

50376
1989
131

50376
1989
131

N° d'ordre 405

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE
FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET
MACROMOLECULAIRE

par

Henri SAMAIN

Ingénieur E.N.S.C.L.

TOME 1



**ELECTROSYNTHESE ET UTILISATION EN
CATALYSE D'OUVERTURE DE CARBONATES
ET D'EPOXYDES, DE COMPOSES ETAIN-
COBALT**

T. 2 confidentiel non déposé

Soutenue le 6 Juillet 1989 devant la commission d'examen :

MM	F. PETIT	Président
	J. PERICHON	Rapporteurs
	A. MORTREUX	
	S. LECOLIER	Examineurs
	J.P. CATTEAU	



030 024056 7

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

Je lui adresse toute ma reconnaissance pour avoir inspiré et dirigé ce travail.

Je tiens à remercier la S.N.P.E. et le C.N.R.S. qui ont financé cette étude. Je remercie Monsieur S. Lecolier, ingénieur de recherche à la S.N.P.E., pour l'aide efficace qu'il m'a toujours apporté.

Monsieur J. Périchon, Professeur à l'Université de Paris XII, me fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail. Qu'il soit assuré de ma reconnaissance.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur A. Mortreux, Professeur à l'Université de Lille I, qui a suivi personnellement ces recherches. Je le remercie pour l'aide et les conseils qu'il m'a donnés.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur Catteau, Professeur à l'université de Lille I, qui m'a longuement aidé au cours de cette étude et a aimablement accepté de participer au Jury.

Plusieurs parties de ce travail ont été réalisées en collaboration avec A. Cabrera, J.P. Thoret, S. Naïli et J.F. Carpentier. Je tiens à les remercier pour les intéressantes discussions que nous avons eues ensemble.

Je remercie Madame C. Meliet et Messieurs Mouchel, G. Ricard, A. Delannoy, E. Payen et D. Le Maguer qui ont assuré avec compétence les analyses spectroscopiques de ce travail.

Que tous les chercheurs et les membres de l'équipe de Monsieur F. Petit et Monsieur Mortreux trouvent ici un témoignage de ma sympathie.

SOMMAIRE

pages

Abréviations	1
1 <u>Introduction</u>	3
2 <u>Réactions étudiées</u>	7
2.1 Présentation et intérêt industriel	9
2.2 Choix des précurseurs	10
2.3 Choix des substitutants	11
3 <u>Catalyseurs étudiés</u>	13
3.1 Critères de choix des catalyseurs	15
3.2 Présentation des métaux carbonyles réduits	16
3.3 Choix des métaux carbonyles réduits utilisables en catalyse homogène	22
3.4 Voies classiques d'obtention des composés cobalts carbonyles réduits	28
3.5 Utilisation de l'électrochimie pour synthétiser des composés cobalts carbonyles réduits.	32
3.6 Conclusion	34

4	<u>Activation de l'hydrolyse du carbonate de propylène</u>	35
4.1	Introduction	37
4.2	Taux de transformation et sélectivités obtenus en hydrolyse du carbonate de propylène catalysée par $\text{NaCo}(\text{CO})_4$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$	38
4.3	Mécanisme général de l'hydrolyse du carbonate de propylène catalysée par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$	40
4.4	Mise en évidence de l'espèce catalytique responsable de l'activité de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	51
4.5	Activités comparées de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	56
4.6	Mise en évidence de l'espèce catalytique responsable de l'activité de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$	57
4.7	Activités comparées de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ et $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$	66
4.8	Introduction à la recherche du rôle catalytique de $\text{Co}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$	68
4.9	Mécanisme détaillé de l'hydrolyse du carbonate de propylène catalysée par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$	69
4.10	Conclusion	81
5	<u>Activation de l'attaque du phénol sur le carbonate de propylène</u>	83
5.1	Introduction	85

5.2	Résultats de l'attaque du phénol sur le carbonate de propylène	86
5.3	Mécanisme général de l'attaque du phénol sur le carbonate de propylène catalysée par LiI	87
5.4	Mécanisme catalytique de l'attaque du phénol sur le carbonate de propylène catalysée par LiI	89
5.5	Comparaison des résultats obtenus en attaque du phénol sur le carbonate de propylène catalysée par LiI et $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	90
6	<u>Activation de l'attaque de l'isopropanol sur l'époxy-cyclohexane par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$</u>	97
6.1	Introduction	99
6.2	Généralités sur l'ouverture des époxydes	100
6.3	Résultats de l'activation de l'attaque de l'isopropanol sur l'époxy-cyclohexane par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	106
6.4	Etude de l'activation de l'époxy-cyclohexane par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	110
6.5	Recherche d'un catalyseur plus sélectif	113
6.6	Résultats de l'activation de l'attaque de l'isopropanol sur l'époxy-cyclohexane par $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$	113
6.7	Recherche de l'espèce responsable de l'activité de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$	114

Conclusion

- 1 Démarche
- 2 Conclusion

Annexes

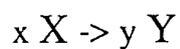
- A.1 Conditions expérimentales
- A.2 Description des réacteurs
- A.3 Description des réactions
- A.4 Analyse des produits
- A.5 Sécurité
- A.6 Programmes
- A.7 Bibliographie

Abréviations

TTG (X) : Taux de transformation global d'un produit de départ X.

$$\text{TTG (X)} = (X_{\text{initial}} - X_{\text{final}}) / X_{\text{initial}}$$

TTS (Y) : Taux de transformation spécifique d'un produit Y obtenu au cours d'une réaction:



$$\text{TTS (Y)} = x \cdot Y_{\text{final}} / (y \cdot X_{\text{initial}})$$

S (Y₁) : Sélectivité en produit final Y₁:

Soient Y₁, Y₂, Y₃ ... les produits de transformation de X,

$$S (Y_1) = Y_1 / (Y_1 + Y_2 + Y_3 + \dots)$$

RS (Y₁) : Régiosélectivité en produit final Y₁:

Soient Y₁ et Y₂ deux régioisomères produits de transformation de X,

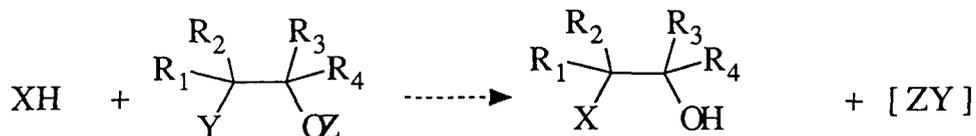
$$\text{RS (Y_1)} = Y_1 / (Y_1 + Y_2)$$

Chapitre premier

Introduction

1 - Introduction

L'application qui nous intéresse ici consiste à faire réagir des nucléophiles X sur des substrats électrophiles dans le but d'obtenir des composés portant des fonctions β-hydroxylées:



Le but de la présente étude est de trouver des composés pouvant activer, par voie catalytique, cette réaction.

