

N° d'Ordre 398

50376
1986
105

50376
1986
105

THESE

présentée à

L' UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR INGENIEUR

par

Sylvain MUTEZ

Ingénieur E.N.S.C.L.



HYDROFORMYLATION ENANTIO- ET REGIOSELECTIVE CATALYSEE
PAR DES COMBINAISONS "PLATINE-ETAIN" BICHELATEES

Soutenu le 15 Septembre 1986 devant la Commission d'Examen :

MM F. PETIT	: President
R.M. LAINE	
A. MORTREUX	Examineurs
R. PERRON	
M. WARTEL	

A mes parents,

en témoignage de ma profonde affection.

A mon épouse,

pour sa patience et sa compréhension,

A Virginie.

En hommage et reconnaissance à

Messieurs les Professeurs F. PETIT et A. MORTREUX

qui ont inspiré et orienté ce travail.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Organique Appliquée, unité associée au C. N. R. S. n° 402, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

Que Monsieur F. PETIT, Professeur à l'Université de Lille I, veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je le remercie de la confiance qu'il m'a toujours témoignée et pour les précieux conseils qu'ils m'a prodigués tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur R.M. LAINE, Programme Manager au S.R.I. international, Menlo Park (U.S.A.), pour le grand honneur qu'il me fait en acceptant de siéger à ce jury.

Monsieur R. PERRON, conseiller scientifique du groupe "Monoxyde de carbone" à Rhône-Poulenc, a bien voulu participer à ce jury. Je lui en suis tout particulièrement reconnaissant.

Monsieur M. WARTEL, Professeur à l'Université de Lille I, me fait l'honneur de juger ce travail. Je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur A. MORTREUX, Professeur à l'Université de Lille I, qui a suivi personnellement ces recherches. Sa rigueur scientifique et son dynamisme ont contribué, au travers d'une aide efficace et permanente, à la réalisation de ce travail.

Je remercie Madame C. Lange, Ingénieur au Laboratoire de chimie organique structurale de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) qui s'est chargée des analyses par spectroscopie de masse .

Que mes camarades chercheurs du laboratoire trouvent ici l'expression de toute mon amitié qui est un facteur indispensable à la réussite d'une

équipe de recherche.

Une considération particulière va à Monsieur A. CABRERA, Professeur à l'Institut de Chimie de l'Université de Mexico, qui, de par sa compétence scientifique et sa grande expérience, m'a apporté une aide précieuse.

Enfin, je ne saurais terminer sans évoquer le dévouement de mon épouse qui s'est chargée de la frappe de ce mémoire avec courage et patience...

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERRET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRÉSIDENTS DE L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

.../...

M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL JACQUES	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNAL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Généétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. WALLART Francis
M. WARTEL Michel
M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN Justin Nicole

Spectrochimie Infrarouge et Raman
Chimie Inorganique
Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

PLAN

A - INTRODUCTION	1
B - BIBLIOGRAPHIE	4
I - Origine et développement de la synthèse oxo	
I.1 - Origine	
I.2 - Développement	
II - Hydroformylation catalysée par des complexes à base de platine	
II.1 - Généralités	
II.2 - Hydroformylation asymétrique	
C - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	26
I - Appareillage	
I.1 - La rampe	
I.2 - Les réacteurs	
II - Les Ligandes	
II.1 - Les ligandes achiraux	
II.2 - Les ligandes chiraux	
III - Les complexes du platine(II)	
III.1 - Les complexes précurseurs	
III.2 - Les catalyseurs de type PtL_2Cl_2	
IV - Solvants et substrats	
V - Tests catalytiques	
V.1 - Mise en oeuvre d'une réaction d'hydroformylation	
V.2 - Traitement du milieu réactionnel	
V.3 - Expression des résultats	
D - HYDROFORMYLATION ASYMETRIQUE DU STYRENE CATALYSEE PAR LES SYSTEMES $PtL_2^*Cl_2/SnCl_2, 2H_2O$	38
I - Catalyse par le système $Pt(AMPP^*)Cl_2/SnCl_2, 2H_2O$	

- I.1 - Activité, sélectivité
- I.2 - Induction asymétrique

- II - Etude du système $\text{Pt}(\text{ProNOP})\text{Cl}_2/\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$
- II.1 - Profil de réaction
- II.2 - Effet de température
- II.3 - Effet de pression
- II.4 - Influence du rapport H_2/CO
- II.5 - Influence du rapport ol / Pt
- II.6 - Influence du rapport L_2 / Pt
- II.7 - Influence du rapport Sn / Pt
- II.8 - Catalyse dans les conditions optimales
- II.9 - Conclusion

E - COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES PtL_2Cl_2 EN MILIEUX $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ 60/40 ET $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CP}$ 60/40

70

- I - Introduction

- II - Rappels bibliographiques sur l'électrochimie du platine

- III - Techniques expérimentales
- III.1 - Les solvants
- III.2 - Les sels de fond
- III.3 - Appareillage
- III.4 - Les électrodes

- IV - Voltampérométrie cyclique
- IV.1 - $\text{Pt}(\text{ProNOP})\text{Cl}_2$ dans $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ 60/40
- IV.2 - $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$ dans $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CP}$ 60/40

- V - Electroréductions et catalyses
- V.1 - $\text{Pt}(\text{ProNOP})\text{Cl}_2$ dans $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ 60/40
- V.2 - PtL_2Cl_2 dans $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CP}$ 60/40

F - CONCLUSION GENERALE	119
G - PARTIE EXPERIMENTALE	121
I - Solvants et réactifs	
I.1 - Les solvants	
I.2 - Les agents de synthèse	
I.3 - Les substrats	
I.4 - Les gaz	
I.5 - Les sels d'ammonium quaternaire	
I.6 - Les ligandes	
II - Les ligandes	
II.1 - Synthèse des précurseurs	
II.2 - Synthèse des ligandes par phosphinylation	
III - Synthèse des complexes PtL_2Cl_2	
III.1 - Complexes précurseurs	
III.2 - Les catalyseurs	
IV - Les carbonates d'alkyles	
V - Mise en oeuvre d'une catalysé	
VI - Voltampérométrie cyclique	
VII - Mise en oeuvre d'une réduction à potentiel cathodique imposé	
VII.1 - Préparation des électrodes	
VII.2 - Préparation de la réduction	
VIII - Mesures	
VIII.1 - R.M.N.	
VIII.3 - Le pouvoir rotatoire	
IX - Analyses	
H - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	131
I - ANNEXES	141

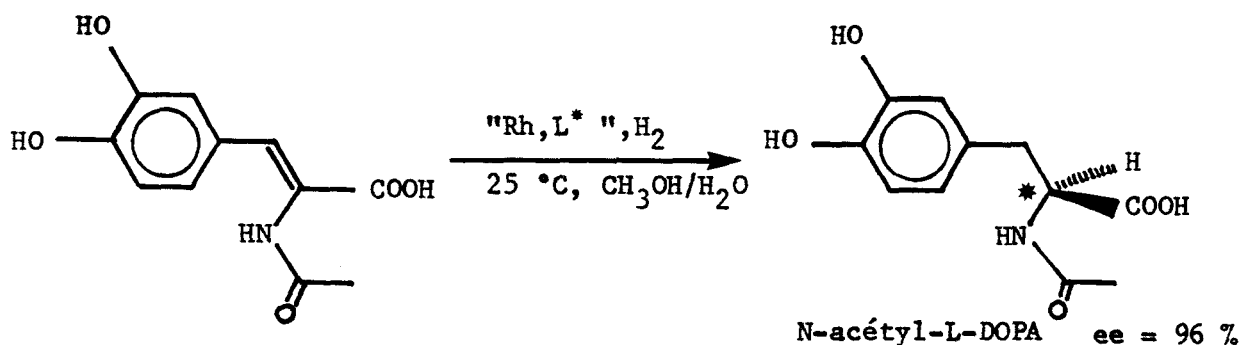
INTRODUCTION

Les réactions asymétriques en chimie organique connaissent un développement sans cesse croissant compte-tenu de l'enjeu économique évident que représente, pour l'industrie pharmaceutique, la synthèse de molécules actives à haute pureté énantiomérique.

Parmi les différentes techniques envisageables pour ce type d'opération, la synthèse asymétrique par voie catalytique est une méthode de choix qui permet, par le biais de l'utilisation de ligandes chiraux, la transformation énantiosélective d'un substrat prochiral.

Mise en oeuvre par l'intermédiaire de complexes organométalliques solubles à base, le plus généralement, de métaux de transition, elle assure, de par la diversité des chélates chiraux disponibles, l'accès à un grand nombre de molécules optiquement actives.

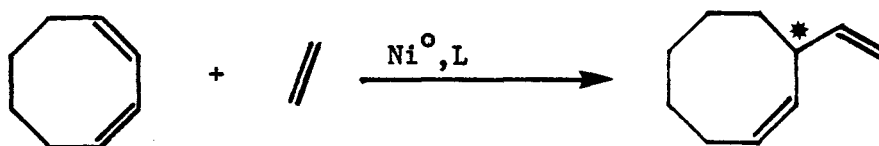
La première application de la synthèse asymétrique par voie catalytique concerne la réaction d'hydrogénation des oléfines prochirales catalysée en phase homogène par des complexes à base de rhodium. Celle-ci permet d'atteindre des degrés d'énantiosélectivité élevés et ouvre donc la voie à la synthèse de molécules d'intérêt biologique de premier plan, telle la L-DOPA qui, par l'intermédiaire de son dérivé N-acétylé, est utilisée avec succès dans le traitement de la maladie de Parkinson :



La génération d'un centre d'asymétrie lors de la formation d'une liaison carbone-carbone ne touche qu'un nombre très limité de réactions catalytiques.

Ce couplage asymétrique a été initialement décrit par Bogdanovic à l'occasion de la codimérisation éthylène/cyclooctadiène-1,3 catalysée en phase homogène par des complexes du nickel(0) modifiés par des ligands chiraux.

Elle conduit, avec de bons rendements optiques, au vinyl-3 cyclooctène :



Une autre réaction susceptible de générer un centre chiral lors d'un couplage carbone-carbone est l'hydroformylation des oléfines qui a fait l'objet de notre travail :



Catalysée par des complexes solubles à base principalement de rhodium et de platine, l'hydroformylation asymétrique conduit, par utilisation de ligands chiraux, à la synthèse d'aldéhydes optiquement actifs employés, le plus souvent, en tant qu'intermédiaires de synthèse dans la fabrication de produits à usage pharmaceutique (anti-inflammatoires, hypotenseurs, analgésiques...).

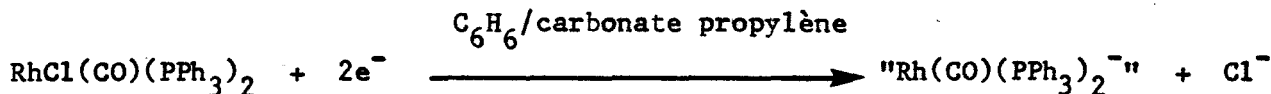
L'essentiel des efforts consacrés à l'aspect asymétrique de cette réaction s'est porté sur la compréhension du mécanisme intime de l'induction asymétrique et sur l'amélioration des performances chirotopes des catalyseurs par la mise au point d'agents inducteurs d'asymétrie de plus en plus élaborés.

La synthèse de ces ligands chiraux comporte, bien souvent, de nombreuses étapes réactionnelles dont les rendements sont parfois infimes (exemple : DIPHOL), ce qui limite, malheureusement, leurs applications en catalyse

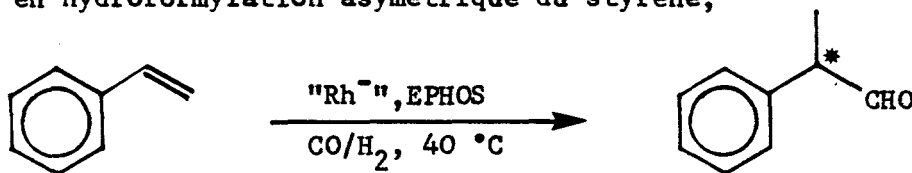
asymétrique.

D'autre part, notre laboratoire est à l'origine de l'implication et du développement de l'électrochimie en catalyse homogène ce qui conduisit, pour de nombreuses réactions asymétriques ou non, à des résultats spectaculaires.

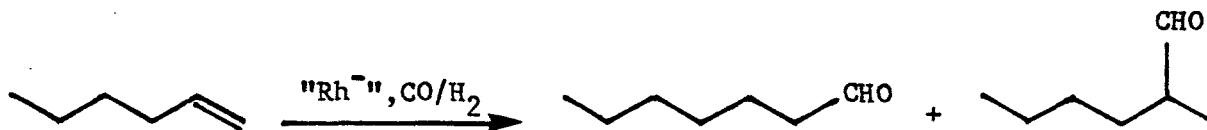
Ainsi, la génération par voie électrochimique d'espèces catalytiques à base de rhodium, suivant :



a permis, en hydroformylation asymétrique du styrène,



l'exaltation du pouvoir inducteur d'asymétrie du catalyseur (excès énantiomérique multiplié par 5) et, en hydroformylation de l'hexène-1,



la suppression de la réaction parasite d'isomérisation du substrat.

Dans l'étude qui va suivre nous avons eu pour objectif la synthèse d'un nouveau type de coordinats, facilement accessibles à partir d'aminoalcools ou d'acides naturels et possédant un ou deux centres chiraux.

Le comportement, en hydroformylation asymétrique du styrène, des complexes à base de platine modifiés par ces ligandes a été étudié dans l'espoir de dégager, au travers de considérations structurales, les règles gouvernant l'induction asymétrique.

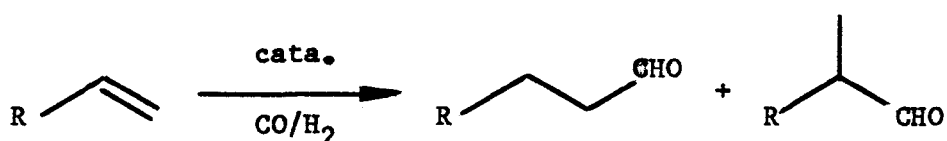
Ce faisant, nous verrons par ailleurs que dans certaines conditions, de solvant en particulier, une régiosélectivité non usuelle en aldéhyde linéaire a pu être mise en évidence sur ces catalyseurs électrogénérés.

BIBLIOGRAPHIE

I - ORIGINE ET DEVELOPPEMENT DE LA SYNTHÈSE OXO

I.1 - Origine (1)

La réaction d'hydroformylation des oléfines,



découverte en 1938 par Otto Roelen, est la conséquence des travaux qu'il a menés sur la réaction d'hydrocondensation du monoxyde de carbone, découverte en 1925 par F. Fischer et H. Tropsch au Kaiser Wilhelm Institut für Kohle-Forschung à Mülheim/Ruhr en Allemagne (2).

En 1927, F. Fischer chargea O. Roelen de construire et de faire fonctionner la première unité pilote pour ce procédé et l'un des problèmes majeurs qu'il entreprit de résoudre fut le recyclage du gaz de synthèse et des hydrocarbures légers (composés en partie d'oléfines).

En 1930, Smith, Hawk et Golden (3), du Bureau des Mines des Etats-Unis, dans une étude relative au mécanisme de la réaction d'hydrocondensation du monoxyde de carbone montrèrent que des produits oxygénés étaient formés par passage d'un mélange gazeux composé d'éthylène et de syn-gaz sur un catalyseur hétérogène. Mais, il ne conclurent pas à une réaction spécifique de carbonylation de l'oléfine.

En 1938, dans le laboratoire de la Ruhrchemie A.G. à Oberhausen Holten, O. Roelen reprit son étude sur le recyclage des hydrocarbures légers et, à la suite du bouchage d'une canalisation, il mit en évidence la réaction d'hydroformylation de l'éthylène.

Six semaines après avoir réalisé l'hydroformylation sous pression de presque tous les composés possédant une double liaison, le premier brevet d'invention était rédigé ⁽⁴⁾.

I.2 - Développement

Depuis sa naissance, la réaction d'hydroformylation fait l'objet de recherches intenses tant sur le plan de la compréhension de son mécanisme, que sur celui de l'élargissement de son champ d'application à de nouveaux catalyseurs à base, principalement, de métaux de transition tels que le rhodium et à un degré moindre, le platine.

Signalons que d'autres métaux, tels ceux présentés dans le tableau I ont été étudiés avec intérêt mais, compte-tenu de leur faible réactivité, ils n'ont connu qu'un développement limité.

Sur le plan industriel, la réaction d'hydroformylation a été, jusqu'à ces dernières années, exclusivement catalysée par le cobalt et ceci en raison d'une activité correcte pour un faible coût.

Cependant, les travaux de Wilkinson ⁽⁵⁾ en 1965, de Slauch et Mullineaux ⁽⁶⁾ en 1966, ont révélé la capacité exceptionnelle des complexes carbonylés du rhodium à activer cette réaction.

En 1971, un programme de recherches commun entre Union Carbide Co., Davy Powergas Ltd et Johnson Matthey and Co. Ltd a abouti à la définition et à l'exploitation d'un nouveau procédé à base de rhodium (LPOXO), dont les principaux avantages sont de travailler dans des conditions très douces (100 °C, 20 b) et d'obtenir une sélectivité élevée en aldéhyde linéaire.

Le tableau II rassemble les caractéristiques des principaux procédés d'hydroformylation du propène ⁽⁷⁾.

A l'heure actuelle, le procédé oxo fournit environ 4,5 millions de tonnes/an d'aldéhydes et dérivés dont la majeure partie est consacrée à la production d'alcools.

TABLEAU I

CARACTERISTIQUES DE QUELQUES CATALYSES A BASE DE METAUX DE TRANSITION

Catalyseur	Oléfine	T °C	P bars	H ₂ /CO	Temps h	TTG %	S ald %	Réf.
Ru ₃ (CO) ₁₂	propène	150	161	1,56	2 h 30	60,3	40,5	8
Ru ₃ (CO) ₁₂ /PPh ₃	hexène-1	120	100	1	20	88,2	51,3	9
Mn ₂ (CO) ₁₀ /PBu ⁿ ₃	octène-1	220	140	1	5 h 30	77	32	10
Fe(CO) ₅	propène	120	130	1	1	97	71	11
Ni [P(OPh) ₃] ₄	hexène-1	140	24	1	6	40	100	12
Pd [P(OPh) ₃] ₄	hexène-1	140	12	1	6	40	97	12
Os ₃ (CO) ₁₂	propène	180	160	1	2		74	13
IrClCO(PPh ₃) ₂	propène	130	150	1	5 h 30	58	65	14

TABLEAU II

PRINCIPAUX PROCÉDES D'HYDROFORMYLATION DU PROPÈNE

MÉTAL	RHODIUM		COBALT	
Procédé	Classique I	Modifié II	Classique III	Modifié IV
Catalyseur	$\text{HRh}(\text{CO})_4$	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	$\text{HCo}(\text{CO})_4$	$\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PBu}_3^n$
Température (°C)	100 - 140	60 - 120	110 - 180	160 - 200
Pression (bars)	200 - 300	1 - 50	200 - 300	50 - 100
Concentration du métal/alcène	10^{-4} à 10^{-2}	10^{-2} à 10^{-1}	10^{-1} à 1	0,6
Produits de réaction	aldéhydes	aldéhydes	aldéhydes	alcools
Sélectivité	faible	élevée	faible	élevée
Pourcentages linéaire/ramifié	50/50	92/8	80/20	88/12
Sensibilité aux poisons	élevée	élevée	faible	faible



Procédé I : RUHRCHEMIE

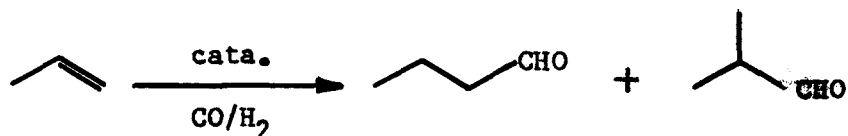
" II : UNION CARBIDE/DAVY POWERGAS/JOHNSON MATTHEY

" III : BASF - RUHRCHEMIE

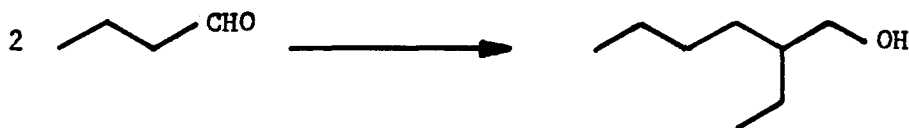
" IV : SHELL

Ceux-ci, par la suite, seront convertis en phtalates pour plastifiants (C₇ - C₁₁), en sulfates ou dérivés éthoxylés pour détergents (C₁₂ - C₁₉). Les alcools inférieurs trouvent leurs débouchés comme solvants.

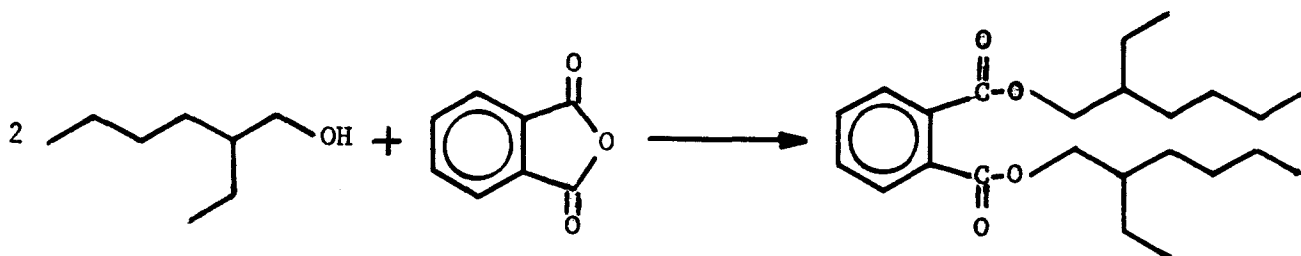
Il est bon de signaler qu'à peu près 70 % de la production oxo correspond à la synthèse d'aldéhyde n-butyrique par hydroformylation du propène :



Cette synthèse est effectuée en vue de la fabrication d'éthyl-2 hexanol



qui, après estérification par l'anhydride phtalique,



est utilisé comme plastifiant dans les résines PVC.

II - HYDROFORMYLATION CATALYSEE PAR DES COMPLEXES A BASE DE PLATINE

II.1 - Généralités

II.1.a - Introduction bibliographique

Bien que la synthèse des esters à partir d'oléfines et de monoxyde de carbone et catalysée par le système $\text{PtCl}_2/\text{SnCl}_2$ ⁽¹⁵⁾ donnait d'excellents résultats, la possibilité d'impliquer les complexes à base de platine comme catalyseurs dans la réaction d'hydroformylation des oléfines a été, pendant longtemps, ignorée.

En 1963, Slaugh et Mullineaux ont décrit l'hydroformylation du pentène-1 en présence de PtCl_2 , sous 35 bars CO/H_2 1/1 et à 195 °C, pour atteindre après 12 h de réaction, une conversion de 12 % et une sélectivité en aldéhydes de 24 % ⁽¹⁶⁾.

De meilleurs rendements, bien qu'encore très faibles, ont été obtenus en utilisant :

- une combinaison de type PtX_2/PR_3

ex. : $\text{PtCl}_2/2\text{PBu}_3$ ⁽¹⁶⁾

- des complexes du platine zérovalent

ex. : $\text{Pt} \left[\text{P}(\text{OPh})_3 \right]_4$ et $\text{Pt} \left[\text{P}(\text{métatolyloxy})_3 \right]_4$ ⁽¹²⁾

$\text{Pt} \left[\text{P}(\text{OPh})_3 \right]_4$ greffé sur polymère ⁽¹⁷⁾

- des complexes du platine divalent

ex. : $\text{PtH}(\text{PPh}_3)_3(\text{HSO}_4)$ et $\text{PtH}(\text{PPh}_3)_3(\text{PF}_6)$ ⁽¹⁸⁾

$\text{Pt}(\text{AsPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ^(19, 20)

$\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2$ R = Bu, Ph ⁽²¹⁾

En 1973, Schwager et Knifton ⁽²²⁾ ont montré que, comparativement aux cata-

lyseurs précédemment cités, de meilleures activités et de bonnes sélectivités en aldéhyde linéaire étaient obtenues en utilisant un système catalytique composé d'un complexe à base de platine, modifié par une phosphine, et d'un acide de Lewis.

Ils précisèrent par ailleurs l'influence des paramètres réactionnels et des protagonistes sur le cours de la réaction ⁽²³⁾. Des travaux similaires ont par ailleurs été publiés tels que :

- l'étude du système $K_2PtCl_4/PPh_3/SnCl_2$ ⁽²⁴⁾
- l'utilisation de diphosphines rigides ⁽²⁵⁾
- la co-catalyse par $SnO, SnS...$ ⁽²⁶⁾

II.1.b - Le cycle catalytique

Schwager et Knifton montrèrent que le mécanisme de l'hydroformylation des oléfines catalysée par le système associant un cocatalyseur de type acide de Lewis, tel $SnCl_2$, à un complexe à base de platine, modifié par des phosphines, possédait des points communs avec ceux envisagés lors de catalyses par le cobalt ⁽²⁷⁾ et le rhodium ⁽²⁸⁾.

En particulier, des études cinétiques relatives à l'hydroformylation de l'heptène-1, dans la méthylisobutylcétone, catalysée par $Pt(PPh_3)_2Cl_2/SnCl_2$ ont donné une expression de la vitesse de réaction similaire à celles obtenues avec les autres métaux.

Le mécanisme réactionnel, proprement dit, est précédé par la génération de l'espèce active. Celle-ci s'opère par l'intermédiaire du cocatalyseur ($SnCl_2$) qui possède un effet trans important (π accepteur puissant et faible σ donneur).

La réaction initiale est l'insertion de $SnCl_2$ dans une liaison Pt-Cl :



La réactivité des systèmes $PtL_2Cl_2/SnCl_2$ est conditionnée par la capacité de l'anion trichlorostannyle à accepter les électrons des orbitales d du platine.

La diminution de densité électronique du platine ⁽²⁹⁾ occasionnée par l'attaque de SnCl₂ favorise la formation initiale de l'hydrure ⁽³⁰⁾ :



puis l'attaque par des nucléophiles tels que le monoxyde de carbone ⁽³¹⁾ :



généralant ainsi l'espèce responsable de l'hydroformylation.

Compte-tenu du caractère π accepteur puissant de l'anion SnCl₃⁻, les complexes hydridocarbonylés du platine seront préservés de leur réduction en platine métallique ⁽³⁰⁾.

- Le mécanisme

Il se présente sous forme d'un cycle dans lequel se succèdent des étapes faisant intervenir des espèces dont la couche électronique externe du métal central contient 16 ou 18 électrons.

Il se décompose de la manière suivante (figure 1 page 12) :

- activation de l'oléfine
- insertion de l'oléfine par l'un ou l'autre des carbones de la double-liaison avec formation du complexe "platine-alkyle".
- insertion de CO conduisant à un complexe "platine-acyle"
- addition oxydante de l'hydrogène
- élimination réductrice de l'aldéhyde avec régénération de l'espèce active PtL₂H(SnCl₃). Cette étape est la seule qui ne soit pas équilibrée.

Les travaux de Pino et coll. ⁽³²⁾, relatifs à l'hydro- et à la deutérioformylation des (Z)- et (E)-butène-2 ont montré que, comme dans le cas d'une catalyse au rhodium ⁽³³⁾, l'hydroformylation procédait selon une cis-addition de l'hydrogène et du groupement formyle sur la double-liaison.

La réaction parasite d'hydrogénation, catalysée par PtL₂H(SnCl₃), se développe

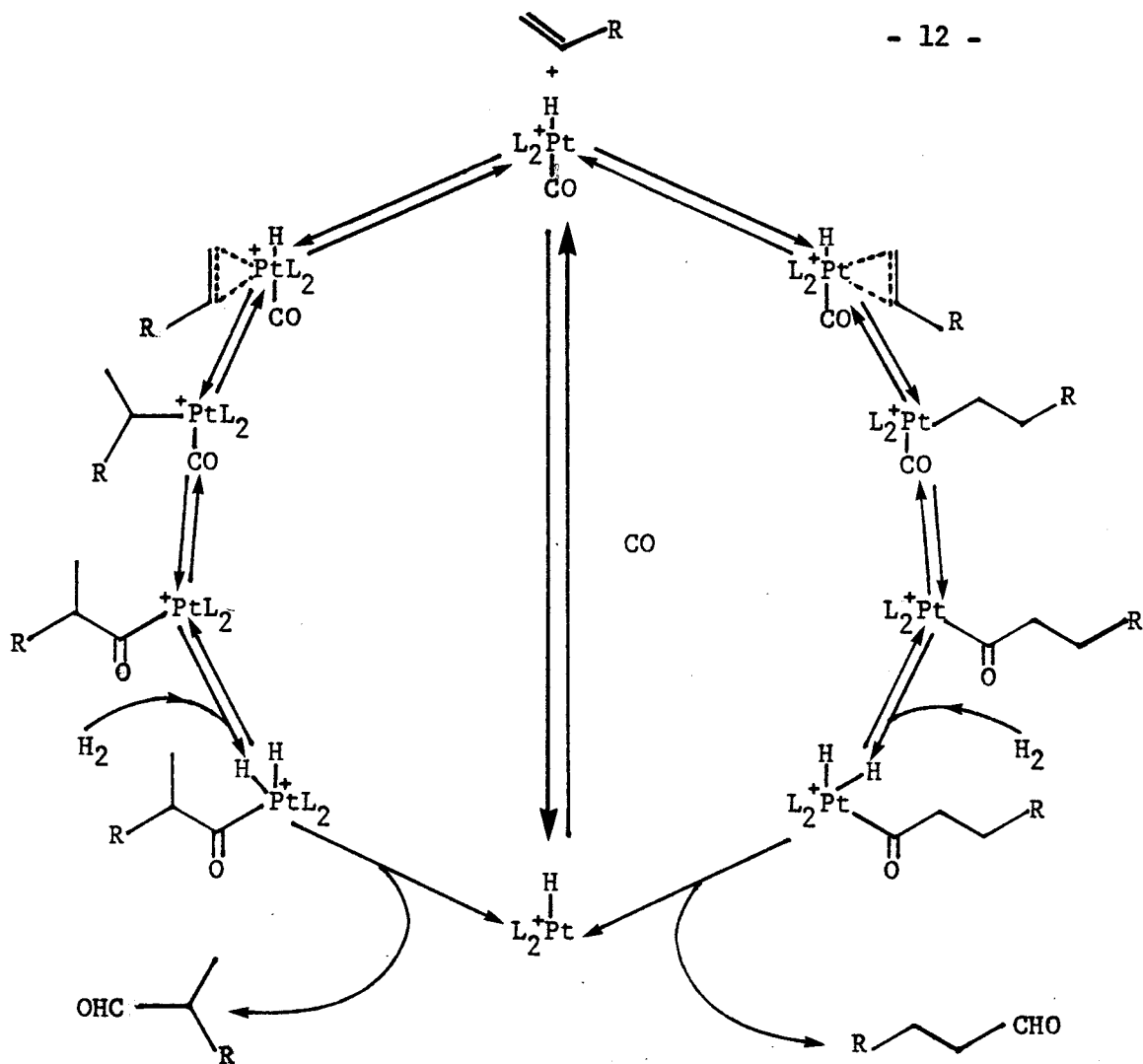


FIGURE 1 : MECANISME DE L'HYDROFORMYLATION DES OLEFINES

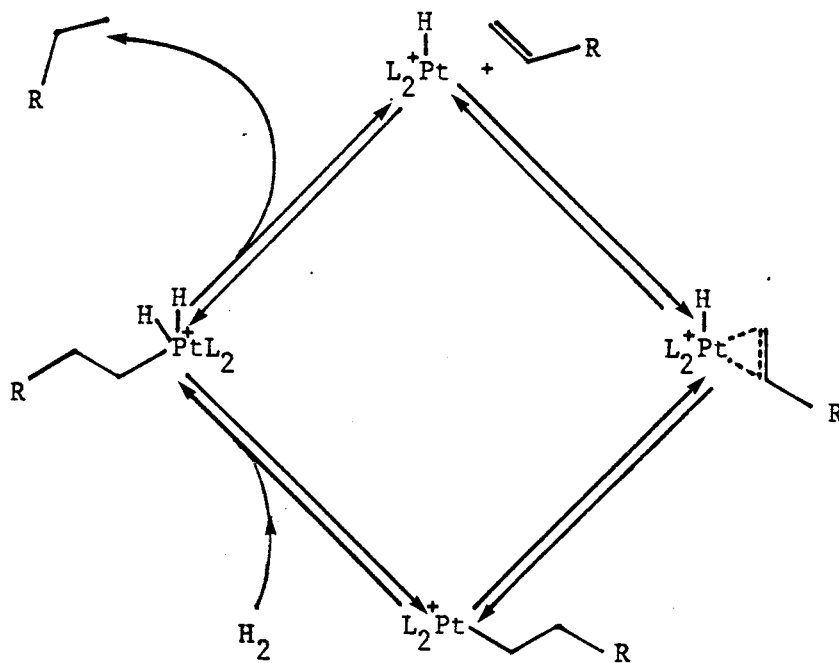


FIGURE 2 : MECANISME DE L'HYDROGENATION DES OLEFINES

suivant le même schéma : activation, insertion de l'oléfine, addition oxydante de l'hydrogène puis élimination réductrice de l'oléfine hydrogénée (figure 2 page 12).

Remarque

Par souci de clarté, l'anion trichlorostannyle n'a pas été représenté dans les cycles d'hydroformylation et d'hydrogénation.

II.2 - Hydroformylation asymétrique

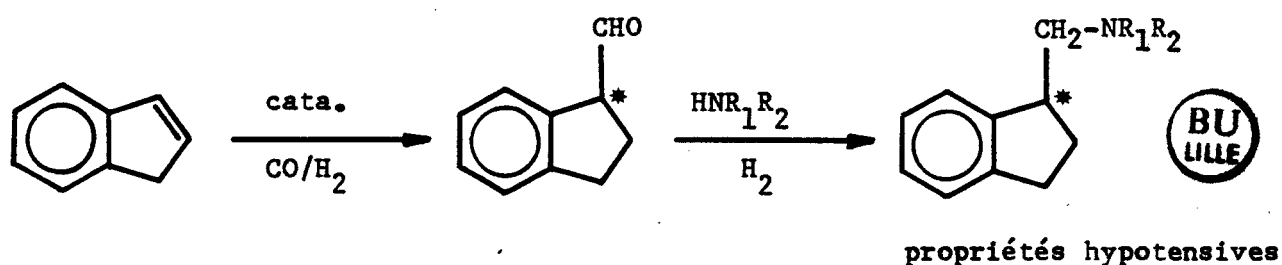
II.2.a - Introduction

L'hydroformylation asymétrique d'oléfines prochirales, activée par des entités catalytiques à base de métaux de transition modifiés par des ligands chiraux est, dans le principe, une technique très élégante qui permet de résoudre les problèmes posés par les synthèses conventionnelles de la chimie fine (34, 35).

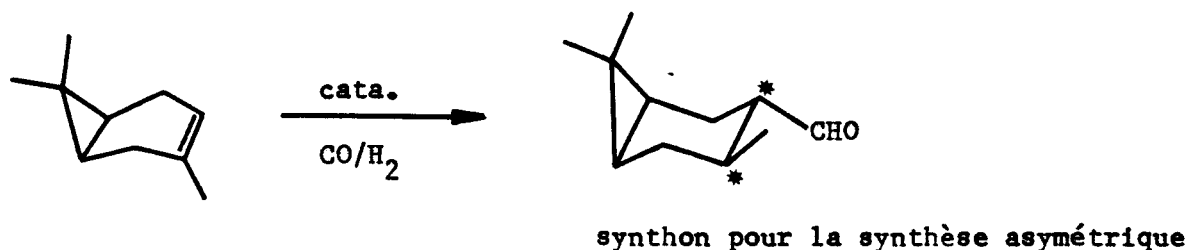
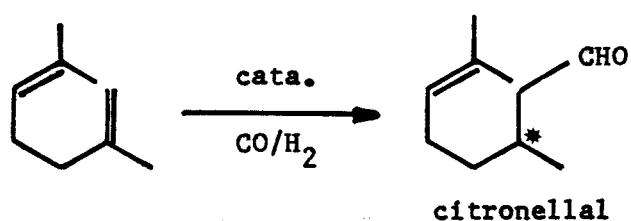
Les aldéhydes optiquement actifs sont le plus souvent utilisés en tant qu'intermédiaires dans la synthèse de molécules à applications variées (36, 37).

On les rencontre, par exemple, dans les domaines suivants :

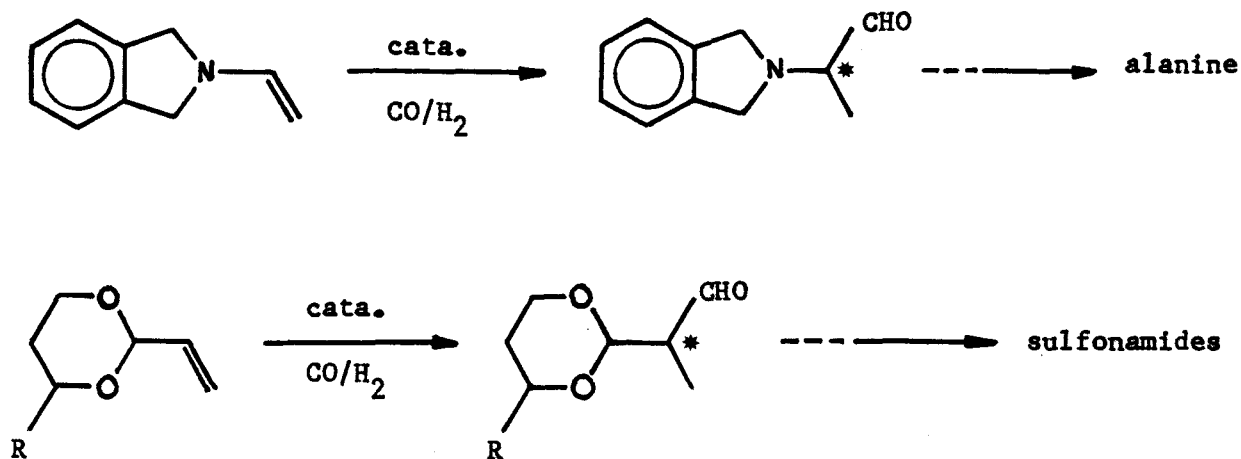
- synthèse de molécules à activité pharmacologique (38)



- chimie des terpènes (39,40)



- chimie des hétérocycles (41,42)

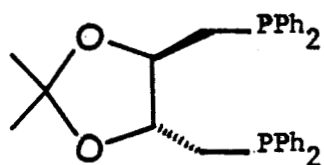


Les premiers résultats positifs, dans le domaine de la carbonylation asymétrique, ont été obtenus en 1971 par utilisation des systèmes $[\text{Rh}-\mu\text{-Cl}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2] / (\text{S})\text{-}(+)\text{méthyl}(\text{phényl})\text{-n-propylphosphine}$ ⁽⁴³⁾ et $\text{Co}_2(\text{CO})_8 / (\text{S})\text{-N-}\alpha\text{-méthylbenzylsalicylaldimine}$ ^(44 a,b). Depuis lors, l'hydroformylation asymétrique a connu un développement sans cesse croissant (cobalt, rhodium) et bien que les inductions soient, à part quelques exceptions, faibles (inférieures à 30 %), des renseignements intéressants ont été recueillis sur le mécanisme de l'hydroformylation et sur les règles de base qui gouvernent l'induction asymétrique.

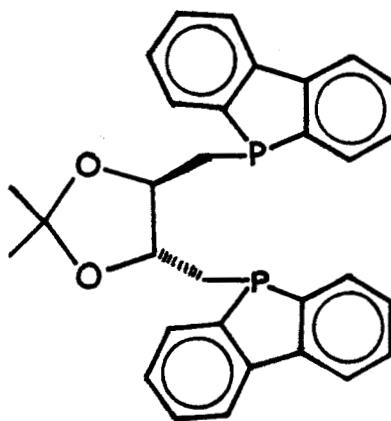
En page 16, est donné un aperçu des différents ligandes utilisés en hydroformylation asymétrique avec, entre parenthèses, le ou les métaux concernés.

II.2.b - Le platine

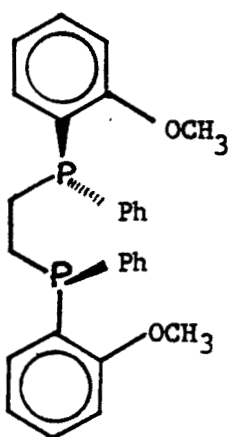
L'activité des systèmes $\text{PtL}_2\text{Cl}_2 / \text{SnCl}_2$ en hydroformylation n'ayant été mise en évidence que depuis quelques années ⁽²²⁾, on ne rencontre, dans la littérature, que peu de travaux relatifs à l'approche asymétrique par de tels systèmes.



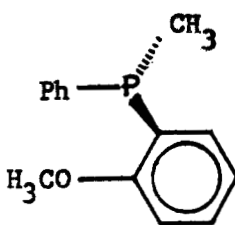
(-)-DIOP
(Co, Rh, Pt)



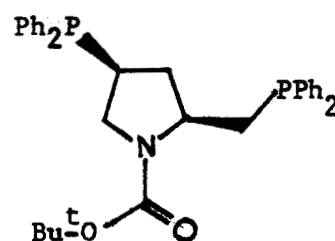
DIPHOL
(Rh, Pt)



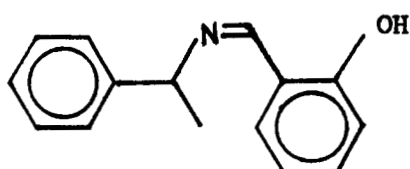
DIPAMP
(Rh)



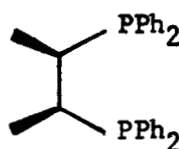
PAMP
(Rh)



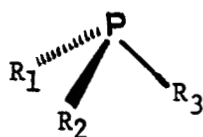
BPPM
(Rh, Pt)



N-α-Méthylbenzylsalicylaldimine
(Co, Rh)



CHIRAPHOS
(Rh, Pt)



(Rh)

- | | |
|--|--|
| $\left\{ \begin{array}{l} R_1 = \text{néomenthyl} \\ R_2 = \text{benzyl} \\ R_3 = \text{benzyl} \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} R_1 = \text{benzyl} \\ R_2 = \text{méthyl} \\ R_3 = \text{phényl} \end{array} \right.$ |
| | |

II.2.b.1 - Mécanisme

Il se présente sous forme de deux cycles au travers desquels l'oléfine, activée par l'une et l'autre de ses faces, conduit à la formation des deux énantiomères (R) et (S) (figure 3 page 18) et selon les conditions de la catalyse et la nature du système catalytique, la synthèse de l'un ou l'autre des antipodes sera favorisée.

Le problème rencontré aussi bien en hydroformylation que dans les autres types de réactions catalytiques conduisant à des molécules optiquement actives, est de préciser l'origine de l'induction asymétrique qui, comme il l'est généralement admis, peut être expliquée par les effets suivants :

- interaction entre le substrat et le ligande chiral
- géométrie du catalyseur
- et/ou interaction entre le substrat et le centre métallique chiral.

