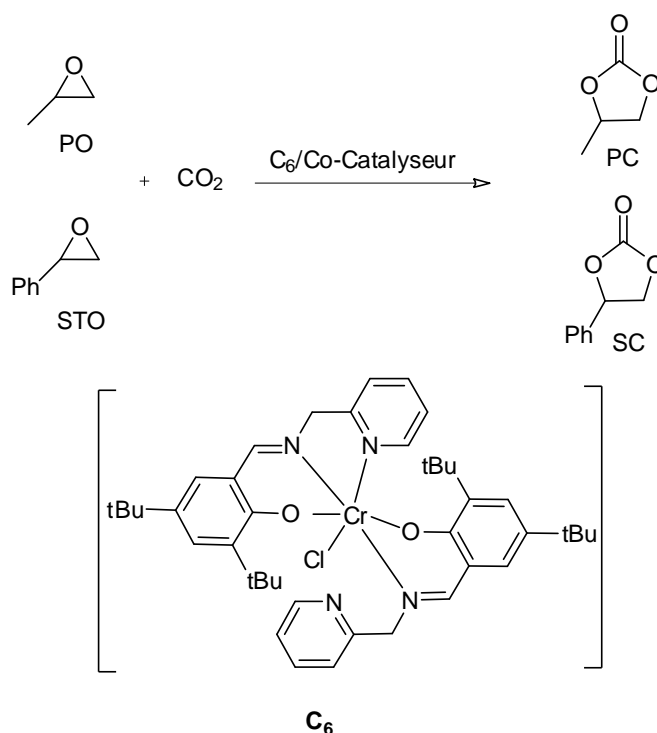


Schéma.3.30. Couplage de l'oxyde de propylène (PO) et de l'oxyde de styrène (STO) avec CO₂

L'oxyde de styrène et l'oxyde de propylène réagissent avec le dioxyde de carbone à 80 °C et 50 bar pour produire de manière sélective le carbonate cyclique correspondant quelque soit la combinaison catalyseur **C₆**/co-catalyseur utilisée. Pas de polycarbonate a été détecté par RMN ¹H.

En général, l'ajout du co-catalyseur permet d'améliorer l'activité catalytique du complexe **C₆** (comparaison de l'essai 1 avec les essais 2, 4, 6 et 8 pour le STO et de l'essai 10 avec les essais 11, 13 et 15 pour le PO, tableau 3.5). Dans le cas de DMAP et PPNCI, ces deux co-catalyseurs ont montré une activité considérable en absence du complexe **C₁** (essais 3 et 12 pour DMAP, et essais 9 et 16 pour PPNCI, tableau 3.5).

Le meilleur résultat pour le couplage de STO et le CO₂ a été obtenu en utilisant le système catalytique **C₆**/PPNCI (97% de conversion, essai 8, tableau 3.5). Ce même système catalytique était très actif dans le couplage de PO et le CO₂, mais dans ce cas la conversion était la même que celle obtenue avec PPNCI et en absence du complexe **C₆** (essais 15 et 16, tableau 3.5).

Tableau 3.5. Résultats du couplage de l'oxyde de styrène (STO) et l'oxyde de propylène (PO) avec CO₂ catalysé par C₁ en présence de différents co-catalyseurs.^[a]

Essai	Substrat	Catalyseur	Co-cat	% Conv ^b
1	STO	C ₁	-	9
2	STO	C ₁	DMAP	54
3	STO	-	DMAP	34
4	STO	C ₁	Py	49
5	STO	-	Py	0
6	STO	C ₁	DBU	48
7	STO	-	DBU	9
8	STO	C ₁	PPNCl	97
9	STO	-	PPNCl	36
10	PO	C ₁	-	36
11	PO	C ₁	DMAP	42
12	PO	-	DMAP	21
13	PO	C ₁	Py	46
14	PO	-	Py	0
15	PO	C ₁	PPNCl	80
16	PO	-	PPNCl	81

^a Conditions de la réaction: Catalyseur (0.06 mmol), STO (0.078 mol), PO (0.049 mol), co-catalyseur (0.5 mmol), T = 80 °C, P(CO₂) = 50 bar, t = 24h. ^b Déterminée par RMN ¹H

3.4. Conclusion

Nouveaux systèmes catalytiques à base de complexes Cr(III)-ligands tridentates ont été préparés et utilisés dans la réaction de copolymérisation et de couplage des époxydes et CO₂. Les ligands tridentates **L_x** forment des complexes à six coordinats [Cr(**L_x**-κ³N,N,O)(**L_x**-κ²N,O)Cl] dans lesquels le chlorure est coordonné.

Le complexe similaire à base de Co(III)-ligand **L₁** présente une structure différente dans les solvants DMSO-d⁶ et l'acétonitrile, dans laquelle les deux ligands **L₁** agissent d'une manière tridenté [Co(**L₁**-κ³N,N,O)₂]Cl.

Les complexes du Cr (III) en présence d'un co-catalyseur forment des espèces actives pour le couplage des époxydes et CO₂.

La réaction de l'oxyde de cyclohexane (CHO) et le dioxyde de carbone conduit à la formation des mélanges de polycarbonates et de carbonates cycliques, où le rapport dépend du co-catalyseur utilisé.

Les meilleurs résultats de formation du polycarbonate ont été obtenus avec les systèmes catalytiques **C₆**/DMAP et **C₆**/Pyridine, avec une productivité de 880 g / g de Cr et de 899 g / g de Cr respectivement.

La réaction de l'oxyde de styrène (STO) et l'oxyde de propylène (PO) avec CO₂ produit sélectivement le carbonate cyclique correspondant. Dans la plupart des cas, la combinaison du complexe de Cr(III) et du co-catalyseur s'est avéré être bénéfique pour la conversion.

Le système catalytique **C₆**/PPNCl a permis d'obtenir le meilleur résultat de conversion (97%) pour la réaction de couplage de l'oxyde de styrène (STO) et CO₂.

3.5. Partie expérimentale

3.5.1 Procédure générale du travail

L'oxyde de cyclohexène, l'oxyde de styrène et l'oxyde de propylène ont été distillés sur CaH₂ et ils ont été stockés sous l'azote. Le dioxyde de carbone (CO₂, qualité CP 5.3 et du SCF 99.995) a été fourni par Air Products. Les solvants ont été purifiés soit par distillation ou par un système de purification MBraun-SPS-800 et stockés sous l'azote.

Les analyses de RMN ¹H et ¹³C ont été enregistrés sur un appareil Varian Mercury VX 400 et un appareil Varian 400-MR dans CDCl₃ comme solvant. Les déplacements chimiques (δ) sont référenciés au standards internes CDCl₃ (7,26 ppm ¹H, 77,23 ppm ¹³C) ou Me₄Si (0,00 ppm ¹H).

Les spectres IR (4000-400 cm⁻¹) ont été enregistrés sur un spectromètre Midac grams/386 directement en solution sur une cellule dans ATR ou en état solide sur pastille de KBr.

La conductivité a été mesurée avec un conductimètre Crison GLP équipé d'une cellule de conductivité Pt.

Les spectres visible UV ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Shimadzu UV 1203.

Les mesures de MALDI-TOF ont été exécuté sur un spectromètre Voyager-DE-STR (Applied Biosystems) équipé d'un laser d'azote 337 nm. Tous les spectres ont été acquis dans le mode de réflecteur d'ion positif. La matrice utilisée est de dithranol. La matrice a été dissoute dans MeOH à une concentration de 10 mg.ml⁻¹. Le complexe (1mg) a été dissous dans 1mL de THF ou CH₂Cl₂. 1 µl d'échantillon, 1 µl du matrice et 1 µl de la solution de trifluoroacétate de potassium ont été déposés successivement sur le support d'échantillon en acier inoxydable et on laisse sécher avant l'introduction dans le spectromètre de masse. Trois mesures indépendantes ont été effectuées pour chaque échantillon.

Le spectre de masse de l'ionisation par l'électronébuliseur (ESI-MS) a été obtenu avec un spectromètre de masse Agilent Technologies. Normalement, une solution diluée du composé dans un mélange de DMF/méthanol (1 : 99), a été fourni directement à la source du spectromètre à 0,01 ml min⁻¹ avec une micro seringue Hamilton contrôlé par une pompe d'injection. La pointe du nébuliseur est opérée à 3000-3500V et 250°C et l'azote était à la fois gaz de séchage et de nébulisation. La tension de cône était 30V. Des pics d'ions quasi-

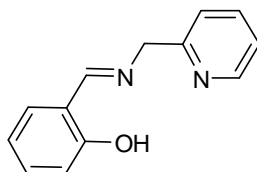
moléculaires $[M-H]^-$ (mode ion négatif) ou $[M + Na]^+$ (mode ions positif) étaient attribué sur la base des valeurs m/z .

Les masses moléculaires (M_w) des copolymères et les distributions de masse moléculaires (M_w/M_n) ont été déterminées par chromatographie par perméation de gel par rapport à des étalons de polystyrène. Les mesures ont été faites dans le THF sur un dispositif de pompe Millipore-Waters 510 HPLC en utilisant trois séries de systèmes de colonne (colonnes linéaire MZ-Gel 100 Å, MZ-Gel 1000 Å, MZ-Gel 10000 Å) avec un détecteur UV (ERC-7215) et un détecteur IR (ERC-7515a). Le logiciel utilisé pour obtenir les données est NTeqGPC 5.1. Les échantillons ont été préparés comme suit: 10 mg du copolymère a été solubilisé dans 2 ml de tétrahydrofurane (qualité HPLC) stabilisé avec 2,6-di-*tert*-4-méthylphenol.

Les susceptibilités magnétiques ont été mesurées sur une balance de susceptibilité magnétique Sherwood MSB Mk1 avec un calibrage standard KK105.

3.5.2 Synthèse des différents composés

a. Synthèse du ligand L_{1a}



A une solution de 2-(aminométhyl)pyridine (0.48 ml, 4.35 mmol) dans 5 ml d'éthanol on ajoute (0.48 ml, 4.35 mmol) de 2-hydroxybenzaldehyde. La solution résultante est agitée pendant 2 heures. Ensuite, l'évaporation du solvant sous vide permet d'obtenir le produit désiré sous forme d'un solide jaune.

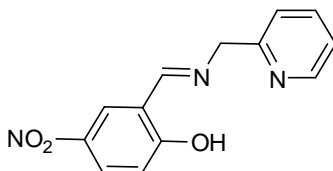
Rdt = 89 %.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ en ppm: 4.83 (s, 2H, =NCH₂), 6.77 (td, 1H, Ar), 6.86 (d, 1H, Ar), 7.09 (dt, 1H, Ar), 7.18 (m 3H), 7.57 (td, 1H, Ar), 8.41 (s, 1H, N=CH), 8.46 (d, 1H, Ar).

RMN ¹³C (100.6 MHz, CDCl₃) δ en ppm: 18.4, 58.2, 64.9, 117.0, 35.2, 118.7, 122.0, 122.4, 131.6, 132.5, 137.0, 149.3, 157.9, 161.0, 166.9.

IR, ν (KBr): 1627 cm⁻¹ (C=N).

b. Synthèse du ligand L_{1b}



A une solution de 2-(aminométhyl)pyridine (352 µl, 3.19 mmol) ml dans 5 ml d'éthanol on ajoute le 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde (0.56 g, 3.19 mmol). La solution résultante est agitée pendant 2 heures. Ensuite, l'évaporation du solvant sous vide permet d'obtenir le produit désiré sous forme d'un solide jaune.

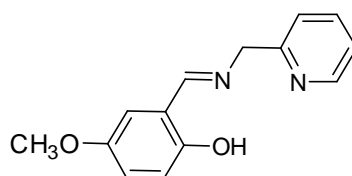
Rdt = 37 %.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ en ppm: 4.87 (s, 2H, =NCH₂), 6.95 (d, 1H, Ar), 7.25 (m, 1H, Ar), 7.33 (d, 1H, Ar), 7.72 (td, 1H, Ar), 8.16 (dd, 1H, Ar), 8.27 (d, 1H, Ar), 8.57 (s, 1H, CH=N), 8.59 (d, 1H, Ar).

RMN ¹³C (100.6 MHz, CDCl₃) δ en ppm: 63.3, 117.0, 118.8, 122.3, 128.3, 128.4, 137.2, 149.7, 156.1, 165.6, 168.5.

IR,_v (KBr): 1640 cm⁻¹ (C=N).

c. Synthèse du ligand L_{1c}



A une solution de 2-(aminométhyl)pyridine (387 µl, 3.51 mmol) dans 5 ml d'éthanol on ajoute le 2-hydroxy-5-méthoxybenzaldehyde (0.46 ml, 3.51 mmol). La solution résultante est agitée pendant 2 heures. Ensuite, l'évaporation du solvant sous vide permet d'obtenir le produit désiré sous forme d'un solide jaune.

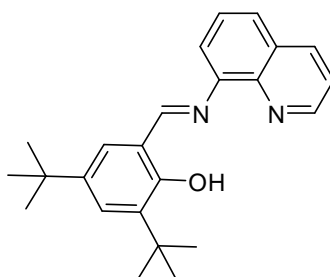
Rdt = 70 %.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ en ppm: 3.82 (s, 3H, CH₃O), 4.88 (s, 2H, =NCH₂), 6.80 (s, 1H, Ar), 6.90 (s, 1H, Ar) 7.17 (t, 1H, Ar), 7.25 (1H, Ar), 7.33 (d, *J* = 8 Hz, 1H, Ar), 7.66 (td, *J* = 7Hz, 1H, Ar), 8.84 (s, 1H, N=CH), 8.55 (d, *J* = 4 Hz, 1H, Ar).

RMN ¹³C (100.6 MHz, CDCl₃) δ en ppm: 55.9, 65.1, 115.0, 117.7, 118.4, 119.6, 121.9, 122.3, 136.9, 149.3, 152.0, 155.1, 157.9, 166.5.

IR,_v (KBr): 1636 cm⁻¹ (C=N).

d. Synthèse du ligand L₄



A une solution de 2-hydroxy-3,5-di-tertbutylbenzaldehyde (1g, 4.26 mmol) dans 20 ml de méthanol, on ajoute (0.641g, 4.26 mmol) de 8-aminoquinoline et une goutte de l'acide formique, et la solution résultante est agitée à reflux durant une nuit. Ensuite, on laisse refroidir et le précipité qui se forme est filtré et lavé avec du méthanol (5ml) ce qui permet d'obtenir le produit désiré sous forme d'un solide orange.

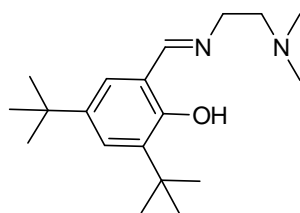
Rdt = 56%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ en ppm: 1.35 (s, 9H, Ar), 1.50 (s, 9H, Ar), 7.49 (dd, 1H, Ar), 7.57 (t, 1H, Ar), 7.71 (s, 1H, Ar), 7.73 (s, 1H, Ar), 8.23 (s, 1H, Ar), 8.25 (s, 1H, Ar), 8.90 (s, 1H, Ar), 9.02 (m, 1H, Ar).

RMN ¹³C (100.6 MHz, CDCl₃) δ en ppm: 31.6, 34.4, 117.7, 121.5, 124.3, 128.3, 129.9, 137.7, 149.9, 153.9, 153.7, 160.0.

IR, ν (KBr): 1615 cm⁻¹ (C=N).

e. Synthèse du ligand L₅



A une solution de 2-hydroxy-3,5-di-tertbutylbenzaldehyde (1 g, 4.57 mmol) dans 15 ml de méthanol, on ajoute N,N'-dimethylethane-1,2-diamine (0.465 ml, 4.57 mmol), et la solution résultante est agitée à reflux durant une nuit. Ensuite, on laisse refroidir et l'évaporation du solvant sous vide permet d'obtenir le produit désiré sous forme d'un solide jaune.

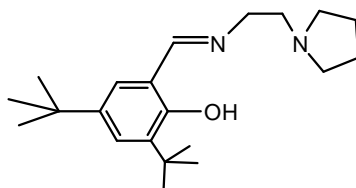
Rdt = 56%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ en ppm: 1.30 (s, 9H, Ar), 1.44 (s, 9H, Ar), 2.31 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.72 (t, 1H, CH₂), 3.47 (s, 2H, CH₂), 7.07 (s, 1H, Ar), 7.37 (s, 1H, Ar), 8.38 (s, 1H, CH=N),

RMN ¹³C (100.6 MHz, CDCl₃) δ en ppm: 31.6, 31.3, 34.5, 46.7, 52.5, 67.1, 123.7, 123.8, 128.3, 138.4, 153.7, 157.5.

IR, ν (KBr, cm⁻¹): 1732, 1694, 1634 (ν_{CN}), 1362, 1275, 1253, 1203, 1173, 1133, 1041, 969, 933, 877, 828, 773, 730, 645.

f. Synthèse du ligand L₆



A une solution de 1-(2-aminoéthyl) pyrrolidine ($2.13 \cdot 10^{-3}$ mol) dans 40 ml du méthanol on ajoute une solution de 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxyaldehyde (500 mg, $2.13 \cdot 10^{-3}$ mol) dans 40 ml du méthanol. La solution résultante est maintenue sous agitation durant une nuit. L'évaporation du solvant sous vide permet d'isoler le ligand sous forme d'un solide jaune.

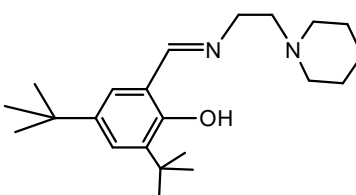
Rdt = 78 %.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ en ppm: 1.31 (s, 9H, CH₃), 1.45 (s, 9H, CH₃), 1.83 (m, 4H, CH₂, pyrrolidine), 2.63 (s, 4H, CH₂-N, pyrrolidine), 2.85 (t, $J = 5$ Hz, 2H, CH₂N), 3.78 (t, $J = 6$ Hz, 2H, CH₂N=), 7.09 (s, 1H, Ar), 7.38 (s, 1H, Ar), 8.40 (s, 1H, CH=N), 13.79 (s, OH).

RMN ¹³C (100.6 MHz, CDCl₃) δ en ppm: 23.7, 29.6, 31.7, 34.3, 35.2, 54.8, 57.1, 59.2, 118.1, 126, 127, 136.8, 140.1, 158.3, 166.7.

IR, ν (KBr): 1636 cm⁻¹ (C=N).

g. Synthèse du ligand L₇



A une solution de 1-(2-aminoéthyl) piperidine ($2.13 \cdot 10^{-3}$ mol) dans 40 ml du méthanol on ajoute une solution de 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxyaldehyde (500 mg, $2.13 \cdot 10^{-3}$ mol) dans 40 ml du méthanol. La solution résultante est maintenue sous agitation durant une nuit. L'évaporation du solvant sous vide permet d'isoler le ligand sous forme d'un solide jaune.

Rdt = 85 %.

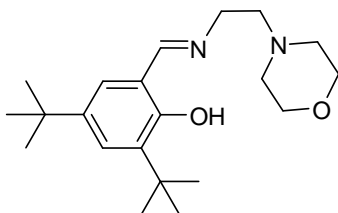
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ en ppm: 1.31 (s, 9H, CH₃), 1.45 (s + m, 11H, CH₃ + CH₂, piperidine), 1.60 (m, 4H, CH₂, piperidine), 2.50 (m, 4H, CH₂-N, piperidine), 2.69 (t, $J = 8$ Hz,

2H, CH₂N), 3.75 (t $J = 8$ Hz, 2H, CH₂N=), 7.09 (d, 1H, Ar), 7.38 (d, 1H, Ar), 8.38 (s, 1H, CH=N), 13.81 (s, OH).

RMN ¹³C (100.6 MHz, CDCl₃) δ en ppm: 24.4, 26.1, 29.6, 31.7, 34.3, 35.2, 55.1, 57.3, 59.9, 118.1, 126, 127, 136.8, 140.1, 158.3, 166.7.

IR ,_v (KBr): 1633 cm⁻¹ (C=N).

h. Synthèse du ligand L₈



A une solution de 2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde (500 mg, 2.13 mmol) dans 40 ml du méthanol, on ajoute une solution de 4-(2-aminoéthyl)morpholine (0.28 ml, 2.13 mmol) en 20 ml du méthanol. La solution obtenue prend une couleur jaune et le mélange obtenu est agité toute la nuit à température ambiante. L'évaporation du solvant sous vide permet d'isoler le ligand sous forme d'un solide jaune.

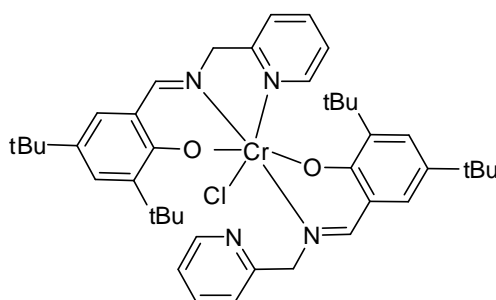
Rdt = 88%.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ en ppm: 1.32 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.45 (s, 9H, C(CH₃)₃), 2.57 (m, 4H, N(CH₂CH₂)₂O), 2.75 (m, 2H, -CH₂-CH₂-N), 3,75 (m, 6H, CH=N-CH₂, -CH₂-O-CH₂), 7.09 (d, 1H, Ar), 7.39 (d, 1H, Ar), 8.39 (s, 1H, -CH=N), 13.72 (s, 1H, -OH).

RMN ¹³C (100.6 MHz, CDCl₃) δ en ppm: 29.6, 31.6, 34.3, 35.2, 54.0, 57.0, 59.4, 67.1, 118.0, 125.9, 127.1, 136.8, 140.1, 158.2, 166.9.

IR ,_v (KBr): 1633 cm⁻¹ (C=N).

i. Synthèse du complexe C₆



A une solution du ligand **L₁** (0.680 g, 2.50 mmol) dans 36 ml de THF distillé et désoxygéné on ajoute CrCl₂ (0.255 g, 2.10 mmol) sous atmosphère sèche et sous agitation. Le mélange est agité pendant 3 heures sous atmosphère inerte et durant 3 heures additionnelles à l'aire. Ensuite, 200 ml de méthyle *tert*-butyle éther sont ajoutés et le mélange est extrait avec une solution saturée de NH₄Cl (3 x 200 ml) et une solution saturée de NaCl (3 x 200 ml). La phase organique est séchée sur Na₂SO₄ et le solvant est éliminé sous vide pour donner un solide vert foncé.

Rdt = 62 %.

Analyse élémentaire: pour C₄₂H₅₄ClCrN₄O₂.5H₂O (824,43)

Calc. % C, 61.19, % H, 7.82, % N, 6.80

Tr. % C, 60.54, % H, 7.23, % N, 6.78

MALDI-TOF HRMS: pour (C₄₂H₅₄CCrN₄O₂)⁺ [M-Cl]⁺ Calc. m/z = 698.3652

Tr. m/z = 698.3378

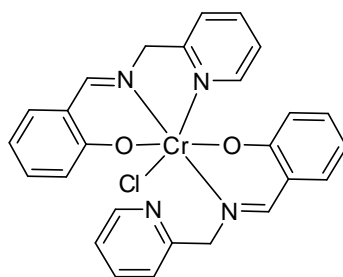
IR v (Atr, cm⁻¹): 3405, 2953, 1616 (v_{CN}), 1533, 1418, 1255, 1170, 1056, 764.

UV-Vis (MeCN, 4.04 .10⁻⁴ M) λ (nm) (ε): 311 (8505), 410 (1842), 519 (413).

