

N° d'Ordre : 424

50376
1988
127

50376
1988
127

THESE

Présentée à

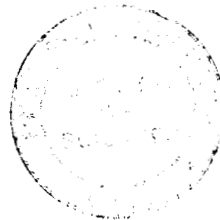
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de
DOCTEUR INGENIEUR

par

Eric PAUMARD

Ingénieur E.N.S.C.L.



HYDROFORMYLATION DU STYRENE CATALYSEE
PAR DES COMPLEXES DU PLATINE
ELECTROGENERES

Soutenue le 16 Septembre 1988 devant la Commission d'Examen :

M.M. F. PETIT..... Président
A. MORTREUX..... Rapporteur
S. DELAVARENNE.... Examineur
M. RAU..... Examineur
P.S. PREGOSIN..... Examineur



D 030 177741 3

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Unité Associée au C.N.R.S. n°402, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur Francis PETIT, Professeur à l'Université de Lille I.

Je le remercie vivement pour l'accueil qu'il m'a réservé au laboratoire et la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ma thèse.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur P.S. PREGOSIN, Professeur au Polytechnicum de Zurich d'avoir bien voulu manifester l'intérêt qu'il porte à ce travail en acceptant de faire partie de ce jury.

Monsieur S. DELAVARENNE, Directeur des recherches de la société NORSOLOR, m'a fait l'honneur de participer à cette soutenance, je le remercie vivement.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur M. RAU de la société NORSOLOR pour avoir accepté de siéger à ce jury.

Que Monsieur A. MORTREUX, Professeur à l'Université de Lille I, trouve ici, l'expression de ma sincère gratitude.

Je ne saurai oublier Messieurs B. MOUCHEL et G. RICARD pour les précieux conseils qu'ils m'ont prodigués au cours des études spectroscopiques de RMN et de masse.

A mes camarades chercheurs du laboratoire, j'adresse ici le témoignage de ma profonde amitié pour l'ambiance amicale qui a régné au sein de notre groupe de recherche.

Je remercie enfin la société NORSOLOR qui a assuré le financement de cette thèse dans le cadre d'un contrat CIFRE.

PLAN

| | |
|--|----|
| A. INTRODUCTION | 1 |
| B. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE | 5 |
| I. INTRODUCTION | |
| II. LES CATALYSEURS D'HYDROFORMYLATION | |
| 1. Généralités | |
| 2. Les catalyseurs à base de platine | |
| III. LE CYCLE CATALYTIQUE | |
| 1. Modèle général | |
| 2. Hydroformylation catalysée par les complexes du platine | |
| IV. OXOSYNTHESE ET ELECTROCHIMIE | |
| C. HYDROFORMYLATION ASYMETRIQUE | 17 |
| I. INTRODUCTION | |
| II. RESULTATS ANTERIEURS | |
| III. ELECTROCHIMIE DES COMPLEXES DU PLATINE | |
| IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX | |
| 1. Synthèse du catalyseur | |
| 2. Etude voltammétrique de $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$ en milieu/acétonitri- le 50/50 | |
| 3. Protocole expérimental | |
| 4. Profil de la réaction | |
| 5. Résultats et commentaires | |
| V. CONCLUSION | |
| D. HYDROFORMYLATION REGIOSELECTIVE | 34 |
| I. INTRODUCTION | |

II. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

1. Les catalyseurs
2. Le solvant électrochimique
3. Etude voltammétrique des complexes du platine en milieu benzène/CP 50/50
4. Mise en oeuvre des tests catalytiques

III. CATALYSE PLATINE-ETAIN

1. Introduction
2. Résultats et discussions
 - a) Catalyse chimique et électrochimique
 - b) Influence des carbonates d'alkyle sur la catalyse
 - c) Analyse du composé d'électroréduction du CP
 - d) Etude de nouveaux co-catalyseurs
 - e) Influence du ligand sur la réaction
 - f) Hydroformylation de l'héxène-1
 - g) Essais d'autres anodes

IV. CATALYSE PLATINE-FER

1. Introduction
2. Résultats et discussions
 - a) Influence du CP sur la catalyse
 - b) Conditions d'électrogénérations
 - c) Influence de la pression et de la température sur la réaction
 - d) Propriétés du co-catalyseur électrogénéré
 - e) Essais de nouveaux co-catalyseurs
 - f) Influence de la nature du ligand sur la catalyse

V. CONCLUSION

E. ETUDES SPECTROSCOPIQUE ET MECANISTIQUE

73

I. ANALYSES SPECTROSCOPIQUES

1. Introduction
2. Etude de l'espèce électrogénérée sous N₂
3. Etude de l'espèce catalytique électrogénérée et traitée sous CO/H₂
 - a) RMN du ³¹P (35,45 MHz)
 - b) RMN du ³¹P (162 MHz)

- c) RMN du ^{195}Pt (85,88 MHz)
- d) RMN du ^1H (400 MHz)
- e) Nature du cation
- f) Nature de l'anion associé
- g) L'hydrure de platine

II. MECANISME PROPOSE

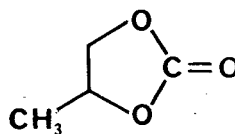
1. Introduction
2. Mécanisme
3. Extension à d'autres systèmes catalytiques

III. CONCLUSION

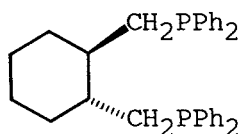
| | |
|---------------------------------------|-----|
| F. CONCLUSION GENERALE | 100 |
| G. PARTIE EXPERIMENTALE | 101 |
| H. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 114 |
| I. ANNEXES | |

ABREVIATIONS ET FORMULES

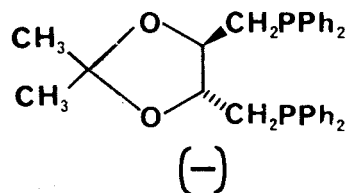
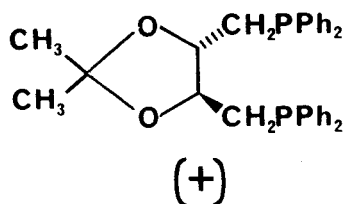
CP : carbonate de propylène



CHDPP : (1S,2S)-(+)-trans-1,2-bis(diphénylphosphinométhyl)-cyclohexane



DIOP : 2,3-O-isopropylidène-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphénylphosphino)-butane.



DPPM : diphénylphosphinométhane $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$

DPPE : diphénylphosphinoéthane $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{PPh}_2$

DPPP : diphénylphosphinopropane $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}_2$

DPPB : diphenylphosphinobutane $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_4-\text{PPh}_2$

n/b : rapport molaire d'aldéhyde branché/aldéhyde normal

ee : excès énantiomérique correspondant au rapport (isomère majoritaire-isomère minoritaire)/ somme des isomères

S.EtBz : sélectivité en éthylbenzène égale au nombre de moles d'éthylbenzène formé à l'instant t/nombre total de moles de produit formé au même instant.

S.n.ald. : sélectivité en aldéhyde normal égale au nombre de moles d'aldéhyde normal formé à l'instant t/nombre totale de moles de produit formé au même instant.

TTG : taux de transformation global qui correspond au rapport (nombre de moles de substrat initial - nombre de moles de substrat à l'instant t)/nombre de moles de substrat à l'instant initial.

INTRODUCTION

Depuis quelques années, l'électrosynthèse suscite un regain d'intérêt au sein des laboratoires et dans l'industrie.

En effet, le domaine d'application de l'électrochimie organique est extrêmement vaste⁽¹⁾ : en principe tous les produits susceptibles de fixer ou de céder des électrons peuvent se prêter à un traitement électrochimique. En d'autres termes, toutes les réactions de réduction ou d'oxydation des composés organiques sont à priori réalisables par voie électrochimique.

Considérée comme une discipline marginale, l'électrosynthèse offre ainsi de nombreux avantages par rapport aux méthodes traditionnelles⁽²⁾ : conditions réactionnelles douces qui permettent de réaliser une transformation souvent sélective ; isolation facile des produits ; simplification de mise en oeuvre. De plus, l'électrochimie est une méthode de choix pour l'étude et l'établissement des mécanismes réactionnels.

En fait, si l'électrochimie organique possède un long passé⁽³⁾, son développement industriel ne s'est concrétisé que dans les années 60 avec la synthèse de l'adiponitrile⁽⁴⁾ (monomère utilisé dans la préparation du nylon 6-6) par électroréduction de l'acrylonitrile.

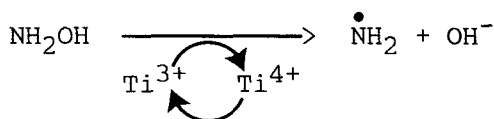


Développée à l'origine par Monsanto puis reprise par Philips et BASF, cette réaction constitue l'application industrielle la plus importante de l'électrochimie organique (plusieurs centaines de milliers de tonnes par an).

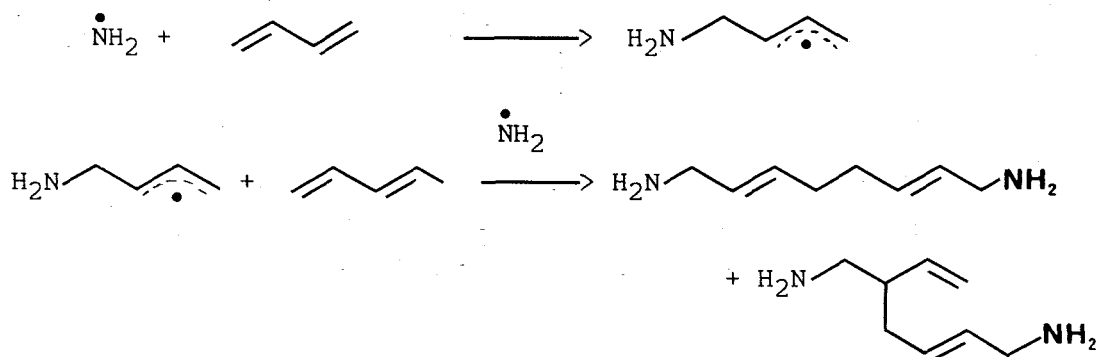
A la même époque, la société Nalco développait la préparation électrochimique des tétraalkyl plombs⁽⁵⁾. Dès lors l'électrosynthèse est devenue un mode de préparations industrielles des composés aussi variés que les perfluoroalkanes⁽⁶⁾, les perfluorures d'acides carboxyliques et sulfoniques, l'acide gluconique⁽⁷⁾ et l'oxyde de propylène encore au stade du pilote⁽⁸⁾.

L'électrochimie a aussi été utilisée dans le domaine de la chimie organométallique pour synthétiser des complexes^(9,10), pour étudier les mécanismes de transferts électroniques et la nature des espèces formées lors d'un processus électrochimique⁽¹¹⁾.

De plus, dans la mesure où les réactions organiques sont initiées par transfert monoélectronique, elle peut aussi intervenir, de par l'emploi de l'électron, en catalyse organique. Les cations du type Ti^{3+} , V^{3+} , Sn^{2+} et Cr^{+} qui sont des agents de réduction classique pour de nombreux composés organiques^(12,13) rendent difficile leur utilisation à l'échelle industrielle : problèmes, dus à la stœchiométrie de la réaction, de récupération des métaux usagés, de séparation des produits et des réactifs après conversion. L'utilisation de l'électrosynthèse permet de contourner ces obstacles ; c'est pourquoi de nombreux travaux ont été publiés, relatant l'intérêt pour cette méthode. Ainsi le clivage réducteur de l'hydroxylamine réalisé par génération électrochimique de l'ion Ti^{3+} conduit à la formation de radicaux réagissant avec les alcènes⁽¹⁴⁾.

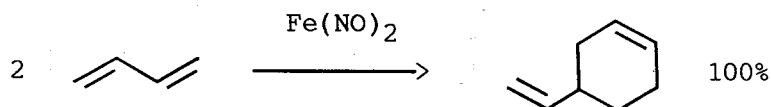
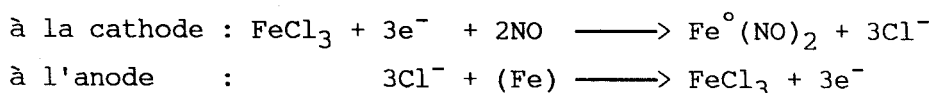


cathode

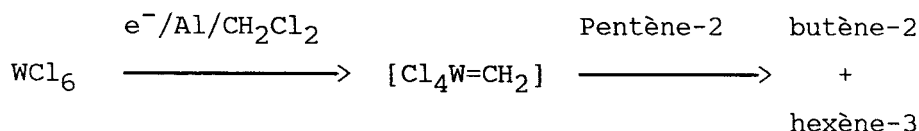


D'autre part l'électrochimie peut-être utilisée pour générer in situ des complexes à base de métaux de transition au cours de réactions catalysées en phase homogène. Cependant peu d'applications sont décrites dans la littérature⁽¹⁵⁾.

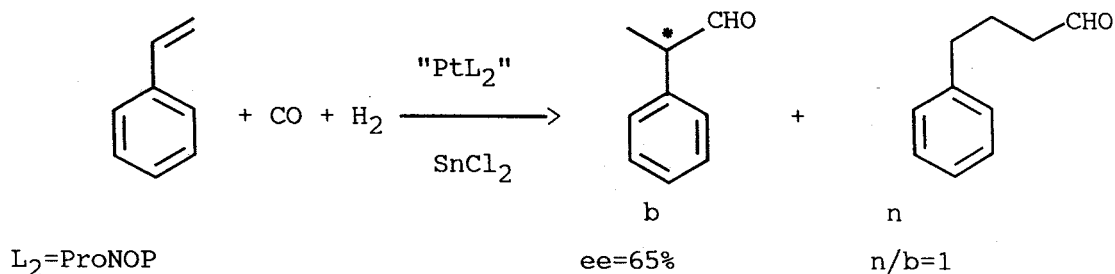
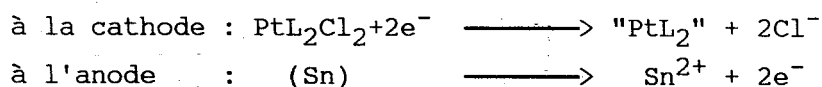
Ainsi le dinitrosylfer peut-être généré électrochimiquement et utilisé dans la réaction de cyclodimérisation des diènes conjugués⁽¹⁶⁾ :



L'électrosynthèse de métallocarbènes, espèces reconnues actives en réaction de métathèse des alcènes a été obtenue par réduction électrochimique de WCl_6 ⁽¹⁷⁾.



Les agents d'hydroformylation, tel le cobalt, peuvent aussi être générés électrochimiquement⁽¹⁸⁾. Des études récentes, réalisées au laboratoire, sur des complexes du platine électrogénérés ont permis d'atteindre des inductions asymétriques de plus de 60% en catalyse d'hydroformylation du styrène⁽¹⁹⁾.



Nous nous sommes attachés, dans un premier temps à étudier cette réaction catalysée par des complexes du platine modifiés par des alkyles phosphines capables d'induire un centre d'asymétrie.

Il a pourtant été observé, au cours de ces travaux que le rapport n/b pouvait varier de façon spectaculaire suivant les conditions opératoires. On a montré que lorsque les électrosynthèses étaient menées dans le carbonate de propylène une exaltation de la régiosélectivité en aldéhyde linéaire avait pu être mise en évidence⁽²⁰⁾.

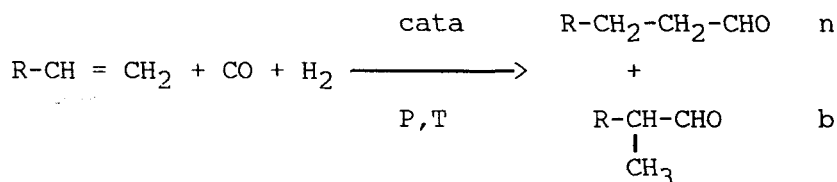
Notre étude a eu pour objectif de déterminer la nature exacte de l'entité issue de l'électrotraitement constituant l'espèce active de la réaction, responsable de cette sélectivité inhabituelle.

Nous avons d'autre part, dans une perspective industrielle, cherché à optimiser l'activité de la réaction par l'utilisation de nouveaux systèmes catalytiques Platine-Fer jusqu'alors jamais décrits dans la littérature.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. INTRODUCTION

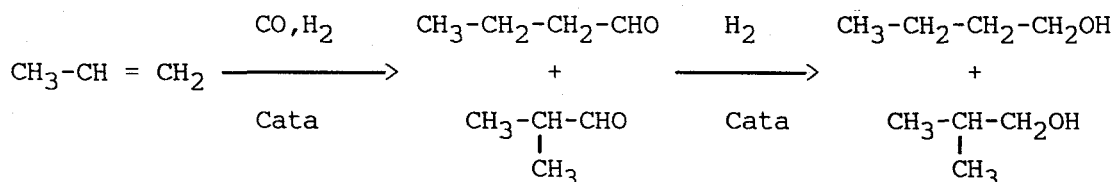
La réaction d'hydroformylation (encore appelée synthèse oxo) consiste en l'addition de monoxyde de carbone et d'hydrogène sur une oléfine pour former des aldéhydes et, dans certains cas des alcools (21).



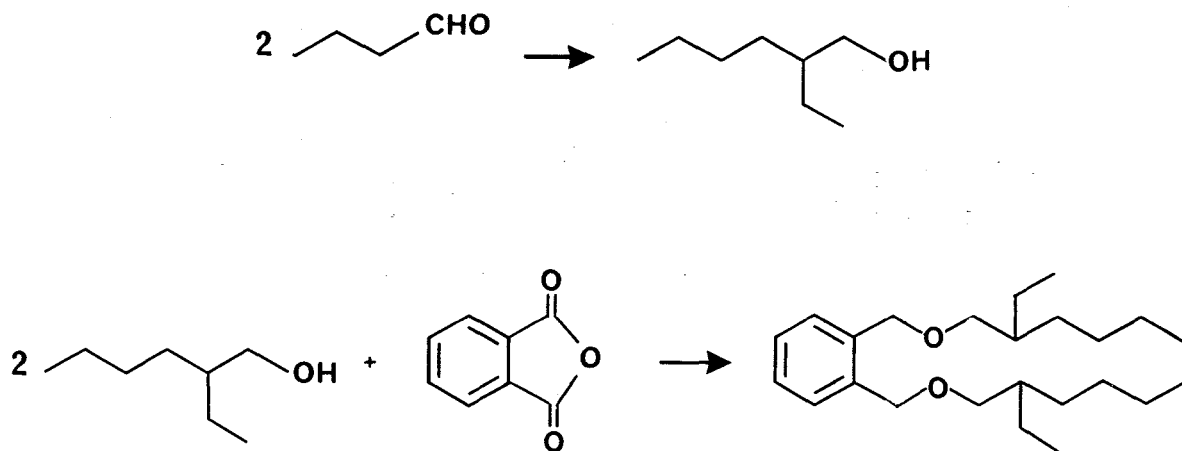
Le principe de la réaction a été découvert en 1938 par Otto ROELEN de Ruhrchemie (22) qui décela la formation de propionaldéhyde à partir d'éthylène, de CO et d'H₂ à des températures et pressions élevées, en présence de catalyseurs à base de cobalt et de thorium (23).

L'hydroformylation fut développée très rapidement au cours des années qui suivirent, en un procédé industriel pour la fabrication d'alcools pour détergents qui conduisit à la mise en service dès 1945 de la première unité OXO d'une capacité de 10 000 t/an. Le succès de la réaction a été principalement dû au faible coût des matières premières, en particulier le propène et le gaz de synthèse.

Les aldéhydes sont employés comme intermédiaires pour la synthèse des amines, des acides et particulièrement des alcools. Par la nature du chemin réactionnel, seuls les alcools primaires sont produits:



Le plus gros volume de la production oxo correspond à l'obtention du butanol et de l'éthyl-2 hexanol à partir du propène (24). Ce dernier, après estérification par l'aldéhyde phtalique, est utilisé comme plastifiant dans les résines PVC.



La synthèse des alcools pour détergents est basée sur l'éthylène. Nous citerons pour exemple le procédé SHOP de la société Shell Oil qui mène aux composés en C₁₀-C₂₀ (25). La réaction conduit préférentiellement aux alcools linéaires, promoteurs de détersifs dotés d'une biodégradabilité supérieure à leurs homologues branchés.

L'hydroformylation a pris une place considérable dans le marché international. La capacité mondiale en produit oxo atteignait près de 6 Mio t/an en 1985 (26).

II. LES CATALYSEURS D'HYDROFORMYLATION

1. Généralités :

Les métaux du groupe VII de la classification périodique sont connus pour catalyser la réaction d'hydroformylation. Ils ont tous fait l'objet d'études dont le développement, pour certains, a été limité compte tenu de leur faible réactivité : c'est le cas de l'iridium, de l'osmium ou du nickel (tableau I).

TABLEAU I
CATALYSE PAR QUELQUES METAUX DE TRANSITION

| Système Catalytique | Oléfine | T (°C) | P (bar) | Temps (h) | TTG % | Sel.ald % | Réf. |
|--|----------|-----------|------------|--------------|----------|--------------|------|
| $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ | propène | 150 | 160 | 2,5 | 60 | 40 | 27 |
| $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{PPh}_3$ | hexène-1 | 120 | 100 | 20 | 88 | 51 | 28 |
| $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}/\text{PBu}_3$ | octène-1 | 220 | 140 | 5,5 | 77 | 32 | 29 |
| $\text{Fe}(\text{CO})_5$ | propène | 120 | 130 | 1 | 97 | 71 | 30 |
| $\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ | hexène-1 | 140 | 24 | 6 | 40 | 100 | 31 |
| $\text{Pd}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ | hexène-1 | 140 | 12 | 6 | 40 | 98 | 31 |
| $\text{Os}(\text{CO})_{12}$ | propène | 180 | 160 | 2 | | 74 | 32 |
| $\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2$ | propène | 130 | 150 | 5,5 | 58 | 65 | 33 |

Seuls le cobalt, le rhodium et à un degré moindre le platine permettent d'activer la synthèse oxo de manière efficace.

L'exploitation industrielle de l'hydroformylation repose principalement sur l'emploi de catalyseurs à base de cobalt du fait de leur prix relativement bas en regard de leur grande efficacité. Face aux impératifs économiques déjà cités, l'aldéhyde linéaire est le plus souvent recherché.

Ainsi de nouveaux procédés ont été mis en oeuvre afin d'accroître sa proportion au moyen de modifications apportées aux catalyseurs. La société Shell Oil a commercialisé dans les années 60, un système catalytique employant des complexes du cobalt modifiés par des phosphines (34).

Cependant, suite aux travaux de WILKINSON et Coll (35) sur les complexes organométalliques à base de rhodium, la société Union Carbide a mis au point en 1970, un système catalytique rhodium-triphenylphosphine. Cette catalyse présente l'avantage de travailler sous faible pression et d'obtenir des sélectivités très élevées en aldéhyde linéaire en présence d'un excès de phosphine.

Dernièrement, les sociétés Rhone-Poulenc et Ruhrchemie (36) ont développé industriellement un procédé d'hydroformylation pour lequel le complexe catalytique à base de rhodium est soluble en phase aqueuse ; le substrat et le produit de la réaction étant contenus dans la phase organique.

Cette méthode est caractérisée par la séparation facile du catalyseur et par des rapports n/iso de 19:1 dans des conditions opératoires douces.

Le tableau qui suit rassemble les caractéristiques des principaux procédés d'oxosynthèse du propène qui représente à lui seul 70 % de la production mondiale (Tableau II).

2. Les catalyseurs à base de platine :

Contrairement au cobalt et au rhodium, la catalyse d'hydroformylation au platine a été découverte tardivement (37). Les premières études réalisées par la société Shell Oil sur l'oxosynthèse du pentène-1 en présence de PtCl_2 conduisait à des rendements faibles en aldéhydes.

TABLEAU II
 PRINCIPAUX PROCÉDES D'HYDROFORMYLATION DU PROPÈNE

| MÉTAL | RHODIUM | | COBALT | |
|----------------------------------|---------------------------|---|---------------------------|---|
| | | UNION CARBIDE | | |
| Procédé | RUHRCHEMIE | DAVY POWERGAS JOHNSON MATTHEY | BASF RUHRCHEMIE | SHELL |
| Catalyseur | $\text{HRh}(\text{CO})_4$ | $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ | $\text{HCo}(\text{CO})_4$ | $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PBu}_3^n$ |
| Température (°C) | 100 - 140 | 60 - 120 | 110 - 180 | 160 - 200 |
| Pression (bar) | 200 - 300 | 1 - 50 | 200 - 300 | 50 - 100 |
| Concentration du métal/alcène | 10^{-4} à 10^{-2} | 10^{-2} à 10^{-1} | 10^{-1} à 1 | 0,6 |
| Produits de réaction | aldéhydes | aldéhydes | aldéhydes | alcools |
| Sélectivité | faible | élevée | faible | élevée |
| Pourcentages linéaire/ramifié | 50/50 | 92/8 | 80/20 | 88/12 |
| Sensibilité aux poisons | élevée | élevée | faible | faible |

Au cours des années qui suivirent, la recherche s'intensifia pour développer des systèmes catalytiques plus performants. Les catalyseurs supportés sur silice ou alumine (38) du type $\text{Pt}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ (39) ont donné des résultats médiocres. Par contre la chélation du platine par des ligands arsines ou phosphines a conduit à des sélectivités intéressantes en aldéhydes (40). C'est ainsi que WILKINSON a décrit l'hydroformylation de l'hexène-1 en heptanal par le complexe $\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Cl}_2$ (41).

Parallèlement, des espèces ioniques, telles $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{H}]^+ \text{PF}_6^-$ ont été testées sans grand succès (42). Par contre il s'est avéré, que l'association du platine avec des sels d'étain pouvait catalyser l'oxonation de l'éthylène de façon quantitative (43). Ainsi, SCHWAGER et KNIFTON ont montré que la réunion d'un complexe platiné modifié par une phosphine avec un acide de LEWIS (44) se révélait comme une espèce de choix pour activer la réaction d'hydroformylation des oléfines en phase homogène.

Sur ce même modèle, de nombreux travaux ont été publiés (45,46,47).

III. LE CYCLE CATALYTIQUE

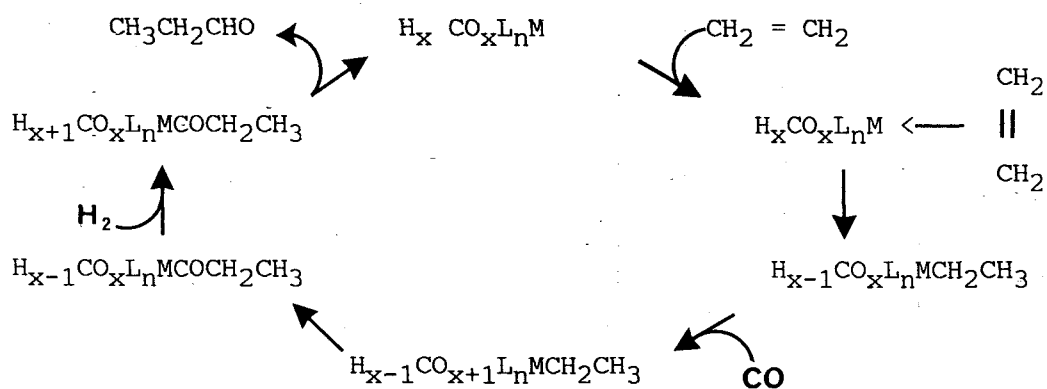
1. Modèle général :

La réaction d'hydroformylation des oléfines a fait l'objet de nombreuses études cinétiques et mécanistiques. Ainsi OJIMA et Coll. ont proposé un cycle catalytique valable pour tous les métaux susceptibles d'activer l'oxosynthèse (48).

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

Il se décompose de la façon suivante :

- * activation de l'oléfine
- * insertion de l'alcène par le carbone α ou β de la double liaison pour former le complexe "métal-alkyle"
- * insertion du monoxyde de carbone conduisant au complexe "métal-acyle".
- * addition oxydante d'hydrogène
- * élimination réductrice de l'aldéhyde avec régénération de l'espèce active.



CYCLE CATALYTIQUE DE L'HYDROFORMYLATION

2. Hydroformylation catalysée par les complexes du platine :

Le système platine (II)-étain (II) était connu depuis longtemps comme un catalyseur très actif dans les réactions d'estérification (49) et d'hydrogénation (50) des alcènes en phase homogène. Pourtant la possibilité d'impliquer des complexes à base de platine à un sel d'étain dans la réaction d'hydroformylation des oléfines en aldéhydes a été pendant longtemps ignorée.

SCHWAGER et KNIFTON⁽⁴⁴⁾ révélèrent les premiers en 1972, la grande activité et surtout la grande sélectivité d'un tel système en synthèse OXO. Ils décrivent l'aptitude du couple constitué d'un complexe de platine (II) stabilisé par une phosphine, combiné à un halogénure de métal du groupe IV B comme co-catalyseur, à hydroformyler les α -oléfines en $\text{C}_3 - \text{C}_{20}$ avec un rendement en aldéhyde de 90 % ; la sélectivité en aldéhyde linéaire pouvant atteindre 95% dans le cas de l'oxonation du undécène-1 (51), pour des conditions opératoires relativement douces.

Ils montrèrent, par ailleurs, la faible proportion de produits issus de l'isomérisation des oléfines et de la réduction en alcanes. Contrairement à la catalyse au cobalt, la réaction d'hydrogénation des aldéhydes en alcools n'était pas détectée.

Les travaux de HSU⁽⁵²⁾, relatifs à l'hydroformylation des oléfines catalysées par le complexe $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ associé à SnCl_2 , démontrèrent que le mécanisme de la réaction possédait des points communs avec celui envisagé lors de catalyses par le cobalt⁽⁵³⁾ et le rhodium⁽⁵⁴⁾. En particulier, des études cinétiques de l'oxosynthèse de l'heptène - 1 en octanal conduisirent à des expressions de la vitesse, comparables à celles obtenues avec les autres métaux⁽⁵¹⁾ :

$$\frac{d[\text{octanal}]}{dt} = \frac{K \cdot [\text{Pt}]^{1,5} \cdot [\text{heptène - 1}] \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}}^{0,5}}$$

Le rendement en aldéhydes et la sélectivité en linéaire dépendent de la nature de l'entité catalytique, de la structure de l'oléfine et des conditions de réaction. Le tableau III résume les principaux résultats obtenus par SCHWAGER et KNIFTON⁽⁵¹⁾.

Le cycle catalytique de la réaction est précédé par la génération de l'espèce active. Elle s'opère par l'intermédiaire du co-catalyseur de type acide de LEWIS (SnCl_2), qui en présence du complexe de platine (II) conduit à l'espèce platine (II)-trichlorostannyle.

La réaction initiale correspond à l'insertion de SnCl_2 dans une des liaisons platine-chlore selon :



La réactivité du système Pt(II)-Sn(II) est conditionnée par la capacité de l'ion SnCl_3^- (π accepteur puissant et faiblement σ donneur⁽⁵⁵⁾) à accepter les électrons des orbitales 5 d du platine. Cette diminution de la densité électronique du platine⁽⁵⁶⁾ par l'effet trans de l'ion trichlorostannyle, favorise la formation initiale de l'hydrure⁽⁵⁷⁾, puis l'attaque par le monoxyde de carbone selon⁽⁵⁸⁾ :

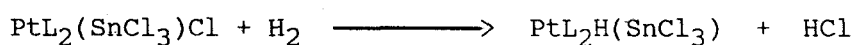


TABLEAU III
OXONATION PAR LES COMPLEXES DU PLATINE

| Système catalytique | oléfine | T (°C) | P (bar) | Temps (h) | TTG % | S.ald. % | S. n.ald. % |
|---|--------------------|--------|---------|-----------|-------|----------|-------------|
| PtCl ₂ (PPh ₃) ₂ -SnCl ₂ | heptène-1 | 66 | 150 | 3 | 100 | 85 | 76,5 |
| PtCl ₂ (POPh ₃) ₂ -SnCl ₂ | heptène-1 | 60 | 150 | 3 | 100 | 45 | 33 |
| K ₂ PtCl ₄ -SnCl ₂ | heptène-1 | 66 | 150 | 3 | 99 | 60 | 44 |
| PtCl ₂ (PPh ₃) ₂ -SnCl ₂ | undecène-1 | 75 | 150 | 4 | 100 | 86 | 82,5 |
| PtCl ₂ (PPh ₃) ₂ -SnCl ₂ | méthyl-2-pentène-1 | 75 | 150 | 4 | 27 | 18 | 18 |
| PtCl ₂ (PPh ₃) ₂ -SnCl ₂ | heptène-2 | 75 | 150 | 5 | 6,5 | 6,5 | 0,5 |
| PtCl ₂ (PPh ₃) ₂ -SnCl ₂ | heptène-1 | 24 | 150 | 20 | 58 | 57 | 52 |
| PtCl ₂ (PPh ₃) ₂ -SnCl ₂ | heptène-1 | 66 | 300 | 3 | 100 | 88 | 78,5 |

Compte-tenu du caractère π accepteur fort de l'ion SnCl₃⁻, de tels complexes du platine seront préservés de leur réduction en platine métallique⁽⁵⁹⁾.

Remarque :

Le rôle du ligand trichlorostannyle a été très controversé depuis quelques années. H.C. CLARK et Coll⁽⁶⁰⁾, qui rejettent l'effet trans, considèrent plutôt que l'ion SnCl_3^- constitue un bon groupe partant susceptible de générer des espèces cationiques maintenant l'électroneutralité du système. Ce raisonnement a été confirmé par des études RMN et par des résultats de catalyse⁽⁶¹⁾.

Le cycle catalytique se présente de la façon suivante (figure I).

* la première étape consiste en la complexation du platine par l'orbitale π de l'oléfine pour aboutir aux composés A et A'.

* la formation du complexe "platine-alkyle" (B,B') constitue l'étape déterminant la régiosélectivité de la réaction. Elle est contrôlée par les paramètres tels que la nature des ligands portés par le platine, l'oléfine utilisée, les pressions en CO, H_2 ainsi que la température et le solvant.

* l'insertion du monoxyde de carbone entre le platine et la chaîne alkylée conduit au complexe "platine-acyle" (C et C').

* l'addition oxydante de l'hydrogène sur le complexe métallique donne D et D'.

* la dernière étape du cycle consiste en la production des deux aldéhydes et la régénération de l'espèce active $\text{PtL}_2 \text{H}(\text{SnCl}_3)$.

* la réaction parasite d'hydrogénation se développe suivant la figure II : activation et insertion de l'oléfine suivi de l'addition oxydante de l'hydrogène, ponctuée par l'élimination du produit hydrogéné et la régénération de $\text{PtL}_2 \text{H}(\text{SnCl}_3)$.