D'autre part, pour une meilleure connaissance du mécanisme, il est nécessaire de déterminer la ou les étapes du mécanisme réactionnel responsables de l'induction asymétrique.

Dans cette perspective, Consiglio et Pino ⁽⁴⁵⁾ ont étudié l'hydroformylation asymétrique, catalysée par $\text{Pt} \left[(-)\text{DIOP} \right] \text{Cl}_2$, de différentes oléfines.

Dans le cas des butène-1, butène-2 cis et trans, la réaction conduit au méthyl-2 butanal qui, dans les trois cas, possède la même pureté optique et la même configuration (S) (tableau III).

Comparativement aux résultats obtenus avec le système à base de rhodium ^(44 c, 46) ils postulèrent que, dans tous les cas de figure, les complexes intermédiaires "platine-alkyle", générateurs de l'aldéhyde optiquement actif, subissaient un réarrangement dont la vitesse était plus importante que celle de l'étape, ou des étapes, responsable de l'induction asymétrique qu'ils estimaient alors être la formation du complexe intermédiaire "platine-acyle" ou l'élimination réductrice de l'aldéhyde.

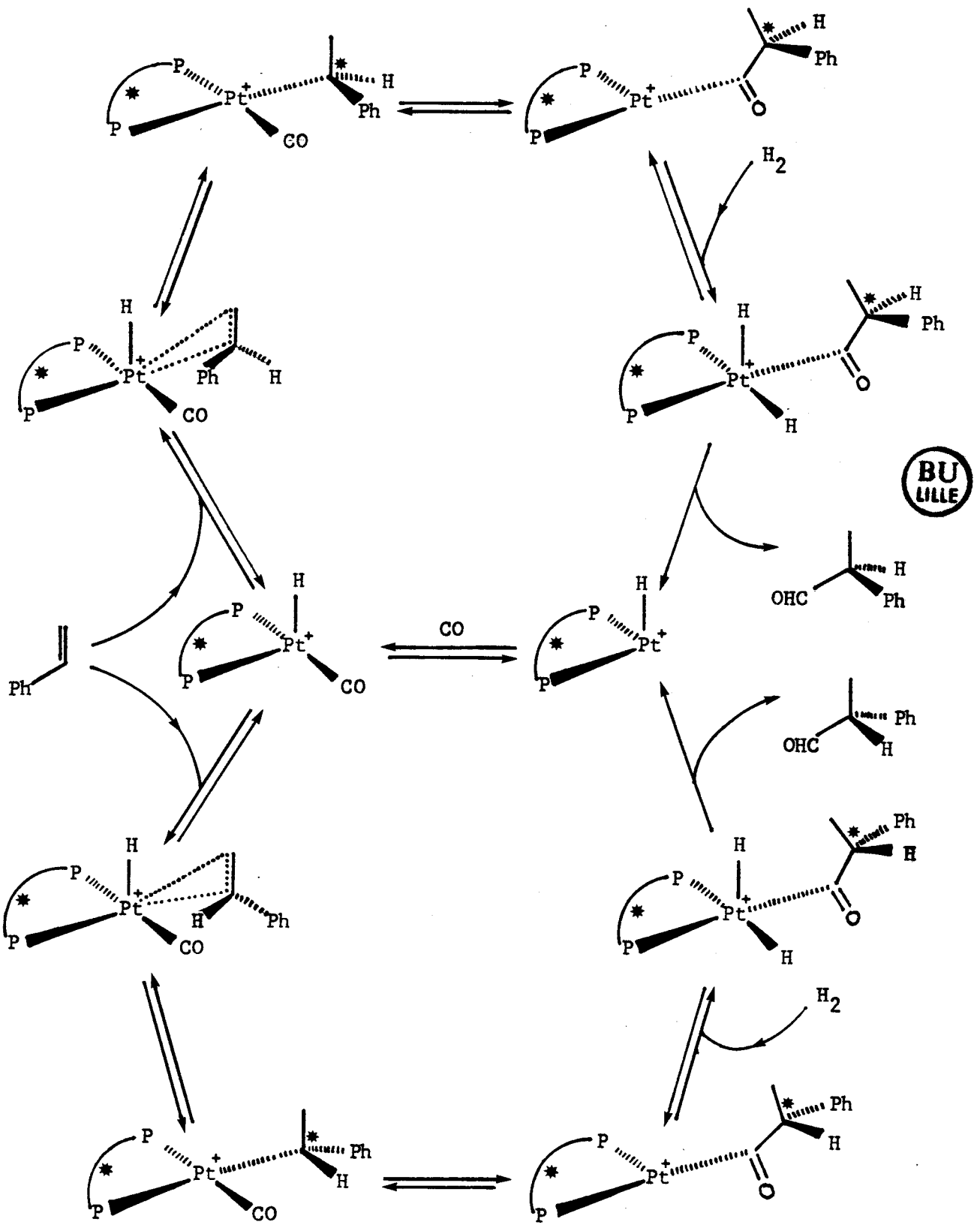


FIGURE 3 : MECANISME DE L'HYDROFORMYLATION ASYMETRIQUE

TABLEAU III

HYDROFORMYLATION DES BUTENE-1, BUTENE-2 CIS/TRANS PAR DIFFERENTS SYSTEMES CATALYTIQUES

SUBSTRAT CATALYSEUR		BUTENE-1	BUTENE-2 CIS	BUTENE-2 TRANS	REF.
HRh(CO)(PPh ₃) ₃ + (-)DIOP	conf. ee %	R 18,80	S 27,00	S 3,20	44 C
(-)(DIOP)PtCl ₂ /SnCl ₂	conf. ee %	S 1,20	S 1,20	S 1,20	45
(-)(DIOP)PtCl ₂ /SnCl ₂	conf. ee %	R 2,80	S 9,90	S 12,80	47
(-)(DIPHOL)PtCl ₂ / SnCl ₂	conf. ee %	S 12,10	R 0,60	R 1,80	47



Des résultats contradictoires, publiés par Ogata et coll. (47, 48) ont montré que l'hydroformylation des mêmes oléfines par le même catalyseur et dans les mêmes conditions conduisait au méthyl-2 butanal, dont l'excès énantiomérique différait selon la nature du substrat (tableau III). Ils prouvaient ainsi que l'induction asymétrique avait lieu soit lors de l'activation de l'oléfine, soit lors de la formation du complexe intermédiaire "platine-alkyle", par insertion de l'oléfine dans la liaison Pt-hydrure.

A partir des résultats de l'hydroformylation de substrats particuliers, tels le diméthyl-1,2 cyclohexène et le méthyl-2 méthylidèncyclohexane, sur des catalyseurs à base de rhodium (49), il apparaît que l'induction asymétrique se situe au niveau de la formation du complexe métal-alkyle.

Récemment, Pino et Consiglio (50) proposèrent un modèle simple représentant les états de transition des complexes intermédiaires, basé sur l'hypothèse que la prédominance d'un énantiomère dans le produit chiral obtenu par hydroformylation d'une oléfine doit être en relation directe avec les différentes énergies libres des états de transition pendant l'étape où se produit l'induction asymétrique.

La conception de ce modèle, qui devrait permettre de corréler les résultats de l'hydroformylation asymétrique et donc, de prévoir la configuration de l'aldéhyde, a été bâtie en considérant les points suivants :

- le complexe platine-alkyle possède, de tout le système, l'énergie libre la plus élevée,
- le métal, dans l'état de transition où il est complexé à l'oléfine, est un centre chiral,
- la double-liaison du substrat est co-planaire à la liaison platine-hydrure.

Appliqué aux oléfines mono- et disubstituées en -1,1 et -2,2, il semble en bon accord avec les faits expérimentaux, accusant un pourcentage d'erreur inférieur à 20 % pour l'ensemble des oléfines étudiées, exception faite de celles dont la double liaison est conjuguée à un noyau aromatique (erreur 60 %).

II.2.b.2 - Autres travaux

Mis à part ces travaux concernant plus particulièrement le mécanisme de l'induction asymétrique, la majeure partie des publications traite de l'hydroformylation asymétrique d'oléfines prochirales diverses, catalysée par des complexes platinés modifiés par certains ligandes chiraux (page 16).

Pino et coll. (51, 52) rapportèrent, dans différentes publications, l'influence des conditions expérimentales sur les excès énantiomériques obtenus lors de l'hydroformylation asymétrique, du phényl-2 propène et du phényl-2 butène-2, par $\text{Pt}[(\text{-})\text{DIOP}]\text{Cl}_2$, à savoir la pression totale, le rapport H_2/CO et la température.

Ces mêmes études, effectuées sur le styrène par Pittman et coll. (53) en utilisant des complexes modifiés par la DIOP et la DIPHOL, révélèrent que ce dernier chélate permettait d'obtenir des inductions asymétriques très élevées. Mais, étant donnée la non-idéalité des solutions de phényl-2 propanal dans le benzène, ces résultats (ee = 95 %) furent réévalués à 79 % et restent les meilleurs obtenus à ce jour en hydroformylation asymétrique (54).

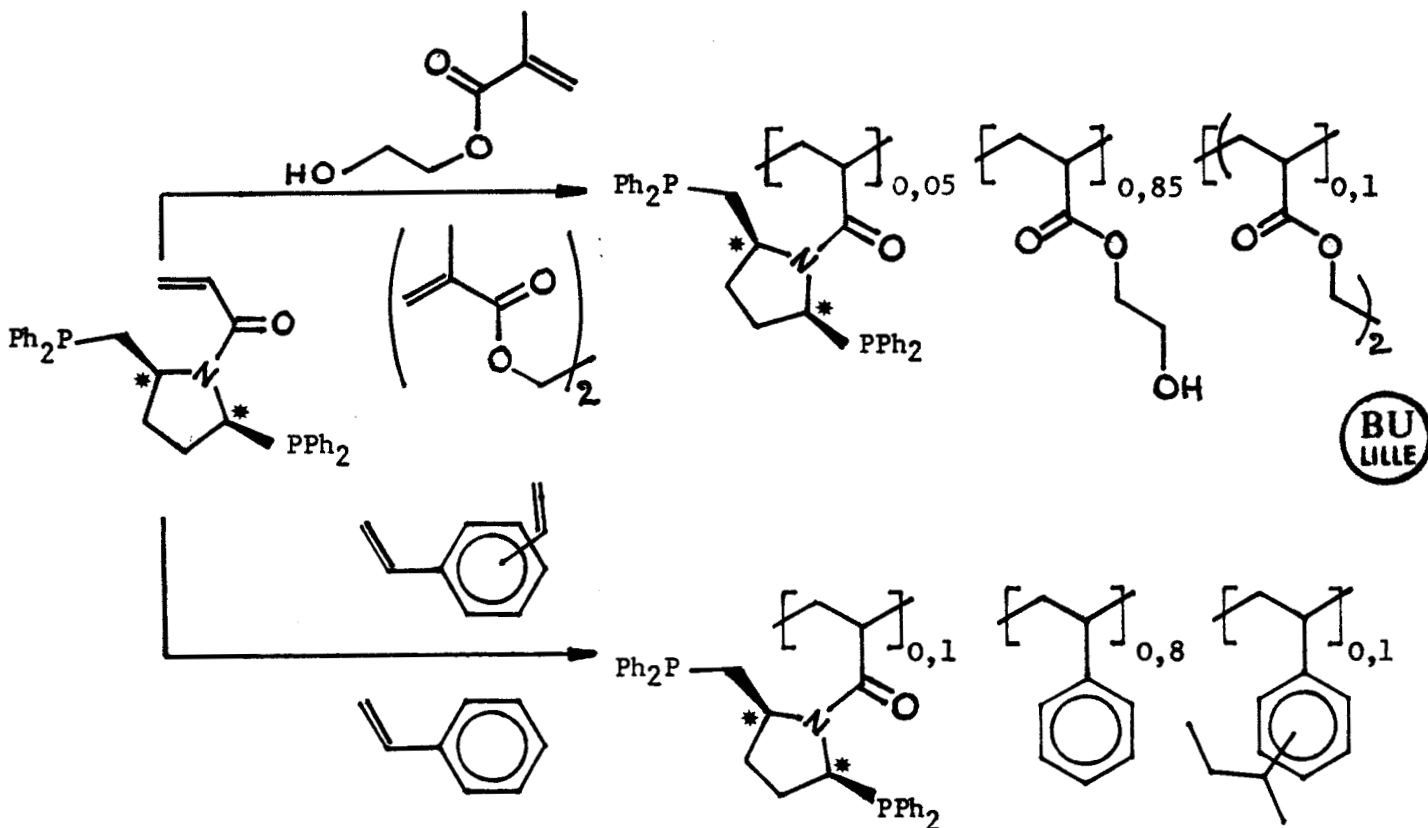
A la suite de leur travail de synthèse concernant l'hydroformylation asymétrique (50), Pino et Consiglio (55) présentèrent, au travers de leur modèle représentant les états de transition des complexes diastéréoisomères, une comparaison entre les systèmes catalytiques $\text{Pt}/(\text{S,S})\text{CHIRAPHOS}$ et $\text{Pt}/(\text{R,R})\text{DIOP}$ afin de déterminer le rôle de la taille et de la mobilité conformationnelle du cycle formé par la chélation de la diphosphine sur le métal, sur le contrôle stéréochimique de l'induction asymétrique.

Enfin, on peut signaler que certains ligandes chiraux, tels la DIOP et la BPPM, synthétisée par Stille et coll. (56) et dont le dérivé N-butylcarbonyle a été étudié en phase homogène (57 a), ont été testés en catalyse homogène supportée.

Après les tentatives de Bayer (58) et Stille (59) sur des catalyseurs à base de rhodium, Pittman et coll. ont hydroformylé le styrène sur un complexe du platine, dont le ligande (DIOP) a été préalablement greffé sur un copolymère

polystyrène/divinylbenzène à 1 % (53).

Plus récemment, Stille et coll. (57 a,b) réalisèrent la même opération en utilisant une entité à base de platine, dont le ligande chiral, la N-pyrrolidine diphosphinée, est copolymérisé d'une part, avec le méthacrylate d'hydroxyéthyle/diméthylacrylate d'éthylène et d'autre part, avec le styrène/divinylbenzène selon :



D'un examen attentif des résultats, il ressort que, contrairement aux systèmes à base de rhodium, l'induction asymétrique n'est pas affectée par le passage de l'homogène à l'homogène supportée.

Par ailleurs le recyclage du polymère, bien qu'entraînant une diminution de l'activité chimique due probablement à la rupture de liaison platine-phosphore, n'altère pas la valeur des excès énantiomériques.

Les tableaux suivants présentent les résultats obtenus lors de l'hydroformylation du styrène catalysée par des complexes platinés modifiés par la DIPHOL, CHIRAPHOS, DIOP, BPPM en phase homogène et homogène supportée

(tableau IV) et l'hydroformylation de différentes oléfines catalysée par Pt [(-)DIOP] Cl₂/SnCl₂, 2H₂O (tableau V).

TABLEAU IV

HYDROFORMYLATION DU STYRENE CATALYSEE PAR LES COMBINAISONS PtL₂Cl₂/SnCl₂·2H₂O

Ligande L ₂	ST/Sn/Pt	T °C	P _{bars}	CO/H ₂	t _h	TTG %	S _{ald}	b/n	ee %	conf.	réf.
(R,R)DIPHOL	545/2,5/1	36	314	2,9	55	90	64	4,4	79,80	S	54
(S,S)CHIRAPHOS	2000/1/1	100	80	1	9	47	74	0,61	45	R	55
(R,R)DIOP	2000/1/1	100	80	1	0,90	70	73	1,63	4,4	S	55
(R,R)DIOP PST/PVB	1058/2,2/1	60	100	1	10	80	92	0,52	27	S	53
(R,R)BPPM	810/2,5/1	57	175	1	2	5	100	0,44	80	S	57
(R,R)BPPM HEM/EDA	810/2,5/1	60	155	1	24	45	98,7	0,45	70	S	57
(R,R)BPPM PST/DVB	500/2,5/1	60	155	1	50	9,2	100	0,52	73	S	57



TABLEAU V

HYDROFORMYLATION ASYMETRIQUE D'OLEFINES CATALYSEE PAR Pt[(-)DIOP]Cl₂/SnCl₂·2H₂O

Oléfine	ol/Sn/Pt	CO/H ₂	t _h	S _{ald}	b/n	ee %	conf.	réf.
Diméthyl-2,3butène-1	1000/5/1	1	61	non connue	linéaire	15,0	R	45
Styrène	815/5/1	1	1	60	1,32	18,1	S	47
Phényl-2propène	960/5/1	4	4	64	linéaire	13,2	S	52
Phényl-2butène-1	960/5/1	4	4	52	linéaire	20,7	S	51

P_T = 250 bars

T °C = 100

Conversion supérieure à 95 % dans chaque cas



TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - APPAREILLAGE

I.1 - La rampe

Etant donnée la sensibilité, vis-à-vis de l'oxygène, des ligandes et des complexes platinés en solution, les synthèses et la mise en oeuvre des divers tests catalytiques sont menées sous atmosphère contrôlée d'azote ou d'argon, par l'intermédiaire d'une rampe mixte vide/gaz inerte (annexe 1).

I.2 - Les réacteurs

Les tests catalytiques sont effectués dans un autoclave en acier Inoxydable de 50 cm³ pouvant supporter une pression maximale de 210 bars. Il est muni d'un manomètre, d'une pastille de sécurité, d'un orifice de remplissage, de vannes d'entrée et de sortie de gaz et d'une prise d'échantillons. Equipé d'une double enveloppe, le réacteur est chauffé par circulation d'eau. Pour des températures de travail supérieures à 90 °C, on a recours à un bain d'huile (annexe 2).

II - LES LIGANDES

II.1 - Les ligandes achiraux

Les mono- et diphosphines du type PR_3 (R = alkyle ou aryle) et $Ph_2P-(CH_2)_n-PPh_2$, fournies par la Société Strem Chemicals sont utilisées directement après purification : recristallisation (PPh_3) ou distillation (PBu_3^n).

II.2 - Les ligandes chiraux

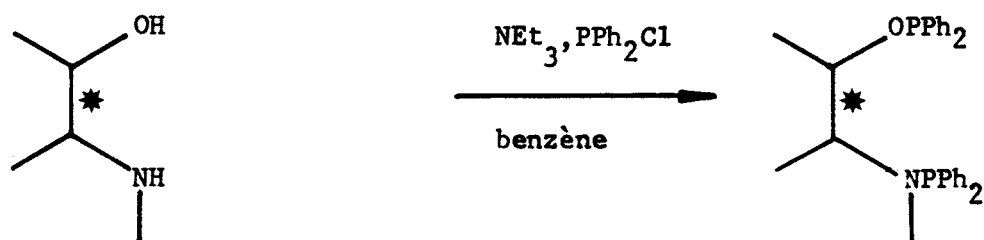
II.2.a - La DIOP

Fournie par la Société Fluka, elle est employée sans purification particulière.

II.2.b - Les aminophosphine-phosphinites mixtes ou AMPP*

La synthèse de ces chélates a été mise au point lors d'une collaboration avec le laboratoire des organophosphorés de Marseille, dirigé par le professeur G. PEIFFER, puis développée dans notre laboratoire.

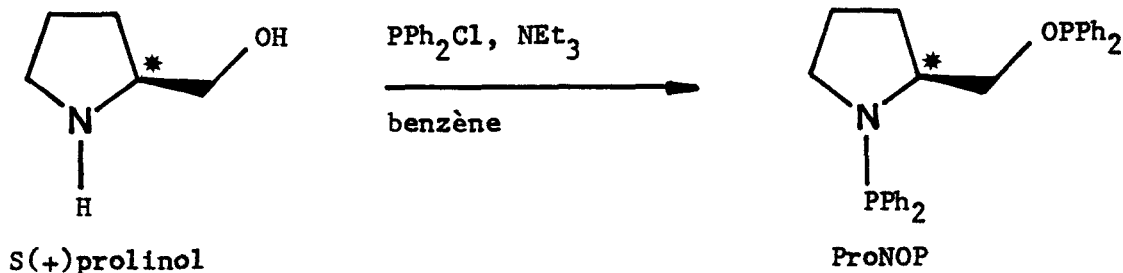
Ils sont obtenus facilement, en une ou quatre étapes, à partir d'amino-alcools naturels ou d'aminoacides naturels préalablement réduits, par action de la chlorodiphénylphosphine, la réaction étant conduite dans des conditions strictes (température inférieure à 5 °C, absence totale d'eau et d'oxygène).



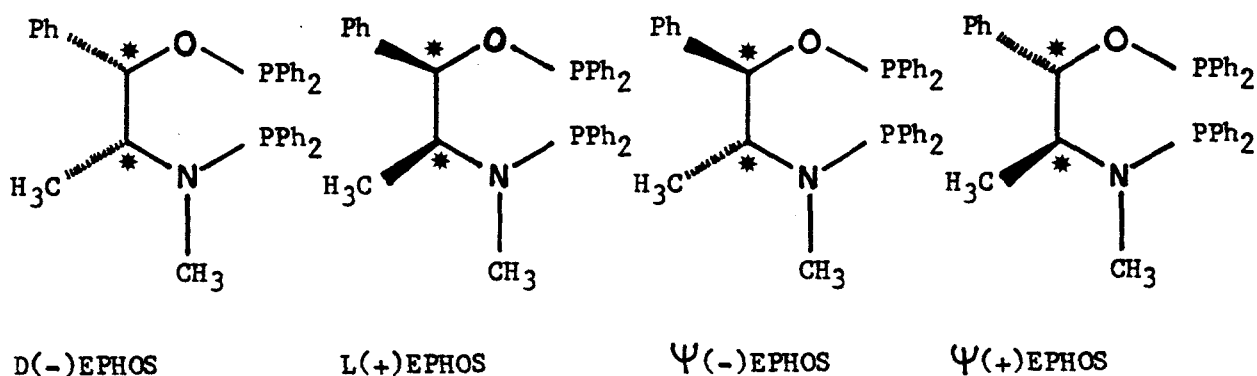
Selon la nature de l'aminoalcool de départ, on aboutit à une série de ligandes à structure carbonée linéaire ou cyclique. Obtenus quantitativement, et avec une bonne pureté, ils sont directement utilisables, après confirmation de leur structure en RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P , pour la synthèse des complexes à base de platine.

Par ailleurs, l'analyse des spectres ^{31}P , plus particulièrement, met en évidence des impuretés correspondant à l'oxydation du chélate. Celles-ci, dont la nature a été déterminée par RMN ^1H , peuvent être facilement éliminées par chromatographie sur gel de silice en éluant avec un mélange acétate d'éthyle/diéthylamine 98/2.

C'est ainsi que la PronOP a été synthétisée par phosphinylation de l'aminoalcool S(+)-prolinol, issu de la réduction de la S(-)-proline :



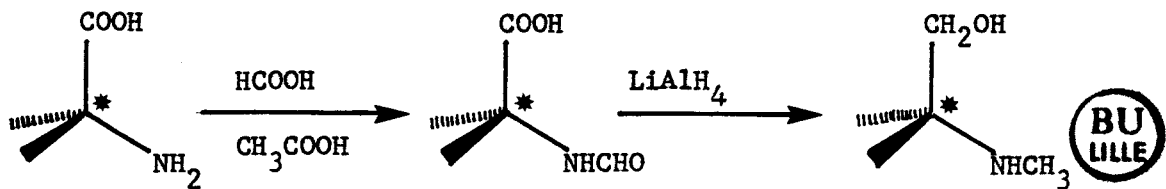
De la même manière, les ligandes aminophosphine-phosphinites mixtes ont été obtenus à partir des aminoalcools naturels de l'éphédrine qui, possédant deux carbones asymétriques, donne deux diastéréoisomères, érythro et thréo, composés respectivement des isomères (1S,2R) et (1R,2S) pour les D(-) et L(+) éphédrines et (1S,2S) et (1R,2R) pour les $\Psi(+)$ et $\Psi(-)$ éphédrines. Après phosphinylation, selon le même schéma que précédemment, les ligandes suivants sont synthétisés :



Outre la synthèse de la ProNOP et des EPHOS, la phosphinylation des aminoalcools obtenus par réduction de certains aminoacides optiquement actifs a permis d'aboutir à une nouvelle série de chélates : les aminophosphine-phosphinites mixtes.

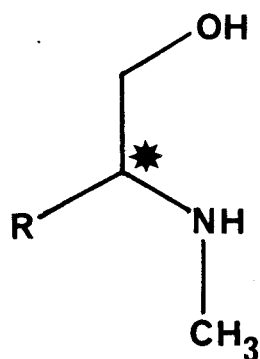
Pointdexter et Meyer (60) ont montré que la réduction d'un aminoacide par un hydrure (LiAlH_4 , B_2H_6 , NaBH_4) n'altérerait en aucune façon son ou ses centres chiraux ce qui, dans le cas contraire, les rendrait inopérants en catalyse asymétrique.

La procédure de réduction, des acides aminés naturels en aminoalcools, qui a été retenue passe par la formylation, en milieu acétique, de la fonction amine puis par une réduction par l'hydrure double d'aluminium et de lithium, selon le schéma :



Il a été montré que de meilleurs rendements étaient atteints au départ d'aminoacides estérifiés (61).

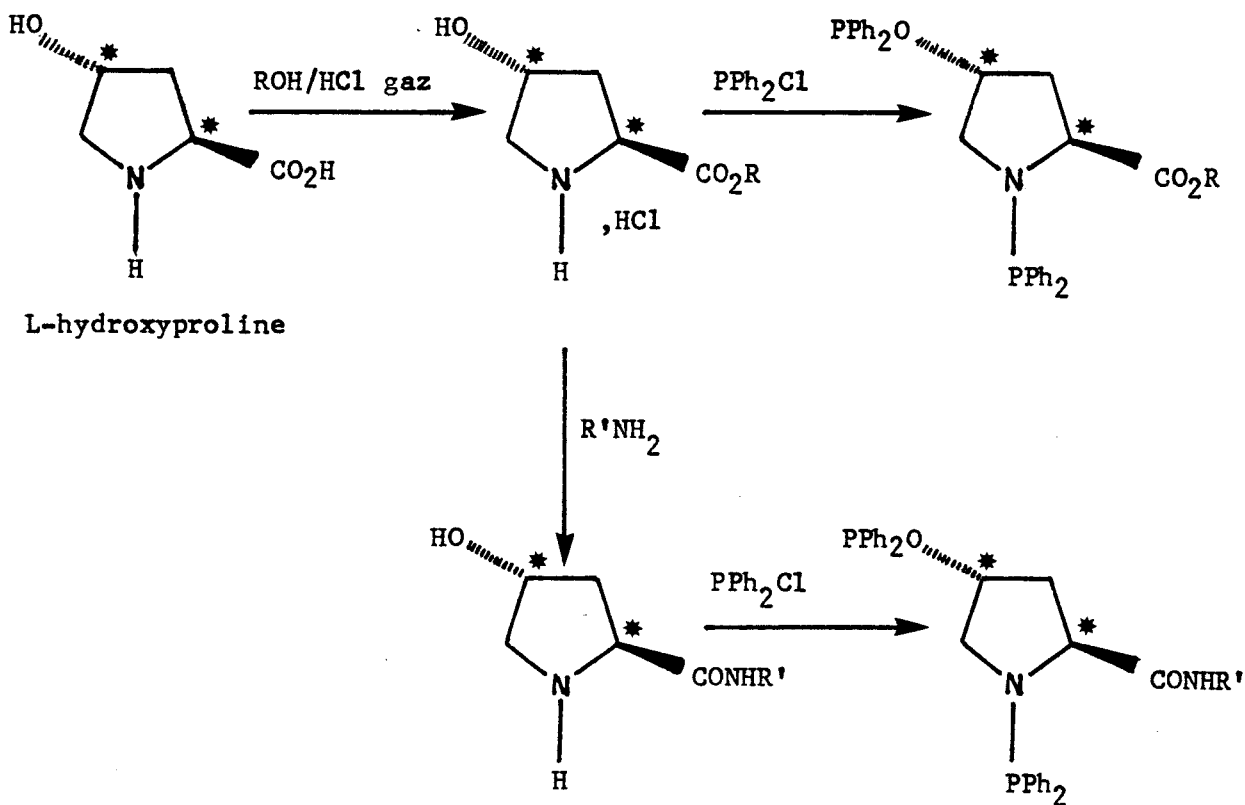
C'est ainsi que d'autres ligandes bidentates chiraux ont été synthétisés après phosphinylation des aminoalcools chiraux répondant à la formule générale :



-R	Ligande
-phényl	PhGlyNOP
-benzyl	PhAlaNOP
-méthyl	AlaNOP
-isopropyl	ValNOP
-isobutyl	LeuNOP



Par ailleurs, l'estérification et l'amidation de la L-hydroxyproline ont fourni, après phosphinylation, d'autres ligandes bidentates chiraux.



avec R = $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (éther monoéthylique de l'éthylène glycol)

et R' = $-\text{C}_4\text{H}_9$

Les données spectroscopiques, RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P ainsi que les pouvoirs rotatoires spécifiques des différents ligandes sont présentés en annexe (3 à 12).

III. LES COMPLEXES DU PLATINE(II)

Les complexes du platine(II) de type PtL_2Cl_2 , employés lors des tests d'hydroformylation, sont facilement synthétisés en deux étapes :

- synthèse d'un complexe précurseur, tels :

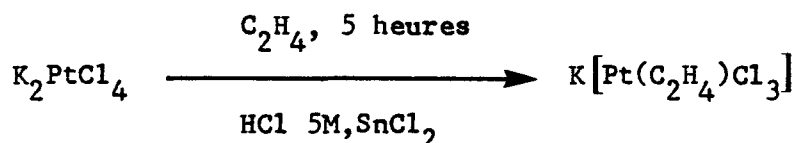
- . trichloro(éthylène)platinate(II) de potassium
- . dichlorobis(benzonitrile)platine(II)
- . dichloro(cyclooctadiène-1,5)platine(II)

- génération du complexe platiné par addition du ligande (monophosphine, diphosphine, aminophosphine-phosphinite mixte).

III.1 - Les complexes précurseurs

III.1.a - Trichloro(éthylène)platinate(II) de potassium (62)

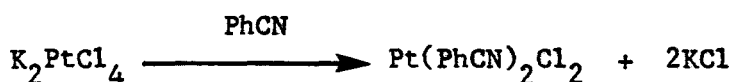
Le sel de Zeise est obtenu par barbottage d'éthylène dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique contenant le tétrachloroplatinate de potassium et du chlorure stanneux :



III.1.b - Bis(benzonitrile)dichloroplatine(II)

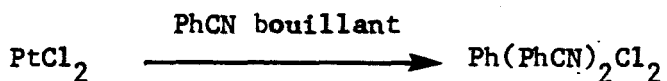
III.1.b.1 - A partir de K_2PtCl_4 (63)

Le système biphasique composé d'une solution aqueuse de K_2PtCl_4 et d'une solution de benzonitrile dans l'éther est agité énergiquement, à température ambiante, pendant deux semaines. On note, par cette technique, un inconvénient majeur, à savoir la précipitation de platine métallique :



III.1.b.2 - A partir de $PtCl_2$ (64)

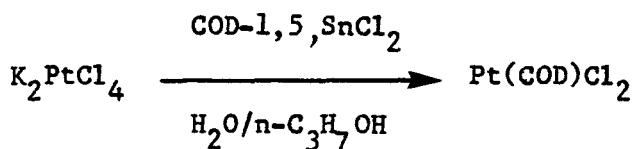
On verse une solution bouillante de benzonitrile sur ce sel :



La réaction est quantitative.

III.1.c - Dichloro(cyclooctadiène-1,5)platine(II) (65)

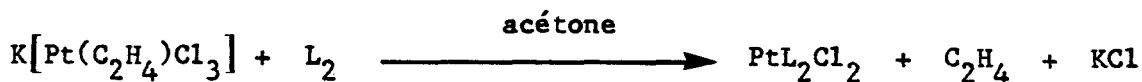
Ce complexe est synthétisé, en milieu eau/n-propanol, par réaction entre le cyclooctadiène-1,5 et le tétrachloroplatinate de potassium en présence de chlorure stanneux.



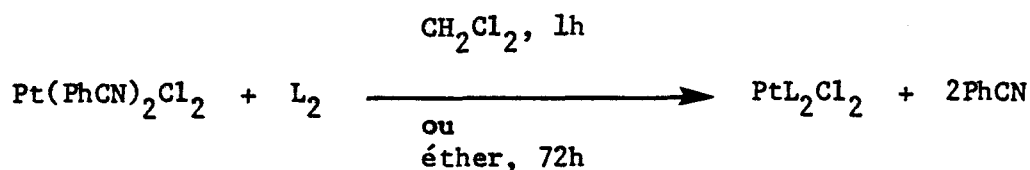
III.2 - Les catalyseurs de type PtL_2Cl_2

Ils sont obtenus par déplacement :

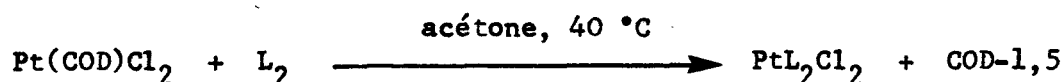
- de l'éthylène dans le trichloro(éthylène)platinate(II) de potassium



- du benzonitrile dans le bis(benzonitrile)dichloroplatine(II)



- du cyclooctadiène-1,5 dans le dichloro(cyclooctadiène-1,5)platine(II)



Les complexes du type PtL_2Cl_2 ont été principalement caractérisés par RMN ^{31}P , en solution, le plus généralement, dans le dichlorométhane deutérié à 99,8 % avec comme référence externe H_3PO_4 à 85 % (annexes 13 et 14).

Les figures 4 et 5 de la page 34 représentent les spectres ^{31}P habituellement rencontrés avec les complexes du platine de type PtL_2Cl_2 où L_2 représente :

- figure 4 :

Une diphosphine dont les deux phosphores sont chimiquement équivalents. Il est composé d'un pic central (signal du phosphore) et de deux pics satellites matérialisant le couplage platine-phosphore. Ce type de spectre est également rencontré avec les complexes bis-monophosphinés.

- figure 5 : une aminophosphine-phosphinite mixte

Le spectre est composé de deux signaux centraux, accompagnés de leurs pics satellites, correspondant aux deux atomes de phosphore chimiquement non équivalents et dont les valeurs des déplacements chimiques ont été attribués par comparaison respective avec CH_3OPPh_2 ($\delta = 115$ ppm) et $(\text{CH}_3)_2\text{NPPH}_2$ ($\delta = 66,2$ ppm).

Le dédoublement de chaque raie correspond au couplage ^2J des deux phosphores par l'intermédiaire du platine.

Figure 4 : RMN ^{31}P de $\text{Pt}[(-)\text{DIOP}]\text{Cl}_2$

$\delta(\text{P}) = + 0,294 \text{ ppm}$
 $J_{\text{Pt-P}} = 3520,508 \text{ Hz}$

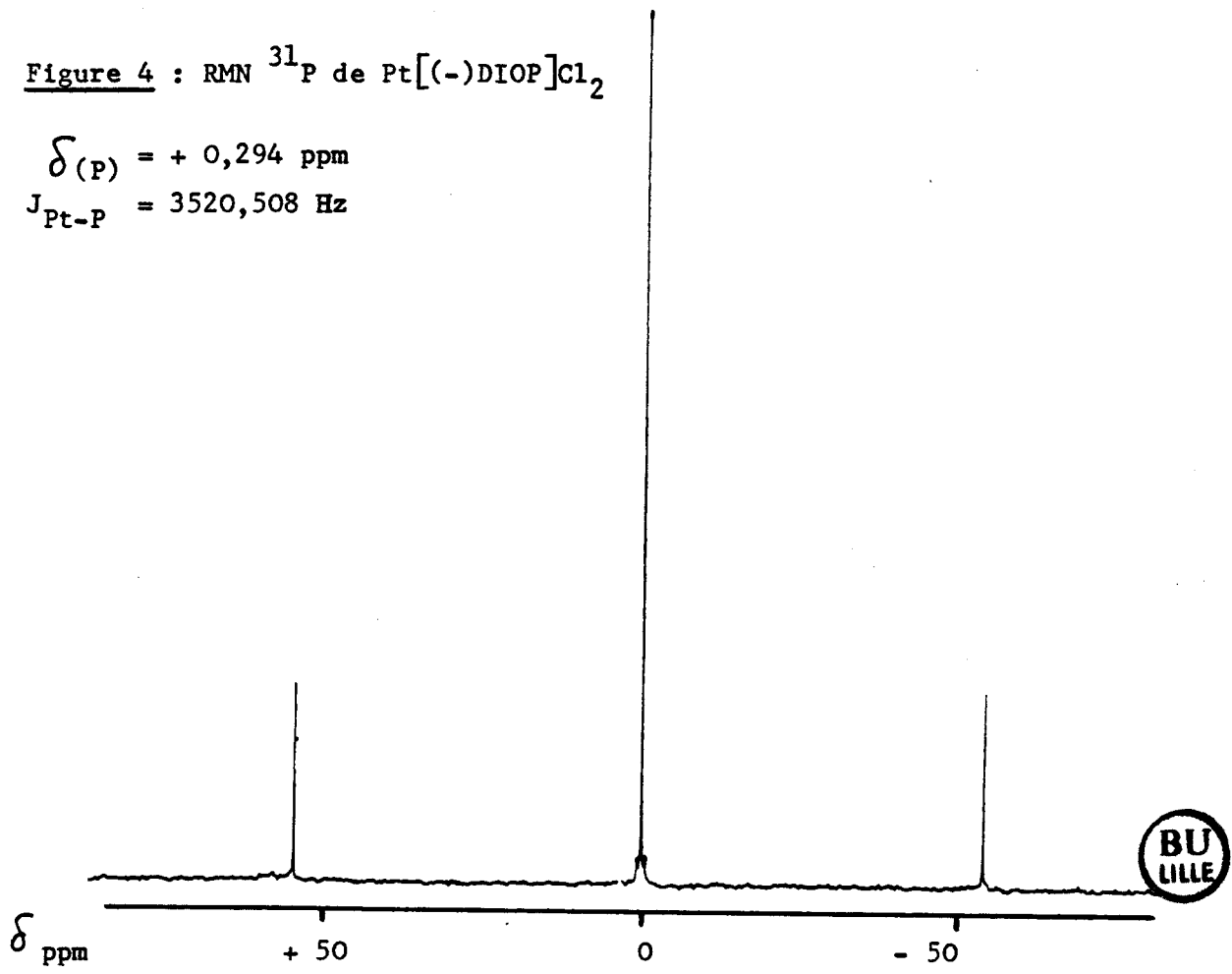
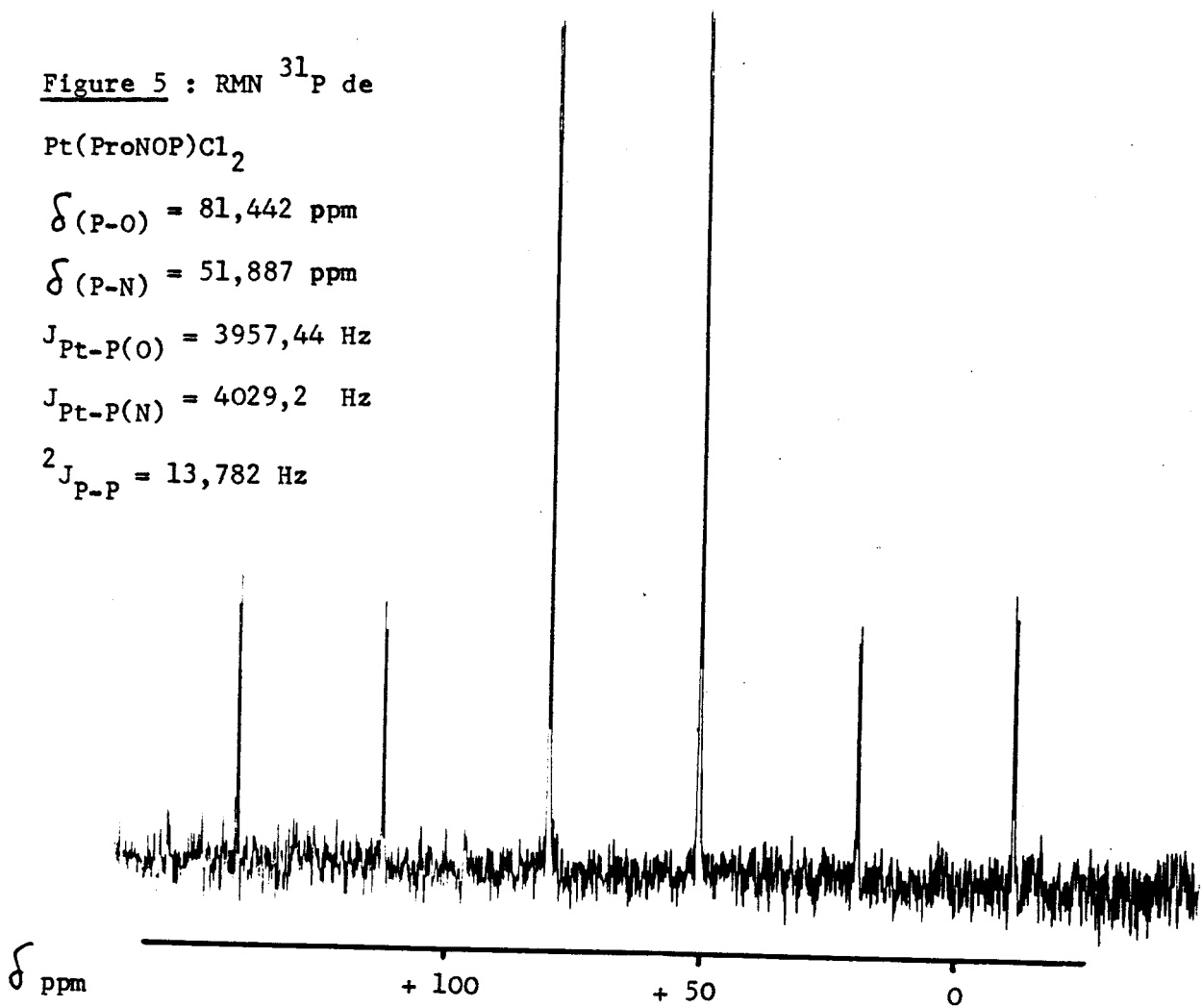


Figure 5 : RMN ^{31}P de

$\text{Pt}(\text{ProNOP})\text{Cl}_2$

$\delta(\text{P-O}) = 81,442 \text{ ppm}$
 $\delta(\text{P-N}) = 51,887 \text{ ppm}$
 $J_{\text{Pt-P(O)}} = 3957,44 \text{ Hz}$
 $J_{\text{Pt-P(N)}} = 4029,2 \text{ Hz}$
 $^2J_{\text{P-P}} = 13,782 \text{ Hz}$



IV - SOLVANTS ET SUBSTRATS

Après déperoxydation par passage sur alumine Woelm superactivée, les oléfines et les solvants sont distillés sur leurs agents desséchants respectifs (voir partie expérimentale), puis stockés, sous azote, en tubes de Schlenk.

V - TESTS CATALYTIQUES

V.1 - Mise en oeuvre d'une réaction d'hydroformylation

Dans l'autoclave fermé et préalablement dégazé, on introduit, sous flux d'azote, le cocatalyseur, le solvant, l'oléfine et l'étalon interne.