Λ_M (MeCN, 4.04 .10⁻⁴ M) = 34.4 S.cm² S.mol⁻¹.

μ_{eff} (21 °C) = 3.95 μ_B.

j. Synthèse du complexe **C_{6a}**



A une solution du ligand **L_{1a}** (0.330 g, 1.6 mmol) dans 36 ml de THF distillé et désoxygéné on ajoute CrCl₂ (0.190 g, 1.6 mmol) sous atmosphère sèche et sous agitation. Le mélange est agité pendant 3 heures sous atmosphère inerte et durant 3 heures additionnelles à l'aire. Ensuite, 200 ml de méthyle *tert*-butyle éther sont ajoutés et le mélange est extrait avec une solution saturée de NH₄Cl (3 x 200 ml) et une solution saturée de NaCl (3 x 200 ml). La

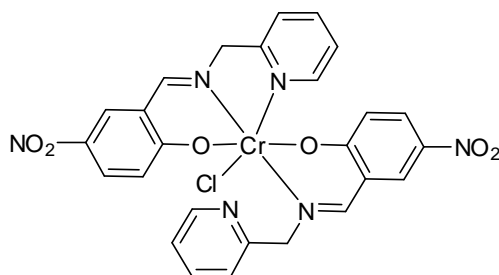
phase organique est séchée sur Na_2SO_4 et le solvant est éliminé sous vide pour donner un solide jaune.

Rdt = 98 %.

MALDI-TOF HRMS: pour $(\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{CrN}_4\text{O}_2)^+ [\text{M}-\text{Cl}]^+$ Calc. $m/z = 474.1148$
Tr. $m/z = 474.1808$

IR ν (Atr, cm^{-1}): 1611 (ν_{CN}), 1538, 1446, 1286, 909, 762.

k. Synthèse du complexe C_{6b}



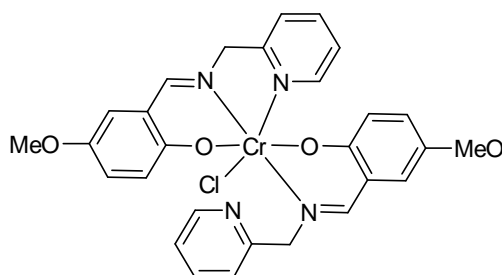
A une solution du ligand L_{1b} (0,128 g, 0,5 mmol) dans 15 ml de THF distillé et désoxygéné on ajoute CrCl_2 (0,061 g, 0,5 mmol) sous atmosphère sèche et sous agitation. Le mélange est agité pendant 3 heures sous atmosphère inerte et durant 3 heures additionnelles à l'aire. Ensuite, le solvant est éliminé sous vide et le solide résultant est lavé avec du pentane. Le complexe est obtenu sous forme d'un solide vert foncé.

Rdt = 57 %.

MALDI-TOF HRMS: pour $(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{CrN}_6\text{O}_6)^+ [\text{M}-\text{Cl}]^+$ Calc. $m/z = 564.0849$
Tr. $m/z = 564.4442$

IR ν (Atr, cm^{-1}): 1608 (ν_{CN}), 1484, 1317, 1099, 839, 756, 657, 619.

l. Synthèse du complexe C_{6c}



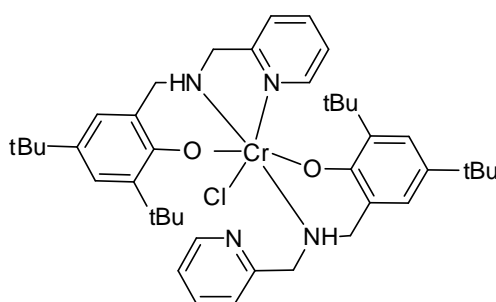
A une solution du ligand **L_{1c}** (0.395 g, 1.6 mmol) dans 40 ml de THF distillé et désoxygéné on ajoute CrCl₂ (0.2 g, 1,6 mmol) sous atmosphère sèche et sous agitation. Le mélange est agité pendant 3 heures sous atmosphère inerte et durant 3 heures additionnelles à l'aire. Ensuite, le solvant est éliminé sous vide et le solide résultant est lavé avec du pentane. Le complexe est obtenu sous forme d'un solide brun foncé.

Rdt = 91 %.

MALDI-TOF HRMS: pour (C₂₈H₂₆CrN₄O₄)⁺ [M-Cl]⁺ Calc. m/z = 534.1359
Tr. m/z = 534.2080

IR ν (Atr, cm⁻¹): 1629, 1613 (ν_{CN}), 1541, 1468, 1392, 1352, 1284, 1220, 1160, 1031, 816, 768.

m. Synthèse du complexe **C₇**



A une solution du ligand **L₂** (1.304 g, 4.0 mmol) dans 36 ml de THF distillé et désoxygéné on ajoute CrCl₂ (0.255 g, 2.0 mmol) sous atmosphère sèche et sous agitation. Le mélange est agité pendant 3 heures sous atmosphère inerte et durant 3 heures additionnelles à l'aire. Ensuite, 200 ml de méthyle *tert*-butyle éther sont ajoutés et le mélange est extrait avec une solution saturée de NH₄Cl (3 x 200 ml) et une solution saturée de NaCl (3 x 200 ml). La phase organique est séchée sur Na₂SO₄ et le solvant est éliminé sous vide pour donner un solide foncé.

Rdt = 32 %.

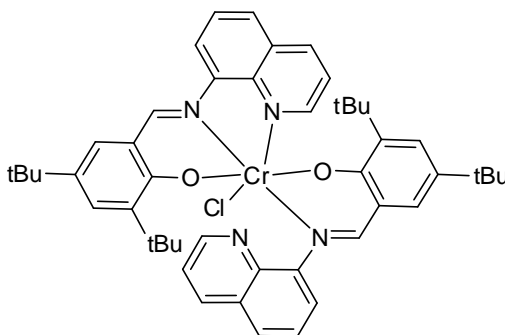
Analyse élémentaire: pour C₄₂H₅₆ClCrN₄O₂.5H₂O (828.46)
Calc. % C, 60.89, % H, 8.27, % N, 6.76
Tr. % C, 60.37, % H, 7.95, % N, 6.36

MALDI-TOF HRMS: pour (C₄₂H₅₉ClCrN₄O₂)⁺ [M+H]⁺ Calc. m/z = 738.3732
Tr. m/z = 738.3566

pour $(C_{42}H_{58}CrN_4O_2)^+ [M-Cl]^+$ Calc. $m/z = 702.3965$
Tr. $m/z = 702.3856$

IR ν (Atr, cm^{-1}): 3179-3400 (ν_{NH}), 2954, 1612 (ν_{NH}), 1479, 1442, 1262, 1118, 1053, 1028, 803, 551.

n. Synthèse du complexe C_8



A une solution du ligand L_4 (0.809 g, 2.24 mmol) dans 36 ml de THF distillé et désoxygéné on ajoute $CrCl_2$ (0.138 g, 1,12 mmol) sous atmosphère sèche et sous agitation. Le mélange est agité pendant 3 heures sous atmosphère inerte et durant 3 heures additionnelles à l'aire. Ensuite, 240 ml de méthyle *tert*-butyle éther sont ajoutés et le mélange est extrait avec une solution saturée de NH_4Cl (3 x 200 ml) et une solution saturée de $NaCl$ (3 x 200 ml). La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 et le solvant est éliminé sous vide pour donner un solide violet foncé.

Rdt = 46 %.

Analyse élémentaire: pour $C_{48}H_{54}ClCrN_4O_2 \cdot 2H_2O$ (842.45)

Calc. % C, 68.43, % H, 6.94, % N, 6.65

Tr. % C, 68.71, % H, 6.89, % N, 6.69

MALDI-TOF HRMS: pour $(C_{48}H_{55}CrN_4O_2Na)^+ [MH-Cl+Na]^+$ Calc. $m/z = 794.3628$
Tr. $m/z = 794.1865$

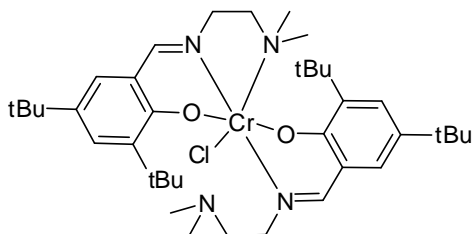
pour $(C_{48}H_{54}CrN_4O_2)^+ [M-Cl]^+$ Calc. $m/z = 770.3652$
Tr. $m/z = 770.4606$

IR ν (Atr, cm^{-1}): 1609 (ν_{CN}), 1598, 1588, 1576, 1530, 1506, 1460, 1410, 1384, 1361, 1250, 1164, 1074, 827, 784.

UV-Vis (MeCN, $4.04 \cdot 10^{-4}$ M) λ (nm) (ϵ): 364 (9975), 493 (3845), 619 (454).

Λ_M (MeCN, $4.04 \cdot 10^{-4}$ M) = $23.6 \text{ S.cm}^{-2}.\text{mol}^{-1}$.

o. Synthèse du complexe **C₉**



A une solution du ligand **L₅** (0.734 g, 2.24 mmol) dans 40 ml de THF distillée et désoxygénée on ajoute CrCl_2 (0.342 g, 2.79 mmol) sous atmosphère sèche et sous agitation. Le mélange est agité pendant 3 heures sous atmosphère inerte et durant 3 heures additionnelles à l'aire. Ensuite, 220 ml de méthyle *tert*-butyle éther sont ajoutés et le mélange est extrait avec une solution saturée de NH_4Cl (3 x 200 ml) et une solution saturée de NaCl (3 x 200 ml). La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 et le solvant est éliminé sous vide pour donner un solide vert foncé.

Rdt = 39 %.

Analyse élémentaire: pour $\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{ClCrN}_4\text{O}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (801.46):

Calc. % C, 56.95, % H, 9.18, % N, 6.99

Tr. % C, 57.00, % H, 8.57, % N, 6.20

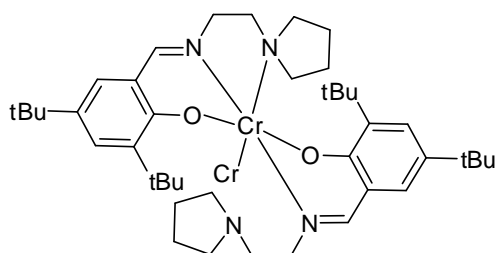
MALDI-TOF HRMS: pour $(\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{CrN}_4\text{O}_2)^+ [\text{M}-\text{Cl}]^+$ Calc. m/z = 658.4278

Tr. m/z = 658.4728

IR ν (KBr, cm^{-1}): 2955, 1614 (ν_{CN}), 1534, 1462, 1437, 1256, 1169, 840, 781, 748.

μ_{eff} (21 °C) = $3.57 \mu_B$.

p. Synthèse du complexe **C₁₀**



A une solution du ligand **L₆** (0.300 g, 0.91 mmol) dans 15 ml de THF distillé et désoxygéné on ajoute CrCl₂ (0.055 g, 0.45 mmol) sous atmosphère sèche et sous agitation. Le mélange est agité pendant 3 heures sous atmosphère inerte et durant 3 heures additionnelles à l'aire. Ensuite, 75 ml de méthyle *tert*-butyle éther sont ajoutés et le mélange est extrait avec une solution saturée de NH₄Cl (3 x 45 ml) et une solution saturée de NaCl (3 x 45 ml). La phase organique est séchée sur Na₂SO₄ et le solvant est éliminé sous vide. Le produit obtenu est lavé soigneusement avec du hexane pour donner un solide marron foncé.

Rdt = 25 %.

Analyse élémentaire: pour pour C₄₂H₆₆ClCrN₄O₂.3H₂O (800.49):

Calc. % C, 63.02, % H, 9.07, % N, 7.00

Tr. % C, 62.96, % H, 8.91, % N, 7.05

ESI HRMS: pour (C₄₂H₆₇ClCrN₄O₂)⁺ [MH]⁺ Calc. m/z = 746.4358
Tr. m/z = 746.4310

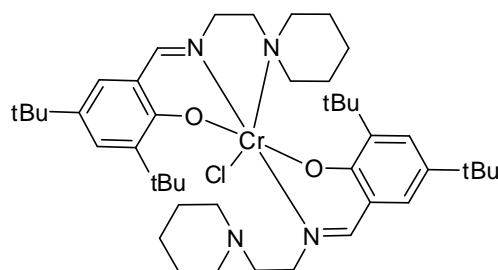
pour (C₄₂H₆₆CrN₄O₂)⁺ [M-Cl]⁺ Calc. m/z = 710.4591
Tr. m/z = 710.4553

IR v (Atr, cm⁻¹): 2954, 2906, 2866, 1635, 1612 (ν_{CN}), 1535, 1437, 1414, 1318, 1255, 1114, 916, 839, 781, 745.

UV-Vis (MeCN, 4.04 .10⁻⁴ M) λ (nm) (ε): 310 (9358), 414 (4679), 522 (249).

Λ_M (MeCN, 3.86 .10⁻⁴ M) = 37.5 S.cm⁻².mol⁻¹.

q. Synthèse du complexe **C₁₁**



A une solution du ligand **L₇** (0.300 g, 0,87 mmol) dans 15 ml de THF distillé et désoxygéné on ajoute CrCl₂ (0.053 g, 0,43 mmol) sous atmosphère sèche et sous agitation. Le mélange est agité pendant 3 heures sous atmosphère inerte et durant 3 heures additionnelles à

l'aire. Ensuite, 75 ml de méthyle *tert*-butyle éther sont ajoutés et le mélange est extrait avec une solution saturée de NH_4Cl (3 x 45 ml) et une solution saturée de NaCl (3 x 45 ml). La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 et le solvant est éliminé sous vide. Le produit obtenu est lavé soigneusement avec du hexane pour donner un solide marron foncé.

Rdt = 56 %.

ESI HRMS: pour $(\text{C}_{44}\text{H}_{70}\text{ClCrN}_4\text{O}_2)^+ [\text{MH}]^+$ Calc. $m/z = 774.4671$

Tr. $m/z = 774.4678$

pour $(\text{C}_{44}\text{H}_{70}\text{CrN}_4\text{O}_2)^+ [\text{M-Cl}]^+$ Calc. $m/z = 738.4904$

Tr. $m/z = 738.4926$

IR ν (KBr, cm^{-1}): 34015, 2954, 2866, 1616 (ν_{CN}), 1539, 1458, 1388, 1358, 1318, 1258, 1201, 1169, 1083, 1030, 840, 781, 743, 618, 543, 485.

UV-Vis (MeCN, $4.29 \cdot 10^{-4}$ M) λ (nm) (ϵ): 310 (9432), 412 (4037), 527 (207).

μ_{eff} (21 °C) = 3.64 μ_{B} .

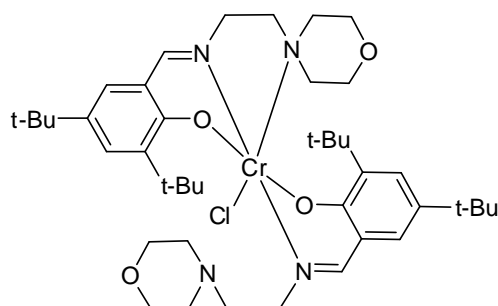
Des cristaux appropriés du complexe $\text{C}_{11} \text{HCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ (taille 0,20 x 0,08 x 0,02 mm^3) sont obtenus par une lente diffusion d'hexane dans une solution de dichlorométhane du C_{11} , ces cristaux sont immergés dans le perfluoropolyéther comme une huile protégeant pour leur manipulation.

Les données ont été recueillies sur un diffractomètre Bruker Kappa APEX II DUO équipé par un détecteur de zone APPEX 2 4K CCD, une Microsource avec un rayonnement MoK_α et un dispositif de basse température ($T = 100$ K) Cryostream oxford 700. Les données détaillées du cristal et de la structure sont données dans le tableau 3.6. Les programmes utilisés sont: Apex2 V2010.7-0 (Bruker AXS 2010) pour la collection des données, Saint + version 7.60A (Bruker AXS 2008) pour la réduction des données et SADABS de V. 2008-1 (2008) pour la correction d'absorption. La résolution de la structure a été réalisée avec SIR2011 ^[136] et l'affinement de la structure avec SHELXTL v6.14 ^[137].

Tableau 3.6. Les données du cristal et de la structure $C_{11} \cdot HCl \cdot CH_2Cl_2 \cdot 0.5C_6H_{14}$

Formule empirique	$C_{48} H_{80} Cl_4 Cr N_4 O_2$
Poids moléculaire	938.96
Température	100(2) K
Longueur d'onde	0.71073 Å
Système du cristal	Monoclinique
Groupe d'espace	P2(1)/c
Dimensions cellulaire unitaire	$a = 20.4275(16) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.00^\circ$ $b = 22.1234(14) \text{ \AA}$ $\beta = 99.026(2)^\circ$ $c = 11.4344(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.00^\circ$
Volume	$5103.5(6) \text{ \AA}^3$
Z	4
Densité (calculer)	1.222 Mg/m^3
Coefficient d'absorption	0.473 mm^{-1}
F(000)	2016
Taille du cristal	$0.20 \times 0.08 \times 0.02 \text{ mm}^3$
Gamme pour la collecte des données	$1.01 \text{ a } 27.56^\circ$.
Valeurs de l'indice	$-26 \leq h \leq 26$, $-28 \leq k \leq 28$, $-14 \leq l \leq 14$
Réflexions collecté	35093
Réflexions indépendantes	11683 [R(int) = 0.0618]
Intégralité de $\theta = 27.56$	99.0%
Correction d'absorption	Empirique
Transmission Max. and min.	0.9906 et 0.9113
Méthode de raffinement	Full-matrix least-squares on F ²
Données/ contraintes / paramètres	11683 / 0 / 545
La qualité de l'ajustement sur F ²	1.037
Indices R Final [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0673 , wR2 = 0.1731
Les indices R (toutes données)	R1 = 0.1172 , wR2 = 0.1992
Plus grande diff. pic et trou	0.852 et -1.082 e. \AA^{-3}

r. Synthèse du complexe C_{12}



A une solution du ligand L_8 (0.300 g, 0,86 mmol) dans 15 ml de THF distillé et désoxygéné on ajoute $CrCl_2$ (0.053 g, 0.43 mmol) sous atmosphère sèche et sous agitation. Le

mélange est agité pendant 3 heures sous atmosphère inerte et durant 3 heures additionnelles à l'aire. Ensuite, 75 ml de méthyle *tert*-butyle éther sont ajoutés et le mélange est extrait avec une solution saturée de NH_4Cl (3 x 45 ml) et une solution saturée de NaCl (3 x 45 ml). La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 et le solvant est éliminé sous vide. Le produit obtenu est lavé soigneusement avec du hexane pour donner un solide brun foncé.

Rdt = 19 %.

ESI HRMS: pour $(\text{C}_{42}\text{H}_{67}\text{ClCrN}_4\text{O}_4)^+$ $[\text{MH}]^+$ Calc. $m/z = 778.4256$
Tr. $m/z = 778.4273$

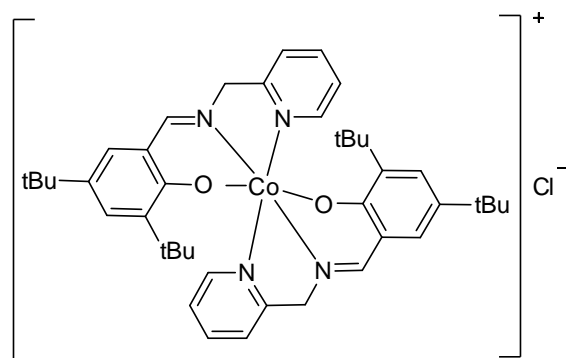
pour $(\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{CrN}_4\text{O}_4)^+$ $[\text{M-Cl}]^+$ Calc. $m/z = 742.4489$
Tr. $m/z = 742.4521$

IR ν (Atr, cm^{-1}): 2954, 2867, 1636, 1611 (ν_{CN}), 1534, 1437, 1413, 1319, 1254, 1168, 1114, 839, 745.

UV-Vis (MeCN, $4.29 \cdot 10^{-4}$ M) λ (nm) (ϵ): 306 (9432), 409 (4302), 533 (187).

Λ_{M} (MeCN, $1.39 \cdot 10^{-4}$ M) = $53.3 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

s. Synthèse du complexe C_{13}



A une solution du ligand L_1 (0.517 g, 1.6 mmol) dans 20 ml d'éthanol, sous atmosphère inerte et sous agitation, on ajoute $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.390g, 0.0016 mol) en une portion. La couleur du mélange se change du jaune au brun. Le mélange est porté à reflux pendant 1 h sous atmosphère inerte. Ensuite, on y additionne (0.133 g, 3.20 mmol) de LiCl et le mélange est chauffé à reflux sous air pendant 30 min. Le mélange est refroidi à 0°C et le solide noire qui se forme est isolé par filtration, lavé soigneusement avec l'éthanol et séché sous vide.

Rdt = 68 %.

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) δ en ppm: 0,86 (s, 18H, t-Bu), 1,20 (s, 18H, t-Bu), 6,01 (d, 2H, CHH, *J* = 22,4 Hz), 6,44 (d, 2H, CHH, *J* = 21,2 Hz), 7,02 (s, 2H, Ar), 7,27 (m, 2H, py), 7,32 (s, 2H, Ar), 7,91 (m, 4H, py), 8,11 (m, 2H, py), 8,93 (s, 2H, CH = N).

RMN ¹³C (100.6 MHz, DMSO-d₆) δ en ppm: 28.70, 30.91, 33,15, 34.27, 64.38, 117.40, 121.73, 124.79, 128.00, 128.39, 134.79, 139.33, 140.49, 151.13, 159,71, 161,26, 168,62.

MALDI-TOF HRMS: pour (C₄₂H₅₈CoN₄O₂)⁺ [M +4H]⁺ Calc. m/z = 744.3580
Tr. m/z = 744.2314

pour (C₄₂H₅₆CoN₄O₂)⁺ [M-Cl]⁺ Calc. m/z = 705.3579
Tr. m/z = 705.2542

IR ν (KBr, cm⁻¹): 2951, 1626 (ν_{CN}), 1527, 1483, 1415, 1389, 1360, 1321, 1270, 1252, 1169, 1073, 839, 765.

UV-Vis (MeCN, 2.00 · 10⁻⁴ M) λ (nm) (ε): 308 (20 000), 389 (5950), 4016 (4950), 535 (2285), 687 (470).

Λ_M (MeCN, 2.00 · 10⁻⁴ M) = 107,3 S · cm² · mol⁻¹.

3.5.3 Catalyse

Les tests catalytiques ont été effectuées dans un réacteur Berghof de 100 mL, qui était auparavant maintenu sous vide à 100 °C pendant toute la nuit. Après refroidissement, une solution contenant le catalyseur et le co-catalyseur dissous dans le substrat sous atmosphère inerte est injectée dans le réacteur. Ensuite, l'autoclave est pressurisé avec du CO₂, puis chauffé à 80 °C pour atteindre la pression désirée. Après achèvement du temps de la réaction, le réacteur est refroidi et lentement dépressurisé. L'analyse du brut réactionnel par RMN ¹H permet de déterminer le pourcentage de la conversion d'une part, en calculant le rapport entre l'intégral des protons correspondants aux produits finaux (carbonate cyclique et polymères) et la somme des intégrales des produits finaux et de l'époxyde du départ, et de la sélectivité polycarbonate/carbonate cyclique d'autre part par intégration des protons correspondants à chaque produits (Exemple de la figure 3.13).