Nous avons porté notre choix du catalyseur sur des composés porteurs de charges partielles négatives. Il faut souligner que ce choix est basé sur le principe nécessaire mais non suffisant, que pour qu'un catalyseur soit actif, il faut qu'il puisse s'approcher du substrat. D'autre part, le composé doit pouvoir quitter après activation, le substrat, afin de pouvoir l'utiliser en quantité catalytique. Le modèle qui se dessine est bien sûr, celui d'un nucléophile. La gamme des nucléophiles est étendue. L'activité des nucléophiles classiques tels que I⁻ ou PhS⁻ lors d'attaques de substrats nucléophiles sur des électrophiles est étudiée depuis longtemps.

Les métaux carbonyles réduits, composés dont le métal porte une charge partielle négative, présentent, eux aussi, les propriétés requises pour être utilisés en tant que catalyseur nucléophile:

- ◇ la possibilité de se lier de manière versatile au substrat électrophile
- ◇ une grande solubilité dans les solvants organiques

D'autre part, on connaît les métaux carbonyles réduits pour leur aptitude à catalyser des réactions complexes telles que hydroformylation, hydrogénation, homologation. Au cours de ces réactions, la sphère de coordination du métal est mise à contribution en activant certaines liaisons. On peut donc s'attendre à ce que les métaux

carbonyles réduits présentent, outre leur caractère nucléophile, un pouvoir activant de certaines liaisons.

La démarche qu'il nous faut suivre consiste à:

- 1 Fixer les réactions à étudier en fonction des produits désirés, des facteurs thermodynamiques et économiques,
- 2 Choisir quelques catalyseurs selon les critères que nous définirons,
- 3 Analyser les résultats obtenus en essayant de modéliser l'action des catalyseurs.

Comme pour la plupart des travaux de catalyse, l'ambition est double:

Obtenir les produits désirés et modéliser l'activité des catalyseurs

Toutefois, l'axe directeur reste orienté sur l'obtention des produits.

Chapitre 2

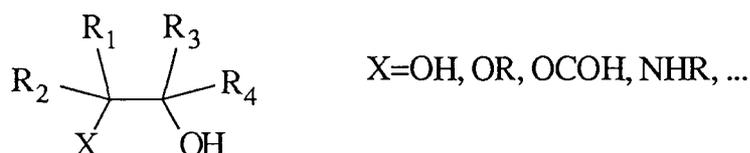
Réactions étudiées

- 2.1 Présentation et intérêt industriel
- 2.2 Choix des précurseurs
- 2.3 Choix des substitutants

2-Réactions étudiées

2.1 Présentation et intérêt industriel

L'étude que nous avons choisie de mener, concerne la préparation de produits ayant une fonction β -hydroxylée.

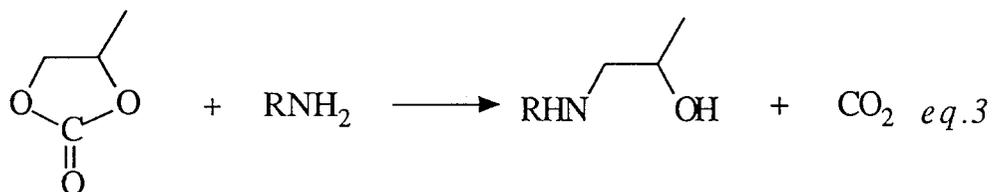
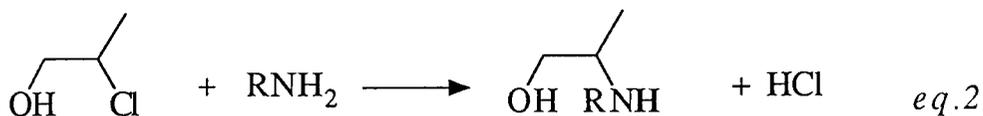
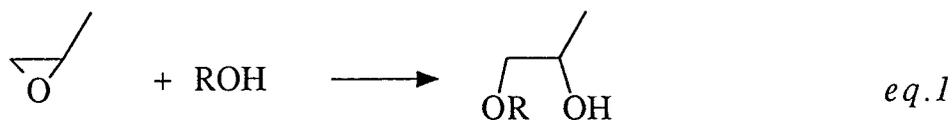


De nombreux produits β -hydroxylés présentent un intérêt industriel soit en tant que produits intermédiaires, soit en tant que produits finis ¹. Les plus importants sont les glycols (antigel, diols pour la fabrication de polyesters, précurseurs de la synthèse du glyoxal, dioxolane et dioxane-1,4), les polyglycols (plastifiants, polyuréthane), les polyéthoxylats (acides gras rendus solubles dans l'eau par éthoxylation pour obtenir des détergents non ioniques), β -aminoalcools (détergents, produits phytosanitaires, épuration des gaz acides (H_2S , CO_2)). D'autre part, de nombreux composés à haute valeur ajoutée présentent des fonctions β -hydroxylées.

Parmi les méthodes classiques de préparation de ces produits, certaines font appel à des substitutions nucléophiles sur des précurseurs de formule



Les précurseurs les plus courants sont les époxydes (Y=Z=rien), les composés β -hydroxyhalogénés (Y=halogène, Z=H), les carbonates (Y=O-, Z=O=C-). Les exemples suivants (eq.1,2,3) illustrent les réactions de préparation de produits ayant une fonction β -hydroxylée à partir de ces précurseurs:



2.2 Choix des précurseurs.

Bien que la nature du précurseur à utiliser dépende du produit désiré, il est souvent possible de choisir parmi plusieurs espèces de précurseurs. Les facteurs qui influencent ce choix sont relatifs aux substrats (facteurs économique et écologique) mais aussi à la réaction de substitution (facteurs cinétique et thermodynamique). En effet les substitutions nucléophiles sont des réactions équilibrées. Le groupe substitué, libéré au sein de la solution au cours de la réaction, peut, à son tour, se comporter en groupe substituant, créant ainsi un équilibre qu'il est parfois difficile de déplacer. Ce problème peut être résolu en employant des précurseurs libérant après substitution des produits très volatils tels que CO_2 ou HCl ou en utilisant un époxyde. La gamme des précurseurs aisément utilisables se réduit donc aux époxydes, aux composés chloro- β -hydroxylés et aux carbonates organiques cycliques.