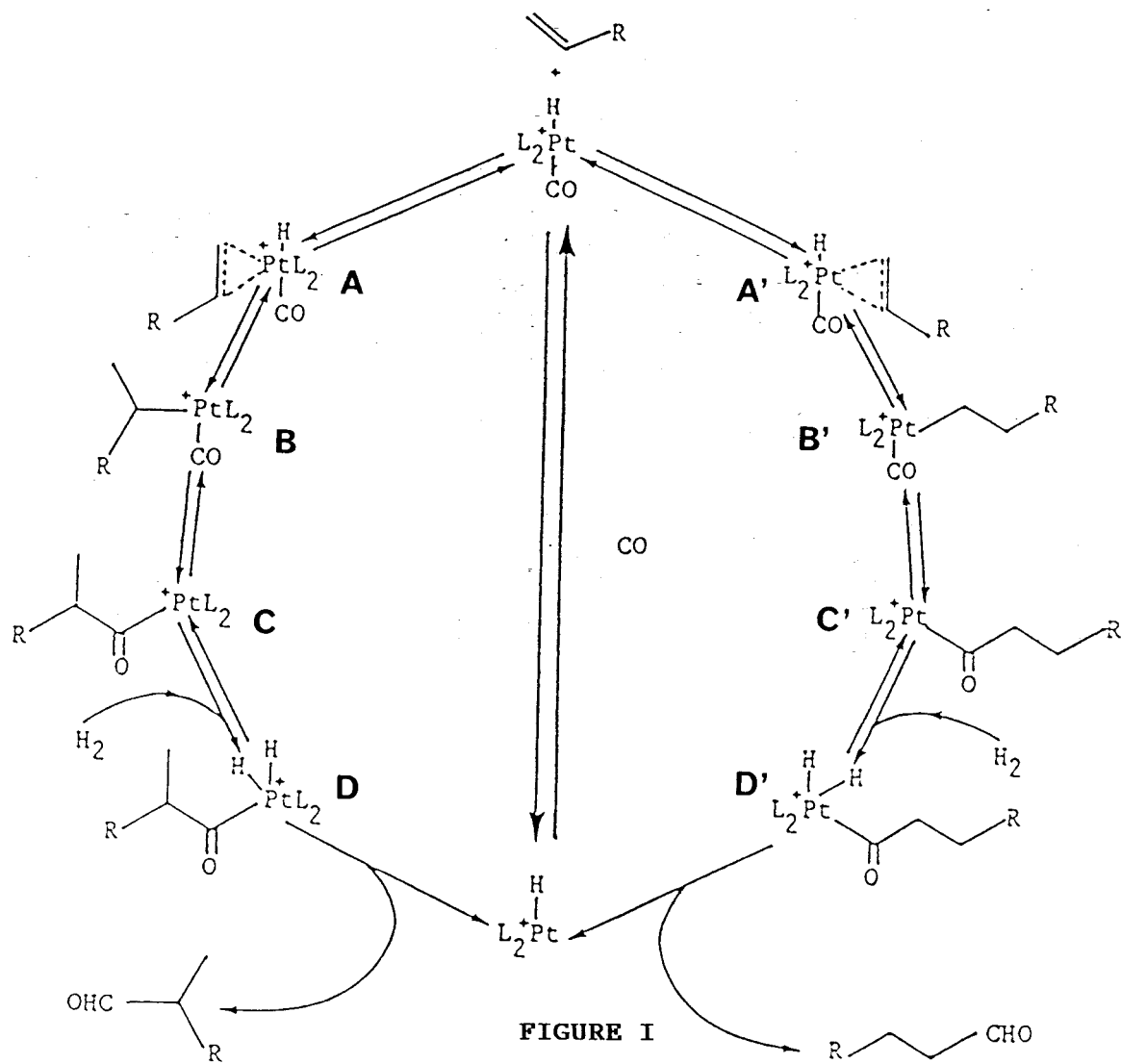


FIGURE I
MECANISME DE L'HYDROFORMYLATION DES OLEFINES

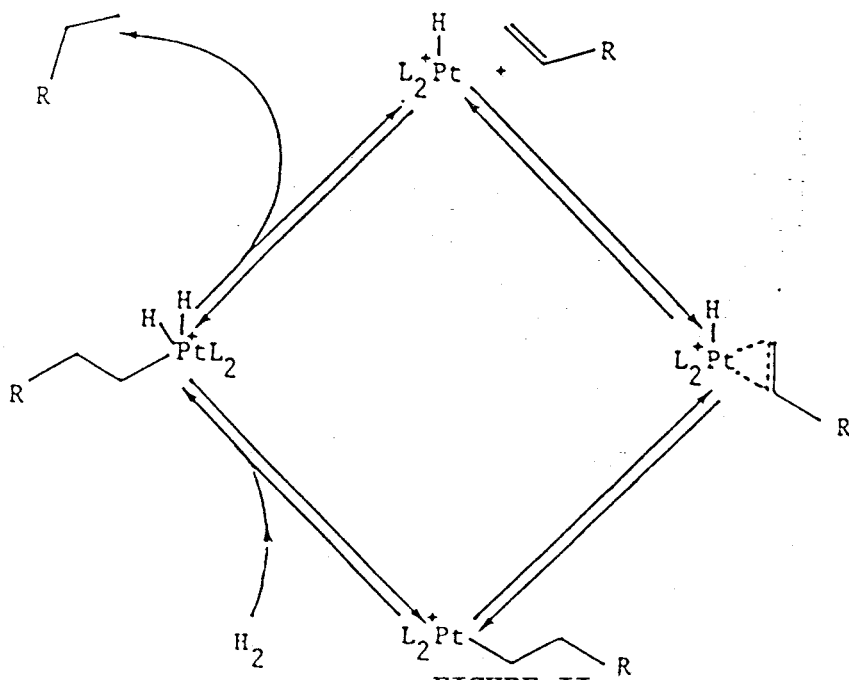


FIGURE II
MECANISME DE L'HYDROGENATION DES OLEFINES

V. OXO SYNTHÈSE ET ELECTROCHIMIE

L'utilisation des méthodes électrochimiques dans l'étude des complexes organométalliques a connu ces dernières années un développement considérable. Pourtant il n'existe, dans la littérature, que peu de travaux relatifs à l'utilisation de l'électrochimie en synthèse oxo, et ce en dépit des nombreux avantages qui en émanent :

* le **recyclage** des catalyseurs au cobalt par électrolyse, mis au point par la société Exxon au début des années 80⁽⁶²⁾ a constitué le premier exemple de cette association.

* les études voltammétriques couplées aux coulométries à potentiel imposé permettent de **contrôler le degré d'oxydation** des complexes. Ainsi, au laboratoire, a-t-on électrogénéré à partir de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, un cluster du type $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$, sélectif uniquement en aldéhydes dans la réaction d'hydroformylation de l'hexène-1⁽⁶³⁾.

* la réduction par voie électrochimique, comparativement à son homologue chimique aboutit à des solutions qui ne sont pas souillées par les produits d'oxydation de l'agent chimique et donc, rend **la séparation et l'analyse** du complexe électroréduit plus aisées. Au laboratoire, nous avons pu isoler, après coulométrie, des hydrures de rhodium tenant un rôle déterminant dans le cycle catalytique de l'hydroformylation asymétrique des oléfines⁽⁶⁴⁾.

* **l'absence de réactions parasites** permet par conséquent une meilleure sélectivité. Ainsi, dernièrement, la génération électrochimique d'espèces catalytiques à base de platine a permis en hydroformylation asymétrique du styrène, d'exalter le pouvoir inducteur d'asymétrie du catalyseur⁽⁶⁵⁾.

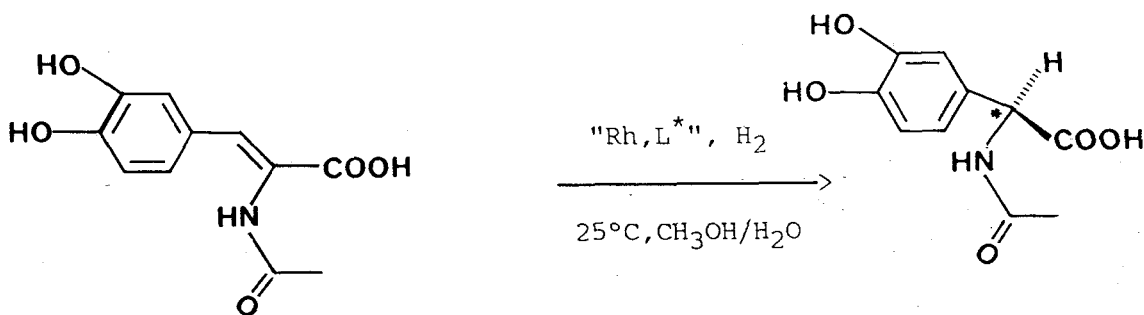
HYDROFORMYLATION ASYMETRIQUE

I INTRODUCTION

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

La synthèse asymétrique par voie catalytique est une méthode de choix qui permet, par le biais de l'utilisation de ligands chiraux, la transformation énantiosélective d'un substrat prochiral.

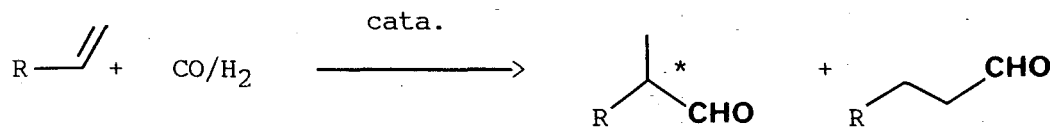
La première application de la synthèse asymétrique par voie catalytique concerne la réaction d'hydrogénation des oléfines catalysée en phase homogène par des complexes à base de rhodium. Celle-ci ouvre la voie à la synthèse de molécules d'intérêt biologique de premier plan, telle la L-DOPA qui est utilisée dans le traitement de la maladie de PARKINSON :



N-acétyl-L-DOPA ee=96 %

La génération d'un centre d'asymétrie lors de la formation d'une liaison carbone-carbone ne touche qu'un nombre très limité de réactions catalytiques⁽⁶⁶⁾.

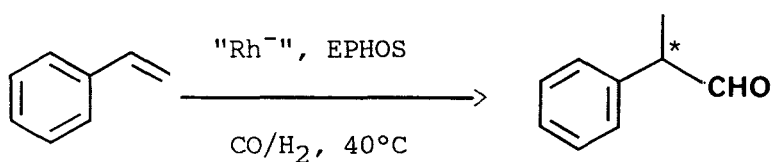
C'est ainsi que l'hydroformylation des oléfines a fait l'objet de notre travail.



Catalysée par des complexes solubles à base principalement de rhodium et de platine, l'hydroformylation asymétrique conduit, par utilisation de ligands chiraux, à la synthèse d'aldéhydes optiquement actifs employés, le plus souvent, en tant qu'intermédiaires de synthèse dans la fabrication de produits à usage pharmaceutique (anti-inflammatoires, hypotenseurs, analgésiques..) (67, 68).

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

Ainsi, la génération par voie électrochimique d'espèces catalytiques à base de rhodium associées à des ligands chiraux a permis, en hydroformylation asymétrique du styrène d'atteindre des excès énantiométriques de 30 % (69).



D'autre part avec le même substrat, des énantiosélectivités de plus de 60 % ont été obtenues avec des catalyseurs au platine modifiés par des aminophosphines phosphinites mixtes mises au point au laboratoire⁽⁷⁰⁾.

Pourtant des complexes du platine chélatés par des alkyles phosphines capables d'induire un centre d'asymétrie n'ont jamais été testés dans ces conditions.

Nous nous sommes donc attachés à étudier dans ce chapitre, le comportement de Pt(DIOP)Cl₂ en hydroformylation asymétrique du styrène en catalyse chimique classique et par génération électrochimique de l'espèce active.

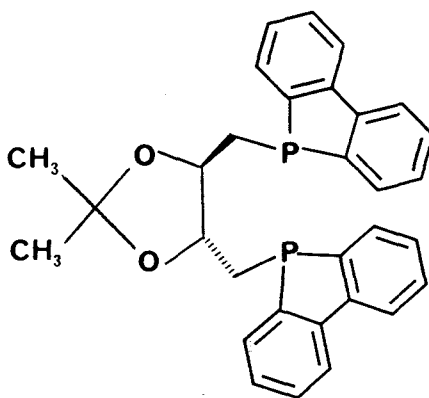
II RESULTATS ANTERIEURS

Les premiers résultats intéressants, furent enregistrés par PINO et coll (71) qui utilisèrent le système $\text{Co}_2(\text{CO})_8/(\text{S})\text{-N-}\alpha\text{-méthylbenzylsalicylaldimine}$ pour obtenir un rendement optique de 2 % en hydroformylation du styrène.

Ce rendement fut par la suite augmenté (plus de 15 %) par utilisation d'orthoformiate d'éthyle, de façon à produire le diéthylacétal et ainsi éviter la racémisation induite par les propriétés acides du cobalt (72).

Le groupe de PINO a aussi largement étudié l'hydroformylation asymétrique du même substrat à l'aide de complexes du rhodium. La catalyse par $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3 + 4 \text{ DIOP}$ a permis d'atteindre des rendements voisins de 22 % (72).

Pourtant un dérivé de la DIOP, la dibenzophényle DIOP donne un catalyseur plus énantiosélectif (28 %) mais dont la synthèse s'avère très difficile et présentant un rendement inférieur à 10 % (73).



dibenzophényle-DIOP ou DBP-DIOP

On ne rencontre dans la littérature que peu de travaux relatifs à l'approche asymétrique par le système $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$ en hydroformylation du styrène. Une comparaison entre les systèmes $\text{Rh}/\text{Chiraphos}$ et $\text{Rh}/(-)\text{DIOP}$ d'une part, $\text{Pt}/\text{Chiraphos}$ et $\text{Pt}/(-)\text{DIOP}$ d'autre part a été étudiée par le groupe de PINO (74) afin de déterminer le rôle de la taille et la mobilité conformationnelle du cycle formé par la complexation de la diphosphine sur le métal.

Le mécanisme se présente sous forme de deux cycles au travers desquels l'oléfine activée par l'une et l'autre de ses faces, conduit à la formation des deux énantiomères (R) et (S) (figure III) et selon les conditions de la catalyse et la nature du système catalytique, la synthèse de l'un ou l'autre des antipodes sera favorisée : l'induction asymétrique ayant lieu soit lors de l'activation de l'oléfine, soit lors de la formation du complexe "platine-alkyle".

CONSIGLIO et PINO (75) ont étudié l'hydroformylation asymétrique, catalysée par $\text{Pt}((-)\text{DIOP})\text{Cl}_2$, de différentes oléfines (Tableau IV). De plus, ils rapportèrent (76), l'influence des conditions expérimentales sur les excès énantiomériques obtenus lors de l'hydroformylation asymétrique, du phenyl-2 propène et du phenyl-2 butène-2, à savoir la pression totale, le rapport CO/H_2 et la température.

TABLEAU IV
HYDROFORMYLATION ASYMETRIQUE CATALYSEE PAR $\text{Pt}((-)\text{DIOP})\text{Cl}_2$

| Oléfine | oléfine/Sn/Pt | CO/H_2 | TTG % | Durée (h) | ee % | conf. | ref. |
|--------------------------|---------------|------------------------|----------|--------------|---------|-------|------|
| Diméthyl-2,3 Butène-1 | 1000/5/1 | 1 | 100 | 61 | 15 | R | 75 |
| Styrène | 815/5/1 | 1 | 100 | 1 | 18,1 | S | 53 |
| Phenyl-2 Propène | 960/5/1 | 4 | 100 | 4 | 13,2 | S | 80 |
| Phenyl-2 butène-1 | 960/5/1 | 4 | 100 | 4 | 20,7 | S | 76 |

P = 250 bar T = 100°C

On peut signaler que certains ligands chiraux, tels la DIOP et la BPPM synthétisée par STILLE et coll. et dont le dérivé N-butylcarbonyle a été étudié en phase homogène (77), ont été testés en catalyse homogène supportée

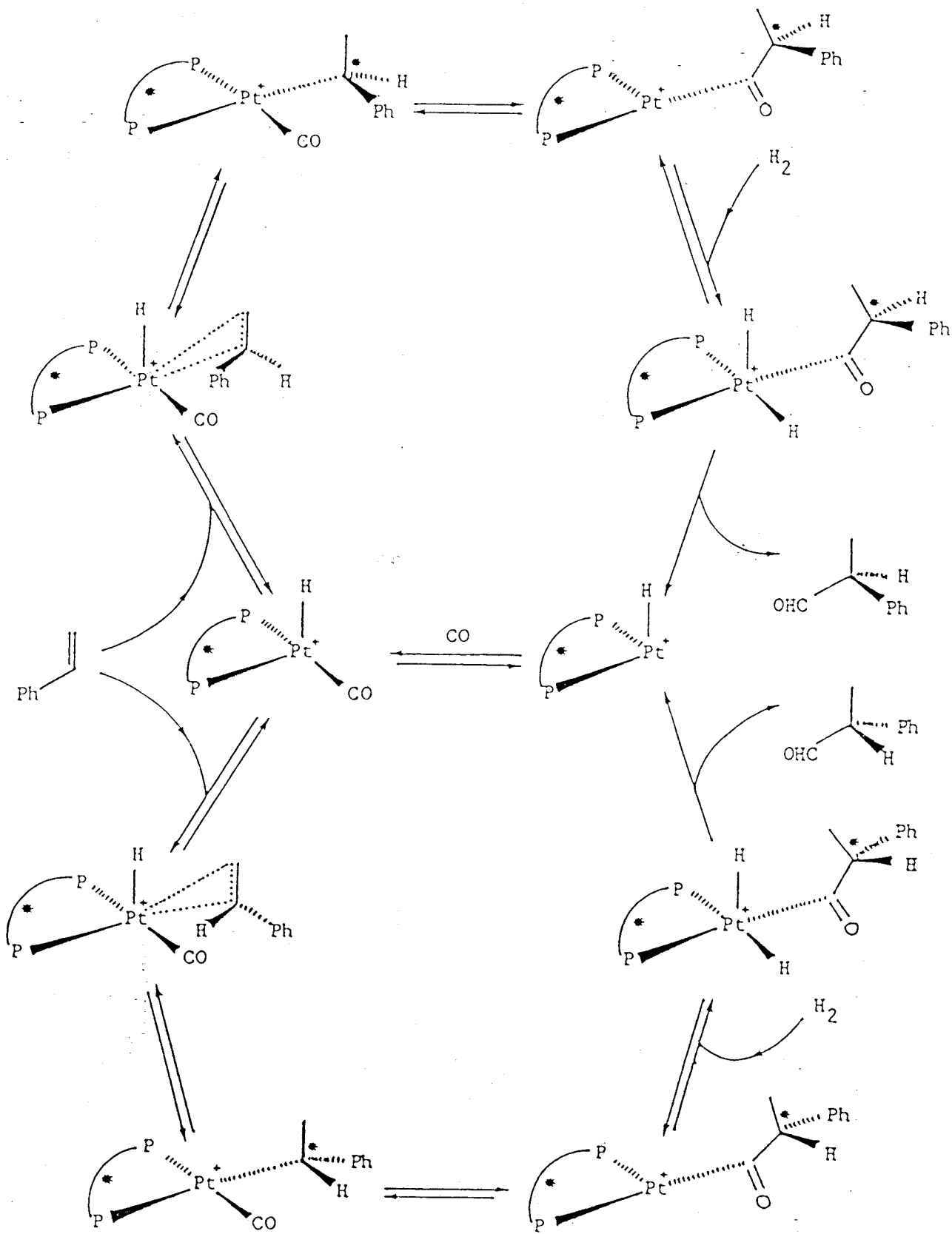
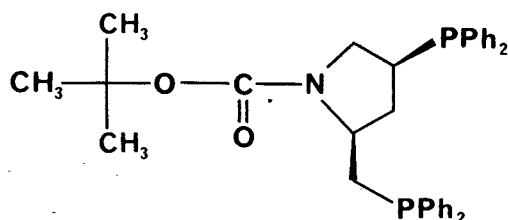


FIGURE III

MECANISME DE L'HYDROFORMYLATION ASYMETRIQUE



(2S, 4S)-4-(diphenylphosphino)-2-[(diphenyl phosphino) methyl] pyrrolidine (BPPM)

PITTMAN et coll ont hydroformylé le styrène sur un complexe du platine, dont le ligand (DIOP) a été préalablement greffé sur polymère (78).

Dernièrement, au laboratoire les résultats avec le ligand DIOP ont été largement dépassés par l'utilisation des aminophosphines phosphinites mixtes⁽⁶⁵⁾ (APPM) et par le système de STILLE (79) à base de N-pyrrolidine diphosphinée pouvant induire des excès énantiomériques supérieurs à 95 % en phenyl-2 propanal

Le tableau V rassemble les principaux résultats de l'hydroformylation du styrène catalysée par voie chimique classique et par voie électrochimique sur des systèmes à base et de platine chélaté par des APPM⁽⁶⁵⁾.

TABLEAU V
OXOSYNTHESE CATALYSEE PAR LE SYSTEME Pt/APPM

| Nature du système catalytique | Oléfine/ cata | P (bar) | T (°C) | TTG % | Durée (h) | b/n | ee % | conf |
|-------------------------------|------------------|------------|-----------|----------|--------------|-----|---------|------|
| Pt/(L)EPHOS | | | | | | | | |
| chimique | 100 | 130 | 80 | 55 | 24 | 0,7 | 36 | S |
| Pt/PRONOP | | | | | | | | |
| chimique | 100 | 130 | 50 | 70 | 36 | 0,7 | 48 | S |
| Pt/PRONOP | | | | | | | | |
| électrochimique | 100 | 130 | 50 | 100 | 24 | 0,5 | 53 | S |

A la vue des résultats obtenus, le système à base de platine généré électrochimiquement est plus énanti sélectif que par voie chimique. On peut donc prétendre que ces deux types de tests catalytiques passent par des espèces intermédiaires différentes.

Le but de ce travail sera de confirmer ces premiers résultats en étudiant le comportement de complexes du platine modifié par la DIOP (81) de KAGAN dans ces deux types de catalyses.

III ELECTROCHIMIE DES COMPLEXES DU PLATINE

Il n'existe dans la littérature que peu de travaux relatifs à l'électrochimie des complexes du platine et ceci, en dépit des informations structurales et mécanistiques qui peuvent en être tirées.

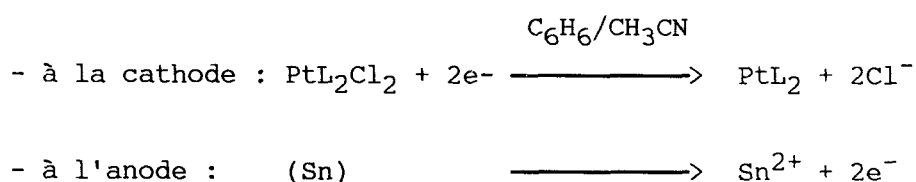
Les premiers travaux, en la matière, furent l'oeuvre de CHATT et AHRLAND (82) qui étudièrent l'électroactivité du complexe $Pt(PPr_3)_2Cl_2$.

MAZZOCHIN et coll. (83) étudièrent le comportement rédox des complexes du type PtL_2Cl_2 par voltampérométrie cyclique et par électrolyse à potentiel contrôlé. Plus tard, J. A. DAVIES (84) montra que ces complexes cis et trans n'étaient ni oxydés, ni réduits aux mêmes potentiels et que les processus électrochimiques irréversibles étaient contrôlés par

la diffusion des espèces. De plus, au cours du temps, il se produit une isomérisation cis/trans qui est catalysée par un excès de ligand L libéré par la décomposition du complexe platiné électroréduit.

Récemment, DAVIES et coll. montrèrent (85) que la coulométrie à potentiel imposé de cis-Pt(PPh₃)₂Cl₂ génèrait un complexe bicoordiné du platine zéro très réactif : Pt(PPh₃)₂.

C'est à partir de ce modèle que MUTEZ (65) proposa un mécanisme du processus électrochimique responsable de la génération de l'espèce active capable de catalyser la réaction d'hydroformylation asymétrique du styrène, suivant le schéma réactionnel :



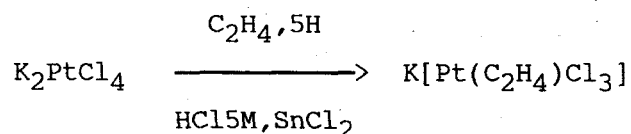
pour finalement obtenir une espèce PtL₂/SnCl₂ non isolable.

IV RESULTATS EXPERIMENTAUX

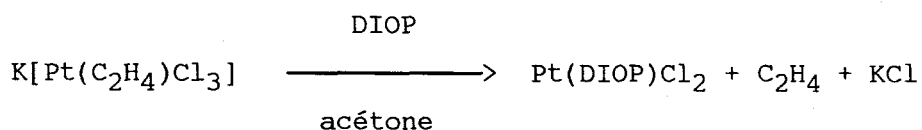
1. Synthèse du catalyseur

Le complexe Pt(DIOP)Cl₂ est obtenu en deux étapes suivant la méthode décrite dans la partie expérimentale.

a- génération du complexe précurseur :



b- synthèse du complexe platiné :



les caractéristiques RMN, IR, et les pouvoirs rotatoires spécifiques du catalyseur figurent dans les annexes.

2. Etude voltammétrique de $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$ en milieu benzène/acétonitrile 50/50.

La voltamétrie cyclique permet de déterminer les potentiels d'oxydation et de réduction de l'espèce étudiée grâce au tracé de courbe intensité-potentiel suivant un balayage de potentiels s'effectuant de façon cyclique.

Si le balayage est suffisamment rapide, le produit formé au balayage aller (oxydation) est encore présent au balayage retour (réduction) et peut alors se réduire.

Les voltampérométries ont été exécutées à température ambiante, dans une cellule en verre non compartimentée sous atmosphère d'azote.

Le montage utilisé est composé de trois électrodes :

- travail : fil de platine
- auxiliaire : panier de platine
- référence : $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$

L'acétonitrile, qui est un bon solvant électrochimique ($\epsilon_r=37$) possède un domaine d'électroactivité suffisamment étendu pour l'étude des complexes organométalliques.

Le sel de fond choisit pour cette étude, l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium n'interfère en aucune manière sur les réactions d'oxydation et de réduction de $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$: les réactions de décharge aux électrodes apparaissant à $-2,7 \text{ V/ref.}$ en réduction et à $+3,5 \text{ V/ref.}$ en oxydation.

Le voltampérogramme de $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$ fait apparaître une vague de réduction à $-1,6 \text{ V/ref.}$ et une vague d'oxydation à $+1,75 \text{ V/ref.}$ en milieu benzène/acétonitrile 50/50.

L'important écart (supérieur à $0,06/n$) entre les potentiels de réduction et d'oxydation caractérise un système lent.

Remarque : Après réduction électrochimique exhaustive à -1,85 V/ref en présence d'une anode soluble d'étain (2F/Pt), l'analyse du voltampérogramme montre que la vague à -1,6 V/ref disparaît, prouvant que la réduction a bien eu lieu.

On peut donc envisager l'échange de deux électrons pour passer d'un composé du Pt^{II} à un dérivé du Pt⁰, et une oxydation de Sn métallique conduisant à Sn²⁺ en solution.

3. Protocole expérimental :

*- mise en oeuvre des tests chimiques :

Pt(DIOP)Cl₂, précédemment synthétisé est mis en solution dans le solvant de réaction, le benzène.

Le styrène et le chlorure stanneux sont ensuite ajoutés au mélange. Le tout est transféré dans l'autoclave préalablement dégazé. Celui-ci est chargé en gaz de synthèse puis porté à la température d'oxonation.

*- mise en oeuvre des tests électrochimiques

L'espèce catalytique active est générée par coulométrie de Pt(-DIOP)Cl₂ à un potentiel de -1,85 V/ref dans une cellule en verre non compartimentée.

Le montage utilisé se compose de trois électrodes qui plongent dans un mélange Benzène/acétonitrile 50/50 :

- travail : panier de platine
- auxiliaire : cylindre d'étain
- référence : Ag/AgCl/Cl⁻

La quantité d'électricité Q qui permet la réduction de a moles de complexe et nécessitant l'échange de deux électrons est calculée d'après la relation :

$$Q = a \times 2 \times F$$

$$F = 96500 \text{ C}$$

L'espèce catalytique ainsi formée est débarrassée du solvant par évaporation sous vide poussé à 20°C.

En effet, l'acétonitrile, par suite des propriétés complexantes peut inhiber la coordination des réactifs dans la réaction d'hydroformylation. Le complexe est ensuite mis en solution dans le benzène avec le styrène. Le mélange réactionnel est placé dans l'autoclave suivant le même protocole que pour la catalyse chimique.

4. Profil de la réaction :

Dans le but d'évaluer la stabilité du catalyseur, et les possibilités d'isomérisation des aldéhydes formés, nous avons étudié l'évolution des produits, rassemblés dans le tableau VI, en fonction du temps, au cours d'une catalyse chimique.

TABLEAU VI

PROFIL DE LA REACTION D'HYDROFORMYLATION DU STYRENE CATALYSEE PAR
Pt(+) $\text{DIOPCl}_2/\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$

| Temps mn | TTG % | SEtBz % | b/n |
|-------------|----------|------------|------|
| 10 | 3 | 12 | 0,62 |
| 25 | 10 | 12 | 0,66 |
| 55 | 32 | 13 | 0,68 |
| 75 | 50 | 12 | 0,62 |
| 115 | 71 | 12 | 0,67 |
| 180 | 84 | 11 | 0,66 |
| 240 | 92 | 12 | 0,61 |
| 300 | 96 | 12 | 0,64 |

Conditions opératoires : 130b 50°C Sn-Pt(+) DIOPCl_2 -Styrène

2,5 1 300

masse de cata=64mg

CO/H₂=1

Benzène=25cm³

La figure IV donne le profil de la réaction qui correspond à celui rencontré en général en catalyse homogène : après une période d'induction (30 mn) nécessaire à la dissolution du catalyseur puis à la formation de l'espèce active, la conversion s'accélère pour atteindre un maximum d'activité vers une heure.

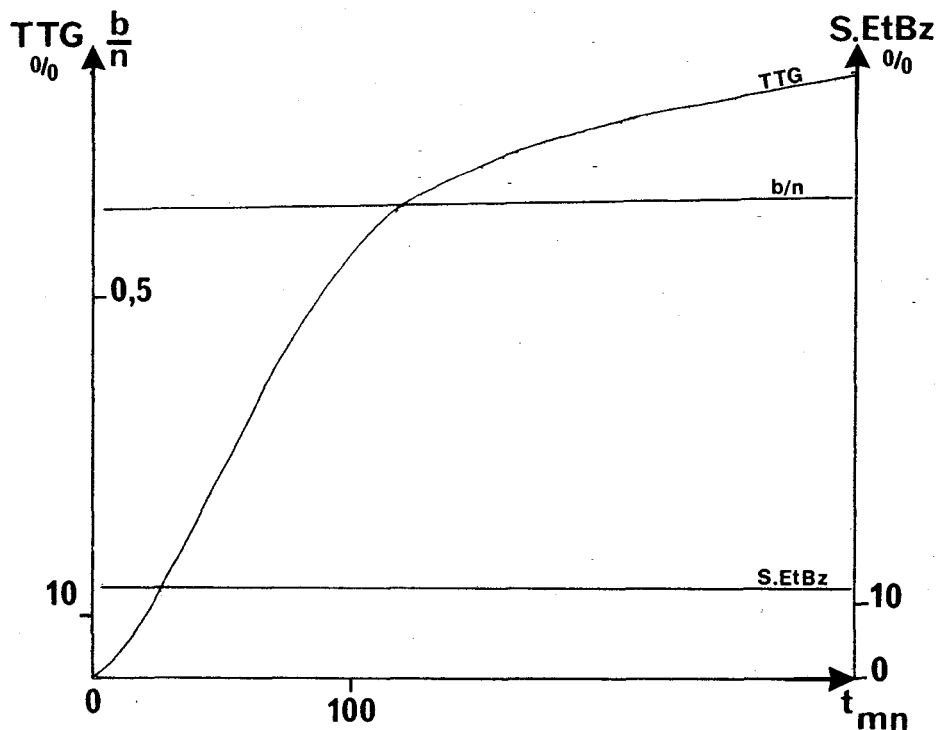


FIGURE IV :
PROFIL DE LA REACTION

La sélectivité en aldéhydes formés, remarquablement constante au cours du temps, est de l'ordre de 88 %. Dans ces conditions opératoires, on obtient uniquement l'éthylbenzène comme produit secondaire ; les phényl-2 et phényl-3 propanol, issus de la réduction des aldéhydes correspondants n'ont pas été détectés en CPG même à l'état de traces.

L'évolution du rapport des aldéhydes formés, ne connaît aucune modification dans le temps ; ceci laisse sous entendre que l'environnement du platine ne subit pas de modification au cours de la catalyse.

Les tests électrochimiques présentent les mêmes allures d'évolution du TTG et des sélectivités au cours du temps. Nous constatons néanmoins que la cinétique de la réaction est plus lente : la période d'induction est évaluée à 3 heures et le maximum d'activité atteint au bout de 6 heures.

5. Résultats et commentaires :

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement de deux complexes de platine modifiés par la (+) et la (-)DIOP. Nous nous attendons donc à obtenir, suivant le ligand utilisé, l'un ou l'autre des deux énantiomères de l'hydratropaldéhyde.

Le tableau VII rassemble les résultats enregistrés au cours des tests chimiques et électrochimiques en présence des deux catalyseurs pour des conversions totales du styrène.

TABLEAU VII
HYDROFORMYLATION ASYMETRIQUE DU STYRENE

| essai | nature du test | catalyseur | Durée (h) | SEtBz % | b/n | ee % |
|-------|--------------------|----------------------------|-----------|---------|------|---------|
| 1 | CHIMIQUE(C) | Pt(+) <chem>DIOPCl2</chem> | 10 | 12 | 0,63 | 9(R) |
| 2 | CHIMIQUE(C) | Pt(+) <chem>DIOPCl2</chem> | 4 | 12 | 0,65 | 24(R) |
| 3 | CHIMIQUE(C) | Pt(-) <chem>DIOPCl2</chem> | 5 | 10 | 0,56 | 18(S) |
| 4 | ELECTROCHIMIQUE(E) | Pt(+) <chem>DIOPCl2</chem> | 17 | 9 | 0,50 | 25,5(S) |
| 5 | ELECTROCHIMIQUE(E) | Pt(-) <chem>DIOPCl2</chem> | 17 | 9 | 0,50 | 24(S) |

Conditions opératoires : 120b 50°C

Sn-Pt(DIOP)Cl2-Styrènes

2,1 1 100

sauf essai 1 = 300

masse de cata = 64mg

CO/H2=1

Benzène=25cm³

Dans les différents types de tests catalytiques, les deux complexes semblent réagir de la même façon vis à vis du styrène : les temps de réaction et les sélectivités sont comparables.

Pourtant, comme prévu, l'utilisation des ligands chiraux conduit aux deux antipodes : la (+)DIOP exalte la production de (R) hydratropaldéhyde alors que la (-)DIOP favorise l'obtention de l'énantiomère de configuration (S).

Le transfert de chiralité est largement dépendant du rapport oléfine/Pt. L'essai 1 mené avec un rapport 300, conduit à une induction asymétrique très inférieure à celle observée dans les autres essais pour lesquels le rapport vaut 100.

Cette observation apparaît comme préjudiciable dans l'optique d'une transposition de ce système au stade industriel. En effet, si une bonne énantiosélectivité semble être atteinte pour des rapports styrène/Pt faible, le coût des opérations sera très élevé du fait du prix prohibitif des ligands chiraux.

L'énantiosélectivité de la réaction est peu dépendante de la configuration du ligand. La (-)DIOP conduit à des résultats légèrement inférieurs à ceux observés avec la (+)DIOP. Ce phénomène, résultant sans doute d'une différence de pureté entre les deux ligands, semble être beaucoup plus marqué en catalyse chimique. La sélectivité en éthyl benzène ainsi que le rapport b/n sont aussi affectés.

Par contre en mode électrochimique, les deux catalyseurs conduisent aux mêmes résultats. Cette constatation permet d'avancer que l'hydroformylation du styrène effectuée par voie électrochimique est beaucoup moins sensible aux impuretés présentes dans le milieu réactionnel.

Bien que moins active que son homologue chimique, elle conduit à des excès énantiomériques comparables voir meilleurs.

Par ailleurs, le complexe généré par voie électrochimique tend à modifier la distribution en aldéhydes en induisant une baisse de la sélectivité en aldéhyde branché (essai 2 : b/n=0,65 ; essai 4 : b/n=0,5). De plus la production d'éthylbenzène semble être ralentie au profit des aldéhydes.

Toutes ces observations nous incitent à penser que le complexe électroréduit conduit, dans ces conditions de réaction à des espèces catalytiques différentes de celles issues de la combinaison de Pt(DIOP)Cl₂ avec le co-catalyseur SnCl₂.2H₂O.

Les essais rassemblés dans le tableau VIII ont été réalisés dans des conditions opératoires optimisées afin d'obtenir une énantiosélectivité maximale.

