

N° d'Ordre 74

50376
1986
271

50376
1986
271

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE

par

Armando CABRERA



GENERATION ELECTROCHIMIQUE DE COMPLEXES DU COBALT :

APPLICATIONS EN CATALYSE HOMOGENE

Exemplaire corrigé après avis du jury

Soutenue le 26 Novembre 1986 devant la Commission d'Examen :

Messieurs	F. PETIT	Président
	R. POILBLANC	Rapporteur
	A. MORTREUX	Rapporteur
	S. LECOLLIER	Examineur
	H. RUDLER	Examineur

Mes remerciements vont à Messieurs Francis PETIT et André MORTREUX, Professeurs du Laboratoire de Chimie Organique Appliquée où ce travail a été réalisé ainsi qu'à Messieurs S. LECOLLIER, R. POILBLANC et H. RUDLER qui composent le jury.

Je remercie également la personne qui a frappé cette thèse.

Le financement de ce mémoire a été assuré par une bourse du Ministère des Relations Extérieures du Gouvernement Français en 1985, ainsi qu'une bourse du CNRS en 1986.

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 PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE 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. FURET 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. BOSCO 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. JOURNEL 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. MAIZIFRES 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	Génétique
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

P L A N
=====

Introduction

1 - L'électrosynthèse d'espèces réduites à base de cobalt

1.1. Introduction

1.2. Résultats Expérimentaux et Discussion

1.2.1. Etude voltampérométrique

1.2.2. Obtention Electrochimique de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$

2 - Hydroformylation des Alcènes sur catalyseurs au Cobalt (Procédé Oxo)

2.1. Introduction

2.1.1. Système de cobalt non modifié

2.1.2. Système de cobalt modifié

2.1.3. Hydroformylation avec clusters de cobalt

2.1.4. Hydroformylation avec systèmes bimétalliques de cobalt

2.2. Résultats et Discussion

2.2.1. Utilisation de solutions électroréduites comme système catalytique

2.2.2. Utilisation de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ comme système catalytique

2.2.2.1. Hydroformylation d'hexène-1 en présence de carbonate de Propylène comme solvant

2.2.2.2. Hydroformylation d'hexène-1 en absence de carbonate de Propylène comme solvant

3 - Activation des Carbonates Organiques

3.1. Acétalisation sous pression

3.1.1. Résultats et Discussion

3.2. Hydrolyse des Carbonates Organiques

3.2.1. Résultats et Discussion

4 - Isomérisation des époxydes

4.1. Introduction

4.2. Résultats et Discussion

5 - Approche Organométallique - Mécanismes

6 - Partie Expérimentale

6.1. Solvants

6.2. Substrats

6.3. Anodes

6.4. Rampe

6.5. Réacteurs

6.6. Techniques Analytiques

6.6.1. Spectres Infrarouge

6.6.2. Spectrométrie de masse

6.6.3. Microsonde

6.6.4. Diffraction de rayons X en monocristal

6.6.5. Chromatographie en phase gazeuse

6.7. Etude Voltampérométrique

6.8. Coulométrie à potentiel imposé

6.8.1. Mise en oeuvre d'une coulométrie

6.9. Obtention électrochimique de composés du type $\text{Sn Co(CO)}_3\text{L}_4$

6.10 Synthèse Chimique du Sn Co(CO)_4

6.11 Synthèse Chimique du $\text{Sn Co(CO)}_4\text{L}_4$ $\text{L} = \text{P}\phi_3$

6.12 Tests Catalytiques sous pression

7.12.1. Déroulement d'une réaction d'hydroformylation type

7.12.2. Déroulement d'une réaction d'acétalisation type

7.12.3. Déroulement d'une réaction d'hydrolyse

7.12.4. Déroulement d'une réaction d'isomérisation de l'oxyde de propylène

7 - Conclusion Générale

8 - Annexes

8.1. Caractérisation des acétals des composés carbonyliques

8.2. Caractérisation du composé (I) $\text{Sn (Co(CO)}_4)_4$

8.2.1. Spectroscopie dans l'infrarouge

8.2.2. Spectrométrie de masse

8.2.3. Microsonde

8.2.4. Etude Cristallographique

8.3. Analyse des composés $\text{Sn Co(CO)}_3 \text{ L}_4$ (II)(III)(IV) par IR

9 - Bibliographie

INTRODUCTION

La catalyse par complexes de métaux de transition a vu ces dernières années l'essor d'un mode de génération particulier des entités actives, à savoir, l'utilisation de l'électrochimie pour obtenir de manière spécifique les espèces désirées.

Dans ce contexte, on peut citer quelques exemples intéressants obtenus dans notre laboratoire : la cyclodimérisation du butadiène-1,3 en vinyl-4 cyclohexène⁽¹⁾, la réaction de métathèse des oléfines⁽²⁾ et l'hydroformylation des alcènes⁽³⁾. Ces quelques exemples montrent que l'électrogénération par réduction de complexes des entités actives est une méthode douce qui permet de contrôler le degré d'oxydation du métal en imposant un potentiel à la solution.

Par ailleurs, il est bien connu que les composés du cobalt sont largement utilisés en réactions de carbonylation⁽⁴⁾, en particulier des alcènes, et qui fournit un des exemples les plus utilisés de l'application industrielle de la catalyse homogène, à savoir la synthèse oxo.

Dans ces réactions de carbonylation, l'intervention de l'espèce $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ est préconisée la plupart du temps en tant qu'espèce active, et la synthèse électrochimique de cet anion a déjà été mise en évidence sans toutefois appliquer cette réaction en catalyse⁽⁵⁻⁹⁾. Dans le présent travail, notre objectif a donc consisté en un premier temps à étudier la synthèse de $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ et d'utiliser ce résultat à son application dans des réactions d'hydroformylation. Nous verrons par suite comment l'utilisation du solvant carbonate de propylène nous a permis d'orienter nos recherches plus spécifiquement vers l'activation des carbonates cycliques, en réactions d'hydrolyse et d'acétalisation, pour terminer par celle des oxiranes sur ces mêmes catalyseurs.

I - L'ELECTROSYNTHESE D'ESPECES REDUITES A BASE DE COBALT

1.1 - INTRODUCTION :

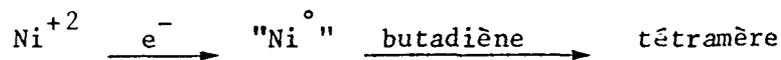
Dans certaines conditions, l'association des complexes de métaux de transition avec des agents réducteurs ou avec des acides de LEWIS donne lieu à la formation d'espèces soit neutres ou ioniques, qui présentent une activité catalytique pour la transformation de petites molécules: cependant, quelques fois il est difficile de déterminer la nature des espèces actives, de même que l'état d'oxydation et le degré de coordination du métal central. A cet égard, l'électrochimie peut-être utile pour la synthèse d'entités catalytiques puisqu'il est possible de connaître le nombre d'électrons transférés, contrôler le potentiel de la solution, et par ce biais permet d'éliminer la concentration excessive de cocatalyseur pour certains procédés ⁽¹⁰⁾. Cet ensemble de facteurs donne aussi l'accès à des systèmes plus "propres", et donc, plus favorables à l'étude des espèces intervenant dans la réaction.

Dans le meilleur des cas, la synthèse par voie électrochimique d'un catalyseur doit conduire à un composé spécifique et défini ⁽⁷⁾ lequel, devrait être isolé du milieu d'électrolyse et ensuite utilisé dans le procédé choisi.

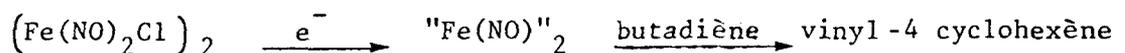
Cependant, dans la majorité des cas, sont préparées des solutions électroréduites contenant l'espèce active, et utilisées directement pour réaliser la transformation chimique. Parmi les exemples typiques de systèmes catalytiques obtenus par l'électrochimie, on peut citer :

- La dissolution anodique d'aluminium avec un métal de transition (Cr, Ti, V) dans une solution électrolytique de 1,2 dichloréthane contenant un sel d'ammonium quaternaire est utilisée pour la formation d'initiateurs pour la polymérisation de l'éthylène ⁽¹¹⁾.

- L'électroréduction de solutions contenant un sel de nickel dans l'éthanol ou le diméthoxyéthane en utilisant du perchlorate de tétrabutylammonium comme électrolyte support utilisée dans la tétramérisation du butadiène ⁽¹²⁾

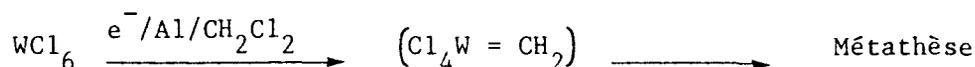


- La cyclodimérisation de diènes par électrosynthèse de fer dinitrosyle dans le carbonate de propylène ⁽¹³⁾

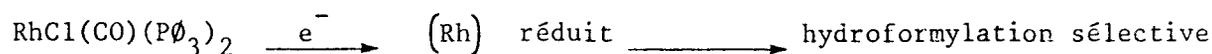


- L'électroréduction d'hexachlorure de tungstène avec une anode d'aluminium génère une espèce active qui catalyse la réaction de métathèse d'alcènes

en présence de solvants halogénés ⁽²⁾



- La réaction d'hydroformylation des alcènes catalysée par l'espèce résultant de l'électroréduction de $RhCl(CO)(P\phi_3)_2$ en utilisant du carbonate de propylène comme solvant et une anode de $Fe^{(3)}$



Les systèmes électroréduits présentent actuellement les avantages suivants ⁽¹⁴⁾ :

- a) Activités et sélectivités sont souvent supérieures aux mêmes réactions menées par voie chimique.
- b) Une meilleure connaissance et utilisation du degré d'oxydation du métal.
- c) Il est possible d'isoler plus facilement les espèces actives compte tenue de l'absence de produits secondaires issus d'une réduction chimique.
- d) De même de récupérer et recycler le précurseur catalytique.

Les différents exemples montrent que l'électroréduction de solutions de composés de métaux de transition, peut générer des entités actives capables de catalyser de manière effective quelques réactions organiques, et qui laisse présager que cet aspect de la catalyse de coordination fera l'objet d'une généralisation à d'autres réactions homogènes.

Pour notre part, dans ce chapitre nous nous sommes attachés à rechercher des conditions électrochimiques de synthèse d'espèces réduites du cobalt carbonyle $Co_2(CO)_8$, dont le résultat devrait être l'anion $Co(CO)_4^-$, connu pour catalyser bon nombre de réactions de carbonylation ⁽⁷⁰⁾.

1.2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS :

La réduction électrochimique de $Co_2(CO)_8$ a déjà fait l'objet de travaux dans lesquels l'électrolyse était effectuée à intensité constante ⁽⁸⁾ ou à potentiel contrôlé avec pour objectif unique la détermination du potentiel de réduction. ⁽⁵⁾ Afin de générer une entité réduite active exempte de composés susceptibles d'intervenir lors de la réaction, nous avons donc effectué la

réduction électrochimique à potentiel cathodique imposé d'une solution de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

1.2.1. Etude voltampérométrique de la réduction de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$:

Des essais ont été effectués dans différents solvants Carbonate de propylène (C.P.), Acétonitrile, N-Méthyl Pyrrolidone (N.M.P.) choisis en fonction de leur domaine d'électroactivité (15)(16)(17). L'étude voltampérométrique d'une solution $1.1.10^{-3}$ M de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ a révélé la présence d'une vague de réduction de $E_{1/2} = -0.8$ volt/Ag/AgCl dans le mélange C.P./Bz, laquelle peut correspondre à la formation de l'espèce $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ (7)(5)(8) selon la réaction suivante :



Les courbes voltampérométriques sont représentées dans les figures 1-5 ; la courbe de la figure 3 correspond à l'étude après électrolyse de la solution au potentiel imposé de -0.8 V : nous constatons alors que la solution est devenue vert foncé, la quantité d'électricité consommée correspondant à la réduction de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en $2 \text{Co}(\text{CO})_4^-$.

Dans le cas de l'utilisation d'un mélange acétonitrile/Bz comme solvant, on observe une vague de réduction de $E_{1/2} = -1.2$ V. La courbe de la figure 5 correspond à la voltampérométrie cyclique effectuée après avoir électrolysé la solution au potentiel imposé de -1.2 V, le nombre de coulombs consommés correspondant à la réduction de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en $2 \text{Co}(\text{CO})_4^-$.

Il semble donc que l'on puisse obtenir une réduction de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sans trop de difficultés dans les solvants organiques, ce qui permettra d'envisager ultérieurement des catalyses sur ces solutions électroréduites.

1.2.2. Obtention électrochimique du cluster $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$:

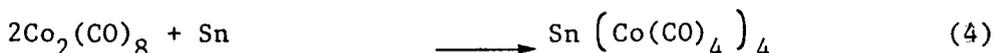
D'une manière générale, les électrolyses effectuées pour l'obtention d'espèces actives se font dans une cellule à compartiment non séparés, ce qui implique nécessairement un processus d'oxydation à l'anode dans le milieu réactionnel.

Au cours de divers essais, il a pu être remarqué un phénomène particulier lors de l'utilisation d'une anode en étain, à savoir la précipitation d'un produit rouge dans le mélange benzène/C.P. et apparition d'une solution vert foncé. Soumis à diverses analyses détaillées en annexe (IR, spectrométrie de masse, microsonde, Rayons X), celui-ci s'est révélé être le cluster $\text{Sn} \left(\text{Co}(\text{CO})_4 \right)_4$, isolable avec un bon rendement (60%) à l'état pur.

Notons que cette technique de synthèse de ce composé présente de gros avantages par rapport à celles reportées par ailleurs utilisant des voies chimiques, à partir de SnCl_2 ⁽¹⁸⁾, SnCl_4 ⁽¹⁹⁾, $\text{Sn}(\text{Ar})_2$ ⁽²⁰⁾ ou Sn ⁽²¹⁾ et $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, auquel cas le temps réactionnel nécessaire varie de 4 à 145 h, avec un rendement maximum de 50 %. Dans ces synthèses, la formation d'intermédiaires $\text{Ar}_2\text{Sn} \left(\text{Co}(\text{CO})_4 \right)_2$ ou $\text{Cl}_2\text{Sn} \left(\text{Co}(\text{CO})_4 \right)_2$ est préconisée, leur réaction sur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ donnant le produit final. Ce dernier peut être ultérieurement recristallisé dans l'acétone ou le pentane, mais avec décomposition partielle ⁽¹⁹⁾, ce qui rend ce type de synthèse délicat pour l'obtention d'un produit pur.

La méthode ainsi décrite de synthèse électrochimique apparait donc comme une méthode très intéressante pour l'obtention de ce cluster.

Dans le schéma 1 est suggéré le mécanisme de formation de ce composé :



SCHEMA 1

La réduction électrochimique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ayant été mise en évidence dans ce premier chapitre, de même que la synthèse nouvelle d'un cluster $\text{Sn} \left(\text{Co}(\text{CO})_4 \right)_4$ (I), nous nous sommes attachés ultérieurement à utiliser ces résultats pour étudier le comportement catalytique à la fois des solutions électroréduites et du cluster (I), dans des réactions dans lesquelles l'intervention de l'espèce $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ est généralement admise en tant qu'intermédiaire catalytique.

Nous aborderons donc tout d'abord l'étude de la réaction d'hydroformylation des alcènes dans le chapitre qui suit.

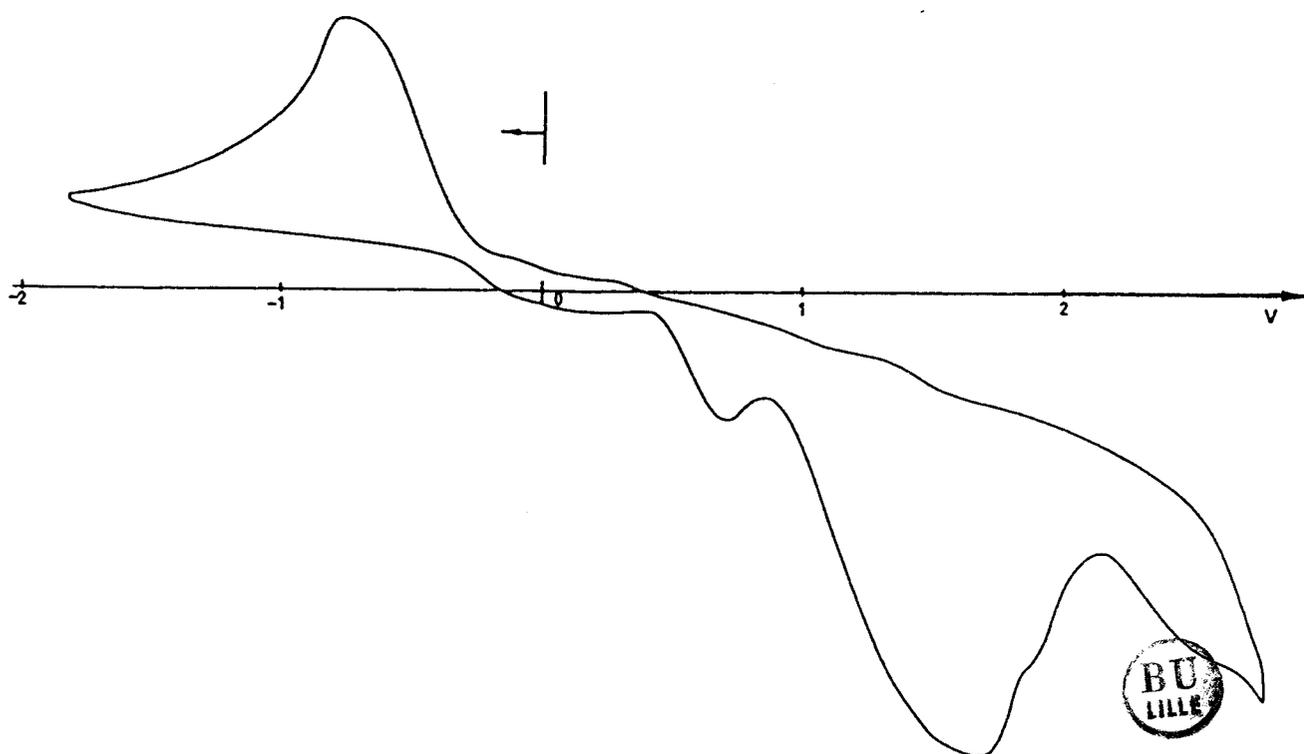
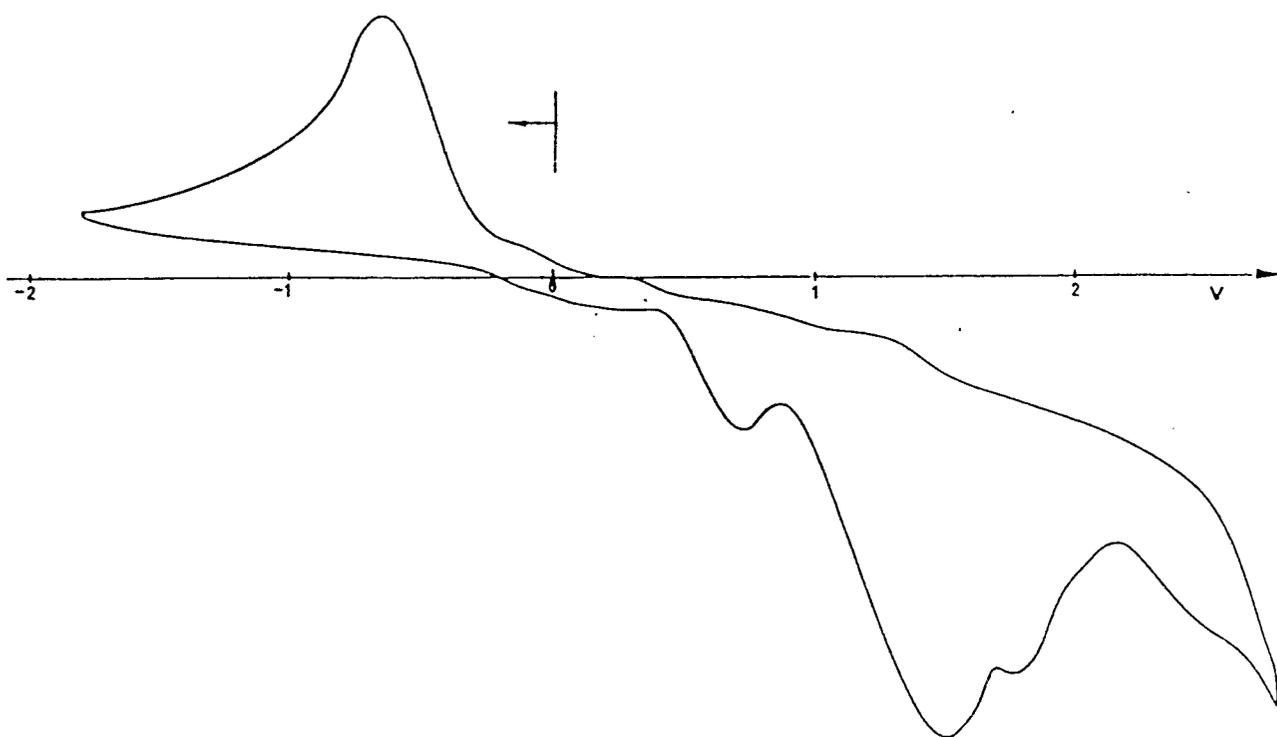


Figure 1 : Voltampérométrie cyclique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ $2.0 \cdot 10^{-3}$ M dans le CP/Bz sous atmosphère de N_2 , NBu_4PF_6 0.05M, vitesse de balayage 0.1V/s.

Figure 2 : Voltampérométrie cyclique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ $2.0 \cdot 10^{-3}$ M dans le CP/Bz sous atmosphère de CO/H_2 , NBu_4PF_6 0.05M, vitesse de balayage 0.1V/s.

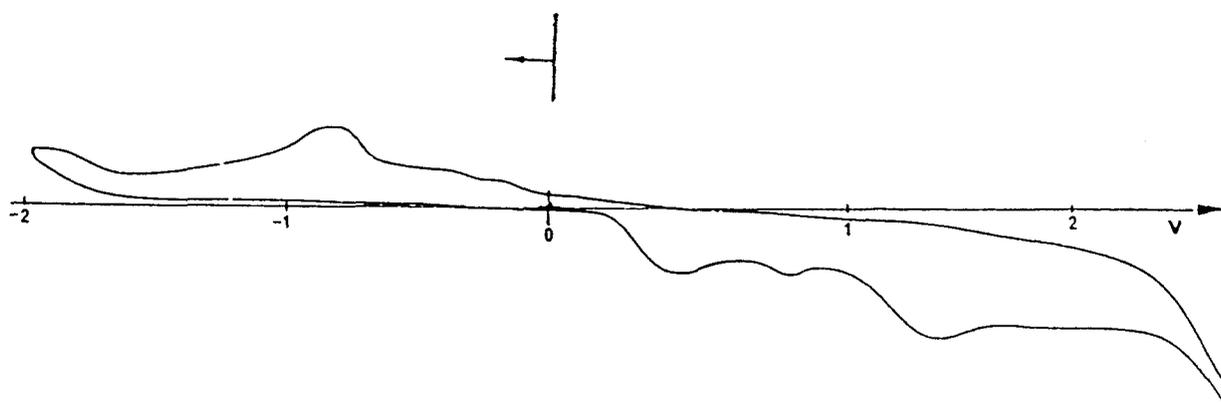


Figure 3 : Voltampérométrie cyclique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans le C.P./Bz après
----- électrolyse (atmosphère de N_2) de la solution à potentiel
cathodique imposé de $-0.8\text{V}/\text{Ag}/\text{Ag}^+$ vitesse de balayage $0.1\text{V}/\text{s.}$,
électrode Sn.