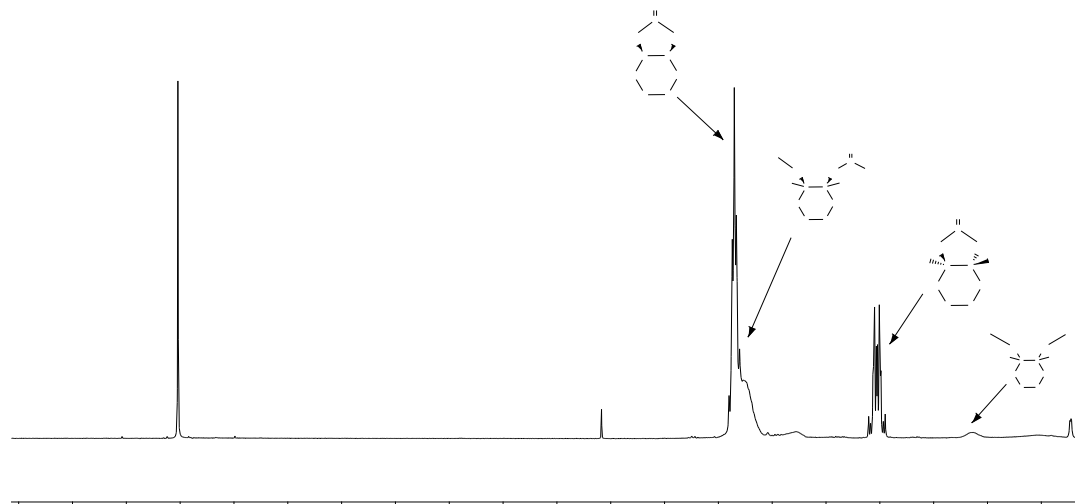


Figure 3.13. Exemple du spectre RMN ^1H en CDCl_3 d'un brut réactionnel résultant de la réaction de copolymérisation de l'oxyde de cyclohexène et CO_2

Dans le cas de l'oxyde de cyclohexène une procédure typique est réalisée pour séparer le polymère du carbonate cyclique:

Le mélange réactionnel final est dissous dans le dichlorométhane, le solvant est évaporé et le résidu est séché sous vide à 100°C pendant 3 heures pour éliminer l'excès de l'oxyde de cyclohexène. Le résidu final est traité plusieurs fois avec de l'hexane pour séparer le carbonate cyclique (soluble) et le polymère (insoluble). Les deux fractions sont analysées séparément par spectroscopie RMN ^1H après élimination des traces du hexane sous vide.

Le pourcentage de l'incorporation de CO_2 est calculé à partir des données de RMN ^1H du spectre du polymère par le rapport entre l'intégral des protons correspondants aux blocs polycarbonates ($\delta = 4.65$ ppm) et les protons correspondants aux blocs polyéthers ($\delta = 3.45$ ppm) (Exemple de la figure 3.14).

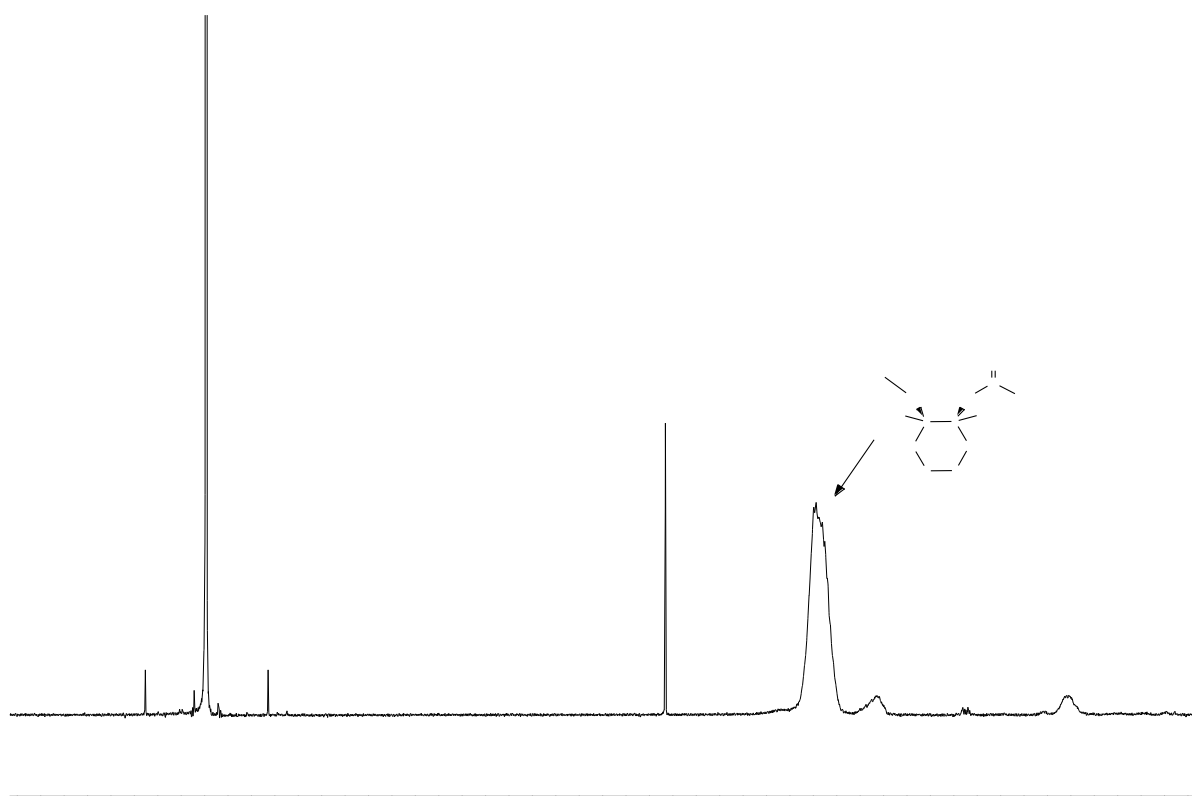


Figure 3.14. Exemple du spectre RMN ^1H en CDCl_3 de la fraction du polymère du cyclohexène

L'analyse du spectre RMN ^1H de la fraction du carbonate cyclique permet de déterminer la relation *Z/E* entre les deux isomères du carbonate cyclique par les intégrales de signaux des protons $-\text{CH}-$ à $\delta = 4.63$ ppm et 390 ppm correspondants aux isomères *Z* et *E* respectivement (Exemple de la figure 3.15).

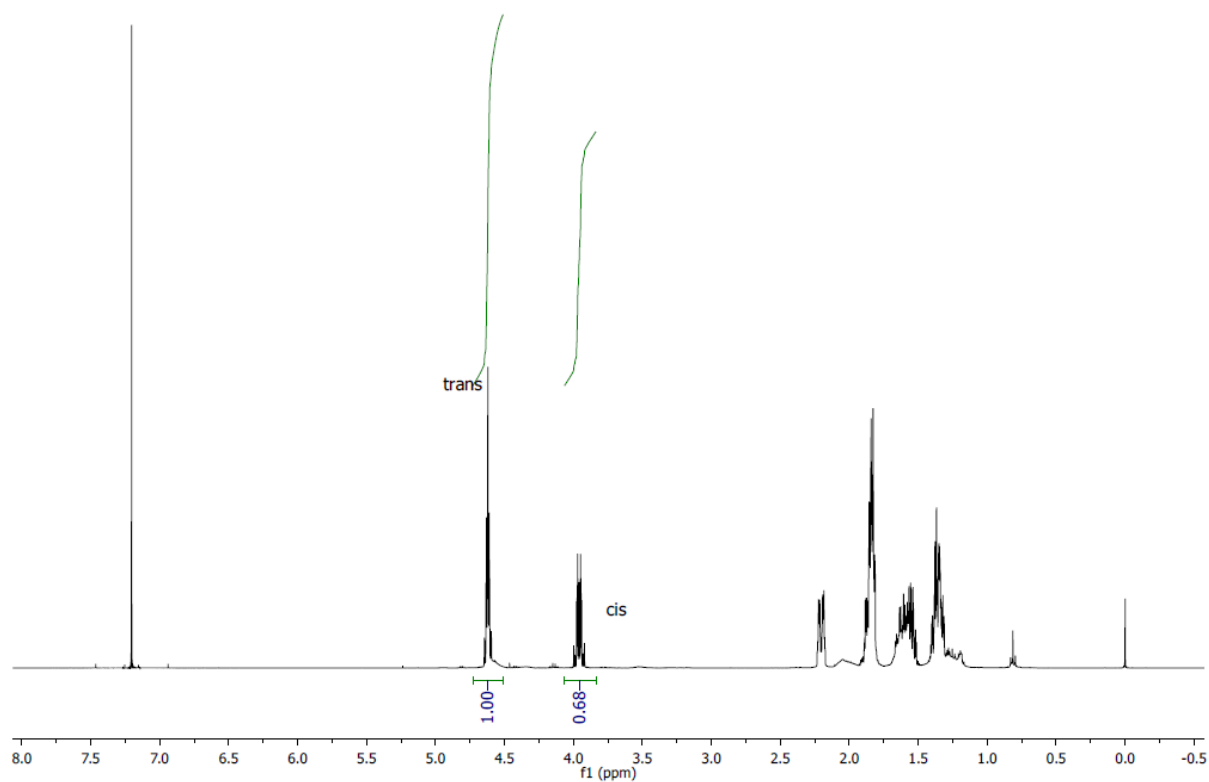


Figure 3.15. Exemple du spectre RMN ^1H en CDCl_3 de la fraction du carbonate cyclique du cyclohexane

La productivité en polymère est calculée à partir de la masse du produit isolé par rapport aux grammes du métal ^[99].

3.6. Bibliographie

- [¹] Moya, S. A., Oro, L. A. and Sola, E. S. A. *Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea*, CYTED, **2000**, 5.
- [²] Sakakura, T., Choi, J. and Yasuda, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *107*, 2365-2387.
- [³] Sugimoto, H. and Inoue, S. *J. Polym. Sci. Part: A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5561-5573.
- [⁴] Darensbourg, D. J. and Holtcamp, M. W. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 155-174.
- [⁵] a) Serini, V. Polycarbonates in *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, **2002**, vol. 28 pp. 603-611. b) Clemens, J. H., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 663-674.
- [⁶] Decortes, A., Castilla, A. M. and Kleij, A. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2-18.
- [⁷] Aresta, M. *Carbon Dioxide Reduction and Uses as a Chemical Feedstock, Activation of Small Molecules*. Wiley-VCH, **2006**.
- [⁸] Bentley, R.W. *Energy Policy.* **2002**, *30*, 189-205.
- [⁹] Aresta, M. *Carbon dioxide: An effective source of carbon for the chemical industry*, ACS Division of Fuel Chemistry, **2002**.
- [¹⁰] Darensbourg, D.J. *Inorganic Chemistry.* **2010**, *49*, 10765-10780.
- [¹¹] Zhang, S., Chen, Y., Li, F., Lu, X., Dai, W. and Mori, R. *Catalysis Today.* **2006**, *115*, 61-69.
- [¹²] Zhu, J. Y., He, J. H., Yingxian, G. and Kexue, Y. *Science et Photochemie.* **2011**, *29*, 168-176
- [¹³] Omae, I. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1384-1405.
- [¹⁴] Riduan, S. N. and Zhang, Y. *Dalton Transactions.* **2009**, *39*, 3347-3357.
- [¹⁵] Fujita, S. I. and Arai, M. *J. Jap. Petrol. Inst.* **2005**, *48*, 67-75.
- [¹⁶] Gao, J., He, L. N., Miao, C. X. and Chanfreau, S. *Tetrahedron.* **2010**, *66*, 4063-4067.

- [17] Gao, J., Song, Q. W., He, L. N., Liu, C., Yang, Z. Z., Han, X., Li, X. D. and Song, Q. C. *Tetrahedron*. **2012**, 68, 3835-3842.
- [18] Gibson, D. H. *Chemical Reviews*. **1996**, 96, 2063-2096.
- [19] Havran, V., Dudukovic, M. P. and Lo, C. S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 7089-7100.
- [20] He, L. N., Yang, Z. Z., Liu, A. H. and Gao, J. *Carbon dioxide chemistry: Ionic liquids-catalyzed transformation of CO₂ into fuel additives and value-added chemicals*, ACS National Meeting Book of Abstracts, **2011**.
- [21] He, L. N., Yang, Z. Z., Liu, A. H., Gao, J. and Chanfreau, S., *Green process for dimethyl carbonate synthesis starting from carbon dioxide*, ACS National Meeting Book of Abstracts, , **2010**.
- [22] Federsel, C., Jackstell, R. and Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6254-6257.
- [23] Heffer, P. and Prud'Homme, M. *Turkish J. Agric. Forestry*. **2008**, 32, 159-164.
- [24] Aresta, M., Dibenedetto, A. *Carbon dioxide fixation into organic compounds* in Aresta, M. (Ed.) *Carbon dioxide: recovery and utilization*, Kluwer Academic Publ., **2003**, 211-260.
- [25] Tolman, W. B. (Ed.) *Activation of small molecules. Organometallic and bioinorganic perspectives*. Wiley-VCH, **2006**.
- [26] Coates, W. G. and Jeske, R. C. *Homogeneous catalyst design for the Synthesis of aliphatic polycarbonates and polyesters*, in: Anastas, P. T. and Crabtree R.H. (Ed.) *Handbook of Green Chemistry-Green Catalysis: Homogeneous Catalysis*, , Wiley-VCH. **2009**, 1, 343-373.
- [27] a) Allen, G. (Ed.) *Comprehensive Polymer Science*, Pergamum Press. **1989**. b) Fried, J. R. *Polymer Science and Technology*, Prentice Hall. **1995**.
- [28] a) English, N. J., El-Hendawy, M. M., Mooney, D. A., MacElroy, J. M. D. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 269, 85-95. b) Anyang Yitong Foam Board Factory, [<http://www.ytfoam.com/news/news63.html>], date de reference 29/10/2012.
- [29] Liu, A. H., Li, Y. N. and He, L. N. *Pure and Applied Chem.* **2012**, 84, 581-602.

- [30] a) Rokicki, G. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 259-342. b) Okiaki, B. and Endo, T. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 183-215.
- [31] Coates, G. W. and Moore, D. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6618-6639.
- [32] Shaikh, A. A. G. and Sivaram, S. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 951-976.
- [33] a) Dumas, J. B. *Chem. Res. Acad. Sc.* **1833**, *54*, 225-229. b) Senet, J. P. *The recent advance in Phosgene Chemistry*. SNPE Ed, **1997**
- [34] Beckman, E. J. *Envir. Sci. Tech.*, **2002**, *36*, 347-359.
- [35] Beckman, E. J. *Chem Commun.* **2004**, *10*, 1885-1888.
- [36] Aresta, M., Dibenedetto, A., Dileo, C., Tommasi, I. and Amodio, E., *J. Supercritical Fluids.* **2003**, *25*, 177-182
- [37] Aresta, M. and Dibenedetto, A., *Key Issues in Carbon Dioxide Utilization as a Building Block for Molecular Organic Compounds in the Chemical Industry*, ACS Symposium Series, **2002**, 54-70.
- [38] Dai, W., Luo, S. and Yin, S., AU, C., *Frontiers of Chemical Engineering in China.* **2010**, *4*, 163-171.
- [39] Dai, W. L., Luo, S. L., Yin, S. F. and Au, C.T. *Appl. Catal. A: General.* **2009**, *366*, 2-12
- [40] Darensbourg, D. J., Mackiewicz, R. M., Phelps, A. L. and Billodeaux, D. R. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 836-844.
- [41] Anastas, P. T. and Warner, J. C. *Green Chemistry, Theory and Practice*. Oxford University Press, **1998**.
- [42] Nakano, K., Kosaka, N., Hiyama, T. and Nozaki, K. *Dalton Trans.* **2003**, *21*, 4039-4050.
- [43] Inoue, S. Koinuma, H. Tsuruta, T. *Polym. Lett.* **1969**, *7*, 287-292.
- [44] Inoue, S., Koinuma, H. and Tsuruta, T. *Macromol. Chem.* **1969**, *130*, 210-220.

[45] a) Darensbourg, D. J. and Holtcamp, M. W. *Macromolecules*. **1995**, *28*, 7577-7579. b) Darensbourg, D. J., Niezgoda, S. A., Draper, J. D. and Reibenspies, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4690-4698. c) Darensbourg, D. J., Holtcamp, M. W., Struck, G. E., Zimmer, M. S., Niezgoda, S. A., Rainey, P., Robertson, J. B., Draper, J. D. and Reibenspies, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 107-116. d) Darensbourg, D. J., Wildeson, J. R., Yarbrough, J. C. and Reibenspies, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12487-12496. e) Koning, C. E., Wildeson, J., Parton, R., Plum, B., Steeman, P., Darensbourg, D. J. *Polymer*. **2001**, *42*, 3995-4004. f) Dinger, M. B. and Scott, M. J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1029-1036.

[46] a) Darensbourg, D.J. and Yarbrough, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 6335-6342. b) Cohen, C.T., Thomas, C.M., Peretti, K.L., Lobkovsky, E.B. and Coates, G.W. *Dalton Trans.* **2006**, 237-249. c) Nakano, K., Nakamura, M. and Nozaki, K. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6972-6980.

[47] a) Cheng, M., Lobkovsky, E. B. and Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11018-11019. b) Cheng, M., Moore, D. R., Reczek, J. J., Chamberlain, B. M., Lobkovsky, E. B. and Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *23*, 8738-8749. c) Allen, S.D., Moore, D. R., Lobkovsky, E. B. and Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14284-14285. d) Moore, D. R., Cheng, M., Lobkovsky, E. B. and Coates, G. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2599-2602. e) Moore, D. R., Cheng, M., Lobkovsky, E. B. and Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11911-11924.

[48] a) Kruper, W.J. and Dellar, D.V. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 725-727. b) Mang, S., Cooper, A. I., Colclough, M. E., Chauhan, N. and Holmes, A. B. *Macromolecules*. **2000**, *33*, 303-308. c) Inoue, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2861-2871.

[49] Kim, H. S; Kim, J. J.; Lee, B. G.; Jung, O. S.; Jang, H. G. and Kang, S.O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4096-4098.

[50] Kim, H. S; Kim, J. J., DeukLee, S., Lah, M. S., Moon, D. and Jang, H. G. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 678-686.

[51] a) Braunstein, B., Matt, D. and Nobel, D. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 747-764. b) Leitner, W. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 257-284. c) Riduan, S. N. and Zhang, Y. *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 3347-3357.

- [52] a) Darensbourg, D. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388-2410. b) Darensbourg, D. J. *Adv. Polym. Sci.* **2012**, *245*, 1-28.
- [53] Rokicki, G., Kuran, W. and Pogorzelska-Marciniak, B. *Monatsh. Chem.*, **1984**, *115*, 205-219.
- [54] Nozaki, K., Nakano, K. and Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11008-11009.
- [55] a) Jacobsen, E. N., Tokunaga, M. and Larrow, J. F. PCT Int. Appl. WO 00/09463, **2000**. b) Paddock, R. L., Nguyen, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11498 – 11499. c) Darensbourg, D. J., Rodgers, J. L. and Fang, C.C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4498-4500.
- [56] Tu, M. and Davis, R.J. *J. Catal.* **2001**, *199*, 85-91.
- [57] Takeda, N. and Inoue, S. *Bull. Chem. Soc. Japan.* **1978**, *51*, 3564.
- [58] Yang, Z. Z., He, L. N., Miao, C. X. and Chanfreau, S. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2233-2240.
- [59] Yano, T., Matsui, H., Koike, T., Ishiguro, H., Fujihara, H., Yoshihara, M. and Maeshima, T. *Chem. Commun.* **1997**, 1129-1130.
- [60] Peng, J. and Deng, Y. *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 639.
- [61] Baba, A., Kashiwagi, H. and Matsuda, H. *Organometallics.* **1987**, *6*, 137-140.
- [62] Chen, S., Xiao, Z. and Ma, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 3874.
- [63] Guo, C. H., Wu, H. S., Zhang, X. M., Song, J. Y. and Zhang, X. *J. Phys. Chem. A.* **2009**, *113*, 6710.
- [64] Ion, A., Parvulescu, V., Jacobs, P. and De Vos, D., *Appl. Catal. A: General*, **2009**, *363*, 40-44.
- [65] Jiang, J. L., Gao, F., Hua, R. and Qiu, X. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 381-383.
- [66] Kim, H. S., Kwon, O. S., Lee, H. and Palgunadi, J. *Use of imidazolium transition metal halides in the synthesis of cyclic carbonates from the coupling reaction of epoxide and CO₂*, ACS Division of Fuel Chemistry, **2004**.

- [67] Paddock, R. L., Hiyama, Y., McKay, J. M. and Nguyen, S.T. *Tetrahedron Letters*. **2004**, 45, 2023-2026.
- [68] Srivastava, R., Bennur, T. H. and Srinivas, D. *J. Mol. Catal. A: Chemical*. **2005**, 226, 199-205.
- [69] Dengler, J. E., Lehenmeier, M. W., Klaus, S., Anderson, C. E., Herdtweck, E. and Rieger, B. *Eur. J. Inorg. Chem*. **2011**, 336-343.
- [70] Ahmadi, F., Tangestaninejad, S., Moghadam, M., Mirkhani, V., Mohammadpoor-Baltork, I. and Khosropour, A.R. *Inorg. Chem. Commun*. **2011**, 14, 1489-1493.
- [71] Ema, T., Miyazaki, Y., Koyama, S., Yano, Y. and Sakai, T. *Chem. Commun*. **2012**, 48, 4489-4491.
- [72] North, M., Wang, B. and Young, C. *Energy and Environmental Science*. **2011**, 4, 4163-4170.
- [73] Decortes, A., Castilla, A. M. and Kleij, A.W. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2010**, 49, 9822-9844.
- [74] Decortes, A., Martinez Belmonte, M., Benet-Buchholz, J. and Kleij, A.W. *Chem. Commun*. **2012**, 46, 4580-4582.
- [75] Darensbourg, D. J., Mackiewicz, R. M., Rodgers, J. L., Phelps, A. L. *Inorg. Chem*. **2004**, 43, 1831-1833.
- [76] Alvaro, M., Baleizao, C., Das, D., Carbonell, E. and Garcia, H. *J. Catal*. **2004**, 228, 254.
- [77] Jutz, F., Grunwaldt, J. D. and Baiker, A. *J. Mol. Catal A: Chemical*. **2009**, 300, 111-115.
- [78] Luinstra, G.A., Haas, G.R., Molnar, F., Bernhart, V., Eberhardt, R. and Rieger, B., *Chem- A Eur. J*. **2005**, 11, 6298-6314.
- [79] Clegg, W., Harrington, R. W., North, M. and Pasquale, R. *Chem- A Eur. J*. **2010**, 16, 6828-6843.
- [80] Birnbaum, E. R., Le Lacheur, R. M., Horton, A. C. and Tumas, W. *J. Mol. Catal A: Chemical*. **1999**, 139, 11-24.