Après fermeture, le réacteur est chargé en mélange CO/H₂, de composition molaire déterminée, à la pression et à la température de travail. Lorsque le mélange réactionnel atteint la température désirée, l'agitation est mise en route et on stoppe la manipulation quand la pression ne varie plus ou lorsque le temps de réaction fixé est atteint.

L'autoclave est refroidi, dépressurisé et le catalysat analysé par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne capillaire en acier inoxydable garnie de squalane ou sur une colonne en silice fondue type CP CIL 5. On a alors accès, après étalonnage, au taux de conversion et aux sélectivités en produits.

V.2 - Traitement du milieu réactionnel

Dans le cas d'une hydroformylation asymétrique, l'analyse du catalysat est suivie de la précipitation du catalyseur par addition de n-pentane. Après distillation du filtrat, on récupère l'aldéhyde branché dont on mesure, en solution dans le benzène, le pouvoir rotatoire.

On calcule l'excès énantiomérique (ee) par la relation :

$$ee \% = \frac{[\alpha]_D^{t, \text{ mesuré}}}{[\alpha]_D^{t, \text{ calculé}}} \times 100 \quad \text{et} \quad [\alpha]_D^{t, \text{ mesuré}} = \frac{\alpha_{lu}^t}{1 \times C}$$

$[\alpha]_D^t$, mesuré est le pouvoir rotatoire spécifique de la solution qui a entraîné une rotation d'angle α , dans une cuve de 1 dm de longueur et à la température t, la concentration C en aldéhyde chiral étant exprimée en g/dm³.

$[\alpha]_D^t$, calculé est déterminé par la courbe $[\alpha]_D = f(c)$ décrite par Pittman et coll. (52) qui ont montré que le phényl-2 propanal dans le benzène ne se comportait pas de façon idéale.

Le tableau ci-dessous décrit la variation du pouvoir rotatoire spécifique d'un échantillon de phényl-2 propanal, de configuration (S) et de pureté optique égale à 68 %, en fonction de la concentration :

C g/100 cm ³	$[\alpha]_D^{25 \text{ °C}}$	$[\alpha]_D^{20 \text{ °C}}$
Pur	161,8	166,6
46,43	177,9	182,2
18,57	190,5	195,4
9,29	196,6	201,9
7,43	202,7	207,9
3,72	205,8	211,3
1,49	209,1	214,7



V.3 - Expression des résultats

L'analyse des différents échantillons de catalysat permet, à chaque instant, de connaître les données suivantes :

V.3.a - Le taux de transformation globale ou TTG

Encore appelé degré d'avancement de la réaction, il est défini comme étant le rapport entre le nombre de mole de substrat consommé et le nombre de mole de substrat initial :

$$TTG = \frac{(\text{nombre de mole substrat})_{t=0} - (\text{nombre de mole substrat})_t}{(\text{nombre de mole substrat})_{t=0}} \times 100$$

V.3.b - Les sélectivités en produits formés

La sélectivité S_x en un produit X est le rapport entre le nombre de mole de produit X et le nombre de mole total de produits :

$$S_x = \frac{\text{nombre de mole X}}{\text{nombre de mole total de produits}} \times 100$$

V.3.c - Le rapport b/n

Reflet de la distribution en aldéhyde, il est déterminé par le rapport entre les quantités d'aldéhyde branché b et d'aldéhyde linéaire n formés :

$$b/n = \frac{\text{nombre de mole d'aldéhyde branché}}{\text{nombre de mole d'aldéhyde linéaire}}$$

Dans le cas où la réaction d'hydroformylation est hautement sélective en aldéhyde linéaire, on préférera employer le terme inverse.

HYDROFORMYLATION ASYMETRIQUE DU STYRENE

CATALYSEE PAR

LES SYSTEMES $PtL_2^*Cl_2/SnCl_2 \cdot 2H_2O$

I - CATALYSE PAR LES SYSTEMES $Pt(AMPP^*)Cl_2/SnCl_2,2H_2O$

L'hydroformylation asymétrique du styrène, catalysée par des combinaisons platine-étain dans lesquelles le métal est modifié par une AMPP*, a été étudiée dans des conditions opératoires qui nous ont permis d'obtenir, pour un temps de séjour "raisonnable", une quantité d'aldéhyde telle que l'on puisse, après distillation, en mesurer le pouvoir rotatoire.

Les essais, dont la procédure est détaillée dans le protocole expérimental, ont été effectués dans un autoclave de 50 cm³, sous 130 b, mesurés à température ambiante, de CO/H₂ 1/1, à 80 °C. La durée du test est généralement de 4 heures.

Les masses de styrène et de cocatalyseur, SnCl₂,2H₂O pur à 98 %, sont calculées à partir d'une concentration en complexe de platine de l'ordre de 6,7.10⁻³ M, de manière à obtenir des rapports ol/Sn/Pt = 150/3/1.

I.1 - Activité - Sélectivité

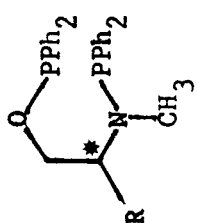
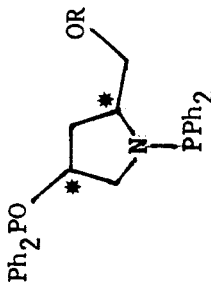
D'après les résultats consignés dans le tableau VI, on constate que comparativement au catalyseur "classique" modifié par la DIOP, la réactivité des systèmes chélatés par les AMPP* est faible. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- les groupements aminophosphine et phosphinite, de par les effets inductifs attracteurs des atomes d'azote et d'oxygène, renforcent la liaison σ platine-phosphore, ce qui entraînerait une diminution de la densité électronique autour du métal central et donc, un renforcement de la liaison platine-chlore qui deviendrait alors plus résistante à l'attaque du cocatalyseur SnCl₂.

- il est généralement admis que l'étape limitant la vitesse de la réaction

TABLEAU VI

HYDROFORMYLATION ASYMETRIQUE DU STYRENE CATALYSEE PAR LES COMBINAISONS $PtL_2Cl_2/SnCl_2 \cdot 2H_2O$

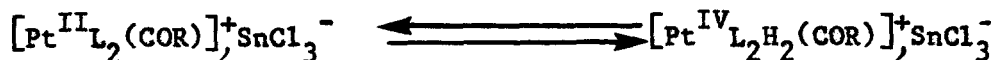
LIGANDE		TTG %	Sald %	Sethbz %	b/n	$[\alpha]_D^{25}$	ee %	Conf.
Squelette	Radical R							
	-CH ₃	67,8	94,6	5,4	0,75	+ 74,8	23,9	S
	-CH(CH ₃) ₂	80,2	95,8	4,2	1,06	+ 43,4	14,20	S
	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	84,7	96,2	3,8	0,96	+ 12,4	4	S
	-C ₆ H ₅	72	96,6	3,4	0,99	+ 2,1	1,9	S
	-CH ₂ -C ₆ H ₅	57,2	95,1	4,9	0,89	+ 5,95	0,6	S
	-OEt	57,3	92,4	7,6	0,86	- 51,60	16,45	R
	-O(CH ₂) ₂ O-CH ₂ -CH ₃	75,3	93,2	6,8	1,01	- 35,82	11,80	R
	-NH-Bu	25,3	94,6	5,4	1,06	+ 0,029	0,35	S
	L(+)-EPHOS	54,1	94,6	5,4	0,70	+ 114,33	36,3	S
2)ψ(+)-EPHOS	56	92,5	7,5	1,68	+ 24,2	8	S	
1)PronOP	99,3	94,4	5,6	0,64	+ 99,95	31,90	S	
(-)-DIOP	100	85,5	14,5	0,64	+ 51,94	17,95	S	

Conditions opératoires : oléfine/Sn/Pt = 150/3/1 ; P_T = 130 b ; H₂/CO = 1 ; Temp. 80 °C

t = 4 heures sauf 1) t = 1 h 40 et 2) t = 26 h 30

solvant : benzène (10 cm³)

est l'addition oxydante de l'hydrogène sur le complexe acyle-platine :

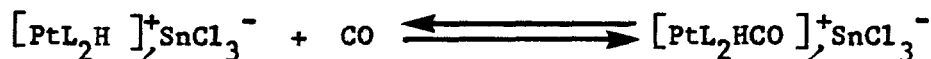


et le déplacement de cet équilibre vers la formation du complexe dihydrido est, comme l'ont montré Petit et coll. (66) sur des catalyseurs à base de rhodium modifiés par des aminophosphines, fortement influencé par l'environnement de l'atome de phosphore, un atome azote ayant pour effet de diminuer l'activité du système catalytique.

- enfin, l'encombrement stérique engendré par les différents ligandes peut limiter l'activation de l'oléfine, ainsi que son insertion dans le complexe.

Pour ce qui concerne les sélectivités en aldéhydes obtenues avec les différents chélates, il est intéressant de signaler qu'elles sont, dans tous les cas, supérieures à celle atteinte avec le catalyseur modifié par la DIOP.

La quantité d'éthylbenzène produite pendant la réaction est fonction de l'équilibre :



et si l'on se place dans l'hypothèse vraisemblable que les groupements aminophosphine et phosphinite induisent une diminution de la densité électronique autour du platine, on pourra alors admettre que l'attaque par un nucléophile, tel le monoxyde de carbone, sera facilitée et l'équilibre ci-dessus, déplacé vers la formation de l'espèce responsable de l'hydroformylation.

On peut remarquer, par ailleurs, que les sélectivités en aldéhyde linéaire, dans la série des AMPP* à un seul carbone asymétrique (AlaNOP, valNOP...) évoluent en fonction de la nature du radical R porté par le carbone situé en α de l'azote, avec une augmentation de la sélectivité en aldéhydes lorsque l'effet inductif donneur du radical R croît.

I.2 - Induction asymétrique

Les inductions asymétriques obtenues avec les différents ligandes AMPP* sont, dans quelques cas, supérieures à celle rencontrée avec le catalyseur modifié par la DIOP. C'est ainsi que les complexes chélatés par la PronOP et la L-EPHOS permettent d'atteindre des excès énantiomériques supérieurs à 30 %.

Le complexe modifié par la PronOP fera d'ailleurs l'objet, dans la suite du mémoire, d'une étude approfondie visant à préciser l'influence des paramètres réactionnels et des concentrations en styrène, ligande et cocatalyseur sur le transfert de chiralité.

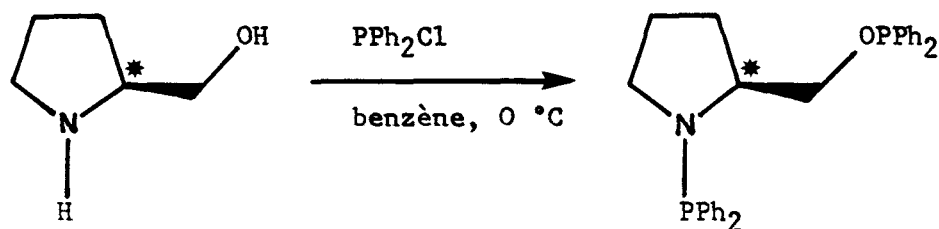
Dans ce paragraphe, nous analyserons les résultats obtenus avec les différents chélates, ce qui nous permettra de dégager des idées générales relatives à l'importance de la structure du ligande dans le mécanisme de l'induction asymétrique.

I.2.a - Catalyse par des complexes à base de platine modifiés par des AMPP* à un centre chiral

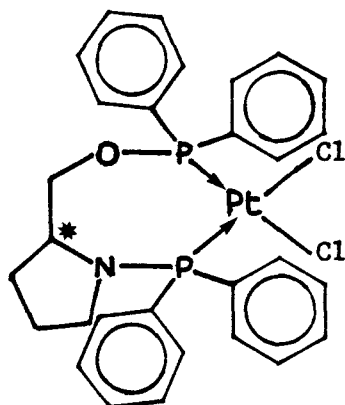
Entrent dans cette catégorie, les ligandes dont le squelette carboné possède une partie cyclique, c'est le cas de la PronOP, ainsi que ceux dont la structure est linéaire et qui ne diffèrent que par la nature du radical R porté par le carbone asymétrique situé en α du groupement aminophosphine.

I.2.a.1 - Ligande dérivé de la proline

La PronOP est synthétisée à partir du prolinol, obtenu par réduction de la proline, l'agent de phosphinylation étant le chlorodiphénylphosphine.

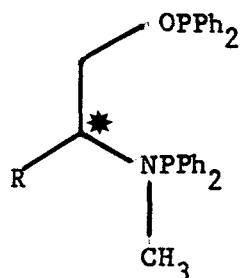


Parmi les chélates AMPP* étudiés dans ce travail, la PronOP est celui qui possède l'activité chimique la plus forte et l'induction asymétrique élevée qu'elle crée peut être expliquée par la formation, lors de la complexation du ligande sur le platine, d'un système bicyclique rigide qui bloque la conformation du complexe.



I.2.a.2 - Autres ligandes

Il s'agit des chélates qui répondent à la formule générale :



On distingue deux cas :

I.2.a.2.1 - R est aliphatique

Les chélates qui entrent dans ce cas de figure sont l'AlaNOP ($R = \text{CH}_3$), la ValNOP ($R = -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) et la LeuNOP ($R = -\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) qui sont synthétisés très facilement à partir des acides aminés naturels correspondants (alanine, valine, leucine).

L'hydroformylation asymétrique du styrène catalysée par des systèmes ren-

fermant ces trois ligandes conduit au (+)-phényl-2 propanal de configuration (S).

On constate que l'induction asymétrique est fortement affectée par la taille du radical R porté par le carbone situé en α du groupement aminophosphine et les résultats montrent qu'un accroissement de l'encombrement stérique du chélate entraîne une chute de l'induction asymétrique. Cet effet peut être interprété en considérant les diverses possibilités de mobilité conformationnelle qui sont offertes aux radicaux isopropyle et isobutyle, ce qui a pour conséquence de diminuer la rigidité du système inducteur d'asymétrie, rigidité qui est l'une des conditions nécessaires à un bon transfert de chiralité.

L'augmentation de l'activité du système, observée lorsque l'on passe d'un radical méthyle à un radical isobutyle, peut paraître surprenante car une augmentation de l'encombrement stérique autour du métal central se traduit généralement par une baisse d'activité.

Mais, l'effet inductif donneur engendré par les différents radicaux R, et qui croît lorsque l'on passe de R = méthyle à R = isobutyle, compense en partie l'effet inductif attracteur de l'azote, responsable de la baisse d'activité du système.

I.2.a.2.2 - R est aromatique

Dans cette série, ont été étudiées la PhAlaNOP (R = $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$) et la PhGlyNOP (R = $-\text{C}_6\text{H}_5$), issus respectivement de la phénylalanine et de la phénylglycine. L'aldéhyde branché, obtenu par hydroformylation du styrène catalysée par des systèmes possédant ces chélates, possède la configuration (S).

La substitution d'un radical alkyle par un radical aryle du type phényl ou benzyl entraîne une diminution considérable des performances du système catalytique. Les variations observées sont attribuées à des interactions existant entre les noyaux phényl portés par l'atome de phosphore et le noyau aromatique du radical porté par le carbone asymétrique.

Nous observons une similitude dans l'évolution des excès énantiomériques en fonction de la nature du radical R, dans cette même série d'AMPP*, entre nos travaux et ceux menés par A. KARIM en hydrogénation asymétrique ⁽⁶⁷⁾. Ce qui nous incite à penser qu'il existe une certaine analogie entre les mécanismes d'induction asymétrique qui ont lieu lors de ces deux réactions étant donné que, dans les deux cas, l'induction asymétrique se produit pendant l'étape de formation du complexe intermédiaire métal-alkyle.

A ce propos, une interprétation du rôle des interactions entre noyaux aromatiques a été avancée par les équipes de Weinkauf ⁽⁶⁸⁾ et Brown ⁽⁶⁹⁾. Ils ont montré que le transfert de chiralité, en réduction asymétrique, était dicté par la disposition dans l'espace des noyaux phényles portés par l'atome de phosphore. Cette disposition, contrôlée par la conformation du chélate et par la rigidité du cycle formé par la coordination du ligande sur le métal central, est telle que les interactions entre les noyaux phényles soient minimales.

On peut concevoir alors que la substitution d'un radical alkyle par un radical aryle provoque d'une part, des contraintes stériques importantes et, d'autre part, un accroissement des forces de répulsion entre noyaux aromatiques qui bouleversent l'équilibre conformationnel du complexe, modifiant ainsi la disposition spatiale des noyaux phényles portés par le phosphore. Cette "perturbation" s'accompagnerait alors d'une chute de l'énantio-sélectivité du catalyseur.

I.2.b - Catalyse par des complexes à base de platine modifiés par des AMPP* à deux centres chiraux

I.2.b.1 - Ligandes dérivés de l'éphédrine

Les ligandes testés dans cette série ont été la L(+) et Ψ (+)EPHOS, issus respectivement des L(+) et Ψ (+) éphédrines. L'hydroformylation du styrène catalysée par des complexes modifiés par ces ligandes conduit au (+) phényl-2 propanal de configuration (S).

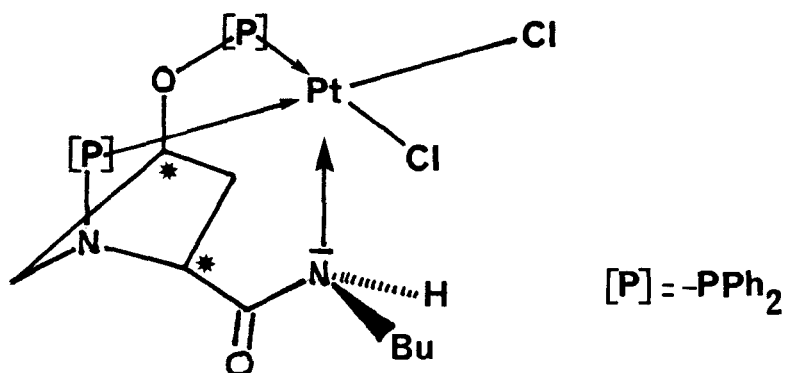
A la vue des résultats, on remarque, lorsque l'on passe de la L(+) à la Ψ (+),

une différence très importante d'activité "chimique", ainsi qu'une diminution de l'induction asymétrique.

L'interprétation du phénomène est assez délicate du fait du peu d'informations dont nous disposons, mais on peut penser que les phénomènes observés peuvent être imputés à la configuration stéréochimique adoptée par les différents carbones chiraux, étant donné que la structure "chimique" des EPHOS est identique. Il est probable que les interactions engendrées par la chélation de la L(+)EPHOS sur le platine soient minimales, comparativement à celles occasionnées lors de la complexation de la Ψ (+)EPHOS.

I.2.b.2 - Ligandes dérivés de l'hydroxyproline

L'activité du catalyseur modifié par le ligande renfermant une fonction amide est extrêmement faible comparativement aux deux autres cas de figure. On peut penser que le ligande, via le doublet d'électrons libres de l'azote de la fonction amide, se comporte en tridentate et ceci, bien que le pouvoir chélatant de l'atome d'azote soit plus faible que celui du phosphore. Ceci entraînerait, de par une participation électronique de l'azote, une baisse de l'activité du catalyseur.



Contrairement à ce que l'on espérait, la présence dans le complexe d'un système bicyclique [4,2,1] rigide ne s'est pas accompagnée d'une amélioration de l'induction asymétrique qui est restée, somme toute, modeste.

Ce phénomène doit être rapproché de ce qui a été observé pour les AMPP* à un seul centre chiral dont on a fait varier la nature du radical R. Dans le cas présent, la baisse d'activité est liée aux diverses possibilités de mobilité conformationnelle qui sont offertes au bras positionné en α de la fonction carbonyle portée par le carbone asymétrique, et ces deux effets sont accrus lorsqu'à la place d'un groupement éthylate, on greffe un groupement (éthoxy-2 éthylate).

La très faible induction asymétrique constatée avec le ligande Bu-PrONOP peut être due à un effet électronique engendré par la proximité, du centre métallique, du doublet d'électrons libres de l'azote du radical n-butylamino et qui, par conséquent, modifie $\Delta(\Delta G^\ddagger)$.

Ce type de perturbation a d'ailleurs été rencontré, lors de travaux en hydroformylation asymétrique du styrène catalysée par Pt(DIOP)Cl₂, lorsque l'on passe d'un solvant apolaire (benzène) à un solvant polaire (acétone, acétonitrile).

II - ETUDE DU SYSTEME Pt(PrONOP)Cl₂/SnCl₂.2H₂O

L'analyse des travaux publiés dans la littérature et relatifs à la réaction d'hydroformylation asymétrique d'oléfines prochirales catalysée, en phase homogène, par des complexes organométalliques fait apparaître que l'induction asymétrique est fonction des conditions opératoires.

Il nous a donc paru intéressant d'étudier l'impact des paramètres de marche sur le transfert de chiralité.

En ce qui concerne la nature du catalyseur à étudier, notre choix s'est porté sur le complexe modifié par la PrONOP étant donné que, conjointement à une bonne activité chimique, l'induction asymétrique qu'il crée se situe à un niveau correct.

Dans tous les cas de figure, la masse de complexe Pt(PrONOP)Cl₂ mise en jeu est de 50,5 mg ($6,87 \cdot 10^{-5}$ mole) en solution dans 10 cm³ de benzène.

II. 1 - PROFIL DE LA REACTION

L'hydroformylation asymétrique du styrène catalysée par $\text{Pt}(\text{PrONOP})\text{Cl}_2 / \text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ a été menée selon le protocole décrit dans la partie expérimentale.

Les prises d'échantillons à intervalles réguliers ainsi que leur analyse en CPG ont permis de calculer les résultats rassemblés dans le tableau VII et de tracer leur évolution en fonction du temps (figure 6).

L'examen de la figure 6 permet de tirer les constatations suivantes :

- la consommation du styrène au cours du temps suit une progression couramment rencontrée en catalyse homogène : après une courte période d'induction (inférieure à 15 mn) nécessaire à la formation des espèces actives, la conversion s'accélère avec un maximum d'activité vers 55 mn ($d(\text{TTG})/dt$ maximum).
- La sélectivité en aldéhydes, très élevée comparativement à ce que l'on obtient avec $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$, demeure quasiment constante tout au long de la réaction.
- Par contre, la sélectivité en aldéhyde linéaire augmente avec le degré d'avancement de la réaction, ce qui laisse sous-entendre une modification, au cours de la catalyse, de l'environnement du platine.

II.2 - Effet de température

Cette étude a conduit aux résultats rassemblés dans le tableau VIII et, comme prévu, une élévation de la température du réacteur se traduit par les effets suivants (figure 7) :

- augmentation de l'activité chimique du catalyseur, accompagnée d'une baisse de la sélectivité en aldéhydes.
- diminution sensible de l'induction asymétrique qui peut être expliquée à partir de la différence d'énergie libre $\Delta(\Delta G^\ddagger)$ qui existe entre les com-

TABLEAU VII

PROFIL DE LA REACTION D'HYDROFORMYLATION DU STYRENE

CATALYSEE PAR $Pt(PrONOP)Cl_2/SnCl_2, 2H_2O$

Temps mn	TTG %	Sald %	SethBz %	b/n
15	5,8	93,2	6,8	0,79
30	23,6	94,4	5,6	0,70
45	33,9	94,6	5,4	0,69
60	47,1	94,8	5,2	0,68
80	70,2	94,5	5,5	0,67
100	73,6	94,9	5,1	0,65
120	89	94,8	5,2	0,66
140	94,7	94,7	5,3	0,64
160	98,1	94,4	5,6	0,63

$P_T = 130 \text{ b}$

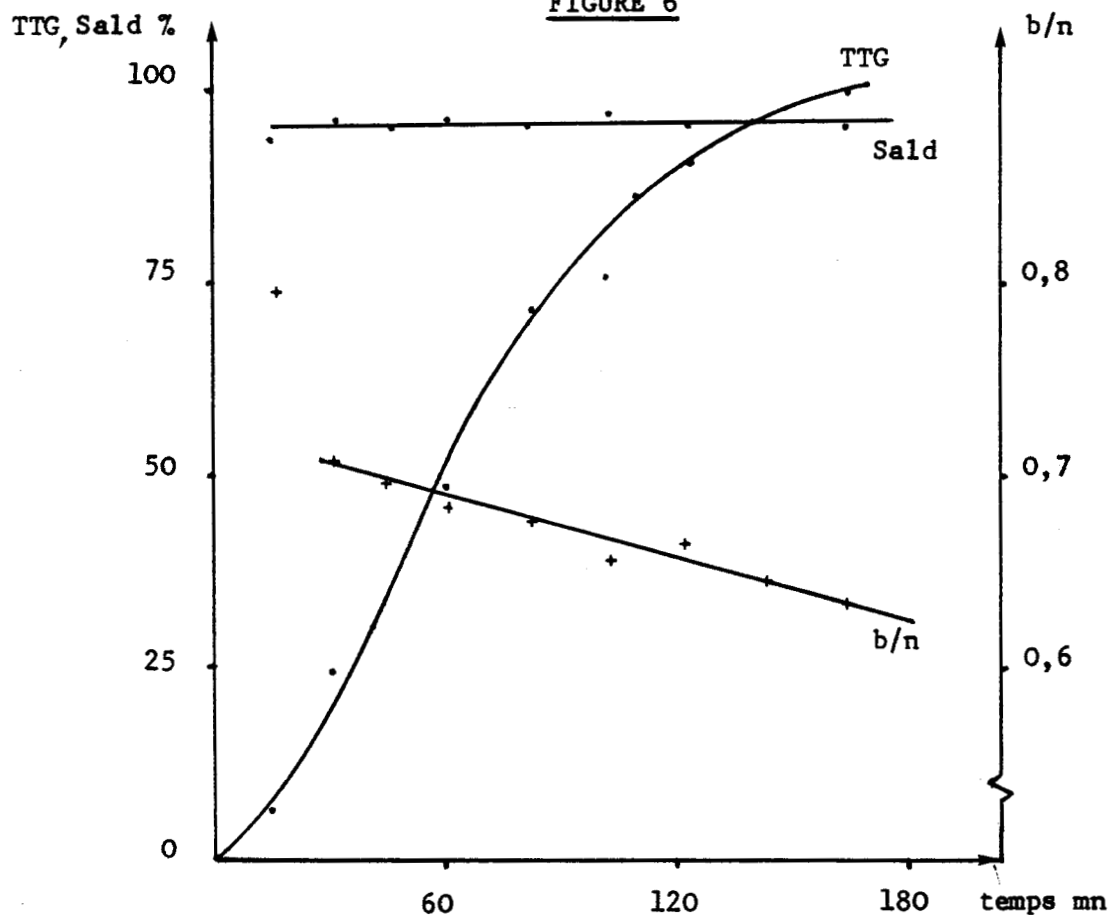
$H_2/CO = 1$

Temp. = 80 °C

ST/Sn/Pt = 150/3/1

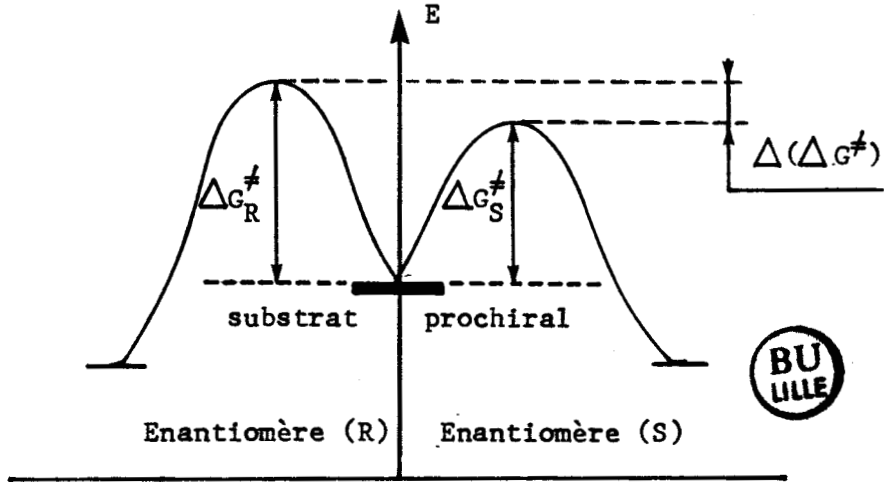


FIGURE 6

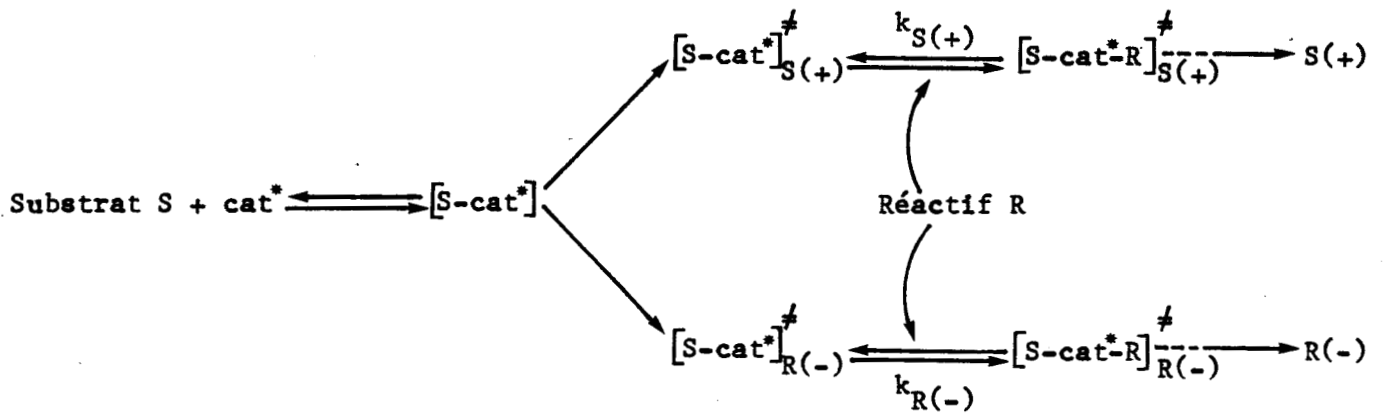


plexes diastéréoisomères intermédiaires conduisant à leurs énantiomères respectifs (R) et (S).

Cette différence d'énergie libre de formation $\Delta(\Delta G^\ddagger)$, schématisée de la manière suivante :



peut être rapidement calculée en considérant le système suivant :



ou alors :

$$k_{\text{S}(+)} = \frac{[\text{S-cat}^*\text{-R}]_{\text{S}(+)}^{\ddagger}}{[\text{réactif R}] [\text{S-cat}^*]_{\text{S}(+)}^{\ddagger}} \quad \text{et} \quad k_{\text{R}(-)} = \frac{[\text{S-cat}^*\text{-R}]_{\text{R}(-)}^{\ddagger}}{[\text{réactif R}] [\text{S-cat}^*]_{\text{R}(-)}^{\ddagger}}$$

TABLEAU VIII

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

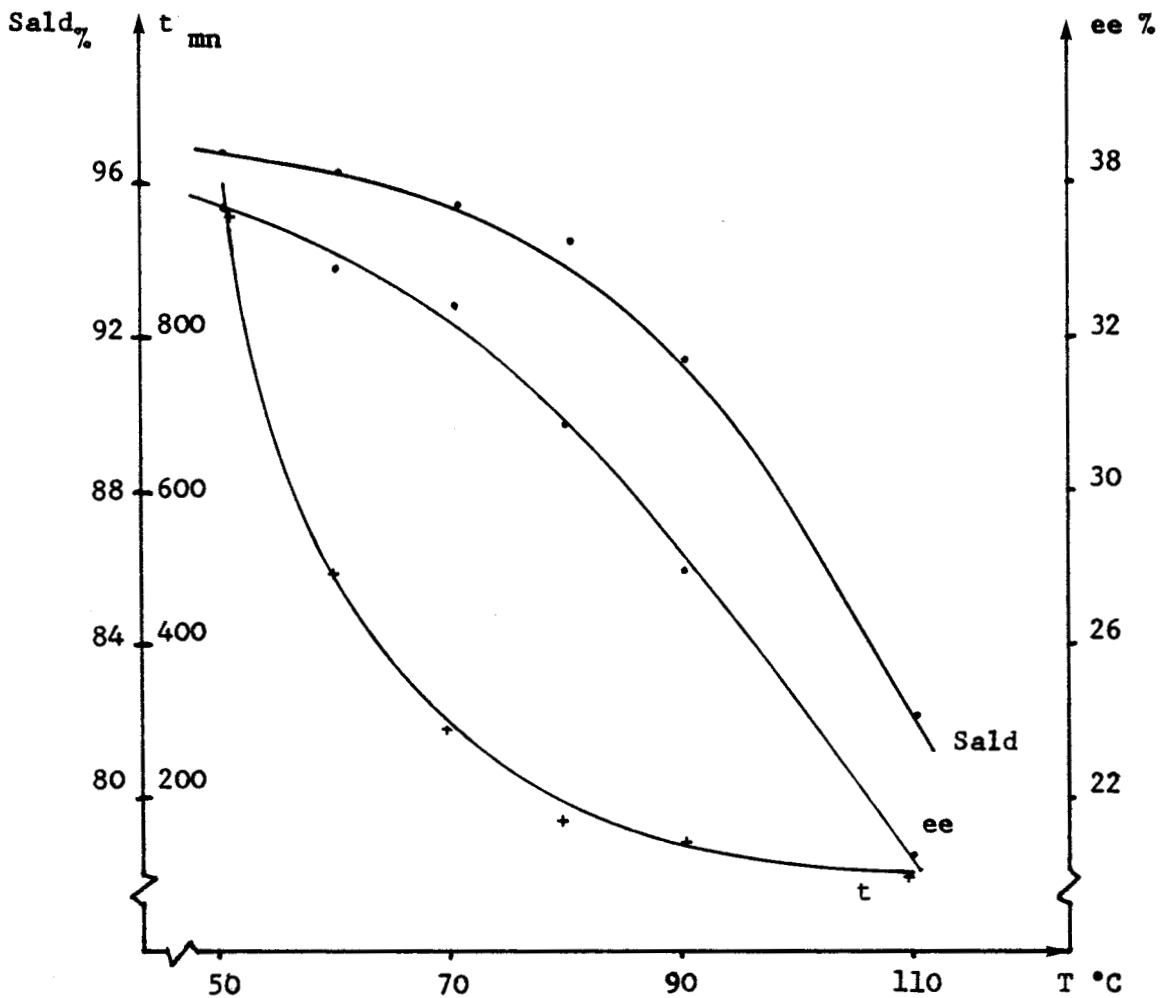
$P_T = 130 \text{ bars}$

$H_2/CO = 1$

$ST/Sn/Pt = 150/3/1$

$T \text{ } ^\circ\text{C}$	Temps _{mn}	TTG %	Sald _%	SethBz _%	b/n	$[\alpha]_D^{25}$	ee %
110	100	92,4	82	18	0,85	42,85	20,30
90	130	99	91,3	8,7	0,68	58,05	27,80
80	160	100	94,4	5,6	0,67	65,90	31,80
70	290	99,8	95,3	4,7	0,67	72,25	34,90
60	480	94,6	96,2	3,8	0,63	74,50	35,70
50	960	83	96,7	3,3	0,63	78,50	37,30

FIGURE 7



par ailleurs :

$$k_{S(+)} = k_0 \cdot e^{-\Delta G_{S(+)}^\ddagger / RT} \qquad k_{R(-)} = k_0 \cdot e^{-\Delta G_{R(-)}^\ddagger / RT}$$

et

$$\frac{k_{R(-)}}{k_{S(+)}} = e^{-\frac{(\Delta G_{R(-)}^\ddagger - \Delta G_{S(+)}^\ddagger)}{RT}} = e^{-\frac{\Delta(\Delta G^\ddagger)}{RT}} = \frac{[S\text{-cat}^*R]_{R(-)}^\ddagger}{[S\text{-cat}^*R]_{S(+)}^\ddagger}$$

Les espèces intermédiaires $[S\text{-cat}^*R]_{R(-)}^\ddagger$ et $[S\text{-cat}^*R]_{S(+)}^\ddagger$ reflètent les concentrations en leurs énantiomères respectifs R(-) et S(+). On peut alors assimiler $[S\text{-cat}^*R]_{R(-)}^\ddagger$ et $[S\text{-cat}^*R]_{S(+)}^\ddagger$ directement aux pourcentages de R(-) et S(+); valeurs qui peuvent être obtenues par mesure du pouvoir rotatoire.

$$S(+) + R(-) = 100$$

$$ee = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]}$$

$$\text{sachant que : } \frac{k_{R(-)}}{k_{S(+)}} = \frac{R(-)}{S(+)} = \frac{100 + ee}{100 - ee} = e^{-\frac{\Delta(\Delta G^\ddagger)}{RT}}$$

$$\text{soit : } \Delta(\Delta G^\ddagger) = -RT \text{ Log } \frac{100 + ee}{100 - ee}$$

A partir des résultats de l'étude, on peut calculer pour chaque couple (T° C, ee %), la valeur de $\Delta(\Delta G^\ddagger)$ exprimée en kcal/mole

T°_K	ee %	$\Delta(\Delta G^{\ddagger})_k$ cal/mole
383	20,31	- 0,313
363	27,76	- 0,411
353	31,80	- 0,462
343	34,89	- 0,496
333	35,70	- 0,494
323	37,28	- 0,502



Il ressort que la différence d'enthalpie libre $\Delta(\Delta G^{\ddagger})$ calculée, représentative de l'état énergétique des états de transition, croît avec l'excès énantiomérique mesuré.

Ce qui signifie qu'une augmentation de la température tend à niveller la différenciation qui existe, dans le processus asymétrique, entre les voies aboutissant aux deux antipodes (R) et (S). Cet état de fait peut être dû aux effets suivants :

- racémisation partielle de l'aldéhyde chiral formé
- mobilité conformationnelle accrue
- dégradation du catalyseur

II.3 - Effet de pression

L'hydroformylation asymétrique du styrène a été menée sous des pressions variables de gaz de synthèse de rapport molaire $H_2/CO = 1$, la pression maximale adoptée (130 b) ayant été choisie en fonction des critères de résistance et de sécurité de l'autoclave.

Les résultats de l'étude sont consignés dans le tableau IX, la figure 8 représentant l'évolution des paramètres temps, rapport b/n et ee % en fonc-

TABLEAU IX

INFLUENCE DE LA PRESSION TOTALE EN GAZ DE SYNTHÈSE

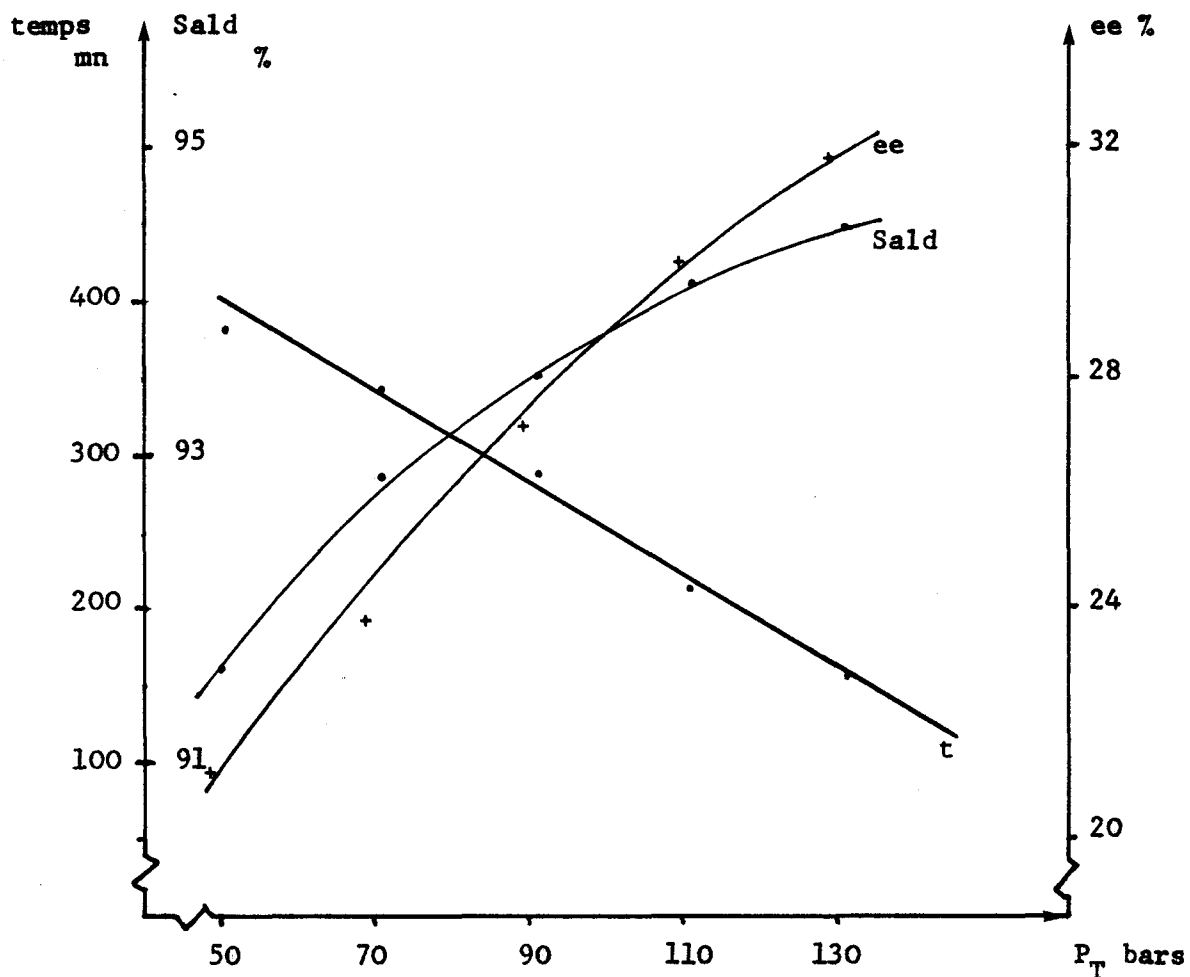
$H_2/CO = 1$

temp. = 80 °C

ST/Sn/Pt = 150/3/1

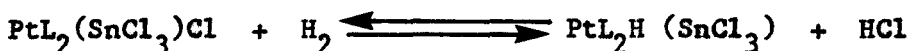
Press. bars	Temps mn	TTG %	Sald %	SethBz %	b/n	$\left[\alpha \right]_D^{25}$	ee %
130	160	100	94,4	5,6	0,67	66,20	31,9
110	210	98,9	94,1	5,9	0,67	62,20	30,05
90	280	97,4	93,5	6,5	0,68	56,70	27,20
70	340	98	92,8	7,2	0,68	49,50	23,8
50	375	94,4	91,6	8,4	0,63	43,80	21,15

FIGURE 8



tion de la pression.