TABLEAU VIII

CATALYSE DANS LES CONDITIONS OPTIMALES

| essai | nature du test | nature du catalyseur | Durée (h) | SEtBz % | b/n % | ee |
|-------|--------------------|--------------------------|-----------|---------|-------|-------|
| 6 | CHIMIQUE(C) | Pt(+)DIOPCl ₂ | 16 | 30 | 0,55 | 24(R) |
| 7 | ELECTROCHIMIQUE(E) | Pt(+)DIOPCl ₂ | 24 | 9 | 0,50 | 27(R) |
| 8 | ELECTROCHIMIQUE(E) | Pt(-)DIOPCl ₂ | 25 | 11 | 0,55 | 28(S) |

Conditions opératoires : 160b 50°C

Sn-Pt(DIOP)Cl₂-Styrène

1 1 100

masse de cata=64mg

CO/H₂=0,4

benzène=25cm³

TTG=100 %

Il semble que l'induction asymétrique soit favorisée par une élévation de la pression totale en CO/H₂. Pour des raisons de sécurité inhérentes à la résistance de l'autoclave, nous avons travaillé à une pression maximale de 160 bar. Pourtant il n'est pas interdit de penser que dans des conditions de pression plus sévères des excès énantiomériques plus élevés auraient pu être atteint.

Comme les deux énantiomères (R) et (S) hydratropaldéhyde possèdent la même stabilité thermodynamique, le processus par lequel se produit l'induction asymétrique paraît être contrôlé par la cinétique de formation du complexe platine-alkyle.

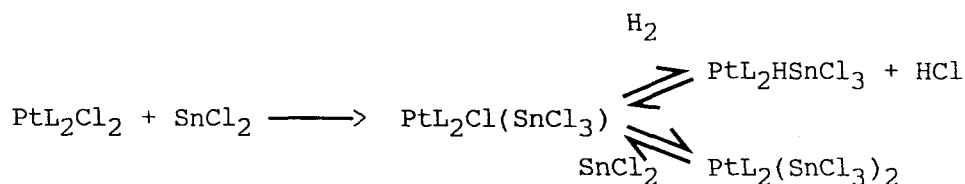
Pourtant Consiglio et Pino ont montré que cette induction était contrôlée par une étape apparaissant après la formation de ce complexe (75). L'excès énantiomérique peut refléter la différence de vitesse d'insertion de CO dans les deux énantiomères, l'étape limitante de la réaction devenant la coordination du monoxyde de carbone sur le complexe.

Il faut d'autre part remarquer qu'une élévation de la pression partielle d'hydrogène active la réaction d'hydrogénation de l'oléfine pour atteindre 30 % de sélectivité en éthylbenzène dans le test chimique (essai 6). Par contre en catalyse électrochimique ce phénomène n'a pas été observé (essai 7 et 8).

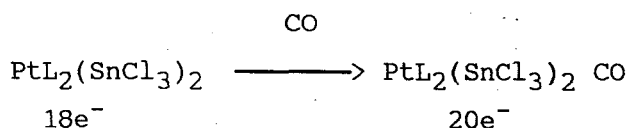
Les conditions de température n'ont pas été bouleversées : une augmentation aurait eu pour effet d'améliorer l'activité chimique de la réaction mais de diminuer l'énantiosélectivité par suite de la racémisation partielle de l'aldéhyde formé.

L'abaissement de la température a été envisagée, afin de réduire mobilité conformationnelle du cycle formé par la coordination de la DIOP sur le platine et donc d'accroître l'énantiosélectivité. Pourtant, des essais réalisés à des températures inférieures à 50°C n'ont présenté aucune activité du système catalytique.

Le rapport Sn/Pt a été optimisé pour une valeur voisine de l'unité. Au delà, le complexe de platine peut donner lieu à des espèces bis trichlorostannyles platine entrant en compétition avec la formation de l'hydrure de platine suivant :



D'autre part le ligand trichlorostannyle peut inhiber l'insertion du CO dans le complexe du fait du nombre de coordination maximal de l'atome de platine.



Remarquons enfin que le complexe généré par voie électrochimique est plus énantiosélectif que son homologue chimique en dépit d'une plus faible activité (essai 6 : ee=24 %, essai 7 : ee=27 %).

Le système électrochimique, bien qu'encore mal connu, présente de nombreux avantages (sélectivité en aldéhydes, ee) comparé au système résultant de l'association de PtL_2Cl_2 avec $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

Les espèces actives dont la structure n'a pu être mise en évidence à l'heure actuelle conduisent sans doute à des composés intermédiaires différents de ceux intervenant dans le cycle catalytique classique proposé dans la littérature.

V CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre a été d'explorer les propriétés catalytiques du complexe à base de platine chélaté par la (+) et la (-)DIOP dans la réaction d'hydroformylation asymétrique du styrène.

Nous avons, par le biais de cette étude, prouvé que la réduction à potentiel cathodique imposé du complexe de platine en milieu benzène-acétonitrile avec une anode sacrificielle d'étain conduisait à une espèce catalytique susceptible d'hydroformyler le styrène avec des excès enantiomériques atteignant près de 30 %.

Ces résultats, actuellement les meilleurs obtenus à ce jour avec ce catalyseur et ce ligand mettent en valeur les potentialités offertes par l'utilisation de l'électrochimie dans la réaction d'oxosynthèse en catalyse homogène.

Il a d'autre part été observé que dans le carbonate de propylène, la réduction à potentiel imposé du complexe $Pt(DIOP)Cl_2$ conduisait à une espèce catalytique dont la particularité est d'induire une sélectivité inattendue en phényl-3 propanal⁽⁶⁵⁾.

Nous avons donc, dans la seconde partie de ce mémoire, envisagé d'étudier l'aspect régiosélectif de la réaction, et d'approfondir la compréhension de ce phénomène.

HYDROFORMYLATION REGIOSELECTIVE

I. INTRODUCTION

L'oxosynthèse du phényl-3 propanal, à partir du styrène peut constituer une voie d'accès élégante à l'aldéhyde cinnamique.

Ce composé qui est utilisé comme produit de départ pour la préparation d'accélérateurs de vulcanisation dans l'industrie des polymères, n'est jusqu'à présent pas préparé selon cette méthode.

Pourtant l'hydroformylation n'a jamais été envisagée malgré les bons rendements en aldéhydes observés sur d'autres oléfines (86).

Le tableau IX résume les principaux résultats publiés sur l'oxonation régiosélective en hydrocinnamaldéhyde à partir du styrène activé par différents complexes de métaux de transition.

TABLEAU IX
HYDROFORMYLATION DU STYRENE PAR DIFFERENTS CATALYSEURS

| Système Catalytique | T (°C) | P (bar) | S. ald. % | S.n-ald. % | Réf. |
|--|-----------|------------|--------------|---------------|------|
| $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ | 120 | 80 | 46 | 19 | 87 |
| $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_4$ | 70 | 60 | 97 | 07 | 88 |
| $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4/\text{PPh}_3$ | 130 | 62 | 98 | 27 | 89 |
| $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ | 130 | 62 | 93 | 53 | 88 |
| $\text{PtCl}_2(\text{DIOP})/\text{SnCl}_2$ | 100 | 250 | 60 | 26 | 90 |

Les sélectivités médiocres obtenues en aldéhyde normal ont sans doute été la cause du désintérêt que suscite la méthode.

Devant les résultats inédits obtenus précédemment, il nous a paru nécessaire d'optimiser le rendement en hydrocinnamaldéhyde avec le système catalytique qui met en présence un complexe du platine du type PtL_2Cl_2 associé à un co-catalyseur à base d'étain.

Comme dans le chapitre précédent, qui visait à étudier l'aspect énantiosélectif de la réaction, nous avons eu recours à l'électrochimie pour générer l'espèce active.

II PROTOCOLE EXPERIMENTAL

1. Les catalyseurs :

Les catalyseurs du type PtL_2Cl_2 sont synthétisés en deux étapes à partir de K_2PtCl_4 , suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent.

2. Le solvant électrochimique :

Pour l'étude électrochimique, le carbonate de propylène (CP) a été choisi en raison de ses propriétés particulièrement intéressantes : en effet le CP, très peu toxique est un solvant dipolaire aprotique ($\mu=4,94D$), de constante diélectrique élevée ($\epsilon_R=69$ à $23^\circ C$) par conséquent très dissociant. Il dissout de nombreux corps organiques mais peu de composés minéraux : il semble donc faiblement solvatant.

Le solvant a été employé par FUOSS⁽⁹¹⁾ d'une part, pour étudier des cinétiques de quaternisation d'amines et par GUTMANN⁽⁹²⁾ d'autre part, pour mettre en évidence la formation de complexes métalliques.

Les travaux les plus nombreux ont été réalisés en électrochimie où le CP était employé comme solvant pour la mise au point de batteries à haute énergie⁽⁹³⁾.

C'est ADAMS qui préconisa le premier l'utilisation de ce solvant en électrochimie organique en substitution de l'acétonitrile⁽⁹⁴⁾, notamment pour les recherches nécessitant la mise en oeuvre de voltammétries cycliques.

En effet le CP, qui possède un domaine d'électroactivité relativement large, permet l'étude électrochimique des complexes organométalliques.

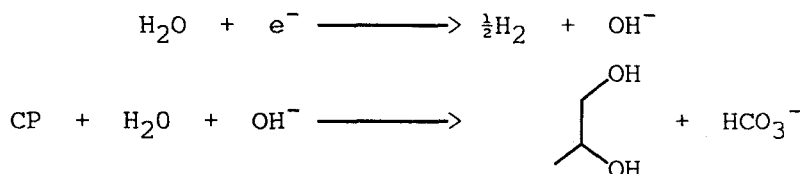
La limite supérieure du domaine est fixée par l'oxydation de l'anion de l'électrolyte support (PF_6^- dans notre étude) à + 3,5 V/Ag/AgCl/ Cl^- .

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

* en milieu anhydre ou faiblement hydraté ($[\text{H}_2\text{O}] < 5 \cdot 10^{-3} \text{ M/l}$)⁽⁹⁵⁾



* en milieu hydraté ($[\text{H}_2\text{O}] > 10^{-2} \text{ M/l}$)⁽⁹⁶⁾



3. Etude voltammétrique des complexes du platine en milieu benzène/CP 50/50 :

Le montage électrochimique, ainsi que le sel de fond utilisé pour l'étude sont identiques à ceux employés dans le chapitre précédent.

Le voltampérogramme de $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$ présente une vague de réduction à un potentiel de -1,7V/Ref. et une vague d'oxydation à +1,65V/Ref.

$\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$ ainsi que tous les complexes du platine du type PtL_2Cl_2 , dans ce milieu de solvant, se comportent comme des systèmes lents non réversibles et contrôlés par la diffusion des espèces.

4. Mise en oeuvre des tests catalytiques :

* Chimiques

Le protocole expérimental suit celui décrit dans le chapitre précédent.

* Electrochimiques

L'espèce catalytique est générée par réduction électrochimique dans une cellule de verre non compartimentée dans un mélange benzène/CP 50/50.

Le composé ainsi généré est introduit dans l'autoclave en présence du CP suivant les méthodes énoncées dans la partie expérimentale.

III CATALYSE PLATINE-ETAIN

1. Introduction :

Comme nous l'avons vu précédemment, l'étain est le partenaire privilégié du platine dans la réaction d'hydroformylation : leur association conduit à la formation du précurseur catalytique du type $[\text{PtL}_2(\text{CO})\text{H}]^+$, SnCl_3^- qui joue un rôle clef dans le cycle réactionnel de la synthèse oxo.

Ainsi dans ce chapitre, nous allons étudier un nouveau mode de génération de cette espèce active. L'électroréduction à potentiel cathodique imposé du complexe PtL_2Cl_2 en présence d'une anode soluble en étain devrait nous permettre d'atteindre cet objectif.

2. Résultats et discussions

a) Catalyse chimique et électrochimique

Avant de commencer cette étude, nous avons examiné l'influence du CP sur le cours de la catalyse en système chimique $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2\text{-SnCl}_2$. Les résultats obtenus lors de l'hydroformylation du styrène dans différents mélanges benzène/CP sont présentés dans le tableau X.

TABLEAU X

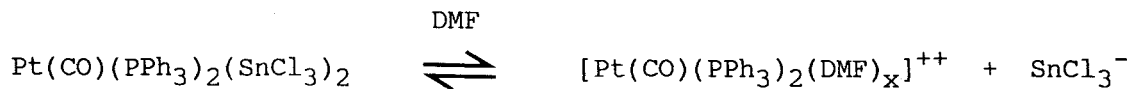
CATALYSE DANS DIFFERENTS MELANGES SOLVANTS

| Solvant % | TTG % | S EtBz % | S. n.ald. % |
|--------------|----------|-------------|----------------|
| 100 Bz | 96 | 14,5 | 54 |
| 60 Bz/40 CP | 65 | 22 | 53,5 |
| 100 CP | 4,5 | 55 | 27 |

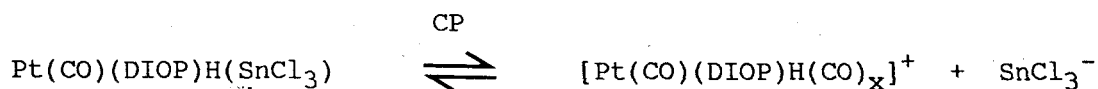
Conditions opératoires : 50b 80°C SnCl₂-PtDIOPCl₂-Styrène
 2,5 1 1000
 masse de cata=64mg CO/H₂=1 Solvant=25cm³
 durée des tests=4h mode opératoire=C

L'ajout du CP dans le milieu provoque un ralentissement de la réaction, voire une inhibition quand celui-ci est utilisé exclusivement comme solvant.

Il y a sans doute une complexation trop forte du CP sur le catalyseur qui empêche la coordination et l'activation du substrat⁽⁹⁷⁾. On peut envisager que le CP puisse déplacer SnCl₃⁻ de l'espèce active comme KINGSTON l'a démontré pour le diméthyl formamide (DMF) sur des complexes du type Pt(CO)(PPh₃)₂(SnCl₃)₂(98).



on aurait ainsi la réaction :



D'autre part, la sélectivité en aldéhydes diminue au profit de l'hydrogénation de l'oléfine, par contre la distribution des aldéhydes n/iso reste quasiment la même.

L'hydroformylation du styrène catalysée par le complexe issu de la réduction à potentiel cathodique imposé de Pt(DIOP)Cl₂ en milieu benzène/CP 60/40 et par son homologue chimique en milieu benzénique conduisent aux résultats rapportés dans le tableau XI.

TABLEAU XI
COMPARAISON DES DEUX TYPES DE TESTS

| Co Cata | Temps h | TTG % | S.EtBz % | S. n. ald. % |
|--------------------------------------|------------|----------|-------------|-----------------|
| SnCl ₂ .2H ₂ O | 1 | 100 | 15 | 55 |
| Sne ⁻ | 24 | 67 | 6 | 76 |

Conditions opératoires : 50b 80°C Sn-Pt(DIOP)Cl₂-Styrène
 2,5 1 100
 masse de cata=64mg CO/H₂=1 solvant=25cm³

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

La distribution des aldéhydes est bouleversée en faveur du phenyl-3 propanal pour atteindre 81 % dans le mélange des deux aldéhydes obtenus : soit 76 % contre 55 % en catalyse chimique pour la sélectivité en n-aldéhyde.

Remarquons aussi qu'il ne se forme aucun alcool provenant de l'hydrogénation des aldéhydes.

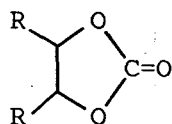
Compte tenu des performances des différents procédés utilisés à ce jour en synthèse oxo, il nous a paru intéressant d'étudier de plus près ce phénomène qui pourrait être issu des effets suivants ou de leurs combinaisons :

* modification de la polarité de la liaison platine hydrure consécutive à une perturbation électronique du métal survenue lors du traitement électrochimique.

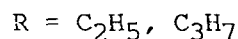
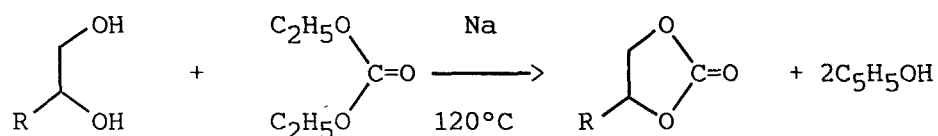
* contraintes stériques importantes au niveau du centre métallique qui favorisent l'insertion de l'oléfine par son carbone terminal moins encombré.

b) Influence des carbonates d'alkyle sur la catalyse

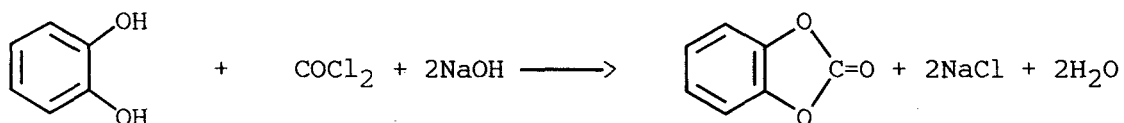
Nous avons exploré l'influence de la nature du mélange solvant sur la catalyse. Outre le carbonate de propylène, d'autres carbonates cycliques répondent à la formule :



* les carbonates de butylènediol-1,2 et d'hexylènediol-1,2 sont facilement accessibles à partir de leur diol correspondant selon (99) :



* le carbonate d'orthophénylène est synthétisé à partir du catéchol en présence de phosgène suivant la réaction (100) :



Remarque : pour des raisons de sécurité inhérentes au phosgène, ce composé n'a pas été préparé au laboratoire. Nous avons synthétisé puis testé ces molécules comme co-solvant du benzène dans la réaction d'hydroformylation du styrène cocatalysée par Sn^- .

Le tableau XII rassemble les tests électrochimiques effectués en milieu benzène/carbonate d'alkyle 60/40

TABLEAU XII

INFLUENCE DE LA NATURE DU CARBONATE SUR LA CATALYSE

| Carbonate d'alkyle | TTG % | S. EtBz % | S. n. ald. % |
|--------------------------------|----------|--------------|-----------------|
| carbonate de méthyle (CM) | 100 | 12,5 | 55 |
| carbonate d'éthylène (CE) | 45 | 5 | 75 |
| carbonate de propylène (CP) | 67 | 6 | 76 |
| carbonate de butylène-1,2 (CB) | 37 | 9 | 60 |
| carbonate d'hexylène-1,2 (CH) | 38 | 12 | 61,5 |
| carbonate de catachol (CC) | 0 | - | - |

Conditions opératoires : 50b 80°C

Sn-Pt(DIOP)Cl₂-Styrène

2,5 1 100

masse de cata=64mg CO/H₂=1

benzène-carbonate=25cm³

60 40

durée des tests=24h

mode opératoire=**E**

Les résultats obtenus avec les différents carbonates testés sont très dispersés.

Pour le carbonate de méthyle, seul carbonate non cyclique étudié, on retrouve des sélectivités comparables à celles obtenues en catalyse chimique classique. Il semble donc que l'influence de ce composé soit négligeable sur le déroulement de la réaction.

Par contre, les résultats enregistrés avec le CE sont comparables à ceux du CP. En fait ces deux molécules sont relativement proches l'une de l'autre quand on compare leurs structures et leurs propriétés physico-chimiques.

Constatons néanmoins que pour les CB et CH, pour lesquels la chaîne carbonée est en C₆ et C₈, l'activité chimique du catalyseur ainsi que la sélectivité en n-aldéhyde décroissent comparées aux CE et CP.

Ces phénomènes peuvent être imputés à une solvation des entités catalytiques par le carbonate, qui freine, d'autant plus l'accès du substrat et des molécules réactives au centre métallique que la chaîne aliphatique est importante.

Le carbonate de catéchol présente le cas extrême, pour lequel le styrène ne peut plus atteindre le site catalytique se traduisant par une activité nulle.

Le CP représente le meilleur compromis entre la sélectivité en hydrocinnamaldéhyde et l'activité de la réaction.

Nous avons ensuite étudié l'influence de sa concentration sur le cours de la catalyse initiée par voie électrochimique. Les résultats sont répertoriés dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII
INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CP

| % de CP dans le mélange solvant | TTG % | S.EtBz % | S. n. ald. % |
|------------------------------------|----------|-------------|-----------------|
| 8 | 60 | 15 | 53 |
| 20 | 58 | 10,5 | 60 |
| 40 | 67 | 6 | 76 |
| 50 | 61 | 6,5 | 76,5 |
| 60 | 53 | 4 | 81 |
| 92 | 17 | 0,2 | 89 |

Conditions opératoires : 50b 80°C

masse de cata=64mg

durée des tests=24h

CO/H₂=1

Sn-Pt(DIOP)Cl₂-Styrène

2,5 1 100

solvant=25cm³

mode opératoire=E

Comme dans le cas du test chimique du tableau X, une augmentation de la quantité de CP dans le mélange solvant entraîne une décroissance de l'activité de la réaction. On peut avancer les mêmes hypothèses que précédemment : complexation du solvant sur le catalyseur rendant difficile la coordination et l'activation du styrène.

Pourtant ce phénomène n'explique pas à lui seul les résultats obtenus sur le plan des sélectivités en éthylbenzène et en n-aldéhyde qui sont optimisés pour une composition de 92 % en CP : en effet nous avons observé l'inverse en catalyse chimique (tableau X).

Il semble donc, à la vue de ces résultats surprenants que le CP joue un rôle au cours de la formation de l'espèce générée électrochimiquement et contribue à la stabiliser lors de la réaction.

Afin d'explorer plus en détail l'effet du carbonate de propylène sur la catalyse, et de savoir qui du complexe bimétallique platine-étain ou d'une réaction parallèle due au solvant est à l'origine de ce phénomène inattendu, nous avons entrepris l'étude des différents modes possibles de préparation de l'espèce active électrogénérée (Tableau XIV).

TABLEAU XIV
EFFET DU MODE DE GENERATION DE L'ESPECE ACTIVE

| essai | Durée h | S. EtBz % | S. n. ald. % | mode op. |
|-------|------------|--------------|-----------------|-------------|
| 1 | 8 | 8 | 73,5 | E |
| 2 | 8 | 8 | 72,5 | V |
| 3 | 5 | 7 | 73,5 | O |
| 4 | 8 | 9,5 | 70,5 | P |

Conditions opératoires : 100b 90°C

masse de cata=64mg

TTG=100 %

CO/H₂=1

Sn-Pt(DIOP)Cl₂-styrène

1 1 100

benzène-CP=25cm³

60 40

Quelque soit le mode opératoire utilisé, la sélectivité en hydrocinamaldéhyde atteint près de 73 % et la production d'éthylbenzène réduite à 8 %.

Il n'est pas nécessaire d'imposer le potentiel de l'électrode de travail à une valeur inférieure à celle de la vague de réduction du complexe (essai 1), le montage à trois électrodes est superflus dans ce type d'opération. Une simple électrolyse menée entre les bornes de la cathode de platine et l'anode soluble d'étain suffit à générer l'espèce active (essai 2).

Les essais 3 et 4 pour lesquels le CP a été électroréduit en présence de l'anode d'étain, puis mis en contact avec le catalyseur et le substrat, conduisent aux mêmes sélectivités que dans les essais 1 et 2 où le catalyseur avait été réduit dans une solution de benzène/CP.

L'espèce responsable de la modification de la distribution en aldéhyde provient en partie de la réduction du solvant et plus particulièrement du carbonate.

Ces constatations nous permettent d'avancer que la réduction du complexe de platine n'est pas le seul phénomène cathodique et qu'il se superpose une réaction de dégradation du carbonate caractérisée par un dégagement de propène qui contribue à la formation de l'espèce mixte platine-étain.

Afin de s'assurer que ce phénomène n'est imputable qu'au seul CP conséquent à ses propriétés physico-chimiques bien particulières, nous avons tenté par la méthode décrite dans l'essai 4 du tableau XIV, d'isoler d'autres composés issus de la réduction électrochimique de carbonates cycliques pour les tester comme co-catalyseurs du platine dans la réaction d'hydroformylation du styrène. Les résultats des différents essais catalytiques figurent dans le tableau XV.

TABLEAU XV
 ROLE DU CARBONATE DANS LA REACTION

| essai | mélange solvant | nature du carbonate électroréduit | Durée h | S.EtBz % | S. n. ald. % |
|-------|--------------------|---|------------|-------------|-----------------|
| 1 | CM-Bz | CP | 1 | 12,5 | 55 |
| 2 | CE-Bz | CP | 6 | 13,5 | 65 |
| 3 | CH-Bz | CP | 6 | 15,5 | 55 |
| 4 | CP-Bz | CP | 8 | 9,5 | 70,5 |
| 5 | CP-Bz | CE | 8 | 9,5 | 70 |
| 6 | CP-Bz | CH | 5 | 12,5 | 64 |

Conditions opératoires : 100b 90°C

Sn-Pt(DIOP)Cl₂-Styrène

1 1 100

masse de cata=64mg CO/H₂=1

benzène-carbonate=25cm³

TTG=100 % mode opératoire=P

60 40

Les essais 1,2,3,4 sont en parfaite concordance avec ceux présentés dans le tableau XII, à savoir que l'utilisation de carbonate cyclique, dont la chaîne hydrocarbonée est en C₂, C₃ conduit à des sélectivités en phenyl-3 propanol supérieures à 65 %.

Ce phénomène, vraisemblablement dû à une solvation des entités catalytiques qui freine l'accès du substrat au centre métallique, explique la cinétique lente de la réaction.

D'autre part, les carbonates d'éthylène et d'hexylène-1,2 ont été réduits en présence d'une anode en étain (essai 5 et 6) ; ils ont été testés comme co-catalyseurs d'oxosynthèse dans le CP. Pour l'essai réalisé avec CE, les résultats observés sont comparables à ceux obtenus avec le CP (essai 4) ; par contre l'utilisation du CH électroréduit induit une chute de la sélectivité de 6%. Cette différence est là aussi imputable à la nature du carbonate : on n'aboutit pas aux mêmes espèces électroréduites, que l'on parte du CP ou du CH.

Le CP possédant le pouvoir solvatant le plus élevé des carbonates utilisés, conduit aux meilleures sélectivités.

Pour des raisons de mise en oeuvre opératoire, on le préférera au CE qui présente le désavantage d'être à l'état solide à 25°C ($T_f=40^\circ\text{C}$).

Il semble donc que le carbonate utilisé au cours de la catalyse électrochimique, intervienne à deux niveaux au cours de la réaction :

- * en tant que solvant pour stabiliser les espèces formées.
- * comme co-catalyseur en association avec l'étain.

c) Analyse du composé d'électroréduction du CP

Nous avons ensuite entrepris d'analyser le composé issu de l'électroréduction du CP en présence d'une anode d'étain que nous nommerons "SnCP" pour la suite de cet exposé.

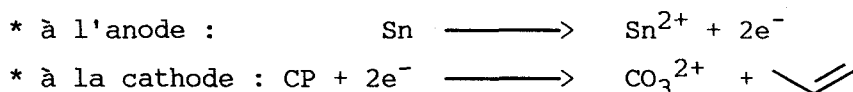
SnCP est obtenu à partir de la réduction à potentiel cathodique imposé d'une solution de 50 cm³ d'un mélange équimolaire de benzène et de CP.

Pendant l'électrolyse, l'analyse chromatographique des gaz, montre que la réaction libère une quantité très importante de propène, et à un degré moindre de l'éthane de l'éthylène et du CO₂.

Après centrifugation, lavage et séchage poussé, on récupère une poudre blanchâtre très fine.

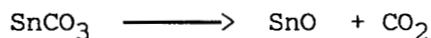
Les tests de solubilité se révèlent être négatifs : SnCP est insoluble dans l'eau et dans tous les solvants organiques à froid comme à chaud. En solution d'acide chlorhydrique, il se dégrade. Les études spectroscopiques en solution telle que la RMN du proton, voir de l'étain sont rendues impossibles.

Afin d'étudier le mécanisme de formation de SnCP, nous avons envisagé les divers réactions possibles aux électrodes :

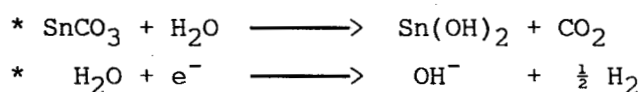


Le résultat de l'équation conduit à la formation de propène, mis en évidence en CPG, et de carbonate d'étain qui selon la littérature n'a qu'une existence hypothétique (101).

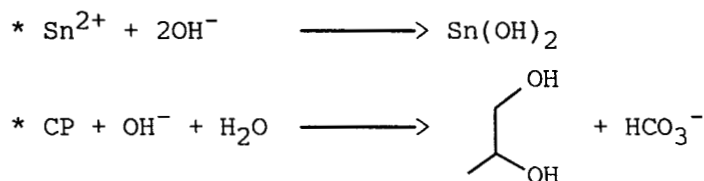
On peut donc supposer que le dégagement de CO₂ provient de la dégradation du carbonate d'étain selon :



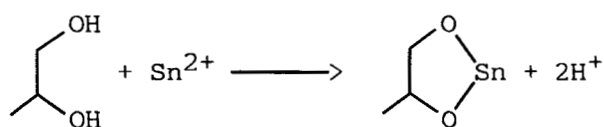
Si le milieu n'est pas parfaitement anhydre, il peut se produire les réactions suivantes :



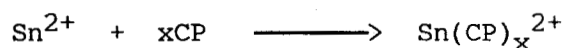
L'ion hydroxyle peut réagir soit avec le cation Sn²⁺, soit avec le CP pour donner :



Le propane diol-1,2, dont nous n'avons pas décelé la présence en fin de réaction pourrait faire l'objet d'une complexation par Sn²⁺ :



D'autre part il est envisageable de penser que SnCP résulte simplement de la complexation de Sn²⁺ par le CP selon la réaction :



Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature avec d'autres cations (102).

Les produits susceptibles de se former pendant l'électroréduction du CP avec l'anode d'étain sont donc :

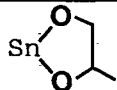
O

SnO, Sn(OH)₂, Sn et Sn(CP)_x associé à son contre ion.

O

Nous avons procédé à une analyse élémentaire de SnCP qui a des pourcentages massiques que nous avons comparé à ceux des produits envisagés au cours de l'électrolyse (Tableau XVI).

TABLEAU XVI
COMPOSITION ELEMENTAIRE DU SNCP ET SIMILAIRES

| | SnCP | SnO | Sn(OH) ₂ |  |
|------|------|-----|---------------------|---|
| % Sn | 63,5 | 88 | 77,7 | 62 |
| % O | 20,5 | 12 | 21 | 16,5 |
| % C | 14 | - | - | 18,5 |
| % H | 2 | - | 1,3 | 3 |

On remarque qu'aucune des formulations ne correspond aux teneurs des différents éléments constituant SnCP. En fait, la réduction électrochimique du CP n'est pas un processus sélectif et donne malheureusement plusieurs sous produits qui rendent impossible la détermination exacte de sa masse moléculaire.

L'analyse Infra-Rouge confirme cette hypothèse par la formation à la fois :

- * de groupement hydroxyle √(O-H) 3400 cm⁻¹
- * de fragments carbonés √(C-H) 2900
- √(C=O) 1620
- √(C-O) 1420
- 1120
- 1045
- √(C-C) 920
- √(C-H) 715

* d'un dérivé de l'étain $\sqrt{(\text{Sn-O})}$ 540

Les bandes caractéristiques I.R. de SnCP, donnent une idée assez précise des groupes fonctionnels qui le composent.

La présence de bande de vibration large vers 550 cm^{-1} caractérise la présence d'une liaison Sn-O(103).

Le doublet de raies à 1620 et 1420 cm^{-1} imputables aux allongements $\sqrt{(\text{C=O})}$ et $\sqrt{(\text{C-O})}$ ont été observés par ROCHOW⁽¹⁰⁴⁾ sur des composés de l'étain II du type Sn-O-C-R.



D'autre part les bandes $\sqrt{(\text{C-O})}$ à 1120 et 1045 cm^{-1} sont comparables à celles décrites par BARRACLOUGH sur des alcoolates de l'étain II (105) et reprises dans le tableau XVII.

TABLEAU XVII

| dérivés de l'étain II | $\sqrt{(\text{C=O})}$ cm^{-1} | $\sqrt{(\text{C-O})}$ cm^{-1} | $\sqrt{(\text{Sn-O})}$ cm^{-1} |
|---|---|---|--|
| SnCP | 1620 | 1120 1045 | 540 |
| Sn (OCH ₃) ₂ | - | 1025 | 545 |
| Sn (OC ₂ H ₅) ₂ | - | 1090 1045 | 545 |

SnCP présente donc des similitudes avec les alcoolates d'étain décrits dans la littérature. On est donc à même de penser que le composé majoritaire du mélange est un dérivé oxygéné de l'étain du type stannoxaal-cane.

d) Etude de nouveaux co-catalyseurs

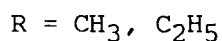
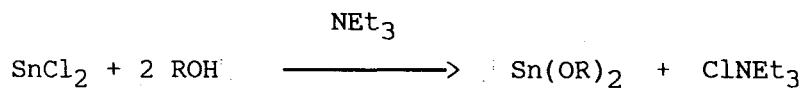
La nature exacte et la composition de SnCP n'ayant pu être définies de façon certaine, nous avons envisagé d'étudier des dérivés de l'étain II susceptibles de remplacer ce produit comme co-catalyseur du platine

dans la réaction d'hydroformylation.

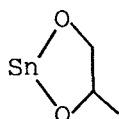
Nous avons entrepris la synthèse de ces composés en tenant compte des renseignements précieux fournis par les analyses Infra-Rouge et centésimale de SnCP.

* Sn(OR)_2 :

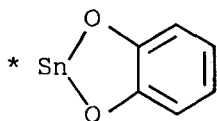
Ces molécules sont facilement préparées à partir des alcools correspondants selon la réaction décrite par MORRISON et coll. (106) :



Suivant le même schéma réactionnel, nous avons réalisé la synthèse de

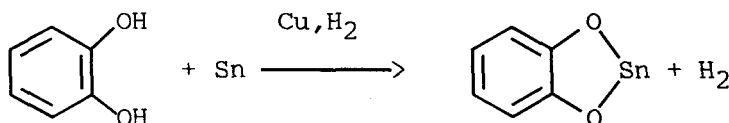


à partir du propanediol-1,2.

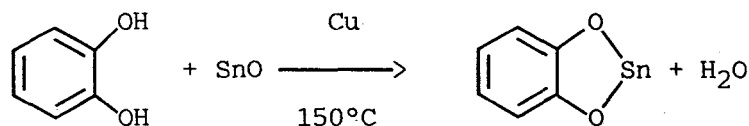


Le stannate de catéchol peut-être préparé selon les méthodes proposées dans la littérature.

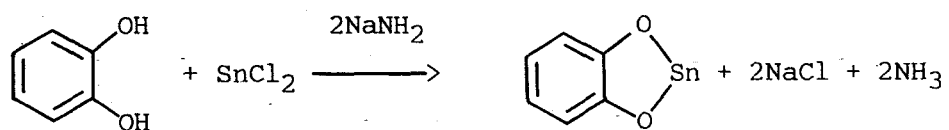
- à partir de poudre d'étain (107) :



- au départ d'oxyde stanneux (108) :



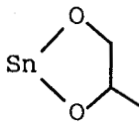
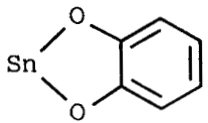
- en présence de chlorure stanneux (109) :



C'est cette dernière méthode qui a été utilisée pour préparer ce stannate.

Les résultats de l'hydroformylation du styrène, catalysée par Pt(DIOP)Cl₂ associé aux dérivés de l'étain dont certains ont été synthétisés par les méthodes décrites précédemment, sont présentés dans le tableau XVIII.