- [81] Jin, L., Jing, H., Chang, T., BU, X., Wang, L. and Liu, Z. *J. Mol. Catal A: Chemical*. **2007**, *126*, 62-266.
- [82] Zhang, X., Jia, Y. B., Lu, X. B., Li, B., Wang, H. and Sun, L.C. *Tetrahedron Letters*. **2008**, *49*, 6589-6592.
- [83] Paddock, R.L. and Nguyen, S.T. *Chem. Commun.* **2004**, *10*, 1622-1623.
- [84] Lu, X. B., Zhang, Y. J., Jin, K., Luo, L. M. and Wang, H. *J. Catal.* **2004**, *227*, 537-544.
- [85] Lu, X.-B. and Darensbourg, D. J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4674-4684.
- [86] Shen, Y. M., Duan, W. L. and Shi, M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1559-1562.
- [87] North, M., Villuendas, P. and Young, C. *Chem - A Eur. J.* **2009**, *15*, 11454-11457.
- [88] Qi, C. and Jiang, H. *Science China Chemistry*. **2010**, *53*, 1566-1570.
- [89] Xu, X., Wang, C., Li, H., Wang, Y., Sun, W. and Shen, Z. *Polymer*. **2007**, *48*, 3921-3924.
- [90] Seong, J. E., Na, S. J., Cyriac, A., Kim, B. W. and Lee, B.Y. *Macromolecules*. **2010**, *43*, 903-908.
- [91] Cui, Q., Zhang, M., XU, S., Liu, B. and Chen, L. *Acta Polymerica Sinica* **2006**, *1*, 541-544.
- [92] Hansen, K. B., Leighton, J. L., Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10924-10952.
- [93] Meléndez, J., North, M. and Villuendas, P. *Chem. Commun.* **2009**, *18*, 2577-2579.
- [94] Meléndez, J., North, M. and Pasquale, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *21*, 3323-3326.
- [95] North, M., Villuendas, P. and Young, C. *Tetrahedron Letters*. **2012**, *53*, 2736-2740
- [96] North, M. and Villuendas, P. *Chem Catal Chem*. **2012**, *4*, 789-794.
- [97] North, M. and Young, C. *Catalysis Science & Technology*. **2011**, *1*, 93-99.
- [98] Tharun, J., Dharman, M. M., Hwang, Y., Roshan, R., Park, M .S. and Park, D. W., *Appl.Catal. A: General*. **2012**, *419-420*, 178-184.
- [99] Buchard, A., Kember, M. R., Sandeman, K. G., Williams, C. K. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 212-214.

- [100] Piesik, D.F.J., Range, S. and Harder, S. *Organometallics*. **2008**, *27*, 6178-6187.
- [101] Dümler, W. and Kisch, H. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 277-283.
- [102] Darensbourg, D. J., Fang, C. C. and Rodgers, J. L. *Organometallics*. **2004**, *23*, 924-927.
- [103] Darensbourg, D.J., Lewis, S. J.; Rodgers, J. L. and Yarbrough, J. C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 581-589.
- [104] Kuran, W. and Listos, T. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 1011-1015.
- [105] Darensbourg, D. J., Zimmer, M. S., Rainey, P., Larkins, D. L. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1578-1585.
- [106] a) Xiao, Y.; Wang, Z. and Ding, K. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3668-3678. b) Kember, M. R.; White, A. J. P. and Williams, C. K. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9535-9542.
- [107] a) Lee, B. Y., Kwon, H. Y., Lee, S. Y., Na, S. J., Han, S., Yun, H., Lee, H. and Park, Y-W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3031-3037. b) Bok, T., Yun, H. and Lee, B.Y. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4228-4237.
- [108] Guo, C. H., Zhang, X. M., Jia, J. F., WU, H. S. *J. Mol. Struc: Theochem.* **2009**, *916*, 125-134.
- [109] Guo, C. H., Song, J. Y., Jia, J. F., Zhang, X. M., Wu, H. S. *Organometallics*. **2010**, *29*, 2069-2079.
- [110] Man, M. L., Lam, K. C., Sit, W. N., Ng, S. M., Zhou, Z., Lin, Z. and Lau, C .P. *Chem-A Eur. J.* **2006**, *12*, 1004-1015.
- [111] Zevenhoven, R., Eloneva, S. and Teir, S. *Catal. Today.* **2006**, *115*, 73-79.
- [112] Colquhoun, H. M., Thompson, D. J. and Twigg, M. V. *Carbonylation*, Plenum Press, **1991**.
- [113] Kielland, N., Whiteoak, C. J., Kleij, A. W. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2115-..
- [114] Klaus, S., Lehenmeier, M. W., Anderson, C. E., Rieger, B. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1460. .
- [115] Cohen C. T, Chu T. and Coates G. W. *J. Am. Chem Soc.* **2005**, *127*, 10869-108678.

- [116] Cheng M., Darling N. A., Lobkovsky E. B. and Coates G.W. *Chem Commun.* **2000**, 20, 2007-2008.
- [117] Tokunaga M., Larrow J. F., Kakiuchi F. and Jacobsen, E. N. *Science.* **1997**, 277, 936-938.
- [118] Jacobsen, E. N. *Acc Chem Res.* **2000**, 33, 421-431.
- [119] Schaus, S. E., Brandes, B. D., Larrow, J. F., Tokunaga, M., Hansen, K. B., Gould, A. E., Furrow, M. E. and Jacobsen, E.N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1307-1315.
- [120] Lu, X. B., Shi, L., Wang, Y. M., Zhang, R., Zhang, R., Zhang, Y. J., Peng, X. J., Zhang, Z. C. and Li, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1664-1674.
- [121] a) Baruah, B., Rath, S. P., Chakravorty, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1873-1878; b) Asadi, M., Hemmateenejad, B., Mohammadikish, M. *J. Coord. Chem.* **2010**, 63, 124-135; c) Cameron, P. A., Gibson, V. C., Redshaw, C., Segal, J. A., White, A. J. P., Williams, D. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3, 415-422; d) Patil, S. A., Weng, C. M., Huan, P. C and Hong, F. E. *Tetrahedron.* **2009**, 65, 2889-2897.
- [122] a) Darensbourg, D. and Karroonnirun, O. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2360-2371. b) Cameron, P. A., Gibson, V. C., Redshaw, C., Segal, J. A., Bruce, M. D., White, A. J. P. and Williams, D. *Chem. Commun.* **1999**, 18, 1883-1884.
- [123] Van Hes, R., Smit, A., Kralt, T. and Peters, A. *J. Med. Chem.* **1972**, 15, 132-136.
- [124] Jones, D. J., Gibson, V. C., Green, S. M., Maddox, P. J., White, A. J. P. and Williams, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11037-11046.
- [125] Martínez, L. E., Leighton, J. L., Carsten, D. H. and Jacobsen, E. N, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5897-5898.
- [126] Hay, R. W. and Tarafder, M. T. H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 823-827.
- [127] Biswas, S., Sarkar, S., Dey, K., Jana, B., Basu, T., Yap, G. P. A. and Kreisel, K. *Spectrochimica Acta Part A.* **2006**, 65, 523-528.
- [128] Geary, W. J. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 7, 81-122.
- [129] a) Swamy, G. Y. S. K. and Ravikumar, K. *Anal. Sci.* **2008**, 24, 161-162; b) Gardner, A. P., Gatehouse, B. M. and White, J. C. B. *Acta Cryst. B27.* **1971**, 1505-1509.

- [¹³⁰] Choudary, B. M., Sreenivasa, C. N., Lakshmi, K. M. and Lakshmi, S. P. *Catal.Lett.* **2001**, 76, 213-218.
- [¹³¹] Shakya, R., Imbert, C., Hratchian, H. P., Lanznaster, M., Heeg, M. J., McGarvey, B. R., Allard, M., Schlegel, H. B. and Verani, C. N. *Dalton Trans.* **2006**, 2517-2525.
- [¹³²] Matsumoto, K., Sato, Y., Shimojo, M. and Hatanaka, M. *Tetrahedron: Asymmetry.* **2000**, 11, 1965-1973.
- [¹³³] Darensbourg, D. J., Mackiewicz, R. M., and Rodgers, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14026-14038.
- [¹³⁴] Darensbourg, D. J., Mackiewicz, R. M., Rodgers, J. L., Fang, C. C. and Billodeaux, D. R. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6024-6034.
- [¹³⁵] Darensbourg, D. J., Mackiewicz, R. M., Billodeaux, D. R., Reibenspies, J. H. *Organometallics.* **2005**, 24, 144-148.
- [¹³⁶] Burla, M. C., Caliandro, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Mallamo, M., Mazzone, A., Polidori, G., Spagna, R. **2011**, SIR2011: a new package for crystal structure determination and refinement.
- [¹³⁷] Sheldrick, G. M., *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112-122.

CHAPITRE 4.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

4.1. Conclusions

Ce travail est consacré à la préparation de complexes métalliques à bases de Schiff tridentates *N,N,O*-donneurs. Notre objectif a été, après avoir mis au point des voies d'accès efficaces à ces complexes, de faire apparaître leurs utilités en tant que précurseurs de catalyseur dans l'époxydation des alcènes et dans la synthèse de polycarbonates / carbonates cycliques à partir des époxydes préparés et de CO₂.

Au cours de ce travail, une attention particulière est portée au développement d'une chimie plus respectueuse de l'environnement, non seulement au niveau de la préparation des catalyseurs mais aussi de leurs applications en catalyse.

Les principaux résultats obtenus sont les suivants:

- Un nouveau système catalytique à base de Mn(III) et le ligand tridentate **L**₂ a été préparé et utilisé dans l'époxydation des alcènes. Le ligand tridentate **L**₂ forme un complexe à six coordinats [MnCl(**L**₂-κ³*N,N,O*)(**L**₂-κ²*N,O*)] dans lequel le chlorure est coordonné. En absence de cet anion coordonnant, la formation des espèces polynucléaires dimériques, trimériques et tetramériques avec pontage de l'acétate est proposée [Mn(**L**₂)(OAc)₂]_x.H₂O.

- Le composé [MnCl(**L**₂)₂] contenant le ligand **L**₂ (avec groupes phénolate-amine-pyridine) est légèrement plus actif que le composé [Mn(**L**₁)₂Cl], contenant le ligand équivalent **L**₁ (avec groupes phénolate-imine-pyridine), en tant que catalyseur dans la réaction d'époxydation des oléfines à l'aide d'iodosylbenzene comme oxydant.

- Les meilleures conversions ont été obtenues dans l'époxydation des oléfines cycliques telles que le cyclohexène et le dihydronaphtalène (52% et 74% respectivement au bout de 24 h) avec des sélectivités élevées en époxyde (71% et 86% respectivement).

- L'augmentation des activités (l'ordre de 10%) fournies par le composés dimérique [Mn(**L**₁)(OAc)₂]₂ contenant le ligand **L**₁ est probablement due à la présence d'une double concentration de Mn dans la solution par rapport aux composés monomériques [MnCl(**L**₁)₂] et [MnCl(**L**₂)₂].

- Le complexe de Cu(II) [Cu(**L**₃)₂] avec le ligand tétradentate salamo **L**₃ (similaire au ligand salen), n'est pas actif en tant que catalyseur dans la réaction d'époxydation par H₂O₂ comme agent oxydant.

- Les ligands à base de Schiff *NNO*-donneurs **L**₁, **L**₂, **L**₄-**L**₈ stabilisent les composés de Cr(III) qui ont été préparés à partir de CrCl₂ par oxydation à l'air, et qui se sont montrés actifs dans la réaction de couplage des oléfines et CO₂. Les analyses de ces composés par différentes techniques mènent à proposer la formation des complexes neutres [CrCl(**L**_x-κ³N,N,O)(**L**_x-κ²N,O)], dans lesquels un ligand **L**_x est tridentate et l'autre est bidentate.

- La détermination de la structure cristalline du composé [CrCl(**L**₇)₂] (**C**₁₁) par diffraction de rayons X confirme la structure [CrCl(**L**₇-κ³N,N,O)(**L**₇-κ²N,O)].

- Contrairement aux complexes à base de Cr(III) le complexe similaire à base de Co(III) [CoCl(**L**₁)₂] présente une structure différente dans les solvants DMSO-d⁶ et acétonitrile, dans laquelle les deux ligands **L**₁ agissent d'une manière tridentate [CoCl(**L**₁-κ²N,O)₂].

- Le complexe [CrCl(**L**₁)₂], contenant le ligand **L**₁ (avec groupes phénolate-imine-pyridine), est actif en tant que catalyseur dans la réaction de couplage des oléfines et CO₂. Dans le cas de l'oxyde de cyclohexène on obtient un mélange du polycarbonate et du carbonate cyclique, tandis que pour l'oxyde de styrène et de propylène le carbonate cyclique est obtenu sélectivement.

- La combinaison du catalyseur avec des amines, en tant que co-catalyseurs, permet d'améliorer l'activité et la sélectivité des systèmes catalytiques. Les meilleurs résultats de formation du polycarbonate sont obtenus avec les systèmes catalytiques [CrCl(**L**₁)₂]/DMAP et [CrCl(**L**₁)₂]/Pyridine, avec une productivité de 880 g et 899 g du polycarbonate de cyclohexane par gramme de Cr respectivement. Tandis que le meilleur résultat de formation du carbonate cyclique est fournis par le système catalytique [CrCl(**L**₁)₂]/PPNCl avec une conversion de 97% et une sélectivité totale dans la formation du carbonate cyclique du styrène. Ce même système catalytique permet d'obtenir une conversion de 80% et une sélectivité totale dans la formation du carbonate cyclique du propylène, un résultat similaire à celui obtenu en absence du catalyseur [CrCl(**L**₁)₂] et en présence uniquement du PPNCl.

- La pression de CO₂ influe sur la productivité et la sélectivité du polycarbonate/carbonate cyclique lorsqu'on utilise le système catalytique [CrCl(**L**₁)₂]/DMAP. Une augmentation de la pression jusqu'à 62 bar favorise la productivité, mais à des pressions supérieures la productivité du polycarbonate diminue à cause de l'effet de la dilution des concentrations de l'oxyde de cyclohexane et du catalyseur due à l'augmentation du volume de

la phase de CO₂ ce qui favorise la formation du carbonate cyclique, et par conséquent la sélectivité en carbonate cyclique augmente.

- Le système catalytique [CrCl(L₂)₂]/DMAP contenant le ligand L₂ (avec groupes phénolate-amine-pyridine) est moins actif dans la réaction de copolymérisation de l'oxyde de cyclohexène et CO₂ que le système [CrCl(L₂)₂]/DMAP, dans les mêmes conditions, produisant le carbonate cyclique avec une sélectivité de 54% et une productivité de seulement 37 grammes de polycarbonate par gramme de Cr.

- Les systèmes catalytiques [CrCl(L_x)₂]/DMAP (L_x= L₄-L₈) avec des ligands qui contiennent des groupes phénolate-imine-amine ou l'amine n'est pas pyridine présentent des activités presque nulles dans la réaction de copolymérisation de l'oxyde de cyclohexène et CO₂.

- Contrairement au système catalytique [CrCl(L₁)₂]/DMAP, le système catalytique équivalent à base de cobalt [CoCl(L₁)₂]/DMAP est inactif dans la réaction de copolymérisation de l'oxyde de cyclohexène et CO₂.

- En fonction des résultats obtenus, le mécanisme que nous avons proposé peut impliquer la dissociation du chlorure Cl⁻ dans le complexe [CrCl(L₁)₂], qui peut être substitué par le co-catalyseur ou directement par l'époxyde. L'ouverture de l'époxyde par Cl⁻ mène à des espèces alkoxo, qui peuvent produire le carbonate cyclique par une attaque intramoléculaire. L'insertion alternée de l'époxyde et CO₂ conduit aux polycarbonates.

4.2. Perspectives

Les résultats qui se présentent dans cette thèse ouvrent de différentes perspectives pour de futures recherches dans le domaine de l'obtention de carbonates à partir des alcènes en utilisant des agents oxydants et le dioxyde de carbone. Les catalyseurs qui ont été développés dans ce travail ont fournis de bons résultats dans l'obtention des époxydes à partir des alcènes et de carbonates et polycarbonates à partir des époxydes. En analysant les résultats obtenus on peut concevoir des stratégies visant à améliorer les processus étudiés.

Ainsi, trois voies possibles pour la continuation de ce travail sont proposées:

- Utilisation des systèmes catalytiques avec d'autres métaux qui peuvent produire de meilleurs activités et sélectivités. Ainsi on peut envisager d'utiliser la famille de ligands étudiés **L₁-L₈** pour la préparation des catalyseurs avec des métaux comme: Zn(II), Fe(III) ou Al(III). Dans la bibliographie sont recueillis les complexes de Zn(II) qui présentent des activités et sélectivités élevés en polycarbonates ^[1] c'est pourquoi la substitution du Cr(III) par Zn(II) avec ces ligands pourrait améliorer ces aspects. De même avec les complexes de Fe(III) ^[2] et Al(III) ^[3] des systèmes catalytiques très actifs ont été obtenus dans la réaction de cycloaddition de CO₂ / époxydes, c'est pourquoi on pourrait utiliser la famille des ligands développés à l'aide de ces deux métaux.

- Dans le squelette des ligands étudiés il a été observé qu'ils stabilisent les complexes avec deux ligands coordonnés qui sont très saturés c'est la raison par laquelle ils fournissent des activités inférieures à d'autres systèmes catalytiques, comme par exemple ceux qui contiennent les ligands de type salen, et des polycarbonates de bas poids moléculaire. En se basant sur cette observation on pourrait modifier le squelette des ligands de manière qu'il soit plus flexible et/ou avec plus d'encombrement stérique de façon que seulement un ligand tridenté se coordonne et les autres positions de la coordination soient occupés par des ligands plus labiles. Dans ce sens on pourrait préparer des ligands **1-3** (Figures 4.1). Le ligand **1** présente un squelette avec un méthylène plus que le ligand **L₁** qui ferait partie des systèmes plus flexibles. Les ligands **2** et **3** (Figure 4.1) introduisent des substituants volumineux (les hétérocycles condensés ou anilines *ortho* substitués) qui peuvent générer plus de répulsions dans la sphère de coordination du métal et favoriser des complexes moins saturés.

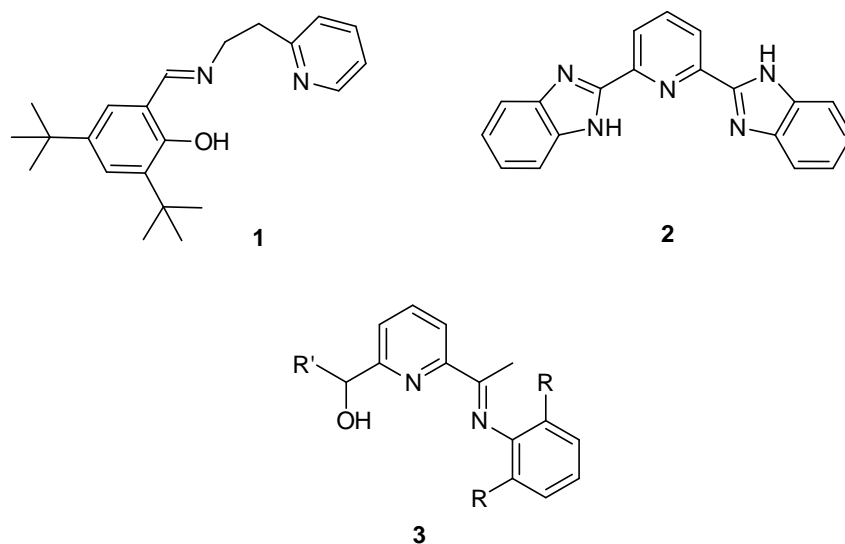


Figure 4.1.

-Une combinaison de l'époxydation-carbonatation pour obtenir les carbonates directement à partir des alcènes. Etant donné que les systèmes de Mn(III)-**L**₁/**L**₂ qui ont été préparés sont actifs dans l'époxydation du cyclohexane et d'autres alcènes, on pourrait envisager à réaliser le processus époxydation-carbonatation avec le même catalyseur ou avec des différents catalyseurs. Pour cela les conditions de chaque pas devraient être optimisées pour qu'ils deviennent compatibles et ainsi obtenir des sy

4.3. Bibliographie

[¹] Cheng, M., Moore, D. R., Reczek, J. J., Chamberlain, B. M., Lobkovsky, E. B. and Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8738-8749.

[²] Whiteoak, C. J., Martin, E. M., Martínez Belmonte, J., Benet-Buchholz, A. and Kleij, A. W. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 469-476.

[³] Clegg, W., Harrington, R. W., North, M. and Pasquale, R. *J. Eur. Chem.* **2010**, *16*, 6828-6843.

CHAPITRE 5.

RESUMEN

Resumen

La presente Tesis doctoral se inscribe en el marco del convenio de colaboración para su co-tutela suscrito entre la Universidad Rovira i Virgili, y la Universidad Abdelmalek Essaadi de Tetuán (Marruecos). Esta colaboración se inició al amparo de los proyectos de investigación conjuntos hispano-marroquí de referencias A/015931/08 y C/030686/10 del Programa de Cooperación Interuniversitaria e Investigación Científica entre España y Países del Mediterráneo, centrados en estudios catalíticos de complejos de coordinación y organometálicos.

En la presente memoria se ha tratado de realizar una contribución a la química de coordinación y de derivados de cromo y manganeso en catálisis homogénea, abordando diferentes aspectos de síntesis, caracterización, reactividad y propiedades catalíticas.

El objetivo de la Tesis es la obtención de carbonatos orgánicos, sustancias con amplias aplicaciones, a partir de alquenos con la utilización de dióxido de carbono, un subproducto de la combustión de combustibles fósiles. Se ha planteado este proceso en dos etapas. En primer lugar se ha estudiado la oxidación de los alquenos a epóxidos. En una segunda etapa, la reacción de los epóxidos con dióxido de carbono da lugar a la formación de los carbonatos orgánicos. Estas dos reacciones requieren la utilización de catalizadores. La Tesis se ha centrado en el desarrollo de una familia de catalizadores para estas transformaciones basados en complejos de coordinación de metales de transición con ligandos monoaniónicos tridentados *NN'O*-dadores. Así, en una primera etapa se han preparado los ligandos del tipo fenol-imina-piridina y fenol-amina-piridina siguiendo procedimientos descritos en la bibliografía. Con estos ligandos se han sintetizado complejos de Mn(III), Cr(III), Co(III) y se han caracterizado con las técnicas de análisis elemental, espectrometría masas MALDI-TOF, espectroscopia IR, RMN y en un caso difracción de rayos X. Finalmente se han optimizado las condiciones de reacción para la obtención de epóxidos y carbonatos orgánicos. La Tesis está estructurada en cuatro capítulos. El contenido de cada uno de estos capítulos es el siguiente:

El capítulo 1 es una introducción general en la que se desarrollan los principios básicos en los que se fundamentan los conceptos de esta Tesis. Así se profundiza en los términos de Química Verde, como la orientación esencial que impulsa la búsqueda de procesos más sostenibles y respetuosos con el medio ambiente. Se presenta el concepto de catálisis en relación con sus aportaciones para realizar procesos químicos dentro de los principios de la

Química Verde. Asimismo se presentan brevemente los fundamentos de los complejos de coordinación y organometálicos como principales tipos de catalizadores empleados en este trabajo y sus aplicaciones en diferentes ámbitos de la química, también se presentan los objetivos de la Tesis, se justifica su adecuación a un problema a resolver y se plantean las estrategias que se han abordado para su consecución.

El segundo capítulo se dedica a los estudios de la reacción de epoxidación de alquenos. Inicialmente, se presenta los antecedentes bibliográficos de la reacción de epoxidación incluyendo la aplicación de los epóxidos, sus métodos de obtención y los catalizadores empleados. A continuación se presentan los resultados de los estudios de la reacción de epoxidación de olefinas catalizada por complejos de manganeso(III) y cobre(II) con ligandos fenol-amina-piridina y difenol-diimina. Así, inicialmente se describe la obtención de dos nuevos compuestos de Mn(III) con el ligando que contiene los grupos fenolato-amina-piridina (**L**₂). La reacción de este ligando con Mn(OAc)₂·4H₂O en presencia de LiCl y aire da lugar a la formación del complejo [MnCl(**L**₂-κ³N,N,O)(**L**₂-κ²N,O)] (**C**₂). Cuando el ligando **L**₂ se hace reaccionar con Mn(OAc)₃·4H₂O se forma un producto que contiene mezclas de especies polinucleares [Mn(**L**₂)(OAc)₂]_x4H₂O que se han identificado por espectrometría de masas.