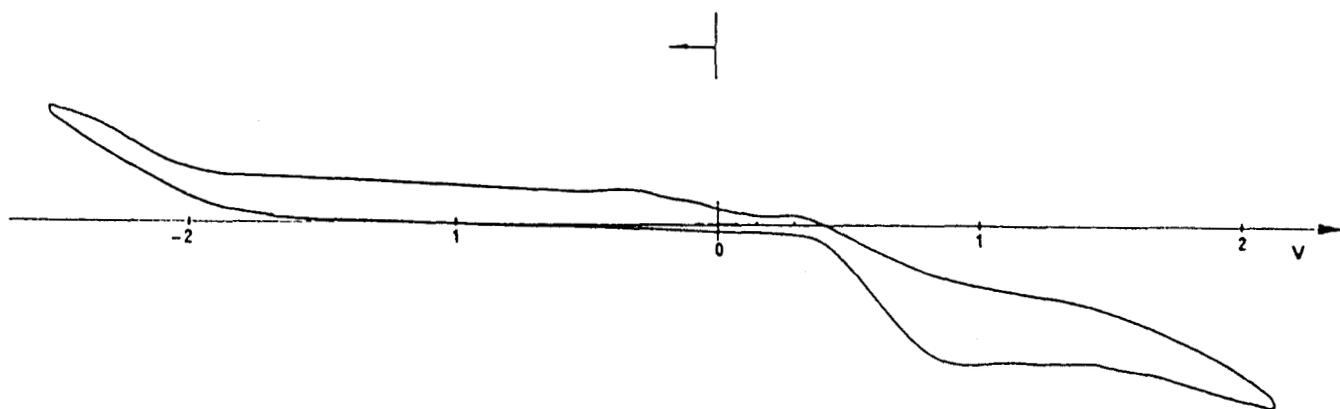
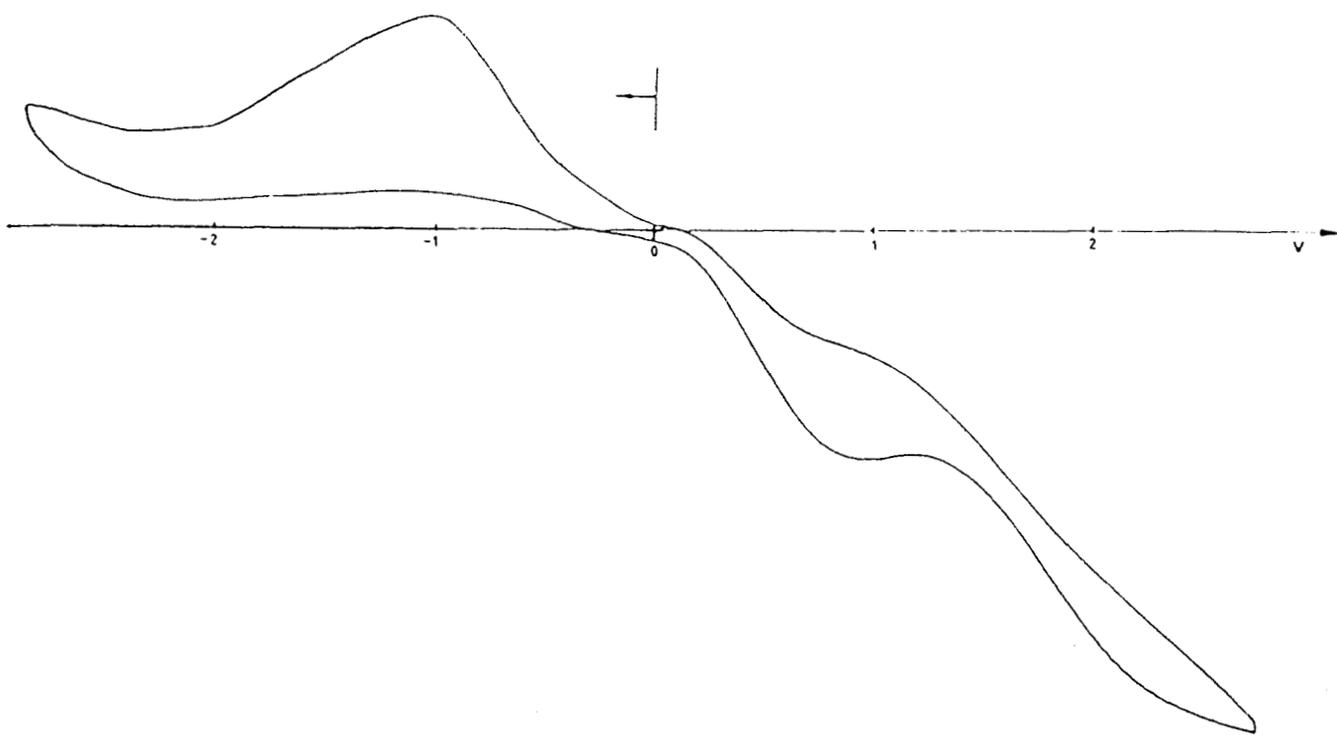


Figure 4 : Voltampérométrie cyclique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ $2.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ dans l'acétonitrile/Bz sous atmosphère de N_2 , NBu_4PF_6 0.05M, vitesse de balayage 0.1V/s.

Figure 5 : Voltampérométrie cyclique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans l'acétonitrile/Bz après électrolyse (sous atmosphère de N_2) de la solution à potentiel cathodique imposé de $-1.2\text{V}/\text{Ag}/\text{Ag}^+$, vitesse de balayage 0.1V/s., électrode Sn.

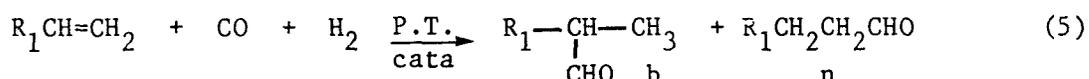
2 - HYDROFORMYLATION DES ALCENES SUR CATALYSEURS AU COBALT :
(PROCEDE OXO)

2.1 - INTRODUCTION -- RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES :

Cette réaction transforme les oléfines en aldehydes et alcools en utilisant HCo(CO)_4 , lequel est généré "in situ" à partir d'une source de cobalt et de gaz de synthèse (CO/H_2), le procédé utilise généralement des températures de l'ordre de 140-180°C, et des pressions comprises entre 200 et 300 bar⁽⁴⁾. L'importance de cette réaction est grande parce que les produits obtenus peuvent se convertir en une série de composés intermédiaires stratégiques pour l'industrie chimique, comme le sont les alcools, acides, diols, esters, lesquels sont utilisés pour l'obtention de détergents, lubrifiants plastifiants et dissolvants.

Les compagnies qui utilisent le procédé d'hydroformylation sont disséminées dans le monde entier, et on peut citer, entre autres ⁽²²⁾⁽²³⁾: BASF, ICI, KUHLMANN, CDF CHIMIE, MITSUBISHI, RUHRCHEMIE, SHELL, UCC et RHONE POULENC. Pour mener à bien la réaction sont préconisés plusieurs types de précurseurs :

a) Ceux qui utilisent les systèmes à base de cobalt non modifié, lesquels nécessitent une haute pression de CO pour éviter la désactivation et présentent en outre le désavantage d'une mauvaise sélectivité des produits de réaction : si on part d'une oléfine non symétrique on peut obtenir les possibilités suivantes :



Dans ce système, on obtient généralement un rapport aldehyde linéaire/aldehyde branché (n/b) égal à 4 ⁽²⁴⁾.

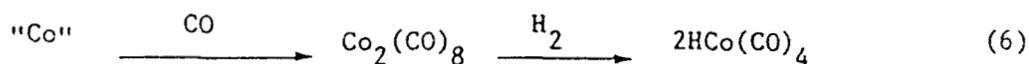
b) Ceux qui utilisent des systèmes au cobalt modifiés par des phosphines : la génération de l'espèce $\text{HCo(CO)}_3\text{PR}_3$, améliore la sélectivité jusqu'à $n/b=8$, ⁽²⁴⁾ élève la stabilité thermique du catalyseur mais diminue la vitesse de la réaction et augmente la capacité d'hydrogénation, ce qui provoque, une perte de 10 à 15 % du substrat en produits de réduction, en formant des alcools, esters et acétals.

c) Les systèmes utilisant des clusters du cobalt.

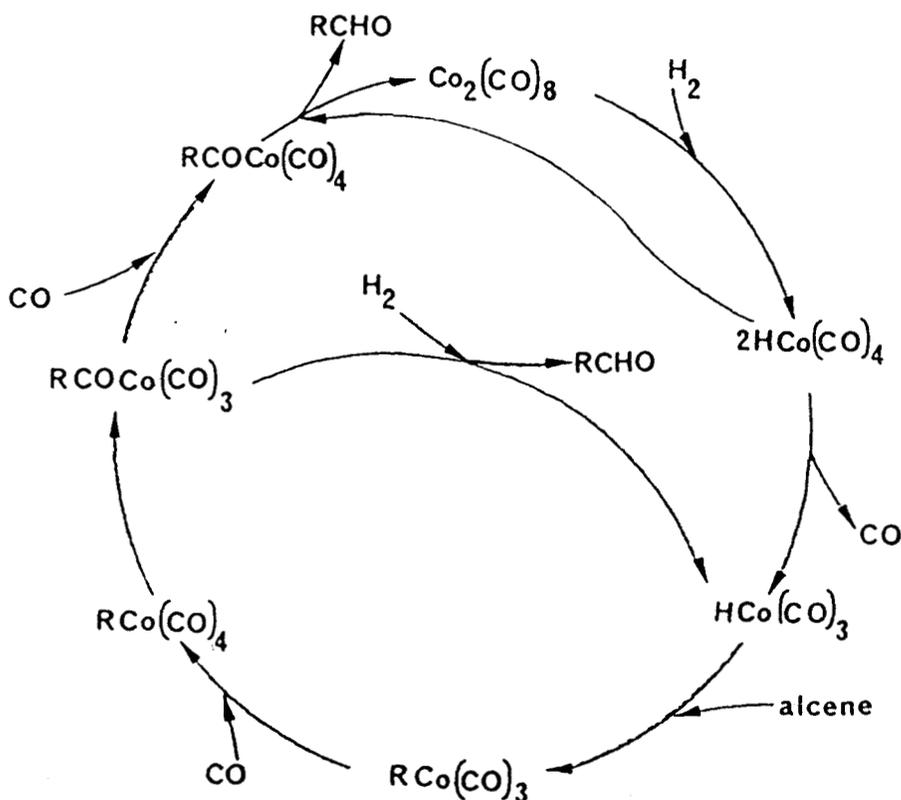
d) Les systèmes utilisant des bimétalliques M/Co

2.1.1. Système au cobalt non modifié :

Dans ce système on utilise un sel de cobalt sous pression de gaz de synthèse, le processus d'activation du catalyseur est le suivant :



Indépendamment de la source de cobalt utilisé initialement, la véritable entité catalytique est le composé $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Le mécanisme réactionnel généralement admis a été proposé par HECK et BRESLOW ⁽²⁵⁾, lequel fut récemment corroboré par des études cinétiques réalisées par MIRBACH ⁽²⁶⁾ et représenté dans le schéma 2.



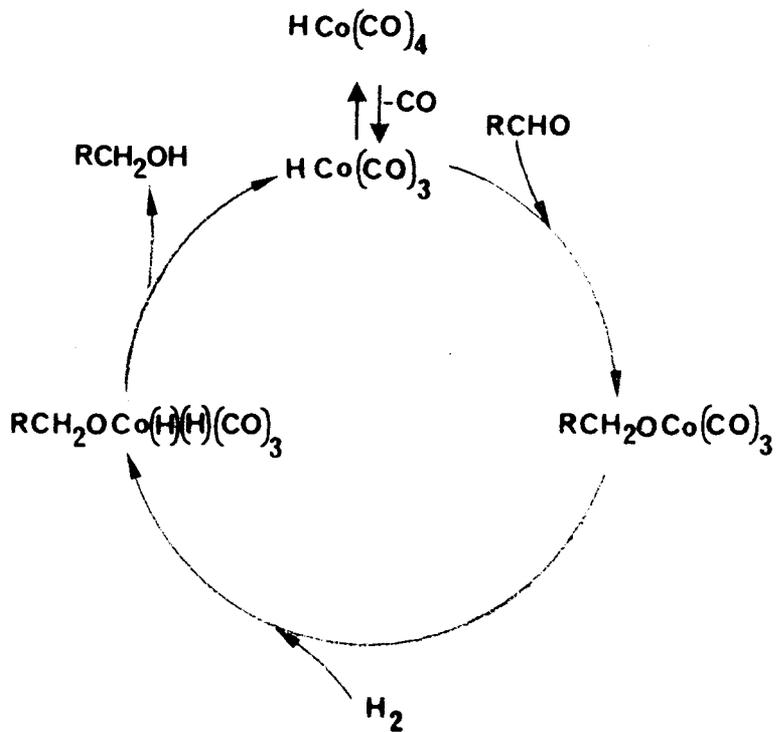
SCHEMA 2

Les étapes de ce cycle catalytique sont réversibles à l'exception de la rupture du complexe acyle qui donne l'aldéhyde et régénère $\text{HCo}(\text{CO})_4$. La formation de l'aldéhyde peut être également envisagée suivant une réaction entre $\text{RCOCOC}(\text{CO})_4$ et $\text{HCo}(\text{CO})_4$ qui régénère $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ⁽²⁶⁾



Le rapport n/b dépend : de l'isomérisation de l'alcène, de la régio-sélectivité de l'attaque initiale par l'hydrure $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (effet électronique) et de l'effet stérique tant du précurseur que du substrat.

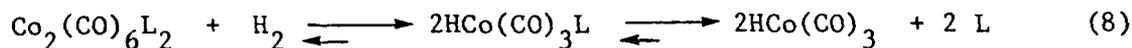
Le système au cobalt appelé non modifié, peut être actif pour l'hydrogénation de l'aldehyde en alcool ; cette réaction secondaire est d'autant plus importante que la température et le temps réactionnel augmentent. On représente le cycle catalytique dans le schéma 3 :



SCHEMA 3

2.1.2. Système au cobalt modifié :

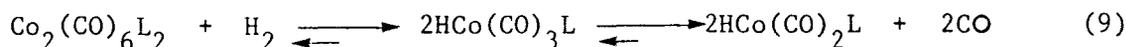
Dans ce système l'ajout d'un ligande phosphoré modifie la sélectivité en aldehyde linéaire dans la mesure où si la phosphine est peu basique et suffisamment encombrée, on peut avoir les équilibres suivantes :



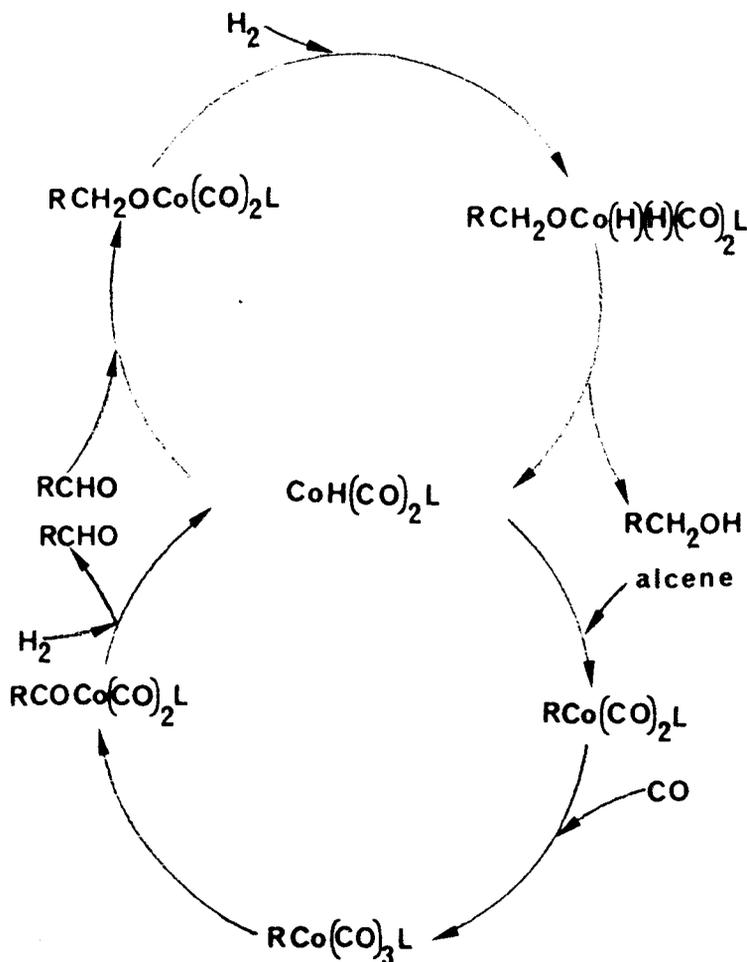
L'obtention prépondérante de $\text{HCo}(\text{CO})_3$ fournit un catalyseur actif et une faible capacité hydrogénante, mais une linéarité caractéristique du système non modifié (27).

Par contre, si la phosphine est suffisamment basique et peu volumineuse

l'équilibre suivant est considéré :



Dans ce cas, les facteurs électronique et stérique sont conjugués pour favoriser une addition anti MARKOVNIKOV sur l'alcène, donnant une meilleure proportion du dérivé linéaire. En accord avec la capacité d'hydrogénation du système au cobalt modifié, il est logique d'obtenir une haute activité réductrice. Un cycle catalytique qui explicite ces phénomènes est décrit dans le schéma 4 :



SCHEMA 4

2.1.3. Hydroformylation avec clusters de cobalt :



Au cours de la dernière décade ⁽²⁸⁾ ont été reportés des exemples de la réaction d'hydroformylation catalysée par des clusters métalliques, avec l'idée selon laquelle dans de tels composés, les interactions électroniques peuvent se transmettre au travers de plusieurs atomes métalliques jusqu'au centre catalytique et peuvent ainsi modifier le cours de la réaction.

Des composés tels que $\text{Co}_3\text{Co}_3(\text{CO})_9$ et $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{P}\emptyset)_2$ ont été envisagés pour l'hydroformylation des pentènes 1 et 2 ; on observe que la réaction a lieu dans des conditions relativement douces (90°C et 60 b) fournissant un rapport $n/b = 5.4$. Les espèces utilisées étant récupérées avec un bon rendement au terme du processus, il a été suggéré ⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾ un mécanisme impliquant la participation du cluster sans la fragmentation en petites unités qui auraient été responsables de l'activité catalytique.

Par ailleurs, d'autres travaux ⁽³⁰⁾⁽³¹⁾ ont montré que dans les mêmes conditions de réaction on ne récupérerait que 60 % du cluster métallique, ce qui implique que le composé n'est pas suffisamment stable dans ces conditions. L'étude par spectroscopie IR du mélange réactionnel comparée avec celle qui utilise $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ comme précurseur montre les mêmes bandes d'absorption : les auteurs soulignent que le cluster utilisé $\text{Co}_3\text{Co}_3(\text{CO})_9$ se décompose au moins en partie produisant $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ lequel est le véritable précurseur catalytique.

Que la réaction d'hydroformylation en utilisant les clusters métalliques au cobalt soit catalysée par l'entité polymétallique ou par des produits de fragmentation, est une question à laquelle on ne peut actuellement répondre sans ambiguïté : il serait nécessaire d'avoir un plus grand nombre d'exemples pour donner un terme à cette controverse.

2.1.4. Hydroformylation avec systèmes bimétalliques au cobalt :

Récemment on a rapporté ⁽³²⁾ l'utilisation de systèmes bimétalliques (Cr/Co) : $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PBu}_3)\text{-HCo}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)$, (Mo/Co) : $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{PBu}_3)\text{-HCo}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)$, (W/Co) : $\text{W}(\text{CO})_5(\text{PBu}_3)\text{-HCo}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)$ dans lesquels on observe de bonnes sélectivités (>80 % en produit linéaire pour des conversions > 90 %).

Il est à remarquer que dans ces systèmes, la quantité de cobalt introduite est environ 50 fois inférieure au métal du groupe 6, auquel cas une activité hydrogénante en alcool est expliquée par la formation d'espèces bimétalliques.

Tous les systèmes jusqu'à maintenant décrits pour la réaction OXO sont dépendants des conditions de réaction : température, pression du gaz de synthèse, le rapport H_2/CO , et la concentration de l'espèce catalytique, beaucoup d'études sont centrées vers l'obtention d'un objectif primordial : la régiospécificité en aldehyde linéaire.

2.2 - RESULTATS ET DISCUSSION :

2.2.1. Utilisation de solutions électroréduites de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ comme système catalytique :

Dans cette partie, on décrit les résultats obtenus dans l'hydroformylation de l'hexène-1 et du propène, en utilisant comme système catalytique la solution obtenue par réduction de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ à potentiel contrôlé dans un mélange de carbonate de propylène/benzène (C.P./Bz), ou acétonitrile/Benzène, ces résultats sont comparés avec ceux obtenus en utilisant $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ comme précurseur dans les mêmes conditions de réaction.

Les tableaux 1, 2 et 3 montrent la différence entre les deux systèmes pour l'hydroformylation de l'hexène.

Tableau 1 : hydroformylation de l'hexène-1

(hexène-1) / (Co) = 100, solvant Bz/CP (15/10) cc. Co/H ₂ : 1/1 T= 150° t = 16 h P=120 b		
Précurseur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$		Précurseur sol $\bar{e}\text{Co}_2(\text{CO})_8$ anode Sn, E=-0.8V/Ag/Ag ⁺ N _F = 2
Produit	%	%
Hexane	1.5	5.3
Hexene-2	-	2.9
Ethyl-2 pentanal	5.9	2.4
Méthyl-2 hexanal	14.8	18.0
Heptanal	33.5	12.1
Alcools	23.0	-
Produits lourds	21.0	59.0
Hexène	0.2	10.4

N_F = Ns de faraday/mole de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$



De cette étude, on peut constater l'existence d'importantes différences :
 a) le système électroréduit catalyse la réaction plus lentement et il n'y a pas production d'alcools.

Tableau 2 : Hydroformylation de l'hexène-1

(hexène-1) / (Co) = 100, solvant Bz/CP (15/10)cc. CO/H ₂ : 1/1 T=150° t=2h P=120b		
Précurseur : Co ₂ (CO) ₈		Précurseur : sol e ⁻ Co ₂ (CO) ₈ anode Sn E =0.8V/ Ag ⁺ /AgCl ⁻ N _F = 2
Produit	%	%
Hexane	1.1	1.9
Hexène-1	-	1.3
Ethyl-2 pentanal	6.5	5.3
Méthyl-2-hexanal	19.2	29.8
Heptanal	60.0	39.6
Alcools	0.9	-
Produits lourds	11.9	21.6
Hexène	0.8	16.8



Tableau 3 : Hydroformylation de l'hexène-1

(hexène-1) / (Co) = 100, solvant Bz 25 cc. CO/H ₂ : 1/1 T=150° t= 16 h P=120 b Précürseur Co ₂ (CO) ₈	
Produit	%
Hexane	3.9
Hexene-2	-
Ethyl-2 pentanal	5.1
Methyl-2-hexanal	7.1
Heptanal	21.7
Alcools	62.0
Produits lourds	-
Hexène	0.3



b) Dans le même système apparaît une importante concentration de produits lourds, de même les résultats dans le tableau 3 mettent en évidence, l'absence de ces produits en n'utilisant pas le C.P. comme solvant dans la réaction, ce qui suggère la possible participation du carbonate organique à un processus chimique simultané. Les résultats obtenus dans l'hydroformylation de propène sont montrés dans les tableaux 4 et 5 et confirment l'observation précédente.

Tableau 4 : Hydroformylation du propène

(Propène) / (Co) = 100 Solvant Bz/CP (15/10) cc. T. 150°, t = 4 h P=120 b Co/H ₂ : 1/1		
Précurseur Co ₂ (CO) ₈		Précurseur : sol e ⁻ Co ₂ (CO) ₈ anode Sn E = -0.8V N _F =2
Produit	%	%
Méthyl-2 propanal	27.6	25.7
Butanal	69.4	61.0
Produits lourds	2.9	13.2
Propène	11.8	38.6

Tableau 5 : Hydroformylation du propène

(Propène) / (Co) = 100 Solvant CH ₃ CN 25 cc. T. = 150° t = 4 h P = 120 b CO/H ₂ : 1/1		
Précurseur Co ₂ (CO) ₈		Précurseur : sol e ⁻ Co ₂ (CO) ₈ anode Sn E = -1.2 V N _F = 2
Produit	%	%
Méthyl-2 propanal	49.7	48.9
Butanal	50.2	51.0
Produits lourds	-	-
Propène	9.	44.7



Il nous est donc paru nécessaire d'identifier ces produits "étrangers" à la réaction d'hydroformylation proprement dite. Le fait que ceux-ci soient obtenus uniquement en présence de Carbonate de propylène, d'une part, et qu'il est connu par ailleurs que la formation d'acétal est possible par réaction entre un aldéhyde et un alcool dans les conditions opératoires, nous a incité à tester la réactivité du propylène glycol en hydroformylation de l'hexène-1. Ce choix a été effectué en tenant compte du fait que cet alcool présentait le squelette propylénique du carbonate.

Cette expérience est décrite dans le tableau 6 (expérience n°2) et montre effectivement que les produits lourds obtenus ont des caractéristiques analytiques primaires (CPV) identiques à celles de l'expérience 3 tableau 6.

Tableau 6

(Substrat) / (Co) = 100 T=150° t= 5h P=120 b CO/H ₂ : 1/1 E=-0.8V N _F =2						
Exp. n°	Solvant	Précurseur	Substrat	Aldehydes %	Alcools %	Produits lourds (acétals ?)
1	Bz/CP	solCo ₂ (CO) ₈ /e	C.P.	-	-	2.1
2	Bz/CH ₃ CN	solCo ₂ (CO) ₈ /e	Hexène-1 + Propane- diol 1,2	37.7	-	61.6
3	Bz/CP	Co ₂ (CO) ₈ + solvant e	Hexène-1	30.4	36.3	27.7
4	Bz/CP	-	Heptanal	100	-	-



Il ne faisait plus de doute que les produits lourds obtenus dans le C.P. étaient donc des acétals dont la structure a été établie formellement par spectrométrie de masse. Figure 6 (voir annexes)

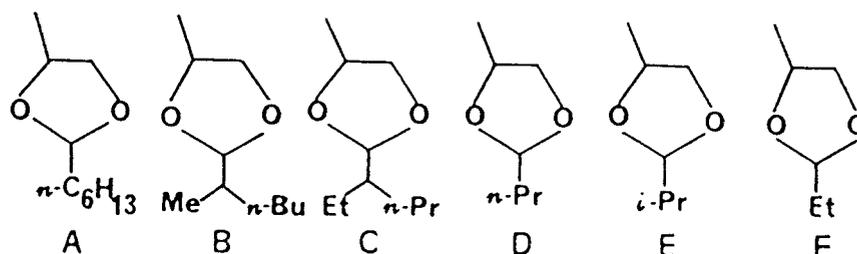


Figure 6

Les composés A, B et C sont obtenus au cours de l'hydroformylation de l'hexène-1. Les composés D et E sont issus de l'hydroformylation du propène.

On remarque que de manière logique les aldéhydes linéaires étant prépondérantes, les composés A et D sont en quantités majoritaires par rapport à leurs isomères B et C d'une part et E d'autre part.

Par ailleurs, le composé F est obtenu de manière commune aux deux réactions à l'état de traces, qui pourrait s'expliquer par une acétalisation du propanal (peut-être issu de l'isomérisation de l'époxyde $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2$ processus qui sera mis en évidence ultérieurement).

2.2.2. Utilisation de Sn (Co(CO)₄)₄ comme système catalytique :

2.2.2.1. Hydroformylation d'hexène-1 en présence de C.P. comme solvant.

Avec le composé Sn (Co(CO)₄)₄ on a réalisé les expériences qui sont montrées dans les tableaux 7 et 8.