Au niveau industriel, pour obtenir des produits β -éthoxylés et β -propoxylés, les précurseurs les plus couramment utilisés sont les époxydes correspondants: l'époxyéthane et l'époxypropane, obtenus facilement par oxydations directes et indirectes de l'éthène et du propène. Les principaux débouchés de l'époxyéthane sont ainsi, par ordre d'importance, l'éthanediol-1,2 ($\approx 50\%$), les polyéthoxylats ($\approx 15\%$), l'éthanolamine ($\approx 6\%$) et les glycols éthers ($\approx 6\%$). Les

débouchés de l'époxypropane sont les polypropylène glycols (≈60%), le propanediol-1,2 (≈25%), l'amino-1 propanol-2... . Il faut toutefois noter que l'époxyéthane est un gaz dangereux ce qui diminue son intérêt.

Les carbonates d'éthylène et de propylène ^a, obtenus par carbonatation des époxydes correspondants, ne sont utilisés, en tant que précurseurs, que pour la préparation des glycols.

L'hydrochloration des alcènes permet d'obtenir les composés chloro-β-hydroxylés. Toutefois le coût important de l'oxydation par le chlore limite l'utilisation de ces produits à l'éthoxylation de composés à hautes valeurs ajoutées. De plus, il faut tenir compte du fait que l'hydrochloration classique des alcènes amène à la formation du produit chloré le plus substitué. Ainsi, l'hydrochloration du propène donne un mélange de deux produits: 90% de chloro-1 propanol-2 et 10% de chloro-2 propanol-1. Il advient que l'on n'utilisera la voie de l'hydrochloration que pour obtenir les produits isopropoxylés, produits d'attaque du nucléophile sur le chloro-1-propanol-2.

Les précurseurs que nous avons choisis, sont les époxydes et les carbonates organiques cycliques.

2.3 Choix des produits substituants.

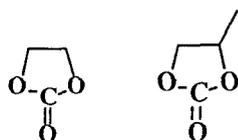
Nous avons choisi les produits substituants en fonction de l'intérêt industriel et scientifique des réactions.

Hydrolyse du carbonate de propylène.

Attaque du phénol sur le carbonate de propylène.

Attaque de l'isopropanol sur l'époxycyclohexane.

a



Chapitre 3

Catalyseurs étudiés

- 3.1 Critères de choix des catalyseurs
- 3.2 Présentation des métaux carbonyles réduits
- 3.3 Choix des métaux carbonyles réduits utilisables en catalyse homogène
- 3.4 Voies classiques d'obtention des composés cobalts carbonyles réduits
- 3.5 Utilisation de l'électrochimie pour synthétiser des composés cobalts carbonyles réduits.
- 3.6 Conclusion

3-Catalyseurs étudiés.

3.1 Critère de choix des catalyseurs.

Les métaux carbonyles réduits sont nombreux. La présente étude a pour but d'effectuer un choix parmi ceux-ci.

Les éléments à définir sont:

- ◇ Le métal
- ◇ Les ligands
- ◇ Le contre anion

Les critères de choix sont:

- 1° L'existence d'une forme anionique.
- 2° La stabilité face aux agents oxydants. Les métaux anions présentent un degré d'oxydation inhabituellement bas. Nous comprenons, par conséquent, qu'un milieu organique puisse aisément les oxyder leur faisant perdre ainsi leur caractère anionique donc catalytique.
- 3° La nucléophilie de l'anion. Cette notion est particulièrement importante car elle doit présider à l'activité des anions choisis. On s'attend à ce que le composé anionique se substitue au groupe partant, puis qu'il laisse la place au substituant. L'anion devra donc présenter une grande stabilité en tant que tel.
- 4° Le coût et la toxicité des composés seront pris en compte.

Il est par contre difficile de prévoir l'effet de la présence de la sphère de coordination métallique.

Pour utiliser ces critères de choix, nous devons nous baser sur des données physiques ou chimiques révélant ainsi les propriétés et les comportements probables des composés.

Une première présentation des métaux carbonyles et de leurs dérivés réduits est indispensable. Elle a pour but de:

- ◇ Définir les métaux pouvant donner des métaux carbonyles réduits.
- ◇ Déterminer la charge pouvant être acquise par ces composés.
- ◇ Définir le degré d'oxydation du métal.

3.2 Présentation des métaux carbonyles réduits.

Les métaux carbonyles et leurs dérivés.

Formules

Les métaux carbonyles et leurs dérivés sont des complexes organométalliques de formule générale M_xL_y et $M_xL_yX_z$ possédant au moins un ligand carbonyle.^a

Les métaux

Le tableau 1 présente les éléments pouvant donner des composés carbonyles avec ou sans autres ligands (P(ure) ou D(érivés))².

^a M représente un métal de coordination, X et L représentent des ligands donneurs de 1 et 2 électrons

Tableau 1.(2)

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
D	P,D	P,D	P,D	P,D	P,D	P,D	D
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	D	P,D	P,D	P,D	P,D	D	
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
	D	P,D	P,D	P,D	P,D	D	D

Nombre de ligands

Le nombre de ligands peut être déterminé par la règle des 18 électrons périphériques. Cette règle est basée sur la stabilité des métaux de transition lorsque le nombre d'électrons de leur couche périphérique (N_{pe}) atteint 18. Cette couche d'électrons périphériques est constituée des N_{va} électrons de valence de l'atome et des N_{su} électrons amenés par les ligands pour former des liaisons entre les ligands et le métal .

Les métaux carbonyles et leurs dérivés

Nous pouvons séparer les métaux carbonyles en deux groupes. Si le métal possède un nombre d'électrons de valence pair, l'ajout de ligands carbonyles (amenant 2 électrons) permet à la couche d'électrons périphériques d'atteindre le nombre de 18 électrons.

Ainsi pour le nickel ($x = 1$, $N_{va} = 10$) on trouve $y=4$: ($Ni(CO)_4$)

$$N_{pe} = 4 \times 2 + 1 \times 10 = 18$$

Il en est de même pour le fer ($Fe(CO)_5$), le chrome ($Cr(CO)_6$) etc...

Il advient que les métaux de nombre d'électrons de valence pair donneront, en général, des métaux carbonyles mono-métalliques.