Se ha estudiado la actividad catalítica del compuesto de [MnCl(**L**₂-κ³N,N,O)(**L**₂-κ²N,O)] en la reacción de epoxidación de estireno, ciclohexeno, *Z*- y *E*-estilbeno y dihidronaftaleno. Este complejo es activo como catalizador en esta reacción utilizando iodossilbenzo como oxidante. Las mejores conversiones se obtienen en la epoxidación de epóxidos cíclicos como ciclohexeno y dihidronaftaleno (52 y 74 % respectivamente en 24 h) con selectividades altas en el epóxido (71 % y 86 % respectivamente). Estos resultados mejoran los obtenidos con el sistema catalítico análogo con el correspondiente ligando fenolato-imina-piridina **L**₁, lo que apunta a que la sustitución de un grupo imina por un grupo amina favorece la actividad catalítica en estos casos. Se han realizado estudios mecanísticos añadiendo inhibidores de radicales que indican que la reacción catalítica puede proceder por un mecanismo radicalario aunque los estudios por espectroscopia UV-vis en el medio de reacción no permiten identificar las especies activas.

Por otro lado el complejo de Cu(II) con el ligando difenolato-diimina salamo (**L**₃) [Cu(salamo)] (**C**₅), previamente descrito en la bibliografía, no es activo como catalizador en la reacción de epoxidación del *E*-estilbeno con H₂O₂ produciendo conversiones muy bajas

(máximo 4.2 %). El capítulo se completa con la descripción detallada de la parte experimental.

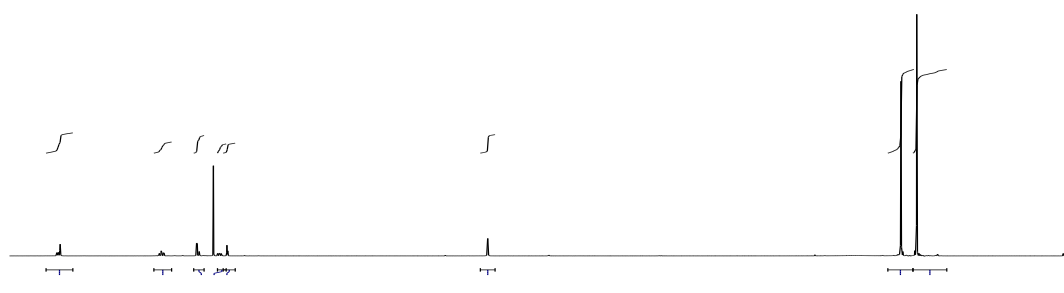
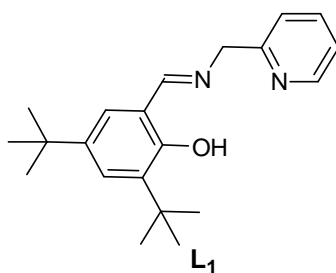
En el capítulo 3 se presenta inicialmente la bibliografía relacionada con los carbonatos orgánicos, sus aplicaciones, preparación y los antecedentes sobre el uso de dióxido de carbono, como bloque de construcción C1 en la reacción de copolimerización/cicloaddición CO₂/epóxidos para producir los policarbonatos/carbonatos cíclicos con los diferentes tipos de catalizadores, especialmente de Cr y Zn. A continuación se presenta la síntesis de complejos de Cr(III) y Co(III) con los ligandos tipo bases de Schiff *NNO*-dadores **L**₁-**L**₈ a partir de CrCl₂ y Co(OAc)₂·4H₂O por oxidación con aire. Los análisis de espectroscopia IR, espectrometría masas, análisis elemental y conductimetría llevan a proponer la formación de los productos neutros [CrCl(**L**-κ³*N,N,O*)(**L**-κ²*N,O*)] en los que un ligando actúa como tridentado y el otro como bidentado, y del compuesto aniónico [Co(**L**₁-κ³*N,N,O*)₂]Cl (**C**₁₃) en el que los dos ligandos **L**₁ actúan como tridentados. La determinación de la estructura cristalina de difracción de rayos-X del complejo [CrCl(**L**₇-κ³*N,N,O*)(**L**₇-κ²*N,O*)] confirma los datos espectroscópicos y analíticos. Los datos estructurales de este complejo son comparables a los obtenidos para complejos similares en la bibliografía.

El estudio de la actividad catalítica de los compuestos preparados revela que el complejo [CrCl(**L**₁-κ³*N,N,O*)(**L**₁-κ²*N,O*)] (**C**₆) es el más activo de los catalizadores estudiados. A 50 atm y 80 °C es activo como catalizador en la reacción de polimerización del óxido de ciclohexeno (CHO) y CO₂, produciendo en 12 h una conversión del 7 % en el policarbonato (128 g polímero/g Cr) que contiene un 70 % de grupos carbonato. La adición de DMAP (relación molar DMAP/catalizador = 5/1) mejora la actividad catalítica del complejo **C**₆ en la copolimerización CHO/CO₂ para obtener una conversión del 93% a 50 atm y 80 °C. En estas condiciones se obtiene una mezcla 65/35 de policarbonato/carbonato cíclico. La purificación de esta mezcla con hexano produjo 880 g polímero/g Cr (96 % de incorporación de grupos carbonato). El policarbonato obtenido tuvo un peso molecular 5500 M_w y una polidispersidad (M_w/M_n) de 1,23.

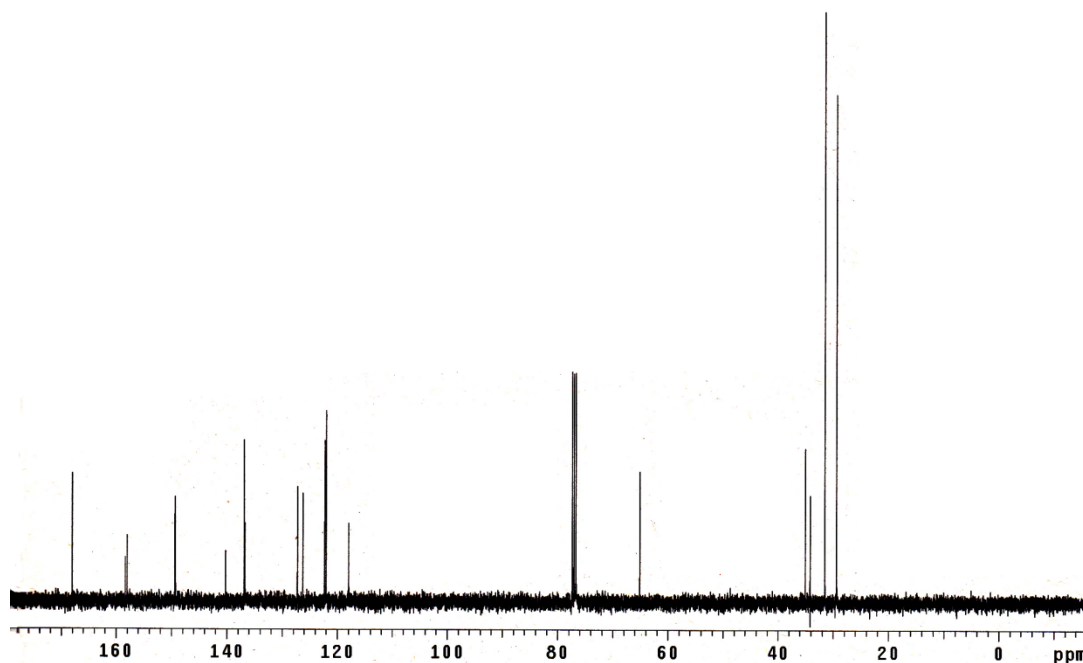
Se ha estudiado el efecto del co-catalizador (piridina, NEt₃ y PPNCI) y se ha observado que con piridina se obtienen buenos resultados, mientras que con trietilamina se producen conversiones más bajas y utilizando PPNCI como co-catalizador se obtiene una conversión muy alta (95%) y se invierte la selectividad del proceso obteniéndose una proporción de policarbonato/carbonato cíclico 32/68. Así pues se ha observado que la naturaleza del co-catalizador influye en la selectividad de la reacción.

ANNEXE.

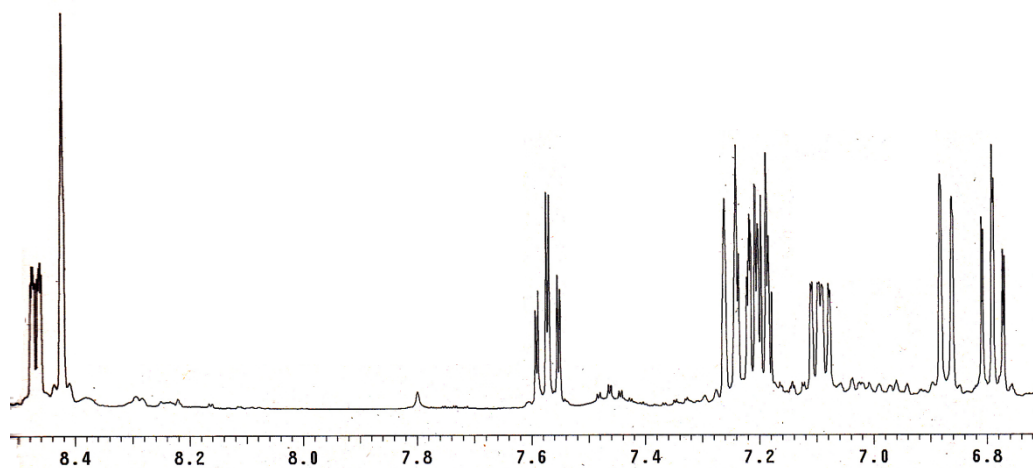
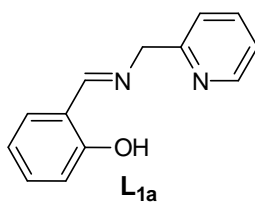
Annexe: Sélection des spectres



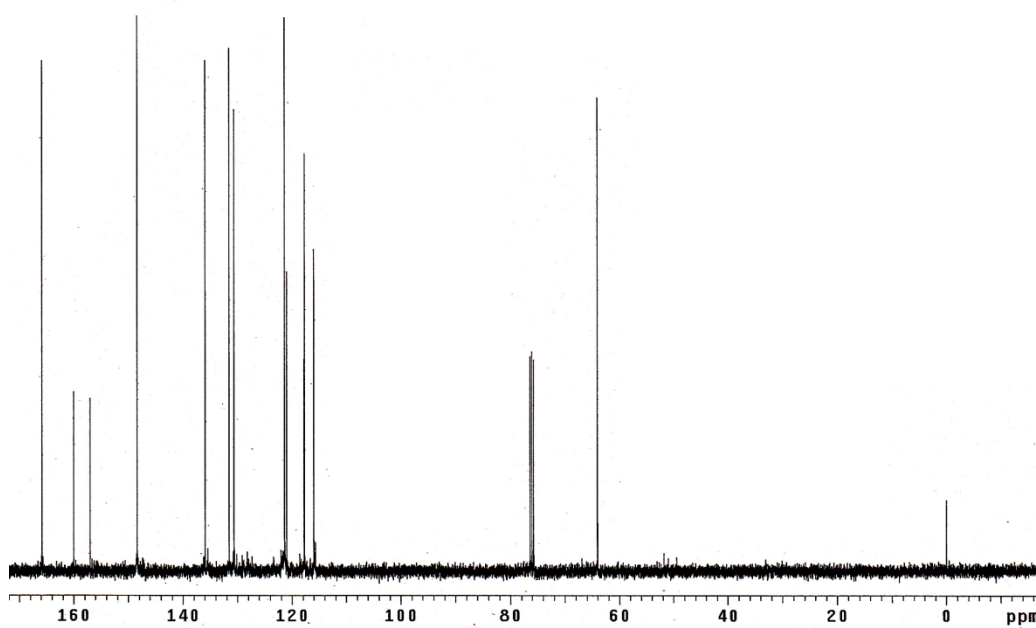
Spectre de RMN ¹H (CDCl₃, 400MHz, δ en ppm) du ligand **L₁**.



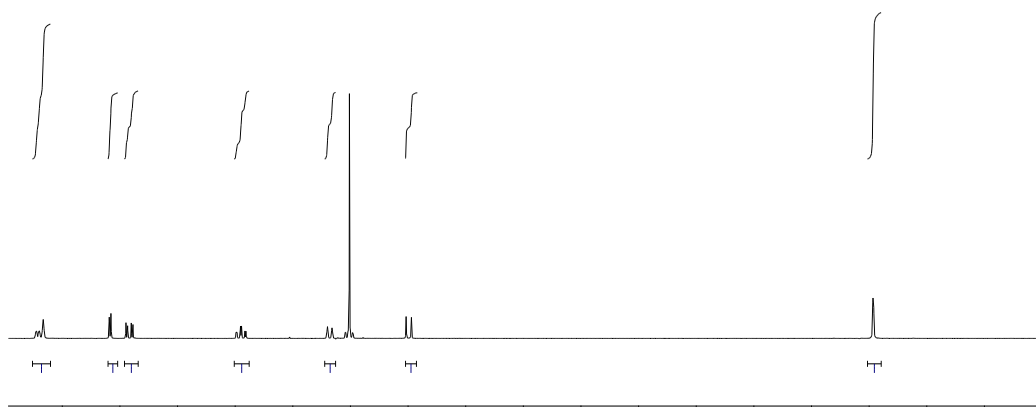
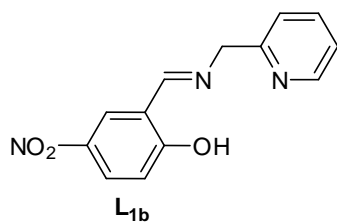
Spectre de RMN ¹³C (CDCl₃, 100.6 MHz, δ en ppm) du ligand **L₁**.



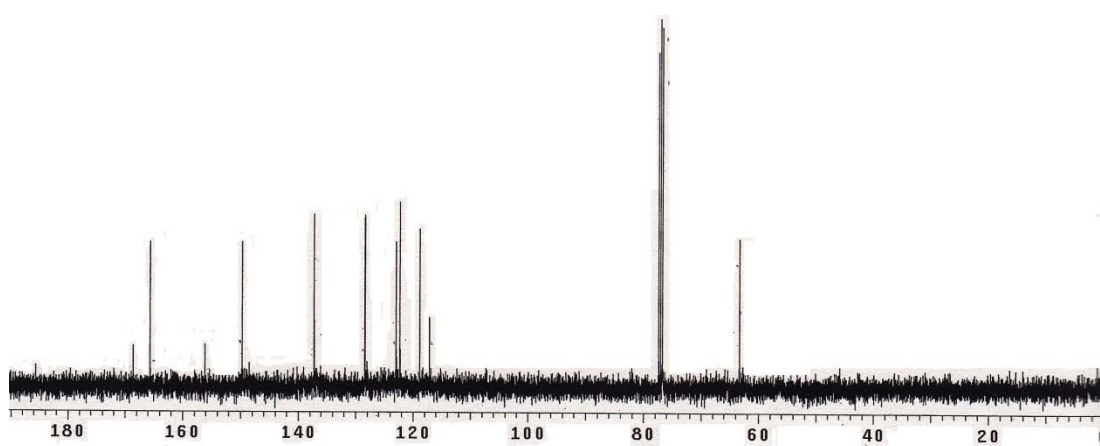
Spectre de RMN ¹H (CDCl₃, 400MHz, δ en ppm) du ligand **L_{1a}**.



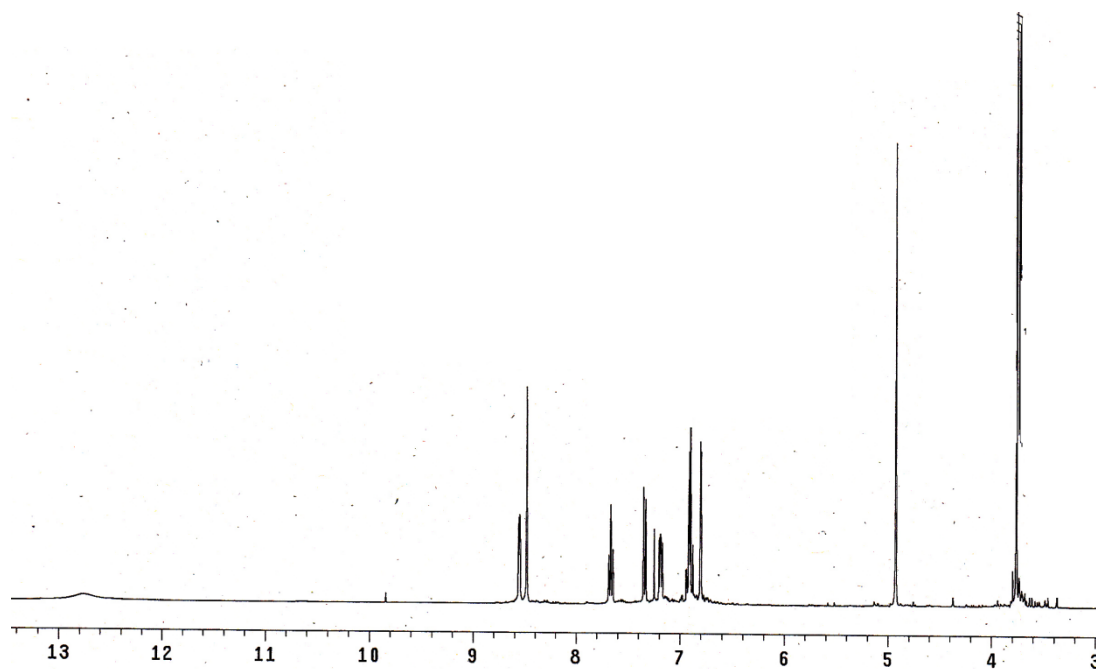
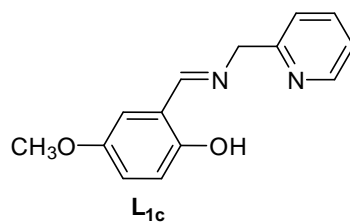
Spectre de RMN ¹³C (CDCl₃, 100.6 MHz, δ en ppm) du ligand **L_{1a}**.



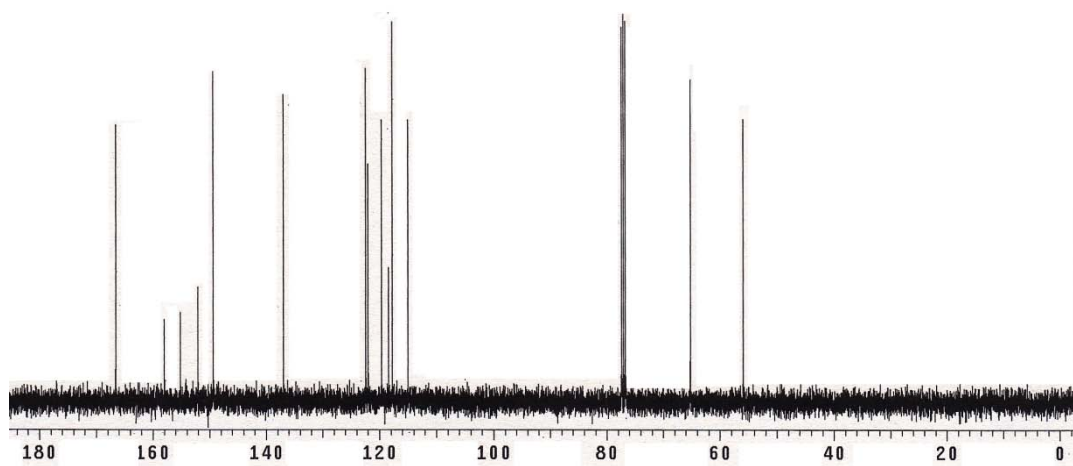
Spectre de RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz, δ en ppm) du ligand **L_{1b}**.



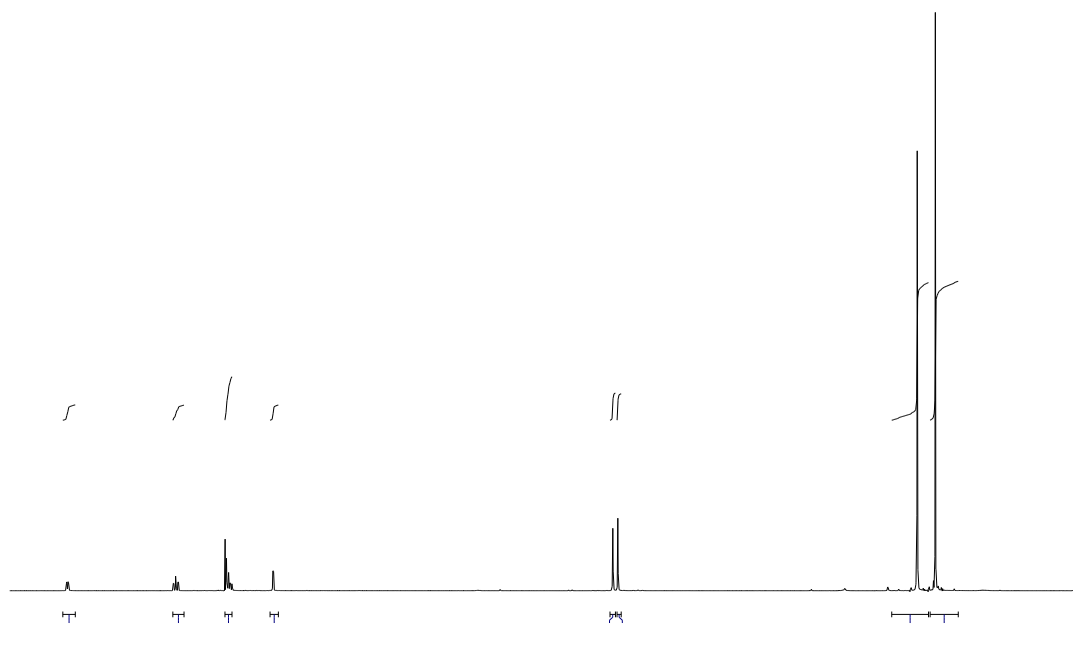
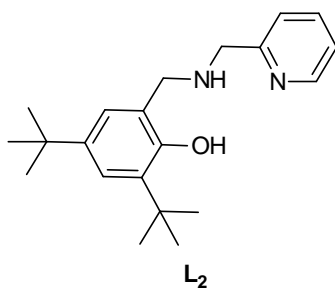
Spectre de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100.6 MHz, δ en ppm) du ligand **L_{1b}**.