TABLEAU XVIII
INFLUENCE DE LA NATURE DU SEL D'ETAIN

| essai | co cata | Durée h | S.EtBz % | S. n. ald. % |
|-------|---|------------|-------------|-----------------|
| 1 | SnCP | 8 | 9,5 | 70,5 |
| 2 | Sn (OCH ₃) ₂ | 4 | 9 | 68,3 |
| 3 | Sn (OC ₂ H ₅) ₂ | 4 | 8 | 68 |
| 4 |  | 15 | 10,5 | 68 |
| 5 |  | 3 | 9,5 | 68 |
| 6 | SnO | 5 | 16,5 | 52 |
| 7 | SnO ₂ | 40 | 14 | 55 |
| 8 | Sn(OH) ₂ | 19 | 17 | 55,5 |
| 9 | Sn(Ph) ₂ | 20 | 21 | 47,5 |

Conditions opératoires : 100b 90°C Sn-Pt(DIOP)Cl₂-Styrène
 1 1 100
 masse de cata. = 64mg CO/H₂=1 benzène-CP=25cm
 60 40
 TTG=100 % mode opératoire=C

Parmi tous les composés testés, aucun ne permet d'atteindre les résultats obtenus avec SnCP comme co-catyseur (essai 1).

Le diphenyl étain (essai 9), seul produit utilisé ne possédant pas de liaison Sn-O, conduit aux résultats les plus catastrophiques, tant sur le plan de l'activité que des sélectivités.

Les oxydes et hydroxyde d'étain (essais 6,7,8) induisent des sélectivités comparables à celles réalisées avec $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Par contre la plus faible activité de ces systèmes peut être attribuée, d'une part à leur stabilité chimique vis à vis du complexe platiné et d'autre part, pour SnO plus particulièrement, une solubilité réduite dans le milieu réactionnel.

Les alcoolates d'étain, cycliques (essais 4 et 5) ou non (essais 2 et 3), conduisent à des sélectivités en éthylbenzène et en hydrocinnamaldéhyde relativement proches de celles enregistrées avec SnCP . Ils présentent, en revanche, l'avantage d'être deux fois plus actifs dans les mêmes conditions de réaction.

On peut donc envisager, dans la perspective du développement industriel de cette technique d'utiliser ces alcoolates, d'un coût peu élevé, comme co-catalyseur du complexe de platine.

Pourtant, la nature même du ligand porté par le platine peut-être un frein à la transposition industrielle du procédé.

e) Influence du ligand sur la réaction

En effet, le ligand DIOP, synthétisé en cinq étapes à partir de l'acide tartrique revient à 300 frs le gramme. nous avons envisagé l'utilisation de complexes à base de platine modifiés par des ligands à structure plus simple, d'accès plus aisé que la DIOP donc meilleur marché.

Nous avons tenté d'étudier le comportement, vis à vis de l'électroréduction de complexes chélatés par la triphenylphosphine et des diphosphines de formule générale $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{PPh}_2$ avec $1 \leq n \leq 4$. Nous avons aussi testé la CHDPP qui diffère de la DIOP par la présence d'une chaîne cyclohexane en β des atomes de phosphore.

Les résultats de ce travail, et ceux issus des tests chimiques correspondants co-catalysés par $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont consignés dans le tableau XIX.

TABLEAU XIX
REACTION CATALYSEE PAR PtL_2Cl_2

| Ligand | TESTS CHIMIQUES mode op=C | | | | TESTS ELECTROCHIMIQUES mode op=E | | | |
|--------------------|------------------------------|------------|------------|---------------|-------------------------------------|------------|------------|---------------|
| | TTG % | Durée h | SEtBz % | S.n.ald. % | TTG % | Durée h | SEtBz % | S.n.ald. % |
| 2 PPh ₃ | 96 | 24 | 4,5 | 65 | 03 | 24 | 10 | 58,5 |
| DPPM | 30 | 22 | 17,3 | 48 | 06 | 20 | 18 | 39,5 |
| DPPE | 95 | 4 | 37 | 16 | 27 | 17 | 47 | 07 |
| DPPP | 100 | 1,5 | 27 | 28 | 30 | 16 | 20 | 34,5 |
| DPPB | 100 | 1,5 | 17 | 45,5 | 25 | 24 | 4 | 72 |
| CHDPP | 100 | 1 | 14,5 | 43,5 | 100 | 4 | 7 | 73 |
| DIOP | 100 | 1 | 20 | 49,5 | 100 | 5 | 7 | 73,5 |

Conditions opératoires : 100b 90°C Sn-PtL₂Cl₂-Styrène
2,5 1 100

masse de cata=64mg CO/H₂=1

Solvants : - Test chimique=25cm³ : benzène

- Test électrochimique=15cm³ benzène + 10cm³ CP

Comme pour les études précédentes, la génération de l'espèce active par voie électrochimique s'accompagne d'une chute de l'activité du système catalytique.

Les tests réalisés par la voie chimique montrent que la vitesse de la réaction et la sélectivité en n-aldéhyde dépendent fortement de la longueur de la chaîne carbonée reliant les deux atomes de phosphore : ces observations rejoignent les travaux publiés par AYASHI⁽¹¹⁰⁾ sur l'hydroformylation du pentène-1.

Curieusement dans certains cas, le traitement électrochimique n'améliore pas la sélectivité en phényl-3 propanal ; au contraire, la distribution isomérique devient favorable à l'hydratropaldéhyde (essais 1,2 et 3).

Par contre les complexes modifiés par la CHDPP et la DPPB possèdent un comportement similaire à celui de la DIOP.

On est en droit de penser que la taille et la forme du cycle constitué par la chélation du ligand bidenté sur le platine joue un rôle fondamental sur la distribution en aldéhydes. En effet, tous les trois forment avec le métal un cycle à sept chaîons.

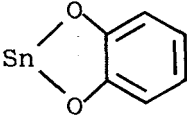
C'est d'ailleurs ce critère qui peut-être invoqué pour expliquer les différences d'activités qui existent lorsque l'on passe, dans une même série d'un ligand à un autre.

La faible activité observée avec le DPPB, comparée à la DIOP ou la CHDPP, peut être attribuée au squelette même du ligand. La structure de la DIOP et de la CHDPP rendue rigide par la présence de cycles dioxolane ou cyclohexane en β des atomes de phosphore, tend à réduire la mobilité conformationnelle de ces ligands. Par contre la DPPB offre un nombre de conformations beaucoup plus importants dont certaines perturbent l'approche du substrat sur le centre métallique.

f) Hydroformylation de l'hexène-1

Afin d'examiner la généralisation de notre système catalytique à d'autres oléfines, nous avons tenté d'hydroformyler l'hexène-1. Les résultats enregistrés avec les co-catalyseurs les plus performants sont rapportés dans le tableau XX.

TABLEAU XX
HYDROFORMYLATION DE L'HEXENE-1

| essai | co cata | Durée h | S Hexane % | S Hexène-2 % | S-Heptanal % |
|-------|---|---------|------------|--------------|--------------|
| 1 | SnCl ₂ ,2H ₂ O | 2 | 20 | - | 52 |
| 2 | SnCP | 4 | 10 | 5 | 83 |
| 3 | Sn(OC ₂ H ₅) ₂ | 5 | 12 | 6 | 80,5 |
| 4 |  | 5 | 12 | 6 | 80,5 |

Conditions opératoires : 100b 90°C

Sn-Pt(DIOP)Cl₂-Hexene-1

2,5 1 500

masse de cata = 64mg

CO/H₂=1

benzène-CP=25cm³

60 40

TTG=100%

mode opératoire = C (sauf essai 2=P)

L'activité du système catalytique est, comme pour le styrène, fortement ralentie quand le précurseur catalytique n'est pas généré avec SnCl₂, 2H₂O.

Pourtant la cinétique de la réaction est plus grande que dans le cas du styrène bien que le rapport Hexène-1/Pt soit de 500. Cette différence d'activité est imputée à l'encombrement stérique plus faible de l'hexène-1 dont l'approche du centre métallique est plus aisée.

D'autre part l'hexène-2, produit par isomérisation du substrat sur le catalyseur n'est apparemment pas hydroformylé dans les essais 2,3 et 4. Ceci explique la sélectivité presque exclusive en n-heptanal que atteint dans le meilleur cas 83%.

La présence d'hexène-2 prouve que notre système catalytique n'est pas ou peu actif en oxonation d'oléfines internes. Cette constatation est une preuve supplémentaire que l'espèce active est fortement encombrée et que l'approche du substrat ne peut se faire quasiment que par le carbone terminal offrant une gêne stérique la plus faible possible.

g) Essais d'autres anodes

Bien que l'électrogénération du système co-catalytique ait donné d'excellents résultats en présence d'une anode en étain, nous avons dans le tableau XXI qui suit, envisagé d'appliquer ce mode de traitement à d'autres anodes solubles en hydroformylation du styrène.

TABLEAU XXI
INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ANODE

| anode | TTG % | S.EtBz % | S.n.ald % |
|-------|----------|-------------|--------------|
| Sn | 100 | 8 | 73,5 |
| Al | 90 | 17 | 54 |
| Ti | 80 | 14,5 | 60,7 |
| Fe | 100 | 3 | 80,5 |
| Cu | 45 | 18 | 67,5 |
| Zn | 100 | 4 | 80,5 |
| Pb | 0 | - | - |

Conditions opératoires : 100 b 90°C M²⁺-Pt(DIOP)Cl₂-Styrène
 1 1 100
 masse de cata = 64mg CO/H₂=1 benzène-CP=25cm³
 60 40
 Durée des tests = 19h mode opératoire = E

Parmi les différents métaux utilisés comme anode, peu d'entre eux conduisent à des résultats exploitables tant sur le plan activité que sélectivité.

Le test réalisé avec le plomb est particulièrement désastreux ; il est fort probable que cet élément soit un poison pour la réaction.

Le zinc se conduit comme un réducteur puissant vis à vis de l'oléfine : il présente, la particularité de cliver le substrat entre le radical phényle et la chaîne aliphatique pour produire du benzène et de l'éthane (40% du produit final).

Le titane et l'aluminium donnent lieu à des sélectivités en n-aldéhyde comparables au système chimique classique résultant de l'association du complexe platiné avec $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

Malgré un fort taux d'éthylbenzène, le cuivre conduit à des sélectivités intéressantes en phényl-3 propanal (67,5%). Il présente, d'autre part, une trop faible activité pour être compétitif.

Les résultats obtenus avec le fer sont de loin les plus intéressants. En effet, bien que légèrement moins actif que l'étain, il occasionne une très forte sélectivité en hydrocinnamaldéhyde (80,5%) et aussi un taux d'éthylbenzène issu de l'hydrogénation du styrène inférieur à 3%.

Si l'association platine-étain paraissait jusqu'alors être l'entité catalytique de choix pour la réaction d'hydroformylation des oléfines, il semble qu'à présent, le fer associé à PtL_2Cl_2 ($\text{L}_2=\text{DIOP}$) conduise à des sélectivités en n-aldéhyde encore jamais atteintes avec un substrat comme le styrène.

Dans le paragraphe suivant, nous allons étudier plus en détail ce nouveau phénomène.

III. CATALYSE PLATINE-FER

1. Introduction :

La littérature est pauvre en exemples présentant des complexes à base de fer susceptibles d'hydroformyler les oléfines⁽¹³⁹⁾.

Des essais ont été tentés sans grand succès en oxonation du propène par $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ⁽³⁰⁾ et du styrène par $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ⁽¹¹¹⁾.

Récemment, de nouveaux systèmes catalytiques associant un sel de platine au 1,1' bis diphénylphosphinoferrocène ont permis l'hydroformylation d'oléfines en $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ avec de bons rendements en n-aldéhyde⁽¹¹²⁾.

Pourtant, tous ces résultats restent inférieurs au système catalytique platine-fer que nous avons mis en évidence au laboratoire. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier le comportement de cette espèce électro-générée dans le but d'optimiser les paramètres guidant la réaction d'hydroformylation du styrène.

2. Résultats et discussions :

L'analyse des travaux publiés dans la littérature et relatifs à la réaction d'hydroformylation d'oléfines catalysées par des complexes organométalliques fait apparaître que la sélectivité en aldéhyde linéaire est dépendante des conditions opératoires.

Nous avons étudié l'influence des paramètres de marche sur la régiosélectivité de la réaction pour le système platine-fer généré par voie électrochimique qui conjointement à une bonne activité chimique, crée une distribution isomérique largement favorable à l'hydrocinnamaldéhyde.

a) Influence du CP sur la catalyse

Ce travail a d'abord consisté à étudier l'influence du mélange solvant sur la catalyse. Nous avons préparé différentes solutions benzène-CP dans lesquelles nous avons électroréduit le complexe de platine en présence d'une anode de fer à un potentiel de $-1,85\text{V/ref.}$ Les résultats des tests catalytiques sont mentionnés dans le tableau XXII.

TABLEAU XXII
INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CP

| % de CP dans le mélange solvant | TTG % | Durée h | S.EtBz % | S.n.ald. % |
|------------------------------------|----------|------------|-------------|---------------|
| 40 | 100 | 20 | 3,5 | 80 |
| 25 | 100 | 24 | 3 | 87,5 |
| 11 | 100 | 24 | 1,4 | 86 |
| 5 | 5 | 24 | 0 | 77 |

Conditions opératoires : 100b 90°C Fe-Pt(DIOP)Cl₂-Styrène
 1 1 100
 masse de cata. = 64mg CO/H₂=1 Benzène-CP=25cm³
 mode opératoire = E

Le système platine-fer paraît peu sensible aux conditions de solvants. L'activité de la réaction est quasiment constante excepté dans l'essai 4. Il semble donc qu'une quantité minimum de CP soit nécessaire pour atteindre les sélectivités attendues.

Si le CP intervient pour produire le co-catalyseur et pour stabiliser l'espèce formée comme il l'a été montré pour l'étain, on s'attend à observer une concentration optimum pour provoquer ces deux effets (essai 2).

On atteint ici près de 88% de n-aldéhyde pour un temps de réaction, relativement court comparé à celui enregistré avec l'association platine-étain. L'explication de ce phénomène réside en la faible quantité de CP utilisé pour parvenir à cet optimum : 25% dans le mélange contre 90% dans le système précédent. De plus, dans le chapitre antérieur on a démontré qu'un accroissement de la teneur en CP faisait chuter l'activité de la réaction par suite d'une complexation du catalyseur par le carbonate.

La réduction électrochimique de Pt(DIOP)Cl₂ en présence d'une anode en fer conduit à un système catalytique plus actif et plus sélectif que son homologue à l'étain. La plus grande stabilité de cette nouvelle espèce-

ce peut expliquer la faible quantité de CP nécessaire pour stabiliser l'entité active.

b) Conditions d'électrogénérations

Afin d'explorer plus en détail les conditions d'électroréduction, nous avons étudié l'influence du milieu gazeux sur la préparation de l'espèce catalytique active. Les résultats de ces travaux sont présentés dans le tableau XXIII.

TABLEAU XXIII
ELECTROREDUCTION DANS DIFFERENTS SYSTEMES GAZEUX

| Phase gazeuse | TTG % | S.EtBz % | S.n-ald. % |
|-----------------------|-------|----------|------------|
| N ₂ | 100 | 3 | 87,5 |
| Ar | 100 | 3 | 86,5 |
| CO | 100 | 2,3 | 86 |
| CO/H ₂ 1/1 | 6 | 3 | 3 |
| H ₂ | 8 | 3 | 3 |

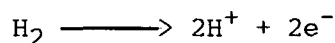
Conditions opératoires : 100b 90°C Fe-Pt(DIOP)Cl₂-Styrène
 masse de cata. = 64mg CO/H₂=1 1 1 100
 Benzène-CP=25cm³
 75 25
 durée des tests = 24h mode opératoire = **E**

Les électroréductions réalisées sous pression atmosphérique dans différentes phases gazeuses conduisent à des résultats surprenants.

En présence de gaz inertes comme l'azote ou l'argon, les sélectivités et les activités sont respectées. Une atmosphère de CO ne semble pas perturber l'électrogénération de l'espèce active qui conduit à des résultats comparables.

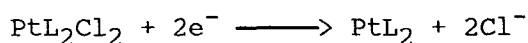
Par contre, les électrosynthèses réalisées sous hydrogène pur ou en mélange avec du CO conduit à un composé inactif en hydroformylation.

Pour expliquer ce phénomène, on peut concevoir la réaction d'oxydation de l'hydrogène dissout dans le milieu :



Cette réaction peut-être compétitive de l'oxydation de l'anode de fer et rendre difficile voire impossible la production de l'espèce catalytique.

Si on considère la réaction à la cathode



le bilan électrochimique conduit au complexe du platine au degré d'oxydation zéro et à l'acide chlorhydrique qui d'après la littérature est un inhibiteur de la réaction d'hydroformylation.

On peut, d'autre part, envisager une compétition entre l'hydrogène dissout et le co-catalyseur électrogénéré au moment de la coordination sur le complexe de platine.

Nous avons cherché à optimiser la production électrochimique de l'espèce catalytique en étudiant l'influence de la quantité de courant passé en solution pendant l'électroréduction (Tableau XXIV).

Les meilleurs résultats sont obtenus pour un nombre d'électrons échangés par atome de platine voisin de deux ce qui confirme les réactions déjà suggérées aux électrodes.

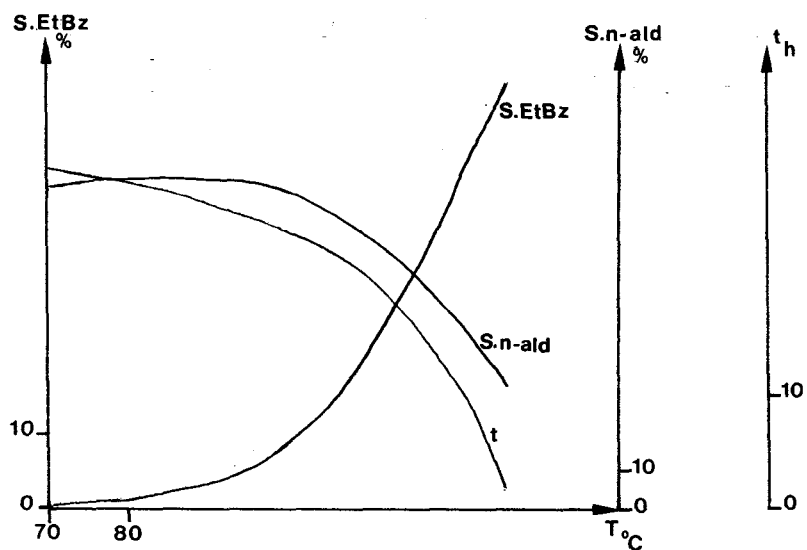


FIGURE V :
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA CATALYSE

Une augmentation de la température améliore l'activité chimique de l'espèce active, et accroît la production d'éthylbenzène. Ce phénomène peut s'expliquer par la décomposition partielle du catalyseur qui évolue vers la formation d'une espèce très hydrogénante.

La sélectivité en n-aldéhyde passe par un optimum situé vers 100°C.

L'influence de la pression a été étudiée à 100b avec un rapport molaire CO/H₂ variable. Les résultats mentionnés dans le tableau XXVI décrivent l'évolution du TTG et des sélectivités pour différents rapport CO/H₂.

TABLEAU XXIV

ETUDE DE LA QUANTITE DE COURANT PASSE EN SOLUTION

| nbre de Faradays par atome de Pt | TTG % | S.EtBz % | S.n-ald. % |
|-------------------------------------|----------|-------------|---------------|
| 1 | 66 | 14 | 69 |
| 2 | 100 | 3 | 87,5 |
| 5 | 85 | 2,8 | 74 |

Conditions opératoires : 100b 90°CFe-Pt(DIOP)Cl₂-Styrène

1 1 100

masse de cata. = 64mg

CO/H₂=1Benzène-CP=25cm³

75 25

durée des tests = 24h

mode opératoire = E

c) Influence des conditions de pression et de température sur la réaction

Nous avons ensuite analysé l'effet de la température sur les tests catalytiques dont les résultats sont rassemblés dans le tableau XXV.

TABLEAU XXV

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA CATALYSE

| T °C | Durée h | S.EtBz % | S.n-ald. % |
|---------|------------|-------------|---------------|
| 70 | 30 | 2 | 83,5 |
| 90 | 27 | 3 | 87,5 |
| 100 | 24 | 5,8 | 86,2 |
| 110 | 21 | 15,5 | 75,2 |
| 130 | 3 | 54 | 38,7 |

Conditions opératoires : 100b 90°CFe-Pt(DIOP)Cl₂-Styrène

1 1 100

masse de cata.=64mg

CO/H₂=1Benzène-CP=25cm³

75 25

TTG = 100%

mode opératoire = E

TABLEAU XXVI

INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE EN CO/H₂

| CO/H ₂ | TTG % | S.EtBz % | S.n-ald. % |
|-------------------|----------|-------------|---------------|
| 4 | 46 | 1 | 90 |
| 2 | 65 | 1,2 | 89,5 |
| 1 | 100 | 3 | 87,5 |

Conditions opératoires : 100b 90°C

Fe-Pt(DIOP)Cl₂-Styrène

1 1 100

masse de cata. = 64mg

Benzène-CP=25cm³

75 25

durée des tests = 24h

mode opératoire = E

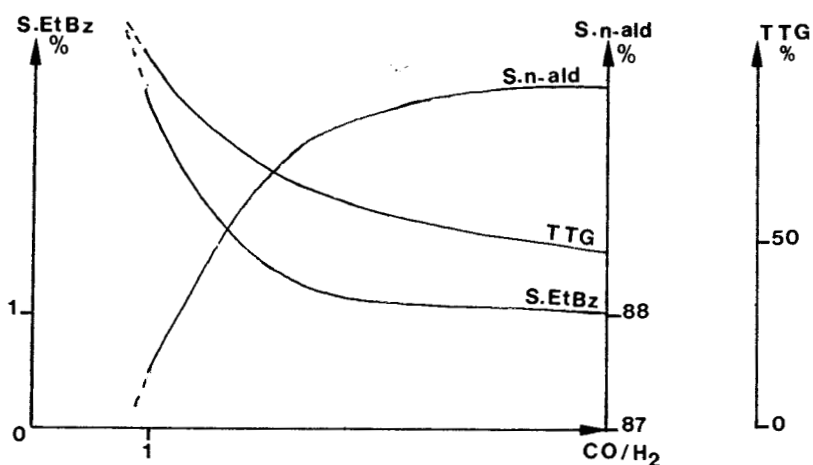
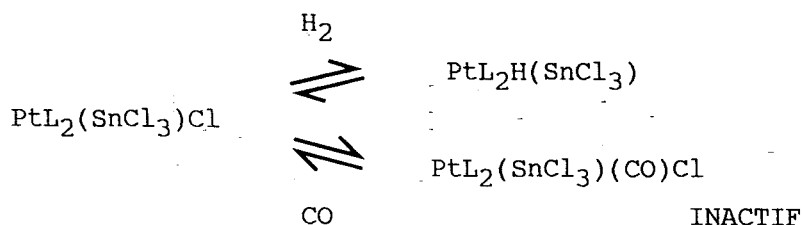


FIGURE VI :

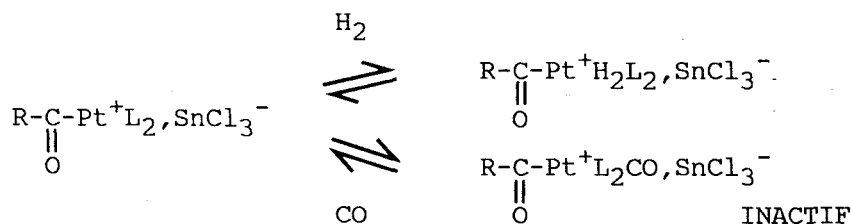
INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE EN CO/H₂

L'accroissement de la pression partielle en hydrogène accentue l'activité chimique du catalyseur, et bien entendu favorise la réduction du styrène en éthylbenzène au détriment de la synthèse des aldéhydes. Ceci est le reflet de la compétition qui existe entre les cycles catalytiques d'hydroformylation et d'hydrogénation.

Pour expliquer l'effet de la pression partielle en monoxyde de carbone sur l'activité de la réaction, il faut d'abord considérer l'étape de formation du précurseur catalytique : parallèlement à la formation de l'hydrure de platine, le CO peut conduire à une espèce inactive en hydroformylation.



D'autre part, au cours de l'étape d'addition oxydante de l'hydrogène dans le cycle catalytique, le CO peut venir se fixer sur l'espèce platine-acyle pour donner là aussi une espèce inactive.



d) Propriétés du co-catalyseur électrogénéré

Comme avec l'étain, nous avons tenté de préparer l'espèce co-catalytique, dans une cellule électrochimique en présence de CP fraîchement distillé et d'une anode de fer : en imposant une différence de potentiel de 100 volts entre la cathode (panier de platine) et l'anode (cylindre de fer) on obtient l'espèce "FeCP" qui précipite au cours de l'électrolyse sous forme de poudre vert kaki.

Si on ne prend pas la précaution de la stocker et de la manipuler sous atmosphère inerte, elle prend une teinte rouge brique. Il est raisonnable de penser que le composé préparé soit à base de fer au degré d'oxydation (II), très instable par conséquent, et s'oxydant facilement en composé du fer (III). Cette transformation se caractérise par un changement de coloration de FeCP.

L'analyse élémentaire du composé conduit aux résultats suivants :

Fe=29% O=34% C=28% H=4%

Les pourcentages massiques des différents éléments ne permettent pas de déterminer la masse molaire d'un produit connu ; ces résultats corroborent ceux obtenus avec l'étain : l'espèce est constituée d'un mélange de plusieurs produits.

L'hétérogénéité de FeCP a été confirmée par une analyse exécutée avec une microsonde électronique de Castaing. Le cliché du microscope à balayage dévoile l'existence de deux phases : la première de caractère organométallique qui n'a pu être identifiée avec certitude, la deuxième se présente sous forme de cristaux d'oxyde de fer (Fe_2O_3) répartis dans les joints de grains.

Les résultats qui suivent, rendent compte de certaines propriétés de FeCP qui sont particulièrement intéressantes (tableau XXVII).

TABLEAU XXVII
PROPRIETES PARTICULIERES DE FeCP

| essai | Durée h | S.EtBz % | S.n.ald. % | mode op. |
|-------|------------|-------------|---------------|-------------|
| 1 | 19 | 3 | 87,5 | E |
| 2 | 8 | 3 | 88 | P |
| 3 | 10 | 2,5 | 88 | P |
| 4 | 7 | 0 | 90 | P |

| | | |
|--------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|
| <u>Conditions opératoires</u> : 100b | 90°C | Fe-Pt(DIOP)Cl ₂ -Styrène |
| | | 1 1 100 |
| masse de cata. = 64mg | CO/H ₂ =1 | Benzène-CP=25cm ³ |
| TTG=100% | | 75 75 |

Le temps de réaction est beaucoup plus court quand on génère le co-catalyseur avant de la mettre en présence de Pt(DIOP)Cl₂ (essai 2) : les sélectivités en produits de la réaction sont néanmoins comparables avec l'essai 1.

Pour l'essai 3, FeCP a été placé dans une étuve à 120°C pendant 20h à l'air. Le composé vert initialement s'est décomposé en un produit rouge brique qui a été employé comme partenaire du complexe de platine. Les résultats observés démontrent que la modification de FeCP n'altère en rien les excellentes sélectivités obtenues en phényl-3 propanal.

Dans la perspective d'augmenter l'activité chimique de la réaction, le mélange $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2/\text{FeCP}$ a traité dans les conditions de la catalyse (100b, 90°C) sous CO/H_2 . Après cette période, dite de prétraitement catalytique, le substrat est additionné.

Comme nous l'avions escompté, le système catalytique est devenu plus actif. Par ailleurs, la réaction d'hydrogénation de l'oléfine, conduisant à l'éthylbenzène a été bloquée. Nous obtenons donc au cours de ce test un mélange uniquement constitué d'aldéhydes pour lequel on atteint une sélectivité inédite de 90% en hydrocinnamaldéhyde.

e) Essais de nouveaux co-catalyseurs

Dans la partie qui suit nous nous sommes attachés à substituer FeCP par des composés du fer pour jouer le rôle de co-catalyseur du complexe de platine dans l'oxonation du styrène. Les résultats figurent dans le tableau XXVIII.

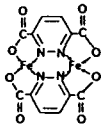
La nature du partenaire du platine est un facteur prépondérant pour l'obtention de sélectivités élevées en n-aldéhyde : tous les dérivés du fer ne conduisent pas aux mêmes résultats et d'autre part l'absence du co-catalyseur se traduit par une activité pratiquement nulle comme le décrit l'essai 13.

Nous avons testé différents dérivés dans lesquels le fer est aux degrés d'oxydation 0, II et III.

Les composés du fer⁰ conduisent tous à des activités très faibles et à des sélectivités en phényl-3 propanal inférieures à 60% (essais 7,8,9).

Le carbonate de fer, qui a été testé dans l'espoir de confirmer les hypothèses postulées dans le chapitre précédent n'a pas permis d'atteindre les résultats escomptés. Le carbonate de fer, à fortiori d'étain, présenté comme produit de réduction du CP avec les deux anodes, n'est pas responsable de la forte régiosélectivité constatée dans la réaction (essai 10). La faible activité de la réaction peut-être imputée à la solubilité réduite du carbonate de fer dans le milieu.

TABLEAU XXVIII
INFLUENCE DE LA NATURE DU CO-CATALYSEUR

| essai | co cata | Durée h | TTG % | S.EtBz % | S.n.ald. % |
|-------|---|---------|-------|----------|------------|
| 1 | Fe ₂ O ₃ | 24 | 100 | 5,7 | 87 |
| 2 | Fe ₃ O ₄ | 18 | 100 | 4,8 | 88,5 |
| 3 | Fe ₃ O ₄ | 24 | 15 | 3 | 62 |
| 4 | Fe(OH)(OCOCH ₃) ₂ | 24 | 92 | 2,5 | 83,5 |
| 5 | Fe(OCOCH ₃) ₂ | 24 | 97 | 2,5 | 88,5 |
| 6 | Fe(OCH ₃) ₂ | 24 | 100 | 4 | 81,5 |
| 7 | Fe(C ₅ H ₅) ₂ | 24 | 13 | 28 | 42,5 |
| 8 |  | 24 | 20 | 10 | 39,5 |
| 9 | Fe ₂ (CO) ₉ | 24 | 13 | 9 | 57,5 |
| 10 | FeCO ₃ | 24 | 37 | 10 | 46 |
| 11 | FeCl ₃ | 20 | 100 | 14 | 56,5 |
| 12 | FeCl ₂ ·4H ₂ O | 24 | 30 | 9 | 77 |
| 13 | — | 24 | 12 | 15 | 47 |

Conditions opératoires : 100b 90°C Fe-Pt(DIOP)Cl₂-Styrène
 masse de cata. = 64mg CO/H₂=1 Benzène-CP=25cm³
 mode opératoire=P Sauf 3 = 100 0

Curieusement, les composés du fer ^{II} semblent plus sélectifs en hydrocinnamaldéhyde que leurs homologues du fer ^{III}. Cette constatation est typique des exemples menés avec les acétates (essais 4 et 5), les chlorures (essais 11 et 12) et les oxydes (essais 1 et 2).

Fe_2O_3 et Fe_3O_4 présentent l'intérêt d'être les co-catalyseurs les plus efficaces tant sur le plan activité que sélectivité pour atteindre plus de 88% en n-aldéhyde. L'essai 3, renforce l'hypothèse selon laquelle sans carbonate de propylène l'espèce active ne peut se former.

La régiosélectivité de la réaction paraît intimement liée à l'accessibilité de l'atome de fer. En effet, quand celui-ci est impliqué dans un réseau organométallique fortement encombré, comme dans l'essai 8, la vitesse et la sélectivité de la réaction sont comparables aux résultats obtenus sans co-catalyseur (essai 13).

Dans ce cas le fer est bloqué et ne peut réagir pour former avec le platine l'espèce active.

Par contre quand il est chélaté par des ligands moins encombrants ou moins coordinants, sa disponibilité est plus grande, et peut conduire à la formation du composé responsable de la régiosélectivité largement favorable au n-aldéhyde.

f) Influence de la nature du ligand sur la catalyse

Nous avons enfin examiné l'influence de la nature du ligand pour généraliser le système $PtL_2Cl_2/FeCP$ à d'autres chélates (tableau XXIX).

TABLEAU XXIX
EFFET DU LIGAND SUR LA CATALYSE

| Ligand | Durée h | TTG % | S.EtBz % | S.n.ald. % |
|----------------------|------------|----------|-------------|---------------|
| 2(PPh ₃) | 24 | 17 | 9 | 51 |
| DPPE | 24 | 15 | 80 | 04 |
| DPPB | 40 | 100 | 6 | 82,5 |
| DIOP | 8 | 100 | 3 | 87,5 |

Conditions opératoires : 100b 90°C Fe-PtL₂Cl₂-Styrène
 1 1 100
 masse de cata. = 64mg CO/H₂=1 Benzène-CP=25cm³
 75 25

mode opératoire=P

Seule la DPPB conduit à des résultats comparables à ceux de la DIOP malgré une activité moindre.

L'effet positif des diphosphines formant un cycle à sept chaîons avec le platine avait déjà été observé dans le chapitre précédent.

D'autre part, les mauvais résultats obtenus avec la DPPE et la triphénylphosphine nous permettent d'avancer que dans ces exemples l'espèce catalytique active platine-fer fortement régiosélective, n'a pu être générée.

IV. CONCLUSION

La réaction d'hydroformylation des oléfines en présence de catalyseurs mixtes platine-étain ($\text{PtL}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) conduisait jusqu'alors à de faibles rapports n-aldéhyde/iso-aldéhyde en oxonation d'alcènes substitués comme le styrène.

En milieu benzène-carbonate de propylène, la réduction à potentiel cathodique imposé du complexe PtDIOPCl_2 a permis d'atteindre des sélectivités non usuelles en hydrocinnamaldéhyde.

L'origine de ce phénomène n'est pas imputé à la réduction électrochimique du complexe de platine, mais à la formation in situ du co-catalyseur généré à partir de l'anode et du carbonate de propylène.

L'étude de l'influence des paramètres réactionnels a montré que la régiosélectivité était favorisée par :

- * la présence essentielle de CP
- * une température de travail voisine de 100°C
- * une pression élevée avec un rapport molaire CO/H_2 égal à 4.
- * l'utilisation d'une anode sacrificielle en fer.

D'autre part cette étude a permis de mettre en évidence en exergue le rôle fondamental de la structure du ligand sur l'orientation de la réaction en faveur de l'aldéhyde linéaire.

Afin de dégager les considérations structurales et mécanistiques dues à ce phénomène, nous avons entrepris l'analyse des espèces susceptibles de jouer un rôle clef dans le cycle catalytique. Pour cela nous avons cherché à suivre, à l'aide de méthodes spectroscopiques telles que la RMN et la Spectrométrie de masse l'évolution du catalyseur au cours de la réaction. Ce travail sera l'objet du chapitre suivant.

ETUDES SPECTROSCOPIQUE
ET MECANISTIQUE

I. ANALYSES SPECTROSCOPIQUES

1. Introduction :

Parmi toutes les méthodes spectroscopiques d'étude des solutions, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est la méthode de choix pour l'identification des espèces actives au cours des réactions de catalyse.

Les mesures en RMN du ^{31}P des complexes du platine contenant de l'étain et du phosphore permettent d'explorer la structure de tels composés, grâce à la simplicité des spectres et la dépendance marquée de la constante de couplage avec la nature et la position du ligand.