Tableau 7 : Hydroformylation de l'hexène-1

(hexène-1) / (Co) = 100, solvant Bz/CP (15/10) cc. T=150° t=16h P=120 b CO/H ₂ : 1/1	
Précurseur Sn (Co(CO) ₄) ₄	
Produits	%
Hexane	4.5
Hexène-2	3.1
Aldehydes	31.1
Alcools	-
Acétals	61.2
Hexène	9.1

Tableau 8 : Hydroformylation de l'hexène-1

(hexène-1) / (Co) = 100, solvant Bz 25 cc. T=150°, t=16h P=120b CO/H ₂ : 1/1	
Précurseur Sn (Co(CO) ₄) ₄	
Produits	%
Hexane	4.7
Hexène-2	1.6
Aldehydes	89.6
Alcools	3.9
Hexène	0.7



Les expériences précédentes mettent en évidence que le composé (I) est le véritable précurseur de l'espèce catalytique dans les réactions étudiées. En particulier, tout ou partie de cette entité doit être responsable de l'activation du carbonate de propylène qui produit les acétals^s (dans le cas où celui-ci est utilisé comme solvant dans l'hydroformylation des alcènes). D'autres processus d'activation des carbonates en présence de ce cluster feront par ailleurs l'objet d'un prochain chapitre.

2.2.2.2. Hydroformylation en absence de C.P. comme solvant.

Dans cette partie est étudiée l'hydroformylation de l'hexène-1 avec $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ (en absence du C.P. comme solvant), obtenu de manière électrochimique et comparée à l'utilisation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, de même que l'étude de l'effet de l'addition d'un ligand (Pbu_3), pour établir la différence entre les deux précurseurs. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 9 et exploités dans les figures 7-14.

Tableau 9 : Hydroformylation de l'hexène-1. Etude comparative (a)

Précurseur	Substrat	$\frac{(n\text{Bu}_3\text{P})}{(\text{Co})}$	T°C	P(b)	aldehyde o/o	Alcool o/o	hexane o/o	n/b	t(h)	hexènes o/o
I	Hexène-1	-	150	120	90.2	2.1	4.9	2.3	6	2.3
I	Hexène-1	-	150	120	88.9	3.9	4.6	2.2	16	1
I	Hexène-1	0.25	150	120	34.4	1.1	6.7	2.7	24	51.3
I	Hexène-1	1	150	120	12.3	0.6	9.1	8.5	24	67.6
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Hexène-1	-	150	120	48.9	35.1	1.0	2.8	5	1
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Hexène-1	-	150	120	34.0	62.0	3.9	2.8	16	1
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Hexène-1	0.25	150	120	35.2	10.8	23.5	8.1	24	12.0
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Hexène-1	1	150	120	28.5	16.6	26.0	8.8	24	2.4

(a) Conditions : les mêmes que dans le tableau 8.



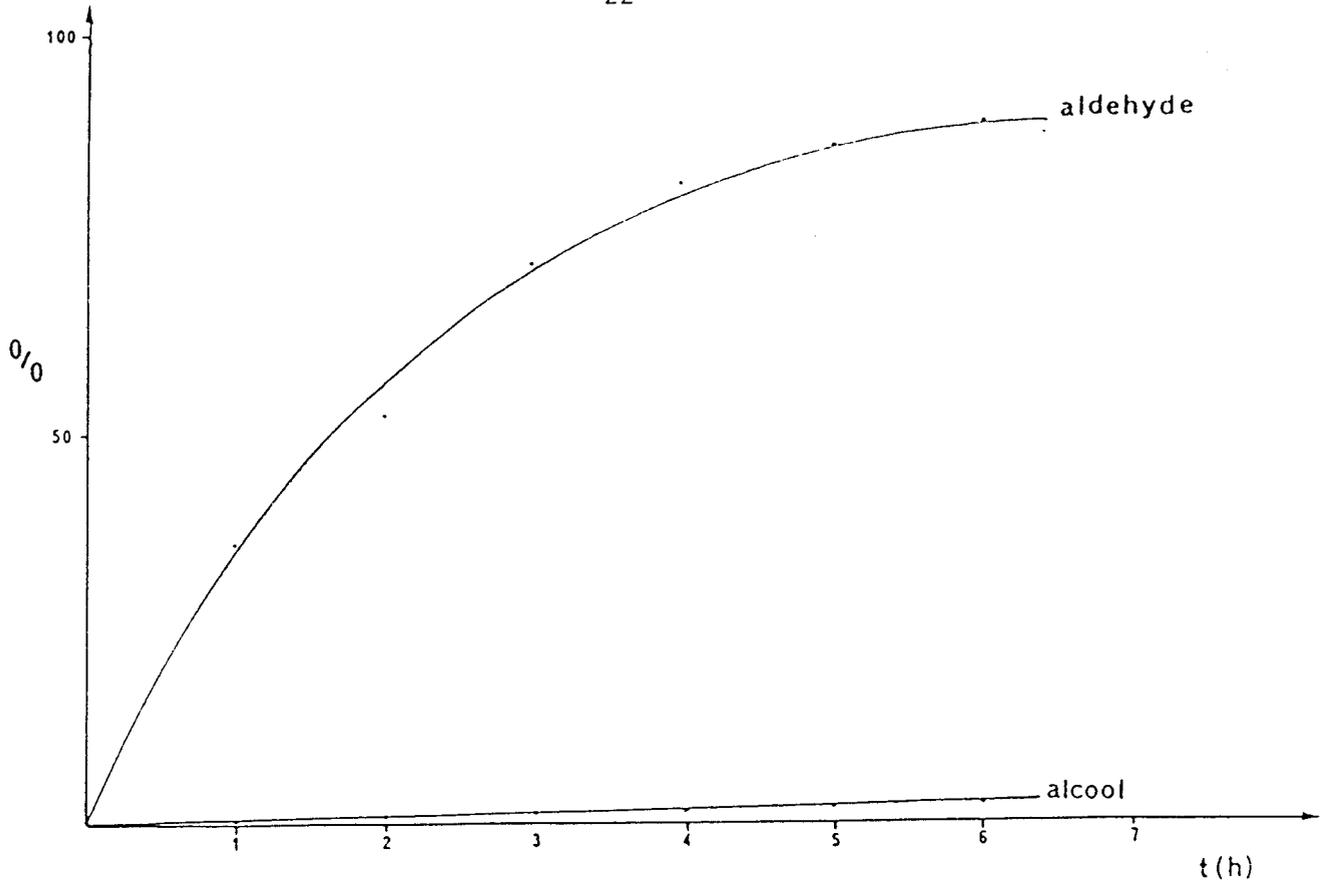


Figure 7 : Hydroformylation de l'hexène-1 précurseur (I), $(\text{hexène-1}) / (\text{Co}) = 100$
----- 150°, 120 b

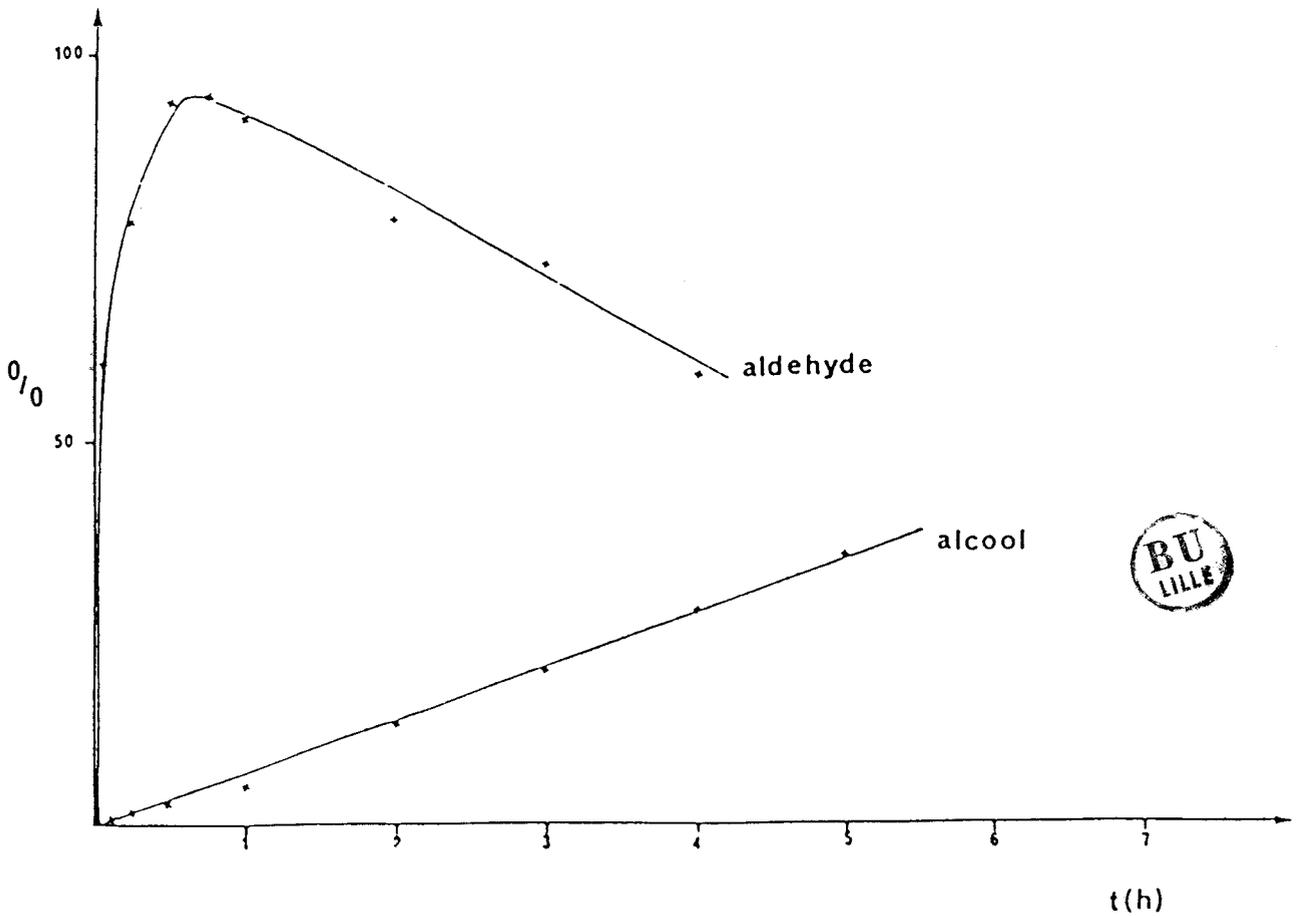


Figure 8 : Hydroformylation de l'hexène-1 précurseur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $(\text{hexène-1}) / (\text{Co}) = 100$
----- 150°, 120 b

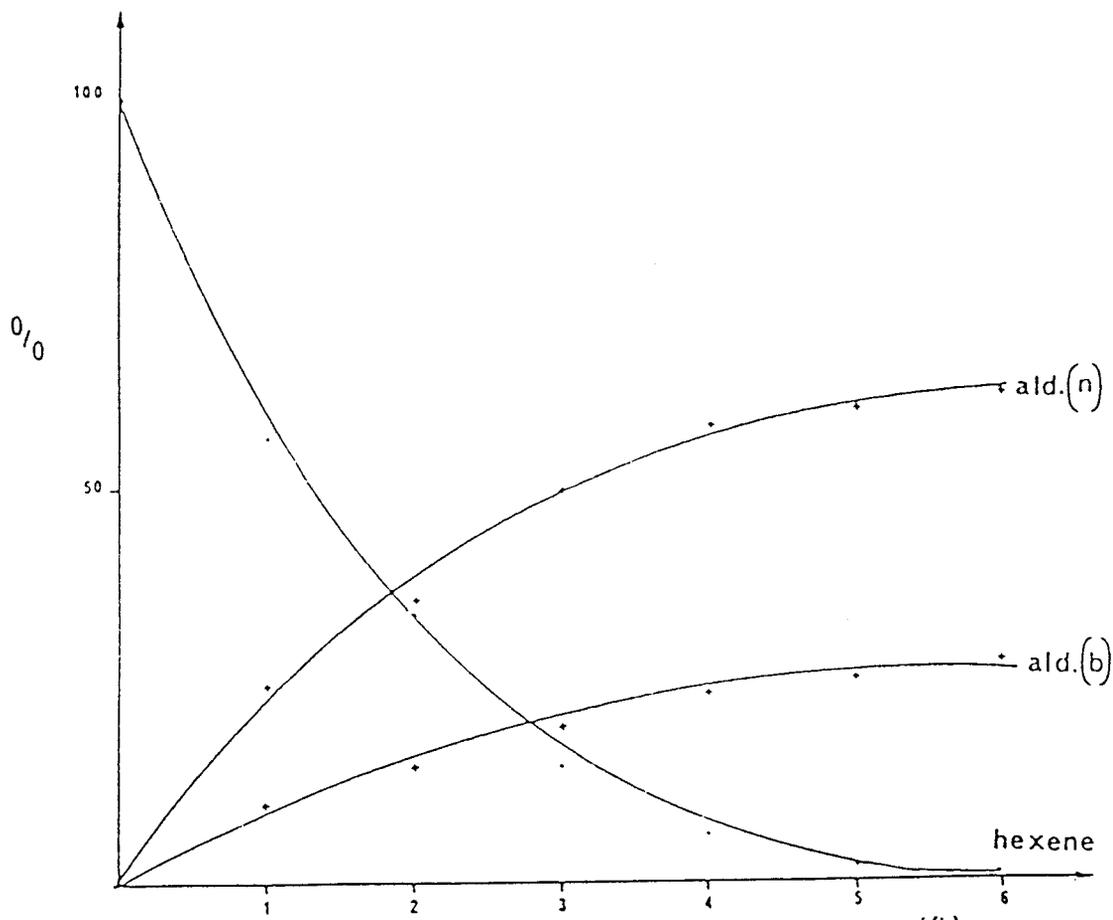


Figure 9 : Hydroformylation de l'hexène-1 précurseur (I), $(\text{hexène-1}) / (\text{Co}) = 100$
 ----- - 150°, 120 b

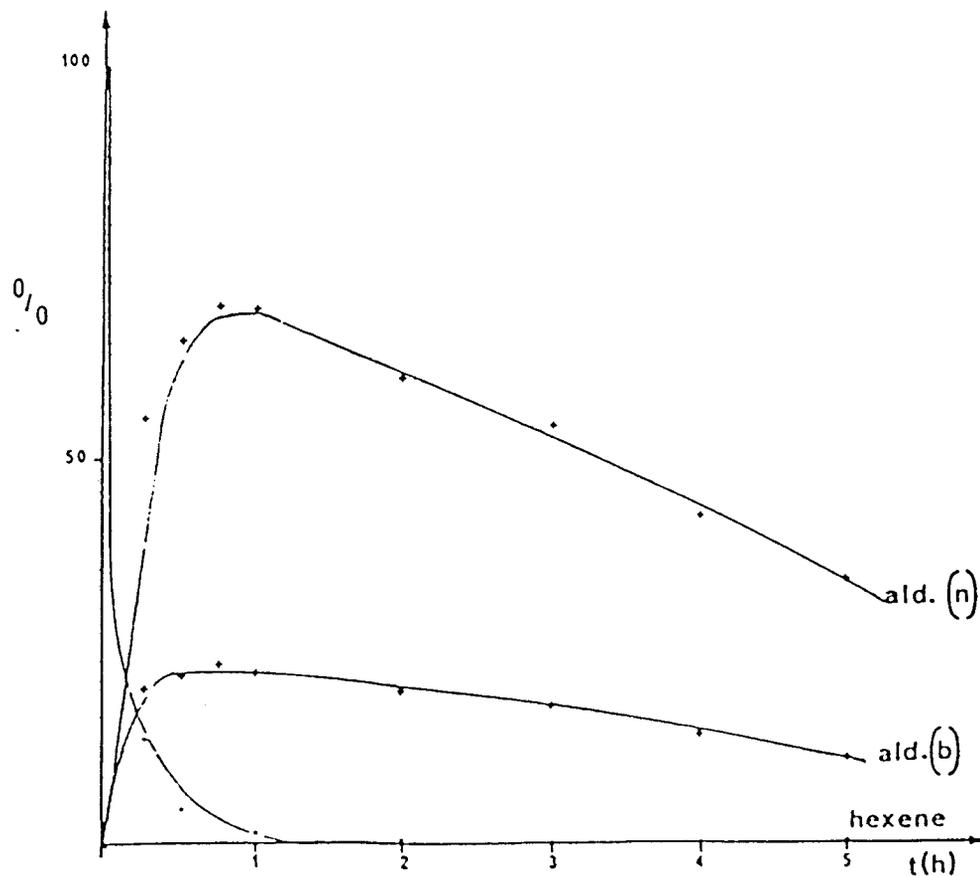


Figure 10 : Hydroformylation de l'hexène-1 précurseur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $(\text{hexène-1}) / (\text{Co}) = 100$
 ----- - 150°, 120 b

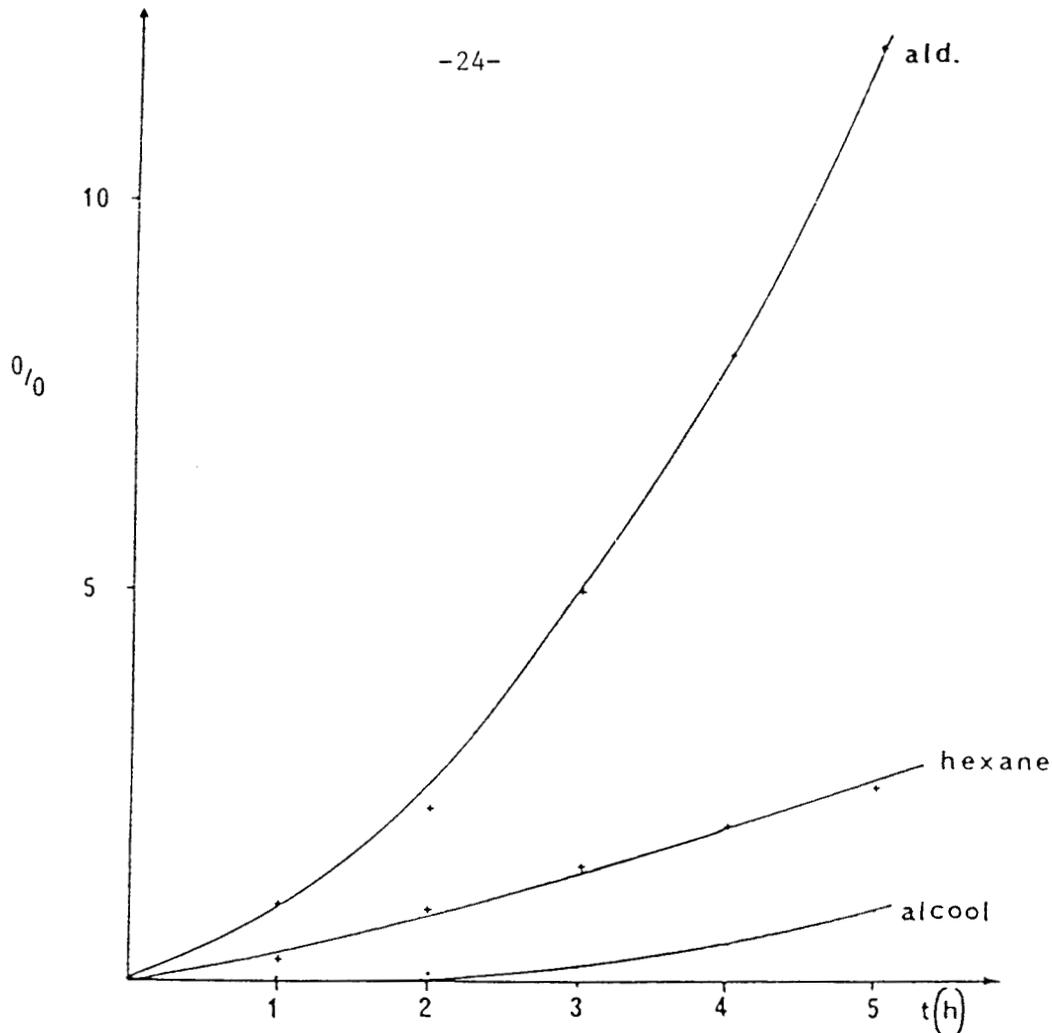


Figure 11 - Hydroformylation de l'hexène-1, précurseur $(I/nBu_3P, (I) / (nBu_3P) = 0,25$
 ----- $(hexène-1) / (Co) = 100, 150^\circ, 120 b$

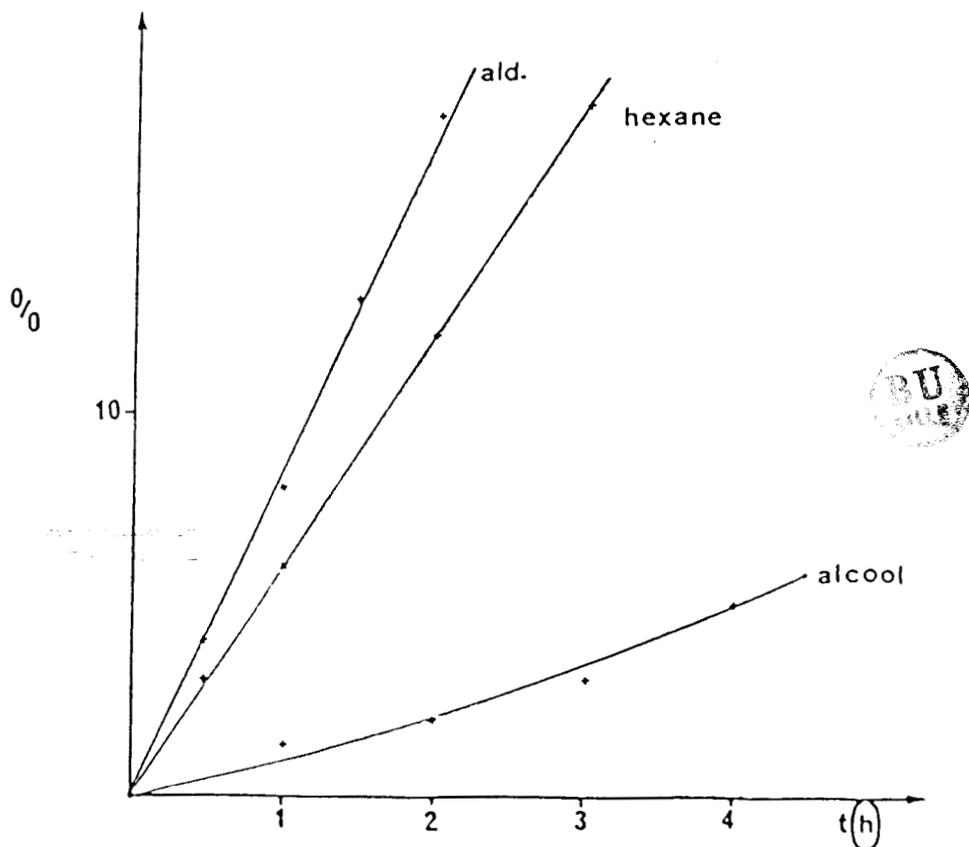


Figure 12 : Hydroformylation de l'hexène-1, précurseur $Co_2(CO)_8/nBu_3P$
 ----- $(Co_2(CO)_8) / (nBu_3P) = 0.25 (hexène-1) / (Co) = 100, 150^\circ, 120 b$

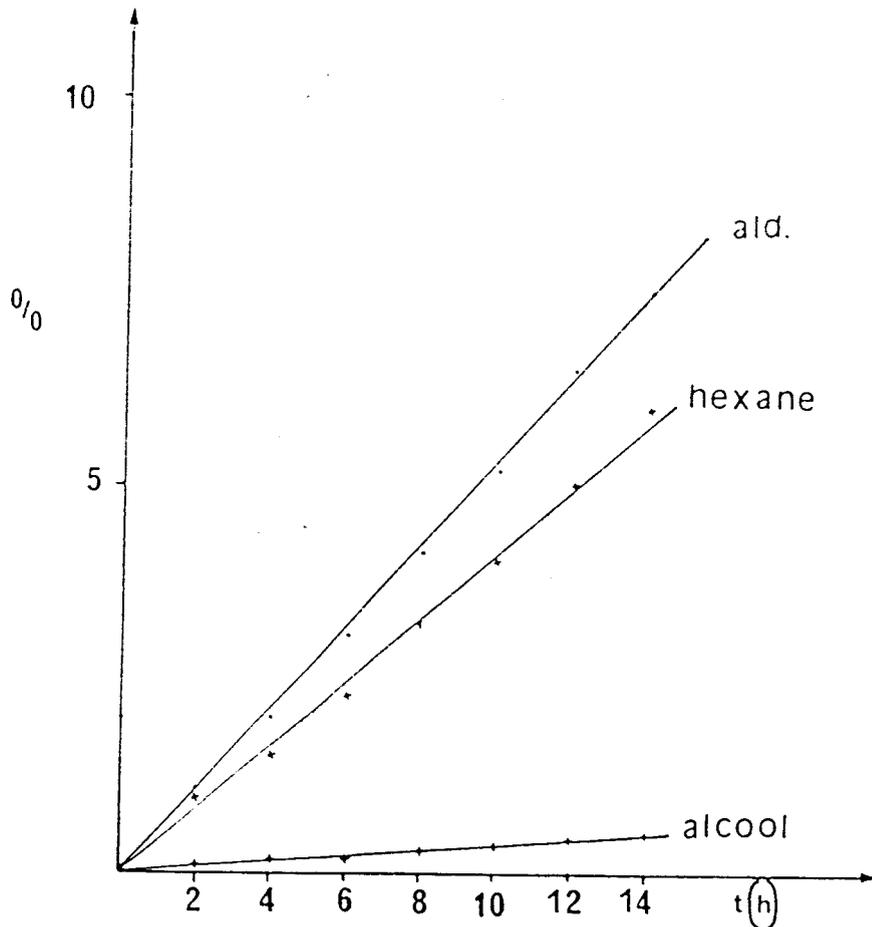


Figure 13 : Hydroformylation de l'hexène-1, précurseur $(\text{Ni}/n\text{Bu}_3\text{P})$, $(\text{I}) / (n\text{Bu}_3\text{P}) = 1$
 ----- $(\text{hexène-1}) / (\text{Co}) = 100, 150^\circ, 120 \text{ b}$

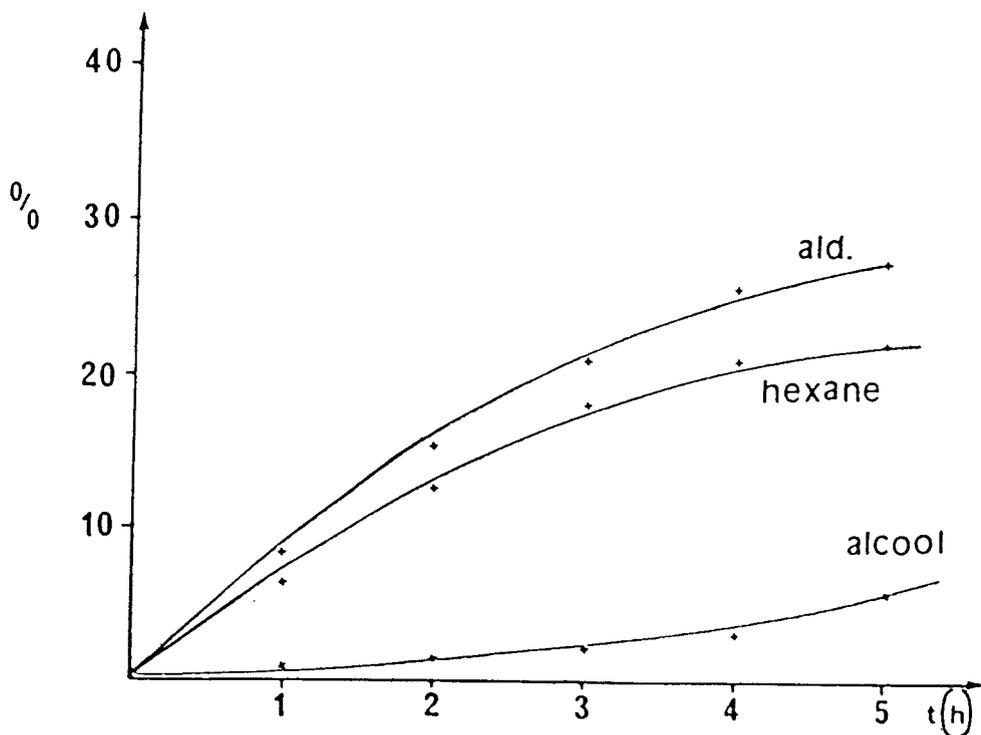


Figure 14 : Hydroformylation de l'hexène-1, précurseur $\text{Co}_2(\text{CO})_8/n\text{Bu}_3\text{P}$,
 ----- $(\text{Co}_2(\text{CO})_8) / (n\text{Bu}_3\text{P}) = 1 (\text{hexène-1}) / (\text{Co}) = 100, 150^\circ, 120 \text{ b}$

Sur la base des résultats antérieurs, on confirme que la vitesse de la réaction avec $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ (I) comme promoteur est plus lente, ce qui permet l'obtention d'une bonne sélectivité en aldéhyde. Par ailleurs, en utilisant $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans les mêmes conditions, on obtient toujours des hautes proportions en alcool, dues à sa meilleure capacité hydrogénante. On relève également les différences fondamentales suivantes :

a) le rapport n/b n'est pas le même pour les deux systèmes (3 avec $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et 2,5 avec (I)).

b) l'addition de phosphine modifie les deux systèmes, aussi bien la vitesse comme le rapport aldehyde linéaire/aldehyde branchée, ce qui donne 8.5 avec I comme précurseur, mais la vitesse est si lente qu'en 14 heures la conversion n'est que de 8 %.

c) On rencontre un taux élevé d'hydrogénation en utilisant $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, lequel est d'accord avec les études antérieures ⁽³³⁾.