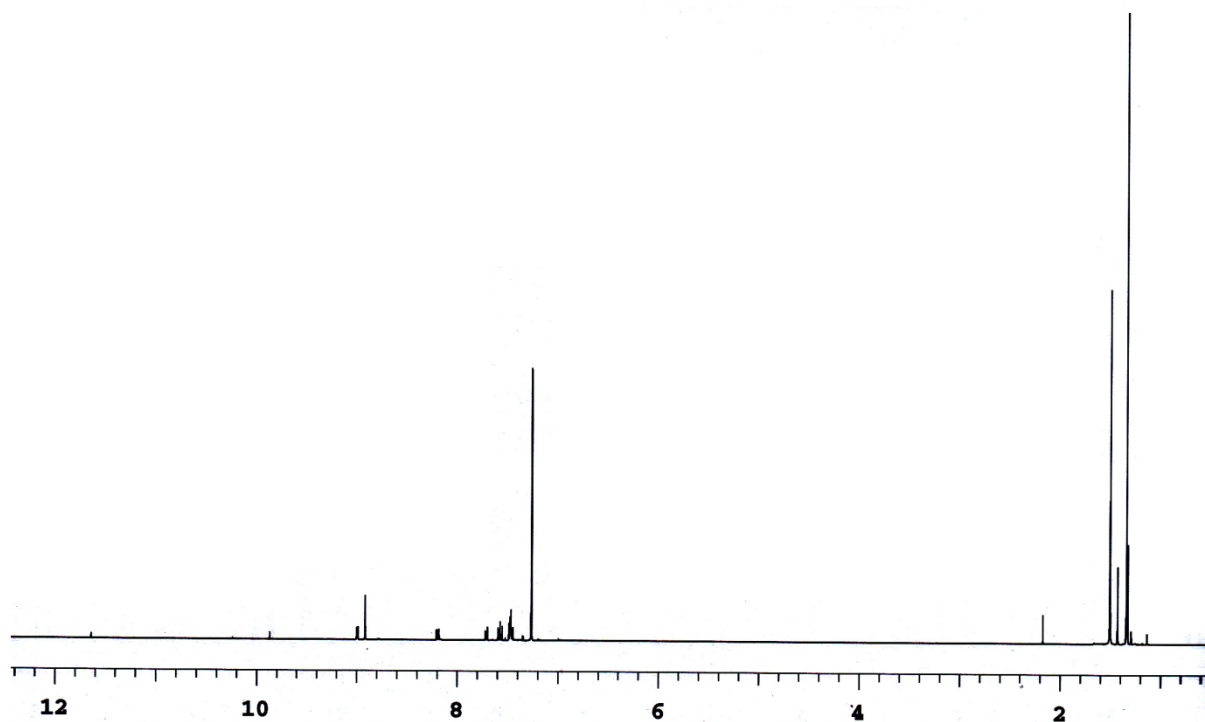
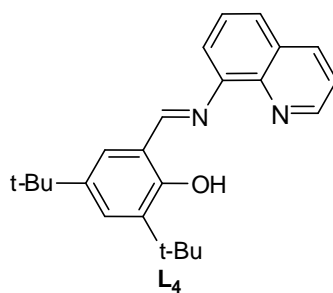
Spectre de RMN ¹H (CDCl₃, 400MHz, δ en ppm) du ligand **L_{1c}**.



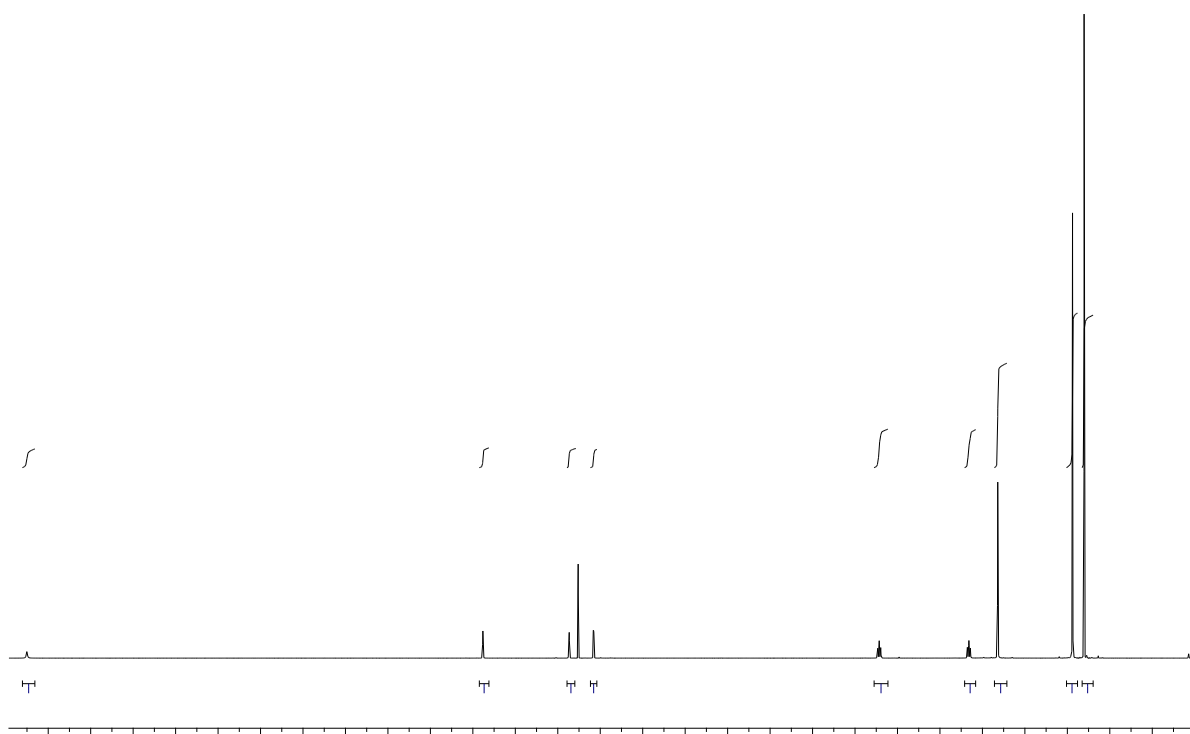
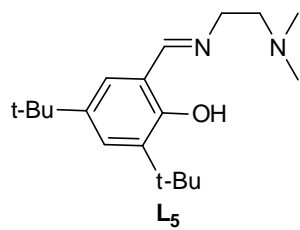
Spectre de RMN ¹³C (CDCl₃, 100.6 MHz, δ en ppm) du ligand **L_{1c}**.



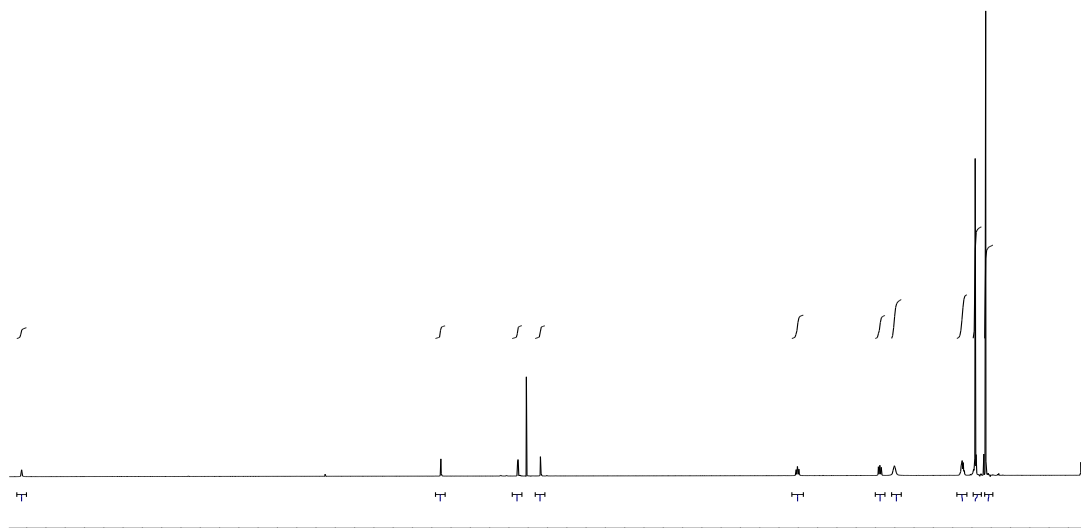
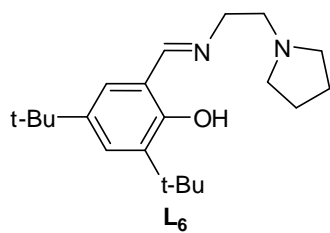
Spectre de RMN ¹H (CDCl₃, 400MHz, δ ppm) du ligand **L₂**.



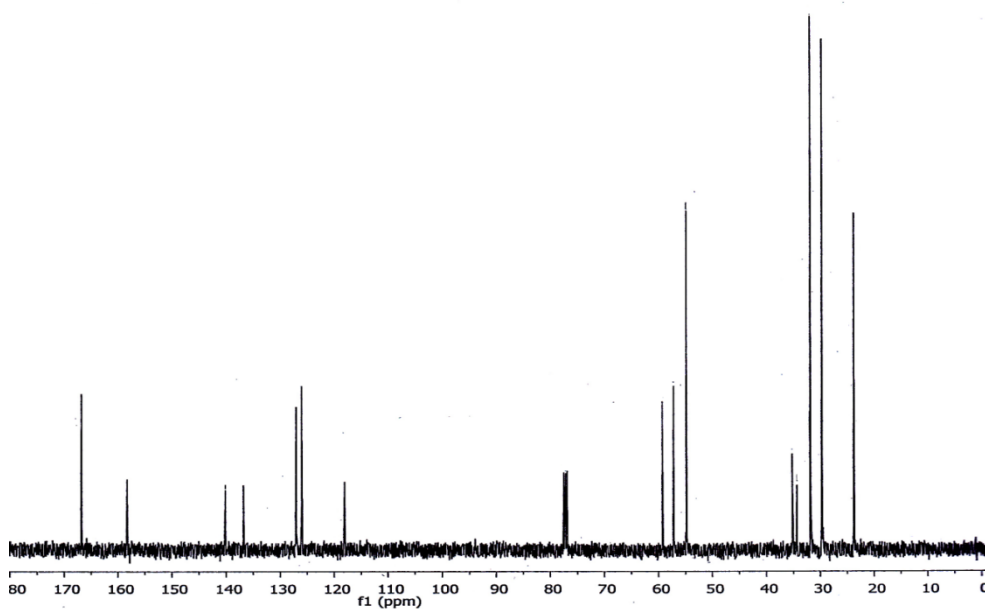
Spectre de RMN ¹H (CDCl₃, 400MHz, δ ppm) du ligand **L₄**.



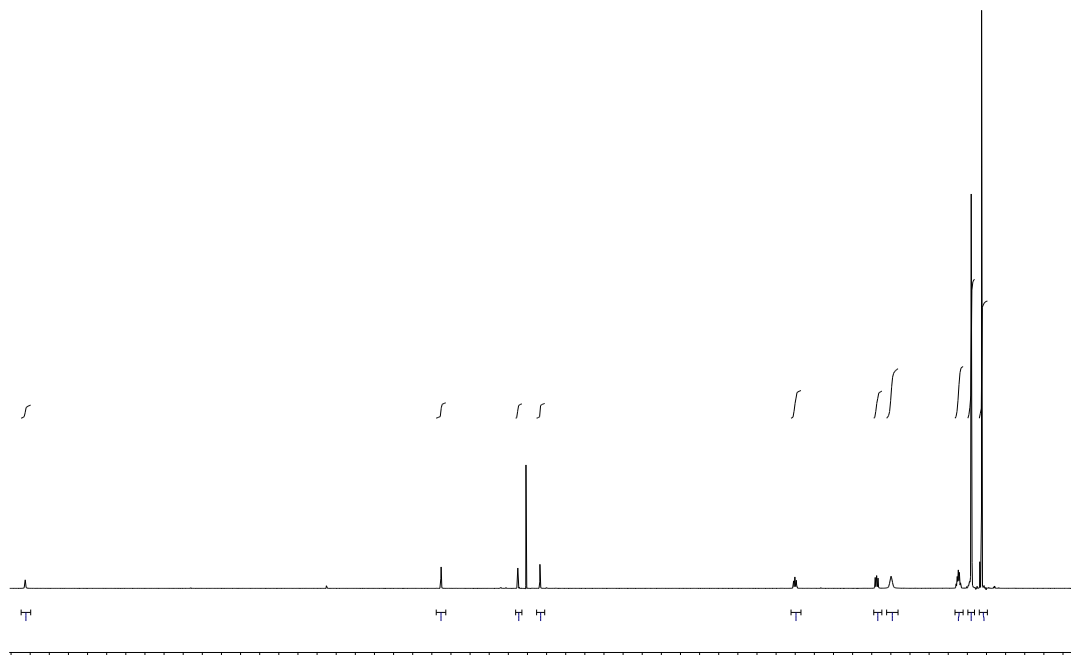
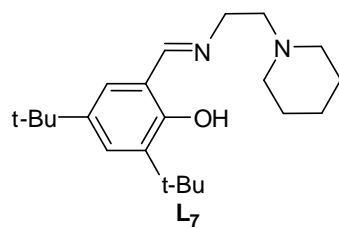
Spectre de RMN ¹H (CDCl₃, 400MHz, δ ppm) du ligand **L₅**.



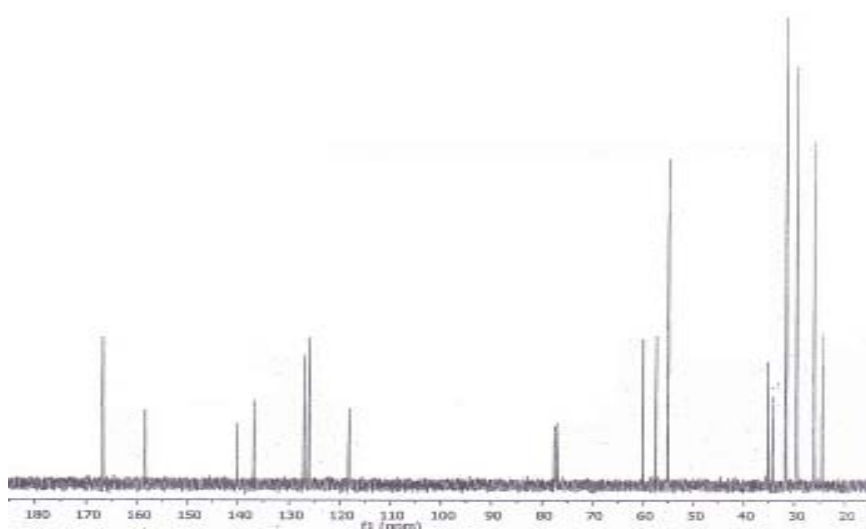
Spectre de RMN ¹H (CDCl₃, 400MHz, δ ppm) du ligand **L₆**.



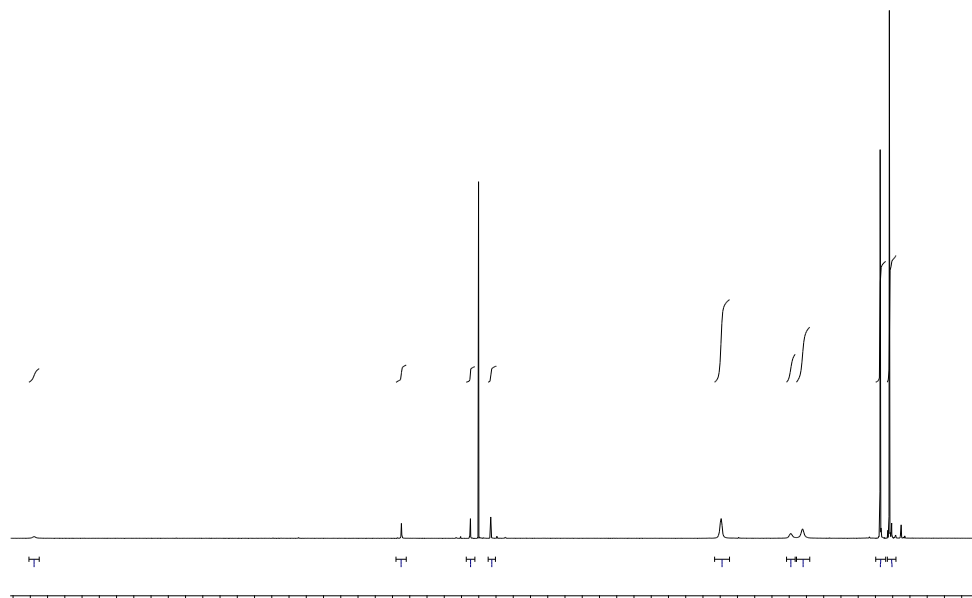
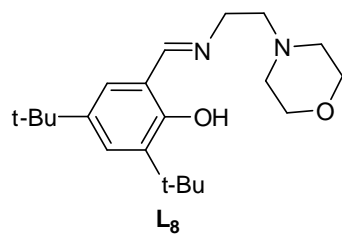
Spectre de RMN ¹³C (CDCl₃, 100.6 MHz, δ en ppm) du ligand **L₆**.



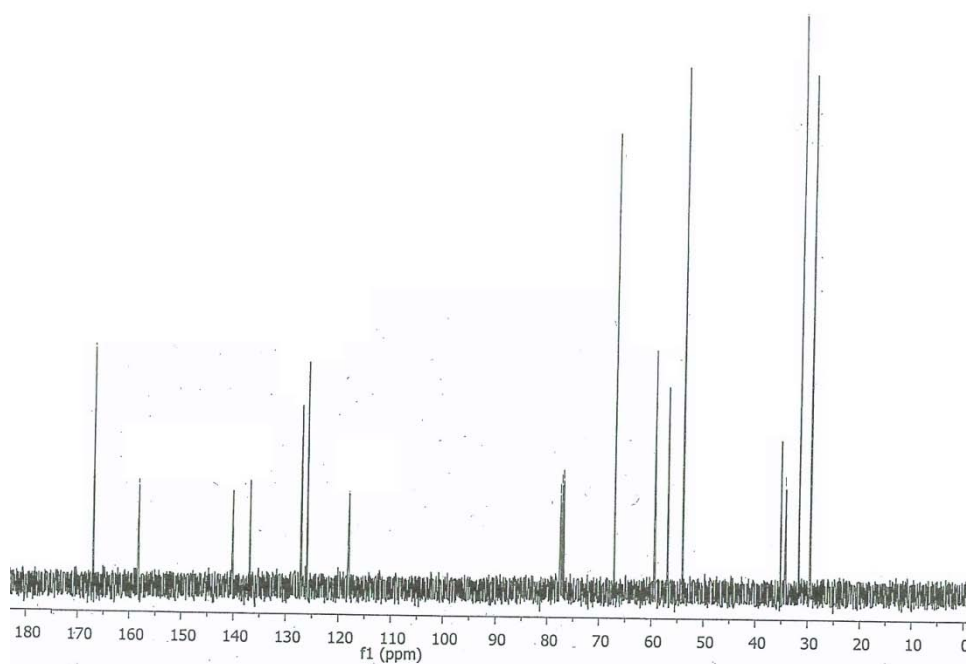
Spectre de RMN ¹H (CDCl₃, 400MHz, δ ppm) du ligand **L7**.



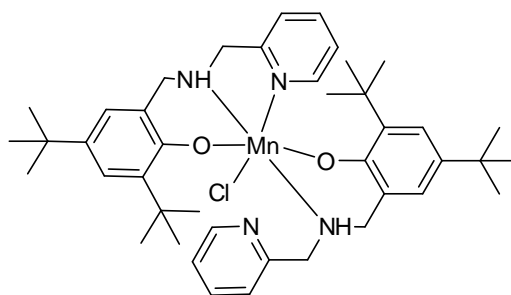
Spectre de RMN ¹³C (CDCl₃, 100.6 MHz, δ en ppm) du ligand **L7**.



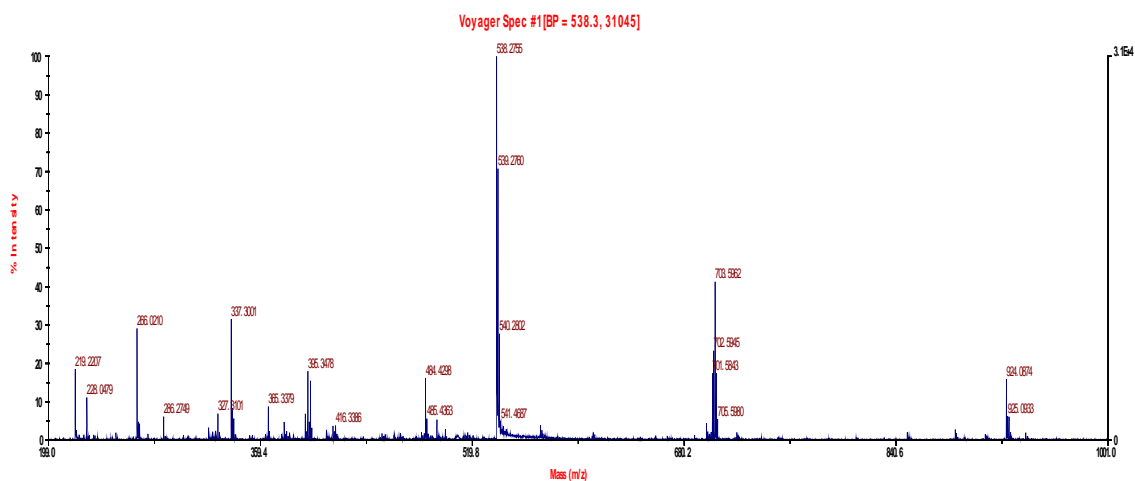
Spectre de RMN ¹H (CDCl₃, 400MHz, δ ppm) du ligand **L₈**.



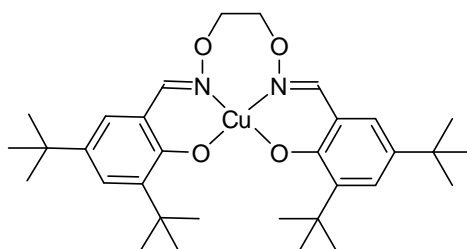
Spectre de RMN ¹³C (CDCl₃, 100.6 MHz, δ en ppm) du ligand **L₈**.