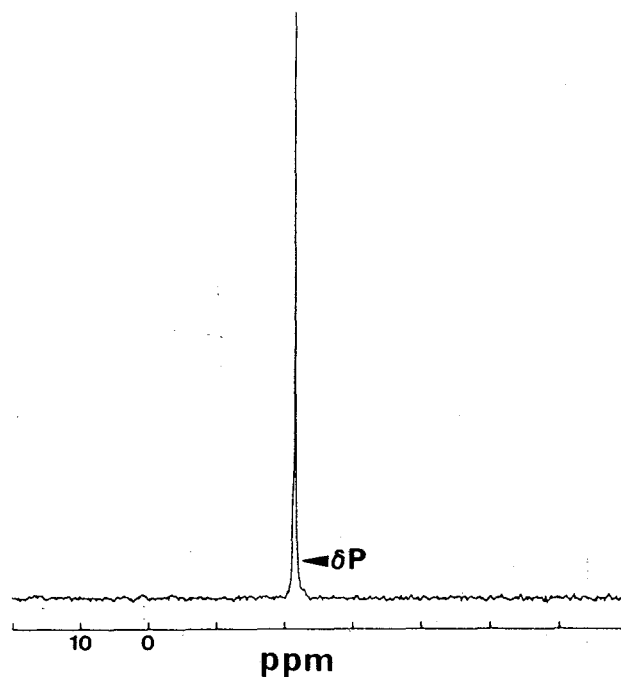


FIGURE VII :
SPECTRE RMN DU ^{31}P DE LA DIOP (32,45MHz)

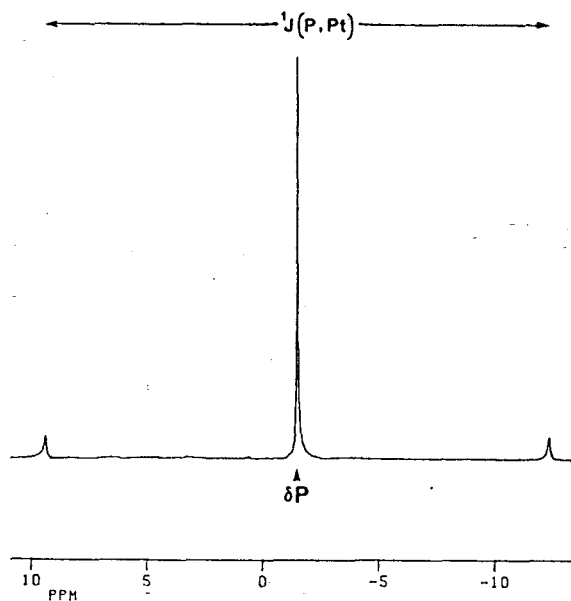


FIGURE VIII :

SPECTRE RMN du $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (162MHz) de $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$

Ce spectre présente un pic central attribuable aux deux atomes de phosphore équivalents : le déplacement chimique (δP) se trouve à $-1,5\text{ppm}$. Les deux bandes satellites rendent comptes du couplage avec le ^{195}Pt ($I=\frac{1}{2}$, abondance naturelle de 33,7%) : $^1\text{J}(\text{Pt},\text{P})=3520\text{Hz}$.

La spectroscopie RMN du ^{195}Pt est un puissant complément de la RMN du ^{31}P . L'échelle des déplacements est supérieure à 10 000 ppm et le moindre changement dans la structure moléculaire, ou du degré d'oxydation du métal est généralement suivi d'une variation des déplacements chimiques du ^{195}Pt de plusieurs centaines de ppm (114).

De plus, l'inspection du type de multiplet qui est issu du couplage avec le phosphore permet de déterminer directement le nombre et le type d'atomes de phosphore liés au métal.

D'autre part, des trois isotopes de l'étain possédant un nombre de spin non nul, ^{119}Sn présente le cas le plus favorable aux études RMN (115). En dépit d'une faible abondance isotopique et d'un effet N.O.E. négatif, la RMN de ^{119}Sn peut apporter des renseignements précieux sur la géométrie de la molécule : pour les complexes du type $\text{PtR}(\text{PPh}_3)_2$ (SnClR_2) (116), $^2\text{J}(\text{Sn},\text{P})$ trans est comprise entre 2150 et 2400 Hz alors que sa valeur est de l'ordre de 150-200 Hz pour un couplage cis.

Le tableau XXX rassemble les paramètres RMN des noyaux employés pour notre étude.

TABLEAU XXX
PARAMETRES DES ISOTOPES UTILISES POUR L'ETUDE RMN

| isotope | abondance naturelle % | sensibilité relative | | moment magnétique μ |
|-------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------------|
| | | H Cst | $\sqrt{\text{Cst}}$ | |
| ^1H | 99,985 | 1 | 1 | 2,7927 |
| ^{31}P | 100 | $6,6310^{-2}$ | 0,405 | 1,1305 |
| ^{119}Sn | 8,58 | $5,1810^{-2}$ | 0,383 | -1,1305 |
| ^{195}Pt | 33,7 | $9,9410^{-3}$ | 0,215 | 0,6004 |

2. Etude de l'espèce électrogénérée sous N_2 :

Nous avons étudié, dans un premier temps l'effet du traitement électrochimique sur le complexe de platine. Bien que dans les chapitres précédents, nous ayons démontré que cette étape servait uniquement à générer le co-catalyseur à base d'étain (ou de fer), le changement de couleur observé au cours de l'électroréduction nous incite à penser que l'espèce active platine-étain pourrait se former durant la coulométrie.

Des analyses ont donc été réalisées sur 0,1g ($1,3 \cdot 10^{-1}$ mole) de Pt-DIOPCl_2 réduit par voie électrochimique dans les conditions suivantes :

- anode sacrificielle en étain
- potentiel cathodique imposé à $-1,85\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$
- milieu : 10cm^3 benzène/CP 50/50
- quantité d'électricité Q calculée pour une quantité d'étain généré à l'anode sous forme Sn^{2+} telle que le rapport molaire $\text{Sn}/\text{Pt} = 1$.

L'allure du spectre RMN du ^{31}P du complexe électroréduit est identique à celle présentée sur la figure VIII pour PtDIOP Cl_2 : le traitement électrochimique ne semble pas occasionner un changement de structure du complexe métallique.

La très faible variation du δP observée, ne peut être imputée à un changement d'environnement électronique des atomes de phosphore.

3. Etude de l'espèce catalytique électrogénérée et traitée sous CO/H₂ :

a) RMN du ³¹P (32,45MHz)

L'analyse du spectre RMN du ³¹P du catalyseur électrogénéré présentant une allure identique à celle du composé de départ, nous avons cherché à reproduire les conditions de température et de pression de la réaction d'hydroformylation dans l'espoir de piéger l'espèce active susceptible d'intervenir dans le cycle catalytique.

Le produit d'électroréduction étudié précédemment est transféré dans un autoclave. Sous une pression totale de 100 b d'un mélange équimolaire de CO/H₂, la solution est agitée à 90°C pendant 90 mn. Après dépressurisation, le liquide est concentré puis repris par le benzène D6 pour l'analyse RMN.

Le spectre RMN du ³¹P se révèle très différent de celui de Pt(DIOP)Cl₂. Malheureusement, la mauvaise résolution du signal rend inexploitable l'interprétation du phénomène.

Pour faciliter l'interprétation, nous avons eu recours à une étude à température variable. En effet, la mauvaise qualité du signal à la température ordinaire résulte souvent d'une symétrie moyenne engendrée par des mouvements conformationnels rapides. Si la vitesse de ces échanges est suffisamment ralentie, par abaissement de la température, le spectre RMN devient la superposition des spectres de conformations dont la symétrie est souvent diminuée par rapport à celle de l'espèce moyenne.

La figure IX présente les résultats de ces mesures réalisées sur une partie du spectre comprises entre 40 et 60 ppm. Les pics les plus fins sont obtenus pour des températures allant de 238 à 258 K qui constitueront les conditions expérimentales pour la suite de l'étude.

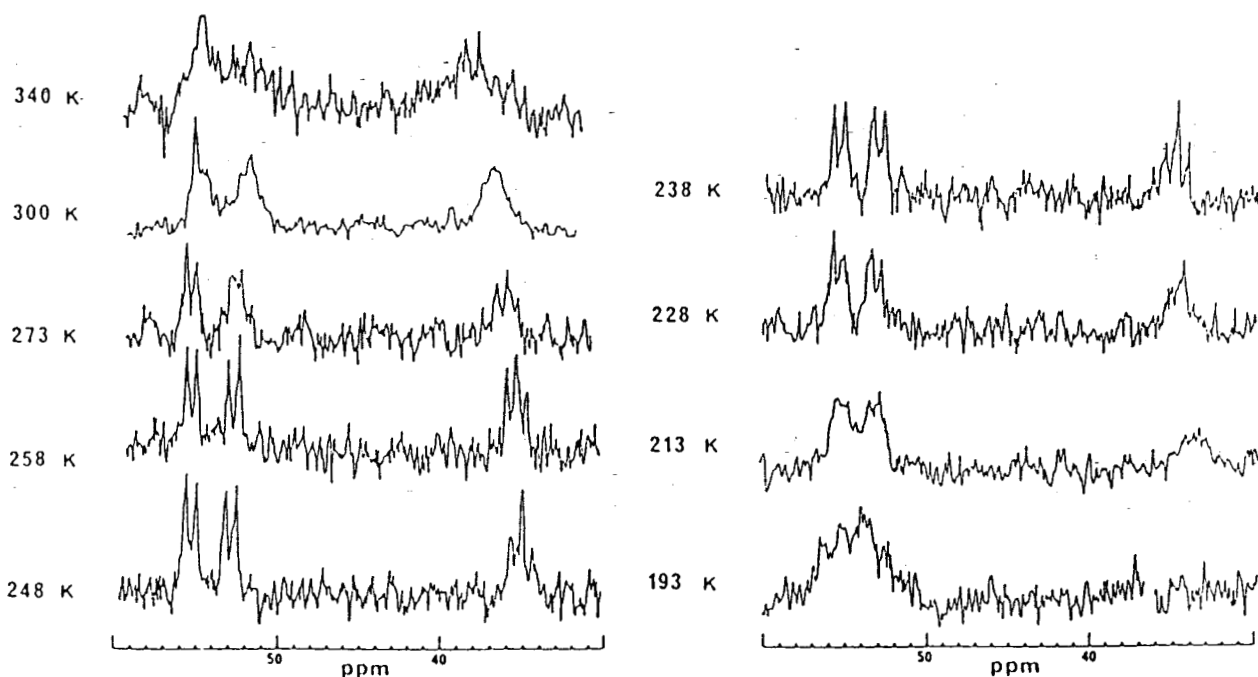


FIGURE IX :
SPECTRE RMN $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Le spectre RMN du $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ (32,45 MHz) du composé, représenté sur la figure X, fait apparaître trois signaux importants : en première approximation, deux d'entre eux se présentent sous forme de doublets d'intensité 1:1 ($\delta\text{P}_\text{A}=11,5$ et $\delta\text{P}_\text{B}=10$ ppm) et le troisième d'intensité 1:2:1 ($\delta\text{P}_\text{X}=5$ ppm).

Chacun de ces massifs est entouré par une paire de satellites disposés symétriquement et qui présentent une large constante de couplage typique du phosphore lié au ^{195}Pt (117) : $^1\text{J}(\text{P}_\text{A}, \text{Pt}) = 2850$ Hz, $^1\text{J}(\text{P}_\text{B}, \text{Pt}) = 2680$ Hz, $^1\text{J}(\text{P}_\text{X}, \text{Pt}) = 2050$ Hz.

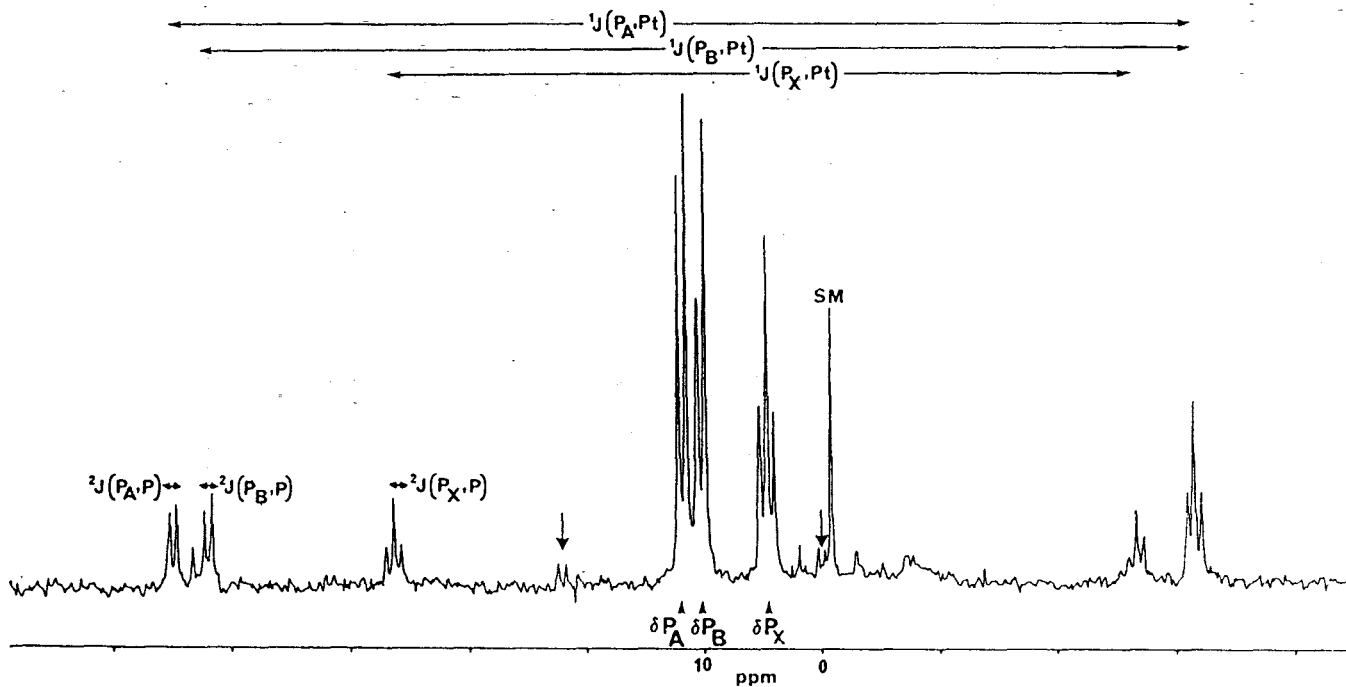
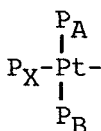


FIGURE X :
SPECTRE RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (32,45 MHz)

D'autre part, le dédoublement des signaux de P_A et P_B ainsi que le triplet de P_X indiquent qu'il existe un couplage entre chaque phosphore à travers l'atome de ^{195}Pt : $^2\text{J}(\text{P}_\text{A}, \text{P}) = ^2\text{J}(\text{P}_\text{B}, \text{P}) = ^2\text{J}(\text{P}_\text{X}, \text{P}) = 21 \text{ Hz}$. Les faibles valeurs de ces constantes signifient que les atomes de phosphore sont en configuration cis (118).

L'interprétation de ce spectre ne nous permet pas d'apporter une réponse définitive quant à l'existence d'une seule ou de deux espèces à base de platine.

En effet, si on admet que P_X résonne sous forme d'un triplet, on s'attend à observer une espèce de ce type :



Si on retrouve dans les massifs de P_A , P_B , P_X et dans leurs satellites les couplages ${}^2J(P_X, P)$ cis = 21 Hz, les ${}^2J(P_A, P_B)$ trans, théoriquement plus importantes donc plus facilement observables (113), sont absents du spectre.

Il faut alors envisager :

* la coexistence de deux espèces

$$\begin{array}{c} X' \\ | \\ P_A - Pt - X \\ | \\ P_B \end{array}$$
 ce composé est théoriquement possible d'après l'interprétation du spectre : il faut aussi supposer que X et X' soient pratiquement équivalents pour expliquer les valeurs proches de δP_A et δP_B ainsi que les ${}^1J(P, Pt)$ et ${}^2J(P, P)$.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ P_X - Pt - \\ | \\ H \end{array}$$
 le triplet observé à 5 ppm pourrait être issu de l'utilisation d'une fréquence de découplage proton inadaptée à la mesure.

* que le spectre enregistré se présente au second ordre et qu'une interprétation du phénomène ne puisse être possible dans ces conditions.

b) RMN du ${}^{31}P$ (162MHz)

Pour lever le doute, nous avons entrepris l'analyse du composé à une fréquence de résonance plus élevée afin d'obtenir un spectre plus facilement interprétable (figure XI). En effet, les écarts des déplacements chimiques étant proportionnels à la fréquence de LARMOR $\sqrt{\nu}$, tandis que les constantes de couplages en sont indépendantes, les spectres sont simplifiés par un accroissement de $\sqrt{\nu_0}$ (120).

Si on applique ce raisonnement dans le cas de notre étude à une fréquence de résonance de 162 MHz, on observe une variation des déplacements chimiques qui sont à présent pointés respectivement pour P_A , P_B et P_X à 13,8 ; 8,1 et 4,1 ppm. On retrouve néanmoins les valeurs des couplages ${}^1J(P, Pt)$ déjà observés précédemment. Le spectre ne distingue plus les ${}^2J(P, P)$ cis et présente toutes les caractéristiques d'un spectre du premier ordre : la règle de multiplicité de spin et la proportionnalité des intensités de raies sont ici respectées.

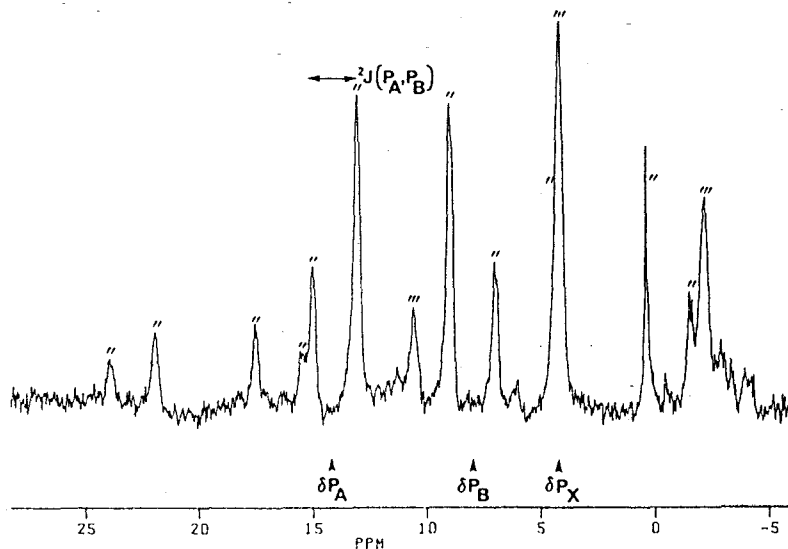


FIGURE XI :
SPECTRE RMN ${}^{31}\text{P} \{ {}^1\text{H} \}$ (162 MHz)

L'examen des signaux de P_A et P_B montre que ces deux atomes de phosphore résonnent bien sous forme de doublets mais l'intensité relative des pics 1 : 2 et le couplage ${}^2J(P, P)$ se trouvent modifiés. Pourtant si une variation du champ appliqué n'influe pas sur les constantes de couplages, nous sommes alors en présence d'un autre type de couplage ${}^2J(P, P)$: la valeur de 315 Hz nous incite à penser qu'il résulte d'interactions entre deux noyaux situés en trans.

Cette constatation renforce l'hypothèse que le système analysé à 32, 44 MHz se présentait au second ordre et que le composé étudié peut maintenant être interprété suivant un système ABX.

Les signaux correspondant à P_A et P_B forment un doublet de doublets caractéristiques d'un spectre AB. Son aspect est intermédiaire entre le cas AX et A_2 . Comme l'indique la figure XII le spectre continu à être symétrique par rapport à son centre de gravité situé à $\frac{1}{2}(\sqrt{a} + \sqrt{b})$. On trouve une concentration de l'intensité spectrale dans la partie médiane du spectre qui appauvrit les raies périphériques par rapport aux raies centrales.

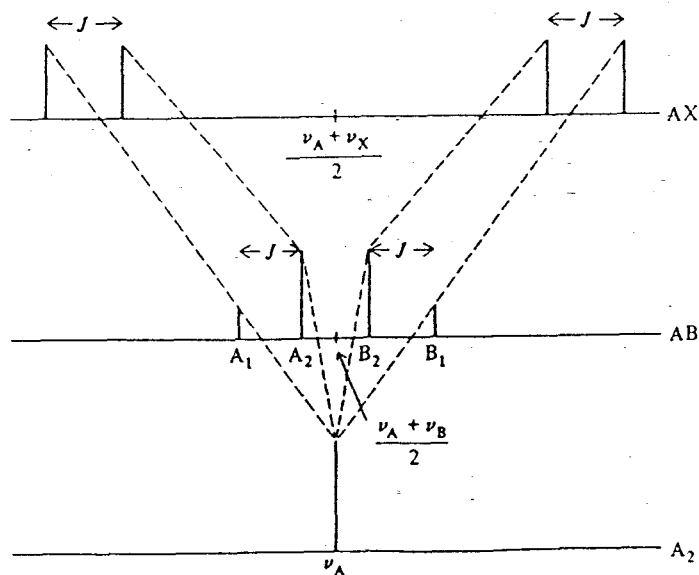


FIGURE XII :
SPECTRES AX, AB, A₂

Le spectre enregistré à 32,44 MHz tendait en fait vers un système fortement couplé proche de A₂, pour lequel les raies périphériques étaient si petites qu'elles se confondaient dans le bruit de fond, rendant l'exploitation impossible. Remarquons que ces raies sont néanmoins observables pour P_A sous les flèches dans le figure X.

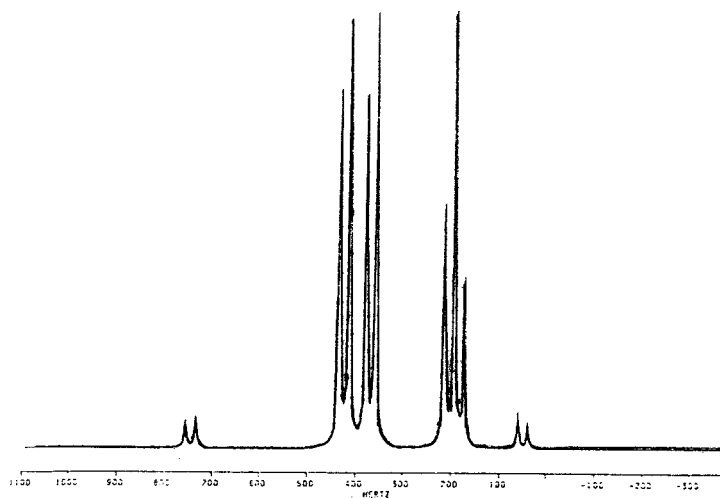
Le modèle ABX a été simulé sur ordinateur pour les spectres de RMN du ³¹P du composé présumé, dans le but de confirmer les résultats précédents (tableau XXXI) (figure XII).

Les signes des constantes de couplage ont été envisagés en tenant compte des données bibliographiques.

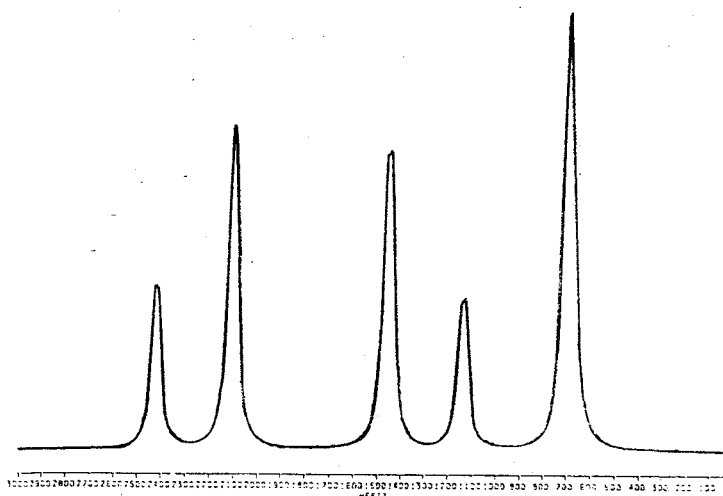
Elles semblent toutes positives à l'exception de ²J (P,P) cis qui est négative. La faible différence constatée entre la simulation et les spectres réels ne permet pas de remettre en cause les conclusions auxquelles nous sommes déjà arrivés.

TABLEAU XXXI

| δ (ppm) | 32,44 MHz | | | 162 MHz | | | |
|-----------------|-----------|---------|--------|----------|---------|--------|----------|
| | J (Hz) | OBSERVE | SIMULE | ERREUR % | OBSERVE | SIMULE | ERREUR % |
| δP_A | | 15,10 | 15,24 | 1 | 13,81 | 13,80 | 0,1 |
| δP_B | | 9,37 | 9,17 | 2 | 8,145 | 8,14 | 0,05 |
| δP_X | | 5,96 | 6,00 | 0,7 | 4,22 | 4,28 | 1,4 |
| $^1J(P_A, Pt)$ | 2850 | | +2839 | 0,5 | 2860 | +2850 | 0,5 |
| $^1J(P_B, Pt)$ | 2680 | | +2686 | 0,3 | 2710 | +2750 | 1,4 |
| $^1J(P_X, Pt)$ | 2050 | | +2048 | 0,1 | 2075 | +2100 | 1,2 |
| $^2J(P_A, P_B)$ | | 315 | +319 | 1,3 | 315 | +315 | 0 |
| $^2J(P_A, P_X)$ | | 21 | -19 | 10 | - | - | - |
| $^2J(P_B, P_X)$ | | 21 | -23 | 9 | - | - | - |



a)



b)

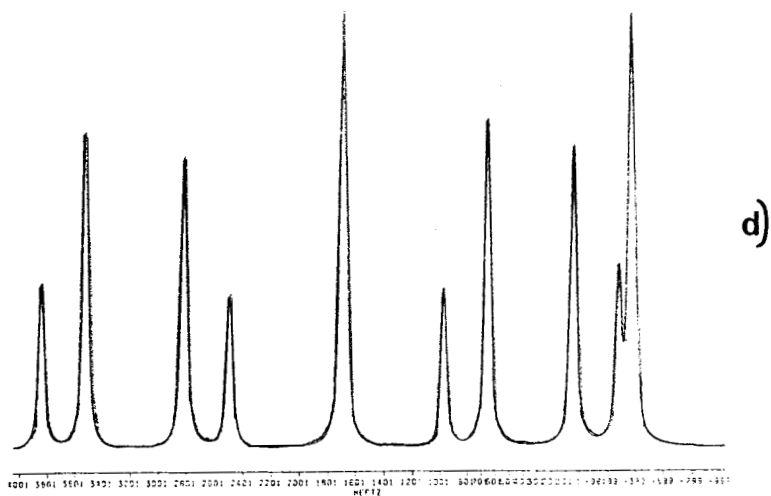
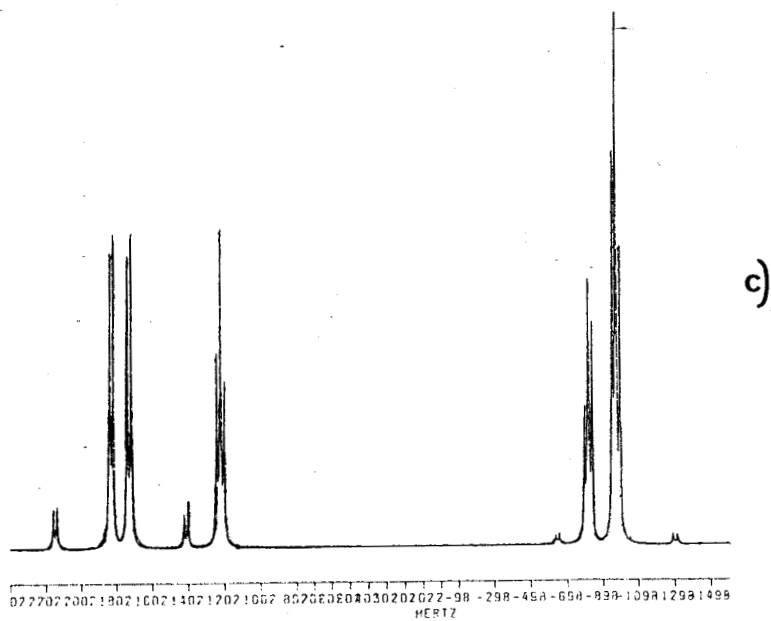


FIGURE XIII :

SPECTRES SIMULES EN RMN ^{31}P : a) ET b) ^{31}P (32,44 et 162 MHz) PICS PARENTS ; c) et d) ^{31}P (32,44 ET 162 MHz) PICS SATELLITES

c) RMN du ^{195}Pt (85,88MHz)

Afin de confirmer la présence d'un seul composé à base de platine formé au cours de ce traitement sous pression, nous avons entrepris une étude en RMN du ^{195}Pt (figure XIV).

En effet CLARK et coll. ont montré (60) que l'association d'un complexe du platine avec un sel d'étain pouvait conduire à la formation de dérivés cationiques $[\text{PtCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^+$ et anioniques dont $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ non identifiable par RMN du ^{31}P .

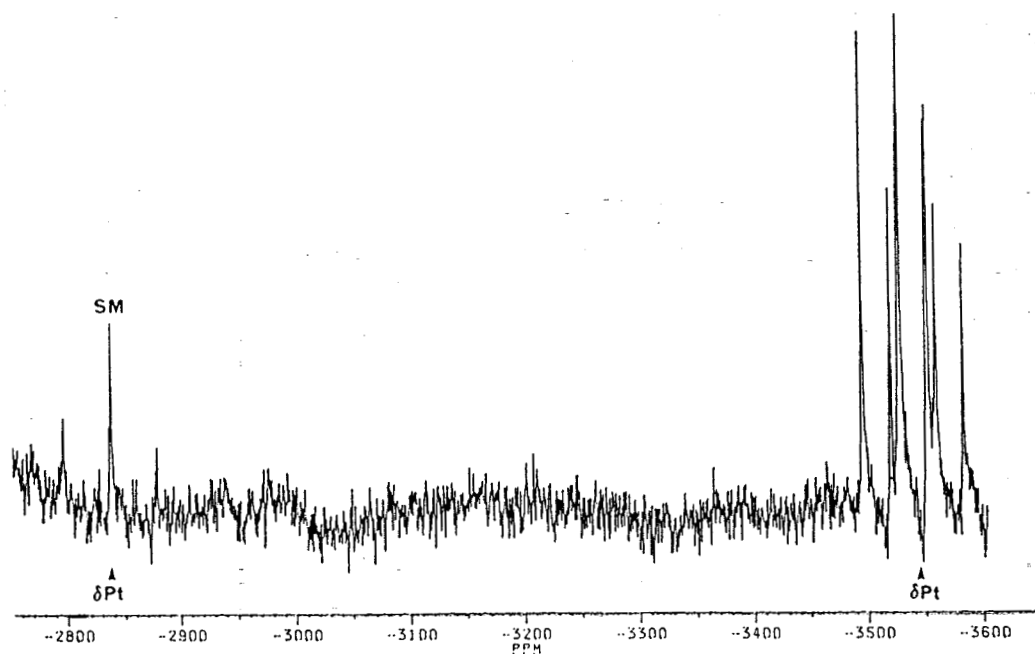


FIGURE XIV :
SPECTRE RMN $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (85,88 MHz)

Dans la plage de déplacements chimiques étudiés (de +2000 à -6000 ppm), seuls deux groupes de signaux relatifs à la résonance des atomes de ^{195}Pt sont détectés.

Le triplet d'intensité relative 1:2:1 à -4690 ppm coïncide au résidu de produit de départ $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$ n'ayant pas réagi, pour lequel le ^{195}Pt est couplé aux deux atomes de phosphore chimiquement équivalents. La constante de couplage qui le caractérise est de 3520 Hz.

Le massif centré à -5390 ppm se présente sous la forme d'un octuplet est attribué à la nouvelle espèce de platine. Les valeurs de $^1J(\text{Pt}, \text{P})$ déterminées antérieurement par la RMN du ^{31}P sont ici confirmés (figure XV).

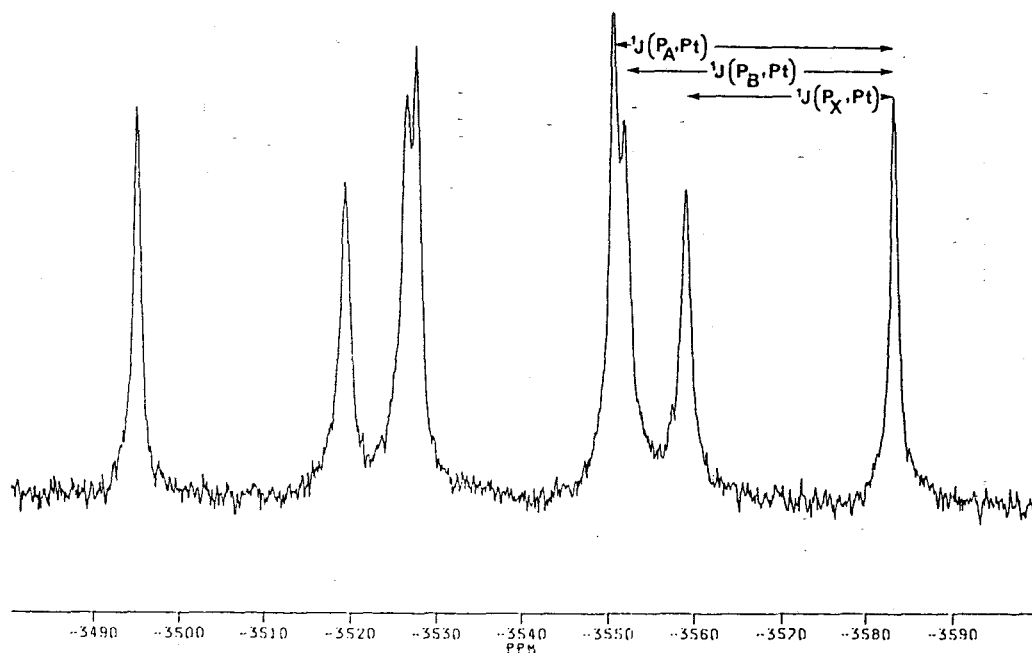


FIGURE XV :
SPECTRE RMN $^{195}\text{Pt} \{^1\text{H}\}$ (85,88 MHz)

La présence d'un éventuel composé associant le ^{195}Pt à ^{119}Sn n'a pas été mise en évidence.

La génération électrochimique suivie du traitement sous pression de CO/H_2 conduit à un composé unique du platine dont trois des substituants de l'atome métallique sont connus. Afin d'étudier la coordination éventuelle du monoxyde de carbone et/ou de l'hydrogène sur le platine pour conduire à l'espèce étudiée, nous avons réalisé des traitements de l'espèce électrogénérée sous pression de différents systèmes gazeux : CO , CO/H_2 , H_2 , Ar , O_2 , CO_2 .

Curieusement, l'expérience a montré que les traitements effectués sans dihydrogène (pur ou en mélange) conduisaient à des spectre RMN du ^{31}P identiques à celui de $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$: par conséquent l'espèce ne se forme pas.

d) RMN du ^1H (400MHz)

Il est raisonnable d'envisager une coordination de l'atome d'hydrogène sur le platine pour former un composé du type hydrure signalé depuis longtemps dans la littérature (121).

La RMN du proton est une des méthodes les plus sûres pour vérifier cette hypothèse (figure XVI).

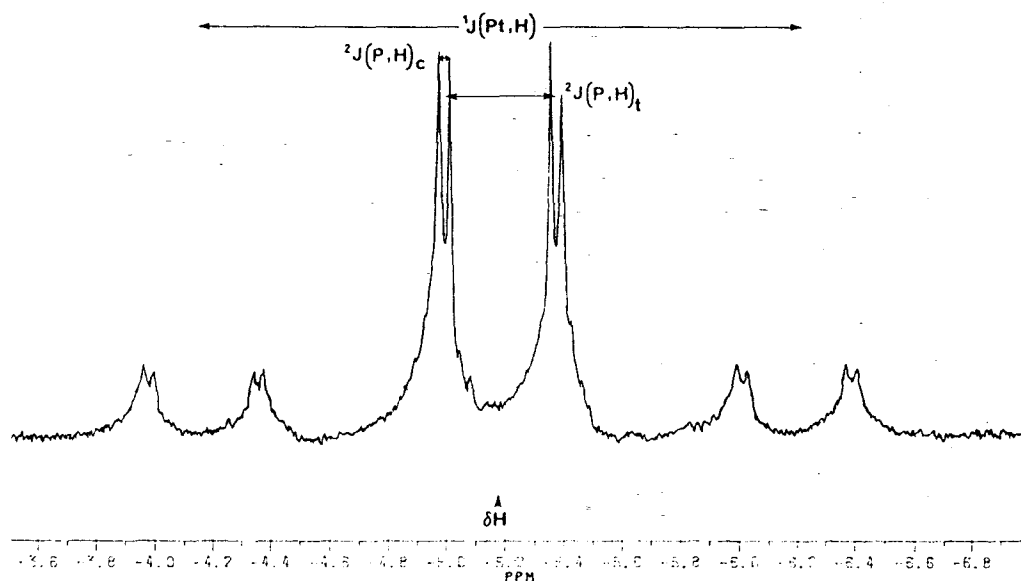


FIGURE XVI :
SPECTRE RMN ^1H (400 MHz)

En effet, le massif centré à $-5,15$ ppm, est caractéristique d'un hydrure métallique (122).