La transformation d'un ligand carbonyle (de type L) en un groupement carbonyle (de type X_2) peut amener certains métaux de

nombre d'électrons de valence pair à donner des métaux carbonyles polymétalliques. C'est le cas de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (Figure 1)

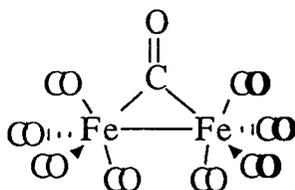


Figure 1: molécule de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $N_{\text{pé}}(\text{Fe})=18$

Pour les métaux de nombre d'électrons de valence impair, la simple complexation par des ligands CO autour du métal ne peut amener le nombre d'électrons périphériques à 18.

Ainsi pour le cobalt ($x = 1$, $N_{\text{va}} = 9$) suivant le nombre de ligands carbonyles $n\text{CO}$, on obtient $N_{\text{pé}}$ égal à 17 ou 19

$$n\text{CO}=4 \quad N_{\text{pé}} = 4 \times 2 + 1 \times 9 = 17 \quad \bullet\text{Co}(\text{CO})_4$$

$$n\text{CO}=5 \quad N_{\text{pé}} = 5 \times 2 + 1 \times 9 = 19 \quad \bullet\text{Co}(\text{CO})_5$$

Aucune de ces deux espèces n'est stable.

La dimérisation de deux espèces à 17 électrons permet d'amener les couches d'électrons périphériques des métaux à 18 électrons.

Ainsi les composés $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ sont des espèces stables.

Les métaux à nombre d'électrons de valence impair donneront donc en général, des métaux carbonyles bimétalliques: $\text{Me}_2(\text{CO})_y$. Il faut cependant noter que certains dimères carbonyles ne sont pas stables. Ainsi le rhodium ne donnera pas $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ mais des produits plus lourds tels que $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ou $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$.

Il est souvent possible de remplacer les ligands carbonyles par d'autres ligands de type L ou X. Le nombre de combinaison est immense. Cependant, seuls les dérivés de métaux carbonyles répondant à la règle des 18 électrons sont stables.(parfois 16)

Degrés d'oxydation des métaux des composés métaux carbonyles.

La notion de degré d'oxydation du métal est essentielle pour comprendre les comportements des métaux carbonyles et de leurs dérivés en chimie organométallique et en catalyse.

Les ligands de type L (ligand carbonyle, phosphine) n'engageant pas de remaniement au sein des électrons de valence de l'atome métallique, ne modifient pas le degré d'oxydation du métal. Ainsi le nickel dans la molécule $\text{Ni}(\text{CO})_4$ garde un degré d'oxydation égal à zéro.

Le degré d'oxydation du métal dépend donc de la présence et de l'électronégativité des ligands de type X.

Nous devons nous pencher sur les caractères ioniques et covalents présentés par les liaisons au sein des composés métalliques carbonylés. Ces caractères dépendent des électronégativités relatives des atomes impliqués dans la liaison métal - ligand X.

Nous pouvons, dans un premier temps, utiliser l'échelle d'électronégativité des éléments à l'état natif. Dans ce cas, les métaux de transition ont à peu près tous la même électronégativité (aux alentours de 1.8). Ainsi, de par la grande différence d'électronégativité existant entre les métaux alcalins et les métaux de transition ($\Delta\text{Electronégativité}=1-1.8=-0.8$), nous pouvons considérer la liaison alcalin-métal comme assez ionisée et attribuer un degré -1 au métal.

$\text{Na}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$: tétracarbonylcobaltate de sodium

Selon cette même échelle d'électronégativité, nous devrions attribuer un caractère covalent à la liaison hydrogène-cobalt et une charge très légèrement positive au cobalt. Or il s'avère que dans le composé $\text{HCo}(\text{CO})_4$, cette liaison est très polarisée et que l'atome de cobalt porte une charge partielle négative³. Cette contradiction s'explique par la très importante stabilité du composé $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ provenant du fait que son atome métallique possède 18 électrons périphériques. Des études ont montré que l'électronégativité du groupement $\text{Co}(\text{CO})_4$ est proche de celle de $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ c'est à dire 2.5⁴. Face aux groupements carbonyles, les métaux seront considérés comme portant un degré d'oxydation positif. Ainsi, les atomes de fer dans $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ présentent un degré +I. (voir figure 1)

Il faudra tenir compte de cette possible stabilisation en considérant que les métaux formant des composés métaux carbonyles peuvent être plus électronégatifs que prévus.

Les métaux carbonyles réduits.

Les métaux carbonyles réduits regroupent les dérivés de métaux carbonyles dont le degré d'oxydation métallique est négatif .

Les métaux

Le tableau 2 présente les métaux capables de donner des métaux carbonyles réduits par des alcalins ². Les degrés d'oxydation des métaux peuvent être considérés ici comme négatifs (-1 , -2)

tableau 2 (2,5)

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	P,D	P,D	P,D	P,D	P,D	P,D	
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	P	P,D	P	P ⁵ ,D ⁵	P ⁵		
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
	P	P,D	P,D		P ⁵ ,D ⁵		

Obtention des métaux carbonyles réduits

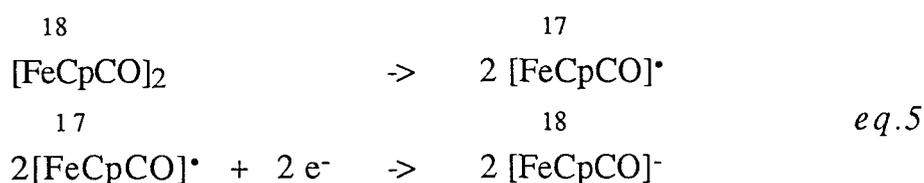
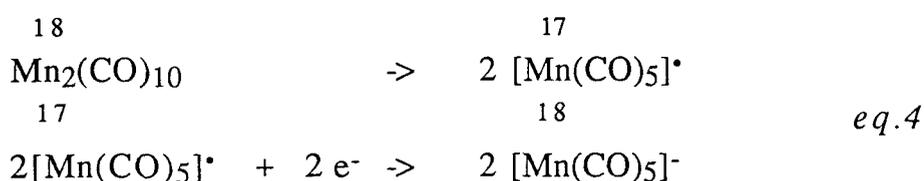
Les méthodes d'obtention des métaux carbonyles réduits sont des réductions qui consistent à:

soit couper une liaison M-X pour donner M⁻ ou MR

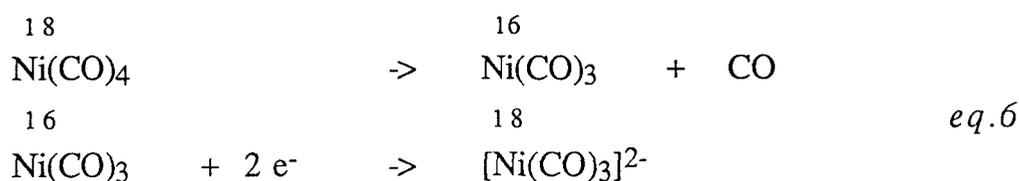
soit ôter un ligand L pour donner M²⁻ ou MRR'