Dans la gamme de pressions étudiées, l'activité du système catalytique croît avec la pression. Cet accroissement est lié d'une part, à la formation initiale de l'espèce active favorisée par une élévation de pression :



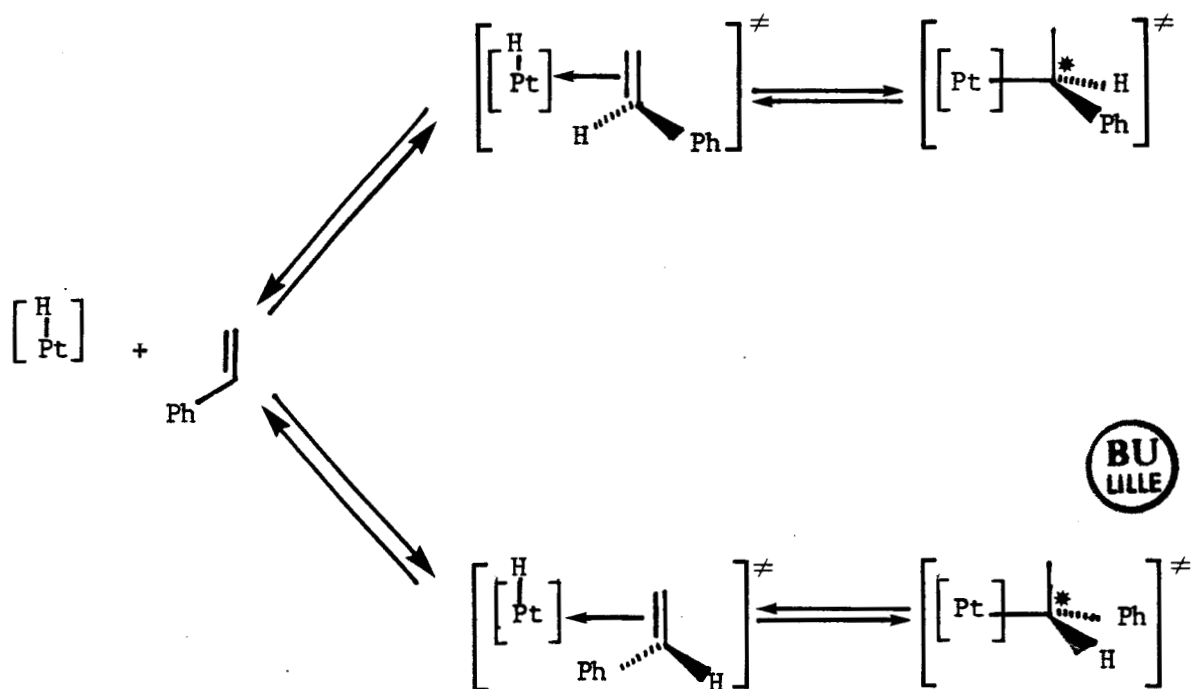
et, d'autre part, au déplacement des équilibres successifs de formation des espèces intermédiaires vers l'étape irréversible de l'élimination réductrice en aldéhyde.

De la même manière, la sélectivité en aldéhydes, fonction croissante de la pression, est le reflet de la compétition qui existe entre les cycles catalytiques d'hydroformylation et d'hydrogénation.

A basse pression, l'espèce $\text{PtL}_2\text{H}(\text{SnCl}_3)$ a une durée de vie suffisamment grande pour lui permettre de catalyser la réduction de l'oléfine, ce phénomène étant limité lorsque la pression augmente.

L'induction asymétrique, quant à elle, est favorisée par une élévation de la pression totale en CO/H_2 .

Les deux énantiomères R(-) et S(+) phényl-2 propanal possédant la même stabilité thermodynamique, le processus par lequel se produit l'induction asymétrique ne peut être contrôlé que par la cinétique de formation des complexes intermédiaires, c'est-à-dire lors de la formation du complexe platine-alkyle, selon le schéma :



L'excès énantiomérique observé dépend donc de la différence qui existe entre les vitesses de formation des complexes activés conduisant aux deux antipodes R(-) et S(+).

A ce niveau, l'explication qui consiste à dire qu'une élévation de pression totale favorise l'induction asymétrique n'est pas suffisante et il faut alors considérer que les pressions partielles d'hydrogène et de monoxyde de carbone jouent un rôle décisif dans la différenciation.

A cet effet, nous avons entrepris deux séries de tests catalytiques, l'une à pression totale constante, l'autre à pression partielle d'hydrogène puis de monoxyde de carbone constante de manière à clarifier l'impact du rapport H_2/CO sur l'induction asymétrique.

II.4 - Influence du rapport H_2/CO

II.4.a - Pression totale constante

Les essais ont été menés sous une pression totale de gaz de synthèse de 130 b,

mesurée à température ambiante, dont le rapport molaire H_2/CO varie entre 0,53 et 4.

Les résultats de cette étude sont rapportés dans le tableau X. Une augmentation de la pression partielle d'hydrogène entraîne un accroissement de l'activité chimique du catalyseur et bien entendu, favorise la réduction du substrat en éthylbenzène, au détriment de la synthèse des aldéhydes (figure 9).

Pour des pressions partielles d'hydrogène élevées, il est intéressant de signaler que le système catalytique étudié n'active pas ou très peu l'hydrogénation des aldéhydes en leurs alcools correspondants (moins de 1 % d'alcools pour un rapport $H_2/CO = 4$).

En ce qui concerne l'induction asymétrique, on constate un maximum d'activité pour un rapport H_2/CO voisin de 1, avec une chute brutale de l'excès énantiomérique pour un rapport $H_2/CO < 1$. Malheureusement, l'interprétation de ce phénomène est assez délicate étant donnée la variation constante des pressions partielles d'hydrogène et de monoxyde de carbone au cours de cette étude. Il n'est donc pas possible de préciser leur influence sur l'évolution de l'induction asymétrique.

Néanmoins, force est de constater l'effet négatif d'une pression partielle élevée de monoxyde de carbone ($H_2/CO < 1$) sur l'induction asymétrique.

II.4.b - Pressions partielles de CO et H_2 constantes

Les tests catalytiques ont été menés dans un autoclave pouvant supporter des pressions de l'ordre de 250 bars. Les résultats de cette étude sont consignés dans les tableaux XI et XII.

Pour une pression partielle de monoxyde de carbone maintenue constante, une augmentation de la pression partielle en hydrogène induit une activation de la catalyse et affecte la sélectivité en aldéhydes (figure 10).

Dans le cas contraire (pression partielle d'hydrogène fixée à 65 bars), on

TABLEAU X

INFLUENCE DU RAPPORT H₂/CO

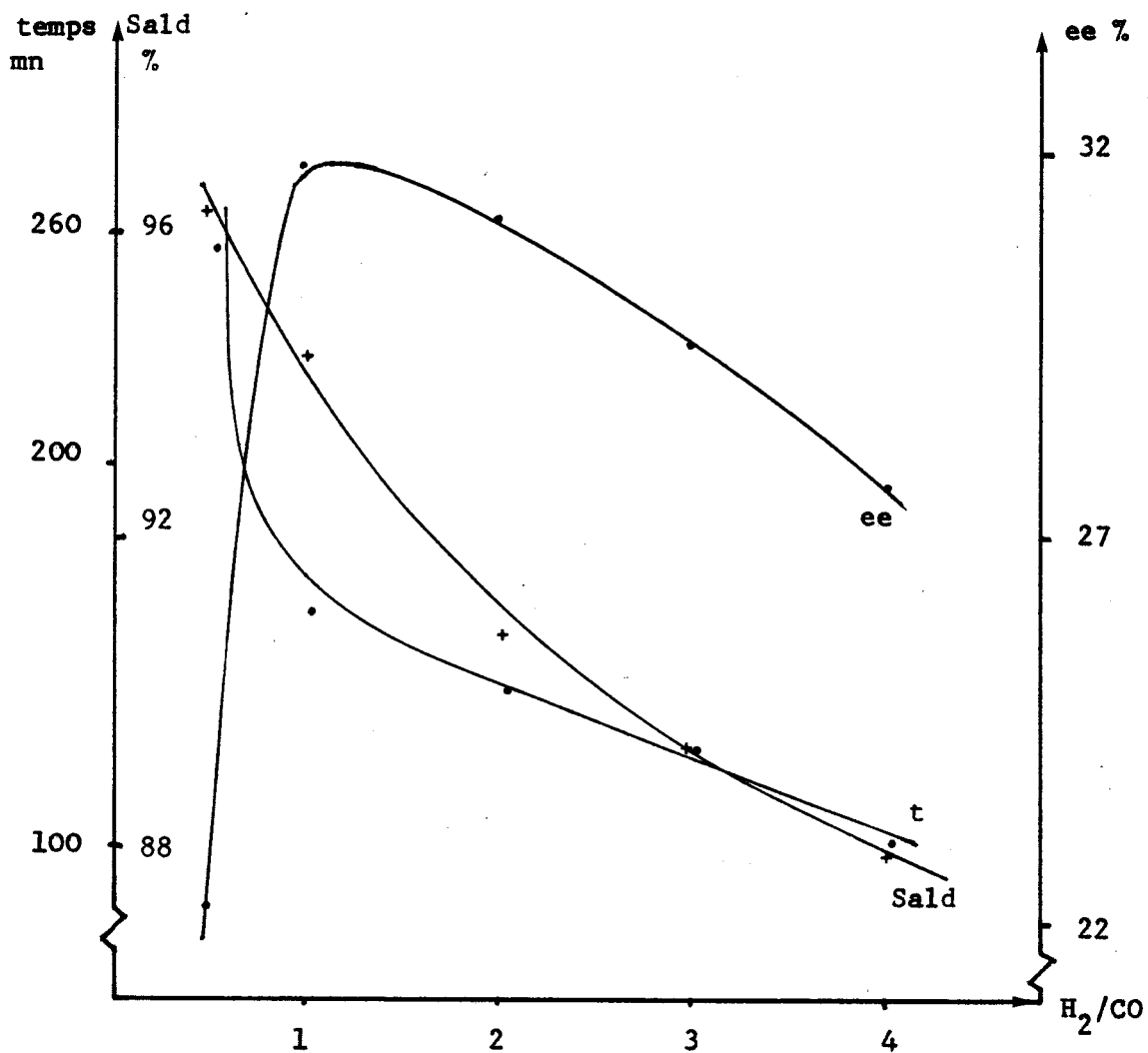
A PRESSION TOTALE CONSTANTE EN GAZ DE SYNTHÈSE

P_T = 130 bars ST/Sn/Pt = 150/3/1

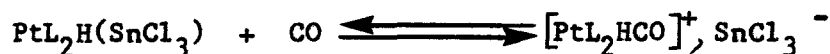
Temp. = 80 °C

H ₂ /CO	Temps _{mn}	TTG _%	Sald _%	SethBz _%	b/n	$\left[\alpha \right]_D^{25}$	ee _%
0,53	255	98,2	96,3	3,7	0,655	57,10	22,25
1	160	100	94,3	5,7	0,67	66,20	31,90
2	140	98,6	90,7	9,3	0,70	65,20	31,35
3	125	100	89,2	10,8	0,715	61	29,45
4	100	98,7	88	12	0,73	58,30	27,60

FIGURE 9

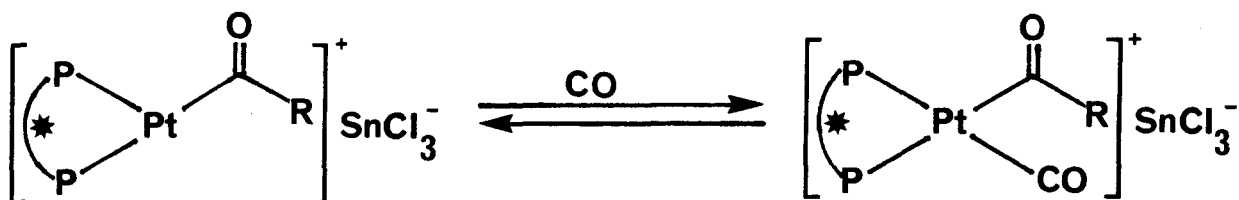


observe, outre une limitation de l'hydrogénation, une baisse de la réactivité du système catalytique (figure 11) qui peut, au premier abord, paraître un peu surprenante étant donné que la formation du complexe carbonylé selon l'équilibre :



est favorisée par une élévation de la pression partielle en monoxyde de carbone.

On peut envisager alors, comme dans la catalyse au cobalt, la coordination d'une seconde molécule de CO sur le complexe platine-acyle concurrentiellement à l'addition oxydante de l'hydrogène pour donner une espèce platine-acyle carbonylée moins réactive :



Sur le plan de l'induction asymétrique, l'effet de l'une ou l'autre des pressions partielles d'hydrogène et de monoxyde de carbone peut être expliquée, comme l'ont montré Consiglio et coll. ⁽⁵²⁾, en considérant les vitesses de formation des complexes intermédiaires conduisant aux deux antipodes.

En augmentant la pression partielle d'hydrogène et en diminuant celle de monoxyde de carbone, l'étape limitant la vitesse de la réaction est la coordination du monoxyde de carbone sur le complexe hydrido, $\text{PtL}_2\text{H}(\text{SnCl}_3)$, et les étapes successives du cycle aboutissant aux inverses optiques (R) et (S) n'atteignent pas l'équilibre. L'excès énantiomérique reflète alors la différence qui existe entre les vitesses de formation des deux complexes diastéréoisomères qui sont à l'origine de la différenciation.

Par contre, dans le cas contraire, la vitesse globale de la réaction diminue, limitée soit par l'addition oxydante de l'hydrogène sur le complexe platine-acyle, soit par l'élimination réductrice de l'aldéhyde.

TABLEAU XI

INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'HYDROGENE SUR LA REACTION

$P_{CO} = 65$ bars

Temp. = 80 °C

ST/Sn/Pt = 150/3/1

H ₂ /CO	Temps _{mn}	TTG _%	Sald _%	SethBz _%	b/n	$\left[\frac{\alpha}{D}\right]_{D}^{25}$	ee _%
0,538	375	92,50	96,7	3,3	0,61	51,6	24,65
1	160	99,3	94,4	5,6	0,67	66,2	31,90
1,5	140	100	92,4	7,6	0,77	72,5	34,90
1,97	115	92,90	85,6	14,4	0,96	74,0	35,20

FIGURE 10

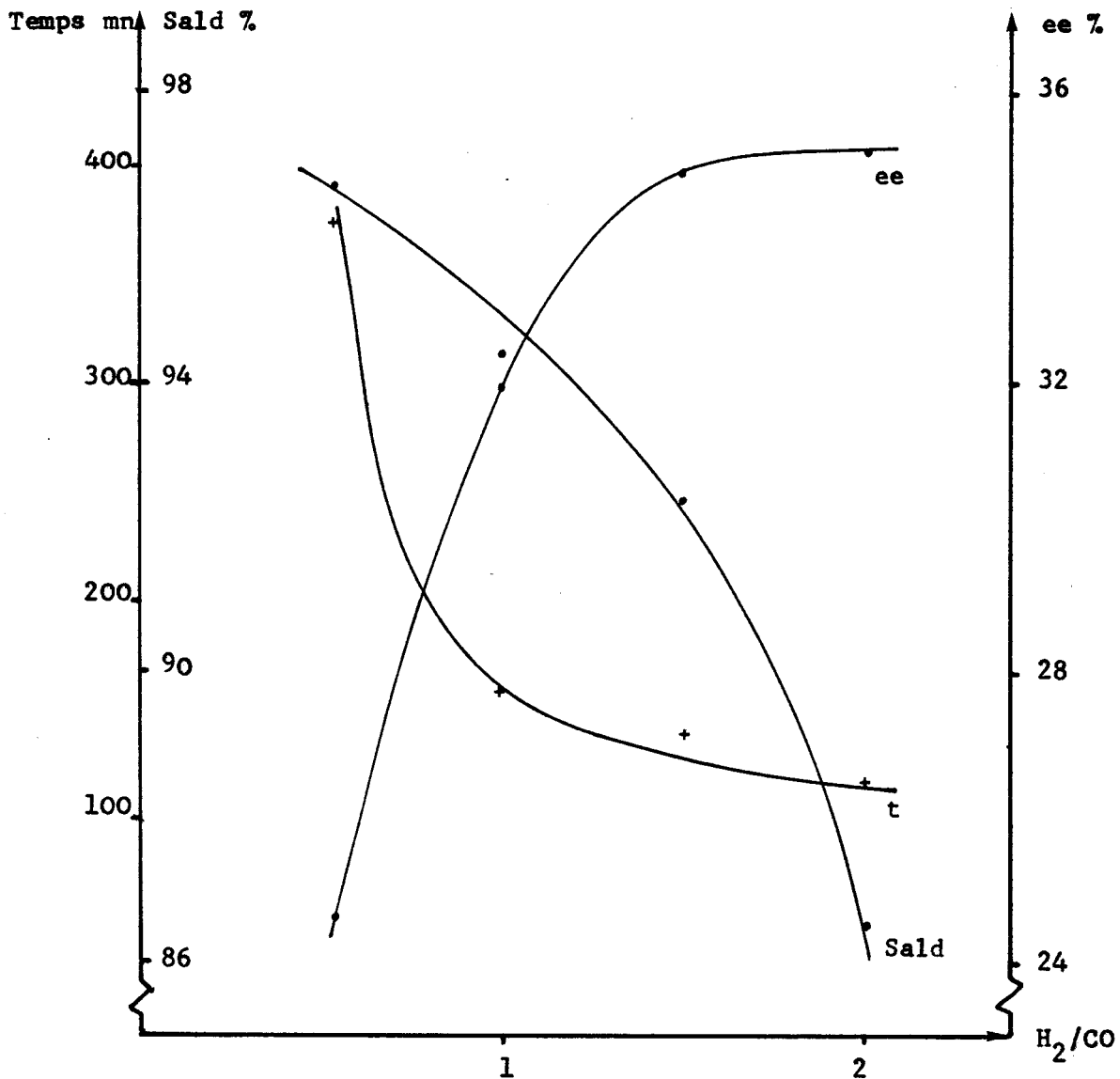


TABLEAU XII

INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE
DE MONOXYDE DE CARBONE SUR LA REACTION

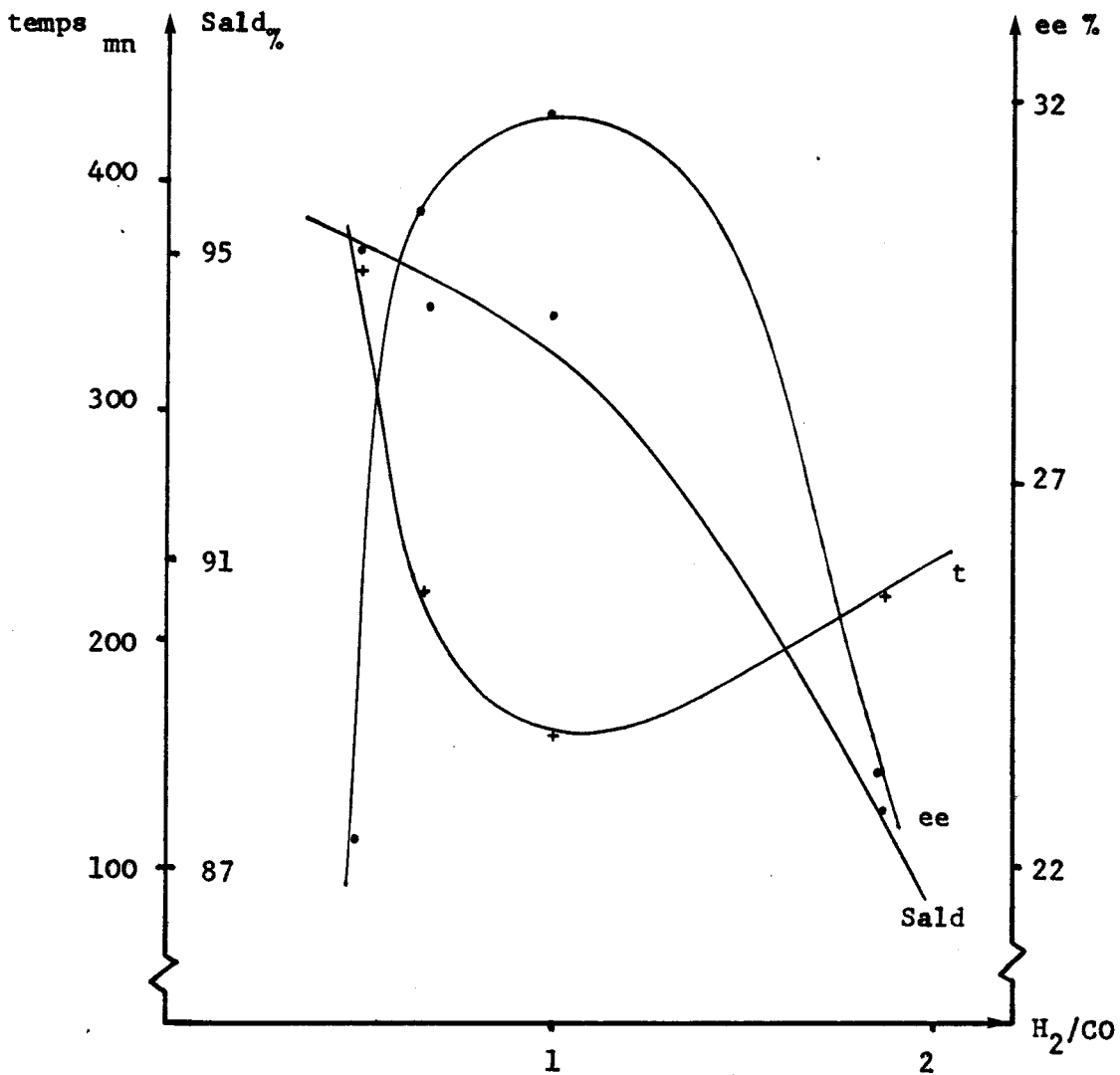
$P_{H_2} = 65 \text{ bars}$

Temp. = 80 °C

ST/Sn/Pt = 150/3/1

H ₂ /CO	Temps mn	TIG _%	Sald _%	SethB _%	b/n	$\left[\frac{\alpha}{D} \right]_{25}^{25}$	ee _%
1,86	220	94	87,8	12,2	0,72	48,50	23,20
1	160	99,3	94,4	5,6	0,67	66,20	31,90
0,67	270	99,2	94,3	5,7	0,73	64,50	30,60
0,504	360	100	95	5	0,735	45,95	22,25

FIGURE 11



Dans ce cas de figure, les autres étapes du cycle catalytique sont proches de l'équilibre et la différence entre les vitesses de formation des complexes intermédiaires responsables de l'induction asymétrique tend à se minimiser.

D'autre part, il ne faut pas négliger, comme autre facteur affectant l'induction asymétrique, le rôle coordonnant du monoxyde de carbone qui peut déplacer le ligande du complexe, cet effet s'accroissant lorsque la pression partielle de monoxyde de carbone croît.

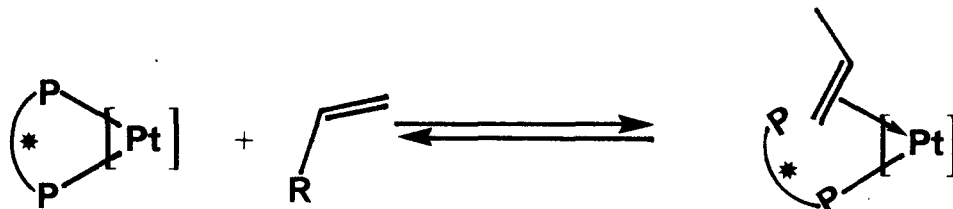
II.5 - Influence du rapport oléfine/Pt

Les résultats de cette étude sont rapportés dans le tableau XIII. Compte-tenu de l'étude relative à l'effet de la pression totale de gaz de synthèse sur l'induction asymétrique, de l'intervalle de concentrations en styrène étudié et du volume de l'autoclave, les tests catalytiques ont été menés sous une pression totale de CO/H₂ constante et égale à 140 bars.

Ainsi, la superposition à l'étude d'un second facteur d'influence, à savoir la variation de pression, a été évitée.

Ces tests effectués à pression constante montrent que l'activité du système catalytique demeure constante, dans l'intervalle de concentrations en styrène étudié (figure 12).

L'augmentation de la concentration en substrat peut avoir pour conséquence la rupture d'une liaison platine-phosphore consécutive à une attaque par l'oléfine, selon le schéma :



occasionnant ainsi les effets suivants :

- baisse de l'induction asymétrique par une altération de la rigidité du système ou par l'éloignement du centre chiral

TABLEAU XIII

INFLUENCE DU RAPPORT OLEFINE/Pt

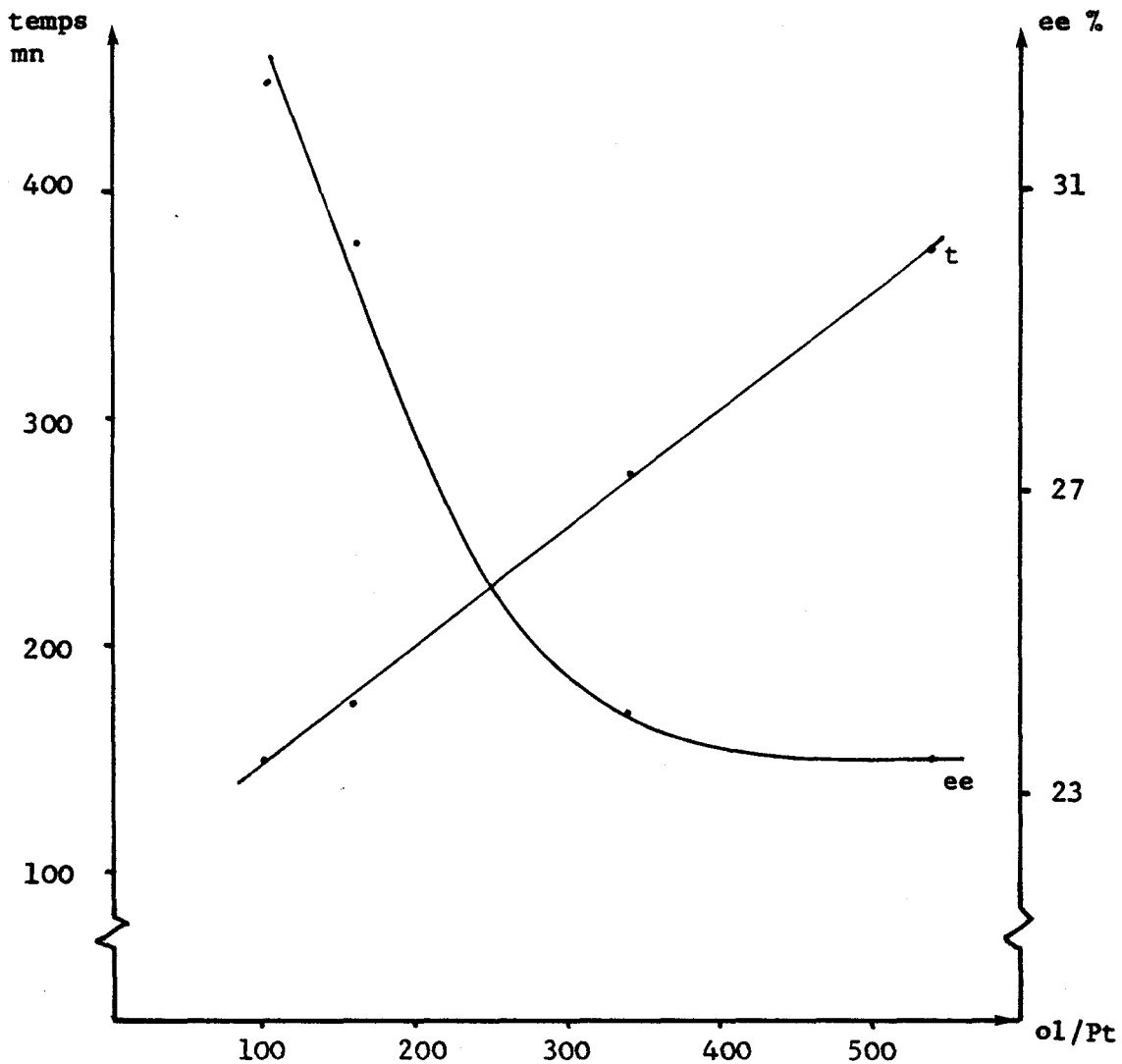
$P_T = 140$ bars

$H_2/CO = 1$

Temp. 80 °C Sn/Pt = 3

ST/Pt	Temps _{mn}	TTC _%	Sald _%	SethBz _%	b/n	$[\alpha]_D^{25}$	ee _%
102	150	98,1	94,3	5,7	0,65	65,40	32,40
161	175	98,9	94,2	5,8	0,66	61,90	30,25
339	275	98,3	93,7	6,3	0,71	48,90	24,10
537	375	99,5	94,0	6,0	0,73	46,00	23,45

FIGURE 12



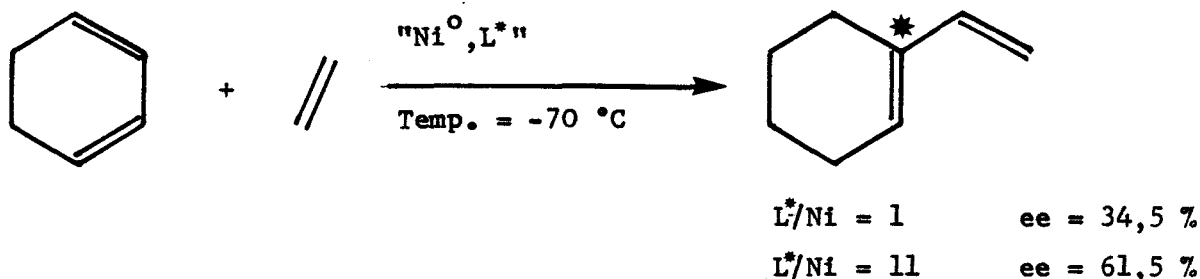
- augmentation du rapport b/n

Celui-ci est fixé d'une part par l'encombrement stérique du complexe et, d'autre part, par la répartition des charges dans la liaison platine-hydrure au moment de l'activation de l'oléfine.

Une diminution de la polarité de la liaison platine-hydrure, soit une baisse de la densité de charge δ^+ sur le métal central due au déplacement d'un phosphore par une molécule de styrène favorisera l'addition de type Markovnikov de l'oléfine.

II.6 - Influence du rapport L_2^*/Pt

De récents travaux publiés par Petit et coll. ⁽⁷⁰⁾ sur la codimérisation asymétrique cyclohexadiène-1,3/éthylène catalysée par des complexes à base de nickel :



font état d'une exaltation de l'induction asymétrique lorsque le rapport L_2^*/Ni est nettement supérieur à l'unité.

Il nous a donc paru intéressant de suivre l'évolution de l'induction asymétrique générée lors de l'hydroformylation du styrène, en fonction du rapport L_2^*/Pt .

Les résultats de cette étude, où $Pt(COD)Cl_2$ a été utilisé comme complexe précurseur, sont présentés dans le tableau XIV.

TABLEAU XIV

INFLUENCE DU RAPPORT L_2^*/Pt

$P_T = 130$ bars

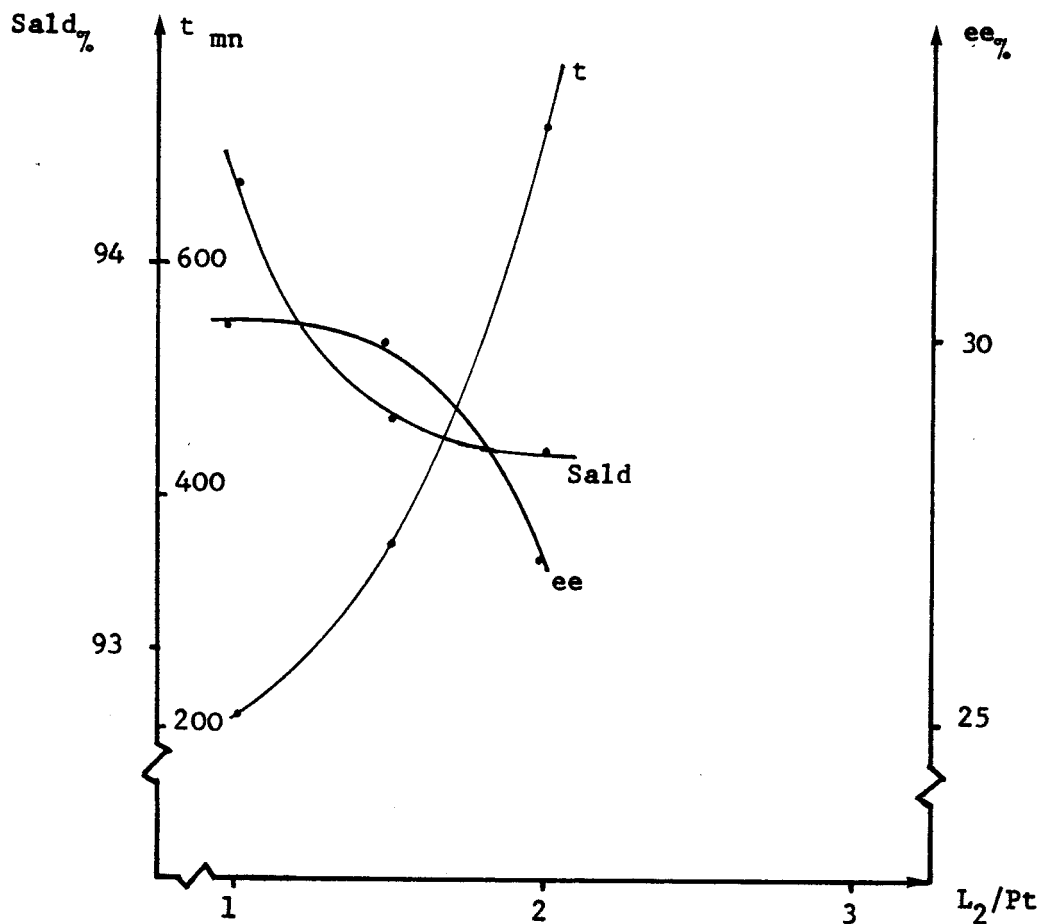
$H_2/CO = 1$ Temp. = 80 °C

ST/Sn/Pt = 150/3/1

Complexe précurseur = Pt(COD)Cl₂

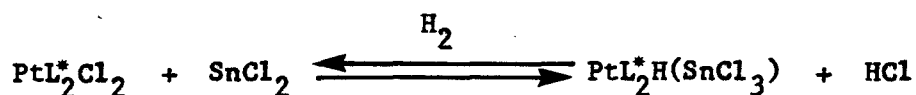
L_2^*/Pt	Temps mn	TTG %	Sald %	SethBz %	b/n	$[\alpha]_D^{25}$	ee %
1	215	95,8	94,2	5,8	0,65	63,5	30,30
1,5	360	87	93,6	6,4	0,64	62,80	30,10
2	720	77,7	93,5	6,5	0,62	57,10	27,15
3	720	-	-	-	-	-	-

FIGURE 13

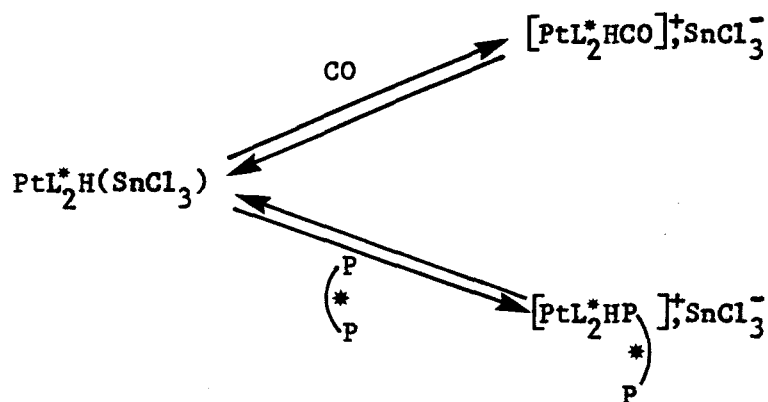


Pour des rapports L_2^*/Pt supérieurs à 1, l'activité du catalyseur chute brutalement suite à la coordination du ligande libre en excès sur le métal central avec, pour un rapport $L_2^*/Pt = 3$, une désactivation totale (figure 13).

La teinte jaune caractéristique que prennent les solutions pendant les catalyses prouve que l'étape initiale de l'attaque du complexe platiné par l'acide de Lewis pour donner le complexe $PtL_2^*H(SnCl_3)$ selon :



a bien lieu et que l'inhibition, voire l'arrêt, de la réaction se produit soit lors de l'insertion du monoxyde de carbone :



soit lors de l'une des étapes suivantes du cycle catalytique pendant lesquelles se libère une vacance.

Par ailleurs, il n'est pas exclu que la vitesse de la réaction soit affaiblie à cause d'interactions de même type que celles rencontrées lors de catalyses en milieu solvant coordonnant (éthanol, acétonitrile).

L'interprétation de la baisse de l'induction asymétrique est délicate compte-tenu du peu d'informations dont nous disposons à propos de la nature des espèces susceptibles de se former dans le cas d'une catalyse avec un excès de ligande.

L'efficacité du transfert de chiralité étant dicté par l'équilibre confor-

mationnel du complexe, on peut penser que la présence d'une ou de plusieurs molécules de ligande dans la sphère de coordination du platine induise des contraintes stériques et des interactions électroniques telles que l'induction asymétrique en soit perturbée.

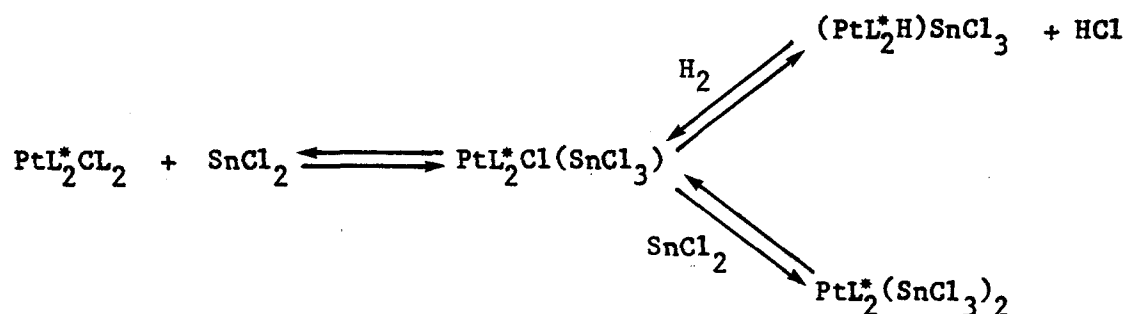
II.7 - Influence du rapport Sn/Pt

Nous n'avons relevé, dans la littérature, aucune information quant à l'influence de ce facteur sur le transfert de chiralité, mis à part une amélioration de ce dernier avec la pureté du cocatalyseur (50).

Nous avons donc entrepris une série de tests catalytiques avec des rapports molaires Sn/Pt variant de 1,09 à 7,05, de manière à cerner l'effet de ce facteur sur l'induction asymétrique. Les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau XV.

Au vu des résultats on remarque que l'activité du système catalytique, dépendante de la concentration en sel d'étain présent en solution, est maximale pour un rapport molaire Sn/Pt voisin de 3 (figure 14).

En deçà de cette valeur, la vitesse globale de la réaction est très faible et au-delà, on rencontre un phénomène d'inhibition provenant soit de la formation d'un complexe "bis(trichlorostannyle)" lors de l'étape initiale de génération des espèces actives suivant :



soit d'une compétition, au niveau de l'insertion dans le complexe, entre le monoxyde de carbone et le ligande trichlorostannyle, ce qui pourrait expliquer le fléchissement de la sélectivité en aldéhydes quand le rapport

TABEAU XV

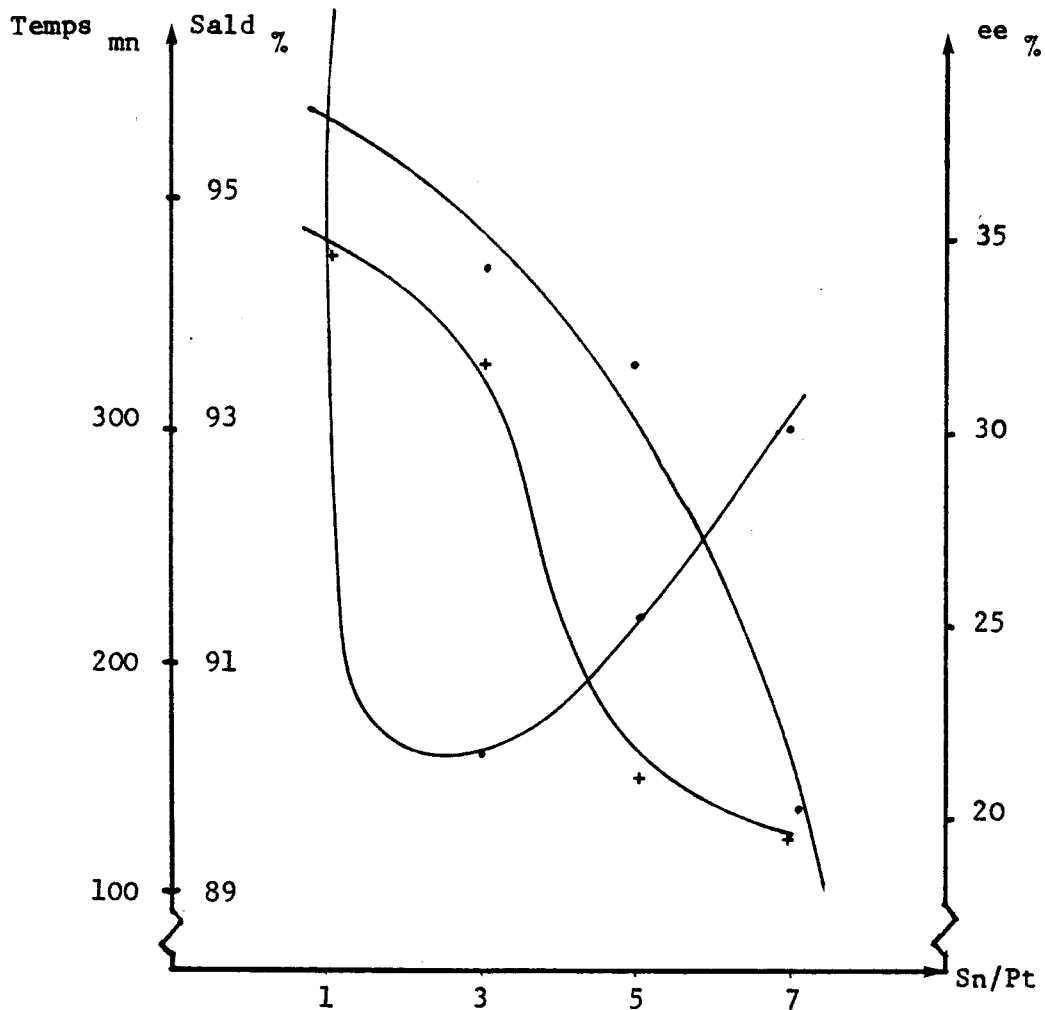
INFLUENCE DU RAPPORT Sn/Pt

$P_T = 130 \text{ b}$
 $H_2/CO = 1$
 $Temp. = 80 \text{ }^\circ\text{C}$
 $ST/Pt = 150/1$

Sn/Pt	Temps _{mn}	TTG %	Sald %	Sethbz %	b/n	25 D	ee %
1,09	1440	72,7	95,6	4,4	0,60	72,50	34,70
3,00	160	100	94,4	5,6	0,67	66,20	31,90
5,05	220	99	93,8	6,2	0,79	43,60	20,75
7,05	300	98,90	89,7	10,3	0,88	40,95	19,50



FIGURE 14



Sn/Pt croît,

soit de la rupture d'une liaison platine-phosphore.