Le spectre RMN du proton révèle pour les signaux les plus intenses un doublet de doublets dû au couplage avec les atomes de phosphore en position trans et cis : $^2\text{J}(\text{P},\text{H})$ trans = 160 Hz, $^2\text{J}(\text{P},\text{H})$ cis = 18 Hz. Cette interprétation des valeurs est basée sur le fait que $^2\text{J}(\text{P},\text{H})$ trans est toujours supérieure à $^2\text{J}(\text{P},\text{H})$ cis dans les complexes plans carré (123).

Les bandes satellites issues du couplage $^{195}\text{Pt}-\text{H}$ sont conformes aux valeurs déjà décrites dans de tels composés (124) : $^1\text{J}(\text{Pt},\text{H}) = 825$ Hz.

La présence d'une liaison platine-hydrogène a été confirmée par une analyse en spectroscopie Infra-Rouge révélant la présence d'une bande de vibration $\sqrt{(\text{Pt},\text{H})}$ à 2010 cm^{-1} caractéristique de ce type de produit (125).

Les spectres RMN, du ^{31}P à 32,44 et 162 MHz, du ^{195}Pt réalisés sans découplage du proton présentent tous les couplages $^2\text{J}(\text{P},\text{H})$ en cis et en trans à travers l'atome de platine (figure XVII). La valeur relativement faible des couplages $^1\text{J}(\text{P},\text{Pt})$ sont en parfaite concordance avec les hydrures de platine déjà rencontrés dans la littérature (126).

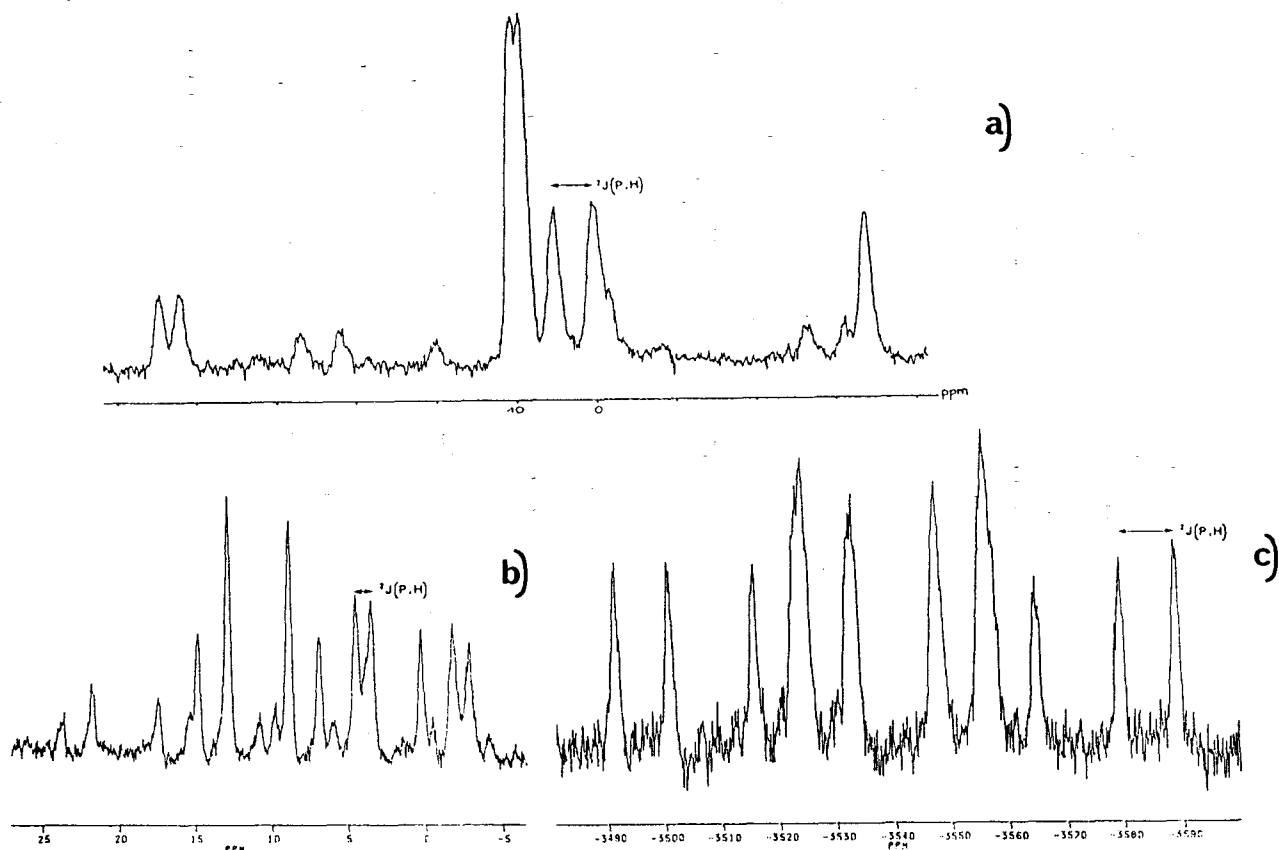
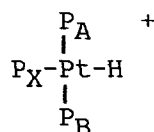


FIGURE XVII :

- SPECTRE RMN DE L'HYDRURE DE PLATINE a) ^{31}P (32,44 MHz) ;
 b) ^{31}P (162 MHz) ;
 c) ^{195}Pt (85,88 MHz).

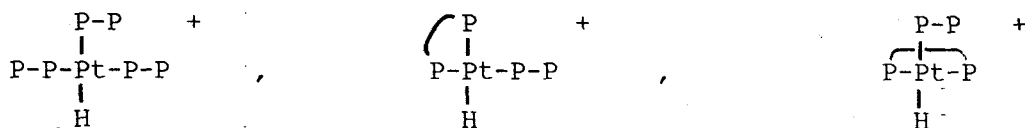
Compte-tenu des renseignements fournis par cette étude, le composé probable peut s'écrire selon la formule simplifiée



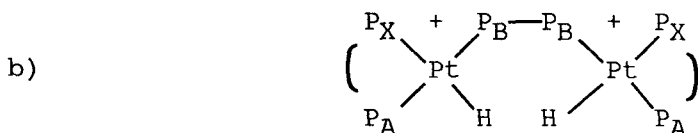
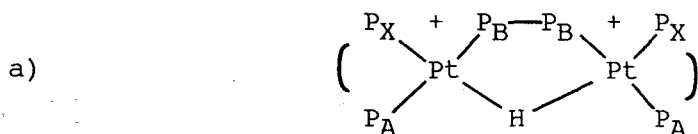
déjà observé par CLARK et DIXON avec $[\text{PtH}(\text{PET}_3)_3]^+$ (127).

e) Nature du cation

Il faut, d'autre part tenir compte du spectre RMN du ^{31}P qui ne présente pas de pic de résonance à -21ppm correspondant à une phosphine libre dans le milieu. Les espèces mononucléaires de ce type sont donc à exclure.



Comme les complexes du platine sont plans carrés et que le ligand DIOP se coordonne uniquement en position cis (128), l'espèce étudiée ne peut répondre qu'à l'une de ces deux formules.



Le complexe a) est à écarter pour deux raisons :

* la valeur de $^1J(\text{Pt},\text{H})$ (825Hz) ne correspond pas à celles couramment rencontrées dans la littérature pour des composés à hydrogène pontant qui est de l'ordre de 500 Hz (129).

* les contraintes géométriques imposées par le pont DIOP ne permettent pas l'établissement d'une liaison Pt-H-Pt. Seuls les complexes biplatins portés par la DPPM donnent ce type de structure (130).

f) Nature de l'anion associé

La nature du cation ayant été élucidée, nous nous sommes intéressés à révéler l'anion associé à cette espèce dihydrido.

Si la nature de l'anode sacrificielle est un facteur prépondérant pour l'orientation de la réaction, donc pour la formation de l'hydrure, il est envisageable que l'étain participe à la stabilisation de l'espèce catalytique ainsi formée.

Une étude en RMN de l'étain 119 a été réalisée à 149, 21 MHz avec une fenêtre spectrale s'étendant de +200 à -800 ppm par rapport au tétraméthylétain.

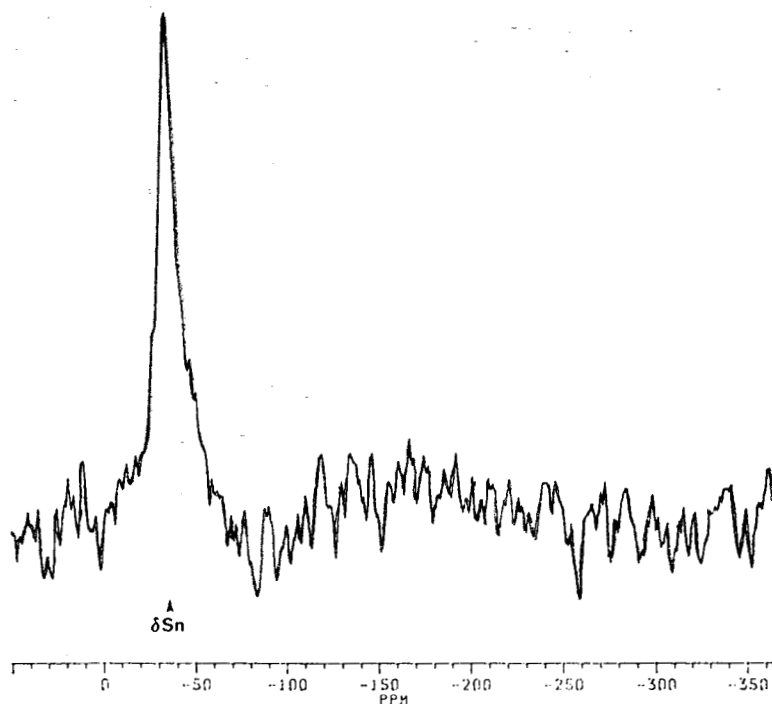


FIGURE XVIII :
SPECTRE RMN ^{119}Sn (149,21 MHz)

L'analyse met en évidence un pic isolé, relativement large, pointé à -36 ppm. Cette valeur, comparée aux résultats de la littérature semble caractériser la présence de l'ion trichlorostannyle ⁽¹³¹⁾. Bien que les déplacements chimiques en RMN de l'étain soient très sensibles à la nature du solvant ⁽¹³²⁾, il est raisonnable d'envisager la neutralisation de l'espèce biplatinée par deux anions SnCl_3^- .

Cette dernière hypothèse a été confirmée par la technique de spectrométrie de masse dite à bombardement atomique rapide (FAB). Cette méthode est la plus utilisée pour les ionisations douces de composés ne donnant ni des impacts électroniques ni des ionisations conventionnelles ⁽¹³³⁾.

La figure XIX compare le spectre réellement observé (a) au spectre théorique de SnCl_3^- réalisés en ion négatif.

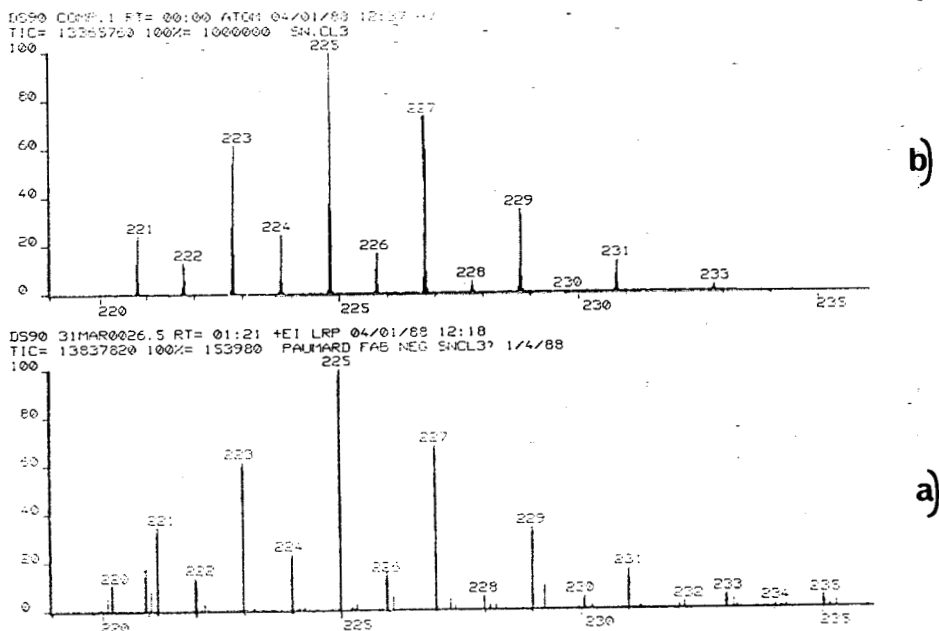


FIGURE XIX :
 SPECTRE DE MASSE FAB NEGATIF DE SnCl_3^- : a) observé ; b) théorique

La forte similitude des deux spectres nous permet d'affirmer la présence de l'anion trichlorostannyle dans le milieu.

g) L'hydrure de platine

L'identification de tout le composé a été réalisée par spectrométrie de masse (FAB) en ions positifs. La figure XX présente la fragmentation et l'abondance relative des différents résidus issus de l'hydrure de platine.

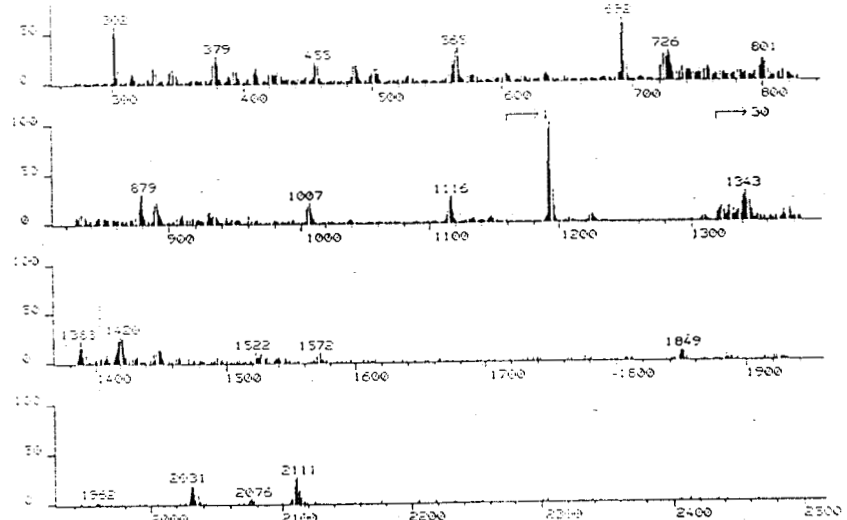


FIGURE XX :
 SPECTRE DE MASSE FAB POSITIF

L'ion moléculaire n'ayant pu être détecté, la figure XXI reprend le composé de plus fort poids moléculaire qui est comparé à une simulation isotopique de l'ion $[\text{Pt}_2 (\text{DIOP})_3 \text{H}_2, \text{SnCl}_3]^+$.

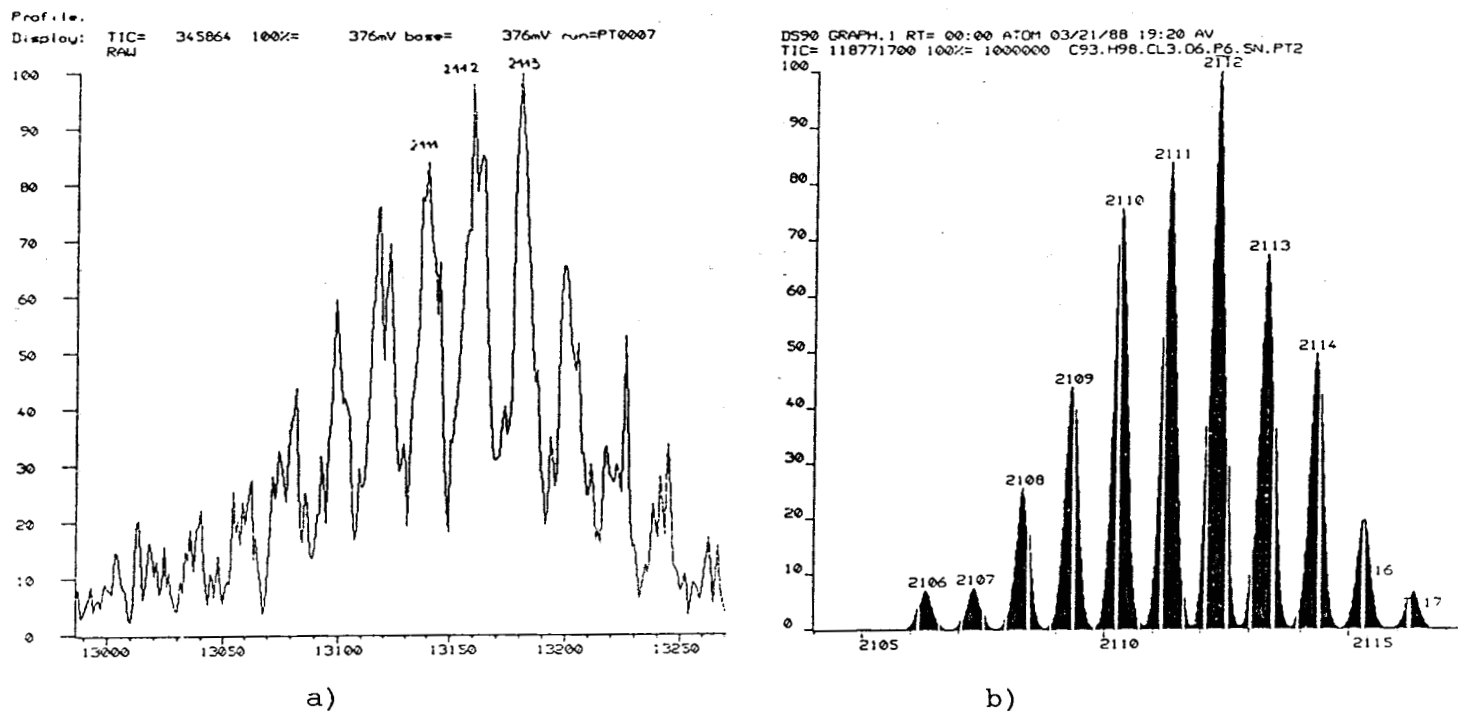
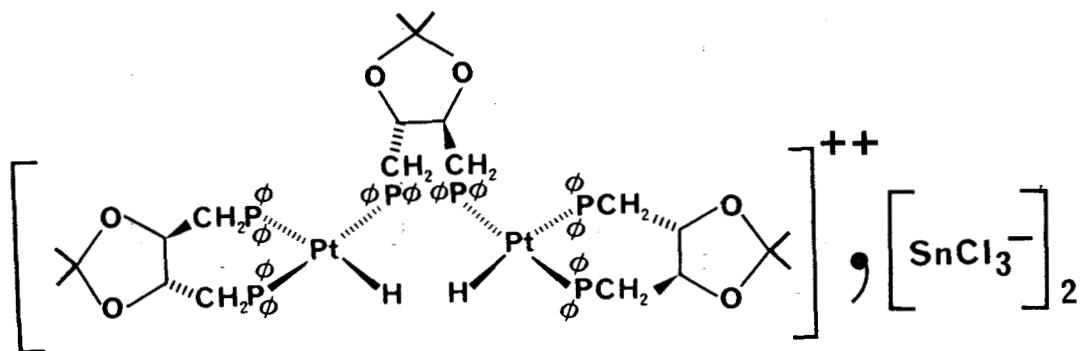


FIGURE XXI :
SPECTRE DE MASSE DU FRAGMENT $m/e=2111$:
a) observé ; b) simulé

Les intensités et l'allure des signaux étant identiques, on peut à présent affirmer que le composé issu de l'électroréduction et soumis à un traitement sous 100b de CO/H₂ est un hydruure de platine répondant à la formule :



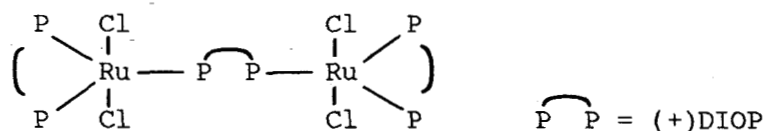
dihydrido [μ - [[(2,2-diméthyl -1,3-dioxolane -4,5-diyl) bis (méthylène)] bis [diphényl phosphine] -P : P']] bis [[(2,2-diméthyl -1,3-dioxolane -4,5-diyl) bis (méthylène)] bis [diphényl phosphine] -P : P']] di-platinum (II) bis trichlorostannate.

II. MECANISME PROPOSE :

1. Introduction

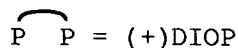
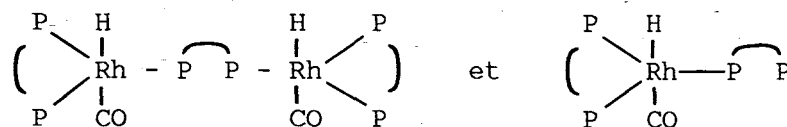
L'activité catalytique de complexes de métaux de transition modifiés par le ligand DIOP est connue depuis longtemps pour les réactions d'hydrogénation et d'hydroformylation. Pourtant, rares sont les systèmes faisant intervenir des espèces binucléaires pontées par ce chélate.

JAMES et coll. ont synthétisé les premiers de tels composés, à base de ruthénium, actifs dans la réaction d'hydrogénation des acides carboxyliques insaturés, susceptibles d'induire un rendement optique de 60 % dans des conditions douces (134).

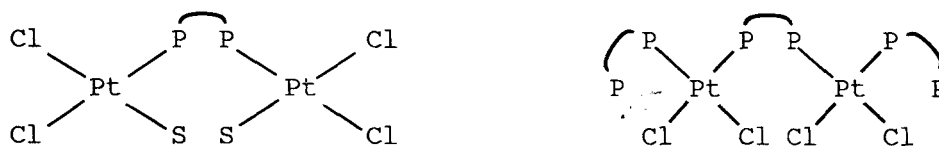


Les travaux de YOUNG et HUGHES sur la réaction d'hydroformylation

des α -oléfines⁽¹³⁵⁾, ont mis en évidence la forte régiosélectivité de la réaction en faveur du n-aldéhyde due à des hydrures de rhodium du type :



Si le mécanisme de la réaction d'hydroformylation catalysée par le système platine-étain fait encore l'objet d'études spectroscopiques poussées (136,137) ; seul HAYASHI a proposé l'existence d'espèces catalytiques actives pontées pour expliquer la régiosélectivité favorable à l'aldéhyde linéaire⁽¹¹⁰⁾.



S = solvant

Malheureusement ces composés n'ont pu être isolés.

Ainsi la structure proposée dans ce travail, semble pouvoir expliquer les bons résultats obtenus dans la réaction d'oxosynthèse de l'hydrocinnamaldéhyde.

D'autre part, nous sommes ici en possession d'une méthode permettant d'obtenir des dérivés hydrido actifs et relativement stables.

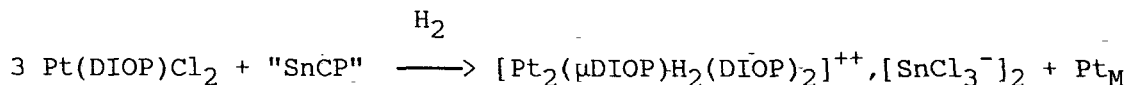
2. Mécanisme

Le cycle catalytique de la réaction est précédé par la génération de l'espèce active.

La réaction initiale correspond à l'électroréduction du carbonate de propylène en présence de l'anode soluble d'étain pour produire le co-catalyseur.

Le composé ainsi formé réagit avec le complexe $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$ pour conduire à l'hydrures de platine (II) qui constitue l'espèce clef du mécanisme.

me.



Le mécanisme se développe sous forme d'un cycle catalytique dans lequel se succèdent des étapes qui conduisent de part et d'autre aux aldéhydes branché et linéaire (figure XXII).

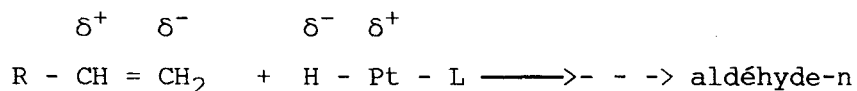
* la première étape consiste en la complexation de l'un des deux atomes de platine par l'orbitale π de l'oléfine. Cette phase qui n'est pas décrite dans le cycle guide l'activité de la réaction.

En effet, l'espèce active fortement encombrée par la présence des trois chélates DIOP ne permet l'approche du styrène que par la face la plus dégagée (entre les deux atomes d'hydrogène). Les possibilités de coordination de l'oléfine étant réduites, les probabilités de complexation sont faibles et réduisent d'autant la vitesse de la réaction.

* la formation du complexe "platine-alkyle" constitue l'étape déterminant la régiosélectivité de la réaction. En effet, selon que le carbone situé en α ou en β du phényle viendra se fixer sur l'atome métallique on obtiendra respectivement l'aldéhyde branché ou linéaire.

Cette régiosélectivité de la réaction semble être dictée par un facteur stérique auquel se greffe un facteur électronique.

La basicité de la phosphine tend à renforcer le caractère hydrido du complexe, donc favorise la linéarité.



La forte gêne stérique occasionnée par la présence des coordinats DIOP défavorise le composé "platine-alkyle" le plus encombré : le complexe conduisant à l'aldéhyde branché.

* l'étape suivante résulte de la complexation de l'atome de platine par une molécule de CO.

* l'insertion du monoxyde de carbone entre le métal et la chaîne alkylée conduit aux complexes "platine-acyle".

* addition oxydante d'hydrogène sur le complexe.

* la dernière étape du cycle consiste en la production des deux aldéhydes et la régénération de l'espèce active dihydrido.

Remarques :

* la réaction parasite d'hydrogénation ne se développe pas suivant un cycle catalytique particulier. Elle intervient uniquement au cours d'une éventuelle hydrogénation intramoléculaire de l'espèce platine-alkyle, ce qui explique la faible quantité d'éthyl benzène recueillie au cours de la réaction.

* le composé $Pt_2(DIOP)_3$ qui figure dans le cycle catalytique n'a pas été isolé, sans doute du fait de sa grande réactivité vis à vis de l'hydrogène.

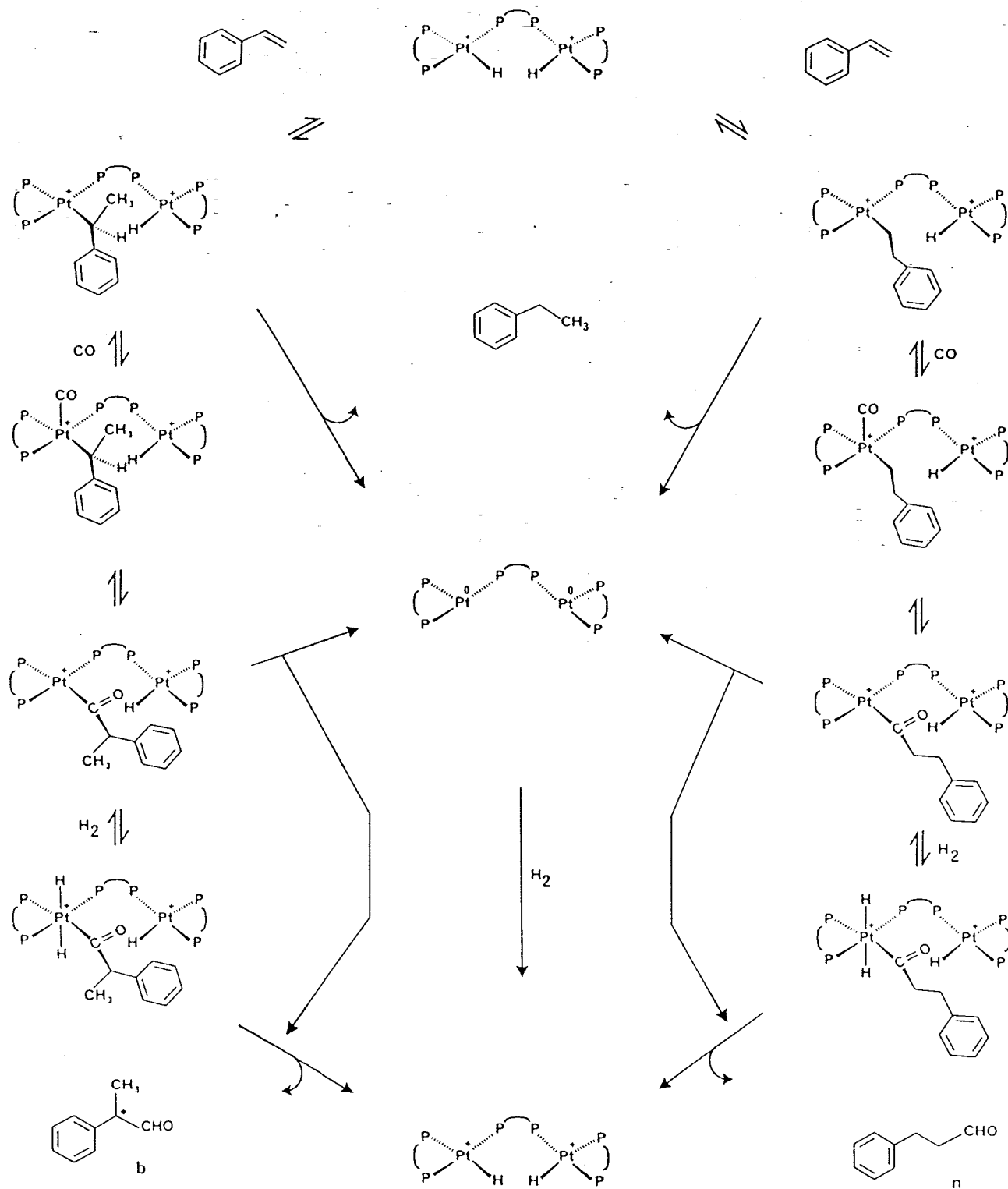


FIGURE XXII :

CYCLE CATALYTIQUE DE LA REACTION D'HYDROFORMYLATION DU STYRENE

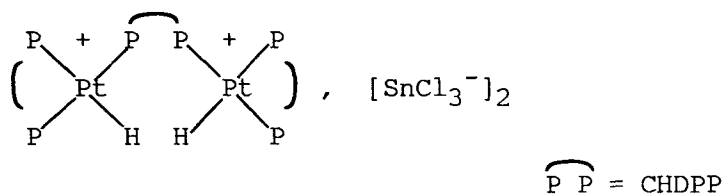
3. Extension à d'autres systèmes catalytiques

Si l'hydrure modifié par la DIOP constitue un excellent catalyseur de la réaction d'hydroformylation des oléfines, on est en droit de se demander si des complexes platinés coordonnés par d'autres ligands peuvent conduire à de tels composés.

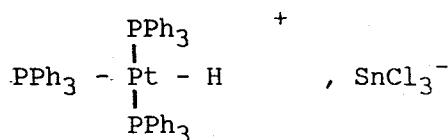
Dans l'étude de la réaction d'oxonation catalysée par le système platine-étain, d'autres ligands ont été testés avec plus ou moins de succès. La connaissance de l'espèce active hydrido permet à présent d'interpréter ces différences de réactivités des catalyseurs en fonction de la nature du ligand.

Des études spectroscopiques identiques à celles menées pour le complexe $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$ ont été réalisées avec $\text{Pt}(\text{CHDPP})\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{DPPE})\text{Cl}_2$ et $\text{Pt}(\text{PPH}_3)_2\text{Cl}_2$ -cis.

L'électroréduction, suivie de la pressurisation sous H_2 du complexe de platine modifié par la CHDPP conduit au même type d'hydrure que celui observé avec la DIOP : ceci confirme les résultats quasi identiques, réalisés en catalyse d'hydroformylation pour ces deux composés.



On s'attendait avec le catalyseur modifié par la triphénylphosphine à obtenir un composé différent. Ce ligand, qui n'est pas un chélate ne peut réaliser un pont entre les deux atomes métalliques. Le produit synthétisé est aussi un hydrure de platine de formule :

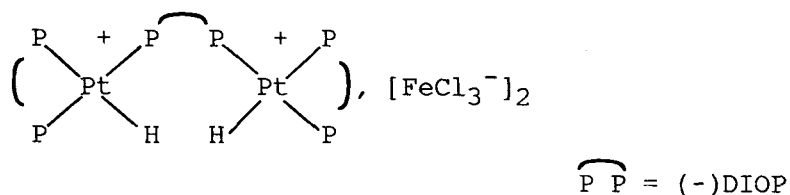


Le complexe obtenu avec le ligand DPPE n'a pu être identifié avec certitude. Pourtant les renseignements fournis par les études RMN du proton et du ^{195}Pt nous permettent d'affirmer que le produit formé n'est pas un hydrure de platine, ce qui explique la faible réactivité de ce système vis à vis du styrène dans la réaction d'hydroformylation.

Si la nature du ligand est un facteur prépondérant pour la synthèse d'hydrure de platine hautement régiosélectif l'expérience a montré que la nature de l'anode choisie pour générer l'espèce co-catalytique, pouvait être déterminante sur les résultats enregistrés.

Nous avons analysé le composé issu de l'association de PtDIOPCl_2 avec le produit de réduction du carbonate de propylène en présence d'une anode sacrificielle de fer.

Les résultats montrent que la réaction est catalysée par le même hydrure de platine neutralisé ici par l'anion FeCl_3^- :



Bien que l'hydrure de platine soit stable en solution dans le carbonate de propylène et le benzène, il présente dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) un comportement étonnant. Le DMSO, qui est connu pour son fort pouvoir dissociant vis à vis des espèces chargées semble désorganiser l'édifice moléculaire de l'hydrure pour conduire à la formation de deux composés : $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$ et $\text{Pt}(\text{DIOP})_2$ caractérisé par RMN et spectrométrie de masse d'après les travaux de BROWN et CHALONER⁽¹³⁸⁾.

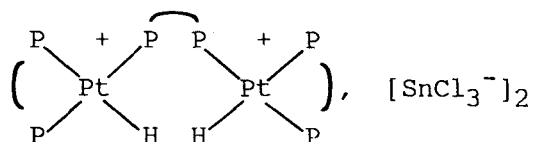
Si le retour au produit de départ ne semble pas avantageux, en revanche l'apparition de $\text{Pt}(\text{DIOP})_2$ suscite un intérêt considérable.

En effet la synthèse classique, par voie chimique d'un tel composé passe par la préparation du bis (cyclooctadiène 1-5) platine dont la préparation s'avère délicate et dotée d'un faible rendement⁽¹⁴⁰⁾.

D'autre part, il a été observé dernièrement (141) que le complexe Pt (DIOP)₂ associé à un sel d'étain constituait un système catalytique de choix pour hydroformyler le propène pour former les aldéhydes correspondants avec une sélectivité nettement favorable au n-butyraldéhyde.

III. CONCLUSION

L'analyse spectroscopique du composé issu de l'électroréduction de PtDIOPCl₂ dans le carbonate de propylène suivit du traitement sous pression de CO/H₂ a conduit à la découverte d'un composé du platine original :



L'hydrure "biplatiné", ponté par le ligand DIOP constitue le premier exemple d'une telle structure rencontrée avec ce métal. La synthèse de ce composé a été généralisée pour une série de complexes du platine coordonnés par des chélates du type Ph₂P-CH₂-(CHR)₂-CH₂-PPh₂.