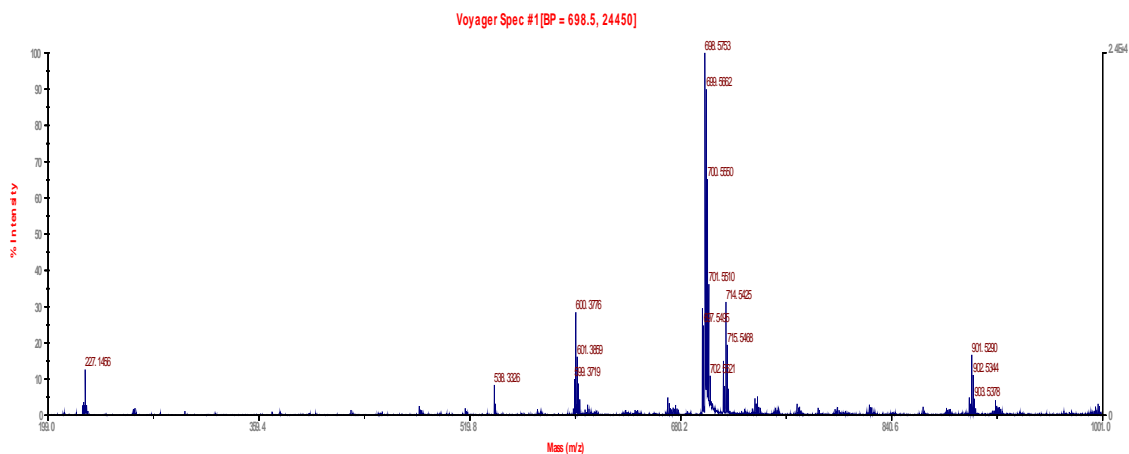
C₂



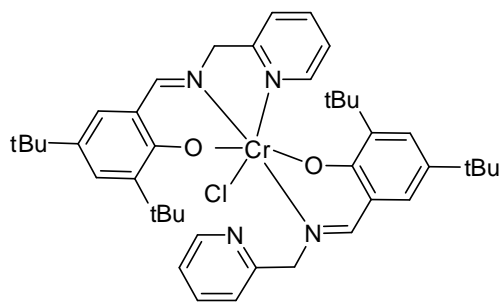
Spectre du masse Maldi TOF du complexe C₂



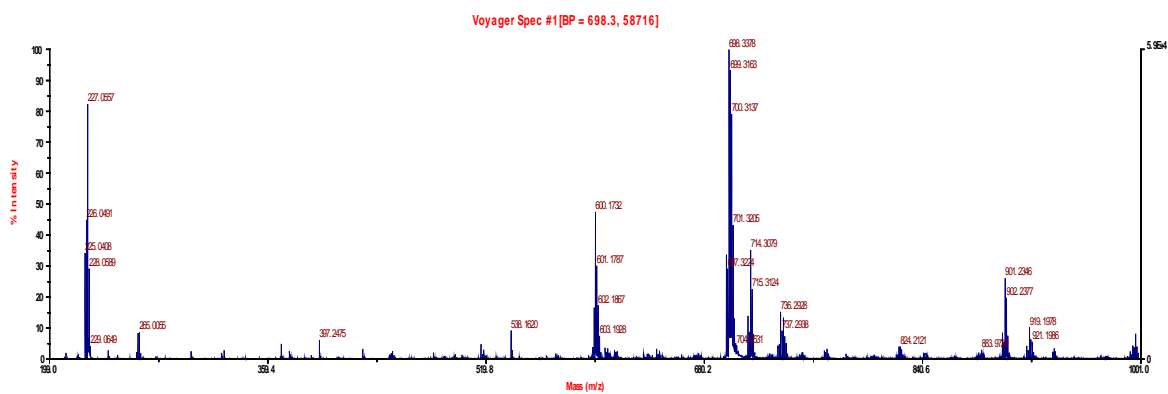
C₅



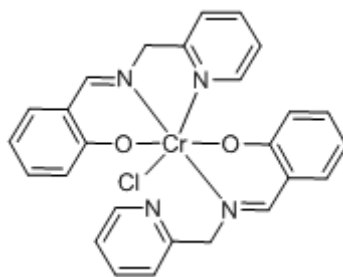
Spectre du masse Maldi TOF du complexe C₅.



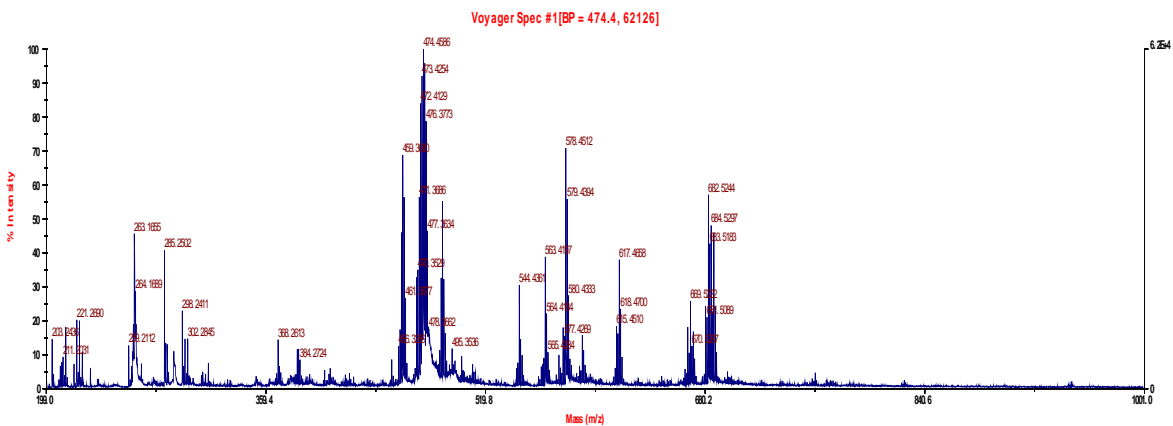
C₆



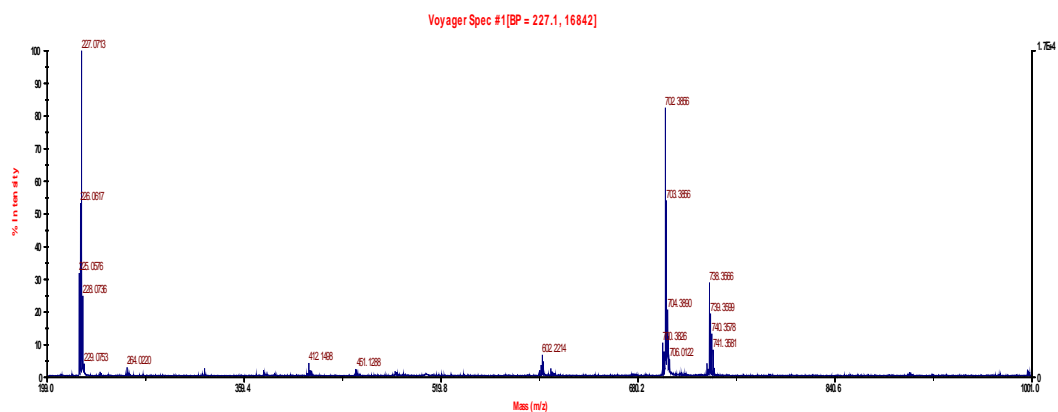
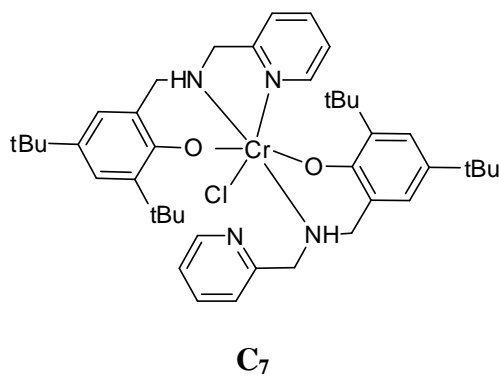
Spectre du masse Maldi TOF du complexe **C₆**.



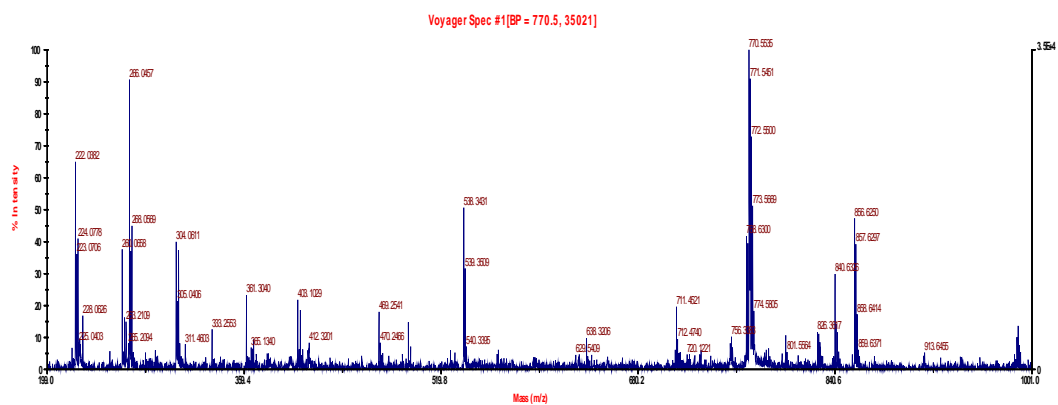
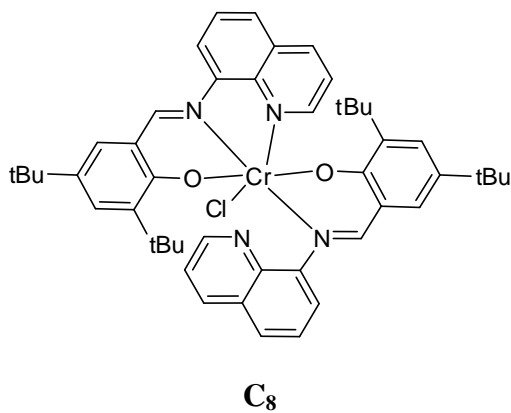
C_{6a}



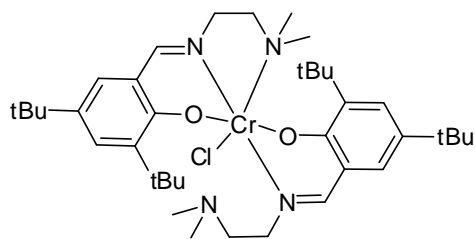
Spectre du masse Maldi TOF du complexe **C_{6a}**.



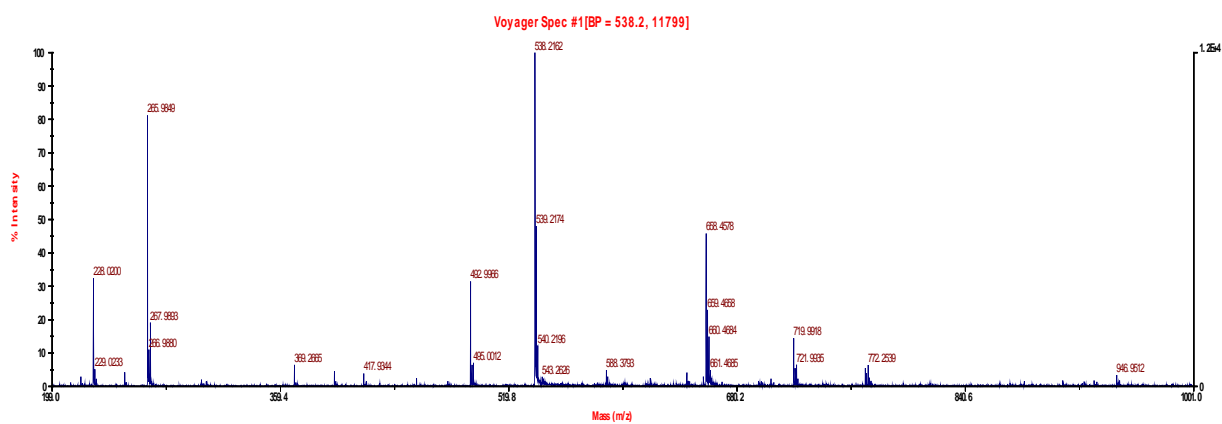
Specre du masse Maldi TOF du complexe C₇.



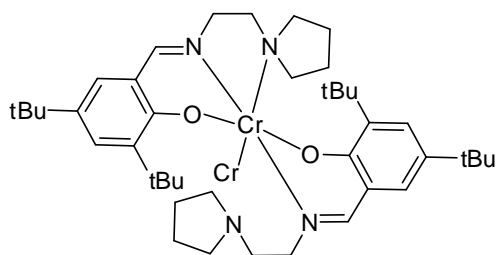
Specre du masse Maldi TOF du complexe C₈.



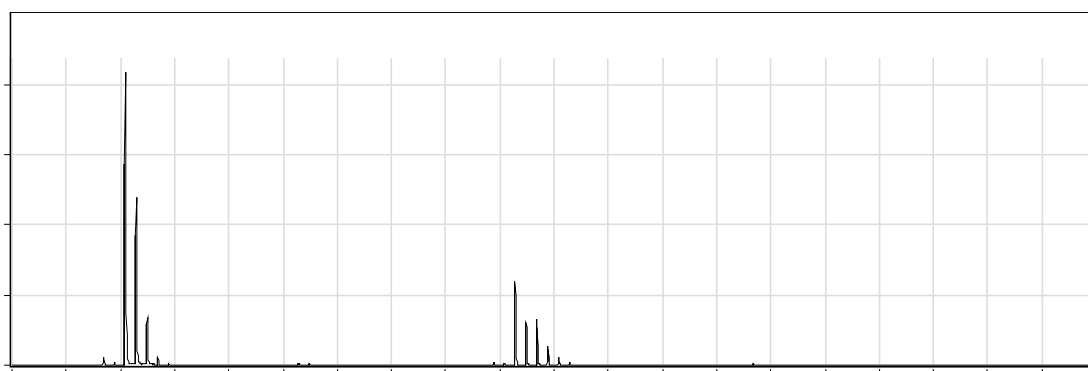
C₉



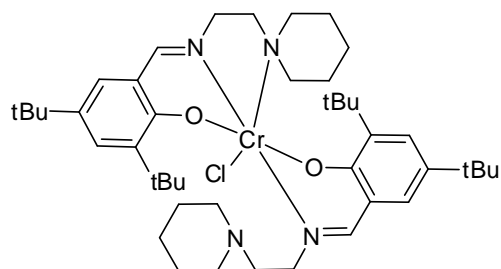
Spectre du masse Maldi TOF du complexe **C₉**.



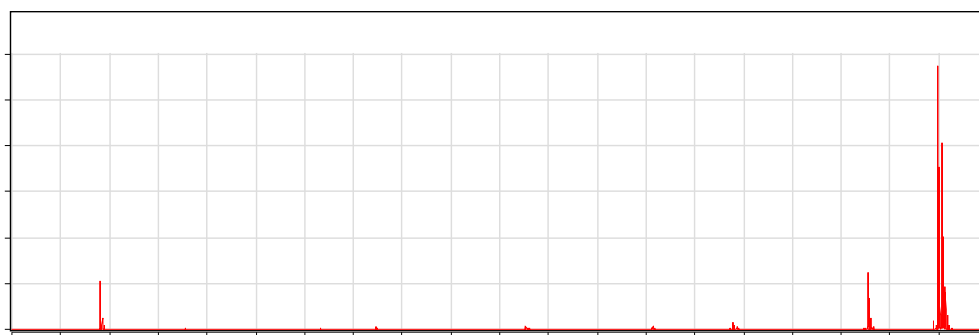
C₁₀



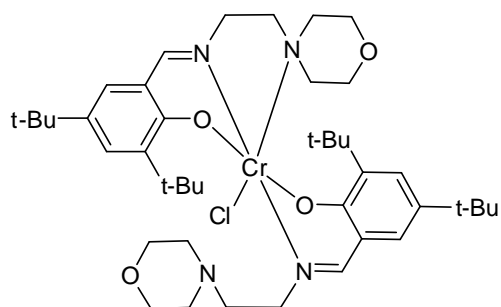
Spectre HR ESI du complexe **C₁₀**.



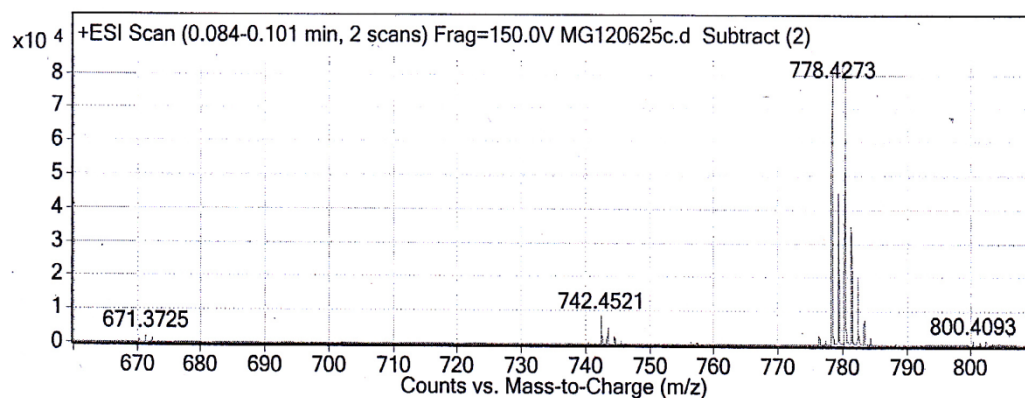
C₁₁



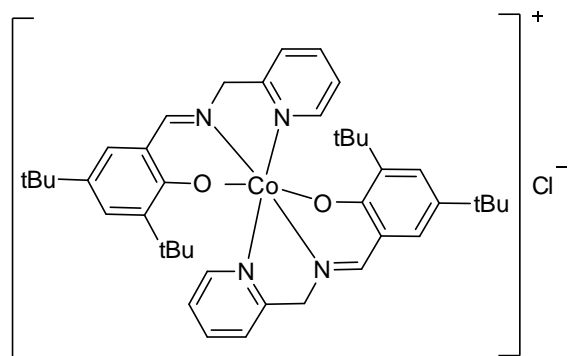
Spectre HR ESI du complexe C₁₁.



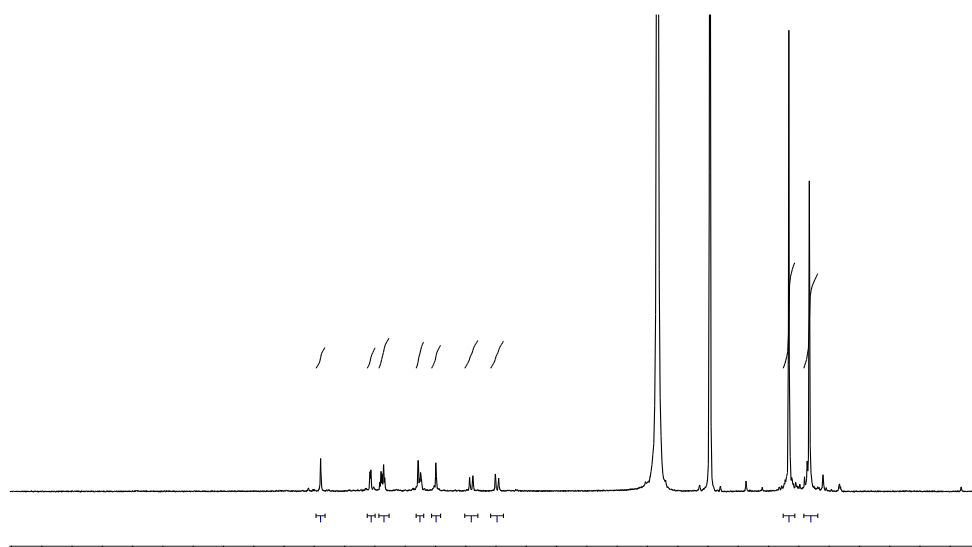
C₁₂



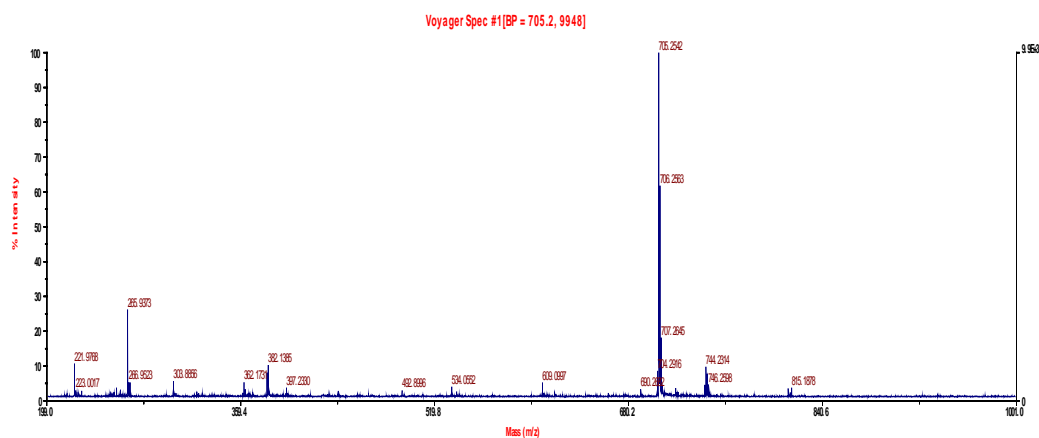
Spectre HR ESI du complexe C₁₂



C₁₃

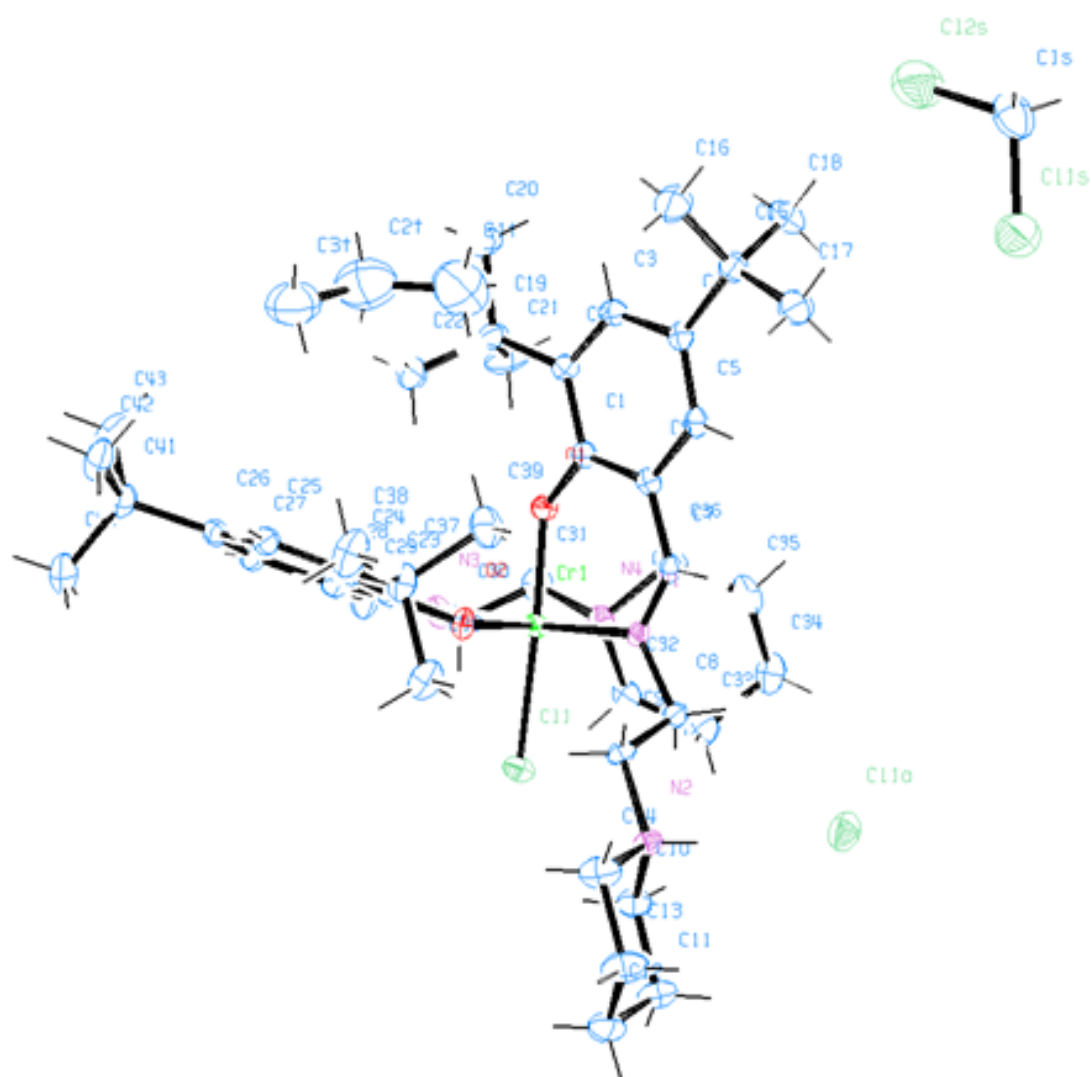


Spectre de RMN ¹H (DMSO, 400MHz, δ en ppm) du complexe C₁₃.