Quelques exemples de métaux carbonyles réduits

Les métaux carbonyles ou dérivés portant un ligand de type X peuvent donner des espèces à 17 électrons par simple rupture homolytique de la liaison M-X. Ces espèces sont réduites pour donner un produit à 18 électrons. C'est le cas des métaux carbonyles de nombre d'électrons de valence impair (eq.4) ou des dérivés de métaux carbonyles de nombre d'électrons de valence pair possédant un ligand de type X (eq.5) :



Les métaux carbonyles à base de métaux à nombre d'électrons de valence pair doivent perdre un ligand carbonyle puis gagner deux électrons pour arriver à 18 électrons.(eq.6)



Il apparait que la réduction de ces composés est moins aisée que celle des précédents.

Nous avons donc vu que la plupart des métaux carbonyles pouvait donner des composés anioniques. Le degré d'oxydation du métal peut être négatif. Selon le nombre de ligands X, le métal portera 1, 2 ou 3 charges négatives théoriques.

Pour poursuivre notre sélection, nous allons faire appel aux critères de choix 2 et 3.

3.3 Choix de métaux carbonyles réduits utilisables en catalyse homogène.

Le critère de choix N° 2.

Une notion fondamentale, conditionnant le choix des métaux en catalyse, est la stabilité du composé métallique face au milieu. La catalyse ne peut être assurée si l'on emploie un catalyseur extrêmement sensible au milieu. Ainsi, en utilisant un métal anion dans un milieu organique plutôt oxydant (présence de fonction cétone par exemple) , le composé métallique se trouvera très vite oxydé, perdant alors ses propriétés anioniques. Il importe donc de choisir le métal de telle façon que le composé métallique réduit ne soit pas exagérément réducteur et puisse avoir un temps de vie assez long pour pouvoir être utilisé en quantité catalytique.

Données physico-chimiques

Nous avons donc recherché dans la littérature des informations pouvant nous donner des idées sur les pouvoirs réducteurs des métaux anions existant. L'étude des potentiels d'oxydoréduction des métaux carbonyles peut nous renseigner sur le pouvoir réducteur des espèces métalliques réduites.

Etude des potentiels de réduction des métaux carbonyles .

Le tableau 3 donne les potentiels de demi-vague des couples M/M(-I) ou M/M(-II).⁶

Tableau 3: (6)

Produit de départ	Produit réduit	+E _{1/2} Volts	n
(CpCr(CO) ₃) ₂	[CpCr(CO) ₃] ⁻	-1.3	2
(CpMo(CO) ₃) ₂	[CpMo(CO) ₃] ⁻	-1.4	2
Mn ₂ (CO) ₁₀	[Mn(CO) ₅] ⁻	-1.7	2
Re ₂ (CO) ₁₀	[Re(CO) ₅] ⁻	-2.3	2
(CpFe(CO) ₂) ₂	[CpFe(CO) ₂] ⁻	-2.2	2
(CpRu(CO) ₂) ₂	[CpRu(CO) ₂] ⁻	-2.6	2
Co ₂ (CO) ₈	[Co(CO) ₄] ⁻	-0.9	2
(CpNi(CO)) ₂	[CpNi(CO)] ⁻	-2.4	2
Fe ₂ (CO) ₉	[Fe(CO) ₄] ²⁻	-2.4	2

potentiel mesuré vs 10⁻³ Ag/AgCl
n=nombre d'électrons par molécule de produit de départ

Il apparait que certains métaux carbonyles ou dérivés sont plus facilement réductibles que d'autres. C'est le cas de Co₂(CO)₈ qui présente un potentiel de réduction particulièrement élevé. Thermodynamiquement parlant, cela signifie que l'espèce [Co(CO)₄]⁻ n'a pas besoin de se situer dans une zone où le potentiel électrique est spécialement négatif pour exister. Elle pourra donc, à priori, se trouver près d'une molécule de substrat organique de pouvoir oxydant limité sans être détruite.

Le critère de choix N°3.

Pour notre application, la nucléophilie du catalyseur est une donnée primordiale. Le catalyseur doit pouvoir réagir avec l'électrophile (1^{ère} étape), induisant pour le substrat des transformations irréversibles (2^{ème} étape), pour se retirer en fin de réaction (3^{ème} étape).

C'est, bien entendu, une condition essentielle pour que le composé, dit catalyseur, puisse être employé en quantité catalytique.

Données physico-chimiques

Les constantes de vitesse de réactions d'attaque de métaux carbonyles réduits sur des électrophiles peuvent nous donner une idée assez précise du comportement du catalyseur face au substrat lors de la première étape. Ces données sont toutefois insuffisantes puisque elles ne nous renseignent pas sur les autres étapes.

La troisième étape dépend de la stabilité des espèces anioniques. L'étude des constantes de dissociation des acides $H-[M_{\text{réduit}}]$ peut nous renseigner sur la stabilité des formes anioniques.

Etude des constantes de vitesse relatives d'attaque d'anions métalliques sur un halogénure d'alkyle.

Les données réunies par Kochi ⁷ (tableau 4) montrent que $[Co(CO)_4]^-$ est le moins réactif des métaux carbonyles réduits étudiés.

Tableau 4:

anion métallique	constante de vitesse a,b
$[CpFe(CO)_2]^-$	$7 \cdot 10^7$
$[CpNiCO]^-$	$5.5 \cdot 10^6$
$[Re(CO)_5]^-$	$2.5 \cdot 10^4$
$[CpW(CO)_3]^-$	500
$[Mn(CO)_5]^-$	77
$[CpCr(CO)_3]^-$	4
$[Co(CO)_4]^-$	1

a: constante de vitesse de second ordre
b: constante de vitesse relative à $[Co(CO)_4]^-$

Comme nous l'avions remarqué, cette faible réactivité n'est pas vraiment préoccupante.

Etude des équilibres acidobasiques des acides de métaux carbonyles

Les pKa des acides de métaux carbonyles peuvent nous renseigner sur la stabilité des bases conjuguées c'est à dire des métaux carbonyles anions (tableau 5)⁵. Ils révèlent la tendance que peuvent avoir les métaux carbonyles réduits à exister soit en tant que métaux carbonyles anions, soit en tant qu'espèces covalentes face à un élément(H) d'électronégativité moyenne (2.1) .