Pour démontrer que la différence fondamentale entre les deux systèmes est la vitesse, on a réalisé l'hydroformylation de l'hexène-1 avec une durée de 24 heures, les résultats sont montrés dans le tableau 10, où on peut constater qu'avec un temps de contact long, l'aldehyde produit, commence à se consommer pour donner l'alcool.

Tableau 10 : Hydroformylation de l'hexène-1

(hexène-1) / (Co) = 100 solvant Bz 25 cc. T=150° t=24h P=120 b CO/H ₂ : 1/1	
Précurseur $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$	
Hexane	3.5
Aldehydes	88.5
Alcools	7.8
Hexène	< 1

On conclut que le précurseur catalytique I, diminue la vitesse de réaction, lequel permet d'obtenir une haute proportion d'aldehyde (90 %) et une basse concentration d'alcools, même pour des temps de séjour importants ; un autre type de comparaison peut être effectué entre les 2 systèmes ; il consiste en l'étude spectroscopique des solutions obtenues avant et après catalyse (tableau 11)

Tableau 11 : IR des précurseurs catalytiques dans le mélange de réaction

I Solvant Bz ν_{CO} cm ⁻¹	Mélange de réaction Pré- curseur I ν_{CO} cm ⁻¹	Co ₂ (CO) ₈ Solvant Bz ν_{CO} cm ⁻¹	Mélange de réaction Pré- curseur Co ₂ (CO) ₈ ν_{CO} cm ⁻¹	HCo(CO) ₄ ⁽⁶⁷⁾ ν_{CO} cm ⁻¹
1990 f	1990 f	2033 F	2033 F	
2016 TF	2017 F	2042 F	2040 TF	2043 TTF
2082 F	2081 F	2072 TF	2072 F	
		2112 f		

TF = très fort ; F = fort ; f = faible.

Les résultats montrent que, durant le procédé qui utilise Co₂(CO)₈, il y a la formation de HCo(CO)₄ comme on peut le constater par la bande caractéristique à 2013 cm⁻¹ (34). A l'inverse, dans le cas de la catalyse avec l'espèce (I), on observe les mêmes bandes avant et après la réaction : on peut donc supposer que dans les deux cas de figure il subsiste une haute concentration de I, et sa transformation ultérieure en l'espèce Co₂(CO)₈ ou HCo(CO)₄ n'est pas clairement établie. Ce résultat est en faveur de l'existence du cluster en tant qu'entité catalytique, et diffère de ce qui a pu être observé antérieurement dans d'autres réactions sur clusters à base de cobalt (ou les infrarouges des solutions après catalyses mettaient en évidence la formation d'hydrure de cobalt tétracarbonyle (35)(36) néanmoins, il est probable qu'en catalyse (hautes T° et pression) le composé Sn (Co(CO)₄)₄ se fragmente, mais aucune évidence spectroscopique ne permet de mettre en évidence ces espèces.

CONCLUSION :

=====

On a pu montrer que l'électroréduction de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ à potentiel contrôlé en utilisant une anode en Sn génère le composé $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$, lequel catalyse l'hydroformylation des alcènes à une vitesse telle que l'on obtient les aldehydes de façon chimiosélective. Dans ce système réactionnel, le carbonate de propylène est activé et transforme les aldehydes en acétals.

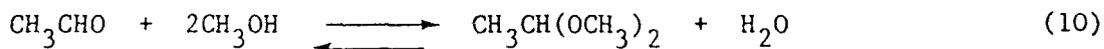
Dans ce contexte on a pu mettre en évidence la possibilité d'activation des carbonates cycliques organiques en présence, soit d'une solution électroréduite de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, soit de l'utilisation du composé $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ comme précurseurs catalytiques.

Dans le chapitre 3 seront traitées deux réactions dans lesquelles les carbonates organiques peuvent jouer le rôle de substrats : l'acétalisation et l'hydrolyse sous pression.

3 - ACTIVATION DES CARBONATES ORGANIQUES

3.1 - ACETALISATION SOUS PRESSION :

Un sous produit important de la réaction d'homologation du méthanol est le diméthoxy-1,1 éthane⁽³⁷⁾, c'est l'acétal produit de la réaction entre l'éthanol et le méthanol selon :



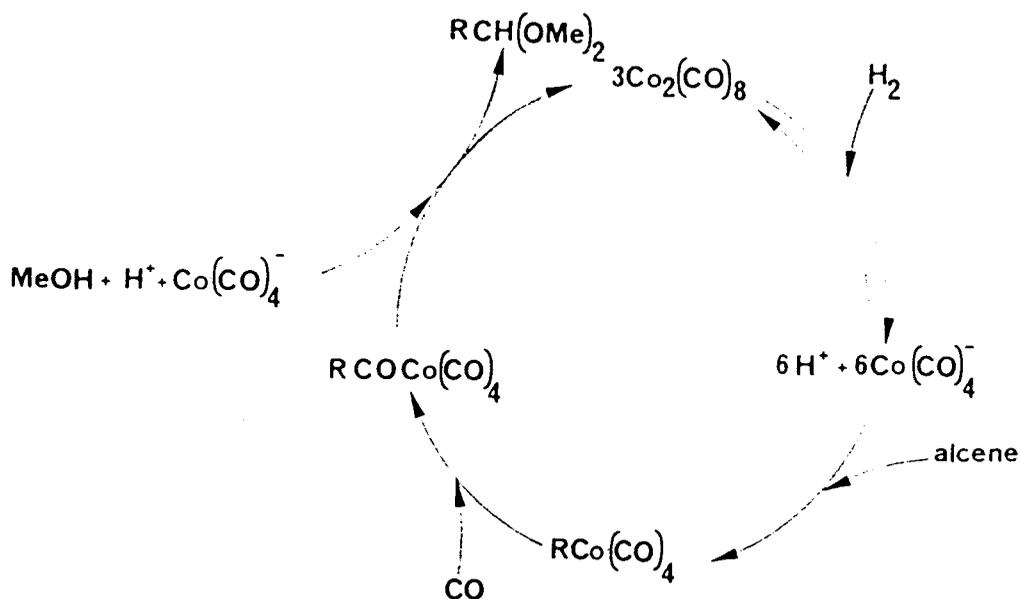
Le dit composé est intéressant, car c'est une source potentielle tant de l'aldéhyde que de l'alcool par hydrolyse, ou, par carbonylation ultérieure, de l'acétate d'éthylidene précurseur de l'acétate de vinyle. Dans ce contexte particulier la recherche de conditions compétitives d'obtention d'acétals de manière sélective pouvait être intéressante.

Dans la littérature, on relève des exemples d'utilisation de complexes du cobalt comme précurseurs catalytiques pour ce procédé de synthèse d'acétals⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾, et pour le cas particulier cité plus haut (réaction 10), on peut envisager la synthèse "in situ" de l'éthanal par carbonylation du méthanol et acétalisation consécutive. Pour ce procédé, la réaction, qui est équilibrée dépend : de la vitesse de formation de l'aldéhyde, du type de solvant utilisé, de la concentration du système catalytique, de l'addition d'un cocatalyseur, de la température et du type de ligands qui s'utilisent dans la réaction. Par ailleurs, GULF⁽⁴⁰⁾ a décrit récemment un procédé dans lequel l'entité catalytique est un système Co/I^- avec l'addition de ligands fortement encombrés où l'atome donneur appartient au groupe Va (N,P,As). On obtient ainsi une bonne sélectivité en acétals ; cependant, dans les meilleures conditions⁽³⁷⁾ le rendement est de l'ordre de 72 à 80 %.

Récemment, MIRBACH a rapporté une étude de l'influence du méthanol sur les carbonyles de cobalt en réactions qui incluent alcènes et gaz de synthèse⁽⁴¹⁾ ; les auteurs ont montré que dans la réaction de l'octène-1 à 95 b (CO/H_2) et 80°C, l'oléfine est rapidement transformée pour donner le diméthyl acétal de l'aldéhyde C_9 comme produit majoritaire. L'étude faite par IR montre que le cobalt est présent, comme $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ et dans des proportions mineures en tant que Co^{+2} . Aucun composant acyle, ni l'espèce $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ne sont mis en évidence en solution. Cette observation amène ces mêmes auteurs à la conclusion selon laquelle $\text{HCo}(\text{CO})_4$ est suffisamment dissocié dans ce solvant polaire suivant $\text{HCo}(\text{CO})_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Co}(\text{CO})_4^-$, l'équilibre correspondant étant déplacé vers la droite par le fait que H^+

entre dans le processus d'acétalisation ultérieur.

Un cycle catalytique schématisant ce procédé est représenté ci-dessous (schéma 5).

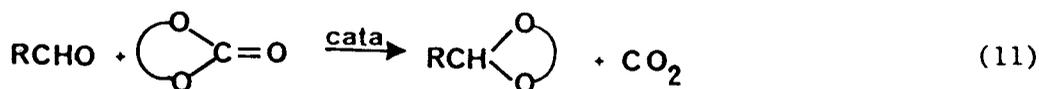


SCHEMA 5

Apparemment l'existence d'un milieu suffisamment polaire favorise donc une concentration importante de protons capables d'amener la réaction jusqu'à l'acétalisation.

3.1.1. Résultats et discussions :

Dans cette partie, on décrit les résultats obtenus dans l'utilisation des carbonates organiques cycliques, pour acétaliser "in situ" un composé carbonaté comme substrat, catalysé par le composé $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$, ou bien par une solution de dicobalt octacarbonylé électroréduite. La réaction générale est la suivante :



Le tableau 12 montre l'acétalisation d'heptanal sous pression de différents gaz.

Tableau 12 : Acétalisation de l'heptanal sur le cluster (I)

(heptanal) / (Co) = 100 solvant Bz/CP (15/10) cc. T = 150° t = 16 h P = 120 b			
Précurseur sol e ⁻ Co ₂ (CO) ₈ anode Sn, E = -0.8V N _F = 2			
Produit %	CO ₂	N ₂	CO
Acétal (A)	0	6	85.2
Aldéhyde	100	93.9	14.7

Cette étude met en évidence la capacité du système catalytique à activer le carbonate de propylène en présence de CO, lequel doit jouer le rôle de stabilisant de l'espèce (I) en solution.

Par ailleurs les résultats obtenus en faisant la réaction en présence de Co₂(CO)₈ sont consignés dans le tableau 13.

Tableau 13 : Acétalisation de l'heptanal sur Co₂(CO)₈

(heptanal) / (Co) = 100 solvant Bz/CP (15/10) cc. T = 150° P = 120 b CO		
Précurseur Co ₂ (CO) ₈		
Produit %	t = 16 h	t = 32 h
Acétal (A)	2.6	4.0
Aldéhyde	97.3	95.9

Ils montrent que l'espèce $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ne catalyse pas de manière adéquate l'activation du carbonate organique, le rendement non nul obtenu peut avoir pour origine la dismutation du $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en l'espèce $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ (entité catalytique) et dans l'espèce Co^{+2} , lesquelles sont observées quand le dicobalt octacarbonyle est en présence d'un solvant polaire⁽⁴¹⁾.

Dans le tableau 14, on met en évidence la participation de l'étain dans le procédé, en l'introduisant sous forme SnCl_2 dans le cas de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, ou seul.

Tableau 14 : Acétalisation de l'heptanal

(heptanal) / (Co) = 100 solvant Bz/CP (15/10) cc. T = 150° t = 16 h P = 120 b CO				
Produit %	Précurseur solvant e ⁻ E = -0.8 V N _F = 2	Précurseur SnCl ₂	Précurseur Co ₂ (CO) ₈ + SnCl ₂	Précurseur Sn (Co(CO) ₄) ₄
Acétal (A)	29.1	29.8	81.4	87.3
Aldéhyde	70.8	70.1	18.5	12.6

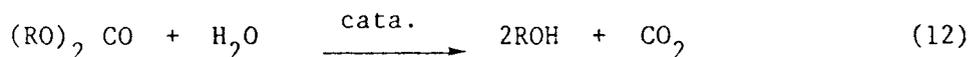
On constate une nouvelle fois que le composé I est bon précurseur catalytique dans l'acétalisation de l'heptanal ; probablement, la nature polaire de la liaison Sn-Co lui donne la possibilité de formation des espèces $(\text{Sn}^+ + \text{Co}(\text{CO})_4^-)$ responsable de la transformation. Ce système se montre efficace uniquement pour l'activation des carbonates cycliques dans la mesure où lorsque l'on réalise dans les mêmes conditions réactionnelles l'interaction entre un carbonate acyclique (carbonate de méthyle) et l'heptanal, le rendement en acétal $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ est seulement de l'ordre de 5%.

CONCLUSION :

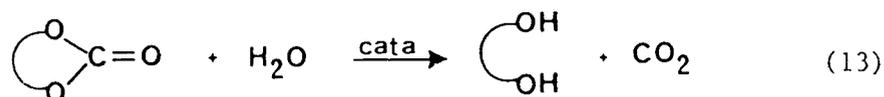
On trouve que le composé $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ généré par voie de l'électroréduction de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en solution peut catalyser la réaction entre le carbonate de propylène et un aldéhyde pour donner l'acétal de manière chimio-sélective. Nous proposerons ultérieurement un mécanisme pour cette réaction.

3.2 - HYDROLYSE DES CARBONATES ORGANIQUES :

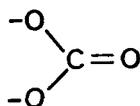
C'est une réaction qui transforme un carbonate d'alkyle ou aryle dans l'alcool correspondant par l'entremise d'un procédé d'hydrolyse catalysé suivant les réactions (12) et (13).



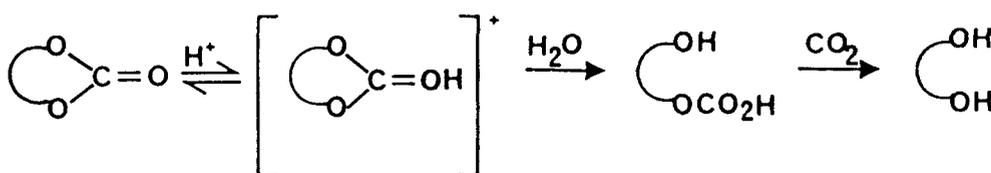
Pour un carbonate cyclique :



Celles-ci peuvent être catalysées en milieu acide ou basique. Des travaux antérieurs ont montré que l'hydrolyse en milieu acide suivait un mécanisme de type A.2⁽⁴²⁾, lequel est dépendant de l'encombrement stérique du substituant alkyle sur le cycle en introduisant des interactions stériques avec le groupe carbonate.

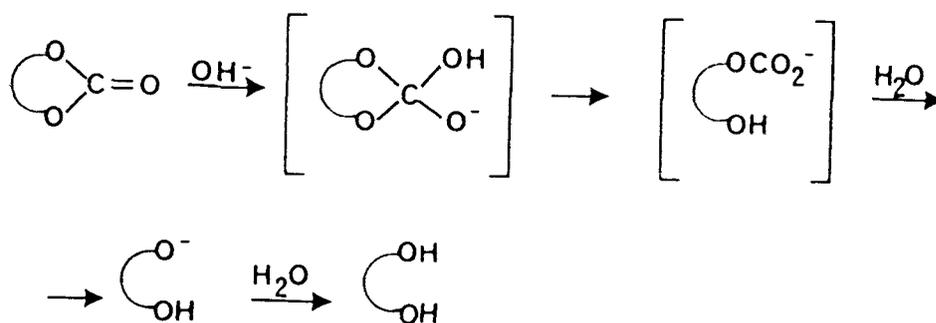


Le mécanisme de cette réaction est représenté dans le schéma 6



SCHEMA 6

L'hydrolyse en milieu basique⁽⁴³⁾ est décrite comme un procédé en plusieurs étapes où s'insèrent comme intermédiaires un ion tétraédrique et un ion hydroxyalkylcarbonate (schéma 7).



SCHEMA 7

L'hydrolyse de carbonates cycliques, (éthylène et propylène) revêt une importance toute particulière dans la mesure où les diols obtenus sont utilisés dans l'industrie chimique comme composants de résines polyester, de fibres et antigels pour l'automobile : c'est la raison pour laquelle dans la dernière décade sont apparus plusieurs brevets protégeant différents systèmes catalytiques pour cette réaction.

Jusqu'à ce jour ont été reportés des systèmes tels que K_2CO_3 ⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾ lesquels opèrent entre 100 et 200°C et de 15 à 60 b ; la recherche actuelle sur ce sujet a pour objectif la possible substitution du procédé actuel d'obtention de diols⁽⁵⁰⁾. En effet celui-ci consiste en l'hydratation de l'oxyde d'éthylène qui donne le monoalkyl glycol, mais des di et trialkylglycol comme produits secondaires qui nécessitent l'utilisation de grandes quantités d'eau pour éviter leur formation. De ce fait, la recherche de nouveaux procédés utilisant l'hydrolyse des carbonates cycliques, (qui peut se faire de manière beaucoup plus sélective (98 à 99 %) en diol primaire en utilisant beaucoup moins d'eau) a été mise à l'étude depuis peu⁽⁵⁰⁾.

Cette voie carbonate permet une diminution substantielle en capital par la réduction drastique d'eau dans le système mais, est un procédé en deux étapes^(*) ; dans le première, l'époxyde est transformé en carbonate d'alkyle sous pression dans une réaction catalysée en phase liquide anhydre, et le carbonate ainsi obtenu est hydrolysé dans un deuxième réacteur catalytique en phase liquide.

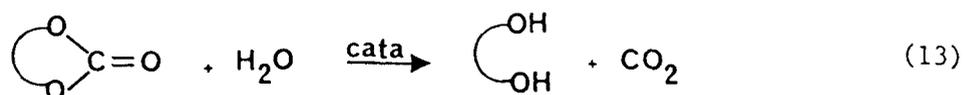
(*) Cette voie carbonate est envisagée également dans la mesure où elle permet un stockage de diol potentiel beaucoup plus sûr que celui des époxydes, de même que leur transport⁽⁵¹⁾.

En conséquence, la recherche et le développement des systèmes d'hydrolyse catalytique des carbonates peut donner accès à un procédé plus approprié d'un point de vue économique pour la production de diols.

3.2.1. Résultats et discussion :

Dans ce paragraphe sont décrits les résultats obtenus dans l'activation des carbonates organiques en présence d'eau, le procédé étant catalysé là encore, en utilisant le système de cobalt électroréduit antérieurement décrit.

La réaction générale est la suivante :



Dans cette série d'expériences, on compare dans les mêmes conditions de réaction, différents systèmes. Les résultats consignés dans le tableau 15 pour le carbonate de propylène (C.P.) et dans le tableau 16 pour le carbonate d'éthylène (C.E.) montrent que des sélectivités intéressantes en propylène glycol et éthylène glycol sont obtenus, même dans des conditions défavorables où l'eau se trouve en défaut (facteur 10).

Tableau 15 : Hydrolyse du Carbonate de Propylène

$(\text{H}_2\text{O}) / (\text{Co}) = 100$ $(\text{CP}) / (\text{Co}) = 1000$ solvant Bz $T = 150^\circ\text{C}$ $t = 16 \text{ h}$ $P = 120 \text{ b CO}$						
Précurseur Catalytique						
-	H^+	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	SnCl_2	Sol- vant e^- anode Sn $E = -0.8$ $N_F = 2$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ e^- anode Sn $E = -0.8$ $N_F = 2$	$\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$
PROPYLENEGLYCOL %						
-	-	1.9	48.7	59.7	72.1	77.4

Tableau 16 : Hydrolyse du Carbonate d'éthylène

$(H_2O) / (Co) = 100$ $(CP) / (Co) = 1000$ solvant Bz $T = 150^\circ C$ $t = 16 \text{ h}$ $P = 120 \text{ b CO}$						
Précurseur Catalytique						
-	H^+	$Co_2(CO)_8$	$SnCl_2$	Solvant e^- Anode Sn $E = -0.8 \text{ V}$ $N_F = 2$	$Co_8(CO)_8 e^-$ Anode Sn $E = -0.8 \text{ V}$ $N_F = 2$	$Sn (Co(CO)_4)_4$
ETHYLENEGLYCOL %						
-	-	-	43.7	31.6	68.5	69.2

Comme on peut l'observer, seuls les systèmes comportant un acide de LEWIS (Sn) sont efficaces : $SnCl_2$ donne une conversion de 49 % dans le temps réactionnel envisagé, et on peut obtenir par électrolyse du solvant et oxydation simultanée de l'étain (solvant e^- , anode Sn), des espèces oxydées de ce métal en solution susceptibles de catalyser cette même réaction (59.7 % pour le propylène glycol). Le dicobaltcarbonyle seul n'est pas catalyseur pour cette réaction. Par contre associé à l'étain comme dans le cas du composant $Sn (Co(CO)_4)_4$ de par la polarité de la liaison Co-Sn, on obtient un effet de synergie probablement par la formation de l'entité $(\geq Sn^+)$ qui favorise cette hydrolyse. Avec le composé (I) on a réalisé des expériences avec pour objectif l'élimination du benzène et la diminution de la pression (tableaux 17 et 18).

Tableau 17 : Hydrolyse de C.P. influence de la concentration d'eau.

$(\text{H}_2\text{O}) / (\text{Co}) = 1600$ $(\text{CP}) / (\text{Co}) = 1600$ $P = 120 \text{ b CO}$ $T = 150^\circ\text{C}$ $t = 16 \text{ h}$	
Précurseur Sn $(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$	
Produit	%
Propylèneglycol	89.2
Carbonate	10.7

Tableau 18 : Hydrolyse du C.P. influence de la pression de CO

$(\text{H}_2\text{O}) / (\text{Co}) = 1600$ $(\text{CP}) / (\text{Co}) = 1600$ $P = 5 \text{ b CO}$ $T = 150^\circ\text{C}$ $t = 16 \text{ h}$	
Précurseur Sn $(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$	
Produit	%
Propylèneglycol	87.0
Carbonate	12.9



On constate que la réaction marche même en conditions équimolaires du substrat (C.P.) et réactif (H_2O), et la pression de CO peut être réduite jusqu'à 5 bars (Des expériences réalisées à 100°C ont montré qu'une activation thermique était nécessaire, cette température étant insuffisante et ne

permettant qu'une conversion de 55 %). Finalement l'influence (dans l'hydrolyse de C.P.) d'un ligand phosphinique dans le composé $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ a été étudiée en réalisant la réaction en présence de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_3\text{L})_4$ $\text{L} = \text{O}_3\text{P}$ (composé II) comme promoteur. Le résultat (47.7 %) en propylenglycol dans les mêmes conditions montre que la phosphine fait plus difficilement l'activation du carbonate alkyle. Ceci peut s'expliquer par l'effet donneur σ de la phosphine vers l'atome de cobalt, celle-ci rendant plus forte la liaison π Co-Sn comme on peut le voir dans la figure 15.