La structure originale de cet hydrure lui confère des aptitudes à orienter la réaction d'hydroformylation des α-oléfines en faveur de l'aldéhyde linéaire. L'encombrement stérique et la basicité des groupes phosphines accrus par rapport à l'espèce habituellement rencontrée dans ce type de réaction, sont les facteurs déterminants pour rendre la synthèse régiosélective.

Le cycle catalytique proposé, bien qu'apparenté à celui présenté dans la littérature, rend compte des propriétés peu communes de l'espèce catalytique active caractérisée dans ce chapitre.

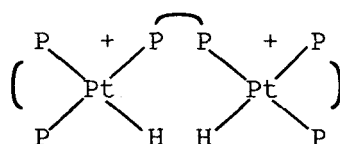
CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail a été d'explorer les propriétés catalytiques des complexes du platine du type PtL_2Cl_2 dans la réaction d'hydroformylation du styrène.

L'espèce active, générée par coulométrie à potentiel cathodique imposé dans le milieu benzène-acétonitrile avec une anode sacrificielle d'étain conduit à des excès enantiomériques de près de 30 % en oxosynthèse asymétrique de l'hydratropaldéhyde catalysée par le complexe $Pt(DIOP)Cl_2$.

D'autre part, dans le carbonate de propylène, la réduction de ce même complexe produit une espèce catalytique induisant une distribution isomérique favorable à l'aldéhyde linéaire.

Ce phénomène est initié par la réaction du solvant sur le cation généré à l'anode pour conduire au co-catalyseur ; sous pression de CO/H_2 , en présence de complexe de formule $Pt(Ph_2P-CH_2-(CHR)_2-CH_2-PPh_2)Cl_2$, se forme un hydrure de platine dont la structure bimétallique pontée est responsable de la régiosélectivité constatée en aldéhydes (142).



Une optimisation des paramètres guidant la réaction a permis de rendre la synthèse uniquement sélective en aldéhydes. L'utilisation du système associant un complexe du platine au produit de réduction électrochimique du carbonate de propylène en présence d'une anode de fer a hydroformylé le styrène avec une régiosélectivité de 90 % en faveur de l'hydrocinnamaldéhyde (143).

Ces résultats, sont jusqu'à présent les meilleurs obtenus avec ce type de substrat.

PARTIE EXPERIMENTALE



I. CONDITIONS DE MANIPULATIONS

1. Les solvants

Etant donné que nous utilisons des précurseurs catalytiques sensibles à l'oxygène de l'air et à la présence d'eau quand ils sont en solution, nous nous sommes appliqués à purifier nos solvants. Après déperoxydation par percolation sur une colonne d'alumine basique (WOELM) superactivée, ils sont ensuite distillés à reflux total sur des agents desséchants sous atmosphère inerte, puis conservés en tube de Schlenk.

* L'acétone (PROLABO) séchée sur sulfate de sodium, est distillée sur carbonate de potassium.

* Le dichlorométhane (FLUKA) et l'acétonitrile (SDS) sont distillés sur pentoxyde de phosphore.

* Le diéthylether (SDS) préalablement séché sur chlorure de calcium est distillé sur fil de sodium.

* Le carbonate de propylène (MERCK) est conservé sur tamis moléculaire 3 A pendant un mois avant d'être distillé sur hydrure de calcium, tout comme le benzène (SDS).

* Les solvants deutériés (CEA) utilisés pour l'étude RMN ont été utilisés sans purification préalable.

2. Les réactifs

* Les sels de métaux précieux :

Le tétrachloroplatinate de potassium, sel de base pour la synthèse des complexes est fourni par la société Johnson Matthey.

* Les ligands :

Nous avons utilisé la DIOP (FLUKA) ainsi que les autres ligands sans les purifier.

* Les feuilles de métaux :

Pour réaliser les coulométries, nous avons utilisé des feuilles de fer et d'étain d'une très grande pureté : celles-ci appartiennent à la gamme "Puratronic" de la société Johnson Matthey.

* Les sels d'étain et de fer :

Les composés intervenant comme co-catalyseurs du platine dans les réactions proviennent de la société VENTRON.

* Les sels de fond :

Le tétrabutylammonium hexafluorophosphate et le chlorure de tétrabutylammonium (MERCK) sont recristallisés dans l'éthanol anhydre puis séchés sous vide.

3. Les gaz

L'azote U, l'hydrogène C, le monoxyde de carbone N 20, l'éthylène et les mélanges CO/H₂ 1/1 nous sont fournis par la société l'Air Liquide.

4. Les substrats

L'héxène-1 et le styrène (FLUKA) sont distillés sur hydrure de calcium après percolation sur alumine (WOELM) puis conservés en tube de Schlenk.

5. Appareillage

* La rampe :

Les synthèses et la mise en oeuvre des tests catalytiques sont menées sous atmosphère contrôlée d'azote par l'intermédiaire d'une rampe mixte vide/azote.

* Le réacteur :

Les essais sont réalisés dans un autoclave (SOTELEM) en acier inoxydable de 100 cm³ de capacité pouvant supporter une pression maximale de 200 bar. Il est muni d'une agitation par barreau aimanté et d'un chauffage par circulation d'eau ou d'huile dans une double enveloppe.

* La cellule électrochimique et ces accessoires :

Les voltampérométries et coulométries sont conduites dans une cellule en verre non compartimentée de 30 cm³ de capacité. Les sorties latérales offrent le passage pour les trois électrodes qui constituent le montage électrochimique.

. Pour la voltampérométrie cyclique, l'appareillage utilisé est composé d'un potentiostat Tacussel PRT 100-1X muni d'un tiroir générateur de signaux triangulaires, d'un table traçante TGM 101 et d'un millivoltmètre Tacussel Aries 20 000 qui affiche le potentiel fixé entre l'électrode de référence et la cathode.

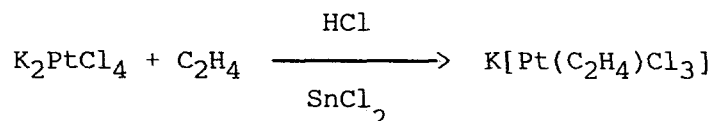
. Les coulométries à potentiel cathodique imposé s'effectuent avec un potentiostat Tacussel PRT 100-1X relié à un millivoltmètre Aries 20 000, à un intégrateur EG6-N et à l'enregistreur TILOG 101 qui visualise l'intensité en fonction du temps.

II. LES SYNTHÈSES

1. Synthèse de K[Pt(C₂H₄)Cl₃] (sel de Zeise)⁽¹⁴⁴⁾

(Trichloroéthylène platinate de potassium)

Le sel de Zeise intervient en tant que précurseur de l'espèce catalytique PtL₂Cl₂. Il est facilement synthétisé en une étape par action de l'éthylène sur le tétrachloroplatinate de potassium en milieu acide.

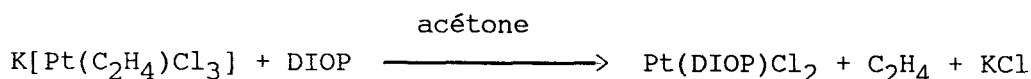


Dans un tube de Schlenk, on ajoute à une solution de 30 cm³ d'acide chlorhydrique 5 M, 2,5 g (5,4 mmol) de tétrachloroplatinate de potassium. Le mélange est désoxygéné par barbotage d'éthylène pendant 30 minutes. On additionne ensuite 20 mg (0,1 mmole) de chlorure stanneux dihydraté dans 3 cm³ d'eau distillée désoxygénée. Après 4 heures d'agitation sous bullage d'éthylène, le milieu réactionnel est chauffé à 45°C afin de solubiliser le précipité formé.

La solution est ensuite refroidie dans la glace. Le sel de Zeise cristallise alors sous forme de longues aiguilles jaunes. Le complexe est filtré puis séché sous vide pendant 8 heures. On récupère 1,78 g de produit, soit un rendement de 85%.

2. Synthèse de Pt(DIOP)Cl₂ (145)

La formation du complexe se fait à partir du sel de Zeise par déplacement de l'éthylène sous l'action du ligand DIOP.



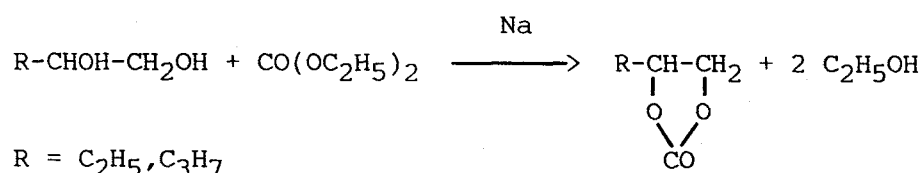
Dans un tube de Schlenk, balayé par un courant d'azote, on introduit 0,7 g (0,2 mmole) de sel de Zeise et 10 cm³ d'acétone.

On additionne lentement une solution de 1 g (0,2 mmole) de DIOP dans 5 cm³ d'acétone. Le complexe blanc précipite immédiatement. Il est filtré puis lavé à l'eau distillée, à l'acétone et à l'éther. Le produit est séché sous vide pendant 12 heures. On récupère 1,35 g de complexe Pt(-DIOP)Cl₂ soit un rendement de 90%.

Les autres catalyseurs du type PtL₂Cl₂ ont été synthétisés suivant le même mode opératoire avec des rendements comparables.

3. Préparation des carbonates internes de DIOL-1,2 (99)

Les carbonates de butylène-diol-1,2 et d'héxylène-diol-1,2 s'obtiennent par action du carbonate d'éthyle sur un diol, en présence de sodium, ce dernier catalysant la réaction.



Dans un ballon de un litre contenant 228 g (3 moles) de diol-1,2, on ajoute un morceau de sodium décapé (2 g).

On chauffe légèrement au bain d'huile jusqu'à dissolution complète du sodium. On ajoute 354 g (3 moles) de carbonate d'éthyle et surmonte le ballon d'un montage de distillation. Le mélange est porté entre 110 et 130°C au bain d'huile. L'alcool éthylique formé distille : après 3 heures de réaction on en recueille 300 cm³. Le contenu du ballon est ensuite refroidit puis dissous dans 300 cm³ de benzène.

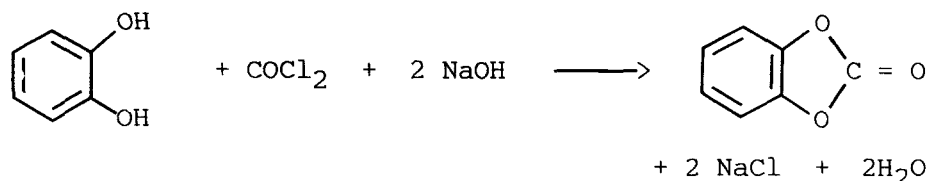
La solution benzénique est lavée deux fois avec une solution d'acide chlorhydrique à 2% puis une fois à l'eau distillée.

Après séchage sur sulfate de magnésium anhydre, le benzène est chassé et le résidu distillé sous pression réduite.

Le rendement est de 70% dans les deux cas.

4. Synthèse du carbonate de catéchol (100)

Le carbonate de catechol est obtenu par action du phosgène sur le catechol en présence de soude selon la méthode décrite par A. Mascitti et coll.



Dans un tricol de 5 litres on introduit 110 g (1 mole) de catéchol recristallisé dans 250 cm³ d'eau désoxygénée contenant 88 g (2,2 moles) de soude.

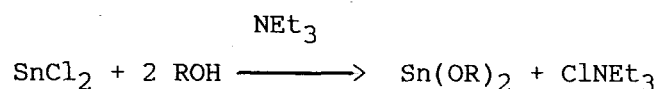
Une solution de 200 g (2 moles) de phosgène dans le toluène est préparée à 0°C par bullage puis la solution est transférée dans le ballon par portions de 50 cm³ en agitant pendant une durée de 60 minutes. Après le transfert de toute la solution, la mixture est laissée une heure à 0°C avant de revenir à température ambiante.

La solution est ensuite filtrée et le solide déshydraté. La phase aqueuse du filtrat est séparée, puis le solide est repris dans la phase organique qui est distillée sous vide jusqu'à ce que le produit commence à cristalliser. Le carbonate d'orthophenylène est collecté et séché sous vide poussé.

Le rendement est de 80 %.

5. Synthèse des alcoolates d'étain (II) (106)

On obtient les alcoolates d'étain par action du chlorure stanneux sur un alcool en présence de triéthylamine.



R = CH₃, C₂H₅

*Préparation de Sn(OCH₃)₂

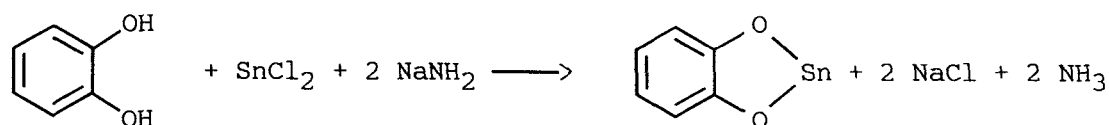
On dissout 6 g (0,032 mole) de chlorure stanneux dans 200 cm³ de méthanol. On additionne 25 cm³ de triéthylamine pour précipiter Sn(OCH₃)₂.

On lave 3 fois avec 100 cm³ d'éthanol et 4 fois avec 100 cm³ d'éther ; le produit blanc est séché sous vide pendant 8 heures. Le rendement est de 90%.

* Sn(OC₂H₅)₂ se prépare dans l'éthanol selon le même protocole expérimental.

6. Synthèse du stannate de catéchol (109)

Les esters cycliques d'étain (II) se préparent à partir du diol, en présence de chlorure stanneux et de sodamide. Pour le catéchol on a la réaction :



Dans un tube de Schlenk, on introduit 5,56 g (0,03 mole) de chlorure stanneux et 2,43 g (0,06 mole) de sodamide dans 50 cm³ d'éther anhydre. Sous courant d'azote on additionne 2,87 g (0,03 mole) de catéchol en solution dans l'éther. Après 48 heures d'agitation, on filtre le précipité blanc que l'on sublime sous vide à 300°C. Le rendement est de 60%.

7. Synthèse de $[\text{Pt}_2(\mu\text{DIOP})\text{H}_2(\text{DIOP})_2] [\text{SnCl}_3]_2$

Après dégazage de la cellule électrochimique, on introduit 0,15g (210^{-4} mole) de $\text{Pt}(\text{DIOP})\text{Cl}_2$ dans une solution de 10 cm^3 d'un mélange CP/benzène 60/40.

Quand le complexe est dissout, on plonge dans le milieu le montage constitué des trois électrodes :

- de travail : panier de platine
- auxiliaire : cylindre d'étain
- référence : $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$

On applique le potentiel de réduction du complexe à $-1,85\text{V}/\text{réf.}$ La solution au cours de la coulométrie passe de l'incolore au marron. L'électroréduction est arrêtée quand la quantité de courant qui a traversé le circuit correspond à un rapport molaire étain/platine de un.

La solution est transférée dans un autoclave de 50 cm^3 préalablement dégazé. On charge celui-ci en CO/H_2 1/1 à 100 bar. On chauffe le réacteur à 80°C et l'agitation est mise en marche.

Après 2 heures, l'autoclave est refroidi et le mélange gazeux éliminé. La solution est transférée dans un tube de Schlenk pour être concentrée.

L'hydrure ainsi préparé peut-être stocké au congélateur dans un tube de schlenk sous argon.

III. MESURES

1. Infra-rouge

Les composés synthétisés au laboratoire sont caractérisés par leurs spectres I.R.

Les solides sont analysés par échantillonnage sous forme de pastille dans le KBr, les liquides en utilisant une cellule à pas variable munie de fenêtre en KBr.

Les spectres I.R. ont été tirés sur un appareil Perkin-Elmer 683-PE 3500 Data Station.

2. Résonance Magnétique Nucléaire

L'étude RMN des espèces catalytiques est réalisée sur des appareils Bruker WP 80 et WP 400 avec coffret de régulation de température Bruker BVT 1000.

* Les spectres de résonance du ^{31}P sont analysés, dans des tubes cellés de 10 mm de diamètre, sous argon à des fréquences de travail de 32, 442 et 161,977 MHz. Ils sont enregistrés à 32°C, en découplant le proton, avec un angle de pulsation de 90° et un temps d'accumulation de 0,3 μs .

Une solution à 85% d' H_3PO_4 est choisie comme référence externe des déplacements chimiques. Les déplacements vers les champs forts sont négatifs. Le benzène et le diméthylsulfoxyde D_6 sont employés comme solvants à la température ambiante. A base température les spectres sont enregistrés dans le dichlorométhane D_2 .

Les concentrations en complexes sont de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2}$ mole pour un temps d'accumulation compris entre 1 et 15 heures.

Les spectres ont été simulés avec un calculateur Bruker ASPECT 3000 et le programme d'iteration PANIC.

* En résonance du ^1H le tétraméthylsilane est utilisé comme référence et les spectres sont mesurés à une fréquence de 400,136 MHz dans des tubes haute résolution de 5 mm de diamètre.

* Les spectres de résonance du ^{195}Pt sont étudiés dans des tubes cellés de 10 mm de diamètre à une fréquence de mesure de 85,877 MHz. Le tétrachloroplatinate de potassium a été choisi comme référence.

* En RMN de l'étain, la référence externe est constituée d'une solution de tétraméthylétain. Les spectres de résonance de ^{119}Sn sont analysés à 149,213 MHz.

Les paramètres d'acquisition, de mesure et les conditions opératoires sont donnés dans les annexes.

3. Microsonde de Castaing

L'étude au microanalyseur à sonde électronique a été réalisée à l'aide d'un appareil CAMEBAX (société caméca) 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 différentes tensions d'accélération, et l'homogénéité des résultats a été vérifiée au niveau de l'ensemble des particules (STEP SCAN sur les particules).

4. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été obtenus dans un spectromètre MS 50. La calibration a été faite avec FC43 comme calibration standard. L'ionisation est obtenue par la technique de bombardement par atomes rapides (FAB) dans des matrices en glycérol et thyoglycérol.

IV. CONDUITE D'UN ESSAI CATALYTIQUE

1. Etude voltampérométrique

Par un balayage de potentiel à l'électrode la voltampérométrie cyclique permet de déterminer les différents potentiels d'oxydation et de réduction de l'espèce analysée.

. L'électrode de travail se présente sous forme d'un fil de platine.

. L'électrode de référence est constituée d'un fil d'argent plongeant dans un mélange CP/Benzène à $5 \cdot 10^{-2}$ mole de chlorure de tétrabutylammonium. On a en fait une électrode du type Ag/AgCl/Cl⁻.

. L'électrode auxiliaire est un panier de platine cylindrique.

Mise en oeuvre :

Après dégazage de la cellule, on introduit $8,66 \cdot 10^{-5}$ mole de PtL₂Cl₂ dans 25 cm³ de mélange solvants.

On ajoute ensuite le sel de fond ($5 \cdot 10^{-2}$ mole de tétrabutylammonium hexafluorophosphate). Après dissolution du catalyseur et positionnement des électrodes l'étude voltampérométrique est lancée.

2. Coulométrie à potentiel cathodique imposé

La coulométrie est employée pour générer soit l'espèce catalytique, soit l'espèce intervenant comme co-catalyseur dans la réaction. Pour ces deux types d'électrosynthèse le montage utilisé est composé de 3 électrodes :

. L'électrode de référence est la même que pour l'étude voltampérométrique : Ag/AgCl/NBu₄Cl.

. La cathode se présente sous la forme d'un panier de platine qui est au préalable décapé à l'eau régale.

. L'anode est constituée d'un cylindre de métal sacrificiel. Elle est dépassivée par action de l'acide chlorhydrique dilué.

On monte ainsi les électrodes sur un support de telle sorte que l'anode, préalablement pesée, soit centrée par rapport à la cathode.

* Mise en oeuvre (pour la génération de l'espèce catalytique)

Après dégazage de la cellule, on introduit le complexe PtL₂Cl₂ dans le solvant. Après dissolution complète du précurseur catalytique on plonge les électrodes dans le milieu.

On applique alors le potentiel de réduction du complexe platiné déterminé selon 1. La coulométrie est arrêtée quand la quantité de courant (Q) qui a traversé le circuit correspond au rapport molaire Sn ou Fe/Pt désiré.

La solution est ensuite transférée dans l'autoclave où traité pour séparer le composé formé.

* La formation de l'espèce co-catalytique se fait par électrolyse de l'anode soluble en absence du complexe platiné à potentiel de 60 V entre l'anode et la cathode.

3. Test catalytique

C : Dans l'autoclave, préalablement dégazé, on introduit sous azote le système catalytique en solution dans le solvant, l'oléfine et l'étalon interne (dodécane). On charge ensuite le réacteur en CO/H₂ à la pression de travail. On chauffe l'autoclave à la température désirée et l'agitation est mise en marche.

En fin de manipulation, quand le temps de réaction fixé est atteint, l'autoclave est refroidi et le mélange gazeux éliminé. La solution est récupérée puis analysée par chromatographie en phase gazeuse.

A ce test type viennent se greffer les différentes variantes qui sont décrites ci-dessous.

E : L'espèce catalytique est générée par coulométrie à potentiel cathodique imposé à -1850 mV/réf.

V : L'espèce catalytique est générée par coulométrie à potentiel contrôlé à 60 V entre l'anode et la cathode.

P : Le co-catalyseur est synthétisé par électrolyse de l'anode sacrificielle en étain ou en fer, dans le carbonate de propylène à un potentiel de 60 V. Le produit est filtré puis utilisé sous forme de poudre appelée SnCP ou FeCP.

@ : Le co-catalyseur est obtenu par électrolyse de l'anode sacrificielle dans le solvant du test à 60 V. La solution est transférée directement dans l'autoclave.

V. CONTROLE ANALYTIQUE DE LA REACTION

La phase liquide est analysée sur des chromatogrammes Girdel série 30 et 3000 équipés de détecteurs à ionisation de flamme reliés à un intégrateur Intersmat ICR-1B utilisant la méthode de l'étalon interne.

* Analyse des produits d'hydroformylation de l'hexène-1 :

La colonne capillaire utilisée est remplie de squalane. Elle est en acier inoxydable et d'une longueur de 50 m.

Le gaz vecteur utilisé est de l'azote qui entre à 1 bar pour un débit de 2 cm³/mn dans la colonne. Les températures de l'injecteur et du détecteur sont de 250°C. La programmation de température du four démarre à 30°C pendant 15 mn puis augmente par pas de 10°C/mn jusqu'à 90°C.

* Analyse des produits d'hydroformylation du styrène :

La colonne capillaire en silice fondue du type CP SIL 5 (CHROMPACK) est d'une longueur de 25 m, l'azote qui la traverse a un débit de 2 cm³/mn pour une pression d'entrée de 0,5 bar. L'injecteur et le détecteur sont chauffés à 250°C.

La programmation de température du four se fait par pas de 10°C/mn de 60°C pendant 5 mn à 100°C.

L'analyse des données permet, après étalonnage, d'atteindre les taux de transformation et les sélectivités en produits formés.

VI. POUVOIR ROTATOIRE

Le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ des échantillons de phenyl-2-propanal est mesuré après distillation des aldéhydes en solution dans le benzène sur un polarimètre Perkin Elmer 141 dans une cuve de 10 cm de longueur, thermostatée à 25°C et traversée par un rayon lumineux de longueur d'ondes = 589,998nm (raie D du sodium).

Le pouvoir rotatoire permet de calculer la pureté optique (PO) ou excès énantiomérique (ee) et de déterminer la proportion de chaque isomère.

$$ee = \frac{\text{isomère majoritaire} - \text{isomère minoritaire}}{\text{isomère majoritaire} + \text{isomère minoritaire}} \times 100 = \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_0} \times 100$$

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha \cdot l}{c \cdot l}$$

$[\alpha]_0$ représente le pouvoir rotatoire de l'isomère d et l pur.

Cette relation supposant la linéarité du $[\alpha]_D$ en fonction de concentration en hydratropaldéhyde, n'est pas vérifiée en milieu benzénique (solution non idéale) et doit être remplacée par la relation :

$$ee = \frac{[\alpha]_D}{[\alpha]_O^C} \times 100$$

où $[\alpha]_O^C$ est la valeur corrigée de $[\alpha]_O$ déterminée par la courbe $[\alpha]_O^C=f(c)$ décrite par Pittman et coll. (146).

VI. EXPRESSION DES RESULTATS

1. Taux de transformation global (TTG)

Il est défini comme étant le rapport entre le nombre de moles de substrat consommé et le nombre de moles de substrat initial (n_0) exprimé en pourcent.

n = nombre de moles finales de substrat

$$TTG = \frac{n_0 - n}{n_0} \times 100$$

2. Sélectivité (S)

Soit n_x le nombre de moles de produit x et N le nombre total de moles de produits, formés au cours de la réaction.

La sélectivité en produit x s'exprime en pourcent :

$$S_x : \frac{n_x}{N} \times 100$$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. J. CHAUSSARD : L'actualité chimique, Juin-Juillet, 55 (1985)
2. E. STECKHAN : Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 25, 683-701 (1986)
3. F. FICHTER : Organische Electrochemie, Steinkopf, Dresden (1942)
4. M. BAIZER ; MONSANTO Co, Belg. 631 302 (1963)
5. D.G. BRAITHWAITE ; NALCO Chemical Co, U.S. 3 007 857 (1957)
et U.S. 3,007,858 (1959)
6. M. WECHSBERG ; BAYER A.G., Ger. Offen. 2 725 211 (1977)
7. C. JACKSON, A.T. KUHN : Industrial Electrochemical Process,
Elsevier, Amsterdam, 515 (1971)
8. A. TALLEK, Electrochimie organique, Masson Ed. (1985)
9. H. LEHMKUHL : Synthesis, 5, 377 (1973)
10. G. ZOTTI, S. ZECCHIN et G. PILLONI : J. Organomet. Chem.,246, 61-71
(1983)
11. D. De MONTAUZON, R. POILBLANC, P. LEMOINE et M. GROSS : Electrochim.
Acta., 23, 1247-1269 (1978)
12. J.P. HANSON : Synthesis, 1, (1974)
13. T.L. HO : Synthesis, 1, (1979)
14. L. CHIBA, Y. TAKATA : Bull. Chem. Soc. Jpn, 51, 1418 (1978)
15. F. PETIT : Bull. Soc. Chim. Fr., 2, 203 (1985)
16. D. HUCHETTE, J. NICOLE, F. PETIT : Tetrahedron Lett.,12, 1035 (1979)
17. M. GILET, A. MORTREUX, J. NICOLE, F. PETIT : J.Chem. Soc., Chem. Comm.
521 (1979)
M. GILET, A. MORTREUX, J.C. FOLEST, F. PETIT : J. Amer. Chem. Soc.,
105, 3676 (1983)

18. J. GROBE, H. ZIMMERMANN : Z. Naturforsch, 39.b, 962-967 (1984)
19. S. MUTEZ, A. MORTREUX, F. PETIT : J.Chem. Soc., Chem. Comm. (sous presse)
20. E. PAUMARD, S. MUTEZ, A. MORTREUX, F. PETIT ; Soc. Chim. Charb., Fr 8503670 (1985).
21. R.L. PRUETT : Adv. Organometal. Chem., 17, 1 (1979)
22. O. ROELEN ; Chem. Verw. Ges. Ger., 849 548 (1938)
23. O. ROELEN : Angew. Chem., 7 (8), 213 (1948)
24. Chem. Market. Rep., 226, 54-74 (1984)
25. E.R. FREITAS, G.R. GRUM : Chem. Eng. Progress, 75, 73 (1979)
26. K.H. SCHMIDT : Chem. Ind., 37, 762-765 (1985)
27. G. BRACA, G. SBRANNA, F. PIACENTI, P. PINO : Chim. Ind. (Milan), 52 (11), 1091 (1970)
28. R.A. SANCHEZ DELGRADO, J.S. BRADLEY, G. WILKINSON : J. Chem. Soc., Dalton Tans., 5, 399 (1976)
29. B. PELL, J. SHANSHOLL : Chem. Zeit., 99 (5), 231 (1975)
30. B.L. BOOTH, H. GOLDWHITE, R.N. HASZELDINE : J. Chem. Soc., (C), 6, 1447 (1966)
31. J. BERTHOUX, J.P. MARTINAUD, R. POILBLANC ; Progil, Fr 2 055 962 (1969)
32. P. PINO, F. PIACENTI, M. BRANCHI, R. LAZZARONI : Chim. Ind. (Milan), 50, 106 (1968)
33. L. BENZONI, A. ANDREETTA, C. ZANZOTERRA, M. CAMIA : Chim. Ind. (Milan), 48, 1076 (1966)

34. F. MATHEY, G. MULLER, C. DEMAY et H. LEMKE : Information Chimie, 179, 191 (1978)
35. J.A. OSBORN, G. WILKINSON, J.F. YONK : J. Chem. Soc., Chem. Comm., 17, (1965)
36. J.F. JENCK, E. KUNTZ : Abstracts of the 187th ACS National Meeting, Apr. 1984
37. L.H. SLAUGH, R.D. MULLINEAUX ; Shell Oil Comp., US 3 239 571 (1963)
38. J.S. YOO ; Atlantic Richfield Co., US 3 937 742 (1970)
39. Y. CHEVALLIER, J.P. MARTINAUD, F. MEILLER, J. BERTHOUX ; Rhone-Progil, Fr 2 243 022 (1973)
40. G.A. ROW ; Imperial Chem. Ind., Brit. 1 368 434 (1970)
41. G. WILKINSON ; Fr 1 459 643 (1966)
42. E.I. Du Pont De Nemours, Belg. 825 835 (1975)
43. G.W. PARSHALL ; Du Pont De Nemours, US 3 657 368 et 3 565 823 (1968)
44. I. SCHWAGER, J.F. KNIFTON ; Texaco Ger. Offen. 2 322 751 (1972)
45. J.E. POIST ; Celanes Corp., US 4 101 565 (1977)
46. M. TANAKA ; Mitsubishi Petrochemical Co., Jp 7 865 810 (1976)
47. J.F. KNIFTON, M. LOVE ; Texaco, US 4 147 730 (1977)
48. T. FUCHIKAMI, O. MASAMI, I. OJIMA : J. Am. Chem. Soc., 109, 7714 (1987)
49. E.L. JENNER, R.V. LINDSEY ; US 2 876 254 (1959)
50. J.C. BAILAR, H. IATANI : Inorg. Chem., 4, 1618 (1965)

51. I. SCHWAGER, J.F. KNIFTON : Journal of Catalysis, 45, 256-267 (1976)
52. C.Y. HSU : Chemistry Organique D.A, 35, 3832 B (1975)
53. M. ORCHIN, W. RUPILIUS : Catal. Rev., 6, 85 (1972)
54. C.K. BROWN, G. WILKINSON : J. Chem. Soc. A, 2753 (1970)
55. R.V. LINDSEY, G.W. PARSHALL, U.C. STOLBERG :
J. Am. Chem. Soc., 87, 659 (1965)
56. G.W. PARSHALL : Inorg. Chem., 11, 433 (1972)
57. J.C. BAILAR, H. ITATANI : J. Am. Chem. Soc., 89, 1592 (1967)
58. C.Y. HSU, M. ORCHIN : J. Am. Chem. Soc., 97, 3553 (1975)
59. H.A. TAYIM, J.C. BAILAR : J. Am. Chem. Soc., 89, 3420 (1967)
60. G.K. ANDERSON, H.C. CLARK, J.A. DAVIES : Inorg. Chem., 22, 427 (1983)
61. P. VAN LEEUWEN, C.F. ROOBEER, R.L. WIFE, J.H.G. FRIJNS :
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 31 (1986)
62. D.A. YOUNG ; Exxon Research and Engineering Co., US 4 419 195
(1982)
63. A. CABRERA : Thèse de Doctorat es sciences physiques (novembre
1986)
64. Y. POTTIER : Thèse de Docteur Ingénieur (février 1988)
65. S. MUTEZ : Thèse de Docteur Ingénieur (mars 1986)
66. W. HIMMELE, H. SIEGEL : Tetr. Lett., 907 (1976)
67. W. HIMMELE, W. AQUILA ; BASF, DBP. 2 053 736 (1970)
68. Y. BECKER, A. EISENSTADT, J. K. STILLE : J. Org. Chem., 45, 2145
(1980)

69. Y. POTTIER, A. MORTREUX, F. PETIT : J. Chem. Soc., Chem. Comm. (sous presse)
70. A. MORTREUX, F. PETIT, G. BUONO, G. PEIFFER : Bull. Soc. Chim. Fr, 4, 631, (1987)
71. C. BOTTEGHI, G. CONSIGLIO, P. PINO : Chimia, 26 (3), 141 (1972)
72. P. PINO, G. CONSIGLIO, C. BOTTEGHI, C. SALOMON : Adv. Chem. Ser., 132, 295 (1974)
73. T. HAYASHI, M. TANAKA, Y. IKEDA, J. OGATA : Bull. Chem. Soc. Jpn, 52, 2605 (1979)
74. G. CONSIGLIO, F. MORANDINI, M. SCALONE, P. PINO : J. Organomet. Chem., 279, 193 (1985)
75. G. CONSIGLIO, P. PINO : Helv. Chim. Acta, 59, 642 (1976)
76. G. CONSIGLIO, P. PINO : Isr. Journ. Chem., 15, 221 (1976)
77. J. K. STILLE, G. PARRINELLO : J. Mol. Cat., 21, 203 (1983)
78. C. PITTMAN, Y. KAWABATA, L. I. FLOWERS : J. Chem. Soc., Chem. Comm., 9, 473 (1982)
79. J. K. STILLE, G. PARRINELLO : J. Am. Chem. Soc., 109, 7122 (1987)
80. G. CONSIGLIO, W. ARBER, P. PINO : Chim. Ind. (Milan), 60 (5), 396 (1978)
81. T. P. DANG, H. B. KAGAN : J. Am. Chem. Soc., 94, 6429 (1972)
82. S. AHRLAND, J. CHATT : J. Chem. Soc., 1379 (1957)
83. G. MAZZOCHIN, G. BOMTEMPELLI, M. NICOLINI, B. CROCIANI : Inorg. Chim. Acta., 18, 159 (1976)
84. J. A. DAVIES, V. UMA : J. Electroanal. Chem., 158, 13 (1983)

85. J. A. DAVIES, C. T. EAGLE, D. E. OTIS, V. VERKATARAMA : *Organomet.*, 5, 1264 (1986)
86. C. BOTTEGHI, R. GANZERLA, M. LENARDA, G. MORETTI : *J. Mol. Cata.*, 40, 129-182 (1987)
87. C. BOTTEGHI, G. CONSIGLIO, P. PINO : *Chimia*, 26, 141 (1972)
88. T. HAYASHI, M. TANAKA, I. OGATA : *J. Mol. Cata.*, 13, 323 (1981)
89. I. OGATA, Y. IKEDA, T. ASAKAWA : *Kogyo Kagaku Zasshi*, 74, 1839 (1971)
90. Y. KAWABATA, T.M. SUZUKI, I. OGATA : *Chem. Lett.*, 361 (1978)
91. M. WATANABE, R.M. FUOSS : *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 527 (1956)
92. V. GUTMANN, W.K. LUX : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 2391 (1967)
93. R.T. FOLLEY, L.E. HELGEN, L. Schubert : *Sci. Tech. Aerospace Rept.*, 4, 701 (1966)
94. R.F. NELSON, R.N. ADAMS : *J. Electroanal. Chem.* 16, 439 (1968)
95. A.N. DEY, B.P. SULLIVAN : *J. Electrochem. Soc.*, 117, 222 (1970)
96. B. GOSSE, A. DENAT : *C.R. Acad. Sc. Paris*, 279, 249 (1974)
97. J.C. BAILLAR Jr : *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, 47, 475 (1970)
98. J.R. KINGSTON, G.R. SCOLLARY : *J. Chem. Soc. A*, 3765 (1971)
99. H. NAJER, P. CHABRIER, R. GIUDICELLI : *Bull. Soc. Chim. Fr* ; 1142 (1954)
100. R.S. ANSLICK, W.F. BRUCE, A. MASCITTI : *Organic Synthèse*, 4, 788 (1963)
101. GMELIN *Handbuch der anorganischen Chemie*, 46 C2, 218 Springer Verlag (1975)