Par ailleurs, on signalera que le rapport b/n croît avec le rapport Sn/Pt ce qui renforce l'hypothèse d'une modification stérique et électronique du complexe par le sel d'étain en excès.

De la même manière, et comme nous l'indiquent les excès énantiomériques mesurés, le transfert de chiralité est affecté par une concentration croissante en $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Cette baisse d'activité optique peut être la conséquence du déplacement d'un atome de phosphore chélatant par la coordination d'un anion trichlorostannyle supplémentaire.

Une réaction analogue ⁽⁷¹⁾ a été décrite pour des complexes à base de platine du type $\text{Pt}(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{Cl}_2$ qui, en présence d'un excès de chlorure stanneux, subissent un réarrangement intermoléculaire avec une double migration de la phosphine et de l'anion trichlorostannyle pour donner deux espèces platinées, dont la nature n'est pas encore clairement définie, comportant l'une, deux phosphines et l'autre, le motif "Pt-SnCl₃", exempt de phosphine.

II.8 - Catalyse dans les conditions optimales

Compte-tenu de ces différentes études, nous avons réalisé un test d'hydroformylation asymétrique du styrène catalysé par $\text{Pt}(\text{ProNOP})\text{Cl}_2/\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans les conditions opératoires qui favorisent l'induction asymétrique, à savoir :

$P_{\text{H}_2} = 97,5 \text{ b}$; $P_{\text{CO}} = 65 \text{ b}$; Temp. = 50 °C ; ST/Sn/Pt = 95/1/1 avec une masse de catalyseur = 0,0505 g dans 10 cm³ de benzène.

Après 36 heures de réaction, l'analyse du catalysat a donné les résultats suivants :

TTG = 70 % ; Sald = 97,1 % ; b/n = 0,70 et l'excès énantiomérique mesuré s'élève à 48,10 %.

II.9 - Conclusion

La réaction d'hydroformylation asymétrique du styrène a été effectuée par l'entremise de complexes à base de platine modifiés par de nouveaux ligandes chiraux facilement accessibles, les aminophosphine-phosphinites mixtes.

Ceci a permis de mettre en exergue le rôle fondamental de la structure du ligande sur le transfert de chiralité.

L'étude de l'influence des paramètres réactionnels a montré, dans le cas où le ligande utilisé est la PronOP, leur importance sur l'induction asymétrique.

L'énantiosélectivité est alors favorisée par :

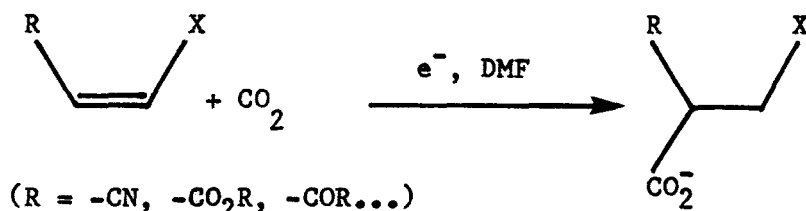
- une faible température de travail
- une pression totale en gaz de synthèse élevée
- un rapport molaire H_2/CO supérieur à 1
- des concentrations relatives en cocatalyseur ($SnCl_2, 2H_2O$) et en ligande bidentate voisines de la stoechiométrie par rapport au platine
- des temps de réaction courts ou des concentrations relatives en oléfine faibles par rapport au platine.

COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES COMPLEXES PtL_2Cl_2

EN MILIEUX C_6H_6/CH_3CN 60/40 ET C_6H_6/CP 60/40

I - INTRODUCTION

Principalement utilisée pour l'étude de la corrosion des métaux, pour la protection de certains matériaux ou à des fins analytiques, l'électrochimie a fait son entrée dans la chimie organique où certaines réactions ont recours à l'électron en tant qu'activant. C'est ainsi que bon nombre d'oléfines actives peuvent être carboxylées dans des conditions très douces : (72)



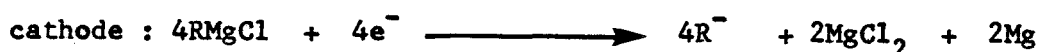
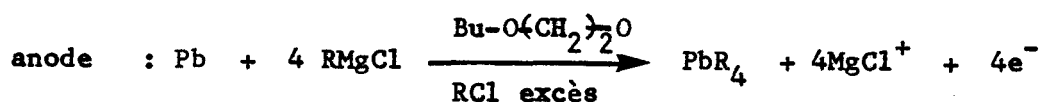
D'autre part, l'électrochimie organique est à la base de nombreux procédés industriels de synthèse, tels :

- la préparation de l'adiponitrile à partir de l'acrylonitrile :



Ce procédé de réduction de l'acrylonitrile en milieu aqueux, développé à l'origine par Monsanto⁽⁷³⁾ puis repris par Philips et BASF, permet de synthétiser le précurseur de l'hexaméthylènediamine, l'un des monomères du nylon-6,6.

- la préparation des dérivés alkylés du plomb : (74 a, b)



Le magnésium formé à la cathode en réagissant sur un excès de dérivé halogéné assure le recyclage de l'organomagnésien RMgCl ^(74 a). Les dérivés du plomb, en particulier $\text{Pb}(\text{Me})_4$ et $\text{Pb}(\text{Et})_4$, sont généralement utilisés en tant qu'anti-détonnants dans les essences.

- la préparation des dérivés fluorés ^(75 a, b) :

Ce sont principalement les synthèses des perfluoroalcanes et des fluorures d'acides perfluorocarboxyliques qui possèdent des propriétés particulières (grande inertie chimique et résistance mécanique élevée).

Dans le domaine de la chimie organométallique, l'électrochimie n'a longtemps été utilisée que dans le but de synthétiser des complexes ⁽⁷⁶⁾ ou d'étudier les transferts électroniques et la nature des espèces formées lors d'un processus électrochimique ⁽⁷⁷⁾.

Mais, il n'existe que peu d'applications de cette technique en catalyse homogène ⁽⁷⁹⁾.

Parmi les réactions catalysées en phase homogène par des complexes à base de métaux de transition générés par voie électrochimique, on peut citer :

- la cyclodimérisation du butadiène ^(79 a, b, c) pour former le vinyl-3 cyclohexène, précurseur du styrène
- la dimérisation des oléfines légères ^(80 a, b)
- la méthathèse des α - et β -oléfines ^(81 a, b, c, d)
- l'hydroformylation des oléfines ⁽⁸²⁾
- l'activation de CO_2 ^(83 a, b)

A notre connaissance, le couplage électrochimie/catalyse homogène n'a donné lieu à aucun développement industriel exceptés la récupération et le recyclage des catalyseurs ⁽⁸⁴⁾ et ceci, en dépit des nombreux avantages qui émanent de cette union et qui peuvent être résumés de la manière suivante ⁽⁷⁸⁾:

les études polarographiques et de voltampérométrie cyclique/linéaire couplées

à des coulométries à potentiel imposé permettent la parfaite connaissance ainsi que le contrôle du degré d'oxydation des complexes, ce qui est difficilement réalisable, voire impossible, avec des agents chimiques d'oxydation ou de réduction.

Elles permettent, par ailleurs, la synthèse d'espèces organométalliques qui, bien souvent, possèdent des propriétés particulières tant sur le plan de l'activité que sur celui des sélectivités qu'elles induisent.

La réduction par voie électrochimique, comparativement à son homologue chimique, aboutit à des solutions qui ne sont pas souillées par les produits d'oxydation de l'agent chimique et donc, rend la séparation et les analyses ultérieures du complexe électroréduit plus aisées.

Enfin, et comme il l'a été montré ⁽⁸⁴⁾, l'électrochimie peut être un bon moyen de récupérer, régénérer, recycler un catalyseur lors d'un processus industriel, évitant ainsi les laborieuses étapes de séparation (décantation, lavage...) dont la dépense énergétique est, dans bien des cas, très élevée.

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier la génération, par voie électrochimique, d'entités catalytiques à base de platine, actives en hydroformylation, dans deux milieux solvants différents : benzène/acétonitrile et benzène/carbonate de propylène.

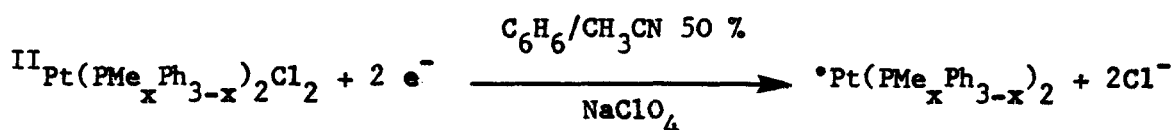
II - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'ELECTROCHIMIE DES COMPLEXES DU PLATINE

Il n'existe dans la littérature que peu de travaux relatifs à l'électrochimie des complexes du platine et ceci, malgré les informations précieuses qui peuvent en être retirées : structure électronique du métal central, mécanismes des réactions dans lesquelles ils sont impliqués en tant que catalyseurs...

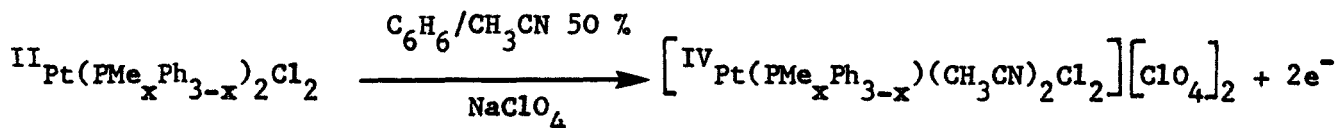
Initialement, Chatt et coll. (85) ont montré que $\text{Pt}(\text{P-nPr}_3)_2\text{Cl}_2$ était électroactif en milieu phénol/eau et que son oxydation était facilitée lorsqu'il possédait la configuration trans.

Mazzochin et coll. (86) ont exploré le comportement redox des complexes cis- et trans- $\text{Pt}(\text{PMe}_x\text{Ph}_{3-x})_2\text{Cl}_2$ ($x = 0,3$) et $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}_2$ par voltampérométrie cyclique et électrolyse à potentiel contrôlé.

Leurs travaux laissent apparaître que ces complexes à base de platine sont électroactifs en milieu $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ pour donner en réduction, un complexe non isolable :



et en oxydation, un complexe isolable :



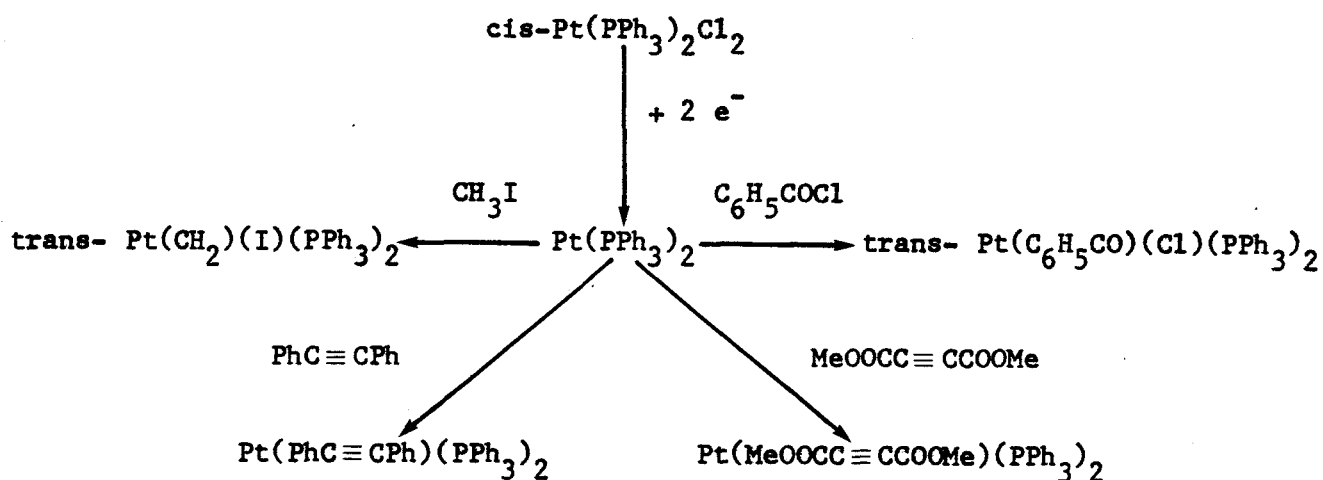
Ces travaux ont fait l'objet d'investigations complémentaires visant d'une part à préciser les phénomènes électrochimiques d'oxydation et de réduction des complexes PtL_2Cl_2 (87,88) et d'autre part, à clarifier les divergences de point de vue qui existent entre les différents auteurs (89,90).

Les études de voltampérométrie cyclique (88) des complexes cis- et trans- PtL_2Cl_2 montrent qu'ils ne sont ni réduits ni oxydés aux mêmes valeurs de potentiel et que les processus électrochimiques, irréversibles, sont contrôlés par la diffusion des espèces.

Par ailleurs, au cours du temps, il se produit une isomérisation cis/trans qui est catalysée par un excès de ligande L libéré par la décomposition du complexe platiné électroréduit.

Cette isomérisation, étudiée antérieurement par spectroscopie IR ⁽⁹¹⁾ et RMN ¹H ⁽⁹²⁾, a été suivie par voltampérométrie cyclique en additionnant une quantité catalytique de PPh₃ à des solutions de cis- et trans-Pt(PPh₃)₂Cl₂ dans des mélanges C₆H₆/CH₃CN de composition variable ⁽⁸⁸⁾, ce qui permit de prouver la formation d'une espèce intermédiaire ionique, [PtL₃Cl] Cl.

Récemment, Davies et coll. ⁽⁹³⁾ ont montré que l'électrolyse à potentiel imposé de cis-Pt(PPh₃)₂Cl₂ génèrait un complexe bicoordiné du platine zéro, très réactif : Pt(PPh₃)₂ susceptible de donner des réactions d'insertion ou d'addition oxydante selon :



III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La manipulation des complexes à base de platine ainsi que la mise en oeuvre des tests catalytiques se déroulent selon le protocole précédemment décrit.

III.1 - Les solvants

Utilisés lors des études de voltampérométrie cyclique et lors des réductions à potentiel cathodique imposé, ils sont purifiés selon les méthodes décrites dans la littérature ⁽⁹⁴⁾.

III.2 - Les sels de fond

Ils sont recristallisés dans l'éthanol anhydre puis séchés sous vide poussé pendant plusieurs semaines avant utilisation.

III.3 - Appareillage

Les études de voltampérométrie cyclique ainsi que les réductions des complexes PtL_2Cl_2 sont effectuées dans une cellule en verre, non compartimentée, munie d'une double enveloppe.

III.3.a - Voltampérométrie cyclique

L'appareillage utilisé se compose :

- d'un potentiostat Tacussel PRT 100-IX muni d'un tiroir générateur de signaux triangulaires
- d'une table traçante SEFRAM TGM-101 où sont relevés les voltampérogrammes
- d'un millivoltmètre Tacussel Aries 20 000 qui affiche le potentiel fixé entre l'électrode de référence et la cathode.

III.3.b - Réduction à potentiel cathodique imposé

Les réductions s'effectuent à l'aide :

- d'un potentiostat Tacussel PRT 100-IX qui permet de fixer le potentiel de la cathode par rapport à l'électrode de référence par l'intermédiaire d'un potentiomètre hélicoïdal.
- d'un coulomètre électronique Tacussel IG6-N qui intègre la quantité d'électricité qui traverse le circuit
- d'un enregistreur Tacussel TILOG 101 qui visualise l'intensité en fonction du temps
- d'un millivoltmètre Tacussel Aries 20 000.

III.4 - Les électrodes

III.4.a - L'électrode de référence

Elle est de type $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$, le fil d'argent plongeant dans une solution de chlorure de tétrabutylammonium (TBACl).

Le mélange de solvants utilisé pour la préparation de l'électrode est identique en composition à celui utilisé pour les études électrochimiques.

III.4.b - L'électrode de travail

En voltampérométrie cyclique, c'est un fil de platine, en réduction à potentiel cathodique imposé, une grille cylindrique de platine (panier), de dimensions :

- hauteur : 25 mm
- diamètre : 20 mm

III.4.c - L'électrode auxiliaire

En voltampérométrie cyclique, c'est le panier de platine qui joue ce rôle alors qu'en réduction à potentiel cathodique imposé, elle est constituée d'un métal de très haute pureté (Sn, Fe, Cu, ...).

IV - VOLTAMPEROMETRIES CYCLIQUES DES COMPLEXES

Les essais de voltampérométrie cyclique ont été exécutés, à température ambiante, dans une cellule en verre non compartimentée.

Le montage électrique utilisé est de type "classique" à trois électrodes :

- travail : fil de platine
- auxiliaire : panier de platine
- référence : $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{NBu}_4\text{Cl}$ 0,05 M

IV.1 - Pt(ProNOP)Cl₂ en milieu benzène/acétonitrile 60/40

L'acétonitrile, de constante diélectrique moyenne ($\epsilon_r = 37$), possède un domaine d'électroactivité intéressant pour l'étude des complexes organo-métalliques, limité par les réactions d'oxydation et de réduction du sel de fond.

Dans notre cas, nous avons testé le perchlorate de tétrabutylammonium (TBAClO₄) ainsi que l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAPF₆), dont les réactions de décharge aux électrodes sont :

- en oxydation :

ClO₄⁻ donne le radical ClO₄[•] + e⁻ à un potentiel E_v + 2,6 V/électrode calomel saturé (ECS)

PF₆⁻ est détruit pour libérer des fluorures, vers +3,5 V/ECS

- en réduction :

⁺NBu₄ libère l'amine NBu₃ et un mélange (alcane + alcène) vers -2,7 V/ECS.

Nous avons retenu, pour la suite de notre travail, TBAPF₆ qui possède un domaine d'électroactivité plus large.

De l'analyse du voltampérogramme de Pt(ProNOP)Cl₂ (page 78 courbe 1), enregistré sous atmosphère d'azote, il ressort que le complexe platiné est réductible, en milieu benzène/CH₃CN 60/40, à un potentiel de pic E_p^C égal à -1,80 V par rapport à Ag/AgCl/Cl⁻ et oxydable à un potentiel E_p^a égal à +0,80 V/Ag/AgCl/Cl⁻.

IV.1.a - Type de système

L'écart ΔE_p entre les potentiels de pic E_p^a et E_p^C dépend de la vitesse de balayage v et, est supérieur à la valeur $\frac{0,06}{n}$ exprimée en volts, ce qui caractérise un système lent.

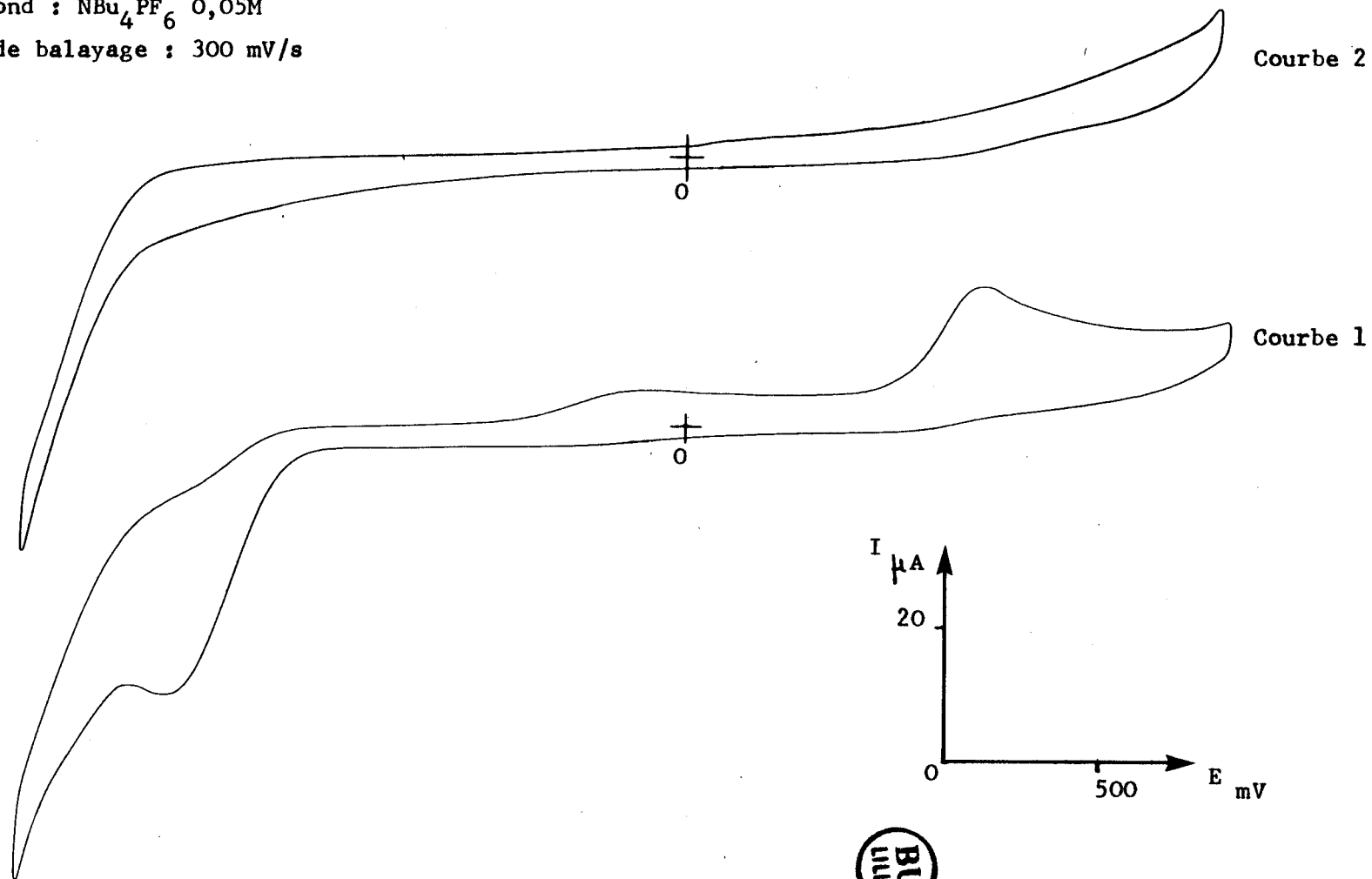
VOLTAMPEROMETRIES CYCLIQUES DE Pt(PrONOP)Cl₂ EN MILIEU C₆H₆/CH₃CN 60/40

Courbe 1 : avant réduction à potentiel cathodique imposé

Courbe 2 : après passage d'une quantité d'électricité telle que le rapport molaire Sn/Pt = 1

Sel de fond : NBu₄PF₆ 0,05M

Vitesse de balayage : 300 mV/s



IV.1.b - Réversibilité

Dépendants de la vitesse de balayage v , les potentiels de pic cathodiques et anodiques peuvent se mettre sous la forme :

$$(1) E_p = K \pm \frac{0,06}{\alpha \cdot n} \log v^{\frac{1}{2}} \quad (+ \text{ en oxydation, } - \text{ en réduction})$$

D'autre part, et d'après l'équation (1), l'écart ΔE_p peut se mettre sous la forme :

$$(2) \Delta E_p = E_p^a - E_p^c = \frac{0,12}{\alpha \cdot n} \log v^{\frac{1}{2}}$$

Les équations (1) et (2) sont caractéristiques d'un système non réversible.

$-E_p^c = f(\log v^{\frac{1}{2}})$ et $\Delta E_p = f(\log v^{\frac{1}{2}})$ sont présentés en page 80 (figures 16 et 17).

IV.1.c - Contrôle du processus

Dans le cas d'un processus électrochimique contrôlé par la diffusion des espèces, le courant de pic i_p est donné par l'équation de Sevcik-Randles :

$$i_p = k \cdot A \cdot v^{\frac{1}{2}} \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot n^{3/2} \cdot C$$

Une étude (non représentée) montre que le courant de pic i_p^c varie linéairement en fonction de $v^{\frac{1}{2}}$ exprimée en V^2/s^2 et de la concentration C exprimée en mmoles/l.

Le processus électrochimique est donc, dans le domaine des vitesses (0 à 400 mV/s) et des concentrations (0 à 15 mmoles/l) étudiées, contrôlé par la diffusion.

L'analyse du voltampérogramme (page 78 , courbe 2) de la solution électro-réduite obtenue par coulométrie, de $Pt(\text{ProNOP})Cl_2$, à potentiel cathodique

Figure 16 : $E_p^a - E_p^c = f(\log v^{\frac{1}{2}})$

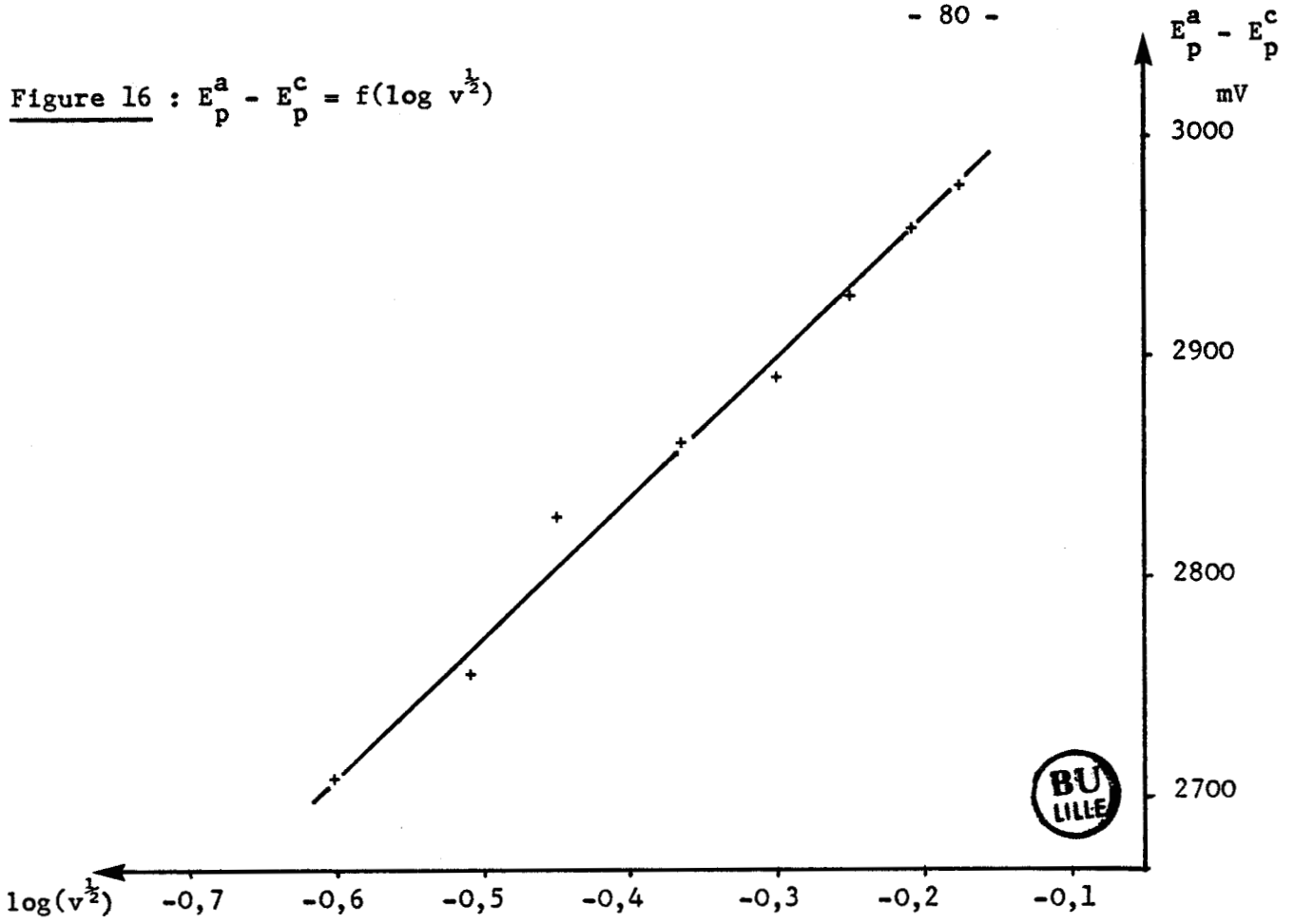
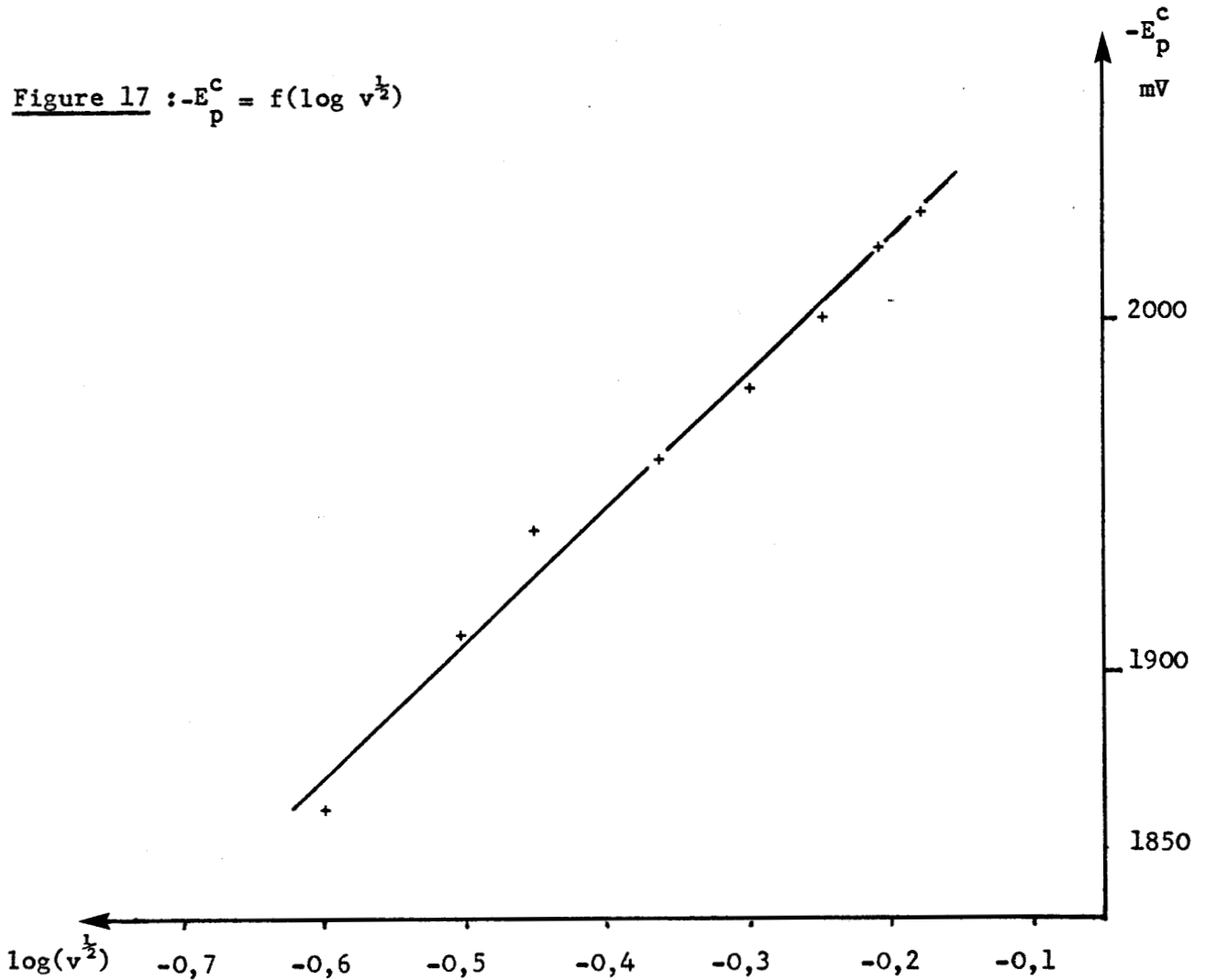


Figure 17 : $-E_p^c = f(\log v^{\frac{1}{2}})$



imposé (-1900 mV) en présence d'une anode en étain et conduite dans des conditions telles que le nombre d'électrons échangés soit égal à deux, montre que le processus électrochimique procède par l'échange de deux électrons, suivant :

- cathode :

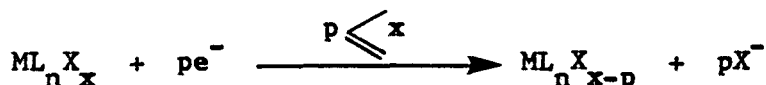


- anode :



Remarque

La quantité d'électricité Q exprimée en coulombs qui permet la réduction d'une masse m (g) de complexe de masse molaire M (g) et nécessitant l'échange de p électrons suivant :



est calculée d'après la relation :

$$Q = p \times \frac{m}{M} \times F$$

avec un Faraday F = 96500 C

Dans la gamme des vitesses de balayage étudiée, l'éventualité de l'existence d'une réaction chimique consécutive au transfert électronique et caractérisée par l'apparition, sur le tracé de voltampérométrie cyclique, d'une nouvelle vague, n'a pu être montrée.

Afin d'élucider ce problème, il serait intéressant d'employer à la place de la table traçante, un oscilloscope qui permettrait d'atteindre des vitesses de balayage élevées, sans en altérer le tracé.

Les voltampérogrammes tracés sous atmosphère de CO, CO/H₂, H₂ ne présentent pas de modification par rapport à celui enregistré sous N₂ ce qui montre

que la réduction des complexes PtL_2Cl_2 n'est pas modifiée par H_2 , CO , CO/H_2 , par formation d'autres espèces (hydrures, complexes carbonylés).

IV.2 - Pt(DIOP)Cl₂ dans C₆H₆/CP

Une volatilité limitée, une toxicité inexistante, une constante diélectrique relativement élevée ($\epsilon_r = 65$) et un domaine d'électroactivité très large ⁽⁹⁵⁾, font du carbonate de propylène un solvant organique de choix pour l'étude électrochimique des complexes organométalliques.

Le domaine d'électroactivité ainsi que la nature des espèces issues de la décomposition du CP dépendent de la teneur initiale en eau.

La limite supérieure du domaine est fixée par l'oxydation de l'anion de l'électrolyte support, la présence d'eau n'ayant pas d'influence sur la limitation anodique.

La limite inférieure du domaine est fixée par la réduction du CP qui se comporte de la manière suivante :

- en milieu anhydre ou faiblement hydraté ($< 5 \cdot 10^{-3}$ M H_2O) ^(96,97)

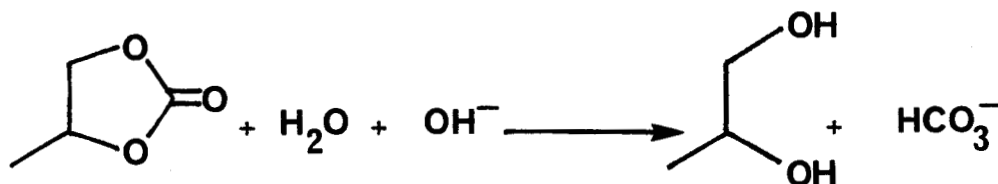


- en milieu "hydraté" ($> 10^{-2}$ M H_2O) ⁽⁹⁷⁾

La réduction provoque un dégagement gazeux



l'anion hydroxyde attaque le CP pour donner :



Le voltampérogramme de $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$ (page 84 , courbe 3), en solution dans $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CP}$ 60/40 et enregistré à température ambiante sous atmosphère d'azote, est de même type que celui tracé avec $\text{Pt}(\text{PronOP})\text{Cl}_2$ dans $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_3\text{CN}$.

Le complexe platiné en question est réductible à un potentiel de $-1,6$ V par rapport à l'électrode de référence ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{NBu}_4\text{Cl}$ $0,05\text{M}$ dans $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CP}$ 60/40) et oxydable à un potentiel de $+1,4$ V par rapport à cette même électrode de référence (sel de fond : NBu_4PF_6 $0,05$ M).

$\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$ dans $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CP}$ est, de la même manière que $\text{Pt}(\text{PronOP})\text{Cl}_2$ dans $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_3\text{CN}$, un système lent, non réversible, contrôlé par la diffusion des espèces.

V - ELECTROREDUCTIONS ET CATALYSES

V.1 - $\text{Pt}(\text{PronOP})\text{Cl}_2$ dans $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_3\text{CN}$

V.1.a - Electroréductions

Elles ont été effectuées dans une cellule en verre non compartimentée, à température ambiante, sous azote et sans adjonction de sel de fond, le complexe platiné étant en solution dans 10 cm^3 d'un mélange $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ 60/40.

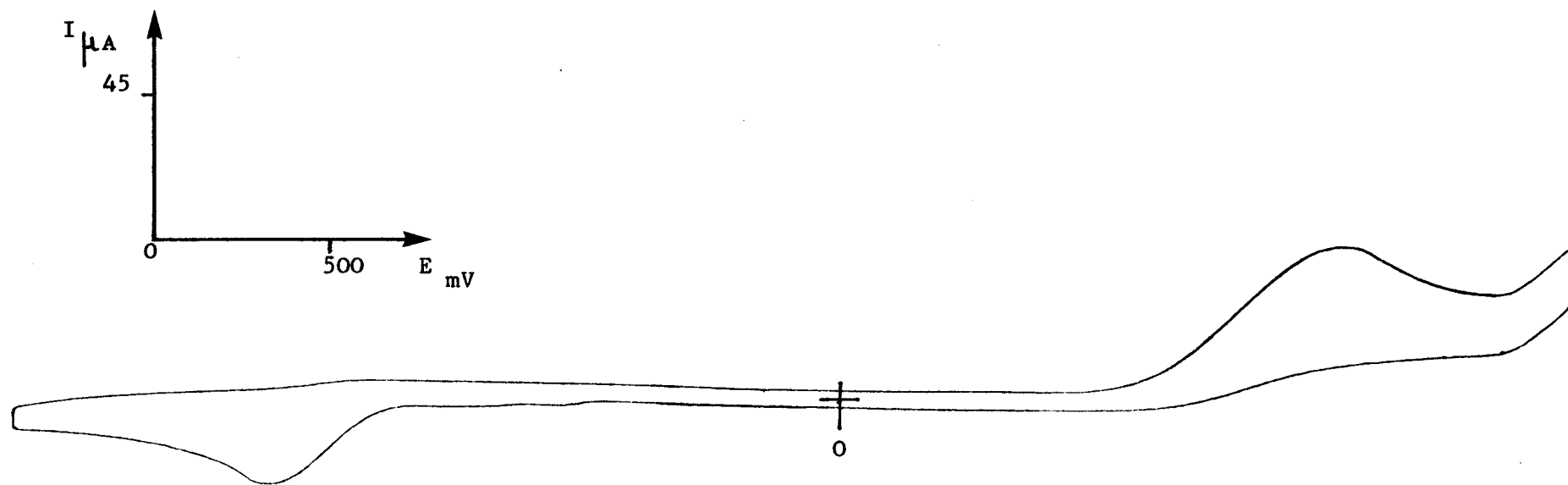
V.1.a.1 - Les anodes

Différents métaux jouant le rôle d'anode soluble ont été testés : Cu, Fe, Zn, Al, Ti et Sn, partenaire privilégié du platine dans la réaction d'hydroformylation.

L'électroréduction à potentiel cathodique imposé de $\text{Pt}(\text{PronOP})\text{Cl}_2$ en présence de ces différentes anodes et conduite de manière telle que le rapport molaire M/Pt soit égal à 1, s'accompagne d'un changement de coloration de la solution qui, initialement incolore, vire au rose orangé avec Zn, rose avec Al (dégagement gazeux au niveau de la cathode), marron avec précipitation avec Fe, noire avec Cu et rouge avec Sn.

Sel de fond : NBu₄PF₆ 0,05 M

Vitesse de balayage : 300 mV/s



Courbe 3



Signalons que dans ce dernier cas, une électroréduction telle que le rapport molaire Sn/Pt soit égal à deux conduit à une solution noire.

V.1.a.2 - Conditions expérimentales

Les conditions des électroréductions sont les suivantes :

- masse de complexe : 0,0505 g $\sim 6.9.10^{-5}$ mole dans un mélange benzène/ acétonitrile 60/40
- potentiel imposé : -1,9 V par rapport à Ag/AgCl/NBu₄Cl 0,05 M
- temps de réduction : quelques minutes
- quantité d'électricité Q : calculée suivant l'équation donnée en IV.1.c et telle que $M/Pt = 1$

Comme l'étude de voltampérométrie cyclique le prévoyait, une réduction à potentiel cathodique imposé de Pt(ProNOP)Cl₂ sous atmosphère de gaz de synthèse conduit au même produit (spectres IR et RMN ³¹P identiques).

V.1.b - Tests catalytiques

V.1.b.1 - Sans séparation du catalyseur

Après transfert de la solution électroréduite dans le réacteur, on introduit une quantité de styrène telle que le rapport [ol] / [Pt] soit voisin de 100. Puis le réacteur est fermé, pressurisé avec le mélange CO/H₂ de composition molaire 1/1 et enfin chauffé, à la température désirée.

Schwager et coll. (23) ont montré que la réactivité des systèmes platinés en hydroformylation était conditionnée par la nature du cocatalyseur et que, mis à part l'étain, les métaux tels ceux utilisés dans cette étude, n'activaient que faiblement la réaction.

Nous avons donc adopté, dans le cas d'une anode en étain, une température de travail de 50 °C et avec les autres métaux, une température de 80 °C.

Malheureusement, parmi les différentes anodes testées (Fe, Cu, Al, Zn, Sn), Seule celle en étain a permis d'obtenir une conversion du styrène intéressante, les autres n'activant pas la réaction.

Dans le tableau XVIII, page 87, ont été regroupés les résultats des tests suivants pour lesquels le rapport molaire Sn/Pt = 1 :

- le système électrochimique Pt/Sn, e⁻ en milieu C₆H₆/CH₃CN 60/40 (essai 1)
- ses homologues chimiques, cocatalysés par SnCl₂.2H₂O en milieu C₆H₆ et C₆H₆/CH₃CN 60/40 (essais 2 et 3).

D'autre part, ont été mentionnés les tests catalytiques, cocatalysés par SnCl₂.2H₂O, en milieu C₆H₆ et C₆H₆/CH₃CN 60/40 pour lesquels le rapport molaire Sn/Pt = 3 (essais 4 et 5).

De ces résultats, il ressort que l'activité des systèmes catalytiques platine/étain est fortement affectée en milieu C₆H₆/CH₃CN, ce ralentissement de la réaction étant dû à l'acétonitrile, réputé pour son pouvoir coordonnant élevé.

Par ailleurs, on remarquera que le complexe généré par voie électrochimique se comporte différemment de ses homologues chimiques en induisant une baisse de la sélectivité en aldéhyde branché (essai 1 : b/n = 0,41 ; essai 3 : b/n = 0,88) et en activant l'hydrogénation des aldéhydes en leurs alcools correspondants, les phényl-2 et -3propanols.