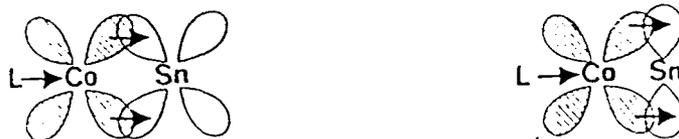
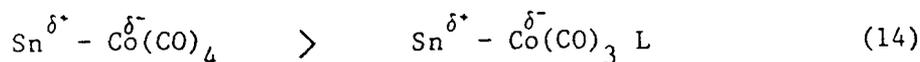


Figure 15

Ce schéma implique une diminution de l'acidité de l'étain, (l'activation du carbonate se fait moins facilement), due au fait que la polarisabilité de la liaison Sn-Co doit varier de la façon suivante :



CONCLUSION :

On trouve que $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ catalyse l'hydrolyse des carbonates organiques en utilisant des quantités équimolaires d'eau, sans rencontrer de produits secondaires comme le dipropylène glycol (D.P.G.) ou tripropylène glycol (T.P.G.) le rendement maximum obtenu est de 90 % avec une sélectivité de 100 %. On constate que la substitution d'une molécule de CO par une phosphine dans le précurseur catalytique diminue l'activité, ce qui renforce l'hypothèse selon laquelle la polarisabilité de la liaison Sn-Co joue un rôle très important dans la capacité du composé à catalyser les réactions préalablement décrites.

Par ailleurs, dans la littérature, on relève des données selon lesquelles on peut transformer un carbonate organique dans le mélange CO_2 et l'époxyde correspondant (50)(51).

Compte-tenu du fait que par cet équilibre, on pouvait concevoir que les chemins réactionnels des réactions précédentes pouvaient passer par un intermédiaire époxyde, nous avons envisagé des réactions sur ces mêmes entités catalytiques mettant en oeuvre les oxiranes, ce qui nous amène à traiter cet aspect dans le chapitre suivant, où l'on mettra en évidence un processus d'isomérisation sélectif.

4 - ISOMERISATION DES EPOXYDES

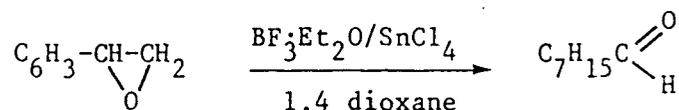
4.1 - INTRODUCTION - BIBLIOGRAPHIE :

Les époxydes sont susceptibles de donner une réaction d'isomérisation (indépendamment du degré de substitution dans la partie hydrocarbonée) en présence de promoteurs acides ou basiques. En général quatre différents types de réaction sont observés (52)(53).

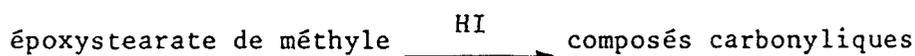
- a) la transformation en alcools allyliques
- b) l'hydratation en glycol
- c) l'isomérisation en composés carbonyliques
- d) le réarrangement des carbocations.

Sur la base des caractéristiques du présent travail nous traitons uniquement de l'aspect isomérisation des époxydes en aldéhydes ou cétones. Dans la littérature on relève beaucoup d'exemples relatifs à ces transformations ; on peut citer :

- la conversion des époxydes en aldéhydes avec une bonne sélectivité utilisant comme catalyseur le système $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O/SnCl}_4$ dans des solvants aprotiques (54)

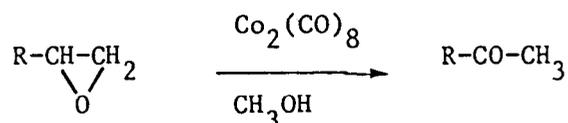


- le réarrangement avec HI d'oxiranes d'esters d'acides gras pour donner un mélange d'aldéhydes et de cétones (55).



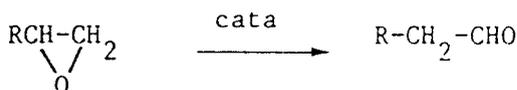
L'utilisation de systèmes catalytiques à base de cobalt a été aussi reporté par exemple :

- l'isomérisation des oxydes de propylène et butylène pour obtenir les produits cétoniques de façon sélective (56)

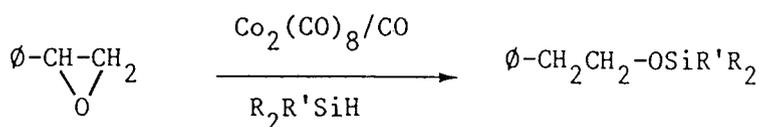


Quelquefois, il est nécessaire d'obtenir une régiospécificité dans le procédé d'isomérisation. Ceci a été fait avec l'utilisation du système à base de cobalt/acide de LEWIS ; par exemple :

- La transformation d'oxiranes dans les aldéhydes pour la réaction d'amido-carbonylation ⁽⁵⁷⁾:



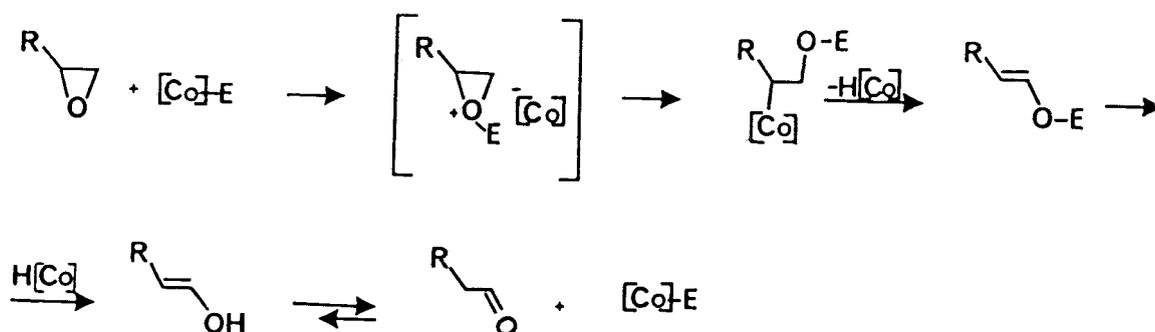
- La réaction des époxydes avec trialkylsilane catalysé par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ⁽⁵⁸⁾



Dans les deux derniers cas se tient le même système : métal de transition-acide de LEWIS. Le mécanisme de la réaction vers la formation de l'aldéhyde est représenté dans le schéma 8 ⁽⁵⁸⁾.

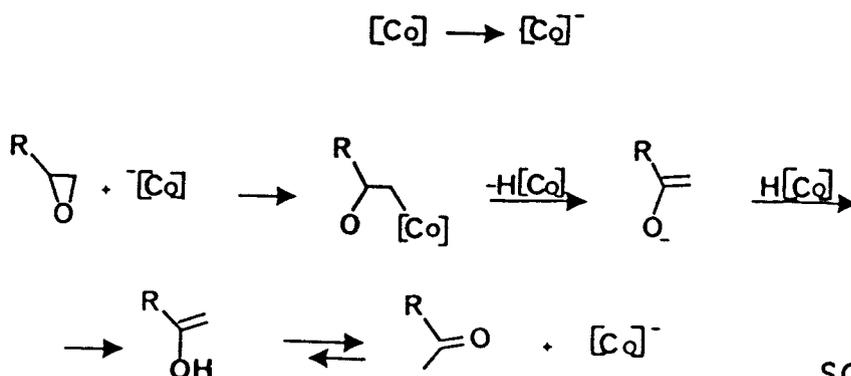
[Co] = système au cobalt

E = acide de Lewis



SCHEMA 8

La formation de la cétone peut se visualiser dans le schéma 9, dans lequel il n'y a pas l'acide de LEWIS.



SCHEMA 9

Dans la littérature, il existe quelques autres exemples ⁽⁵⁹⁻⁶²⁾ qui ont été brevetés ; dans tous les cas, il est bien évident que les travaux ont pour tendance la formation sélective ou de l'aldéhyde ou de la cétone.

4.2 - RESULTATS ET DISCUSSIONS :

Dans cette partie on décrit les résultats obtenus à l'aide du cluster (I) pour catalyser l'isomérisation de l'oxyde de propylène en propionaldéhyde de manière régiospecifique, le tableau 19 compare l'efficacité de ce système au cours de l'utilisation de divers gaz (CO₂, CO)

Tableau 19 : Isomérisation de l'oxyde de propylène

$\left(\begin{array}{l} \text{Oxyde de propylène} \\ T = 150^\circ \end{array} \right) / \left(\begin{array}{l} \text{Co} \\ t = 16h \end{array} \right) = 100 \quad \text{Solvant Bz} \\ P = 120 \text{ b}$			
Précurseur Sn $(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$			
Produit %	CO ₂	CO ₂ /CO 1/1	CO
Propanal	Pas de réaction	92.2	99.6

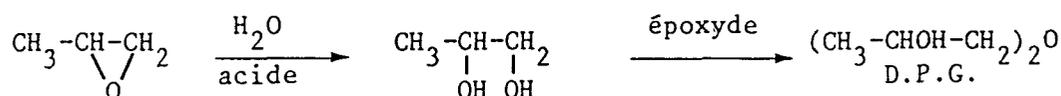
Comme il avait été remarqué précédemment, le système catalytique opère seulement sous pression de CO, qui doit stabiliser le précurseur (I). Dans tous les cas l'unique produit de la réaction fut l'aldéhyde. La réaction d'hydrolyse de l'époxyde a été aussi étudiée et comparée avec l'action d'autres catalyseurs pour le même procédé, les résultats sont fournis dans le tableau 20.

Tableau 20 : Hydrolyse de l'oxyde de propylène

$\left(\frac{\text{Oxyde de Propylène}}{\text{H}_2\text{O}} \right) / \left(\frac{\text{Co}}{\text{Co}} \right) = 100$ Solvant Bz $\left(\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2\text{O}} \right) / \left(\frac{\text{Co}}{\text{Co}} \right) = 100$ T = 150°C t = 16 h P = 120 b Co			
Produit %	Précurseur Catalytique		
	H ⁺	SnCl ₂	Sn (Co(CO) ₄) ₄
D.P.G.	24.7	34.6	0
Propanal	0	0	93.2
Propylène Glycol	0	0	3.9
Oxyde de Propylène	75.2	65.3	<3

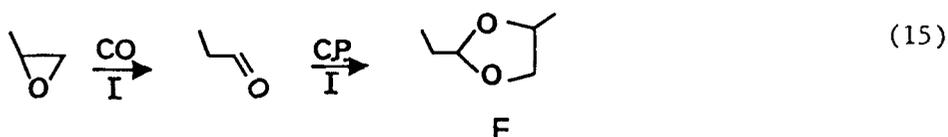
D.P.G. = Dipropylenglycol

On peut voir que dans les conditions de réaction les autres systèmes (acide de BRÖNSTED, acide de LEWIS) donnent comme produit le diol lequel est transformé en dimère selon :

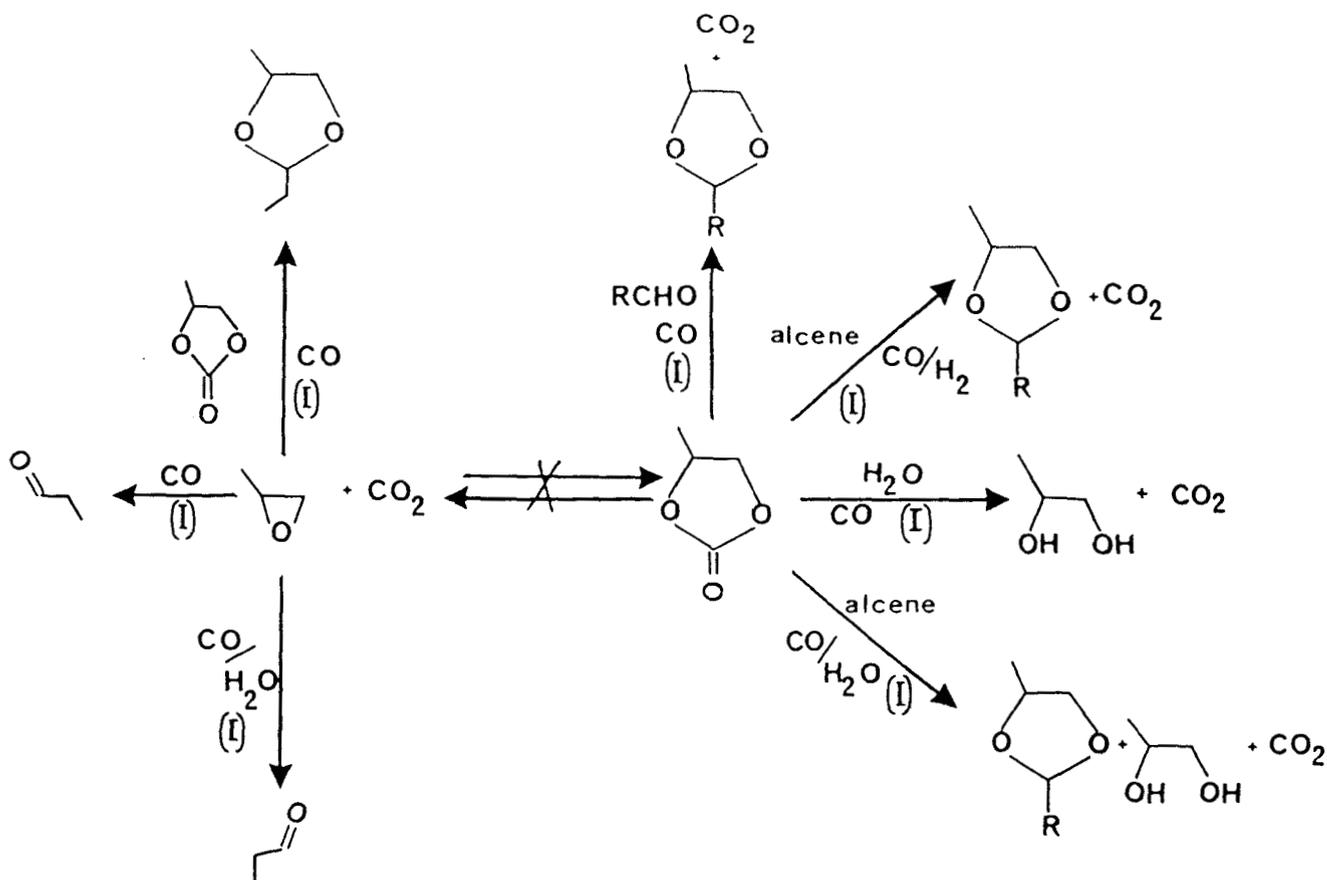


Le composé Sn (Co(CO)₄)₄ isomérise l'époxyde en aldéhyde sélectivement, même en présence d'eau.

Quand on réalise la réaction entre l'oxyde de propylène et l'espèce (I) en présence de C.P., fut obtenu le composé (F) en 45.5 % de rendement ; ceci suggère la réaction suivante :



Le résultat précédent montre la possibilité d'activation de l'oxirane et du carbonate organique pour donner l'acétal, lequel met en évidence la versatilité du système catalytique rencontré et étudié dans le présent travail. Dans le schéma 10 on montre toutes les réactions que le composé Sn (Co(CO)₄)₄ peut catalyser.



SCHEMA 10

CONCLUSION :

On constate donc que $\text{Sn} \left(\text{Co}(\text{CO})_4 \right)_4$, catalyse l'isomérisation de l'oxyde de propylène en l'aldéhyde sélectivement, même en conditions d'hydrolyse. Cette observation suggère que l'isomérisation est une réaction plus rapide par rapport à la transformation en glycol, et montre l'efficacité de ce système catalytique comparativement à ceux de la littérature qui sont moins sélectifs en aldéhyde (55)(56).

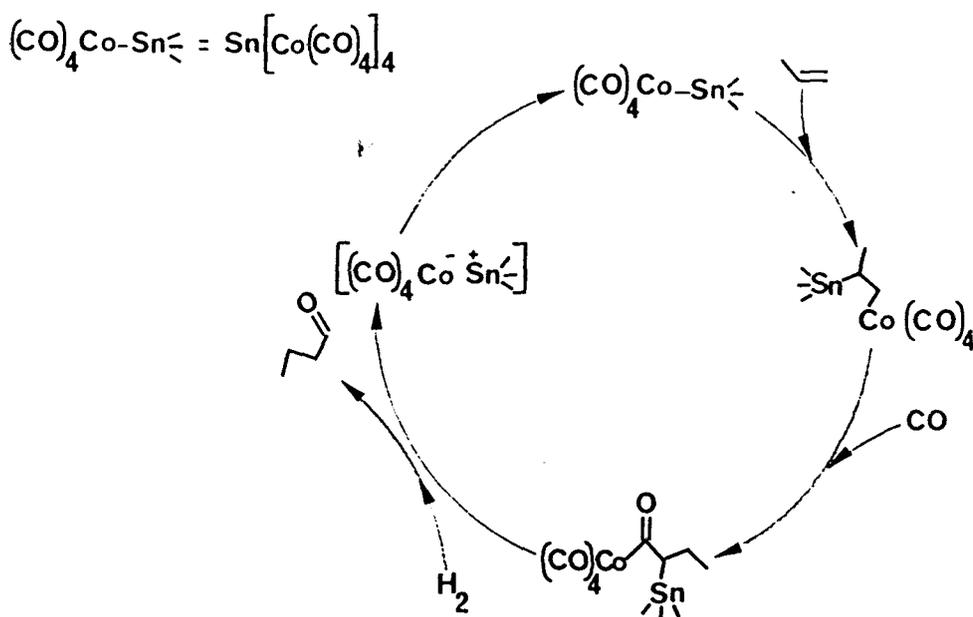
Les réactions vues dans les chapitres précédents mettent en oeuvre une génération électrochimique de $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ ou du cluster (I), suivies d'une catalyse sur ces espèces.

Le dernier chapitre sera donc consacré à l'étude des mécanismes de ces réactions, tout particulièrement sur le cluster (I).

5 - APPROCHE ORGANOMETALLIQUE - MECANISMES.

Dans cette partie sont suggérés des schémas mécanistiques pour les réactions étudiées, l'objectif étant de trouver un comportement commun à tous les procédés. Celui-ci peut être basé sur la polarisabilité de la liaison Co-Sn dans le composé $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$, lequel donne au système bimétallique une caractéristique d'acide-base de LEWIS.

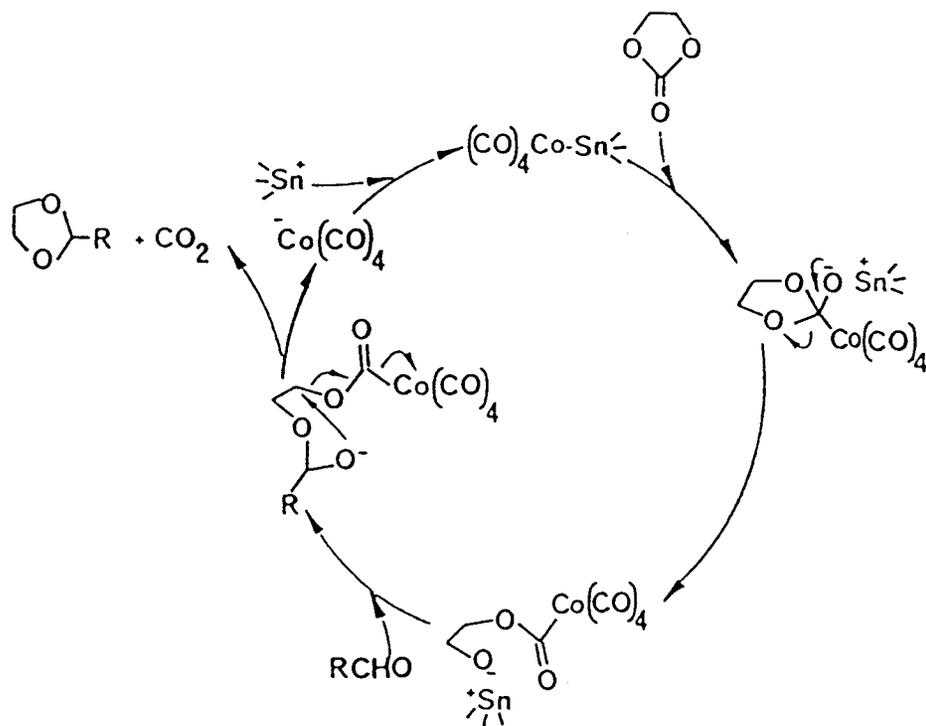
HYDROFORMYLATION DES ALCENES



SCHEMA 12

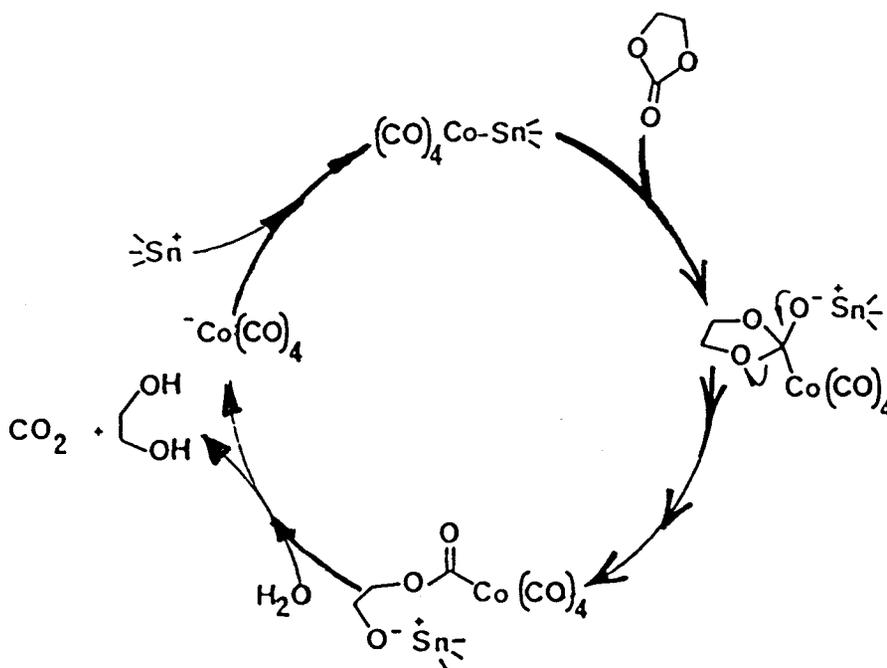


ACETALISATION DES ALDEHYDES



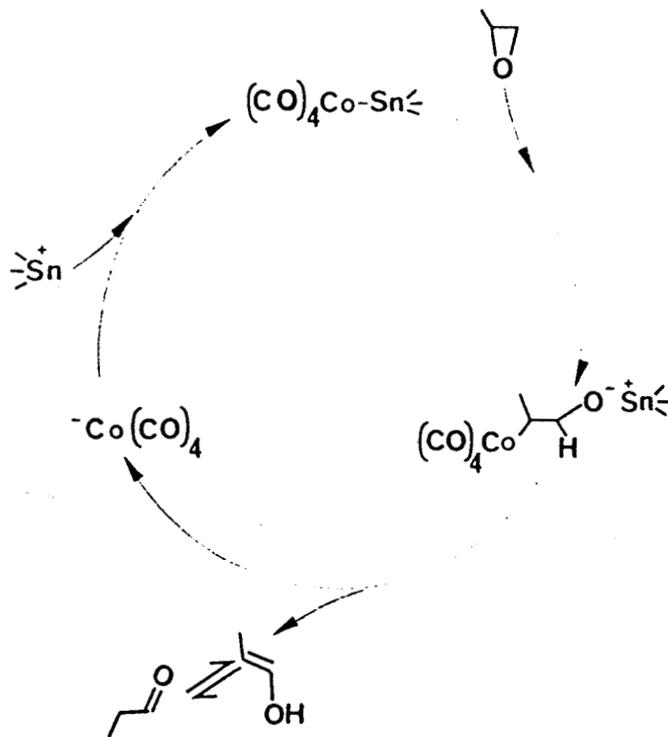
SCHEMA 13

HYDROLYSE DES CARBONATES



SCHEMA 14

ISOMERISATION DE L'OXYDE DE PROPYLENE



SCHEMA 15



Les schémas suggérés pour essayer d'expliquer les résultats expérimentaux restent bien sûr du domaine de la spéculation ; néanmoins ceux-ci font appel à des cycles catalytiques déjà rencontrés pour ces réactions, mis à part que l'étain est parfois un partenaire à part entière dans le processus sélectif :

- dans la réaction d'hydroformylation, le fait que le cluster change la régiosélectivité et l'activité implique que l'étain soit lié au cobalt au moins pendant une partie du cycle.

- dans les réactions d'acétalisation et d'hydrolyse des carbonates, le rôle de l'étain est d'activer le carbonyle en tant qu'acide de LEWIS.

- le même rôle est préconisé dans l'isomérisation des oxirannes.

6 - PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres d'infrarouge ont été réalisés par Madame MELIET Catherine du Laboratoire de Chimie Organique Appliquée ENSC Lille. Les spectres de masse ont été faits par Monsieur RICART Guy de l'UER de Chimie de l'Université des Sciences et Techniques de Lille et par Madame LANGE Catherine, Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) ; la détermination cristallographique a été réalisée par Monsieur TOSCANO Alfredo, Instituto de Quimica Universidad Nacional Autonoma de Mexico, l'étude au micro-analyseur à sonde électronique a été réalisée par Monsieur LE MAGUER Didier, Laboratoire de Catalyse et Physique du Solide ENSC Lille.