Tableau 5

équilibre acidobasique	pKa
$\text{HMn(CO)}_5 \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{Mn(CO)}_5]^-$	7
$\text{H}_2\text{Fe(CO)}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{HFe(CO)}_4]^-$	4
$[\text{HFe(CO)}_4]^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + [(\text{Fe(CO)}_4)_2]^-$	13
$\text{HCo(CO)}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{Co(CO)}_4]^-$	0

Nous pouvons noter l'importante stabilité de l'espèce anionique $[\text{Co(CO)}_4]^-$ par rapport aux autres métaux carbonyles anions.

Effet de ligand.

Il est bien sûr possible de remplacer un certain nombre de ligands CO par d'autres ligands de type L. Le degré d'oxydation du métal ne s'en trouve pas modifié. Cependant un échange de ligands peut induire un changement de stabilité du composé. Ainsi l'échange d'un ligand CO par un ligand triphénylphosphine engendre une forte décroissance de la stabilité de l'anion cobaltate ⁸ (tableau 6).

Tableau 6: (8)

équilibre acidobasique	pKa
$\text{HCo(CO)}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{Co(CO)}_4]^-$	0
$\text{HCo(CO)}_3\text{P(C}_6\text{H}_5)_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{Co(CO)}_3\text{P(C}_6\text{H}_5)_3]^-$	7

Conclusion

De par sa stabilité, $[\text{Co(CO)}_4]^-$ apparaît comme l'anion métallique idéal. En contre partie, on ne s'attend pas à ce qu'il réagisse violemment avec le substrat électrophile. La présence de ligands basiques, tels que des phosphines, est à éviter. Nous pouvons aussi ajouter que les composés cobalts carbonyles présentent l'avantage d'être bons marchés (en comparaison des composés à base de rhodium, rhénium ...) et peu toxiques (en comparaison des composés au fer et au nickel). Nous étudierons donc en priorité $[\text{Co(CO)}_4]^-$.

$[\text{Mn(CO)}_5]^-$, bien que théoriquement moins approprié que $[\text{Co(CO)}_4]^-$ mais de faible coût et peu dangereux, sera l'objet d'une étude lors de notre application.

Nous nous penchons maintenant sur le dernier point à définir: le contre-anion.

Choix des contre-anions.

La notion de contre-anion est ici assez large. Elle englobe tout atome ou groupement d'atomes lié de façon ionique ou covalente à $[\text{Co(CO)}_4]$. Il reste toutefois que l'atome en contact avec le cobalt est supposé porter une charge partielle positive.

Le choix du contre anion est grand. Le tableau 7 présente les contre-anions des composés cobalts carbonyles réduits décrits dans la littérature.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI
⁹ H														
²⁸ Li											²³ B	¹⁰ C		
¹⁹ Na											²² Al	^{15,16} Si	²⁷ P	²⁹ S
²⁶ K							² Mn	² Fe	Co	² Ni		^{17,21} Ge	² As	³⁰ Se
						³¹ Mo		³⁴ Ru	³³ Rh		² Ag	^{13,14} Sn	²⁸ Sb	
						³¹ W		³² Os		² Au	¹¹ Hg	^{12,14} Pb	¹⁸ Bi	
											²⁰ Tl			
											²⁰ Ga			
											²⁵ Zn			
											²⁴ Cd			

Tableau 7: Eléments connus pour se lier avec une ou plusieurs entités tétracarbonyles cobalts. Références en exposant. Les éléments représentés ombrés possèdent une électronégativité supérieure ou égale à celle de Co(CO)₄.

Il est bien évident que la nature du contre-anion doit avoir une influence sur l'activité du catalyseur. Ainsi un composé cobalt carbonyle réduit covalent n'agira-t'il pas, face à un substrat, de façon similaire à un composé ionique.

Afin de limiter le nombre de tests catalytiques, nous n'avons retenu que trois composés:

un ionique: $\text{NaCo}(\text{CO})_4$

un covalent: $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

et un précurseur de $\text{Co}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Pour clore cette introduction, il ne nous reste plus qu'à présenter les méthodes d'obtention et les comportements de ces composés.

3.4 Voies classiques d'obtention des composés cobalts carbonyles réduits

Les méthodes d'obtention de composés cobalts carbonyles réduits

Description des méthodes:

Trois méthodes sont utilisées :

A Action d'un agent réducteur sur des composés de cobalt non réduits.

B Dismutation du dicobaltoctacarbonyle par action d'une base.

C Substitution de ligands X sur des composés cobalts carbonyles réduits.

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Co}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$.

Lorsqu'il est placé dans certaines conditions de pression et de solvant, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ se dismute pour donner $\text{Co}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$ (méthode de type B).



eq.7

Il est intéressant de noter les facteurs influençant cet équilibre:

La présence d'une entité basique.

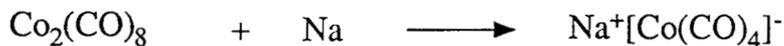
Une faible pression de monoxyde de carbone.

Le solvant peut jouer le rôle de l'entité basique. Ainsi le dicobaltoctacarbonyle se dismute spontanément sous pression d'azote lorsqu'il est solubilisé dans le méthanol ou un mélange d'eau et de THF^{35,36}.

NaCo(CO)₄

Deux méthodes d'obtention de NaCo(CO)₄ sont décrites dans la littérature:

◇ Réduction de Co₂(CO)₈ par le sodium(méthode de type A)³⁷,



◇ Action de la soude sur Co₂(CO)₈ (méthode de type B)¹⁹



Cette dernière voie d'accès à NaCo(CO)₄ présente l'inconvénient de produire de grandes quantités de produits secondaires (Co(OH)₂).

$\text{NaCo}(\text{CO})_4$ est connu pour sa très grande instabilité à l'air. Par conséquent, la première préparation sera préférée car elle s'effectue en peu d'opérations limitant ainsi les risques de destruction.

$\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$.

Trois voies d'accès classiques ont été rapportées :

◇ Réduction de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ par l'étain métallique (méthode de type A)

L'étain divisé en excès ne donne que 14% de rendement en $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ après 6 jours de réaction avec le dicobaltoctacarbonyle à température ambiante¹⁴.

◇ Action de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sur SnCl_4 (méthode de type B)¹³.

Là aussi, les rendements sont faibles (11%). De grandes quantités de produit secondaire sont formées.