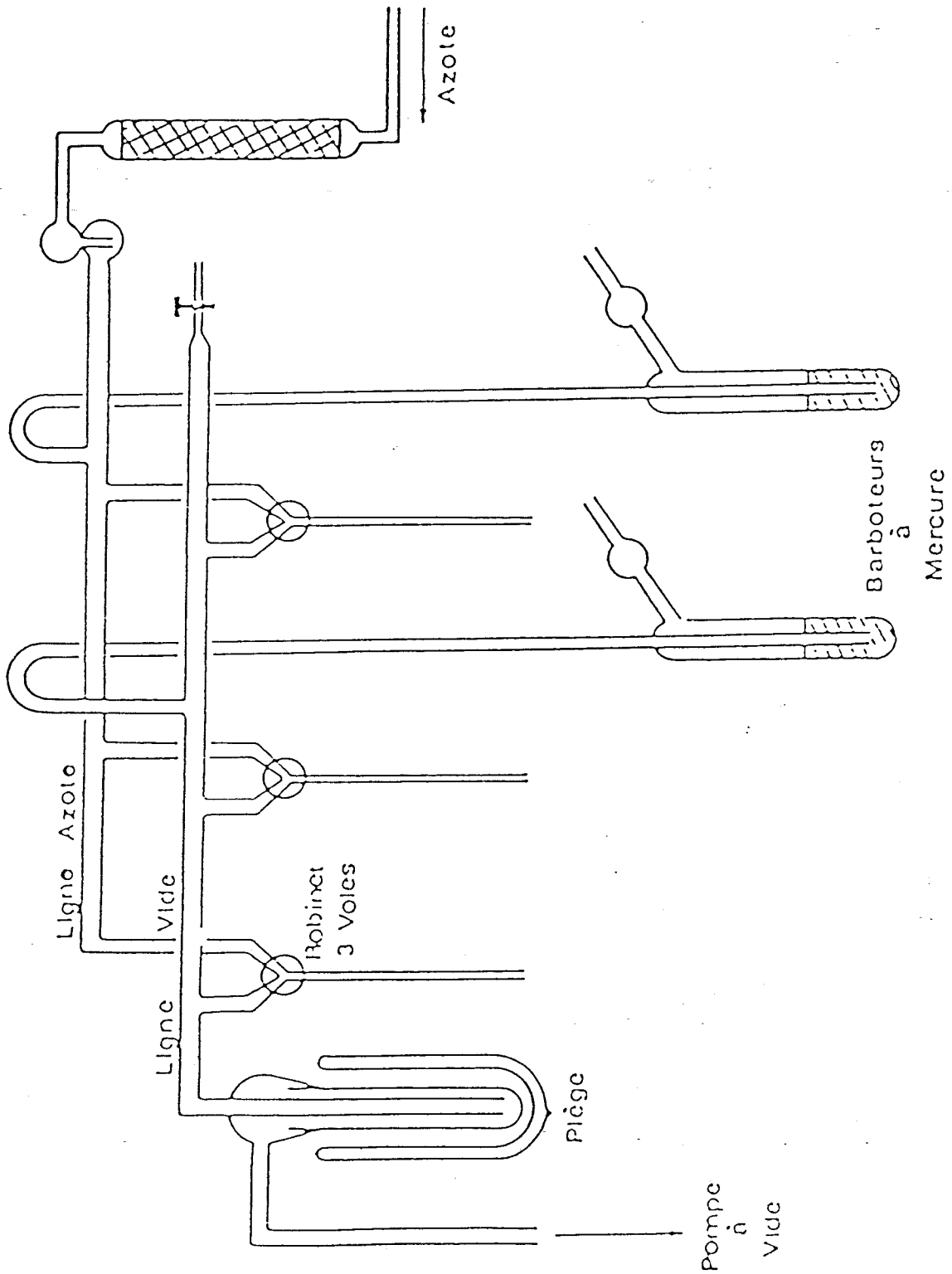
102. J. JORNE, C.W. TOBIAS : J. Phys. Chem., 78, 2521 (1974)
103. R.S. TOBIAS, C.E. FREIDLINE : Inorg. Chem., 4, 215 (1965)
104. BROWN, OGAWARA, ROCHOW : Spectrochim. Acta, 16, 595 (1960)
105. C. G. BARRACLOUGH, D.C. BRADLEY, J. LEWIS, I.M. THOMAS : J. Chem. Soc. 2601 (1961)
106. J.S. MORRISON, H.N. HAENDLER : J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 393 (1967)
107. J.J. ZUCKERMAN : J. Chem. Soc., 1322 (1963)
108. G.T. COCKS, J.J. ZUCKERMAN : Inorg. Chem., 4 (4), 592 (1965)
109. H.J. EMELEUS, J.J. ZUCKERMAN : J. Organometal. Chem., 1, 328 (1964)
110. T. HAYASHI, Y. KAWABATA, T; ISOYAMA, I. OGATA : Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, 3438 (1981)
111. J. PALAAGYI, L. MARKO : J. Organometal. Chem., 236, 343 (1982)
112. Agency of Ind. SCI TECH, Jp. 018 369 (1981)
113. P.S. PREGOSIN, R.W. KUNZ : ^{31}P and ^{13}C NMR of transition metal phosphine complexes, Springer-Verlag, Berlin (1979)
114. P.S PREGOSIN : Annual reports on NMR spectroscopie, 17, 285 (1986)
115. B. WRACKMEYER : Annual reports on NMR spectroscopie, 16, 73 (1985)
116. C. EABORN, A. PIDCOK, B.R. STEELE : J. Chem. Soc. Dalton 809 (1975), 767 (1976)
117. S.O. GRIM, R.L. KEITER, W. McFARLAN : Inorg. Chem., 6, 1133 (1967)
118. R.J. COODFELLOW, B.F. TAYLOR : J. Chem. Soc. Dalton, 1976 (1974)
119. M. PREECE, S.D. ROBINSON, J.N. WINGFIELD : J. Chem. Soc. Dalton, 613 (1976)

120. M.L. MARTIN, G.J. MARTIN : Manuel de RMN, Azoulay, Paris (1971)
121. J. CHATT, L.A. DUNCANSON, B.L. SHAW : Proc. Chem. Soc., 343 (195)
122. K.A. OSTOJA STARZEWSKI, H. RUEGGER, P.S. PREGOSIN : Inorg. Chim. Acta, 36, L445 (1979)
123. J.P. JESSON : Transition Metal Hydrides, Muetterties, New-York, 75 (1971)
124. M.J. CHURCH, M.J. MAYS : J. Chem. Soc. (A), 3075 (1968)
125. G. SOCRATES : J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1667 (1969)
126. O. BARS : Organometallics, 5, 2026 (1986)
127. H.C. CLARK, K.R. DIXON : J. Am. Chem. Soc., 91, 596 (1969)
128. S.N. SZE, P.S. PREGOSIN : Helvetica Chimia Acta, 61, 1848 (1978)
129. R.S. PAGNESSA, W.C. TROGLER : Inorg. Chem., 22, 1038 (1983)
130. K.A. AZAM, M.P. BROWN, R.H.HILL, R.J. PUDDEPHATT, A. YAVARI : Organometallics, 3, 697 (1984)
131. W.W. DUMONT, H.J. KROTH : Z. Naturforsch. 35 B, 700 (1980)
132. H.M. YEH, R.A. GEANANGEL : Inorg. Chim. Acta, 52, 113 (1981)
133. M. BARBER, R.S. BORDOLI, G.J. ELLIOT, R.D. SEDGWICK, A.N. TYLER : Anal. Chem., 54, 645A (1982)
134. B.R. JAMES, D.K.W. WANG, R.F. VOIGT : J. Chem. Soc., Chem. Comm., 574 (1975)
135. O.R. HUGHES, D.A. YOUNG : J. Am. Chem. Soc., 103, 6636 (1981)
136. A. SCRIVANTI, A. BERTON, L. TONIOLO, C. BOTTEGHI : J. Organometal. Chem., 314, 369 (1986)

137. H.J. RUEGG, P.S. PREGOSIN, A. SCRIVANTI, L. TONIOLO, G. BOTTEGHI : J. Organometal. Chem., 316, 233 (1986)
138. J.M. BROWN, P.A. CHALONER : J. Am. Chem. Soc., 100, 4307 (1978)
139. S.C. TANG, L. KIM : J. Mol. Cata., 14, 231 (1982)
140. J.L. SPENCER : Inorg. Chem., 19, 213 (1978)
141. C.Y. HSU , J.E. LYONS , P.E. ELLIS ; US 4 524 142 (1984)
142. E. PAUMARD, A. MORTREUX, F. PETIT : J. Am. Chem. Soc.:soumis pour publication
143. E. PAUMARD, A. MORTREUX, F. PETIT ; Norsolor, Fr. 8 804 192 (1988)
144. P.B. CHOCK, J. HALPERN, F.E. PAULIK : Inorganic Syntheses, 15, 114 (1973)
145. C.Y. HSU, B.T. LESHNER, M. ORCHIN : Inorganic Syntheses, 19, 114 (1979)
146. G. CONSIGLIO, P. PINO, L.I. FLOWERS, C. PITTMAN ; J. Chem. Soc., Chem.Comm., 612 (1983)

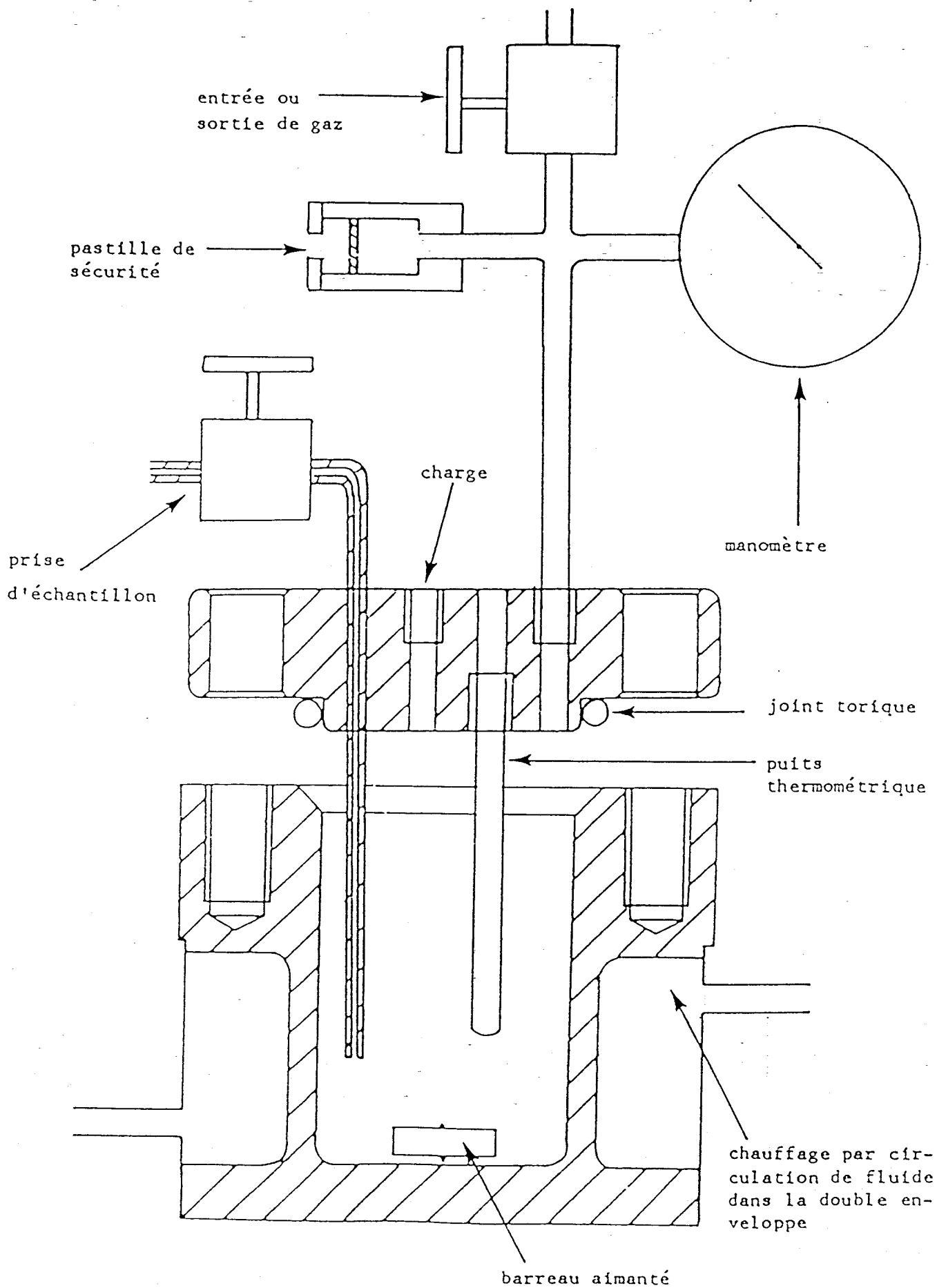
ANNEXES

ANNEXE I :
LA RAMPE MIXTE AZOTE/VIDE

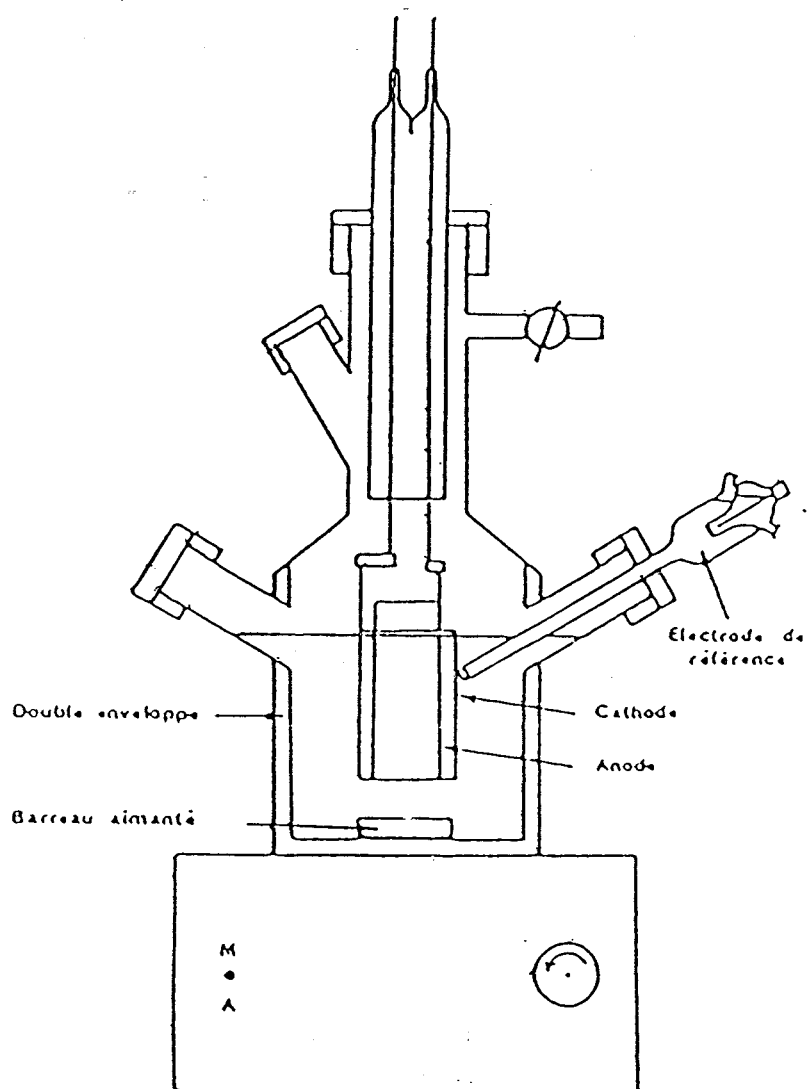


Rampe mixte "azote-vide"

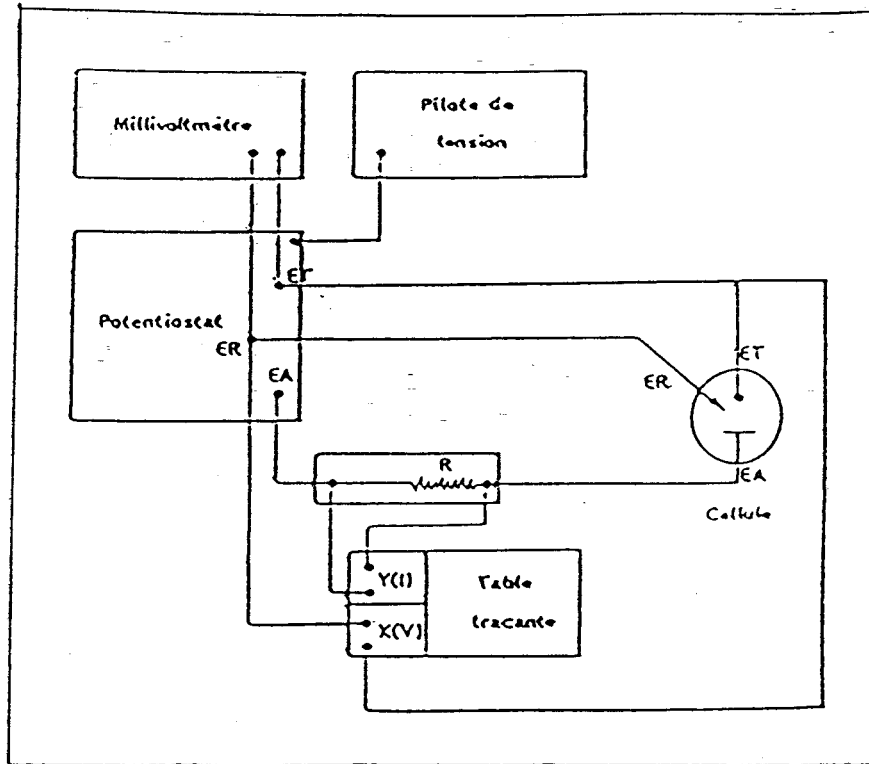
ANNEXE II :
L'AUTOCLAVE



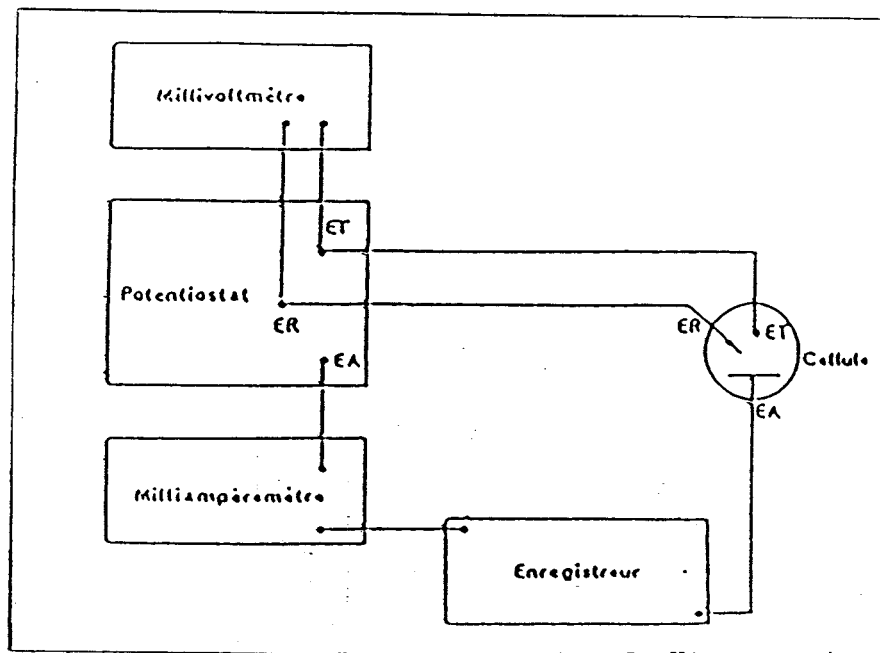
ANNEXE III :
CELLULE DE COULOMETRIE



ANNEXE IV :
MONTAGES ELECTROCHIMIQUES

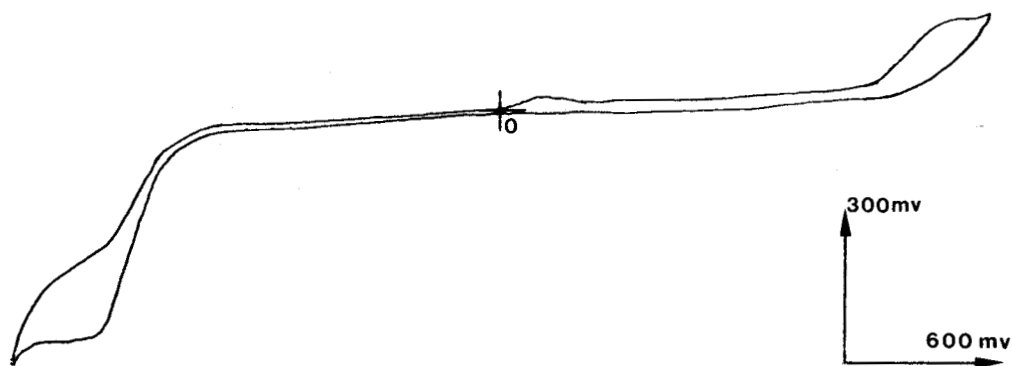


MONTAGE DE VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE



MONTAGE DE COULOMETRIE A POTENTIEL IMPOSE

ANNEXE V :
VOLTAMMETRIE CYCLIQUE DE Pt(DIOP)Cl₂



DANS LE MELANGE BENZENE/ACETONITRILE 50/50

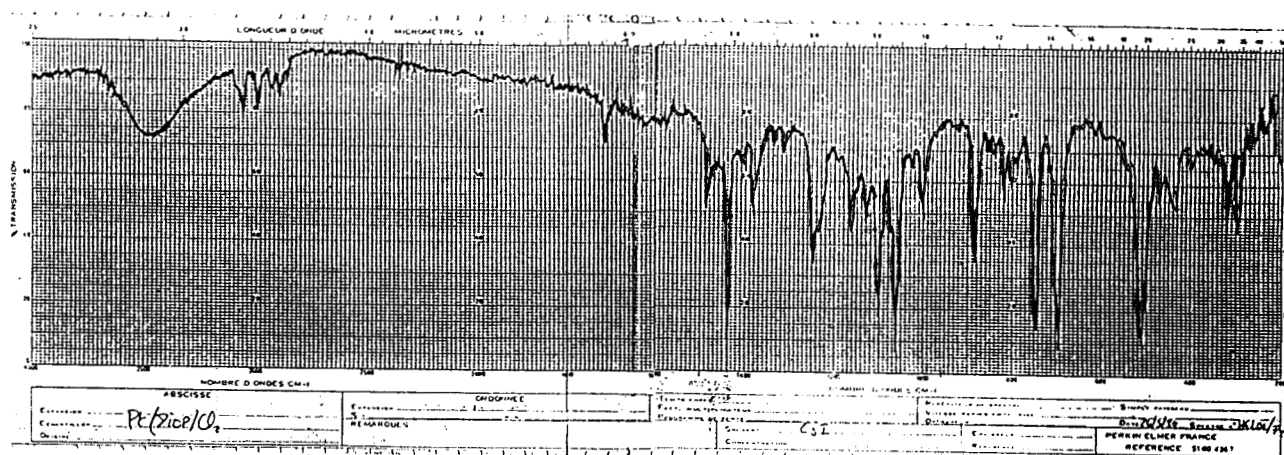
ANNEXE VI :

| | C | $[\alpha]_D^{20} \pm 0,5^\circ$ |
|----------------------------|-------------------|---------------------------------|
| (+)DIOP | 1,25* | + 12,1 |
| (-)DIOP | 1,25* | - 12,0 |
| Pt((+)DIOP)Cl ₂ | 1,20 [■] | - 0,8 |
| Pt((-)DIOP)Cl ₂ | 4,10 [■] | + 0,6 |

* dans le benzène

■ dans le dichlorométhane

POIVOURS ROTATOIRES SPECIFIQUES



SPECTRE I.R. DE Pt(DIOP)Cl₂

ANNEXE VII :

CARACTERISTIQUES RMN DES COMPLEXES DU PLATINE
DU TYPE PtL_2Cl_2 MODIFIES PAR DES PHOSPHINES

| LIGAND L_2 | δ_P ppm | $^1J(Pt,P)$ Hz |
|------------------|-------------------|-------------------|
| 2(PPh_3) cis | + 15,5 | 3678,4 |
| DPPM | - 59,6 | 3871,1 |
| DPPE | + 46,9 | 3605 |
| DPPP | - 0,5 | 3406,9 |
| DPPB | + 10,7 | 3542,7 |
| DIOP | + 0,3 | 3519,7 |
| CHDPP | + 8,3 | 3515,6 |

RMN DU ^{31}P (32,45 MHz)

| LIGAND | δ_{Pt} ppm |
|------------------|-------------------|
| 2(PPh_3) cis | - 4652 |
| DPPE | - 4804 |
| DIOP | - 4690 |
| CHDPP | - 4726 |

RMN DU ^{195}Pt (85,88 MHz)

ANNEXE VIII :

CARACTERISTIQUES RMN DES HYDRURES DU PLATINE

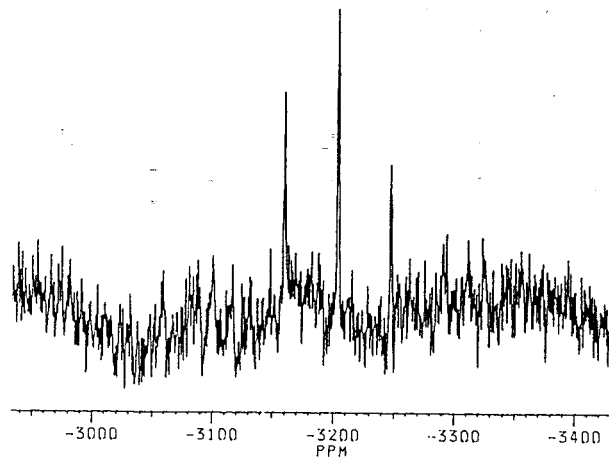
| δ : ppm | I | II | III |
|--------------------------|----------|-----------|------------|
| J : Hz | | | |
| δP_A (32,45 MHz) | 15,10 | 17,35 | 22,85 |
| δP_B | 9,37 | 16,42 | 22,85 |
| δP_X | 5,96 | 15 | 21,5 |
| $^1J(P_A, Pt)$ | 2850 | 2767 | 2810 |
| $^1J(P_B, Pt)$ | 2680 | 2609 | 2810 |
| $^1J(P_X, Pt)$ | 2050 | 2080 | 2200 |
| $^2J(P_A, P_B)$ | 315 | 330 | - |
| $^2J(P_{A/B}, P_X)$ | 21 | 20 | 19 |
| δPt (85,88 MHz) | - 5390 | - 5380 | - 5320 |
| δH (400 MHz) | - 5,15 | - 4,95 | - 6,08 |
| $^1J(Pt, H)$ | 825 | 840 | 753 |
| $^2J(P, H)_{trans}$ | 160 | 155,7 | - |
| $^2J(P, H)_{cis}$ | 18 | 15,3 | - |
| δSn (149,21 MHz) | - 36 | - 22 | - 21 |

I $[Pt_2(\mu DIOP)(DIOP)_2H_2]^{++}$, $[SnCl_3^-]_2$

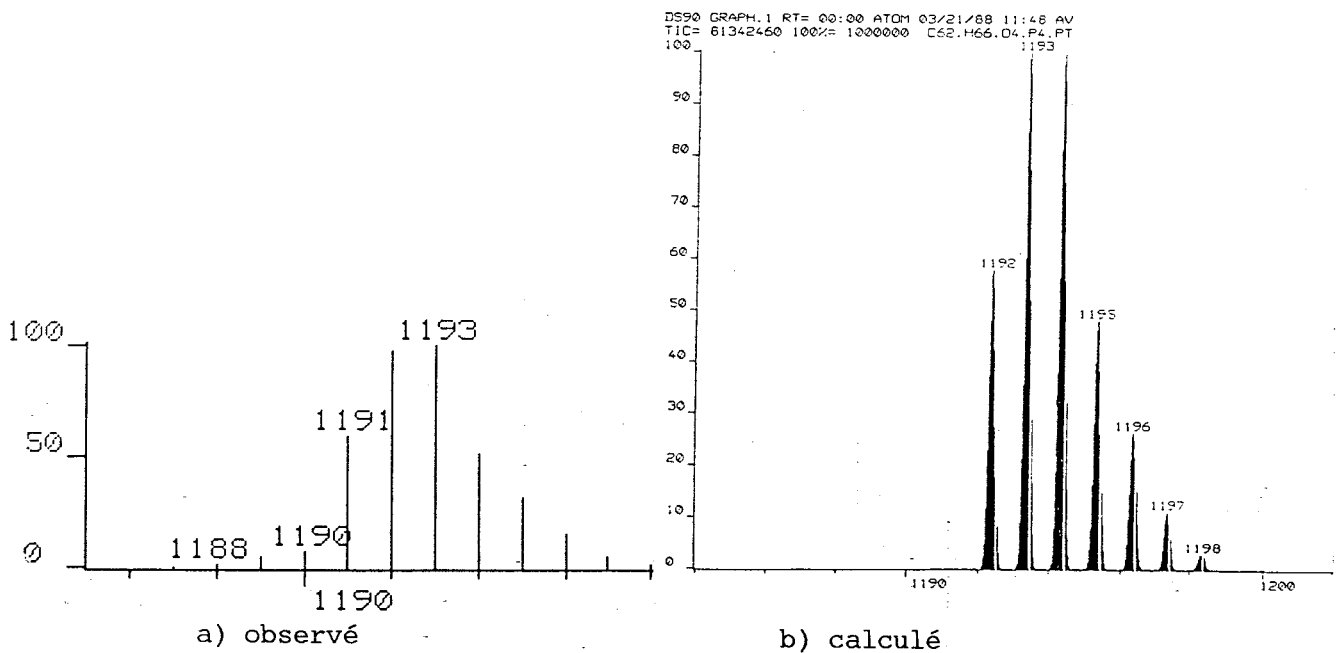
II $[Pt_2(\mu CHDPP)(CHDPP)_2H_2]^{++}$, $[SnCl_3^-]_2$

III $[Pt(PPh_3)H]^+$, $[SnCl_3^-]$

ANNEXE IX :
CARACTERISTIQUES DE Pt(DIOP)₂

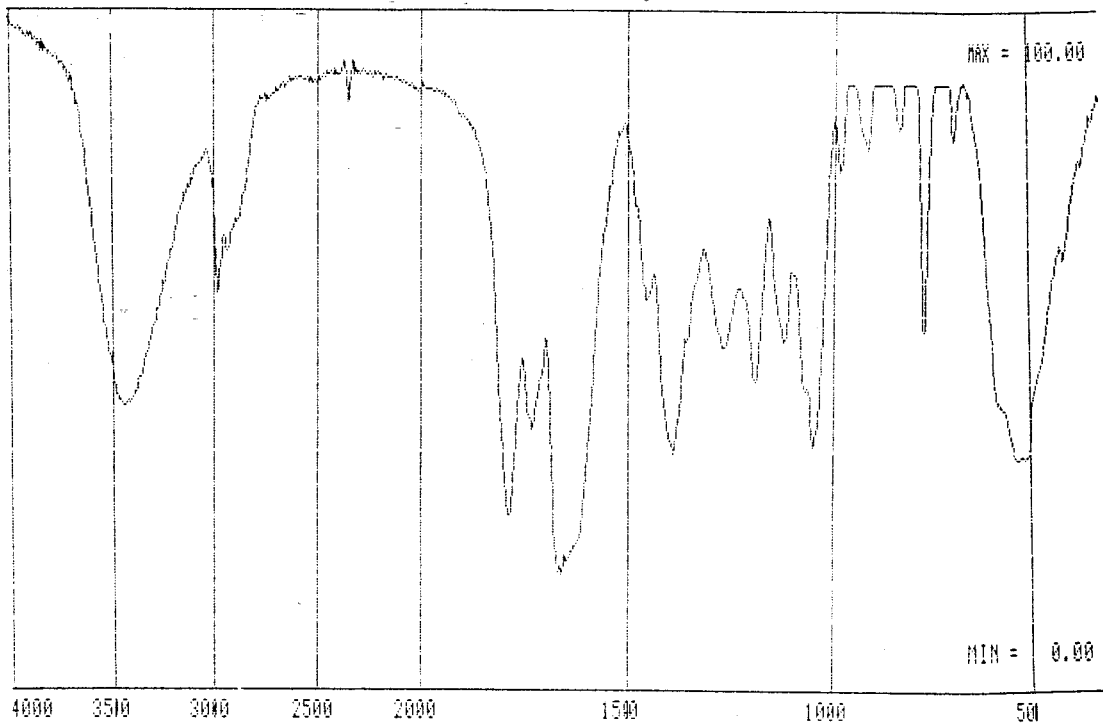


SPECTRE RMN DU ¹⁹⁵Pt (85,88 MHz)

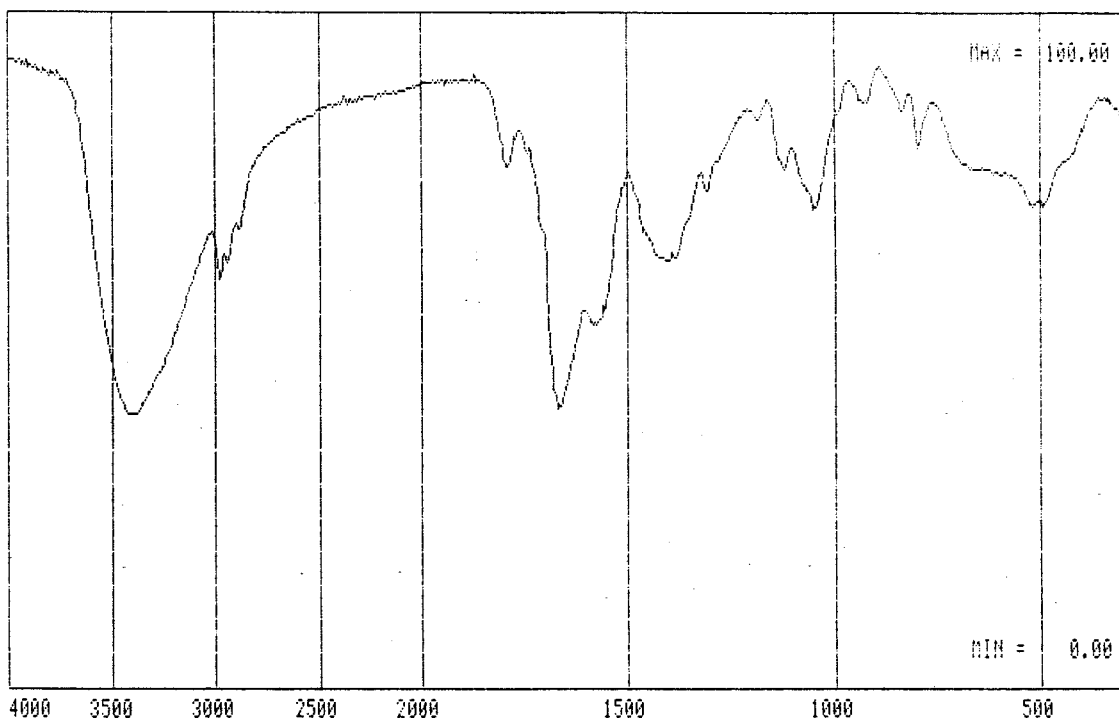


SPECTRE DE MASSE FAB POSITIF

ANNEXE X :



SPECTRE I.R. DE SnCP



SPECTRE I.R. DE Fe CP

ANNEXE XI :

SPECTRE I. R. DE $[\text{Pt}_2(\mu\text{DIOP})(\text{DIOP})_2\text{H}_2][\text{SnCl}_3]_2$