6.1 - SOLVANTS :

Le Benzène (FLUKA) après dépéroxydation est mis à reflux pendant 12 heures avec fil de sodium et distillé, puis conservé sous atmosphère inerte ; le Tétrahydrofurane (JANSSEN) est dépéroxydé puis mis à reflux et distillé sur LiAlH_4 . Le Carbonate de propylène (MERCK) et le Carbonate de méthyle (JANSSEN), après conservation pendant 2 semaines sur tamis moléculaire 4 Å, sont distillés 2 fois sous vide ⁽⁷³⁾ et conservés sous atmosphère inerte, le Carbonate d'éthylène (JANSSEN) est purifié par recristallisation dans l'éther éthylique ⁽⁵¹⁾ ; l'Acétonitrile (FLUKA) est purifié ⁽⁷⁴⁾ par mise à reflux avec P_2O_5 et distillé, puis conservé sous atmosphère inerte. La N-Méthyl Pyrrolidone (JANSSEN), après conservation pendant 2 semaines sur tamis moléculaire 4 Å, est distillée sous vide et conservée sous atmosphère inerte. Dans tous les cas la teneur en eau a été déterminée par dosage coulométrique par un appareil type COULHYDRON TITRIPOL TACUSSEL.

6.2 - SUBSTRATS :

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (ALFA PRODUCTS), $\text{Co}(\text{acac})_2$ (SICCANOR), LiI anhydre (JANSSEN), SnCl_4 anhydre (JANSSEN) ont été utilisés sans purification ultérieure. L'oxyde de Propylène (JANSSEN) est distillé sur hydrure de calcium ⁽⁵¹⁾ avant son utilisation. Le Propane (AIR LIQUIDE) est utilisé sans purification ultérieure. L'Hexène-1 (ALDRICH), après passage sur alumine neutre est distillé sous vide. L'Acétate de méthyle (JANSSEN) est purifié par reflux avec P_2O_5 et puis distillé. La Triphenylphosphine (MERCK) est recristallisée dans le méthanol et séchée à 60° sous vide ; $n\text{Bu}_3\text{P}$ (B.D.H.), $\text{P}(\text{O})_3$ (JANSSEN) ont été utilisés sans purification ultérieure, leur pureté est contrôlée par IR et toutes les substances employées sont conservées sous atmosphère inerte.

6.3 - ANODES :

Les anodes utilisées Al, Fe, Cu, Zn, Sn, sont des feuilles 0,25 mm d'épaisseur (JOHNSON MATTHEY CHEMICALS) Puratronic.

6.4 - RAMPE :

Toutes les réactions sont effectuées sous atmosphère inerte en utilisant la technique du tube de SCHLENK ⁽⁷⁴⁾ à l'aide d'une rampe mixte composée respectivement d'une ligne à vide et d'une ligne à azote (Figure 20).

6.5 - REACTEURS :

Les essais sont réalisés sous pression dans un autoclave en acier inoxydable de 320 ml à double enveloppe pouvant supporter une pression maximale de 50 bars avec agitation à barreau aimanté (Figure 21), ou dans un autoclave (SOTELEM) en acier inoxydable de 100 ml de capacité pouvant supporter une pression maximale de 200 bars avec agitation magnétique et chauffage à four électrique (Figure 22) ; ou encore, dans un autoclave (SOTELEM) en acier inoxydable de 100 ml de capacité (Figure 23) pouvant supporter une pression maximale de 200 bars avec agitation à barreau aimanté et chauffage à four électrique. Tous les réacteurs sont munis d'une pastille de sécurité, d'un manomètre, d'un orifice susceptible d'être obstrué par un bouchon type SWAGELOK, de vannes d'entrées et de sorties des gaz et d'un doigt de gant pour le capteur de température.

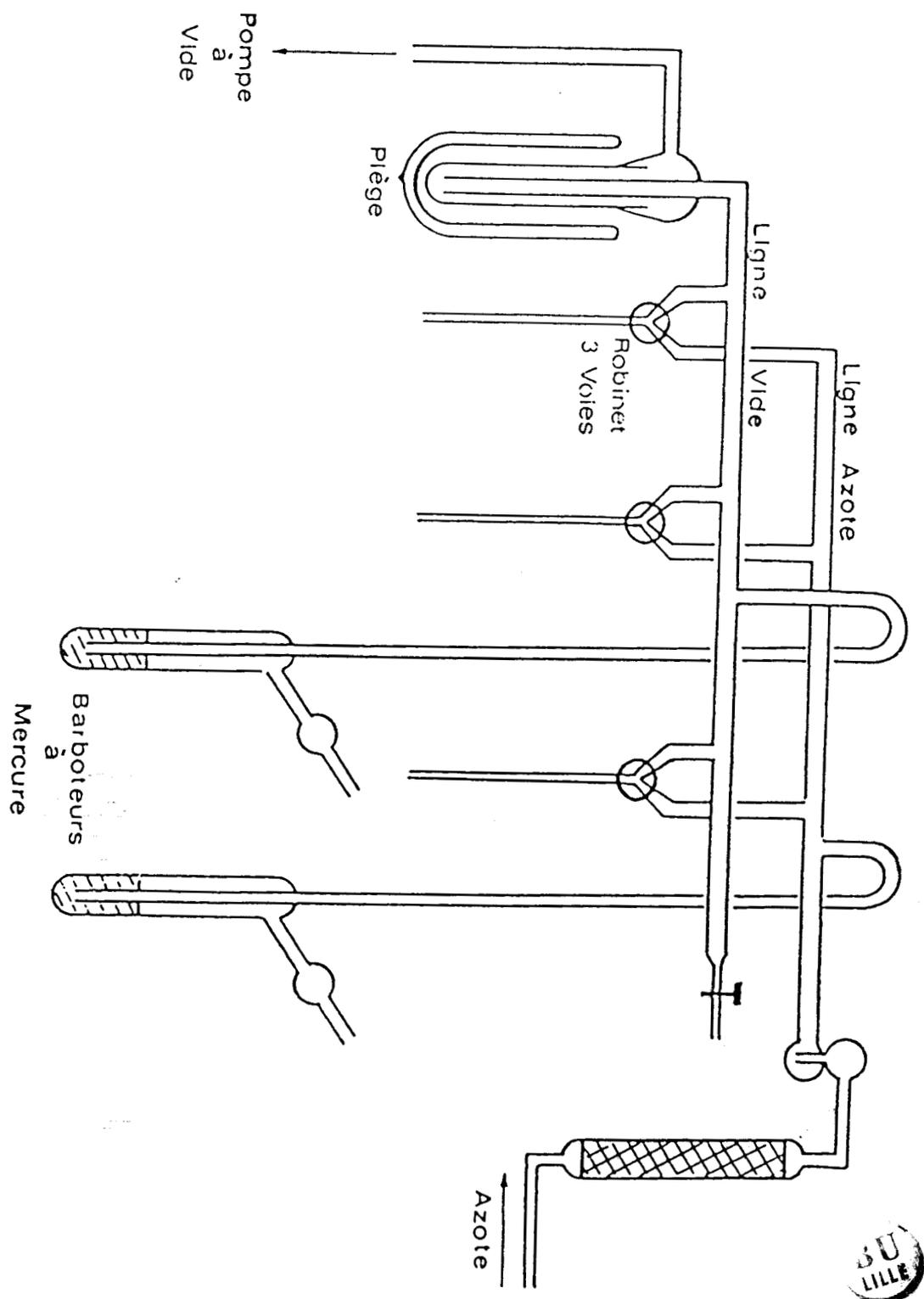


Figure 20 : Rampe mixte "azote-vide"

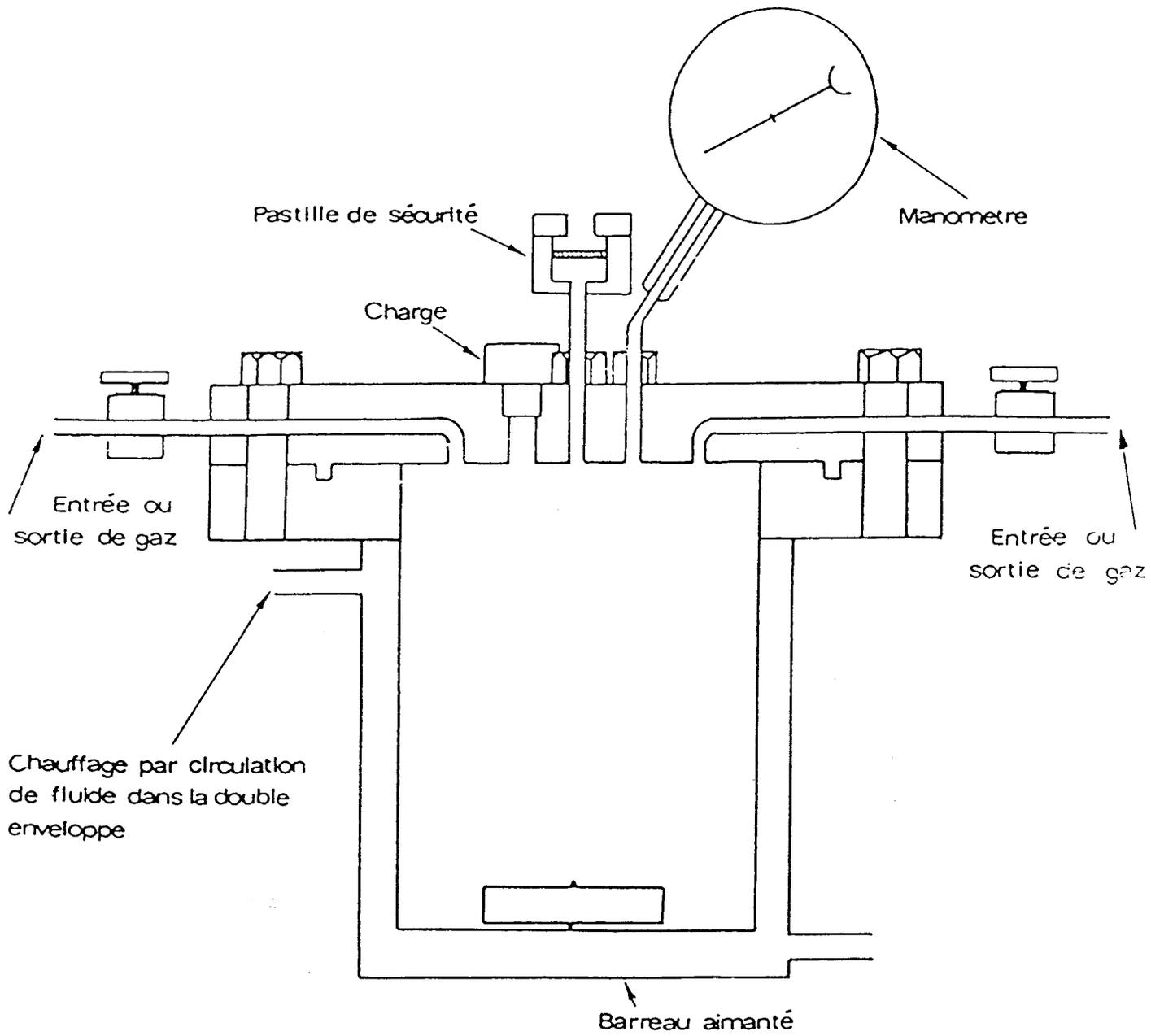


Figure 21 : Autoclave sous pression



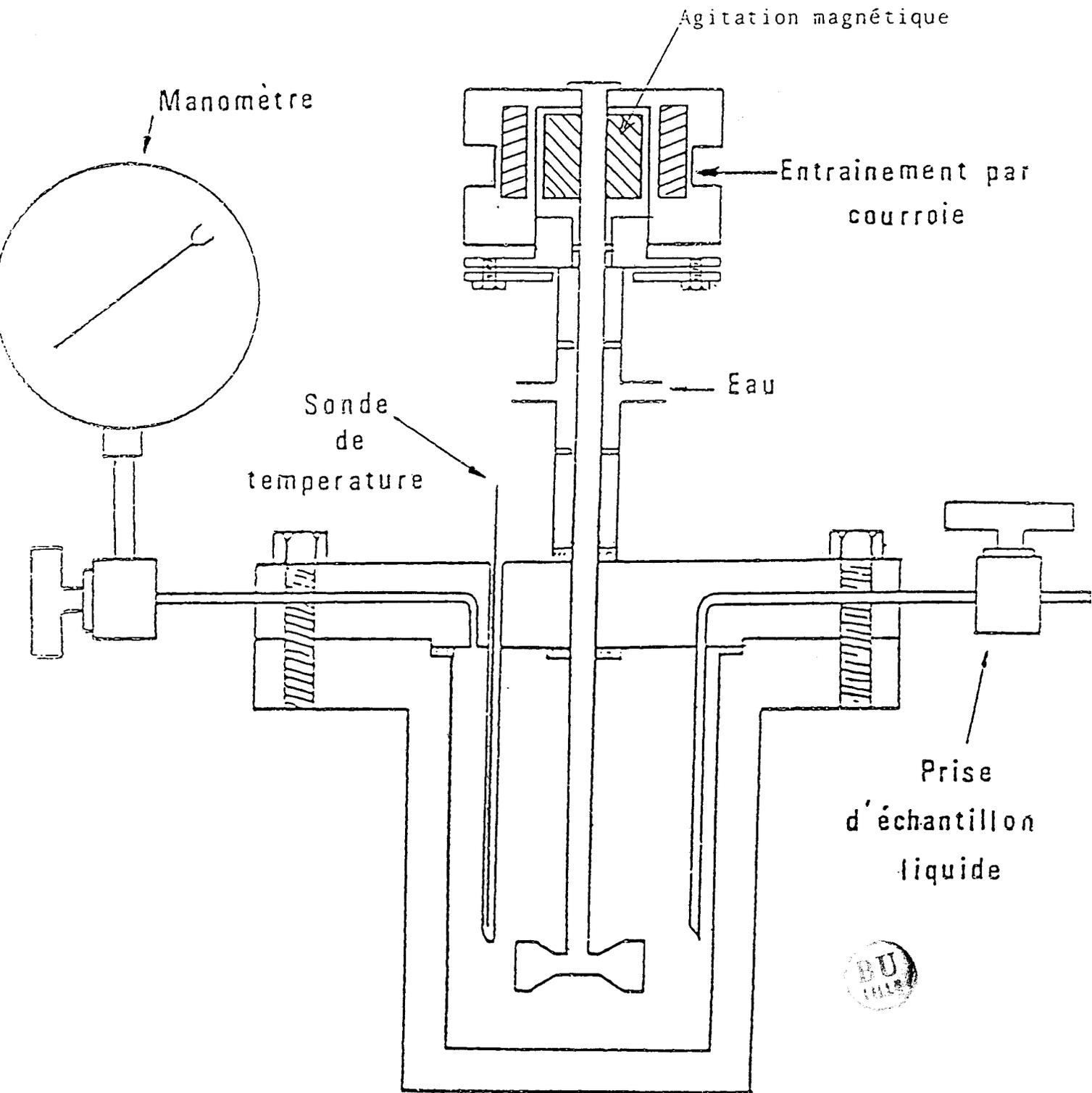


Figure 22 : Réacteur sous pression en coupe

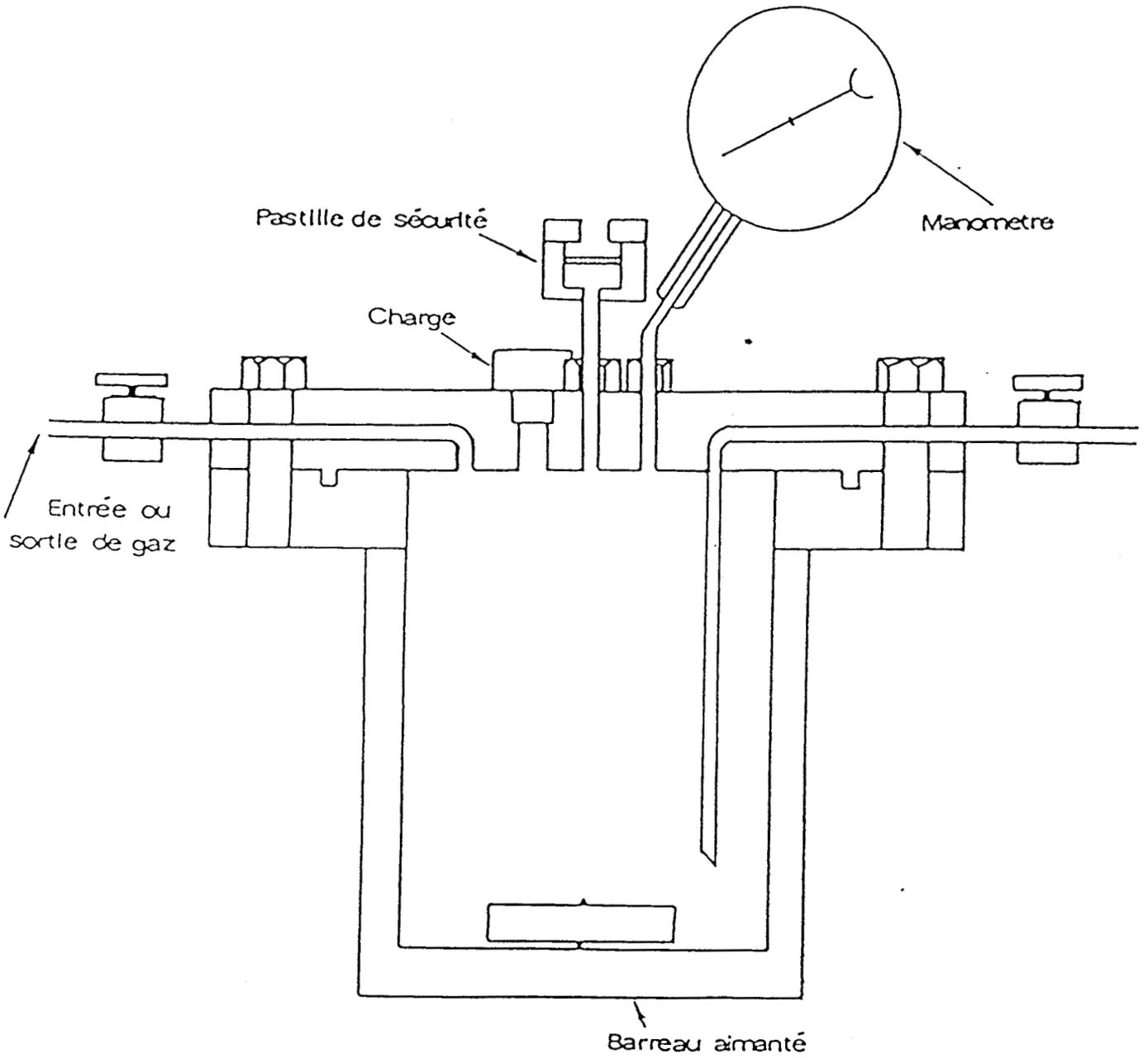


Figure 23 : Autoclave sous pression



6.6 - TECHNIQUES ANALYTIQUES :

6.6.1. Spectres Infrarouge :

Les spectres IR des solutions ont été enregistrés en utilisant une cellule à pas variable munie de fenêtres en KBr. Les spectres des solides ont été également enregistrés par échantillonnage sous forme de pastille dans le KBr ; l'appareil utilisé est du type PERKIN ELMER PE 680 couplé avec une station de données.

6.6.2. Spectrométrie de masse :

Les spectres de masse ont été obtenus dans un spectromètre de masse R-10-10, contrôlé par un système DPP8M. La calibration a été faite avec FC-43 comme calibration standard (les échantillons ont été introduits directement par l'intermédiaire de tubes capillaires en verre, lesquels sont chauffés de façon indépendante de la source). Pour le couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse on a utilisé un chromatographe GIRDEL, colonne CHROMPACK, capillaire SIL 5 CB de 50 m en programmation de température (75°C (2 min.) → 5°/min. (12 min.) → 10°/min. (105 min.) pour les acétales des aldéhydes (C₇) ; ou bien 52° → 3°/min. (23 min.) pour les acétales des aldéhydes (C₃) et (C₄)). L'ionisation a été obtenue par la technique d'impact électronique IE avec énergie de 70 ev.

6.6.3. Microsonde :

L'étude au microanalyseur à sonde électronique a été réalisée à l'aide d'un instrument CAMEBAX (Société CAMECA, France) équipé de trois spectromètres, analysant le spectre X en dispersion de longueur d'onde (WDS). Les résultats expérimentaux obtenus sont corrigés par l'ordinateur des effets de numéro atomique, absorption et fluorescence par voie caractéristique selon la méthode ZAF.

L'analyse quantitative a été réalisée sur plusieurs particules à deux tensions d'accélération ; 25 Kv et 35 Kv et l'homogénéité des résultats a été vérifiée au niveau de l'ensemble des particules (STEP SCAN sur les particules).

6.6.4. Diffraction de rayons X au monocristal :

Pour l'obtention de la structure moléculaire du composé Sn (Co(CO)₄)₄ on a utilisé un cristal de 0.38 X 0.38 X 0.4 mm étudié sur diffractomètre NICOLET R3, quatre cercles avec la radiation MoK_α isolée par un monochromateur au graphite.

Les paramètres de la maille ont été obtenus à partir de 25 réflexions avec $4.7 < 2\theta < 23.7^\circ$. 168 réflexions avec $3 < 2\theta < 45^\circ$ pour deux octants ont été mesurées ; 164 réflexions indépendantes avec $I > 1.75\sigma$ ont été considérées. L'intervalle des indices a été $0 \leq h \leq 18$, $0 \leq k \leq 18$, $0 \leq l \leq 18$. Le balayage ω a été réalisé à vitesse variable et une amplitude 1.0° (θ), deux réflexions standards ont été contrôlées toutes les 50 mesures (correction L_p , correction d'absorption empirique avec $\mu_r = 1.76$). La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd, l'affinement par moindres carrés a été fait de façon anisotrope pour tous les atomes R final = 0.039 et $\omega R = 0.059$. Les facteurs de dispersion ont été obtenus dans les tables Internationales de cristallographie 1974, tous les calculs ont été réalisés avec un ordinateur NOVA 4 et les graphiques avec un traceur TEKTRONIK et l'ensemble des programmes SHELXTL.

6.6.5. Chromatographie en phase gazeuse :

Le dosage des produits d'hydroformylation et d'acétalisation ont été effectués dans un chromatographe en phase gazeuse de type GIRDEL série 30, détecteur à flamme, gaz vecteur N_2 , colonne Squalane Capillaire de 50 m., température programmée de 35° à 100° ($15^\circ/\text{minute}$). Les chromatogrammes obtenus sont directement exploités par un intégrateur INTERSMAT ICR 18 en utilisant le benzène comme étalon interne. Le dosage des produits d'hydrolyse des carbonates, d'isomérisation des époxydes, de carbonylation de l'acétate de méthyle ont été effectués dans un chromatographe en phase gazeuse de type GIRDEL série 3 000, détecteur à flamme, gaz vecteur N_2 colonne chromosorb 101 60/80 M 2 m/1/8" température programmée de 120 à 220° ($3^\circ/\text{minute}$). Les chromatogrammes obtenus sont directement exploités par un intégrateur INTERSMAT KR-18 en utilisant le benzène comme étalon interne.

Les produits gazeux ont été analysés par un chromatographe INTERSMAT équipé de 3 colonnes en série, muni d'un détecteur à catharomètre, gaz vecteur He, colonne HMPA 10% chromosorb 80/100M 3m/1/8", colonne laine de verre 2 m/1/8", colonne tamis moléculaire 13 X 2.5m/1/8".

6.7 - ETUDE VOLTAMPEROMETRIQUE :

L'étude voltampérométrique consiste à tracer les courbes $I=f(E_e)$
 I = intensité du courant parcourant la solution, E_e = potentiel d'électrode par rapport à la référence.

Cette étude a été effectuée à l'aide d'un appareil TACUSSEL PRG 5 TGM 101 SEFRAM. Le montage électrique utilisé est du type classique à trois électrodes :

- a) l'électrode de travail qui peut fonctionner alternativement comme anode ou cathode est constituée d'un fil de platine.
- b) l'électrode de référence dont le potentiel par rapport à la solution est indépendant à la fois de cette dernière et de l'intensité traversant les deux autres électrodes, permet de fixer le potentiel de l'électrode de travail par l'intermédiaire d'un potentiostat ; l'électrode de référence $\text{Ag}/\text{Ag}^+\text{Cl}^- 0.05 \text{ M}$ (dans le solvant utilisé) a été retenue.
- c) l'électrode auxiliaire qui complète le circuit est constituée d'une grille cylindrique en platine.

La méthode consiste donc à faire défiler la tension à l'électrode et à enregistrer l'intensité traversant la cellule, le courant mesuré étant essentiellement celui de diffusion lorsque l'on opère avec un sel de fond (dans notre cas $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$).

6.8 - COULOMETRIE A POTENTIEL IMPOSE :

La coulométrie à potentiel imposé a été effectuée à l'aide d'un potentiostat TACUSSEL PRT 100-1X, d'un millivoltmètre TACUSSEL ARIES 20 000, d'un intégrateur TACUSSEL IG6N et d'un enregistreur TACUSSEL TILOG 101. Les électrodes employées sont les suivantes :

- a) électrode de travail : grille cylindrique en platine constituant la cathode ; maintenue à un potentiel imposé par rapport à l'électrode de référence.
- b) électrode de référence $\text{Ag}/\text{Ag}^+\text{Cl}^-$ dans le solvant 0.05 M
- c) électrode auxiliaire constituée d'un cylindre en Sn jouant le rôle d'anode soluble.

Le diagramme du potentiostat est montré en la figure 24, le réacteur d'électrolyse (cellule en verre de 150 ml) et la tête comportant les électrodes, sont schématisés sur la figure 25.

6.8.1. Mise en oeuvre d'une coulométrie :

Chaque essai est effectué selon le protocole suivant :

- Mise en place de la cellule et centrage des électrodes (anode et cathode).