◇ Réduction de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ par SnCl_2 (méthode de type A et B)³⁸, ou par SnAr_2 ³⁹

Cette méthode allie réduction et dismutation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Il y a d'abord réduction d'une première molécule de dicobaltoctacarbonyle par SnCl_2 pour donner $\text{SnCl}_2[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ puis une substitution des chlorures par des entités $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ provenant d'une dismutation *in situ* d'une autre molécule de dicobaltoctacarbonyle. C'est la meilleure préparation par voie chimique de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ car elle permet d'atteindre des rendements d'environ 80% en produit brut en quelques heures⁴⁰.

Avantages et inconvénients des différentes méthodes d'obtention des cobalts carbonyles réduits.

1 pureté des produits

La méthode permettant d'obtenir les composés cobalts carbonyles réduits les plus purs est celle qui utilise la réaction d'un réducteur sur le

dicobaltoctacarbonyle (méthode de type A). Les autres fournissent des sous produits plus ou moins difficiles à éliminer : NaCl^a , Co^{2+} ...

2 durée de la réaction

L'échange de ligands X permet d'obtenir très rapidement les composés désirés. La réduction du dicobaltoctacarbonyle n'est assez rapide que si l'on utilise des réducteurs puissants.

Il apparait qu'il n'existe pas de méthodes idéales pour synthétiser rapidement des cobalts carbonyles réduits à l'état pur autres que les tétracarbonylcobaltates de métaux alcalins. Or les cinétiques de synthèse des espèces et leurs puretés sont deux facteurs déterminants pour leurs utilisations en catalyse. Nous avons donc été amenés à améliorer la synthèse des cobalts carbonyles réduits. Deux voies sont possibles:

- ◇ purifier les produits de réaction des méthodes (B) et (C).
- ◇ accélérer la cinétique des réactions de réduction du dicobaltoctacarbonyle(A).

La première possibilité est simple et fait appel aux techniques de purification des composés organométalliques: recristallisation, lavage Les résultats sont exposés au chapitre Annexe.

La deuxième possibilité qui a été étudiée au laboratoire du professeur Petit fait appel à l'électrochimie.

^a Natrum Muriaticum

3.5 Utilisation de l'électrochimie pour synthétiser des composés cobalts carbonyles réduits.

Introduction

Cette technique a été développée par le docteur A. Cabrera dans le but d'obtenir le tétrakis tétracarbonylcobaltate d'étain à l'état pur⁴¹.

Comparaison théorique entre électroréduction et réduction

En théorie l'utilisation de l'électrochimie n'a qu'une action cinétique sur la synthèse du composé. Son rôle est de forcer une réaction d'oxydoréduction difficile à mettre en oeuvre, par l'utilisation d'une force électromotrice. Nous utiliserons donc les mêmes produits de départ que ceux employés lors de l'action d'un réducteur sur le dicobaltoctacarbonyle: le réducteur et le dicobaltoctacarbonyle

Domaine d'application de l'électroréduction du dicobaltoctacarbonyle

Nous n'utilisons l'électrochimie que pour les réactions posant des problèmes de cinétiques. En général ces réactions présentent des variations d'enthalpie libre faiblement négatives. Ce n'est pas le cas des réductions par les alcalins. D'autre part l'électrochimie peut aussi être utilisée pour forcer des réactions de variations d'enthalpie libre positives. La stabilité du produit obtenu dépend dans ce cas de la cinétique de décomposition, thermodynamiquement possible. Cette cinétique est, en général, lente pour des variations d'enthalpie libre faiblement positives.

Le schéma 1 résume les différents cas possibles.

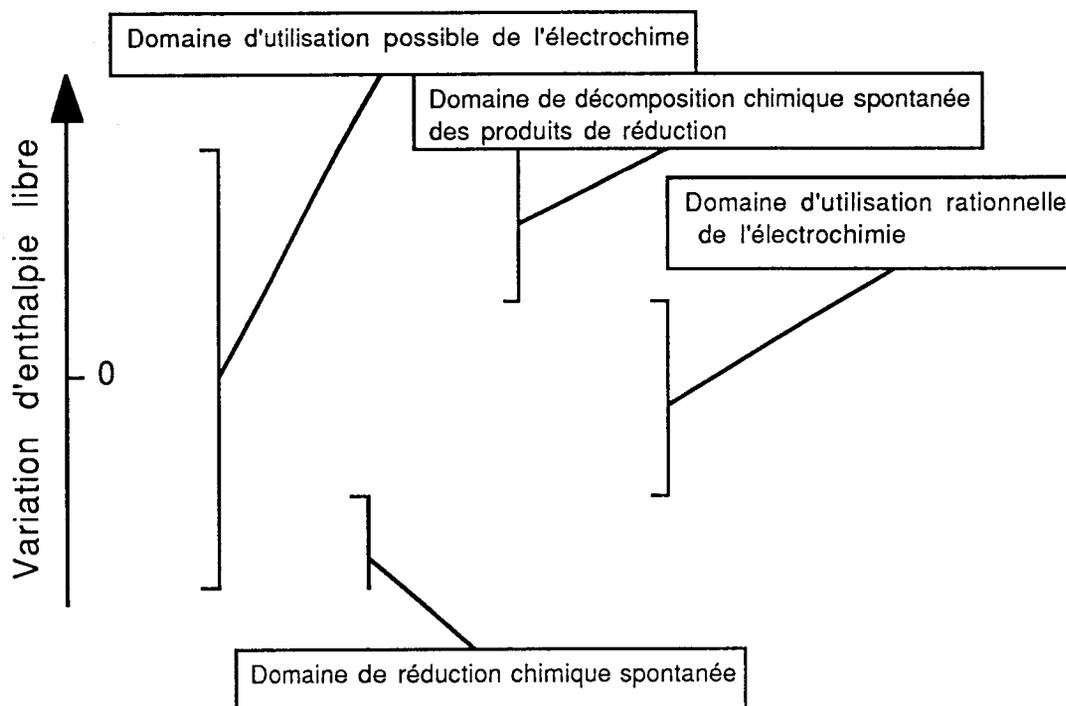


Schéma 1: Domaine d'utilisation rationnelle de l'électrochimie en fonction de la variation d'enthalpie libre de la réaction à assister.

Calcul de la variation d'enthalpie libre de la réduction du dicobaltoctacarbonyle, potentiel de réduction du dicobaltoctacarbonyle.