Cette constatation nous incite à penser que le complexe électroréduit ne conduit pas, dans les conditions de la réaction, aux mêmes espèces catalytiques que la combinaison Pt(ProNOP)Cl₂/SnCl₂.2H₂O.

Sur le plan de l'induction asymétrique, force est de constater l'effet négatif de l'acétonitrile (essais 1 et 3 par rapport à l'essai 2) qui, combiné à une concentration élevée en étain, annihile le transfert de chiralité (essai 4, ee < 1 %).

Par contre, il est intéressant de noter que, dans les mêmes conditions ex-

TABLEAU XVIII

INFLUENCE DU SYSTEME CATALYTIQUE ET DE LA NATURE DU SOLVANT

SUR L'INDUCTION ASYMETRIQUE

Essai	Solvant	Système	ST/Pt	t _h	TTC %	Sald %	Sethbz %	Salcool %	b/n	ee %
1	C ₆ H ₆ /CH ₃ CN	e ⁻ chim.	101	24	38,20	93,30	2,20	4,50	0,41	16,00
2	C ₆ H ₆	chimique	128	24	47,80	95,90	4,10	-	0,50	43,25
3*	C ₆ H ₆ /CH ₃ CN	chimique	123	36	42,20	98,30	1,70	-	0,88	5,45
4	C ₆ H ₆ /CH ₃ CN	chimique	95	15	88,90	92,10	7,90	-	1,68	1
5	C ₆ H ₆	chimique	150	16	83	96,70	3,30	-	0,63	37,30

Conditions opératoires :

P_T = 130 b mesurée à Temp. ambiante ; H₂/CO = 1 ; Temp. = 50 °C ;
 masse catalyseur m = 0,0505 g ~ 6,87.10⁻⁵ mole

* TTC = 35,3 % après 24 heures



périmentales (paramètres naturels et milieu solvant), l'induction asymétrique provoquée par le complexe électroréduit (essai 1), bien que très inférieure à celle obtenue en milieu benzénique (essai 2), est bien plus élevée que celle rencontrée avec son homologue chimique (essai 3).

La baisse de l'activité optique en milieu C_6H_6/CH_3CN peut être due à la coordination d'une ou de plusieurs molécules d'acétonitrile sur le complexe platiné qui, en modifiant certainement l'encombrement stérique, induit des effets électroniques qui perturbent les vitesses relatives de formation des complexes diastéréoisomères responsables de l'induction asymétrique et, par la même occasion, modifie $\Delta(\Delta G^\ddagger)$ (essais 2/3 et 4/5).

Un autre exemple en appui de cette hypothèse concerne l'activation de la réaction d'hydroformylation par $Pt [(-)DIOP]Cl_2$ en milieu C_6H_6 et C_6H_6/CH_3CN et qui montre, dans le cas d'une catalyse en solvant mixte, une inversion de configuration de l'aldéhyde branché :

- en milieu C_6H_6

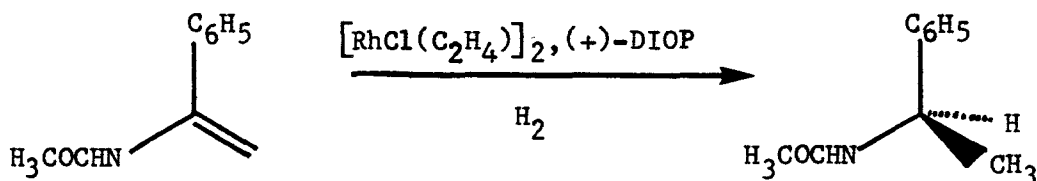
$P = 130 \text{ b}$; $Temp. = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; $H_2/CO = 1$; $[\alpha]_D^{25} = 56,32^\circ$; $ee = 17,85 \%$

- en milieu C_6H_6/CH_3CN

$P = 100 \text{ b}$; $Temp. = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; $H_2/CO = 1$; $[\alpha]_D^{25} = -7,55^\circ$; $ee = 2,45 \%$

Dans ce cas, l'accès aux deux énantiomères est alors possible avec le même inducteur asymétrique.

Ce même phénomène a déjà été mentionné lors de l'hydrogénation d'acides α -acétamido-acryliques (98), selon :



et qui permet la synthèse des dérivés d'acides correspondants. En milieu polaire (EtOH), le produit de la réaction possède la configuration (R), alors qu'en milieu apolaire (C_6H_6), celle-ci est inversée.

Une réduction à potentiel cathodique imposé de $Pt(PrONOP)Cl_2$ en milieu C_6H_6/CH_3CN 60/40 et conduite de manière telle que le rapport molaire Sn/Pt soit égal à 2, conduit à une solution noire, exempte de platine métallique en suspension, totalement inactive en catalyse d'hydroformylation.

Ceci laisse sous-entendre soit un déplacement du ligande par l'étain généré à l'anode soit la formation in situ d'une entité polymétallique platine/étain stable et réfractaire à l'action du gaz de synthèse dans les conditions de la réaction.

Ce dernier point, à savoir la formation de clusters par voie électrochimique a été mis en évidence dans notre laboratoire avec d'autres couples métalliques ⁽⁹⁹⁾.

V.l.b.2 Avec séparation du précurseur catalytique

Afin d'améliorer les activités chimiques et chirotopes du système catalytique platine/étain généré par voie électrochimique, l'acétonitrile a été éliminé par addition massive de n-pentane.

Le complexe ainsi précipité s'avère être peu soluble dans le benzène, l'acétonitrile et l'acétone, mais très soluble dans les dérivés chlorés tels CH_2Cl_2 avec lesquels il donne des solutions rouge foncé.

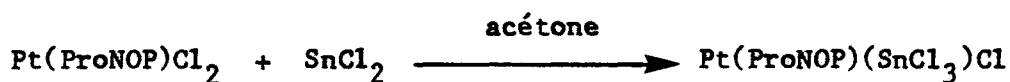
Une série de tests catalysés par ce précurseur en solution benzénique a alors été entreprise. Le tableau XIX rassemble les résultats obtenus lors de catalyses activées par :

- des complexes générés par voie électrochimique et extraits au n-pentane :
essai 6 : Sn/Pt = 1 ; essais 7,10,12 : Sn/Pt = 3 rapport obtenu en additionnant juste avant la catalyse deux équivalents de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ au complexe électroréduit de rapport molaire Sn/Pt = 1.

- les combinaisons "chimiques" : $\text{Pt}(\text{ProNOP})\text{Cl}_2/\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ avec un rapport molaire $\text{Sn}/\text{Pt} = 3$ (essais 9, 11).
- le complexe $\text{Pt}(\text{ProNOP})(\text{SnCl}_3)\text{Cl}$ (essai 8).

Remarque

Le complexe $\text{Pt}(\text{ProNOP})(\text{SnCl}_3)\text{Cl}$ est synthétisé selon la méthode décrite par Pregosin et coll. (101), à savoir :



Des résultats rapportés dans le tableau XIX, il ressort que :

- a) La précipitation du complexe platiné issu de l'électroréduction par addition de n-pentane, a amélioré sensiblement les performances du système catalytique tant sur le plan de l'activité chimique où la réactivité est double de celle enregistrée en "test chimique" (essais 6 et 9), que sur celui de l'induction asymétrique où un excès énantiomérique record de 53,40 % (essai 6) a été atteint.

On notera par ailleurs les points suivants :

- Le complexe généré par voie électrochimique conserve son caractère hydrogénéant vis-à-vis des aldéhydes (essais 6, 7).
 - Compte-tenu des résultats des essais 6 et 8, on peut avancer que la structure du complexe platine-étain généré par voie électrochimique n'est pas du type $\text{PtL}_2\text{X}_1\text{X}_2$.
- b) De la même manière, à 110 b/80 °C, on constate une amélioration de l'activité chimique du catalyseur et du transfert de chiralité qui se traduit par une augmentation de l'excès énantiomérique mesuré de 30,05 % dans le cas d'un test dit "chimique", à 39,20 % dans le cas d'un test électrochimique (essais 10 et 11).

TABEAU XIX

INFLUENCE DE LA NATURE DU PRECURSEUR CATALYTIQUE SUR L'INDUCTION ASYMETRIQUE

Essai	Système	ST/Sn/Pt	TTG %	Sald %	Sethbz%	Salc. %	b/n	ee %
6	e ⁻ chim.	95/1/1	98	93,60	3,80	2,60	0,50	53,40
7	e ⁻ chim.	92/3/1	98	94,60	2,40	3,00	0,51	50,95
8	chimique	92/1/1	66	96,80	3,2	-	0,59	41,65
9	chimique	128/1/1	47,8	95,90	4,10	-	0,50	43,25
*10	e ⁻ chim.	148/3/1	100	93,60	5,2	1,2	0,55	39,20
*11	chimique	150/3/1	98,9	94,10	5,9	-	0,67	30,05
12	e ⁻ chim.	128/3/1	87	97,25	2,75	-	0,55	61,70



Conditions opératoires : P_T = 130 b ; H₂/CO = 1 ; Temp. = 50 °C ; t = 24 h ; masse cata. = 0,0505 g dans 10 cm³ de C₆H₆

*P_T = 110 b ; Temp. = 80 °C ; t = 3 h (essai 10) et t = 3 h 30 (essai 11)

- c) Une augmentation de la concentration relative en cocatalyseur d'un facteur 3 se traduit, comme dans les études précédentes, par une baisse de l'induction asymétrique qui semble être moins significative que celle observée lors des tests dits "chimiques" (II-6), avec une baisse relative de l'excès énantiomérique de l'ordre de 4,5 % contre 8,4 % (essais 6 et 7).

Ceci laisse sous-entendre une meilleure "stabilité" du complexe généré par voie électrochimique vis-à-vis de l'acide de Lewis.

- d) Dans le cas de l'essai 12, $\text{Pt}(\text{ProNOP})\text{Cl}_2$ a été synthétisé à partir de $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ et utilisé rapidement après électroréduction.

Curieusement, le complexe bimétallique ne se comporte pas de la même manière que lors des essais précédents, avec une amélioration de l'activité chimique du système catalytique et du transfert de chiralité puisqu'un excès énantiomérique élevé égal à 61,70 % a été mesuré.

On notera par ailleurs que le caractère hydrogénant du catalyseur a disparu.

Ceci nous incite à penser que le complexe bimétallique généré par voie électrochimique n'est pas stable et que, par conséquent, il subissait une dégradation au cours du temps.

V.1.c - Analyses du complexe électroréduit

Des analyses ont été réalisées sur le complexe $\text{Pt}(\text{ProNOP})\text{Cl}_2$ réduit par voie électrochimique dans les conditions suivantes :

- anode sacrificielle : étain
- potentiel cathodique imposé $E_c = -1,85 \text{ V/Ag/AgCl/NBu}_4\text{Cl } 0,05 \text{ M}$
- milieu : 10 cm^3 benzène/acétonitrile 60/40
- température : 20 °C
- quantité d'électricité Q calculée pour une quantité d'étain généré à l'anode sous forme Sn^{2+} telle que le rapport molaire $\text{Sn}^{2+}/\text{Pt} = 1$.

Le complexe électroréduit a été récupéré comme en V.l.b.2.

V.l.c.1 - Analyse élémentaire

Les pourcentages massiques des différents éléments constitutifs du complexe électroréduit sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Sont également mentionnés, les pourcentages des mêmes éléments calculés sur la base du complexe $\text{Pt}(\text{ProNOP})\text{Cl}_2/\text{lSn}^{2+}$ (% théoriques) de formule brute $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{P}_2\text{Cl}_2\text{NOPtSn}$.



Element	C	H	O	N	Cl	P	Pt	Sn
% théorique	40,78	3,42	1,87	1,64	8,30	7,25	22,84	13,89
% trouvé	40,38	3,81	3,72	1,59	8,22	6,88	21,67	13,73

La formule brute du complexe électroréduit peut alors être déterminée :

$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{P}_2\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{PtSn}$, ainsi que sa masse molaire $M = 887 \text{ g}$.

On remarquera que le rapport molaire Sn/Pt est effectivement égal à 1, prouvant ainsi les points suivants :

- les seuls processus électrochimiques rencontrés lors de l'électroréduction du complexe platiné sont :

. la réduction de $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{ProNOP})\text{Cl}_2$ en $\text{Pt}^{\text{0}}(\text{ProNOP})$

. l'oxydation de l'étain en Sn^{2+}

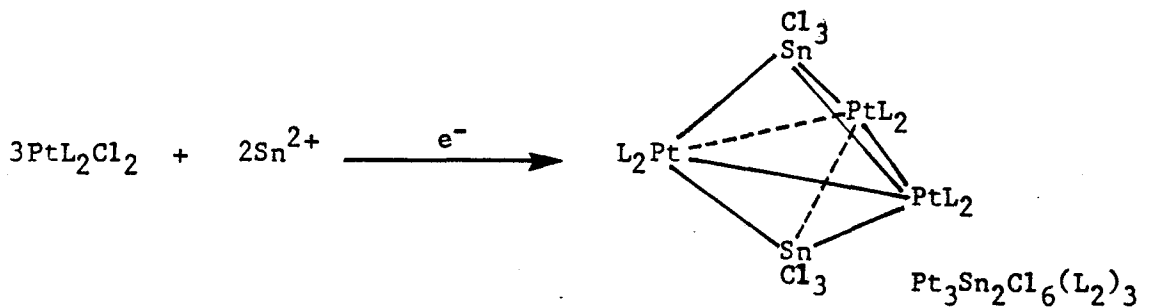
- le complexe électroréduit est stable et ne subit pas la dégradation suivante :



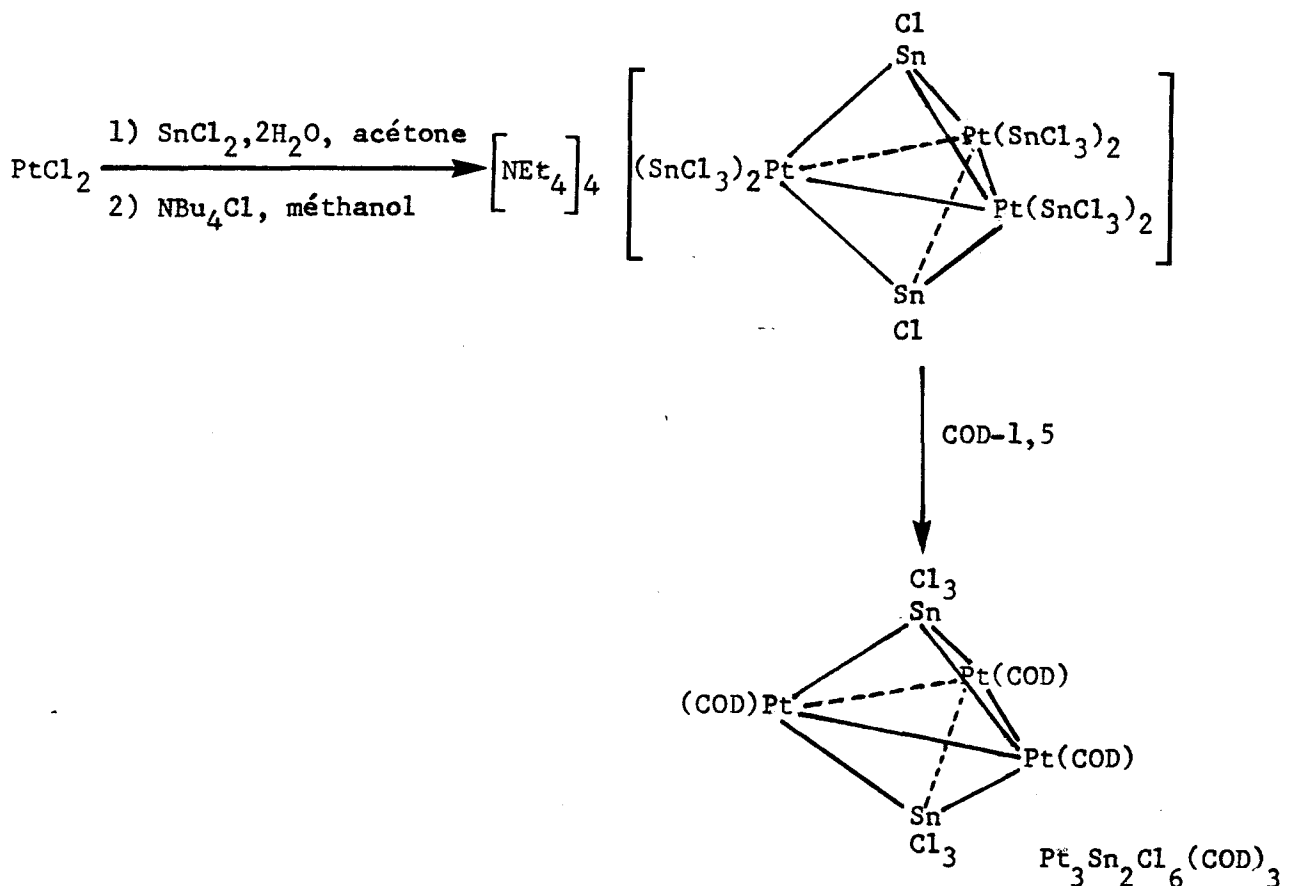
V.l.c.2 - Spectre de masse

Il confirme les résultats de l'analyse élémentaire puisque la détermination de la masse molaire a donné la valeur $M = 886 \text{ g}$, montrant ainsi que le complexe électroréduit n'est pas, contrairement à ce que nous pouvions supposer, un cluster.

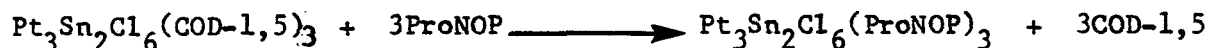
En effet, alors que nous ne possédions pas encore les résultats de l'analyse élémentaire et de la spectroscopie de masse, nous avons envisagé la possibilité de former, lors de l'électroréduction, un cluster du type :



sa synthèse fut alors entreprise sur les bases du travail de Lindsey et coll. (104), à savoir la préparation du cluster $\text{Pt}_3\text{Sn}_2\text{Cl}_6(\text{COD-1,5})_3$ selon :



Nous avons alors montré que le cyclooctadiène-1,5 pouvait, comme dans le cas des complexes à base de platine monométalliques de type $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$, être déplacé par un ligande bidentate comme la ProNOP :



Malheureusement, ce cluster platine/étain est totalement inactif en catalyse d'hydroformylation.

Bien que cette approche se soit soldée par un échec, nous ne sommes pas en mesure, dans l'état actuel de nos recherches, d'infirmier la synthèse d'un cluster platine/étain par voie électrochimique.

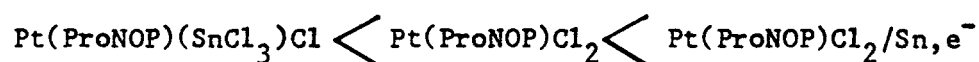
V.l.c.3 - Spectroscopie RMN ^{31}P

L'allure du spectre ^{31}P du complexe électroréduit est identique à celle présentée en page 34 pour $\text{Pt}(\text{ProNOP})\text{Cl}_2$, ce qui montre que le traitement électrochimique n'a pas occasionné la rupture de liaisons $\text{Pt-P}_{(\text{O})}$ ou $\text{Pt-P}_{(\text{N})}$.

Les caractéristiques de ce spectre ainsi que celles de $\text{Pt}(\text{ProNOP})\text{Cl}_2$ et $\text{Pt}(\text{ProNOP})(\text{SnCl}_3)\text{Cl}$ sont présentées en annexe 15.

Les déplacements chimiques des atomes de phosphore $\text{P}_{(\text{O})}$ et $\text{P}_{(\text{N})}$ du complexe électroréduit sont plus faibles que dans les deux autres cas.

Le blindage des atomes de phosphore croît dans l'ordre suivant :



Le complexe électroréduit étant le plus blindé, on peut penser que, dans ce cas, les atomes ou groupements exerçant un effet inductif attracteur, responsable du déblindage des atomes de phosphore, sont absents de la sphère de coordination du platine.

En outre, l'électroréduction de $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$ réalisée dans les mêmes conditions aboutit à un complexe dans lequel les deux atomes de phosphore restent chimiquement équivalents (annexe 15), ce qui renforce l'hypothèse du

départ, lors de la réduction à potentiel cathodique imposé, des deux anions Cl^- .

V.l.c.4 - Spectres I.R.

Ils confirment les précédents résultats, à savoir la rupture des liaisons platine-chlore.

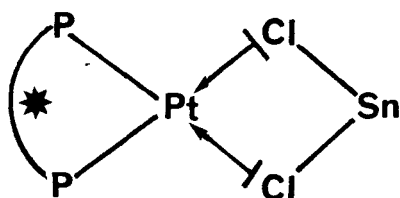
Le complexe $\text{Pt}(\text{ProNOP})\text{Cl}_2$ est en effet caractérisé par les bandes de vibration Pt-Cl à 295 cm^{-1} et 320 cm^{-1} qui ont pratiquement disparu du spectre de $\text{Pt}(\text{ProNOP})\text{Cl}_2/\text{Sn}, e^-$ (annexe 16).

V.l.c.5 - Formule du complexe électroréduit

Compte-tenu des informations qui ont pu être extraites des analyses précédentes, nous pouvons avancer une formule pour le complexe $\text{Pt}(\text{ProNOP})\text{Cl}_2$ réduit par voie électrochimique.

La réduction de ce complexe génère une espèce très électrophile, étant donné que la couche électronique externe du platine ne possède que 14 électrons.

On peut alors envisager, comme dans le cas des complexes bimétalliques pontés, une participation des doublets libres des atomes de chlore, pour donner :



Mais, une analyse d'un mono-cristal par rayons X serait nécessaire pour confirmer cette hypothèse.

V.l.d - Conclusion

La réduction à potentiel cathodique imposé de $\text{Pt}(\text{ProNOP})\text{Cl}_2$, en milieu $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ 60/40 et en utilisant une anode en étain, génère une espèce bi-

métallique platine/étain active en hydroformylation asymétrique du styrène.

L'induction asymétrique observée, bien que diminuée par la présence d'acéto-
nitrile, se révèle supérieure à celle mesurée lors de catalyses activées par
le couple $\text{Pt}(\text{ProNOP})\text{Cl}_2/\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ dans ce même milieu.

L'addition massive d'un hydrocarbure léger a rendu possible la séparation du
précurseur catalytique généré par voie électrochimique. Celui-ci répondant à
la formule $^{\circ}\text{Pt}(\text{ProNOP})/\text{SnCl}_2$, a permis, en rendant la réaction d'hydroformy-
lation plus active, d'atteindre des excès énantiomériques élevés ($ee = 61,70\%$).

V.2 - PtL₂Cl₂ dans C₆H₆/CP (100)

V.2.a - Electroréductions

De la même manière qu'en IV.1.a), les électroréductions ont été menées dans une cellule en verre non compartimentée et à température ambiante, le complexe platiné étant en solution dans 25 cm³ d'un mélange benzène/CP 60/40.

Nous avons étudié, plus particulièrement dans ce paragraphe, Pt(DIOP)Cl₂ qui, comme nous le verrons plus loin, s'est comporté d'une manière inattendue.

V.2.a.1 - Les anodes

Nous avons testé les anodes en Fe, Zn, Cu, Ti, Sn et parmi celles-ci, seuls le fer et l'étain ont permis la catalyse, mais nous ne traiterons, dans ce mémoire, que le cas de l'étain.

V.2.a.2 - Conditions expérimentales

Les électroréductions ont été effectuées dans les conditions suivantes :

- masse de Pt(DIOP)Cl₂ variable entre 23 et 60 mg
- potentiel imposé : -1,8 V par rapport à Ag/AgCl/NBu₄Cl
- temps de réduction : 30 mn
- quantité d'électricité Q : calculée selon IV.1.c) pour des rapports molaires Sn/Pt variables.

V.2.b - Tests catalytiques

Le protocole est identique à celui adopté en V.1.b) exception faite de la température et de la pression de travail qui sont respectivement de 80 °C et 50 b en CO/H₂ 1/1.

Si la réduction électrochimique est effectuée avec un électrolyte support, NBu_4PF_6 0,1 M, on constate un ralentissement considérable de la catalyse.

D'autre part, et contrairement à ce qui a été observé en milieu $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ (V.l.b), une électroréduction à potentiel cathodique imposé en milieu carbonate de propylène et conduite de manière telle que le rapport molaire Sn/Pt soit supérieur à 1 ne conduit pas à un système catalytique inactif.

Avant de commencer l'étude en question, nous avons examiné l'influence du carbonate de propylène sur le cours de la catalyse en système chimique. Les résultats obtenus lors de l'hydroformylation du styrène en milieu C_6H_6 et $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CP}$ 60/40 (essais 13 et 14) sont présentés dans le tableau XX ci-dessous :

TABLEAU XX

INFLUENCE DE LA NATURE DU MILIEU SOLVANT SUR LA CATALYSE



Essai	Solvant	TTG %	Sald %	Sethbz %	n/b
13	C_6H_6	96	85,5	14,5	1,67
14	$\text{C}_6\text{H}_6/\text{CP}$ 60/40	65	78	22	1,64

Conditions opératoires :

$P_T = 50 \text{ b}$; $\text{H}_2/\text{CO} = 1$; Temp. = $80 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 4 \text{ heures}$;

Solvant : 25 cm^3 ST/Sn/Pt = 1000/2,5/1

Catalyseur : $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$ $m = 23 \text{ mg}$ cocatalyseur : $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$

On remarque, dans le cas d'une catalyse en milieu solvant mixte, un ralentissement de la réaction causé par le carbonate de propylène, solvant polaire. La sélectivité en aldéhydes diminue au profit de l'hydrogénation du substrat mais la distribution des aldéhydes reste quasiment la même.

L'hydroformylation du styrène catalysée par le complexe issu de la réduction à potentiel cathodique imposé de $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$ en milieu $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CP } 60/40$ (25 cm^3) et par son homologue chimique en milieu benzénique donnent les résultats rapportés dans le tableau XXI.

TABLEAU XXI

INFLUENCE DU MODE DE GENERATION DU PRECURSEUR CATALYTIQUE
SUR LA REACTION D'HYDROFORMYLATION DU STYRENE



Essai	Cocata.	t _h	TTG %	Sald %	Sethbz %	n/b
15	SnCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$	2	100	84	16	1,49
16	Sn, e^-	24	46	96,5	3,5	6,25

Conditions opératoires :

$P_T = 50 \text{ b}$; $\text{H}_2/\text{CO} = 1$; Temp. = $80 \text{ }^\circ\text{C}$

$\text{ST}/\text{Sn}/\text{Pt} = 150/2,5/1$; masse cata. $m \sim 60 \text{ mg}$

L'activité chimique est fortement diminuée lorsque le catalyseur est généré par voie électrochimique mais l'hydrogénation du styrène en éthylbenzène est limitée.

La distribution des aldéhydes est bouleversée en faveur de l'aldéhyde linéaire, ce qui rend, malheureusement, la mesure du pouvoir rotatoire impossible.

Ce phénomène qui compromet notre étude sur l'asymétrie, n'en est pas moins intéressant puisqu'à l'heure actuelle, l'une des préoccupations majeures de l'industrie oxo est de favoriser la production des aldéhydes linéaires qui, comme il l'a été montré dans le chapitre I.2, sont à la base de nombreuses

molécules à applications variées.

Compte tenu par ailleurs des performances des différents procédés utilisés à ce jour en synthèse oxo (tableau II page 7), il nous a paru fort intéressant de poursuivre cette étude en considérant l'aspect régiosélectif de cette réaction.

Ainsi, l'hydroformylation de l'hexène-1 catalysée par le complexe bimétallique platine/étain généré par voie électrochimique conduit, de la même manière, à la formation préférentielle de l'aldéhyde linéaire (tableau XXII).

TABLEAU XXII

INFLUENCE DU MODE DE GENERATION DU PRECURSEUR CATALYTIQUE

SUR LA REACTION D'HYDROFORMYLATION DE L'HEXENE-1



Essai	Cocata.	Hex/Sn/Pt	t _h	TTG %	Sald %	S _{hexane}	S _{hexène-2}	n/b
17	SnCl ₂ , 2H ₂ O	160/5/1	2	100	84	16	-	2
18	Sn, e ⁻	122/3/1	6	100	84	10	6	43
19	Sn, e ⁻	541/3/1	24	83	88	7,2	4,8	56

Conditions opératoires :

P_T = 50 b ; H₂/CO = 1 ; Temp. = 80 °C

Solvant : 25 cm³ C₆H₆/CP 60/40 masse cata. m = 60 mg

De l'analyse des données expérimentales, il ressort que :

- l'activité du système catalytique est, comme dans le cas du styrène, fortement ralentie lorsque le précurseur catalytique est généré par voie

électrochimique.

- l'hexène-2 produit par isomérisation du substrat sur le catalyseur n'est pas, ou peu, hydroformylé comparativement au test chimique (essai 17). Ceci explique la sélectivité très élevée en aldéhyde linéaire qui est voisine de 98 % (essai 18), voire supérieure (essai 19).
- il est intéressant de constater qu'une augmentation du rapport hexène-1/Pt n'altère pas le caractère régiosélectif du catalyseur (essais 18 et 19).

Ce résultat surprenant, à savoir la régiosélectivité élevée de l'hydroformylation (quasi-totale dans le cas de l'hexène-1), peut être dû à l'un ou l'autre des effets suivants ou à leur combinaison :

- modification de la polarité de la liaison platine-hydrure consécutive à une perturbation électronique du métal survenue lors du traitement électrochimique.
- contraintes stériques importantes au niveau du centre métallique qui favorisent l'insertion de l'oléfine par son carbone terminal moins encombré.

V.2.b.1 - Electroréduction du solvant

Afin de savoir qui, du complexe bimétallique platine-étain ou d'une réaction parallèle due au solvant est à l'origine de ce phénomène inattendu, la réduction à potentiel cathodique imposé ($E = -1,8 \text{ V/Ag/AgCl/Cl}^-$) du solvant ($25 \text{ cm}^3 \text{ C}_6\text{H}_6/\text{CP } 60/40$) a été entreprise de manière à ce que la quantité d'étain passé en solution sous forme Sn^{2+} soit telle que le rapport molaire Sn/Pt soit voisin de 3.

Après transfert de cet électrolysat en autoclave, l'hydroformylation du styrène catalysée par $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$ a été mise en oeuvre et a donné les résultats rapportés dans le tableau XXIII.

TABLEAU XXIII

INFLUENCE DE L'ELECTROREDUCTION DU SOLVANT SUR LA CATALYSE

Essai	ST/Sn/Pt	TTG %	Sald %	Sethbz %	n/b
20	135/2,85/1	57,40	96,00	4,00	6,03



Conditions opératoires :

$P_T = 50$ b ; $H_2/CO = 1$; Temp. = 80 °C ; t = 24 h

masse cata. m = 60 mg

- l'électroréduction du solvant en présence d'une anode en étain donne, avec le complexe platiné, un système catalytique plus actif qui limite l'hydrogénation du substrat (essais 15 et 20).
- l'espèce responsable de la modification du rapport n/b provient de la réduction du solvant et plus particulièrement du carbonate de propylène (une réduction à potentiel cathodique imposé du benzène n'a pas été possible).
- de plus, pendant la réduction en cellule de verre, nous avons constaté la formation d'un précipité blanc qui, avec $Pt(DIOP)Cl_2$ forme une entité jaune soluble caractéristique des complexes platine/étain, un dégagement de propène et à un degré moindre, d'éthane et d'éthylène, ce qui rejoint les observations faites par différents auteurs ⁽⁹⁵⁾.

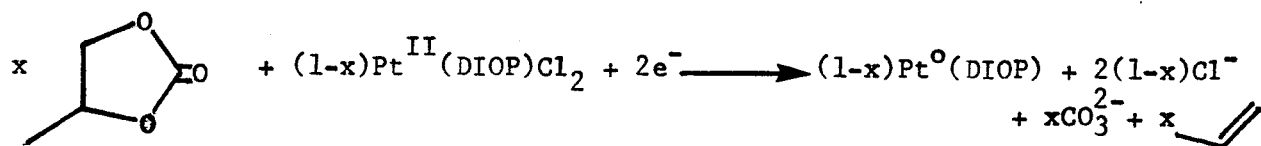
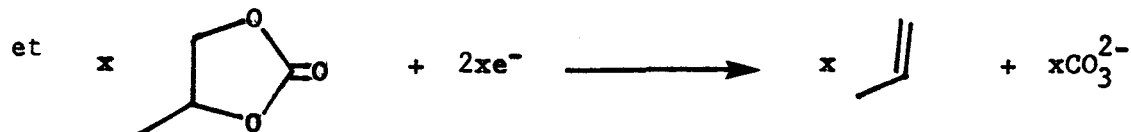
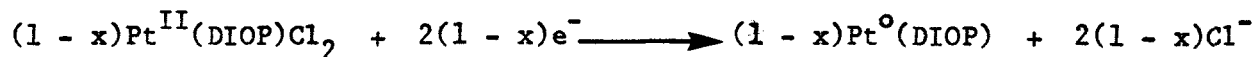
Ces constatations nous permettent de penser que la réduction de $Pt(DIOP)Cl_2$ en milieu Bz/CP 60/40 n'est pas le seul phénomène cathodique et qu'il existe une compétition entre la réduction du complexe platiné et celle du carbonate de propylène.

Les réactions aux électrodes pourraient s'écrire :

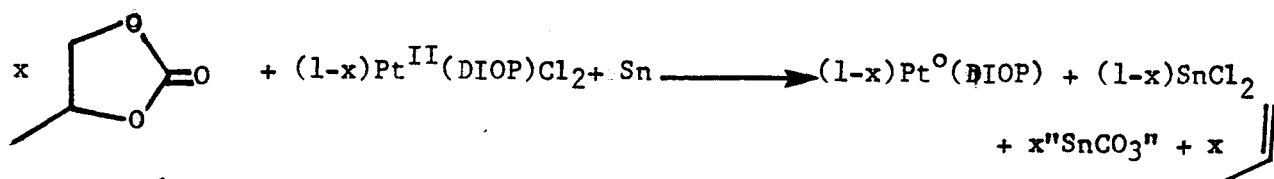
à l'anode :



à la cathode :



soit globalement :



avec $0 < x < 1$

Il est important de signaler que le carbonate d'étain qui, théoriquement et suivant l'équation ci-dessus, est formé lors de l'électroréduction n'a, selon la littérature, qu'une existence hypothétique et qu'il n'a été, jusqu'à présent, ni synthétisé ni isolé (102).

Afin d'apporter la confirmation de la présence du carbonate d'étain dans l'électrolysat, un excès de chlorure de calcium finement divisé et tel que $[\text{Ca}]/[\text{Pt}] = 5$ a été additionné au solvant avant électrolyse de telle sorte que l'anion carbonate soit déplacé du sel d'étain par les chlorures (tableau XXIV).

TABLEAU XXIV

INFLUENCE DE L'ADDITION DE CaCl₂

Essai	ST/Sn/Pt	TTG %	Sald %	Sethbz %	n/b
21	135/2,6/1	35	84,17	15,83	2,53



Conditions opératoires :

P = 50 b ; H₂/CO = 1 ; t = 24 h ; Temp. = 80 °C ; masse cata. ~ 0,060 g

En toute première analyse, il semblerait que la réaction escomptée ait bien eu lieu et que l'ajout de CaCl₂ ait modifié la nature du précurseur catalytique.

Ainsi, à partir de la génération, en présence de CaCl₂, d'une espèce à base d'étain responsable des phénomènes observés, les résultats de la catalyse, sur le plan des sélectivités et du rapport n/b, rejoignent ceux issus des tests catalysés par Pt(DIOP)Cl₂/SnCl₂,2H₂O.

D'autre part, nous avons tenté, à partir d'un test chimique (Pt(DIOP)Cl₂/SnCl₂,2H₂O en milieu benzénique), de reproduire les résultats obtenus par voie électrochimique (n/b voisin de 6) et ceci en additionnant un carbonate sous forme Ag₂CO₃ ou Na₂CO₃ de manière à former, in situ, ce que nous supposons être le carbonate d'étain selon l'équation :



Malheureusement, ces essais se sont révélés infructueux sur le plan des sélectivités et du rapport n/b puisque ces valeurs sont, comparativement au test chimique, demeurées inchangées.

Bien que l'essai 21 renforce l'hypothèse de la présence de carbonate d'étain,

il ne nous est pas possible de définir avec certitude la nature exacte du complexe d'étain formé.

V.2.b.2 - Génération de l'entité à base d'étain et analyse

La réduction préparative à potentiel cathodique imposé d'une quantité importante du mélange Bz/CP a permis de récupérer, après traitement de l'électrolysat (filtration, lavage, séchage poussé), une poudre très fine dont la teinte varie en fonction de la réduction (du jaune pâle au gris en passant par le blanc) et qui est insoluble dans les solvants organiques.

Pendant cette opération, l'analyse du gaz de la cellule montre la présence d'une quantité importante de propène et d'éthane, d'éthylène et de CO₂ en plus faible proportion.

L'analyse élémentaire de cette poudre a donné les pourcentages massiques suivants :

C : 14,06 % ; H : 1,82 % ; O : 20,65 % ; Sn : 63,47 %

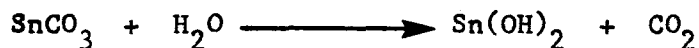
Cette formulation est incompatible avec celle du carbonate d'étain et il nous faut envisager la formation d'autres produits issus soit de l'attaque du CP, soit de la dégradation de molécules présentes dans le milieu :

- le dégagement de CO₂, mis en évidence par CPV, indique qu'une partie, ou la totalité, de SnCO₃ se décompose suivant :



- si le milieu n'est pas parfaitement anhydre, il peut se produire les réactions suivantes :

• hydrolyse de SnCO₃

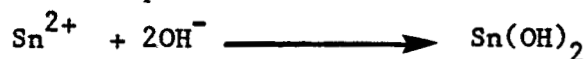


• électrolyse de l'eau

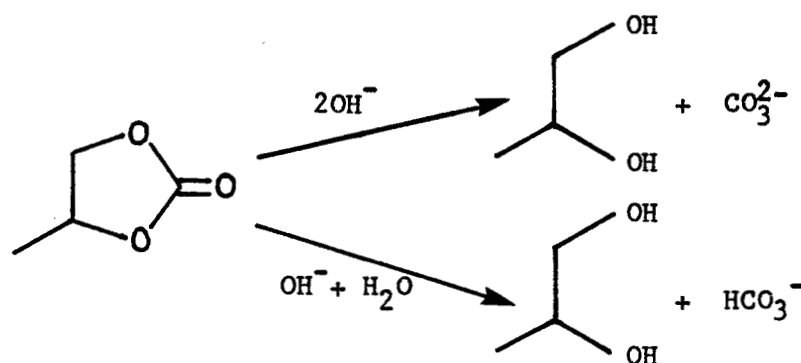


l'ion hydroxyle peut réagir suivant deux chemins :

soit complexer Sn^{2+} formé à l'anode

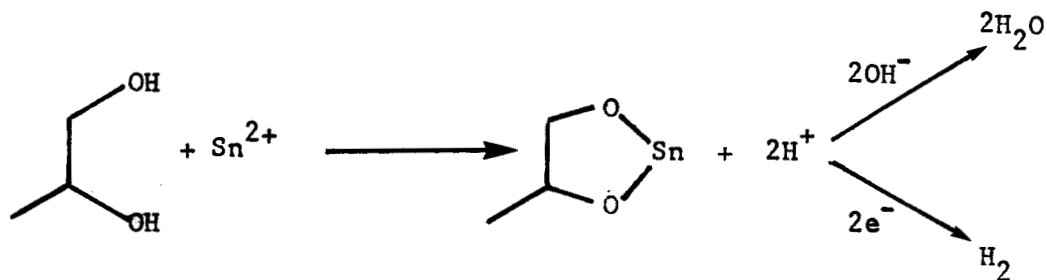


soit hydrolyser le carbonate de propylène

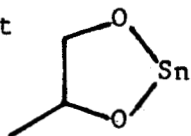


Les anions CO_3^{2-} et HCO_3^- ont la possibilité de réagir avec Sn^{2+} pour former SnCO_3 et $\text{Sn}(\text{HCO}_3)_2$ qui peuvent se dégrader et libérer CO_2 .

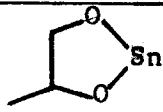
Le propanediol-1,2, dont nous n'avons pas décelé la présence en fin de réduction, pourrait faire l'objet d'une complexation par Sn^{2+} pour donner :



Les produits susceptibles de se former pendant l'électrolyse du CP sont donc : SnCO_3 , $\text{Sn}(\text{HCO}_3)_2$, SnO , $\text{Sn}(\text{OH})_2$ et



Le tableau suivant rassemble les pourcentages massiques des éléments constitutifs des différents dérivés de l'étain envisagés, comparés à ceux obtenus lors de l'analyse de la "poudre" :

	Poudre	SnO	Sn(OH) ₂	SnCO ₃	Sn(HCO ₃) ₂	
% C	14,06	-	-	6,72	0,83	18,68
% H	1,82	-	1,31	-	9,97	3,11
% O	20,65	11,88	20,96	26,86	39,88	16,61
% Sn	63,47	88,12	77,73	66,42	49,31	61,60



D'après ce tableau, on remarque qu'aucune des formulations ne correspond aux teneurs des différents éléments dans la poudre, ce qui signifie que la réduction électrochimique du carbonate de propylène, en compartiment non séparé et en présence d'une anode en étain, n'est pas un processus sélectif et qu'elle donne, comme nous l'avions supposé précédemment, de nombreux sous-produits.

Cette supposition est d'ailleurs confirmée par d'autres analyses :

• Analyse thermique gravimétrique

La décomposition d'un échantillon de poudre entre 20 °C et 900 °C s'effectue en plusieurs étapes, ce qui montre bien son hétérogénéité de composition

T °C	m %
70 - 200	: 7
200 - 350	: 15
700 - 820	: 4

• Spectre I.R. (annexe 17)

Il révèle la présence :

a) d'un groupement hydroxyle

3400 cm^{-1} : allongement de la liaison O-H

b) d'un fragment carboné

2960 cm^{-1} - 2860 cm^{-1} : allongement symétrique et asymétrique des liaisons -CH

1420 cm^{-1} - 1380 cm^{-1} : déformation symétrique des liaisons C-H (scissoring)

1270 cm^{-1} : déformation de la liaison C-H (twisting et wagging des groupements -CH₂-)

1050 cm^{-1} : allongement de la liaison C-O

920 cm^{-1} - 790 cm^{-1} : allongement des liaisons C-C

715 cm^{-1} : déformation de la liaison C-H (rocking) des groupements -CH₂-

c) d'un dérivé de l'étain

500 cm^{-1} - 550 cm^{-1} : allongement des liaisons Sn-C et Sn-O

210 cm^{-1} : allongement de la liaison Sn-C

V.2.b.3. Catalyse par d'autres dérivés de l'étain(II)

La nature exacte et la composition de cette poudre à base d'étain générée par voie électrochimique n'ayant pu être définie, nous avons envisagé une série de tests catalysés par $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$ associé aux dérivés de l'étain suivants :

a) $\text{Sn}(\text{OH})_2$

Il est synthétisé à partir de SnCl_2 et NaOH en solution aqueuse.