Spectre du masse Maldi TOF du complexe C₁₃.

Annexe: Structure RX du complexe C₁₁



Données cristallographique et de l'affinement de la structure du C₁₁.

Empirical formula	C ₄₈ H ₈₀ Cl ₄ Cr N ₄ O ₂	
Formula weight	938.96	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 20.4275(16) Å	α = 90.00 °
	b = 22.1234(14) Å	β = 99.026(2) °
	c = 11.4344(6) Å	γ = 90.00 °

Volume	5103.5(6) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.222 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.473 mm ⁻¹
F(000)	2016
Crystal size	0.20 x 0.08 x 0.02 mm ³
Theta range for data collection	1.01 to 27.56 °.
Index ranges	-26 <=h<=26 ,-28 <=k<=28 ,-14 <=l<=14
Reflections collected	35093
Independent reflections	11683 [R(int) = 0.0618]
Completeness to theta =27.56 °	99.0%
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.9906 and 0.9113
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11683 / 0 / 545
Goodness-of-fit on F ²	1.037
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0673 , wR2 = 0.1731
R indices (all data)	R1 = 0.1172 , wR2 = 0.1992
Largest diff. peak and hole	0.852 and -1.082 e.Å ⁻³

Longueur des liaisons [\AA] et angles [$^\circ$] du complexe C_{11} .

Longueur des liaisons

$\text{Cr}_1\text{-O}_2$	1.919(2)
$\text{Cr}_1\text{-O}_1$	1.923(2)
$\text{Cr}_1\text{-N}_3$	2.016(3)
$\text{Cr}_1\text{-N}_1$	2.081(3)
$\text{Cr}_1\text{-N}_4$	2.298(3)
$\text{Cr}_1\text{-C}_{11}$	2.3628(11)
$\text{N}_1\text{-C}_7$	1.289(5)
$\text{N}_1\text{-C}_8$	1.483(4)
$\text{N}_2\text{-C}_9$	1.493(4)
$\text{N}_2\text{-C}_{14}$	1.497(5)
$\text{N}_2\text{-C}_{10}$	1.509(5)
$\text{N}_3\text{-C}_{29}$	1.279(5)
$\text{N}_3\text{-C}_{30}$	1.460(5)
$\text{N}_4\text{-C}_{32}$	1.490(5)
$\text{N}_4\text{-C}_{31}$	1.497(5)
$\text{N}_4\text{-C}_{36}$	1.511(5)
$\text{O}_1\text{-C}_1$	1.320(4)
$\text{O}_2\text{-C}_{23}$	1.325(4)
$\text{C}_1\text{-C}_6$	1.419(5)
$\text{C}_1\text{-C}_2$	1.431(5)
$\text{C}_2\text{-C}_3$	1.388(5)
$\text{C}_2\text{-C}_{19}$	1.533(5)
$\text{C}_3\text{-C}_4$	1.415(5)
$\text{C}_4\text{-C}_5$	1.375(5)
$\text{C}_4\text{-C}_{15}$	1.530(5)
$\text{C}_5\text{-C}_6$	1.409(5)
$\text{C}_6\text{-C}_7$	1.434(5)

C ₈ -C ₉	1.513(5)
C ₁₀ -C ₁₁	1.513(5)
C ₁₁ -C ₁₂	1.517(6)
C ₁₂ -C ₁₃	1.521(6)
C ₁₃ -C ₁₄	1.516(5)
C ₁₅ -C ₁₇	1.532(5)
C ₁₅ -C ₁₆	1.535(5)
C ₁₅ -C ₁₈	1.536(6)
C ₁₉ -C ₂₁	1.527(6)
C ₁₉ -C ₂₀	1.533(5)
C ₁₉ -C ₂₂	1.537(6)
C ₂₃ -C ₂₈	1.419(5)
C ₂₃ -C ₂₄	1.419(5)
C ₂₄ -C ₂₅	1.393(5)
C ₂₄ -C ₃₇	1.535(5)
C ₂₅ -C ₂₆	1.400(5)
C ₂₆ -C ₂₇	1.376(5)
C ₂₆ -C ₄₁	1.538(5)
C ₂₇ -C ₂₈	1.400(5)
C ₂₈ -C ₂₉	1.450(5)
C ₃₀ -C ₃₁	1.500(6)
C ₃₂ -C ₃₃	1.506(6)
C ₃₃ -C ₃₄	1.507(6)
C ₃₄ -C ₃₅	1.513(6)
C ₃₅ -C ₃₆	1.524(6)
C ₃₇ -C ₃₉	1.533(6)
C ₃₇ -C ₃₈	1.534(5)
C ₃₇ -C ₄₀	1.538(5)
C ₄₁ -C ₄₄	1.517(6)
C ₄₁ -C ₄₂	1.525(6)

C ₄₁ -C ₄₃	1.535(6)
C _{1S} -C _{12S}	1.738(5)
C _{1S} -C _{11S}	1.768(5)
C _{1T} -C _{2T}	1.485(9)
C _{2T} -C _{3T}	1.491(9)
C _{3T} -C _{3T} #1	1.509(12)

Angles-----

O ₂ -Cr ₁ -O ₁	90.81(11)
O ₂ -Cr ₁ -N ₃	89.92(12)
O ₁ -Cr ₁ -N ₃	87.48(12)
O ₂ -Cr ₁ -N ₁	88.29(11)
O ₁ -Cr ₁ -N ₁	89.64(11)
N ₃ -Cr ₁ -N ₁	176.59(12)
O ₂ -Cr ₁ -N ₄	171.10(11)
O ₁ -Cr ₁ -N ₄	86.57(11)
N ₃ -Cr ₁ -N ₄	81.47(12)
N ₁ -Cr ₁ -N ₄	100.19(11)
O ₂ -Cr ₁ -C ₁₁	91.30(8)
O ₁ -Cr ₁ -C ₁₁	174.77(8)
N ₃ -Cr ₁ -C ₁₁	87.73(10)
N ₁ -Cr ₁ -C ₁₁	95.21(9)
N ₄ -Cr ₁ -C ₁₁	90.63(8)
C ₇ -N ₁ -C ₈	114.4(3)
C ₇ -N ₁ -Cr ₁	122.8(2)
C ₈ -N ₁ -Cr ₁	122.5(2)
C ₉ -N ₂ -C ₁₄	109.2(3)
C ₉ -N ₂ -C ₁₀	111.9(3)
C ₁₄ -N ₂ -C ₁₀	111.8(3)
C ₂₉ -N ₃ -C ₃₀	120.3(3)

C ₂₉ -N ₃ -Cr ₁	125.9(3)
C ₃₀ -N ₃ -Cr ₁	113.7(2)
C ₃₂ -N ₄ -C ₃₁	107.5(3)
C ₃₂ -N ₄ -C ₃₆	107.4(3)
C ₃₁ -N ₄ -C ₃₆	105.2(3)
C ₃₂ -N ₄ -Cr ₁	119.7(2)
C ₃₁ -N ₄ -Cr ₁	100.6(2)
C ₃₆ -N ₄ -Cr ₁	115.1(2)
C ₁ -O ₁ -Cr ₁	132.3(2)
C ₂₃ -O ₂ -Cr ₁	129.9(2)
O ₁ -C ₁ -C ₆	121.1(3)
O ₁ -C ₁ -C ₂	120.6(3)
C ₆ -C ₁ -C ₂	118.3(3)
C ₃ -C ₂ -C ₁	117.7(3)
C ₃ -C ₂ -C ₁₉	120.7(3)
C ₁ -C ₂ -C ₁₉	121.6(3)
C ₂ -C ₃ -C ₄	124.9(3)
C ₅ -C ₄ -C ₃	116.2(3)
C ₅ -C ₄ -C ₁₅	123.7(3)
C ₃ -C ₄ -C ₁₅	120.1(3)
C ₄ -C ₅ -C ₆	122.1(3)
C ₅ -C ₆ -C ₁	120.7(3)
C ₅ -C ₆ -C ₇	115.5(3)
C ₁ -C ₆ -C ₇	123.8(3)
N ₁ -C ₇ -C ₆	128.6(3)
N ₁ -C ₈ -C ₉	108.3(3)
N ₂ -C ₉ -C ₈	112.8(3)
N ₂ -C ₁₀ -C ₁₁	111.1(3)
C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂	111.3(3)
C ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₃	108.8(4)

C ₁₄ -C ₁₃ -C ₁₂	110.9(3)
N ₂ -C ₁₄ -C ₁₃	111.1(3)
C ₄ -C ₁₅ -C ₁₇	111.1(3)
C ₄ -C ₁₅ -C ₁₆	110.6(3)
C ₁₇ -C ₁₅ -C ₁₆	107.2(3)
C ₄ -C ₁₅ -C ₁₈	109.8(3)
C ₁₇ -C ₁₅ -C ₁₈	108.9(3)
C ₁₆ -C ₁₅ -C ₁₈	109.2(3)
C ₂₁ -C ₁₉ -C ₂	110.5(3)
C ₂₁ -C ₁₉ -C ₂₀	107.0(3)
C ₂ -C ₁₉ -C ₂₀	112.2(3)
C ₂₁ -C ₁₉ -C ₂₂	110.9(4)
C ₂ -C ₁₉ -C ₂₂	108.9(3)
C ₂₀ -C ₁₉ -C ₂₂	107.3(3)
O ₂ -C ₂₃ -C ₂₈	121.5(3)
O ₂ -C ₂₃ -C ₂₄	120.6(3)
C ₂₈ -C ₂₃ -C ₂₄	117.9(3)
C ₂₅ -C ₂₄ -C ₂₃	118.1(3)
C ₂₅ -C ₂₄ -C ₃₇	120.5(3)
C ₂₃ -C ₂₄ -C ₃₇	121.4(3)
C ₂₄ -C ₂₅ -C ₂₆	124.7(3)
C ₂₇ -C ₂₆ -C ₂₅	116.2(3)
C ₂₇ -C ₂₆ -C ₄₁	121.3(3)
C ₂₅ -C ₂₆ -C ₄₁	122.4(3)
C ₂₆ -C ₂₇ -C ₂₈	122.1(3)
C ₂₇ -C ₂₈ -C ₂₃	121.0(3)
C ₂₇ -C ₂₈ -C ₂₉	115.9(3)
C ₂₃ -C ₂₈ -C ₂₉	123.0(3)
N ₃ -C ₂₉ -C ₂₈	126.1(4)
N ₃ -C ₃₀ -C ₃₁	107.7(3)

N ₄ -C ₃₁ -C ₃₀	111.2(3)
N ₄ -C ₃₂ -C ₃₃	113.4(3)
C ₃₂ -C ₃₃ -C ₃₄	111.5(4)
C ₃₃ -C ₃₄ -C ₃₅	109.9(3)
C ₃₄ -C ₃₅ -C ₃₆	111.4(4)
N ₄ -C ₃₆ -C ₃₅	112.3(3)
C ₃₉ -C ₃₇ -C ₃₈	107.6(4)
C ₃₉ -C ₃₇ -C ₂₄	110.3(3)
C ₃₈ -C ₃₇ -C ₂₄	112.9(3)
C ₃₉ -C ₃₇ -C ₄₀	110.3(3)
C ₃₈ -C ₃₇ -C ₄₀	106.7(3)
C ₂₄ -C ₃₇ -C ₄₀	109.0(3)
C ₄₄ -C ₄₁ -C ₄₂	109.2(4)
C ₄₄ -C ₄₁ -C ₄₃	110.3(4)
C ₄₂ -C ₄₁ -C ₄₃	106.6(3)
C ₄₄ -C ₄₁ -C ₂₆	109.3(3)
C ₄₂ -C ₄₁ -C ₂₆	112.0(3)
C ₄₃ -C ₄₁ -C ₂₆	109.4(3)
C _{12S} -C _{1S} -C _{11S}	112.8(3)
C _{1T} -C _{2T} -C _{3T}	115.5(6)
C _{2T} -C _{3T} -C _{3T} #1	117.8(7)

Transformations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents:

#1 -x, -y+1, -z+2

Torsion des angles [°] du complexe C₁₁.

O ₂ -Cr ₁ -N ₁ -C ₇	-80.8(3)
O ₁ -Cr ₁ -N ₁ -C ₇	10.0(3)
N ₃ -Cr ₁ -N ₁ -C ₇	-22(2)
N ₄ -Cr ₁ -N ₁ -C ₇	96.5(3)
C ₁₁ -Cr ₁ -N ₁ -C ₇	-171.9(3)
O ₂ -Cr ₁ -N ₁ -C ₈	91.9(3)
O ₁ -Cr ₁ -N ₁ -C ₈	-177.3(3)
N ₃ -Cr ₁ -N ₁ -C ₈	150(2)
N ₄ -Cr ₁ -N ₁ -C ₈	-90.9(3)
C ₁₁ -Cr ₁ -N ₁ -C ₈	0.7(3)
O ₂ -Cr ₁ -N ₃ -C ₂₉	6.1(4)
O ₁ -Cr ₁ -N ₃ -C ₂₉	-84.7(4)
N ₁ -Cr ₁ -N ₃ -C ₂₉	-52(2)
N ₄ -Cr ₁ -N ₃ -C ₂₉	-171.6(4)
C ₁₁ -Cr ₁ -N ₃ -C ₂₉	97.4(4)
O ₂ -Cr ₁ -N ₃ -C ₃₀	-170.7(3)
O ₁ -Cr ₁ -N ₃ -C ₃₀	98.4(3)
N ₁ -Cr ₁ -N ₃ -C ₃₀	131(2)
N ₄ -Cr ₁ -N ₃ -C ₃₀	11.5(3)
C ₁₁ -Cr ₁ -N ₃ -C ₃₀	-79.4(3)
O ₂ -Cr ₁ -N ₄ -C ₃₂	-114.7(7)
O ₁ -Cr ₁ -N ₄ -C ₃₂	172.2(3)
N ₃ -Cr ₁ -N ₄ -C ₃₂	-99.8(3)
N ₁ -Cr ₁ -N ₄ -C ₃₂	83.2(3)
C ₁₁ -Cr ₁ -N ₄ -C ₃₂	-12.2(3)
O ₂ -Cr ₁ -N ₄ -C ₃₁	2.6(9)
O ₁ -Cr ₁ -N ₄ -C ₃₁	-70.5(2)
N ₃ -Cr ₁ -N ₄ -C ₃₁	17.5(2)

N ₁ -Cr ₁ -N ₄ -C ₃₁	-159.5(2)
Cl ₁ -Cr ₁ -N ₄ -C ₃₁	105.1(2)
O ₂ -Cr ₁ -N ₄ -C ₃₆	115.0(7)
O ₁ -Cr ₁ -N ₄ -C ₃₆	41.9(2)
N ₃ -Cr ₁ -N ₄ -C ₃₆	129.9(3)
N ₁ -Cr ₁ -N ₄ -C ₃₆	-47.1(3)
C ₁₁ -Cr ₁ -N ₄ -C ₃₆	-142.5(2)
O ₂ -Cr ₁ -O ₁ -C ₁	73.0(3)
N ₃ -Cr ₁ -O ₁ -C ₁	162.9(3)
N ₁ -Cr ₁ -O ₁ -C ₁	-15.3(3)
N ₄ -Cr ₁ -O ₁ -C ₁	-115.5(3)
C ₁₁ -Cr ₁ -O ₁ -C ₁	-173.2(7)
O ₁ -Cr ₁ -O ₂ -C ₂₃	66.9(3)
N ₃ -Cr ₁ -O ₂ -C ₂₃	-20.6(3)
N ₁ -Cr ₁ -O ₂ -C ₂₃	156.5(3)
N ₄ -Cr ₁ -O ₂ -C ₂₃	-5.8(9)
C ₁₁ -Cr ₁ -O ₂ -C ₂₃	-108.3(3)
Cr ₁ -O ₁ -C ₁ -C ₆	14.6(5)
Cr ₁ -O ₁ -C ₁ -C ₂	-165.4(2)
O ₁ -C ₁ -C ₂ -C ₃	-176.7(3)
C ₆ -C ₁ -C ₂ -C ₃	3.4(5)
O ₁ -C ₁ -C ₂ -C ₁₉	5.7(5)
C ₆ -C ₁ -C ₂ -C ₁₉	-174.3(3)
C ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	-1.4(6)
C ₁₉ -C ₂ -C ₃ -C ₄	176.3(4)
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	-1.3(6)
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₁₅	178.7(4)
C ₃ -C ₄ -C ₅ -C ₆	2.0(5)
C ₁₅ -C ₄ -C ₅ -C ₆	-178.1(3)
C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₁	0.1(5)

C ₄ -C ₅ -C ₆ -C ₇	-178.6(3)
O ₁ -C ₁ -C ₆ -C ₅	177.2(3)
C ₂ -C ₁ -C ₆ -C ₅	-2.8(5)
O ₁ -C ₁ -C ₆ -C ₇	-4.3(5)
C ₂ -C ₁ -C ₆ -C ₇	175.7(3)
C ₈ -N ₁ -C ₇ -C ₆	-179.0(3)
Cr ₁ -N ₁ -C ₇ -C ₆	-5.8(5)
C ₅ -C ₆ -C ₇ -N ₁	179.4(3)
C ₁ -C ₆ -C ₇ -N ₁	0.8(6)
C ₇ -N ₁ -C ₈ -C ₉	93.4(4)
Cr ₁ -N ₁ -C ₈ -C ₉	-79.8(3)
C ₁₄ -N ₂ -C ₉ -C ₈	171.1(3)
C ₁₀ -N ₂ -C ₉ -C ₈	-64.6(4)
N ₁ -C ₈ -C ₉ -N ₂	174.0(3)
C ₉ -N ₂ -C ₁₀ -C ₁₁	-177.0(3)
C ₁₄ -N ₂ -C ₁₀ -C ₁₁	-54.2(4)
N ₂ -C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂	56.2(5)
C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₃	-58.0(5)
C ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₃ -C ₁₄	58.3(5)
C ₉ -N ₂ -C ₁₄ -C ₁₃	179.1(3)
C ₁₀ -N ₂ -C ₁₄ -C ₁₃	54.8(4)
C ₁₂ -C ₁₃ -C ₁₄ -N ₂	-57.3(5)
C ₅ -C ₄ -C ₁₅ -C ₁₇	-9.6(5)
C ₃ -C ₄ -C ₁₅ -C ₁₇	170.3(4)
C ₅ -C ₄ -C ₁₅ -C ₁₆	-128.5(4)
C ₃ -C ₄ -C ₁₅ -C ₁₆	51.4(5)
C ₅ -C ₄ -C ₁₅ -C ₁₈	110.9(4)
C ₃ -C ₄ -C ₁₅ -C ₁₈	-69.2(4)
C ₃ -C ₂ -C ₁₉ -C ₂₁	121.4(4)
C ₁ -C ₂ -C ₁₉ -C ₂₁	-61.1(5)

$C_3-C_2-C_{19}-C_{20}$	2.1(5)
$C_1-C_2-C_{19}-C_{20}$	179.6(3)
$C_3-C_2-C_{19}-C_{22}$	-116.6(4)
$C_1-C_2-C_{19}-C_{22}$	61.0(5)
$Cr_1-O_2-C_{23}-C_{28}$	23.0(5)
$Cr_1-O_2-C_{23}-C_{24}$	-159.0(3)
$O_2-C_{23}-C_{24}-C_{25}$	-179.2(3)
$C_{28}-C_{23}-C_{24}-C_{25}$	-1.2(5)
$O_2-C_{23}-C_{24}-C_{37}$	0.3(5)
$C_{28}-C_{23}-C_{24}-C_{37}$	178.3(3)
$C_{23}-C_{24}-C_{25}-C_{26}$	1.5(6)
$C_{37}-C_{24}-C_{25}-C_{26}$	-178.0(4)
$C_{24}-C_{25}-C_{26}-C_{27}$	-0.1(6)
$C_{24}-C_{25}-C_{26}-C_{41}$	178.5(4)
$C_{25}-C_{26}-C_{27}-C_{28}$	-1.6(6)
$C_{41}-C_{26}-C_{27}-C_{28}$	179.7(4)
$C_{26}-C_{27}-C_{28}-C_{23}$	1.9(6)
$C_{26}-C_{27}-C_{28}-C_{29}$	-174.7(4)
$O_2-C_{23}-C_{28}-C_{27}$	177.6(3)
$C_{24}-C_{23}-C_{28}-C_{27}$	-0.4(5)
$O_2-C_{23}-C_{28}-C_{29}$	-6.0(6)
$C_{24}-C_{23}-C_{28}-C_{29}$	176.0(4)
$C_{30}-N_3-C_{29}-C_{28}$	-178.1(4)
$Cr_1-N_3-C_{29}-C_{28}$	5.2(6)
$C_{27}-C_{28}-C_{29}-N_3$	168.4(4)
$C_{23}-C_{28}-C_{29}-N_3$	-8.2(7)
$C_{29}-N_3-C_{30}-C_{31}$	143.9(4)
$Cr_1-N_3-C_{30}-C_{31}$	-39.0(4)
$C_{32}-N_4-C_{31}-C_{30}$	82.1(4)
$C_{36}-N_4-C_{31}-C_{30}$	-163.6(3)

Cr ₁ -N ₄ -C ₃₁ -C ₃₀	-43.8(3)
N ₃ -C ₃₀ -C ₃₁ -N ₄	57.4(4)
C ₃₁ -N ₄ -C ₃₂ -C ₃₃	170.3(3)
C ₃₆ -N ₄ -C ₃₂ -C ₃₃	57.6(4)
Cr ₁ -N ₄ -C ₃₂ -C ₃₃	-76.0(4)
N ₄ -C ₃₂ -C ₃₃ -C ₃₄	-58.0(4)
C ₃₂ -C ₃₃ -C ₃₄ -C ₃₅	53.8(5)
C ₃₃ -C ₃₄ -C ₃₅ -C ₃₆	-53.7(5)
C ₃₂ -N ₄ -C ₃₆ -C ₃₅	-56.8(4)
C ₃₁ -N ₄ -C ₃₆ -C ₃₅	-171.1(3)
Cr ₁ -N ₄ -C ₃₆ -C ₃₅	79.2(3)
C ₃₄ -C ₃₅ -C ₃₆ -N ₄	56.9(4)
C ₂₅ -C ₂₄ -C ₃₇ -C ₃₉	-121.2(4)
C ₂₃ -C ₂₄ -C ₃₇ -C ₃₉	59.3(5)
C ₂₅ -C ₂₄ -C ₃₇ -C ₃₈	-0.9(5)
C ₂₃ -C ₂₄ -C ₃₇ -C ₃₈	179.6(4)
C ₂₅ -C ₂₄ -C ₃₇ -C ₄₀	117.6(4)
C ₂₃ -C ₂₄ -C ₃₇ -C ₄₀	-61.9(5)
C ₂₇ -C ₂₆ -C ₄₁ -C ₄₄	70.5(5)
C ₂₅ -C ₂₆ -C ₄₁ -C ₄₄	-108.1(4)
C ₂₇ -C ₂₆ -C ₄₁ -C ₄₂	-168.4(4)
C ₂₅ -C ₂₆ -C ₄₁ -C ₄₂	13.1(5)
C ₂₇ -C ₂₆ -C ₄₁ -C ₄₃	-50.4(5)
C ₂₅ -C ₂₆ -C ₄₁ -C ₄₃	131.0(4)
C _{1T} -C _{2T} -C _{3T} -C _{3T} #1	-173.5(6)

Transformations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents:

#1 -x, -y+1, -z+2