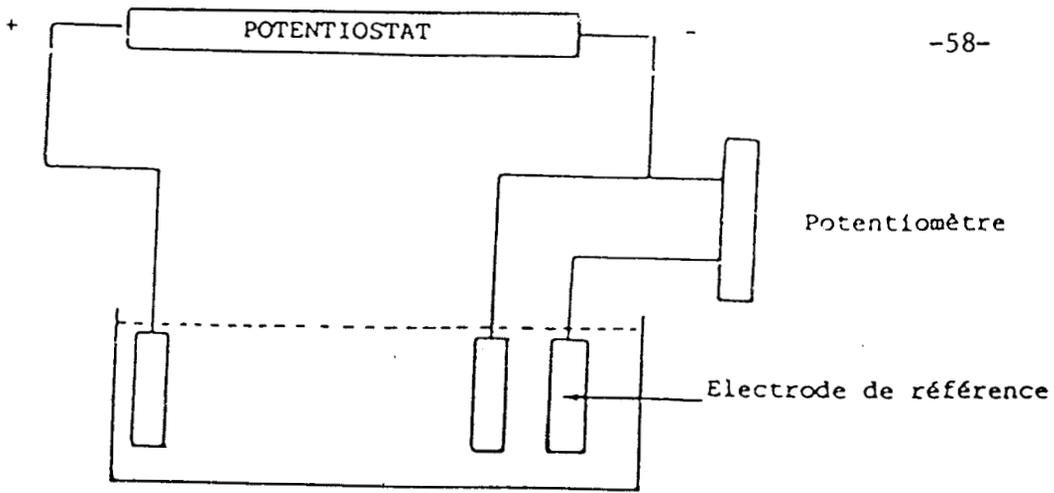
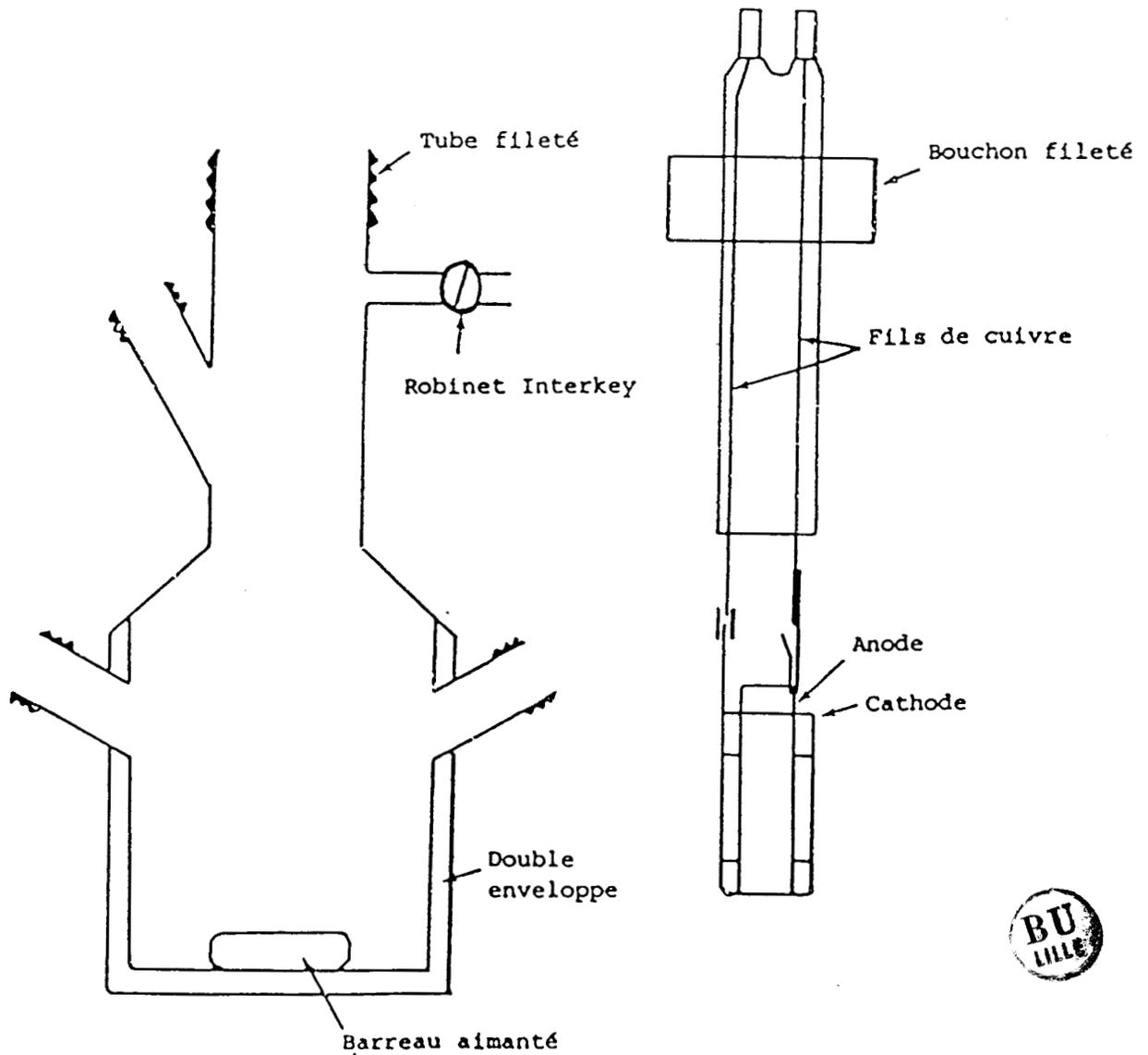


Figure 24 : Potentiostat



CELLULE ELECTROCHIMIQUE

TETE DE LA CELLULE

Figure 25 : Cellule électrochimique



- Introduction du précurseur catalytique
- Introduction du solvant
- Mise en place de l'électrode de référence
- Dissolution (anode et cathode hors de la solution)
- Démarrage de la coulométrie à potentiel imposé ($E = -0.8$ volt) Ag/Ag^+
(cathode et anode sont plongées dans la solution et l'électrode de référence est placée au voisinage de la face externe de la cathode)

Toutes les opérations sont faites sous atmosphère inerte : $1.46 \cdot 10^{-4}$ mole $Co_2(CO)_8$ sont introduits dans la cellule électrochimique puis sont ajoutés 15 cc Bz et 10 cc de C.P. ; la solution est électrolysée (en accord avec le protocole décrit) sans l'utilisation de sel de fond, 28 C ont été échangés pendant 10 minutes, la solution initialement marron devenant rouge et finalement vert foncé (laquelle devient rouge au contact de l'air). La solution verte est introduite dans le réacteur pour faire la catalyse des réactions décrites dans la partie théorique, et, de la masse perdue par l'anode (Sn), on peut déduire qu'un atome gramme d'étain s'est dissout par mole de $Co_2(CO)_8$, ce qui confirme le mécanisme proposé page 5.

6.9 - OBTENTION ELECTROCHIMIQUE DE COMPOSES DU TYPE $Sn(Co(CO)_3L)_4$

On a généralisé la méthode électrochimique de synthèse du Cluster (I) à l'obtention des composés du type $Sn(Co(CO)_3L)_4$ $L = \emptyset_3P$; nBu_3P ; $(\emptyset)_3P$ composés (II) (III) (IV) selon la réaction (24).



La procédure est la suivante :

$5.5 \cdot 10^{-4}$ mole de $Co_2(CO)_8$ et $1.1 \cdot 10^{-3}$ mole de $P\emptyset_3$ sont introduits dans la cellule électrochimique avec un mélange de 15 cc de C.P. et 10 cc de Bz. La solution est électrolysée à température ordinaire 110 C ont été échangés, la solution marron devient rouge avec la précipitation d'un produit solide isolé par élimination du liquide sous azote suivie d'un chauffage sous vide ($60^\circ C$). La caractérisation a été faite par comparaison du spectre IR avec celle d'un échantillon du même composé obtenu par voie chimique selon (20) (voir annexes).

6.10 - SYNTHÈSE CHIMIQUE DE $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ ⁽¹⁸⁾ :

Dans un tube de SCHLENK on ajoute à $1.15 \cdot 10^{-2}$ mole de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans 70 cc de T.H.F. et dans un second tube on place $3.94 \cdot 10^{-3}$ mole de SnCl_2 , on fait passer par transfert sous azote le contenu du premier tube dans le second, on agite pendant 14 heures à température ordinaire sous atmosphère inerte, en laissant reposer, un dépôt rouge foncé apparaît que l'on récupère en filtrant (rendement 22.5%).

La poudre obtenue est caractérisée par IR (voir annexes)

6.11 - SYNTHÈSE CHIMIQUE DE $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_3\text{L})_4$ ⁽²¹⁾ $\text{L} = \text{P}\phi_3$:

Dans un tube de SCHLENK on ajoute à $4.9 \cdot 10^{-5}$ mole de (I) (produit de la synthèse précédente) 15 cc de Bz, dans un second tube de SCHLENK on place $4.2 \cdot 10^{-7}$ moles de $\phi_3\text{P}$, on fait passer le contenu du premier tube dans le second, on agite magnétiquement le mélange pendant 14 h à température ordinaire.

En laissant reposer, apparaît un précipité rouge que l'on récupère en filtrant, puis en séchant sous vide le produit est caractérisé par IR (voir annexes) rendement 64 % .

Le mode opératoire est identique pour l'obtention des composés III $\text{L} = \text{P}(\text{O}\phi_3)_3$, IV $\text{L} = \text{PBu}_3$, Rdt = 18 % et 14 % respectivement.

6.12 - TESTS CATALYTIQUES SOUS PRESSION

6.12.1. Déroulement d'une réaction d'hydroformylation type :

Après avoir dégazé puis rempli d'azote l'autoclave, la solution (système catalytique, solvant, alcène) est introduite sous flux de gaz inerte. Le réacteur est alors fermé et le mélange CO/H_2 introduit à la pression voulue ; l'autoclave est mis en chauffe, l'agitation n'étant démarrée qu'après la stabilisation de la température. En fin de réaction, le réacteur est refroidi, dégazé et la solution recueillie pour effectuer l'analyse par Chromatographie en phase gazeuse.

6.12.2. Déroulement d'une réaction d'acétalisation type :

Après avoir dégazé puis rempli d'azote l'autoclave, la solution (système catalytique, solvant, aldéhyde) est introduite sous atmosphère inerte.

Le réacteur est fermé et CO/H_2 ou CO introduit à la pression voulue. L'autoclave est mis en chauffe, l'agitation n'étant démarrée qu'après stabilisation de la température. En fin de réaction la solution est recueillie pour effectuer l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

6.12.3. Déroulement d'une réaction d'hydrolyse :

Dans un autoclave préalablement purgé, on introduit successivement sous azote le système catalytique, un carbonate organique et une quantité équimoléculaire d'eau. L'autoclave est fermé, chargé en CO , chauffé à la température de réaction et mis sous agitation. En fin de réaction la solution et le gaz recueillis sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

6.12.4. Déroulement d'une réaction d'isomérisation de l'oxyde de propylène :

La solution (système catalytique, solvant, oxyde de propylène) est préparée dans un tube SCHLENK sous azote et transférée dans l'autoclave sous courant d'azote, le réacteur est mis en chauffe, puis agité. Après réaction, l'autoclave étant ramené à la pression atmosphérique, les produits sont alors analysés par chromatographie en phase gazeuse.

7 - CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons donc mis en évidence la possibilité de générer par voie électrochimique l'espèce $\text{Co}(\text{CO})_4^-$, qui, en présence d'une anode en étain permet la synthèse directe du cluster $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$.

Ce cluster, actif en hydroformylation des oléfines, et, semble-t-il, stable dans ces conditions, est aussi capable d'activer les carbonates cycliques organiques pour donner lieu à des résultats inédits sur les réactions d'acétalisation des aldéhydes, d'hydrolyse de ces carbonates en glycol avec une sélectivité excellente en monomère (100 %). Par ailleurs, une régiosélectivité totale en aldéhyde est obtenue au cours de la réaction d'isomérisation des oxiranes, résultat qui s'explique par l'intervention simultanée du métal de transition et de son partenaire Sn.

Pour ces réactions, on suggère des schémas réactionnels basés sur un effet de polarisabilité de la liaison Sn-Co, cet effet étant en particulier préconisé comme responsable des activités et régiosélectivités obtenues.

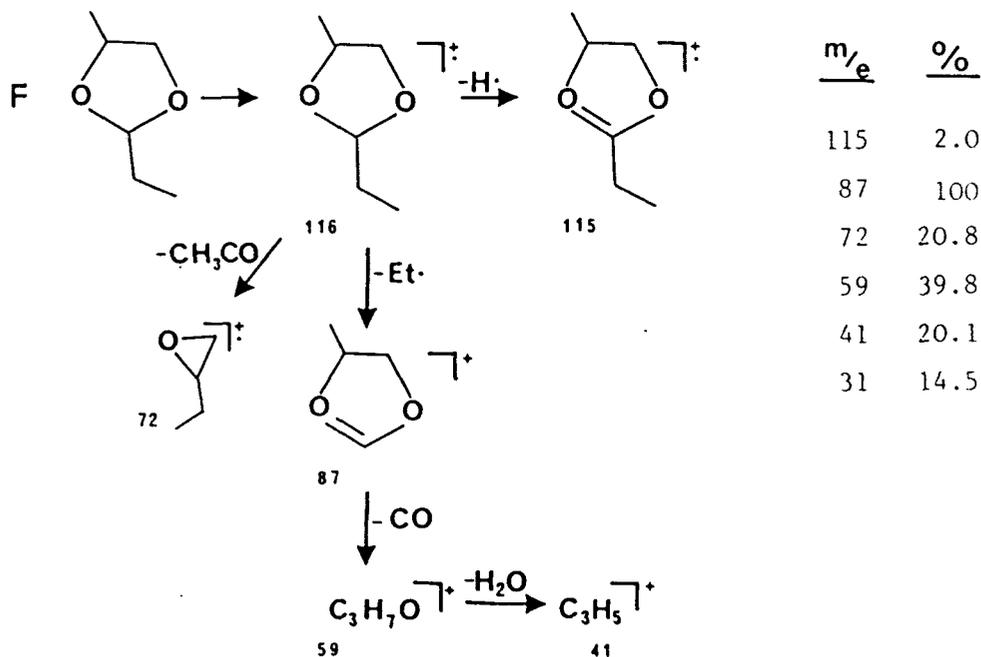
8 - ANNEXES

Dans cette partie on décrit la caractérisation des différentes entités produites et utilisées dans ce travail.

8.1 - CARACTERISATION DES ACETALS DES COMPOSES CARBONYLIQUES :

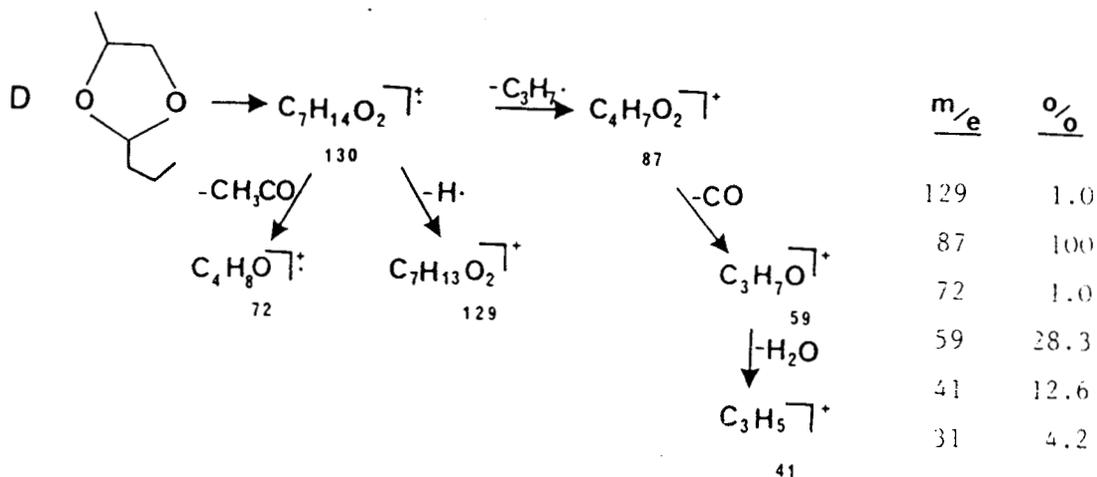
Le mélange des produits de réaction d'acétalisation soit du propanal, du méthyl-2 propanal ou butanal (composés F,F,D) est distillé sous pression réduite (0.1 mm Hg) en récupérant la fraction de basse température d'ébullition, laquelle contient du benzène et l'acétal, après avoir éliminé le solvant (Benzène). Le résidu est analysé dans un chromatographe couplé à un spectromètre de masse.

Le schéma 17 montre la fragmentation et l'abondance relative pour le composé F⁽⁷⁵⁻⁷⁸⁾.

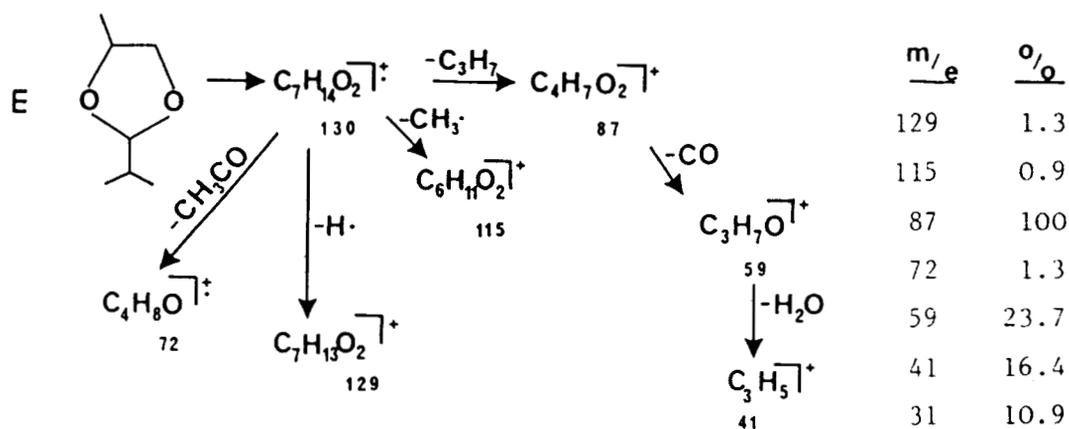


SCHEMA 17

Les schémas 18 et 19 montrent la fragmentation et l'abondance relative pour les composés E et D.



SCHEMA 18

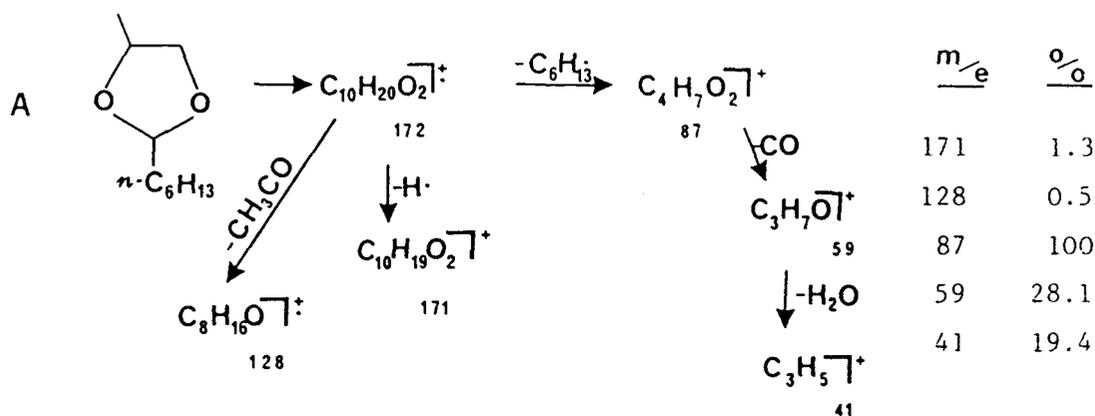


SCHEMA 19



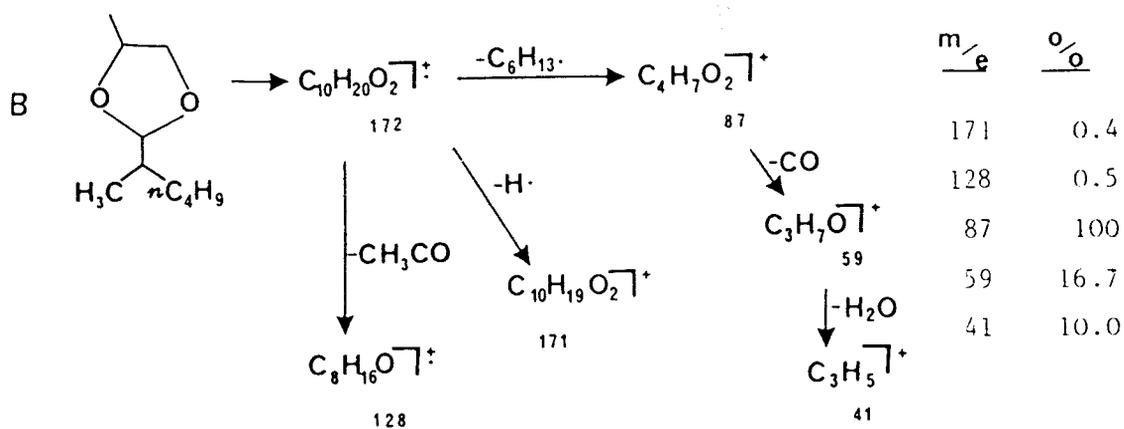
Au mélange de réaction d'acétalisation de l'heptanal, du méthyl-2 hexanal ou de l'éthyl-2 pentanal (composé A, B et C), on ajoute un mélange 50/50 d'acétone/pentane et on laisse reposer pendant 24 heures, on obtient une décantation en deux phases. La phase supérieure contient plus sélectivement des acétals que la phase inférieure. Par évaporation de cette phase supérieure, on obtient une phase liquide analysée dans un chromatographe de gaz couplé à un spectromètre de masse.

Dans les schémas 20, 21 et 22 on montre la fragmentation et l'abondance relative pour les composés A, B et C.

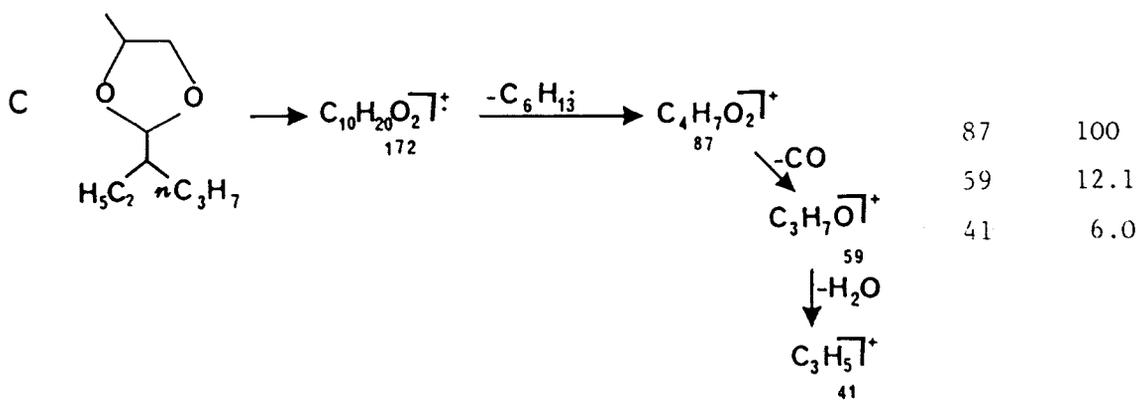


SCHEMA 20





SCHEMA 21



SCHEMA 22



8.2 - CARACTERISATION DU COMPOSE (I) $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$:

8.2.1. Spectroscopie infrarouge :

Dans le tableau 23, on peut voir la comparaison entre les fréquences de vibration ν_{CO} pour le composé $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ obtenu chimiquement et électrochimiquement dans ce travail par rapport aux données de la littérature.

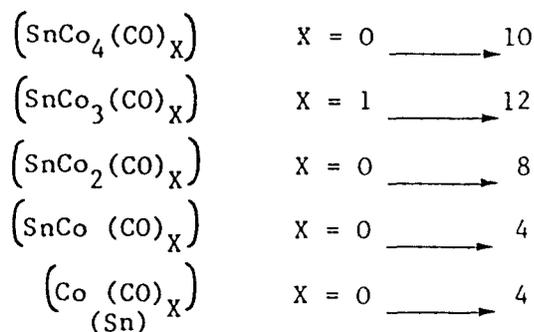
Tableau 23 : Fréquences en IR du composé $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$

Composé	Solvant	ν_{CO} cm-1
$\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$	n-hexane ⁽²¹⁾	2080TF, 2033f, 2020TF, 1996f.
$\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$	cétane ⁽¹⁹⁾	2079TF, 2032f, 2018TF, 1999f.
$\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$	cyclohexane ⁽¹⁸⁾	2079TF, 2040f, 2018TF, 1999f.
$\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ électrochimique	n-hexane ce travail	2080TF, 2020TF, 1999f.
$\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ électrochimique	KBr ce travail	2085TF, 2003TF, 3978F.
$\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ chimique	KBr ce travail	2085TF, 2002TF, 3977F.



8.2.2. Spectrométrie de masse :

Le spectre de masse par I.E (70ev) du composé $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ obtenu par électroréduction de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, ne montre pas l'ion moléculaire, cependant nous avons trouvé les fragments suivants(basés en Sn^{120} et Co^{59})



8.2.3. Microsonde :

On analyse les éléments Sn et Co dans le composé $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ a 25 et a 35 Kv et on rencontre les proportions atomiques suivantes :

35 Kv			25 Kv		
N°	Co	Sn	N°	Co	Sn
1	14.744	3.783	1	17.826	4.208
2	16.539	4.186	2	18.536	4.385
3	16.697	4.219	3	18.463	4.348
4	16.865	4.262	4	18.477	4.346
5	16.799	4.203	5	18.540	4.360
6	16.849	4.168	6	18.133	4.206
7	17.438	4.369	7	18.013	4.247
8	17.041	4.313	8	18.074	4.271
9	17.029	4.291	9	18.010	4.198
10	17.442	4.431	10	18.052	4.207
11	16.730	4.194	11	17.672	4.118
12	16.924	4.213	12	17.892	4.154
13	16.802	4.231	13	17.844	4.171
14	17.103	4.291	14	18.032	4.186
15	16.387	4.139	15	17.499	4.102
16	16.925	4.253	16	18.306	4.329
17	16.529	4.156	17	17.361	4.029
18	15.150	3.954	18	17.928	4.269
19	15.297	3.966	19	17.256	4.124
20	16.357	4.168	20	18.080	4.315
21	16.432	4.160	21	17.828	4.320
22	17.000	4.271	22	18.106	4.377
23	16.324	4.118	23	17.702	4.345
24	16.783	4.216	24	18.664	4.517
25	16.553	4.096	25	18.226	4.367
26	16.631	4.104	26	18.444	4.485
27	17.083	4.199	27	18.365	4.481
28	16.587	4.108	28	18.404	4.405
29	16.832	4.170	29	18.865	4.529
30	16.841	4.166	30	18.923	4.623
	MOYENNE			MOYENNE	
	16.624	4.180		18.117	4.300

on trouve ainsi un rapport Sn/Co = 4 pour le composé étudié.