L'hydroformylation du styrène catalysée par la combinaison $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2 / \text{Sn}(\text{OH})_2$ conduit à la même distribution en produits que le système $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2 / \text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

L'hydroformylation de l'hexène-1 conduit, quant à elle, à une amélioration du rapport n/b (tableau XXV ci-dessous) :

HYDROFORMYLATION DE L'HEXENE-1 COCATALYSEE PAR $\text{Sn}(\text{OH})_2$

Essai	hex/Sn/Pt	TTG %	Sald %	Shexane %	Shexène-2 %	n/b
22	602/3,6/1	85	77,80	7,10	15,10	29,40

BU
LILLE

Conditions opératoires :

$P_T = 50 \text{ b}$; $\text{H}_2/\text{CO} = 1$; $t = 17 \text{ h}$; solvant : 25 cm^3 benzène ; Temp. = $80 \text{ }^\circ\text{C}$

b) SnO

. Sur le styrène

Les tests catalytiques suivants ont été menés dans des conditions plus dures : 100 b , $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (tableau XXVI).

TABLEAU XXVIHYDROFORMYLATION DU STYRENE COCATALYSEE PAR SnO

Essai	t _h	Sald %	Sethbz %	n/b	Prétraite- ment
*23	1	80,00	20,00	1,64	-
24	5	83,50	16,50	1,67	-
25	3	88,50	11,50	2,03	H ₂
26	1	87,00	13,00	1,78	CO/H ₂
27	4	79,25	20,75	1,81	CO/H ₂
28	4	81,45	18,55	1,82	CO/H ₂ /CO ₂



Conditions opératoires :

$P_T = 100$ b ; $H_2/CO = 1$; Temp. = 100 °C ; $CO/H_2/CO_2 = 1$; solvant = benzène

TTG = 100 % dans chaque cas

ST/Sn/Pt = 100/2,5/1 sauf essai 27 : 390/7,5/1 et essai 28 : 470/7,2/1

Prétraitement : 19 h à 100 b/100 °C

*cocatalyse par $SnCl_2 \cdot 2H_2O$

La faible réactivité du système $Pt(DIOP)Cl_2/SnO$ comparée à celle de l'essai cocatalysé par $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (essai 23) peut être attribuée d'une part à la stabilité chimique de SnO vis-à-vis du complexe platiné et d'autre part à une solubilité réduite de cet oxyde dans les conditions de la réaction.

C'est pourquoi, le mélange Pt(DIOP)Cl₂/SnO est traité en milieu benzénique dans les conditions de la catalyse (100 °C, 100 b) sous H₂ et CO/H₂ (essais 25, 26, 27) dans la perspective d'en augmenter l'activité chimique.

Après cette période dite de prétraitement, au cours de laquelle se forme le précurseur catalytique, le substrat est additionné. Ceci, comme nous l'avions escompté, a rendu le système catalytique plus actif mais, malheureusement, le rapport n/b n'est pas modifié.

Par ailleurs, on peut remarquer l'invariabilité du rapport n/b lors du test cocatalysé par SnO (essai 23 par rapport aux essais 15 et 20), ce qui signifie que la régiosélectivité élevée de l'hydroformylation (essais 15 et 20) ne peut être imputé à l'action de l'oxyde d'étain.

De la même manière, deux tests effectués à 50 b, 80 °C, l'un dans C₆H₆ l'autre dans C₆H₆/CP, donnent une valeur de n/b égale à 1,82.

Enfin, un prétraitement du système Pt(DIOP)Cl₂/SnO sous CO/H₂/CO₂, dont nous espérons un effet bénéfique de CO₂ sur le rapport n/b, aboutit au même résultat (n/b = 1,82).

. Sur l'hexène-1 (tableau XXVII) :

HYDROFORMYLATION DE L'HEXENE-1 COCATALYSEE PAR SnO

U
LILLE

Essai	hex/Sn/Pt	t _h	Sald %	Shexane %	Shexène ₂ %	n/b	Prétraite- ment
29	305/5,5/1	0 h 45	76,20	20,20	3,60	12,90	CO/H ₂
30	490/5,5/1	2 h 30	61,50	15,05	23,45	22,90	CO
31	420/5/1	4 h 15	75,80	9,00	15,00	19,00	-

Conditions opératoires : P_T = 100 b ; CO/H₂ = 1 ; Temp. = 100 °C ;
prétraitement = 19 heures.

L'hydroformylation de l'hexène-1 cocatalysée par SnO a, vis-à-vis du prétraitement, un comportement identique à celui du styrène, à savoir une activation de la catalyse (essais 31 et 29).

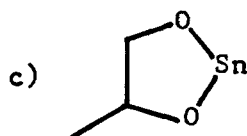
La nature du gaz utilisé pour le prétraitement semble avoir une influence sur les points suivants :

- activation des réactions parasites d'hydrogénation et d'isomérisation du substrat (essais 29 et 30).

En effet, par rapport à l'essai 31 sans prétraitement, l'isomérisation de l'hexène-1 en hexène-2 cis et trans est limitée sous CO/H₂ et favorisée sous CO alors que l'hydrogénation du substrat en hexane est exaltée sous CO/H₂.

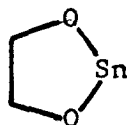
- Régiosélectivité en aldéhyde linéaire (essais 30 et 31).

Elle est dépendante des conditions du prétraitement mais la valeur maximale obtenue pour un traitement sous CO est bien inférieure à celle observée lors des tests électrochimiques (essais 18 et 19).

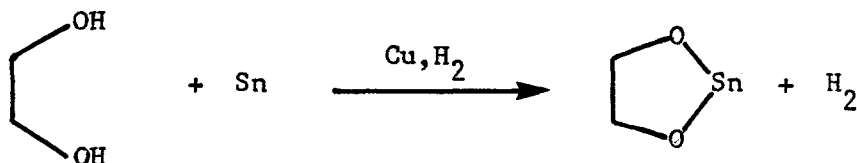


Ne possédant pas la synthèse détaillée de cette molécule hétérocyclique, nous n'avons pu étudier son rôle dans l'hydroformylation du styrène et de l'hexène-1.

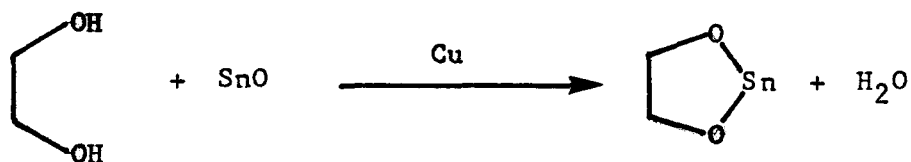
Mais, dernièrement, un dérivé organique de l'étain de structure voisine



a été synthétisé au laboratoire ⁽¹⁰³⁾, à partir de poudre d'étain ⁽¹⁰⁴⁾ :



Le même résultat peut être obtenu au départ d'oxyde stanneux (105):

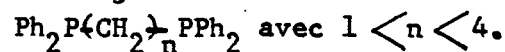


Les résultats de l'hydroformylation du styrène catalysée par $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$ associé à ce dérivé hétérocyclique de l'étain montrent une amélioration de la sélectivité en aldéhyde linéaire puisqu'un rapport n/b = 3,45 a été atteint.

V.2.b.3 - Autres complexes à base de platine

Dans la perspective du développement industriel de cette technique où la production d'aldéhyde linéaire est favorisée, nous avons envisagé l'utilisation de complexes à base de platine modifiés par des ligandes à structure plus simple et d'accès plus aisé que la DIOP.

C'est ainsi que nous avons tenté d'étudier le comportement, vis-à-vis de l'électroréduction, de complexes chélatés par des phosphines telles PPh_3 et PBu_3 et des diphosphines répondant à la formule générale :



Bien que la réduction à potentiel cathodique imposé de ces complexes en milieu Bz/CP (60/40) se soit déroulée normalement, les entités bimétalliques platine/étain se sont avérées être, dans tous les cas de figure, inactives en catalyse d'hydroformylation.

De la même manière que nous avons mis en évidence l'origine de la régiosélectivité élevée en aldéhyde linéaire, la réduction du solvant à potentiel cathodique imposé nous a permis de franchir cet obstacle.

Les résultats de cette étude et ceux issus des tests chimiques correspondants, pour la série $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$, sont présentés dans le tableau XXVIII. Les essais 32, 34, 36, 38 correspondent aux tests cocatalysés par $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ et les essais 33, 35, 37, 39 cocatalysés par l'étain généré à l'anode.

TABLEAU XXVIII

HYDROFORMYLATION DU STYRENE CATALYSEE PAR $Pt(Ph_2P(CH_2)_n PPh_2)Cl_2$

EN SYSTEMES CHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE

n	Essai	t _h	TTG %	Sald %	Sethbz %	n/b
1	32	22	30	82,70	17,30	1,38
	33	20	6	82	18	0,72
2	34	4	95	63	37	0,33
	35	17	27	53	47	0,15
3	36	1h30	100	77	23	0,61
	37	16	30	80	20	0,75
4	38	1h30	100	83	17	1,22
	39	24	25	96	4	3
DIOP	40	24	67	92	8	3

BU
LILLE

Conditions opératoires

$P_T = 100$ b ; $H_2/CO = 1$; Temp. = 100 °C ; ST/Sn/Pt = 100/2,5/1

solvant : essais 32, 34, 36, 38 : benzène

essais 33, 35, 37, 39 : Bz/CP 60/40

Comme il l'a été montré lors des études précédentes, la génération du cocatalyseur par voie électrochimique s'accompagne d'une chute de l'activité du système catalytique. Les tests cocatalysés par $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ montrent que la vitesse de la réaction, la sélectivité en aldéhyde et le rapport n/b dépendent fortement de la longueur de la chaîne carbonée entre les deux atomes de phosphore. Il en est de même pour les tests en système électro-

chimique où l'activité du catalyseur est maximale pour une valeur de $n = 3$.

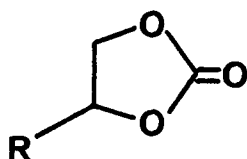
Curieusement, dans certains cas, le traitement électrochimique n'améliore pas le rapport n/b et l'on observe même un renversement de situation avec une distribution isomérique favorable à l'aldéhyde branché (essais 32/33 et 34/35). Par contre, le complexe modifié par la bis(diphénylphosphino)-1,4 butane possède un comportement similaire à celui de la DIOP (essai 40).

On peut alors penser que la taille et la forme du cycle formé par la chélation du ligande bidentate sur le platine joue un rôle fondamental sur la distribution en aldéhydes. En effet, la DIOP et la bis(diphénylphosphino)-1,4 butane forment toutes les deux, avec le platine, un cycle à sept chaînons.

C'est d'ailleurs ce critère qui peut être invoqué pour expliquer les différences d'activité qui existent lorsque l'on passe, dans une même série, d'un ligande à un autre.

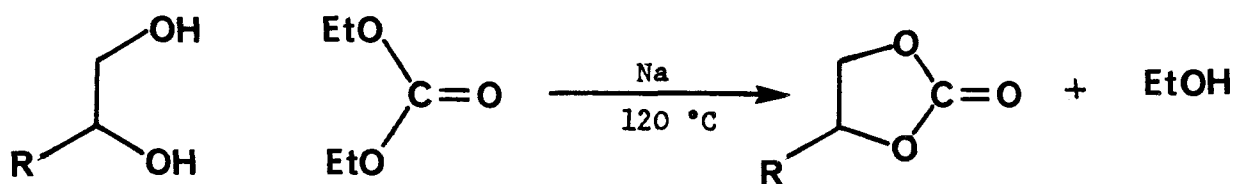
V.2.b.4 - Autres carbonates organiques

Outre le carbonate de propylène, d'autres carbonates cycliques répondant à la formule générale :

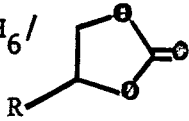


ont été synthétisés puis testés en tant que co-solvants dans la réaction d'hydroformylation du styrène cocatalysée par Sn, e^- .

Ces molécules hétérocycliques sont facilement accessibles à partir des diols-1,2 correspondants, selon la réaction ⁽¹⁰⁶⁾ :



Le tableau XXIX rassemble les résultats des tests électrochimiques effectués en milieu $C_6H_6/$ 60/40 pour $R = H, -CH_3, -C_4H_9$ et $-C_6H_{13}$



essais 41, 42, 43, 44).

TABLEAU XXIX

INFLUENCE DE LA NATURE DU CARBONATE ORGANIQUE SUR LA REACTION
D'HYDROFORMYLATION DU STYRENE EN SYSTEME ELECTROCHIMIQUE

Essais	R	TTG %	Sald %	Sethbz %	n/b
41	-H	45	95	5	3,70
42	-CH ₃	67	94	6	4,17
43	-C ₄ H ₉	37	91	9	1,92
44	-C ₆ H ₁₃	38	88	12	2,27



Conditions opératoires

$P_T = 100$ b ; $H_2/CO = 1$; Temp. = 90 °C ; t = 24 heures ; ST/Sn/Pt = 100/2,5/1

L'augmentation de taille du radical R se traduit par une décroissance, si l'on excepte le cas particulier où $R = H$, de l'activité chimique du catalyseur et par une baisse de la sélectivité en aldéhydes qui peuvent être imputées à un phénomène de solvation des entités catalytiques par le carbonate d'alkyle qui freine l'accès du substrat et des molécules réactives au centre métallique.

D'autre part, il n'est pas interdit de penser que l'espèce hydrido $PtL_2H(SnCl_3)$, responsable de la réduction du substrat, soit stabilisée par une ou plusieurs molécules de carbonate d'alkyle, entraînant par là même une augmentation de la concentration en solution d'espèce hydrogénante.

Lors des réductions à potentiel imposé en milieu carbonate d'éthylène ou propylène, nous avons mis en évidence, par CPV, la présence d'éthylène et de propène, signe de la dégradation du solvant. Par contre, dans les autres cas, nous n'avons pas observé le même phénomène, ce qui signifie que leur comportement en électroréduction est différent de celui des carbonates de propylène et d'éthylène.

On peut donc penser, au vu des rapports n/b des essais 43 et 44, que l'on n'aboutit pas aux mêmes espèces électroréduites, que l'on parte du carbonate de propylène ou d'hexylène.

V.l.c - Conclusion

En milieu $C_6H_6/CP\ 60/40$, la réduction à potentiel cathodique imposé d'un complexe tel $Pt(DIOP)Cl_2$ s'est soldée par l'apparition d'un fait inattendu et surprenant à savoir un déséquilibre du rapport n/b, représentatif de la distribution en aldéhydes branché et linéaire, et favorable à ce dernier.

L'origine de ce phénomène n'est pas la réduction électrochimique du complexe platiné mais la formation in-situ du cocatalyseur, dont nous ne connaissons pas encore la nature exacte, à partir de Sn^{2+} généré à l'anode et d'un fragment moléculaire issu de la réduction électrochimique du carbonate de propylène.

Des études sont actuellement en cours au laboratoire ⁽¹⁰³⁾ afin d'élucider ce problème particulièrement intéressant.

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail a eu pour objectif principal l'étude de la réaction d'hydroformylation énantiosélective du styrène catalysée en phase homogène par les combinaisons $PtL_2^*Cl_2/SnCl_2, 2H_2O$ où L_2^* représente une aminophosphine-phosphinite mixte (AMPP*).

Contrairement aux chélates généralement rencontrés dans la littérature tels la DIOP ou la DIPHOL, ces nouveaux ligandes ont l'avantage d'être facilement accessibles en une ou quatre étapes à partir d'aminoalcools ou d'acides naturels.

Ces derniers, de par leur abondance naturelle, assurent l'accès à un grand nombre de coordinats chiraux à structure variée.

Dans la première partie de ce travail, nous nous sommes attachés à préciser le comportement des ligandes AMPP* en hydroformylation asymétrique d'un substrat modèle, le styrène.

Ceci a permis de mettre en évidence, outre leur capacité à activer la réaction, le rôle de la taille et de la conformation de ces ligandes sur le transfert de chiralité.

Ainsi, nous avons montré qu'il existait un lien entre la structure du ligande, la nature de ses substituants (dans le cas des AMPP* à un centre chiral) et l'induction asymétrique.

Celle-ci est alors fixée par une compétition entre la rigidité du cycle formé par la chélation du ligande sur le platine et les interactions de type stériques et électroniques engendrées par l'approche de l'oléfine.

Une étude des paramètres réactionnels et des concentrations relatives en protagonistes a permis, dans le cas où le ligande est la Pronop, de cerner

les conditions expérimentales permettant d'atteindre des inductions asymétriques voisines de 50 %.

Dans la seconde partie, une approche électrochimique des complexes à base de platine a été envisagée dans deux milieux organiques différents et, a montré l'importance du choix du solvant sur la nature des espèces formées lors des électroréductions.

La réduction à potentiel cathodique imposé de $\text{Pt}(\text{ProNOP})\text{Cl}_2$, en milieu benzène/acétonitrile et en présence d'une anode sacrificielle en étain, conduit à une combinaison entre le chlorure stanneux et un complexe bicoordiné du platine zéro : $^0\text{Pt}(\text{ProNOP}),\text{SnCl}_2$ qui se révèle être très performante en catalyse d'hydroformylation asymétrique du styrène, avec un excès énantiomérique (ee = 62 %) qui se situe parmi les meilleurs obtenus à ce jour dans cette réaction.

D'autre part, la même opération effectuée sur $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$ en milieu benzène/carbonate de propylène a montré un comportement inattendu, jusqu'alors non décrit dans la littérature : la réduction à potentiel cathodique de ce complexe dans le mélange de solvants considéré s'est soldée par la formation d'une espèce catalytique dont la particularité est d'induire une forte régiosélectivité en aldéhyde linéaire.

Après analyse, il s'est avéré que le phénomène observé, non exclusif au système précédemment cité, n'était pas causé par la réduction électrochimique du complexe platiné mais par celle du carbonate de propylène qui, avec Sn^{2+} généré à l'anode, forme une espèce cocatalytique rendant compte de ces propriétés d'un intérêt de tout premier ordre.

En effet, si l'optimisation de ce système catalytique permet, tout en lui conservant son caractère régiosélectif, d'en augmenter l'activité, tout porte à croire que le développement au stade pilote puis industriel d'un tel procédé remporte un vif succès.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - SOLVANTS ET REACTIFS

I.1 - Les solvants

Ils sont distillés à reflux total pendant plusieurs heures sous atmosphère inerte et sur desséchant, récupérés puis conservés en tubes de Schlenk. Les agents déshydratants utilisés sont : l'hydrure de calcium (benzène, carbonate de propylène), le sulfate de sodium (acétone), le pentoxyde de phosphore (dichlorométhane, acétonitrile) et le tamis moléculaire 3 Å.

I.2 - Les agents de synthèse

- Les réactifs mis en jeu lors des synthèses de ligandes sont distillés sur hydrure de calcium (triéthylamine) et sous vide poussé (chlorodiphénylphosphine).
- Le tétrachloroplatinate de potassium, sel de base pour la synthèse des complexes, a été fourni par Johnson Matthey division "métaux précieux".

I.3 - Les substrats

Après percolation sur alumine Woelm activée, les oléfines sont distillées sur hydrure de calcium (sauf le styrène), puis conservées en tube de Schlenk sous atmosphère inerte.

I.4 - Les gaz

L'azote U, l'hydrogène C, l'éthylène, le gaz chlorhydrique, le monoxyde de carbone, et les mélanges CO/H₂ 1/1 proviennent de l'Air Liquide.

Les mélanges CO/H₂ de composition molaire différente de 1 sont préparés directement à partir de monoxyde de carbone et d'hydrogène purs sous haute pression.

I.5 - Les sels d'ammonium quaternaire

Fournis par la société Fluka AG, ils sont utilisés comme sels de fond (NBu_4ClO_4 , NBu_4PF_6) ou lors de la préparation de l'électrode de référence (NBu_4Cl).

Compte-tenu de leur caractère hydrophile marqué, ils ont été, avant utilisation, recristallisés dans l'alcool absolu, séchés sous vide poussé puis conservés en dessiccateur.

L'alcool absolu est préparé de la manière suivante :

Dans un ballon d'un litre, on place 3 g de magnésium, 0,2 g d'iode et 30 cm³ d'alcool éthylique commercial titrant 99 %. Lorsque la coloration due à l'iode a disparu, on chauffe jusqu'à ce que le magnésium réagisse totalement avec l'éthanol pour donner l'éthylate correspondant.

On additionne alors 450 cm³ d'alcool commercial qu'on laisse à reflux pendant deux heures. L'éthanol anhydre est ensuite distillé et conservé en tube de Schlenk.

I.6 - Les ligandes

Les mono- et diphosphines ont été fournies par la société "Strem Chemicals" et les aminophosphine-phosphinites mixtes ont été synthétisées au laboratoire selon les procédures décrites ci-après.

II. LES LIGANDES AMPP*

Les aminophosphine-phosphinites mixtes issues d'acides aminés et d'aminos alcools naturels sont synthétisées à partir de la procédure mise au point par A. Karim ⁽⁶⁷⁾, à savoir :

II. 1 - Synthèses des précurseurs (précédant la phosphinylation)

II.1.a - à partir des acides aminés linéaires

II.1.a.1 - Estérification

A 0,5 mole d'acide aminé dissout dans 350 cm³ de méthanol anhydre, on additionne 6,5 cm³ de chlorure de thionyle en maintenant le mélange réactionnel entre 0 et 5 °C. Ensuite, on laisse sous agitation à température ambiante pendant 2 heures puis on porte à reflux pendant 90 mn. Après élimination du solvant, le chlorhydrate de l'ester méthylique de l'acide aminé est recristallisé dans l'acétate d'éthyle. Rendements : 75 - 95 %.

II.1.a.2 - Formylation

A 0,1 mole des chlorures des esters méthyliques, précédemment préparés, en suspension dans 200 cm³ de chloroforme, on additionne 10 g (0,1 mole) de triéthylamine dans un volume de solvant égal. On ajoute simultanément 10 g (0,1 mole) d'anhydride mixte formique/acétique et 10 g (0,1 mole) de triéthylamine en maintenant la température entre 0 °C et 10 °C. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 3 h à température ambiante. La phase organique est lavée avec deux fois 100 cm³ d'eau puis séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation du solvant, le produit liquide est obtenu. Dans le cas où le dérivé formylé est solide, on procède à une recristallisation dans un mélange acétate d'éthyle/chloroforme (1/1). Rendements : 50 - 100 %.

II.1.a.3 - Réduction

A une suspension de 8 g (0,215 mole) de LiAlH₄ dans 100 cm³ de THF anhydre, on ajoute 0,1 mole de dérivé formylé d'ester méthylique d'acide aminé. La solution est portée au reflux pendant 3 h, puis laissée sous agitation à température ambiante pendant 12 h. On hydrolyse ensuite par une solution de potasse à 30 % tout en refroidissant le milieu réactionnel. On filtre et le précipité est lavé par un mélange éther éthylique/THF (1/1). La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis, après évaporation du solvant, l'aminolcool est distillé sous pression réduite. Rendements : 50 - 70 %.

II.1.b - A partir de la L-hydroxyproline

Estérification

Dans un tricol, on introduit 30 g (0,23 mole) de L-hydroxyproline en suspension dans 180 cm³ d'éthanol. De l'acide chlorhydrique sec est mis à buller jusqu'à saturation puis le mélange est porté au reflux pendant 2 h. Après refroidissement à 0 °C, le chlorhydrate de l'ester éthylique de la L-hydroxyproline précipite sous forme de fines aiguilles qui sont filtrées, lavées à l'éther puis séchées sous vide. Rendement : 94 %.

De la même manière, ont été synthétisés l'ester de l'éther monoéthylique de l'éthylène glycol et le dérivé N-butyl amidé.

II.2 - Synthèse des ligandes par phosphinylation

La procédure suivante, relative à l'éphédrine, a été employée pour les précurseurs précédemment cités ainsi que pour le prolinol issu de la réduction de la L-proline.

Dans un réacteur en verre, l'éphédrine (0,025 mole) dissoute dans 50 cm³ de benzène anhydre est additionnée à 100 mmoles de triéthylamine. Le tout, agité énergiquement à 5 °C, est maintenu sous azote.

Le chlorure de diphenylphosphine (0,05 mole), dilué dans un volume égal de benzène, est additionné goutte-à-goutte. Puis l'agitation est maintenue pendant 12 h à 20 °C. Le chlorhydrate formé est filtré et le solvant chassé. Après addition de benzène, le produit est laissé au réfrigérateur 12 h de manière à précipiter les éventuels sous produits de la synthèse tels la N-méthyl, N,N-diphénylphosphino-amine. Le solvant est ensuite évaporé et le ligande, en solution dans un mélange acétate d'éthyle/diéthylamine (98/2), est élué sur gel de silice afin de séparer les oxydes de phosphine formés. Rendement : 70 %.

III. Synthèse des complexes PtL₂Cl₂

III.1 - Complexes précurseurs

III.1.a - Trichloroéthylène platinate de potassium(sel de Zeise) (62)

Dans un tube de Schlenk, on introduit 2,25 g (5,42 mmoles) de tétrachloroplatinate de potassium et 22,5 cm³ d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 5M. Après dégazage de la solution par barbotage d'éthylène (une demi-heure), on additionne 20 mg (0,1 mmole) de chlorure stanneux dihydraté dans 2 cm³ d'eau distillée. Puis le milieu réactionnel est agité sous barbotage d'éthylène pendant 5 heures, chauffé vers 40-45 °C de manière à solubiliser le précipité formé et enfin refroidi sous 0 °C. Le sel de Zeise cristallise alors sous forme d'aiguilles que l'on sépare par filtration. Il est ensuite lavé puis séché sous vide poussé. Le filtrat est évaporé, repris dans le méthanol et filtré ce qui permet de récupérer une autre portion de cristaux. On récupère 1,78 g de sel de Zeise. Rendement : 85 %.

III.1.b - Dichlorobis(benzonitrile)platine(II) (63)

A une solution de 0,2545 g (2,4 mmoles) de benzonitrile dans l'éther, on additionne 0,5 g (1,2 mmoles) de tétrachloroplatinate de potassium dans l'eau. La suspension est agitée pendant deux semaines, puis filtrée. Le précipité jaune-vert obtenu est alors lavé successivement à l'eau, à l'éthanol et à l'éther, puis séché sous vide. Rendement : 97 %.

III.1.c - Dichloro(cyclooctadiène-1,5)platine(II) (65)

A 5 g (12 mmoles) de tétrachloroplatinate de potassium dans 80 cm³ d'eau distillée, sont additionnés 55 cm³ de n-propanol, 10 cm³ de cyclooctadiène-1,5 et 0,075 g (0,4 mmole) de chlorure stanneux anhydre. Le mélange est agité pendant 48 heures. Le précipité blanc obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée et à l'éthanol, puis séché sous vide. Rendement : 95 %.

III.2 - Les catalyseurs

Les composés dont les synthèses ont été décrites précédemment peuvent être indifféremment utilisés pour générer les catalyseurs à base de platine(II). Mais, sauf essais particuliers, nous avons travaillé principalement avec le

sel de Zeise dont la solubilité dans les solvants organiques polaires ou peu polaires est très grande.

Mode opératoire type :

A une solution fortement agitée de 0,7239 g (1,96 mmoles) de sel de Zeise dans 6 cm³ d'acétone, est additionnée goutte-à-goutte une solution de 0,9872 g (1,98 mmoles) de (-)DIOP. Un précipité blanc se forme immédiatement. Après filtration, lavage (eau, acétone, éther) et séchage, on récupère 1,4706 g de complexe Pt(DIOP)Cl₂. Rendement : 98 %. Par cette procédure, ont été synthétisés, avec d'excellents rendements, les complexes platinés renfermant des phosphines, diphosphines et aminophosphines phosphinites mixtes.

Dans le cas où le complexe final est soluble dans l'acétone (cas de Pt(PBuⁿ)₂Cl₂) nous avons, après addition du ligande, chassé le solvant. Le solide est alors lavé à l'eau, puis séché et remis en solution dans le minimum de dichlorométhane afin de séparer le chlorure de potassium formé. Le catalyseur est recouvert par évaporation du solvant.

IV - Les carbonates d'alkyle (100)

Dans un ballon rôdé de 500 cm³, on introduit 228 g (3 moles) de diol-1,2 et un morceau de sodium décapé (3 g). On chauffe légèrement jusqu'à dissolution complète du sodium et on additionne 354 g (3 moles) de carbonate d'éthyle. Après avoir surmonté le ballon d'un montage de distillation, le mélange est chauffé vers 120 °C et l'éthanol formé distille. Lorsque la réaction est terminée, le contenu du ballon est dissout dans 300 cm³ de benzène puis lavé deux fois avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 2 %. Après séchage sur sulfate de sodium, le benzène est chassé et le résidu distillé sous vide. Rendement : 70 %.

V - Mise en oeuvre d'une catalyse

Après fermeture de l'autoclave, on introduit successivement 0,0478 g (0,21 mmole) de SnCl₂.2H₂O titrant 98 %, 0,0505 g (6,90.10⁻⁵ mole) de Pt(ProNOP)Cl₂, 1,05 g (10 mmoles) de styrène, 1 g (0,7 mmole) de n-décane et 10 cm³ de benzène. le réacteur est pressurisé à 130 b par un mélange CO/H₂ de composition molaire

égale à l'unité et chauffé à 80 °C.

Lorsque la température à l'intérieur du réacteur a atteint la valeur désirée, l'agitation est enclenchée et stoppée dès lors que la pression ne varie plus ou que le temps de réaction fixé est atteint.

Après refroidissement, purge et vidange de l'autoclave, le catalysat est analysé par chromatographie en phase gazeuse.

Dans le cas d'une hydroformylation asymétrique, le catalyseur est précipité par addition massive de n-pentane. Le filtrat est distillé sous pression atmosphérique (élimination du pentane et du benzène), puis sous pression réduite (0,05 mm Hg) de manière à récupérer le mélange d'aldéhydes dont on mesure, par CPG, la pureté et le rapport b/n.

Après pesée, le mélange d'aldéhydes, en solution benzénique, est passé au polarimètre.

VI - VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

Le montage électrique utilisé est de type classique. A savoir :

- électrode de travail : fil de platine
- électrode auxiliaire : panier de platine
- électrode de référence : Ag/AgCl/NBu₄Cl

Dans la cellule en verre, on introduit successivement 0,06 g ($8,16 \cdot 10^{-5}$ mole) de Pt(ProNOP)Cl₂, la quantité de sel de fond telle que sa concentration soit de $5 \cdot 10^{-2}$ M et le mélange de solvants. Après dissolution complète du catalyseur, les électrodes sont positionnées et l'étude électrochimique mise en oeuvre.

VII - MISE EN OEUVRE D'UNE REDUCTION A POTENTIEL CATHODIQUE IMPOSE

VII.1 - Préparation des électrodes

Avant toute manipulation, l'anode (cylindre d'étain) et la cathode (panier de platine) sont décapées et séchées à 100 °C pendant plusieurs heures. Ensuite l'anode, préalablement pesée, est centrée par rapport à la cathode montée sur un support. Cet ensemble est conservé à l'étuve puis dégagé avant usage.

VII.2 - Préparation de la réduction

Dans la cellule électrochimique, on introduit le catalyseur et le mélange de solvants. Après dissolution du complexe platiné, le support d'électrodes est mis en place ainsi que l'électrode de référence qui est positionnée au voisinage de la surface externe de la cathode.

Après stabilisation du potentiel de la solution, on applique le potentiel de réduction du complexe déterminé par voltampérométrie cyclique. La coulométrie est stoppée lorsque la quantité de courant qui a traversé le circuit est telle que le rapport molaire Sn / Pt désiré a été atteint. L'électrolysat est soit transféré de la cellule vers l'autoclave ou traité de manière à en séparer le complexe platine/étain.

VIII - MESURES

VIII.1 - Résonnance Magnétique Nucléaire

Les ligandes synthétisés au laboratoire sont caractérisés par leurs spectres ^1H , ^{13}C , et ^{31}P et les complexes correspondants par ^{31}P sur un appareil de type BRUCKER WP80.

VIII.2 - Infra-rouge

Les spectres I.R. des complexes platinés ont été tirés sur un appareil Perkin-Elmer type 683 - P.E. 3500 DATA STATION.

VIII.3 - Le pouvoir rotatoire

Le pouvoir rotatoire des différents échantillons de phényle-2 propanal obtenus après distillation des catalysats correspondants est mesuré, en solution dans le benzène, sur un polarimètre Perkin-Elmer type 141 dans des cuves de dix centimètres de longueur traversées par un rayon lumineux de longueur d'onde $\lambda = 599,998 \text{ nm}$.

La concentration en aldéhyde branché dans le mélange, préalablement pesé, est déterminée de manière rigoureuse, après étalonnage, par chromatographie

en phase gazeuse.

L'excès énantiomérique est calculé à partir du pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D$ de l'échantillon considéré et de celui d'un échantillon de phényle-2 propanal énantiomériquement pur, $[\alpha]_D^0$, corrigé de la dilution (54).

$$D = \frac{\alpha_{lu}}{l_{dm} \times C_{g/100 \text{ cm}^3}} \quad \text{et} \quad ee \% = \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_D^0} \times 100$$

IX - ANALYSES

Les catalysats sont analysés par chromatographie en phase gazeuse sur des chromatogrammes Girdel type 30 et 3000 équipés de détecteurs à ionisation de flamme.

Les données de l'analyse traitées par un intégrateur Intersmat type ICR - IB permettent, après étalonnage, d'obtenir les taux de transformation globaux et les sélectivités en produits formés.

Les conditions sont les suivantes :

a. Girdel 30 (hexène-1)

- colonne capillaire en acier Inox d'une longueur de 50 m garnie de squalane
- gaz vecteur : azote ; pression d'entrée : 1 bar
- débit N_2 colonne : $2 \text{ cm}^3/\text{mn}$
- diviseur de fuite : 100
- T° four : ambiante pendant 12 mn puis de 30 °C à 90 °C par pas de 10 °C/mn
- T° injecteur, détecteur : 250 °C
- étalon interne : n-heptane

b. Série 3000 (styrène)

- colonne capillaire en silice fondue CP SIL5 d'une longueur de 25 m
- gaz vecteur : N_2 ; pression d'entrée : 0,5 bar
- débit N_2 colonne : $2 \text{ cm}^3/\text{mn}$

- diviseur de fuite : 100
- T° four : 60 °C pendant 4 mn puis de 60 °C à 100 °C par pas de 10 °C/mn
- T° injecteur, détecteur : 250 °C
- étalon interne : n-décane.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. H. LEMKE
The oxo process, PCUK (1981)
2. F. FISCHER et H. TROPSCH
Brennstoff Chem., 4, 276 (1923)
5, 201 (1924)
7, 97 (1926)
3. D.F. SMITH, C.O. HAWK, P.L. GOLDEN
J. Am. Chem. Soc., 52, 3221 (1930)
4. O. ROELEN
Chem. Verw. Ges. Ger., 849548 (1938)
O. ROELEN
RUHRCHEMIE A.G. US 2327066 (1939) ; Fr 860289 (1939)
O. ROELEN
Angew. Chem., 7 (8), 213 (1948)
5. J.A. OSBORN, G. WILKINSON ; J.F. YOUNK
J. Chem. SDC., Chem. Comm., 17 (1965)
6. L.H. SLAUGH, R.D. MULLINEAUX
Shell oil Comp., US pat 3.239.566 (1966)
7. J. FALBE
"Carbon monoxide in organic synthesis", 158-179 Springer Verlag,
Berlin (1970)
8. G. BRACA, G. SBRANNA, F. PIACENTI, P. PINO
Chim. Ind. (Milan), 52 (11), 1091 (1970)
9. R.A. SANCHEZ DELGRADO ; J.S. BRADLEY, G. WILKINSON
J. Chem. Soc., Dalton Trans., 5, 399 (1976)
10. B. PELL, J. SHANSHOLL,
Chem. Zeit., 99 (5), 231 (1975)
11. B.L. BOOTH, H. GOLDWHITE, R.N. HASZELDINE
J. Chem. Soc., (c), 6, 1447 (1966)

12. J. BERTHOUX, J.P. MARTINAUD, R. POILBLANC
PROGIL, Fr 2055962 (1969)
13. P. PINO, F. PIACENTI, M. BRANCHI, R. LAZZARONI
Chim. Ind (Milan), 50, 106 (1968)
P. PINO, G. BRACA, F. PIACENTI, G. SBRANNA, M. BIANCHI, E. BENEDETTI
Proc. New. Aspects Chem. Metal Carbonyls and derivates
Venise, 1968, paper E 2
14. L. BENZONI, A. ANDREETTA, C. ZANZOTERRA, M. CAMIA
Chim. Ind. (Milan), 48, 1076 (1966)
15. E.L. JENNER, R.V. LINDSEY
U.S. Pat 2, 876, 254 (1959)
16. L.H. SLAUGH, R.D. MULLINEAUX
Shell Oil Comp., US 3239571 (1963)
17. Y. CHEVALLIER, J.P. MARTINAUD, F. MEILLER, J. BERTHOUX
Rhône-Progil, Fr 2243022 (1973)
18. J.J. MROWCA
E.I. du Pont de Nemours, U.S. 3876672 (1972)
19. G. WILKINSON
Brit 1138601 (1964) ; US 3501531 ; Ger 1518236 ; 1993616 ; Fr 1459643
20. G. WILKINSON
Bull. Soc. Chim. Fr., 5055 (1968)
21. G.A. ROWE
I.C.I, Brit. 1185168 (1968)
22. J.F. KNIFTON ; I. SCHWAGER
TEXACO Inc., US 3996293 (1973)
23. I. SCHWAGER, J.F. KNIFTON
Journal of Catalysis, 45, 256-267 (1976)

24. M. TANAKA
JA 5350102 (1976)
25. a) Y. KAWABATA, T. HAYASHI, T. ISOYAMA, I. OGATA
Fund. res. in Organomet. Chem., 781 (1980)
- b) T. HAYASHI, Y. KAWABATA, T. ISOYAMA, I. OGATA
Bull. Soc. Chem. Jpn, 54 (11) 3438 (1981)
- c) Y. KAWABATA, T. HAYASHI, I. OGATA
J. Chem. Soc., Chem. Com., 462 (1979)
- d) I. OGATA, Y. KAWABATA, M. TANAKA, T. HAYASHI
DT 2909041 (1979)
26. a) Y. KAWABATA, I. OGATA
U.S. 9, 283, 563 (1981)
- b) KAWABUCHI
JA 55 - 164640 (1980)
27. a) J. FALBE
"Carbon monoxide in Organic Synthesis", chapitre I, Springer Verlag,
N.Y (1970)
- b) M. ORCHIN, W. RUPILIUS
Catal. Rev., 6, 83 (1972)
28. a) D. EVANS, J.A. OSBORN, G. WILKINSON
J. Chem. Soc., A, 3133 (1968)
- b) C.K. BROWN, G. WILKINSON
J. Chem. Soc., A, 2753 (1970)
29. G.W. PARSHALL
Inorg. Chem., 11, 433 (1972)
30. J.C. BAILLAR, H. ITATANI
J. Amer. Chem. Soc, 89, 1592 (1967)

31. H.A. TAYIM, J.C. BAILAR
J. Amer. Chem. Soc., 89, 3420 (1967)
32. P. HAELG, G. CONSIGLIO, P. PINO
Helv. Chim. Acta, 64 (179), 1865 (1981)
33. A. STEPHANI, G. CONSIGLIO, C. BOTTEGHI, P. PINO
J. Am. Chem. Soc., 95, 6504 (1973) et 99, 1058 (1977)
34. D. ENDERS
CHEMTECH, 8, 504 (1981)
35. H. WYNBERG
CHEMTECH, 2, 116 (1982)
36. Y. BECKER, A. EISENSTADT, J.K. STILLE
J. Org. Chem., 45, 2145 (1980)
37. H. SIEGEL, W. HIMMELE
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19, 178 (1980)
38. W. HIMMELE, W. AQUILA
BASF, DBP. 2053736 (1970)
39. S. OTSUKA, K. TANI, T. YAMAGATA, S. AKUTAGAWA, H. KUMOBAYASHI, M. YAGI
TAGASAKO Perfumery Co. Ltd, EP n° 0068506 (30.06.1981)
40. W. HIMMELE, H. SIEGEL
Tetr. Lett., 907 (1976)
41. Y. BECKER, A. EISENSTADT, J.K. STILLE
J. Org. Chem., 45, 2145 (1980)
42. W. HIMMELE, W. AQUILA
BASF, DOS 2111116 (1971)
43. L. HORNER, H. WINKLER, A. RAPP, H. MENTRUP, H. HOFFMANN, P. BECK
Tetr. Lett., 161 (1961)
44. a) C. BOTTEGHI, G. CONSIGLIO, P. PINO
CHIMIA, 26 (3), 141 (1972)

44. b) P. PINO, C. BOTTEGHI, G. CONSIGLIO, S. PUCCI
Proc. Chem. Hydrot. Related React., Veszpram (Hongrie) Pages 1 - 5 (1972)
- c) P. PINO, G. CONSIGLIO, C. BOTTEGHI, C. SALOMON
Adv. Chem. Ser., 132, 295 (1974)
45. G. CONSIGLIO, P. PINO
Helv. Chim. Acta, 59 (2) n° 64 - 65, 642 (1976)
46. M. TANAKA, Y. IKEDA, I. OGATA
Chem. Lett., 1115 (1975)
47. Y. KAWABATA, T.M. SUZUKI, I. OGATA
Chem. Lett., 361 (1978)
48. M. TANAKA, T. HAYASHI, Y. KAWABATA, I. OGATA
26th International congress of pure and applied chemistry, Tokyo,
sep. 1977 abstract n° OF5 11
49. A. STEPHANI et coll.
J. Amer. Chem. Soc., 99, 1058 (1977)
50. G. CONSIGLIO, P. PINO
Top. Curr. Chem., 105, 77 (1982)
51. G. CONSIGLIO, P. PINO
Isr. Journ. Chem. 15, 221 (1976 - 1977)
52. G. CONSIGLIO, W. ARBER, P. PINO
Chim. Ind. (Milan), 60 (5), 396 (1978)
53. C. PITTMAN, Y. KAWABATA, L.I. FLOWERS
J. Chem. Soc., Chem. Comm., 9, 473 (1982)
54. G. CONSIGLIO, P. PINO, L.I. FLOWERS, C. PITTMAN
J. Chem. Soc., Chem. Comm., 612 (1983)
55. G. CONSIGLIO, F. MORANDINI, M. SCALONE, P. PINO
J. Organomet. Chem., 279, 193 (1985)

56. G.L. BAKER, S.J. FRITSCHER, J.R. STILLE, J.K. STILLE
J. Org. Chem., 46, 2954 (1981)
57. a) J.K. STILLE, G. PARRINELLO
J. Mol. Cat., 21, 203 (1983)
- b) J.K. STILLE
Chem. Ind. (Dekker), 22, 23 (1985)
58. E. BAYER, V. SCHURIG
Chem. Tech, 212 (1976)
59. S.J. FRITSCHER, J.J. H. ACHERMAN, J. KEYSER, J.K. STILLE
J. Org. Chem., 44 (18), 3152 (1979)
60. G.S. POINDEXTER, A.I. MEYERS
Tet. Lett., 40, 3527 (1977)
61. G. BUONO, C. TRIANTAPHYLIDES, G. PEIFFER, F. PETIT
Synthesis, 1033 (1982)
62. C.Y. HSU, B.T. LESTNER, M. ORCHIRI
Inorganic Syntheses, 19, 114 (1979)
63. K.A. HOFMANN, G. BUGGE
Berichte, 40, 1772 (1907)
64. M.S. KARASCH, T.A. ASHFORD, R.C. SEYLER, F.R. MAYO
J. Amer. Chem. Soc., 60, 882 (1938)
65. H.C. CLARK, L.E. MANZER
J. Organomet. Chem., 59, 411 (1973)
66. J. GRIMBLOT, J.P. BONNELLE, A. MORTREUX, F. PETIT
Inorg. Chim. Acta, 34, 29 (1979)
67. A. KARIM
Thèse 3ème cycle, n° 1188, Lille I (1984)
68. B.D. VINEYARD, W.S. KNOWLES, M.J. SABACKY, G.L. BACHMAN, D.J. WEINKAUF
J. Amer. Chem. Soc., 99, 5946 (1977)

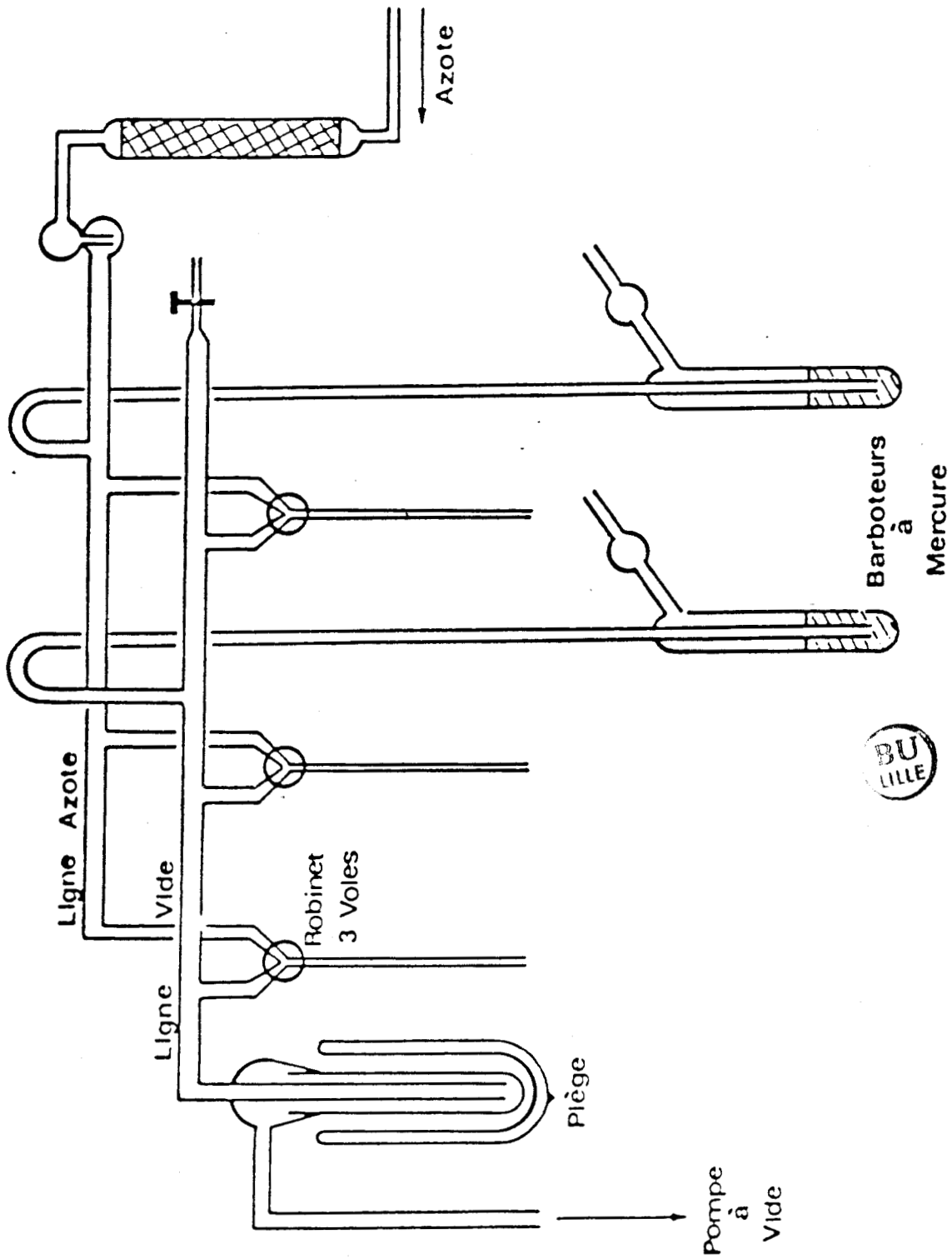
69. J.M. BROWN, D. PARKER
J. Org. Chem., 47, 2722 (1982)
70. G. BUONO, G. PEIFFER, A. MORTREUX, F. PETIT
J. Chem. Soc., Chem. Comm., 937 (1980^{*})
71. H.C. CLARK, J.A. DAVIES
J. Organomet. Chem., 213, 503 (1981)
72. E. LAMY, L. NADJO, J.M. SAVEANT
Nouv. J. Chim., 3 (1), 21 (1979)
73. M. BAIZER
MONSANTO Co., Belg. 631, 302 (18/11/1963)
74. a) D.G. BRAITHWAITE
NALCO Chemical Co., U.S. 3, 007, 858 (6/05/1959) et
U.S. 3, 007, 857 (31/07/1957)
- b) K. ZIEGLER, H. LEHMKUHL
Ger. 1, 166, 196 (11/08/1960)
75. a) I.L. SERUSHKIN, Ts.A. ADZHEMYAN, A.A. KRASIL'NIKOV, G.G. KUZNETSOVA,
L.A. SACHKOVA, K.N. BIL'DINOV, A.I. NIKITINA
U.S.S.R. 407, 892 (09/11/1971)
- b) M. WECHSBERG
BAYER A.G., Ger. Offen. 2, 725, 211 (03/06/1977)
76. H. LEHMKUHL
Synthesis, 5, 377 (1973)
77. D. DE MONTAUZON, R. POILBLANC
Electrochimica Acta, 23, 1247 (1978)
78. F. PETIT
Bull. Soc. Chim. Fr., 2, 203, (1985)
79. a) E. LEROY, F. PETIT, J. HENNION, J. NICOLE
Tetr. Lett., 28, 2403 (1978)

- b) D. HUCHETTE, F. PETIT
U.S. Patent 4, 238301 (1981)
- c) D. HUCHETTE, J. NICOLE, F. PETIT
Tetr. Lett., 12, 1035 (1979)
80. a) S. SIBILLE, J. COULOMBEIX, J. PERICHON, J. FUCHS, A. MORTREUX, F. PETIT
J. Mol. Cat., 388 (1985)
- b) H. MASOTTI, J.C. WALLET, G. PEIFFER, F. PETIT, A. MORTREUX, G. BUONO
J. Organomet. Chem. 308, 241 (1986)
81. a) M. GILET, A. MORTREUX, J. NICOLE, F. PETIT
J. Chem. Soc., Chem. Comm., 521 (1979)
- b) M. GILET, A. MORTREUX, J.C. FOLEST, F. PETIT
J. Amer. Chem. Soc., 105, 3676 (1983)
- c) A. MORTREUX, J.C. BAVAY, F. PETIT
Nouv. J. Chim., 4, (11), 671 (1980)
- d) A. MORTREUX, M. PETIT, F. PETIT
J. Chem. Soc., Chem. Comm., 321 (1984)
82. Y. POTTIER, S. MUTEZ, A. MORTREUX, F. PETIT
J. Chem. Soc., Chem. Comm., sous presse
83. a) J.F. FAUVARQUE, A. JUTAND, C. CHEVROT, F. PFLUGER, M. TROUPEL
C.G.E. SA, Fr. Demande FR 2, 530, 266 (13/07/1982)
- b) J.F. FAUVARQUE, C. CHEVROT, A. JUTAND, M. FRANCOIS, J. PERICHON
J. Organomet. Chem., 264, 273 (1984)
84. D.A. YOUNG
EXXON Research and engineering Co., U.S. 4,419, 195 (1982)
85. S. AHRLAND, J. CHATT
J. Chem. Soc., 1379 (1957)
86. G. MAZZOCHIN, G. BONTEMPELLI, M. NICOLINI, B. CROCIANI
Inorg. Chim. Acta., 18, 159 (1976)

87. JA. DAVIES, V. UMA
Inorg. Chim. Acta., 76, L 305 (1983)
88. JA. DAVIES, V. UMA
J. Electroanal. Chem. 158, 13 (1983)
89. G. MAZZOCHIN, G. BONTEMPELLI
J. Electroanal. Chem., 179, 269 (1984)
90. J.A. DAVIES, V. UMA
J. Electroanal. Chem., 179, 273 (1984)
91. R.J. GOODFELLOW, J.G. EVANS, P.L. GOGGIN, D.A. DUDELL
J. Chem. Soc., A, 1604 (1968)
92. R.J. CROSS, T.M. GREEN, R. KEAT
J. Chem. Soc., Dalton Trans., 382 (1976)
93. J.A. DAVIES, C.T. EAGLE, D.E. OTIS, U. VERKATARAMA
Organomet. 5, 1264 (1986)
94. C.K. MANN
Electroanal. Chem. 3, 57 (1969)
95. J. COURTOT-COUCPEZ, M. L'HER
Bull. Soc. Chim. Fr., 4, 1631 (1970)
96. G. EIGHINGER
J. Electroanal. Chem., 74, 183 (1976)
97. B. GOSSE, A. DENAT
C.R. Acad. Sci., Paris, 279, série C (1974)
98. H.B. KAGAN, N. LANGLOIS, T.P. DANG
J. Organomet. Chem., 90, 353 (1975)
99. A. CABRERA
Thèse de Doctorat es sciences physiques (Nov. 1986)
100. E. PAUMART, S. MUTEZ, A. MORTREUX, F. PETIT
Soc. Chim. Charb., FR 8503670 (13/03/85)

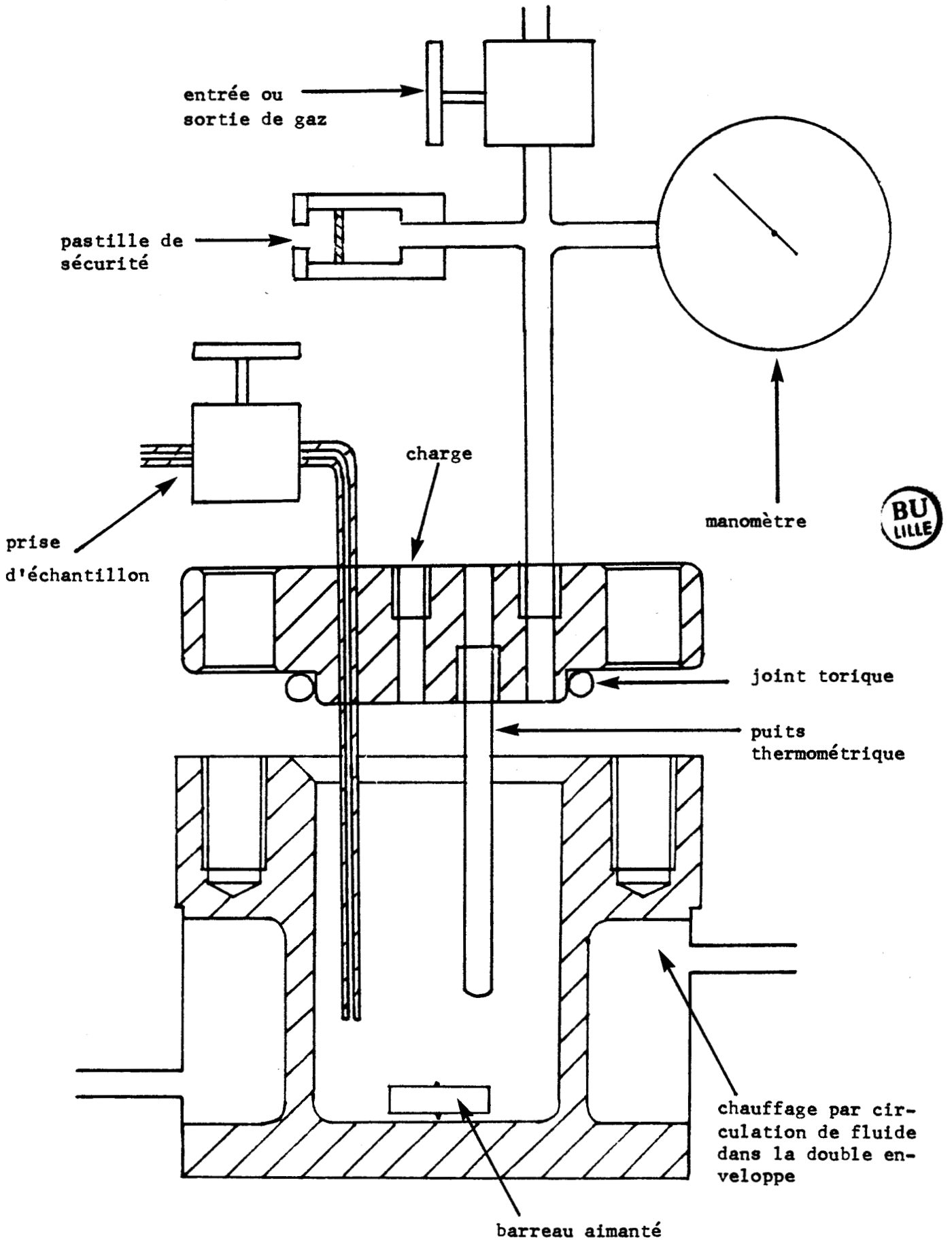
101. P.S. PREGOSIN, S.N. SZE
Helv. Chim. Acta, 61 (117), 1848 (1978)
102. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie
vol. 46, Teil C2, p. 218 Springer Verlag, Berlin (1975)
103. E. PAUMART
Thèse de docteur-ingénieur en cours
104. J.J. ZUCKERMAN
J. Chem. Soc., 1322 (1963)
105. G.T. COCKS, J.J. ZUCKERMAN
Inorg. Chem., 4 (4), 592 (1965)
106. H. NAJER, P. CHABRIER, R. GIUDICELLI
Mémoire présenté à la Soc. Chim. Fr., 1142 (1954)

ANNEXES

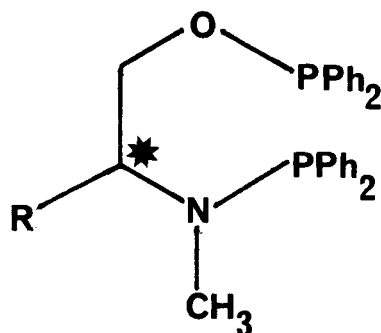


Rampe mixte "azote-vide"

Annexe 2



CARACTERISTIQUES RMN ^1H DES AMINOPHOSPHINE-PHOSPHINITES MIXTES

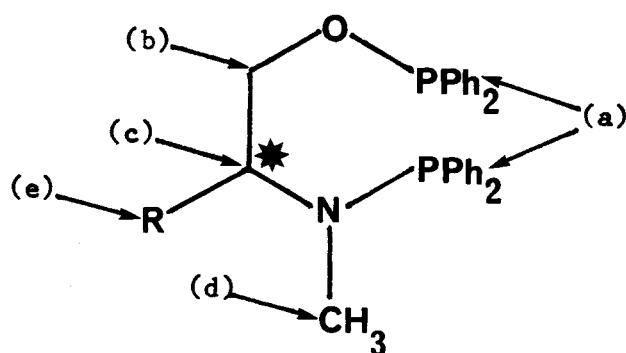


R :	RMN ^1H (δ (ppm) ; J(Hz))
$-\text{CH}_3$	7,60-7,00(m,2OH) ; 4,20-3,50(m,3H) 2,40(d,3H ; J : 3) ; 1,15(d,3H ; J : 6)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	7,30(s,2OH) ; 4,00-3,60(m,3H) 2,40(d,3H) ; 2,10-1,50(m,1H) 0,90(d,6H ; J : 6)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{CH}_2-\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	7,30(s,2OH) ; 4,00-3,50(m,3H) 2,35(d,3H ; J : 3) ; 1,60-1,10(m,3H) 0,90(d,6H)
$-\text{C}_6\text{H}_5$	7,30(s,25H) ; 4,50-4,00(m,3H) 2,35(d,3H ; J : 3)
$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	7,30-7,00(m,25H) ; 4,00-3,60(m,3H) 2,60(s,2H) ; 2,30(d,3H)

BU
LLE

Les spectres ont été réalisés en solution dans CDCl_3 ; les déplacements chimiques sont donnés avec comme référence le TMS.

CARACTERISTIQUES RMN ¹³C DES AMINOPHOSPHINE-PHOSPHINITES MIXTES



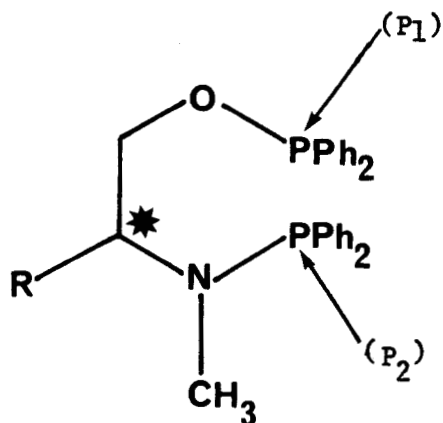
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
-CH ₃	125 126 ^{-(m)}	72,6 (d.d.) 2 ^{Jcp} : 17,70 3 ^{Jcp} : 8,25	61,00(d.d.) 2 ^{Jcp} : 36,05 3 ^{Jcp} : 8,70	32,50(d) 2 ^{Jcp} : 8,50	16,80 2 ^{Jcp} : 7,70
CH ₃ -CH CH ₃	126 134 ^{-(m)}	71,2 (d.d.) 2 ^{Jcp} : 18,40 3 ^{Jcp} : 6,7	73,13(d.d.) 2 ^{Jcp} : 36,4 3 ^{Jcp} : 9,3	33,5 (d) 2 ^{Jcp} : 10,3	21,30-20,34-(CH ₃) ₂ 29,00 CH-
CH ₃ CH ₂ -CH CH ₃	126 142 ^{-(m)}	72,2 (d.d.) 2 ^{Jcp} : 17,30 3 ^{Jcp} : 6	64,0 (d.d.) 2 ^{Jcp} : 37,1 3 ^{Jcp} : 8,4	38,2 (d) 2 ^{Jcp} : 10,2	21,90-23,5-(CH ₃) ₂ 24,6 -CH 39,8(d) 2 ^{Jcp} : 8,33 -CH ₂ -
-C ₆ H ₅	127 133 ^{-(m)}	69,5 (d.d.)	68,7 (d.d.)	33,4 (d) 2 ^{Jcp} : 8,3	127-133(m)
-CH ₂ -C ₆ H ₅	126,2 139,5 ^{-(m)}	71,7 (d.d.) 2 ^{Jcp} : 17,8 3 ^{Jcp} : 5,8	66,7 (d.d.) 2 ^{Jcp} : 34,5 3 ^{Jcp} : 8,3	32,7 (d) 2 ^{Jcp} : 9,6	37,54-CH ₂ - 126,2-139,5-C ₆ H ₅

**BU
LLE**

Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au TMS ; les constantes de couplage en Hz, le solvant : CDCl₃.

Annexe 5

CARACTERISTIQUES RMN ³¹P DES AMINOPHOSPHINE-PHOSPHINITES MIXTES



R	$\delta(P_1)$	$\delta(P_2)$
- CH ₃	113,2	58,1
-CH(CH ₃) ₂	114,3	62
-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	113,8	59,5
- C ₆ H ₅	114,9	59,3
-CH ₂ C ₆ H ₅	114,2	60

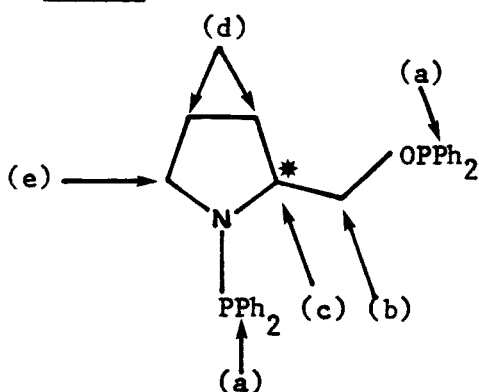


Les déplacements chimiques sont donnés par rapport à H₃PO₄ (85 %)

Annexe 6

CARACTERISTIQUES RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P DE LA PRONOP

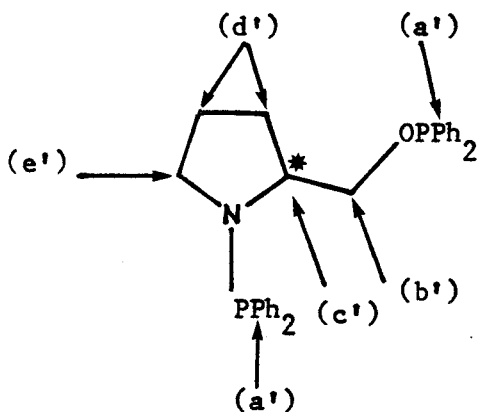
RMN ^1H



^1H (C_6D_6 , TMS, δ (ppm))

- (a) = 7,1-8 (m, 20H)
- (b) = 3,3-4 (m, 2H)
- (c) = 2,7 (m, 1H)
- (d) = 1,5-2,1 (m, 4H)
- (e) = 3,05 (q, AB, 2H)

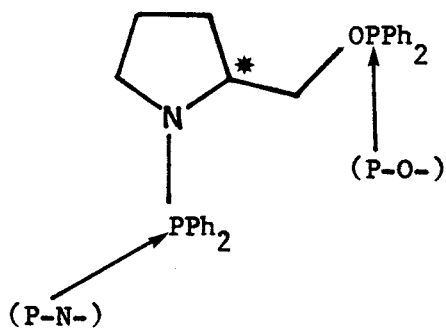
RMN ^{13}C



^{13}C (C_6D_6 , TMS, δ (ppm), J(Hz))

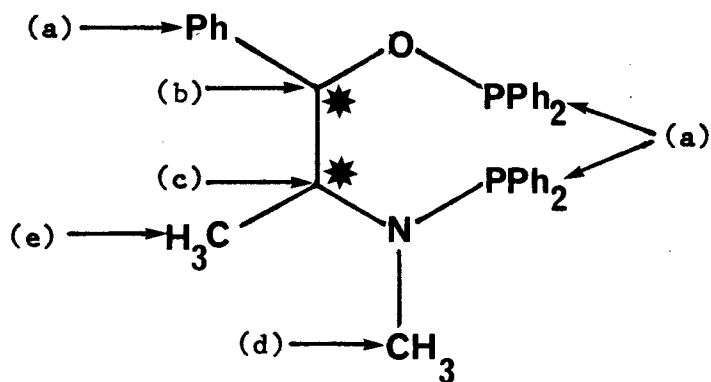
- (a') = 128-133,4 (m, $-\text{C}_6\text{H}_5$)
- (b') = 73,1 (d.d. ; $^2\text{J}_{\text{cp}}$: 17,2 ; $^3\text{J}_{\text{cp}}$: 5,7)
- (c') = 63,8 (d.d. ; $^2\text{J}_{\text{cp}}$: 19,3 ; $^3\text{J}_{\text{cp}}$: 8,1)
- (d') = 25,5(S) ; 29,6 (d, $^2\text{J}_{\text{cp}}$: 5,6)
- (e') = 47,2 (d, $^2\text{J}_{\text{cp}}$ = 9)

RMN ^{31}P



δ (P-O-) = 113,5 ppm / H_3PO_4 (85 %)

δ (P-N-) = 45,6 ppm

CARACTERISTIQUES ^1H , ^{13}C DES EPHOSRMN ^1H

	(-) et (+) -EPHOS	(-) Ψ et (+) Ψ -EPHOS
(a)	7,4 (m, 25H)	7-8 (m, 25H)
(b)	4,8 (m, 1H)	4,95 (m, 1H)
(c)	4,0 (m, 1H)	4,0 (m, 1H)
(d)	2,2 (d, 3H)	2,3 (d, 2H)
(e)	1,3 (d, 3H)	1,15 (d, 3H)


RMN ^{13}C 

	(-) et (+) -EPHOS	(-) Ψ et (+) Ψ -EPHOS
(a)	129 - 134 (m)	129 - 130 (m)
(b)	86,9 (d.d.) $^2\text{J}_{\text{cp}} = 18,4$ $^3\text{J}_{\text{cp}} = 10,5$	86,8 (d.d.) $^2\text{J}_{\text{cp}} = 18$ $^3\text{J}_{\text{cp}} = 10,5$
(c)	65,8 (d.d.) $^2\text{J}_{\text{cp}} = 37,9$ $^3\text{J}_{\text{cp}} = 7,2$	66,2 (d.d.) $^2\text{J}_{\text{cp}} = 37,0$ $^3\text{J}_{\text{cp}} = 7,8$
(d)	31,8 (d) $^2\text{J}_{\text{cp}} = 10,0$	31,0 (d) $^2\text{J}_{\text{cp}} = 10,0$
(e)	17,1 (d) $^2\text{J}_{\text{cp}} = 4,6$	16,6 $^2\text{J}_{\text{cp}} = 4,5$

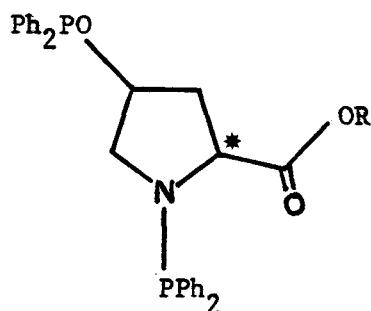
Annexe 8

CARACTERISTIQUES RMN ³¹P DES EPHOS

	(-) et (+) -EPHOS	(-) et (+) -EPHOS
(P-O-)	111,1	110,5
(P-N-)	63,8	63,7



Annexe 9

CARACTERISTIQUES RMN ¹H DES LIGANDES ISSUSDE LA L-HYDROXYPROLINEBU
LILLE

R	(ppm) ; J(Hz)
-O-CH ₂ -CH ₃	0,9 (9, 2H) ; 3,92 (t, 3H) ; 4,48 (m, 2) 2,14 (m, 2) ; 2,5 (m, 2) ; 7,1-7,5 (m, 2OH)
-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₃	0,86 (t, J = 7, 3H) ; 2,06 (q, J = 7, 2H) ; 3,1 (m, 6H) ; 3,9 (m, 2H) ; 4,4 (m, 2H) ; 6,9-7,6 (m, 2OH)
-NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	0,77 (t, 3H) ; 1,1 (m, 4H) ; 2,3 (m, 2H) 3,2 (m, 2H) ; 4,3 (q, J = 6) ; 5,8 (m, 1H) ; 7,1-7,6 (m, 2OH)

Les spectres ont été réalisés en solution dans C₆D₆, avec comme référence le TMS.

Annexe 10

CARACTERISTIQUES RMN ¹³C DES LIGANDES ISSUS

DE LA L-HYDROXYPROLINE

R	δ (ppm), J(Hz)	Solvant
-O-CH ₂ -CH ₃	64,4 (d, ² J _{cp} = 30,5) ; 79,7 (m) ; 39,3 (m) 14,3 (s) ; 60,1 (s) ; 174,8 (s) 127,8 ; 132,9 (m)	C ₆ D ₆
-O(CH ₂) ₂ O-CH ₂ -CH ₃	17,1(s) ; 41,4 (m) ; 56,7 (m) ; 65 (s) ; 66,3 (d, ² J _{cp} = 11) ; 68,4 (s) ; 70,2 (s) ; 81,4 (d, ² J _{cp} = 20,7) ; 130-143 (m)	CD ₂ Cl ₂
-NH(CH ₂) ₃ CH ₃	20,2 (s) ; 32 (s) ; 39,2 (s) ; 39,9 (m) ; 55,3 (m) ; 66,6 (d, ² J _{cp} = 31,7) ; 79,8 (d, ² J _{cp} = 19,5) ; 128,5-138,4 (m); 173 (s)	C ₆ D ₆



Annexe 11

CARACTERISTIQUES RMN ³¹P DES LIGANDES ISSUS

DE LA L-HYDROXYPROLINE

R	δ (P-O-)	δ (P-N-)
-O-CH ₂ -CH ₃	108,8	46,6
-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₃	108,7	46,7
-NH(CH ₂) ₃ CH ₃	109,1	49,6



POUVOIRS ROTATOIRES SPECIFIQUESDES AMINOPHOSPHINE-PHOSPHINITES MIXTES

LIGANDE	c g/100cm ³	$[\alpha]_D^{25}$
AlaNOP	1	+ 27,3
ValNOP	2	+ 2,9
LeuNOP	2	+ 15
PhAlaNOP	1	+ 1,1
PhGlyNOP	2	+ 1,4
ProNOP	1	+ 22,6
L(+) EPHOS	3	+ 56,8
Ψ (+) EPHOS	3	+ 15,8
E-ProNOP	1	- 96
EE-ProNOP	1	- 93
Bu-ProNOP	1	+ 170



Les mesures ont été effectuées dans le benzène.

$[\alpha]_D$ mesurés à 20 °C.

CARACTERISTIQUES RMN ³¹P DES COMPLEXES A BASE DE PLATINE

MODIFIES PAR LES AMINOPHOSPHINE-PHOSPHINITES MIXTES

L_2^*	(δ_{P-O})	(δ_{P-N})	$J_{Pt-P(O)}$ Hz	$J_{Pt-P(N)}$ Hz	$^2J_{P-P}$ Hz
ProNOP	81,442	51,887	3957,44	4029,2	13,782
AlaNOP	79,003	67,025	3968,270	4080,496	12,566
ValNOP	78,129	68,055	3961,379	4107,075	11,813
PhAlaNOP	79,040	67,873	3953,503	4087,387	11,813
PhGlyNOP	78,190	66,804	3939,721	4247,661	12,566
LeuNOP	78,829	67,316	3958,425	4093,293	12,383
L(+) EPHOS	82,435	73,801	3956,669	4145,083	8,845
(+) EPHOS	78,510	73,780	3598,637	4123,049	8,823
E- ProNOP	81,11	78,375	4217,708	4087,269	8,975
EE- ProNOP	81,018	78,523	4220,385	4094,720	8,978
Bu- ProNOP	78,675	78,675	4076,558	4065,729	9,844

Les déplacements chimiques sont donnés par rapport à H_3PO_4 85 %



Annexe 14

CARACTERISTIQUES RMN ³¹P DES COMPLEXES DU PLATINE

MODIFIES PAR DES PHOSPHINES BIDENTATES

LIGANDE	δ_P	J_{Pt-P} Hz
(-)-DIOP	0,294	3520,508
$Ph_2P-CH_2-PPh_2$	- 59,60	3046,88
$Ph_2P\langle CH_2 \rangle_2 PPh_2$	46,880	3605,012
$Ph_2P\langle CH_2 \rangle_3 PPh_2$	- 52,04	3406,98



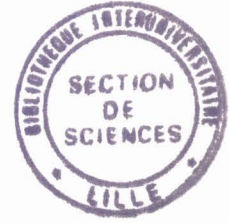
Les déplacements chimiques sont donnés par rapport à H_3PO_4 85 % .

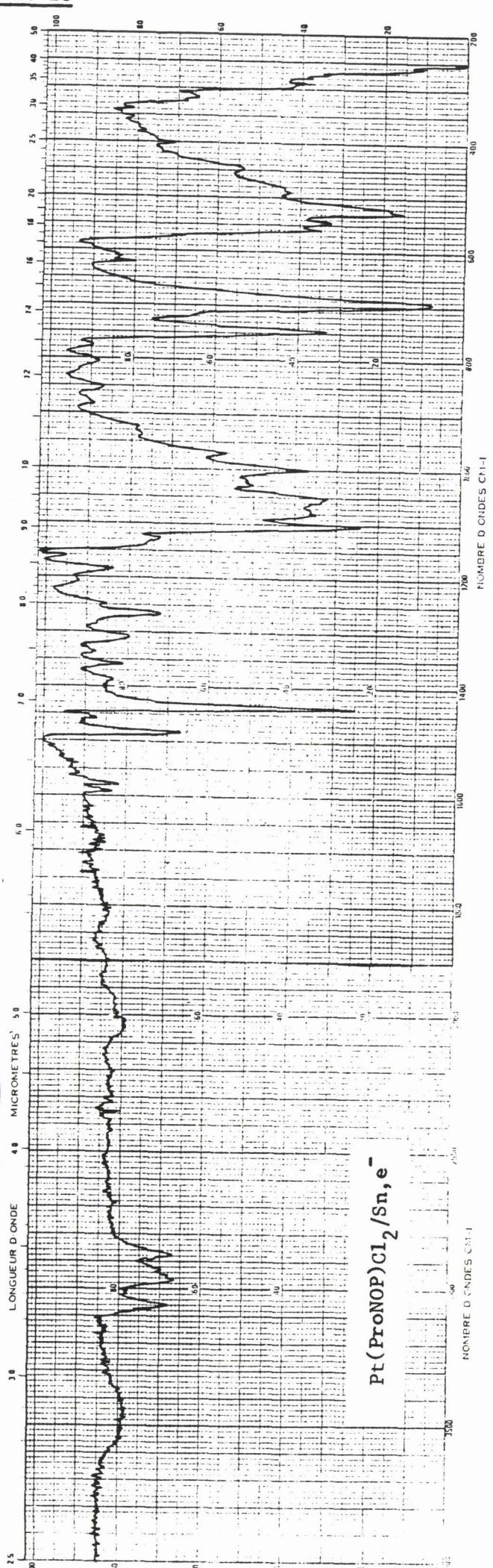
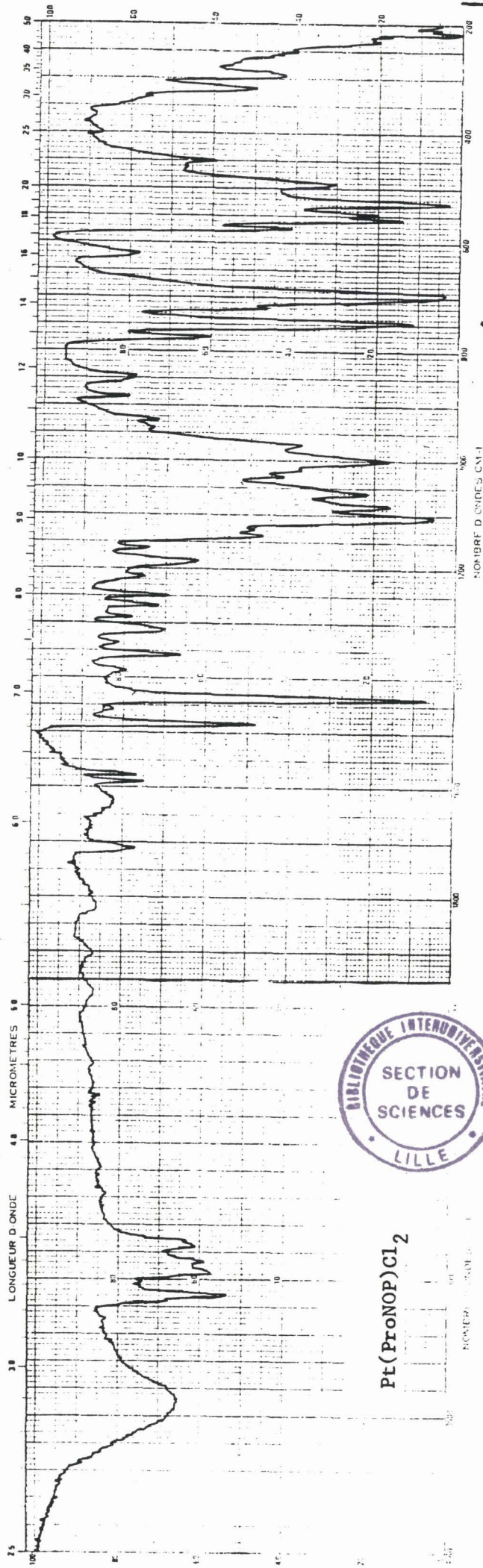
Compte-tenu de la très faible solubilité du complexe platiné modifié par la diphénylphosphino-1,4butane dans les solvants organiques courants, nous n'avons pu le caractériser par RMN ³¹P.

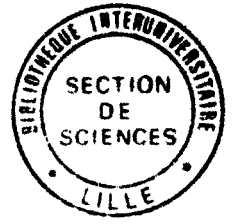
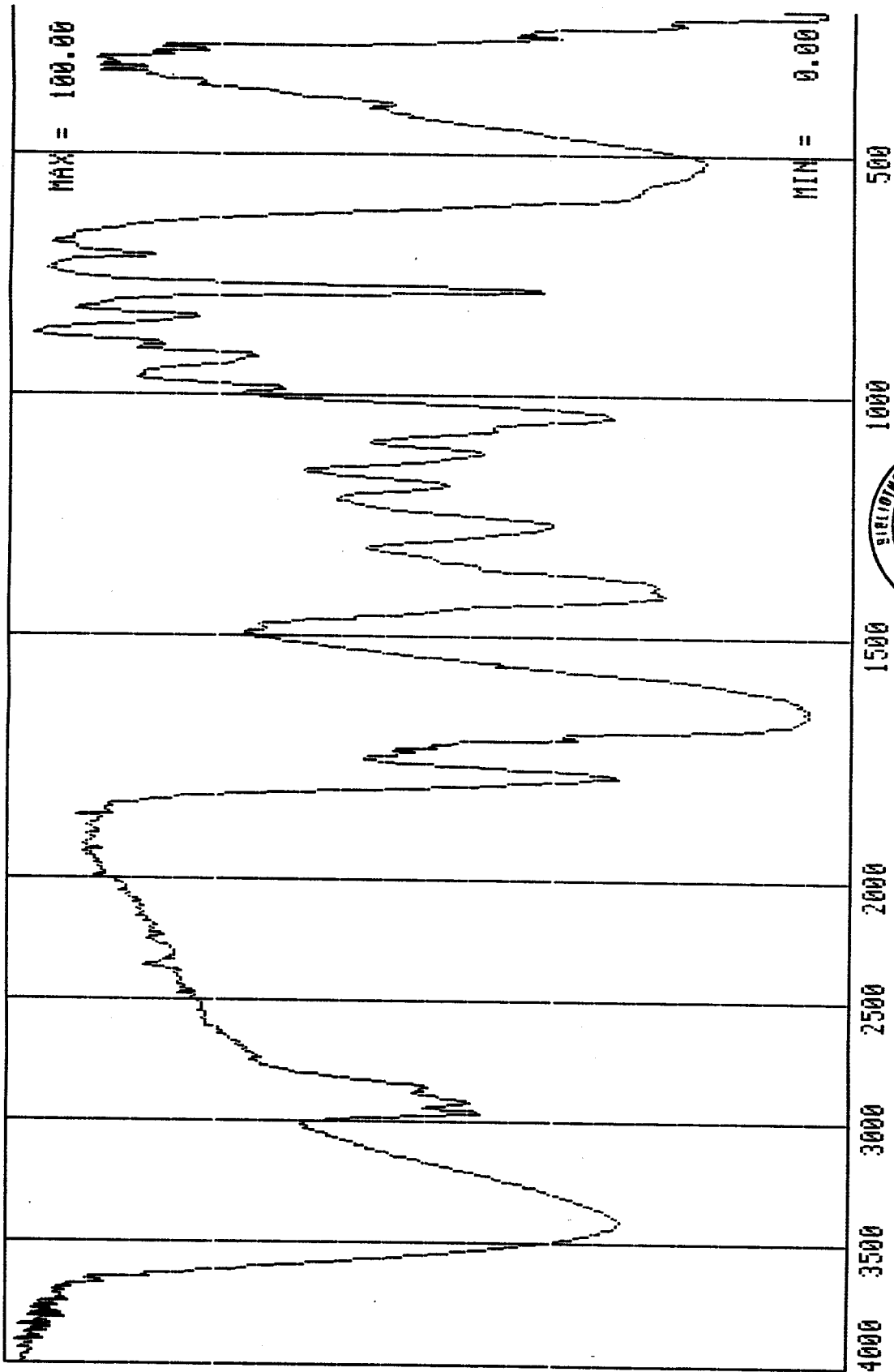
CARACTERISTIQUES RMN ^{31}P DES DIFFERENTS COMPLEXES BICHELATES PAR LA PRONOP ET LA DIOP

	δ (P-O) ppm	δ (P-N) ppm	$J_{\text{Pt-P(O)}}$ Hz	$J_{\text{Pt-P(N)}}$ Hz	$2J_{\text{P-P}}$ Hz
$\text{Pt(ProNOP)Cl}_2/\text{Sn,e}^-$	80,180	50,205	3941,514	4028,32	13,563
Pt(ProNOP)Cl_2	81,442	51,887	3957,44	4029,2	13,782
$\text{Pt(ProNOP)(SnCl}_3\text{)Cl}$	87,2097	61,185	3830,296	3379,992	14,668

	δ (P) ppm	$J_{\text{Pt-P}}$ Hz
Pt(DIOP)Cl_2	0,294	3520,508
$\text{Pt(DIOP)Cl}_2/\text{Sn,e}^-$	0,159	3515,626

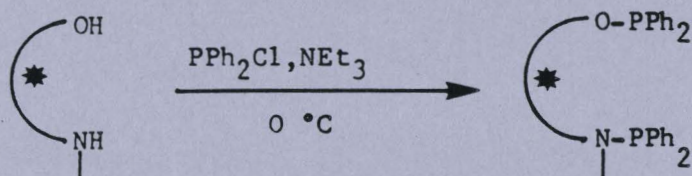




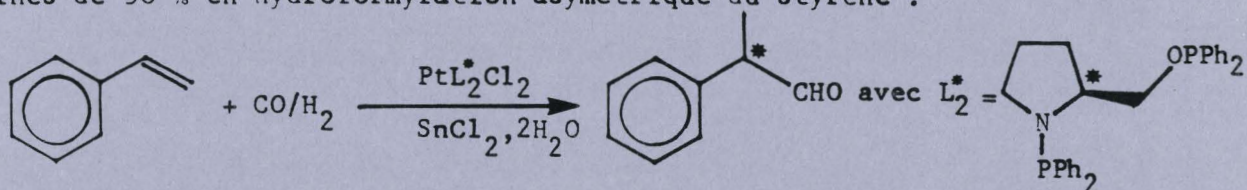


RESUME

Une nouvelle série de ligands chiraux accessibles en une ou quatre étapes à partir d'aminoalcools ou d'acides naturels peut être aisément obtenue :



Coordonnés au platine, ils permettent d'atteindre des inductions asymétriques voisines de 50 % en hydroformylation asymétrique du styrène :



La génération par voie électrochimique d'entités catalytiques nouvelles à base de platine a permis :

- en milieu C_6H_6/CH_3CN , d'exalter l'induction asymétrique ($ee = 62\%$)
- en milieu C_6H_6/CP , de favoriser la production d'aldéhyde linéaire (98 % avec l'hexène-1).

MOTS CLES

- Catalyse homogène
- Coordinat
- Hydroformylation
- Electrochimie
- Platine divalent
- Régiosélectivité
- Synthèse asymétrique