8.2.4. Etude Cristallographique :

La structure moléculaire du composé $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ (I) est fournie dans les figures 26, 27 et 28. Dans le tableau 24 on peut voir les coordonnées atomiques et dans les tableaux 25 et 26 les longueurs de liaison ainsi que les angles de liaison.



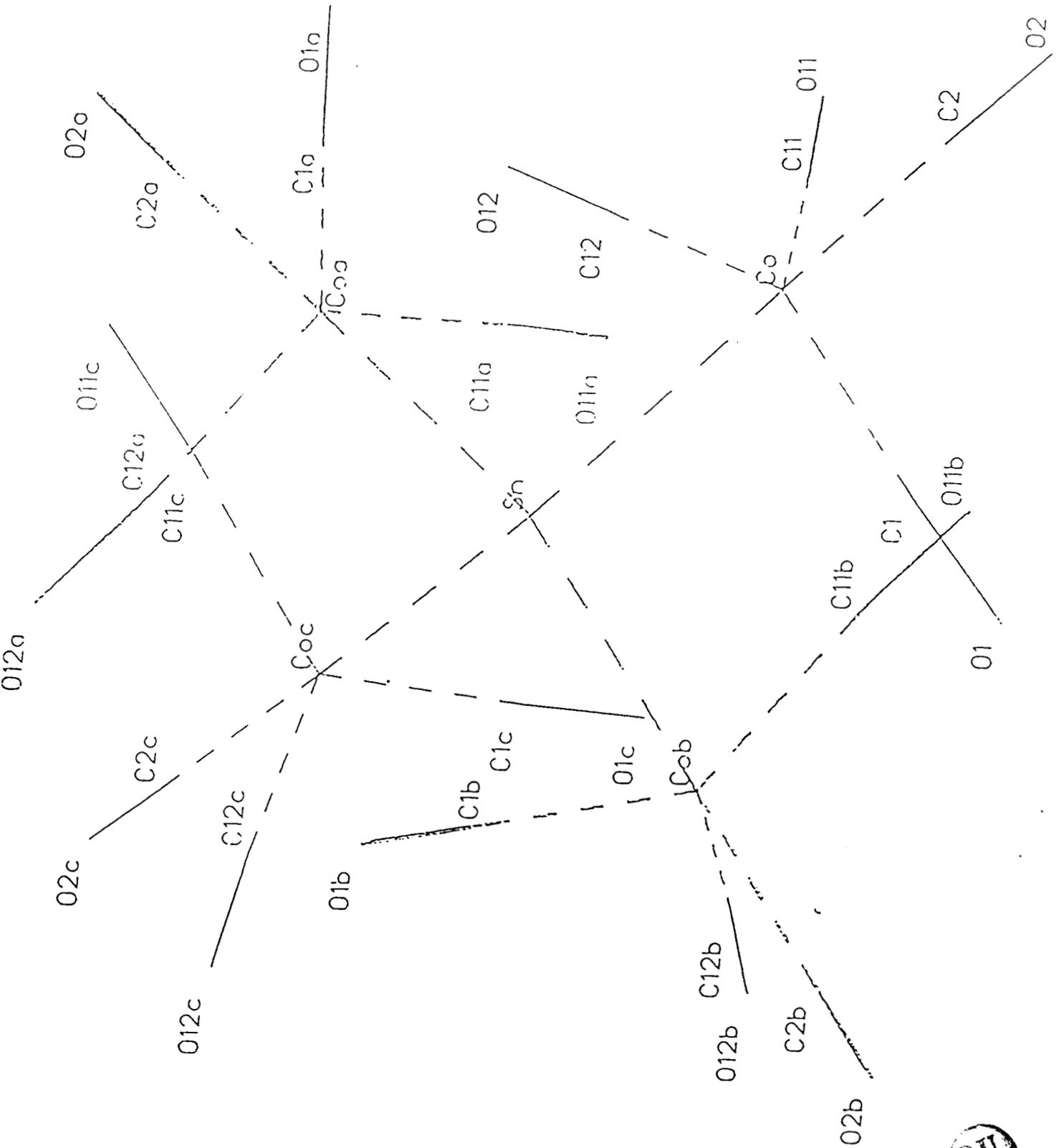


Figure 26

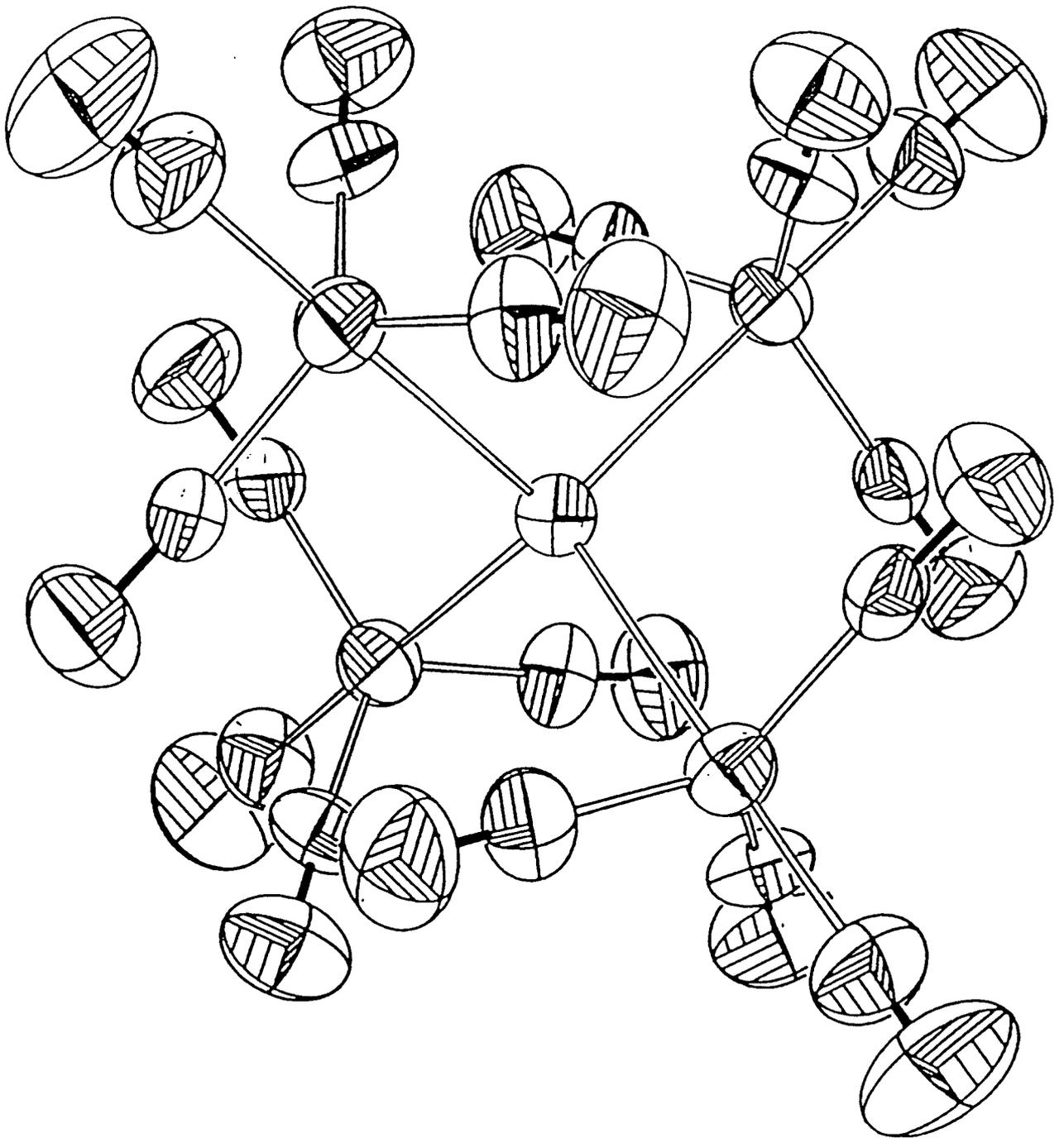


Figure 27

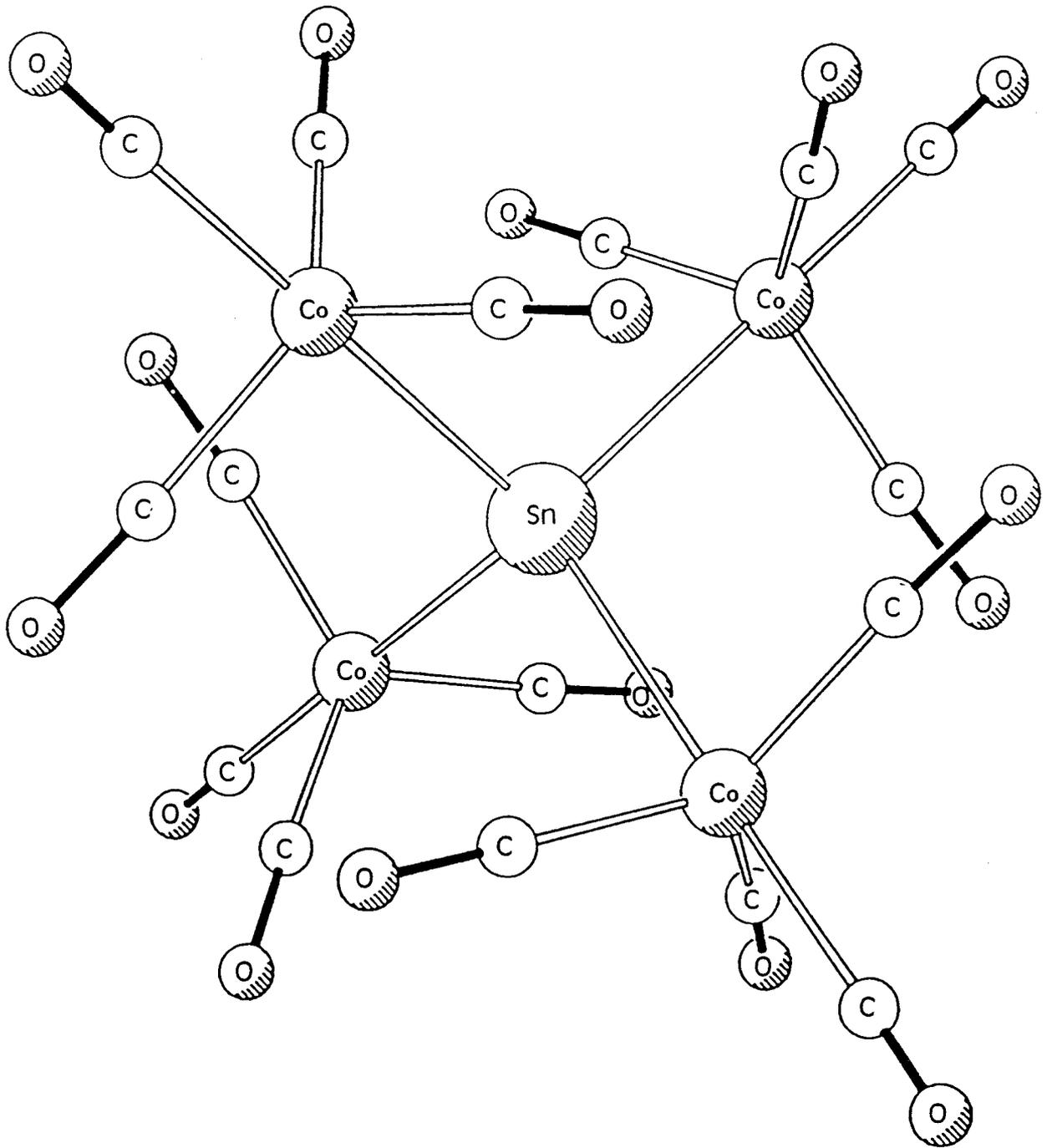


Figure 28

La partie essentielle de la structure consiste en un tétraèdre avec les mêmes distances Co-Sn, les atomes de cobalt dans le système sont électriquement et coordinativement saturés par 4 groupes CO terminaux, lesquels avec l'étain donnent une géométrie de bipyramide trigonale autour de l'atome de cobalt.

Tableau 24 : Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs de température isotropiques équivalents ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

Atome	X	Y	Z	Ueq
Sn	10000	5000	5000	41(1)
Co	10888	4112	5888	50(1)
O(1)	9587 (5)	3912 (5)	6918 (5)	89(4)
O(2)	11830	3170	6830	124(4)
C(1)	10078 (6)	3979 (7)	6503 (6)	55(3)
C(2)	11530	3470	6530	71(3)

$$U_{eq} = (U_{11} \times U_{22} \times U_{33})^{1/3}$$

Tableau 25 : Longueurs de liaison Å

Sn-Co	2.661	Sn-Co(a)	2.661
Sn-Co(b)	2.661	Sn-Co(a)	2.661
Co-C(1)	1.774 (10)	Co-C (2)	1.924
Co-C(1a)	1.774 (10)	Co-C (1b)	1.774 (10)
OH-C(1)	1.105 (13)	O(2)-C(2)	0.899



Tableau 26 : Angles de liaisons (degrès)

Co-Sn-Co(a) 109.5	Co-Sn-Co(b) 109.5
Co(a)-Sn-Co(b) 109.5	Co-Sn-Co(c) 109.5
Sn-Co-C(1) 88.0(3)	Sn-Co-C(2) 180.0
Co(a)-Sn-Co(C) 109.5	Co(b)-Sn-Co(c) 109.5
C(1)-Co-C(2) 92.0(3)	Sn-Co-C(1a) 88.0(3)
C(1)-Co-C(1a) 119.9	C(2)-Co-C(1a) 92.0(3)
Sn-Co-C(1b) 88.0(3)	C(1)-Co-C(1b) 119.9
C(2)-Co-C(1b) 92.0(3)	C(1a)-Co-C(1b) 119.9
Co-C(1)-O(1) 176.1(10)	Co-C(2)-O(2) 180.0

8.3.- ANALYSE DES COMPOSES $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_3\text{L})_4$ (II), (III), (IV) PAR IR :

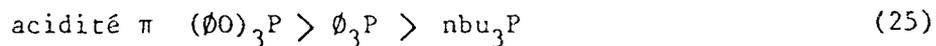
La littérature ⁽²¹⁾ donne une caractérisation du composé II par localisation des bandes correspondant à la vibration ν_{CO} sur son spectre IR (solide).

Tableau 27 : IR du $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_3\text{L})_4$ (II)(III)(IV)

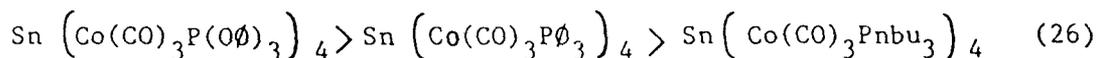
Ligant	Composé	ν_{CO} cm-1			
$\text{P}\emptyset_3$ ⁽²¹⁾	II	2000 F	1958 TF	1930 M	1903 f
$\text{P}\emptyset_3$	II	2000 F	1958 TF	1929 m	1903 f
Pbu_3	III	1990 F	1945 TF	1915 m	-
$\text{P}(\emptyset)_3$	IV	2021 F	1981 TF	1957 m	1932 f



A la vue de ces résultats, on peut caractériser II, III et IV, les bandes se trouvent déplacées respectivement en fonction du ligand ; l'acidité π des ligands utilisés varie de la façon suivante :



Cette évolution suggère que la fréquence d'absorption ν_{CO} dans les composés (II), (III) et (IV) doit varier de la manière suivante :



ce qui est en accord avec nos valeurs expérimentales.

9 - BIBLIOGRAPHIE

- 1 - D. HUCHETTE ; B. THERY ; F. PETIT
J. Mol. Catal. 4 433 (1978).
- 2 - M. GILET ; A. MORTREUX ; F. PETIT ; J. NICOLE
Chem. Commun. 521 (1979).
- 3 - C. VACHER
Hydroformylation d'alcènes catalysée par des entités Rhodiées
Hétérophosphines générées par voies chimique et électrochimique
Thèse Université des Sciences et Techniques de Lille (1981).
- 4 - J. FALBE
New Synthèses with Carbon Monoxide, Springer Verlag (1980).
- 5 - R.E. DESSY ; P.M. WEISSMAN ; R.L. POHL
J. Am. Chem. Soc. 88 5117 (1966).
- 6 - J. GROBE ; J. KAUFMANN ; F. KOBER
Z.Naturforsch 28 b 691 (1973).
- 7 - D. DE MONTAUZON ; R. POILBLANC ; P. LEMAINÉ ; M. GROSS
Electrochimica Acta 23 1247 (1978).
- 8 - J. GROBE ; B.H. SCHNEIDER
Z.Naturforsch 36 b 1 (1981).
- 9 - J. GROBE ; H. ZIMMERMANN
Z. Naturforsch 39 b 962 (1984).
- 10 - A. MORTREUX ; F. PETIT
Electrochemistry and Homogeneous Catalysis. Industrial
Applications of Homogeneous Catalysis and Related Topics
The Commission of the European Community
Villeneuve d'Ascq, Sept. 1985.
- 11 - M. GUAINAZZI ; G. FILARDO ; G. SILVESTRI ; S. GAMBINO ; R. ERCOLI
Chem. Commun 138 (1973).
- 12 - N. YAMAZAKI ; S. MURAI
Chem. Commun 147 (1968).
- 13 - E. LE ROY ; F. PETIT ; J. HENNION ; J. NICOLE
Tetrahedron Letters 27 2403 (1978).
- 14 - F. PETIT
Bull. Soc. Chim. Fr. 203 (1985).

- 15 - J.P. BILLOU
J. Electroanal. Chem. 1 486 (1960).
- 16 - J.M. KOLTHOFF ; J.E. COETZEE
J. Am. Chem. Soc. 79 870 (1957).
- 17 - R. JASINSKI
J. Electroanal Chem. 15 89 (1967).
- 18 - M. BIGORGNE ; A. QUINTIN
Comp. Rend. 264 2055 (1967).
- 19 - D.J. PATMORE; W.A.G. GRAHAM
Inorg. Chem. 7 771 (1968).
- 20 - A.B. CORNWELL ; Ph. G. HARRISON ; J.A. RICHARDS
J. Organomet. Chem. 108 47 (1976).
- 21 - G. SCHMID ; G. ETZRODT
J. Organomet. Chem. 131 477 (1977).
- 22 - J. FALBE ; H. BAHRMANN
J. Chem. Educ. 61 (11) 961 (1984).
- 23 - R.L. PRUETT
J. Chem. Educ. 63 (3) 196 (1986).
- 24 - R. UGO (ed.)
W. Keim Catalysis in C. Chemistry p. 135 D. Reidel
Publishing Co (1983).
- 25 - R.F. HECK ; D.S. BRESLOW
a) Chem. E Ind. (London) 467 (1960).
b) J. Am. Chem. Soc. 83 4024 (1961).
- 26 - M.J. MIRBACH
J. Organomet. Chem. 265 205 (1984).
- 27 - F. MATHEY ; G. MULLER ; C. DERNAY ; H. LEMKE
Information Chimie 179 191 (1978).
- 28 - R.C. RYAN ; CH. U. PITTMAN Jr.
J. Am. Chem. Soc. 99 1986 (1977).
- 29 - CH. U. PITTMAN Jr. ; R.C. RYAN
Chem. Tech 170 March (1978).

- 30 - A.M. LENNERTZ ; J. LAEGE ; M.J. MIRBACH ; A. SAUS
J. Organomet. Chem. 171 203 (1979).
- 31 - H.P. WITHERS Jr. ; D. SEYFERTH
Inorg. Chem. 22 2931 (1983).
- 32 - E.R. TUCCI
Ind. Eng. Chem. Prd.Res. Rev. 25 27 (1986).
- 33 - R.L. PRUETT
Adv. in Organomet. Chemistry 17 p.1 Academic Press (1979).
- 34 - W.F. EDGELL ; C. MAGEE ; G. GALLUP
J. Am. Chem. Soc. 78 4185 (1956).
- 35 - A.M. LENNERTZ ; J. LAEGE ; M.J. MIRBACH
J. Organomet. Chem. 171 203 (1979).
- 36 - H.P. WITHERS Jr. ; D. SEYFERTH
Inorg. Chem. 22 2931 (1983).
- 37 - G. JENNER ; T. CHREIM
J. Mol. Cat. 33 259 (1985).
- 38 - M.G. KATSNELSON ; G.U. KUZ'MINA ; E.I. LEENSON
URSS 376351 (1971) Chem. Abstr. 79 52796q (1973).
- 39 - M.G. KATSNELSON ; V.B. DEL'NIK ; S.Sh. KAGNA ; E.I. LEENSON
Zh Prikl KHIM (Leningrad) 57 (12) 2715 (1984) Chem. Abstr.
102 166311 b (1985).
- 40 - M.M. HABIB ; W.R. PRETZER (Gulf)
U.S. Patent 4,361,706 (1982).
- 41 - M.F. MIRBACH ; M.J. MIRBACH
J. Mol. Cat. 33 23 (1985).
- 42 - J. KATZHENDLER ; L.A. POLES ; H. DAGAN ; S. SAREL
J. Chem. Soc. B 1035 (1971).
- 43 - J. KATZHENDLER ; L.A. POLES ; S. SAREL
J. Chem. Soc. B 1847 (1971).
- 44 - R.D. FOSTER ; T.A. MALISZEWSKI ; J.A. SIMS ; G.A. TAYLOR
(Union Carbide) U.S. 4117250 (1977) Chem. Abstr. 90 22 301 g (1979).

- 45 - G.A. TAYLOR ; Ph. F. WOLF (Union Carbide)
Ger Offen 2855233 (1977) Chem. Absts. 91 107659 C (1979).
- 46 - SHOMA ELECTRIC WIRE E CABLE CoLTD
Jpn Kokai Tokkyo Koho J.P. 81139432 (1980) Chem. Abstr. 96 68316 (1982).
- 47 - D.J. LESTER (I.C.I.)
Brit U.K. Pat appl. 6 B 2098985 (1981) Chem. Abstr. 98 125407 t (1983).
- 48 - K.P. MORRIS (I.C.I.)
Brit. U.K. Pat. appl. 6B 2098985 (1981) Chem. Abstr. 98 125407 t (1983).
- 49 - NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO Co Ltd
Jpn Kokai Tokkyo Koho J.P. 58110530 (1981)
Chem. Abstr. 99 139318 (1983).
- 50 - B.J. OZERO ; J.V. PROCELLI
Hydrocarbon Processing 55 March (1984).
- 51 - H. MATSUDA ; A. URABE ; R. NOMURA
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 23 422 (1984).
- 52 - R.E. PARKER ; N.S. ISAACS
Chem. Rev. 59 737 (1959).
- 53 - N.P. DAMODARON ; S. DEV
Tetrahedron 27 459 (1971).
- 54 - G. KOLACZINSKI ; R. MEHREN ; W. STEIN
Fette Seifen Anstrichn 73 (9) 553 (1971) Chem. Abstr. 76 13560 b (1972).
- 55 - H. RUTZEN
Fette Seifen Anstrichn 86 (3) 109 (1984) Chem. Abstr. 112757n (1984).
- 56 - J.L. EISEMANN
J. Org. Chem. 27 2706 (1962).
- 57 - I. OJIMA ; K. HIRAI ; M. FUJITA ; T. FUCHIKAMI
J. Organomet. Chem. 279 203 (1985).
- 58 - K.T. KANG ; W.P. WEBER
Tetrahedron Letters 26 (44) 5415 (1958).
- 59 - Y. MATSUZAWA ; T. YAMASHITA ; S. NINAGAEVA
(Ajinomoto Co Ine) Japan Kokai 7242278 (1971) Chem. Abstr. 78 135878 j (1973).
- 60 - J.C. VOLTA ; J.M. GOGNION
Fr. Demande 2338920 (1976) Chem. Abstr. 88 89115 d (1978).

- 61 - R.A. GREY (Atlantic RICHFIELD Co)
US 4451672 (1982) Chem. Abstr. 101 38138 t (1984).
- 62 - R.E. MAIPAWER ; A.J. CHALK (Givandan Co)
US 4451672 (1982) Chem. Abstr. 103 141449 k (1985).
- 63 - J. GAUTHIER LAFAYE ; R. PERRON ; Ph. LECONTE ; Y. COLLEUILLE
Bull. Soc. Chim. Fr. 353 (1985).
- 64 - R. ERCOLI ; M. GUAINAZZI ; G. SILVESTRI
Chem. Commun 927 (1967).
- 65 - J. GROBE ; H. ZIMMERMANN
Z. Naturforsch 35 b 533 (1980).
- 66 - G. EICHINGER
J. Electroanal Chem. 74 183 (1976).
- 67 - W.L. JOLLY
The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds Prentice Hall (1970).
- 68 - H. AUDIER ; M. FETIZON ; J.C. GRAMAIN ; J. SCHALBAR ; B. WAEGEL
Bull. Soc. Chim. Fr. 1880 (1964).
- 69 - Z. PELAH ; D.H. WILLIAMS ; H. BUDZIKIEWICZ ; C. DJERASSI
J. Am. Chem. Soc. 86 3722 (1964).
- 70 - H. BUDZIKIEWICZ ; C. DJERASSI ; D. WILLIAMS
Interprétation of mass spectra of Organic Compounds
Holden Day Sn Francisco (1964).
- 71 - S.R. HELLER ; W.H.A. MILNE
EPA/NIH Mass Spectral Data Base
US. Department of Commerce, Washington (1978).