Le calcul de la variation d'enthalpie libre se fait par le calcul de la différence entre le potentiel de réduction du dicobaltoctacarbonyle et le potentiel d'oxydation du réducteur. En général, on se base sur les potentiels de demi-vague mesurés directement par polarographie ou recalculés d'après les données obtenues en voltammétrie. Le potentiel de réduction du dicobaltoctacarbonyle, mesuré dans le mélange carbonate de propylène/benzène, se situe autour de -0.7 volts *v s* Ag/AgCl/NBu₄Cl(10⁻²M).

Electrosynthèse du tétrakis tétracarbonylcobaltate d'étain.⁴¹

L'équation bilan de la réaction est



L'anode utilisée est en étain. La réaction de réduction du dicobaltoctacarbonyle se fait à la cathode (en platine) dont le potentiel électrique est maintenu à -0.8 Volts par rapport à une électrode de référence Ag/Ag⁺. Un générateur de tension relie la cathode et l'anode.

La cellule électrochimique ne comporte qu'un compartiment. Ainsi les ions [Co(CO)₄]⁻ et Sn²⁺ formés peuvent réagir en solution pour donner le composé: Sn(Co(CO)₄)₂, immédiatement oxydé en Sn(Co(CO)₄)₄ par Co₂(CO)₈.

A. Cabrera utilise un mélange carbonate de propylène/benzène comme solvant électrochimique. Le composé Sn(Co(CO)₄)₄ rouge précipite assez rapidement. Le précipité est recueilli par filtration puis séché. Les rendements obtenus sont environ 60%.

Cette méthode est spécialement efficace pour obtenir Sn(Co(CO)₄)₄ sans sous produits. Les méthodes chimiques sont plus lentes et ne donnent pas Sn(Co(CO)₄)₄ à l'état pur.

3.6 Conclusion

La réduction du dicobaltoctacarbonyle permet d'obtenir des composés assez stables. Leurs propriétés d'inertie face aux oxydants organiques, de solubilité en milieu organique et leurs caractères anioniques en font des composés théoriquement utilisables en catalyse homogène.

Chapitre 4

Activation de l'hydrolyse du carbonate de propylène

-4.1 Introduction

-4.2 Taux de transformation et sélectivités obtenus en hydrolyse du carbonate de propylène catalysée par $\text{NaCo}(\text{CO})_4$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

-4.3 Mécanisme général de l'hydrolyse du carbonate de propylène catalysée par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

-4.4 Mise en évidence de l'espèce catalytique responsable de l'activité de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

-4.5 Activités comparées de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

-4.6 Mise en évidence de l'espèce catalytique responsable de l'activité de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

-4.7 Activités comparées de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ et $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

-4.8 Introduction à la recherche du rôle catalytique de $\text{Co}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$

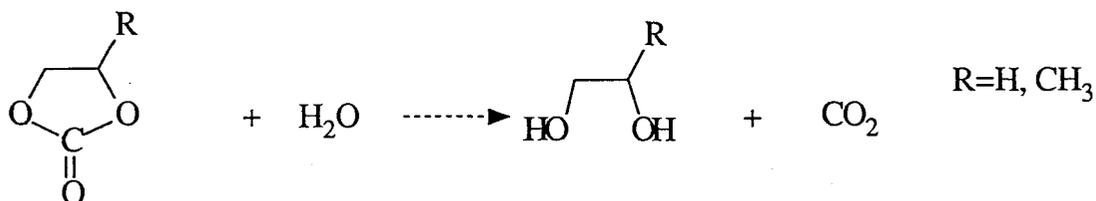
-4.9 Mécanisme détaillé de l'hydrolyse du carbonate de propylène catalysée par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

-4.10 Conclusion

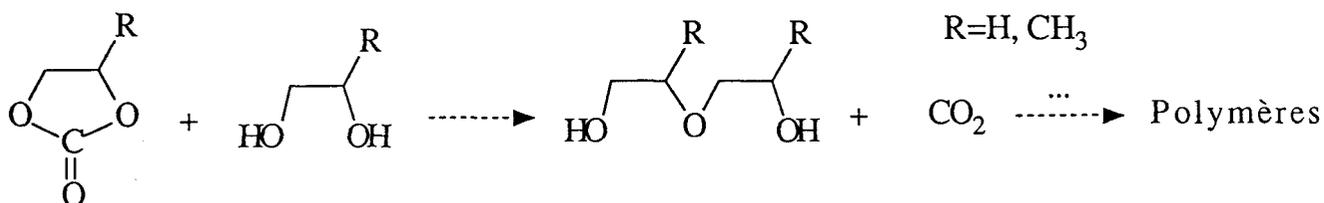
4-Activation de l'hydrolyse du carbonate de propylène.

4.1 Introduction.

De par leurs intérêts industriels ⁴², de nombreuses études ont été effectuées pour mettre au point des procédés de préparation de monoglycols (éthanediol-1,2 , propanediol-1,2) à partir des carbonates correspondants.



Les problèmes posés par cette réaction sont d'ordre cinétique, les carbonates organiques cycliques sont stables, même à haute température, mais aussi de sélectivité car les diols formés au cours de la réaction ont tendance à réagir, en compétition avec l'eau, sur les molécules de carbonates organiques cycliques restantes pour donner des polyglycols:



Les hydrolyses acide et basique (HCl^{43} , NaOH^{43} , $\text{K}_2\text{CO}_3^{44}$) sont connues et étudiées depuis longtemps. Cependant ces procédés ,utilisant un excès d'eau pour limiter la formation de polyglycols, ne sont pas très satisfaisants car il est difficile d'ôter l'excès d'eau en fin de réaction, les

glycols y étant solubles. Les efforts se sont donc portés sur la recherche de catalyseurs permettant d'utiliser un minimum d'eau (tableau 8).

Tableau 8

catalyseur	<u>eau</u> carbonate	T °C	TTS %	ref.
Al ₂ O ₃ ,SiO ₂ ,Cu	1.5	120	99.9	45
Al ₂ O ₃	1.5	140	99	46
Ph ₄ Sb ⁺ X ⁻	en faible excès	120	-	47
KI	2	170	90	48

Récemment, au laboratoire du professeur Petit, A. Cabrera⁴¹ a obtenu de très bonnes sélectivités, tout en utilisant un rapport eau/carbonate égal à 1, en employant Sn(Co(CO)₄)₄ comme catalyseur à 150°C.

La partie suivante décrit les résultats obtenus avec quelques composés cobalts carbonyles réduits typiques.

4.2 Taux de transformation et sélectivités obtenus en hydrolyse du carbonate de propylène catalysée par NaCo(CO)₄, Co₂(CO)₈, Sn(Co(CO)₄)₄.

Conditions opératoires.

Pour pouvoir mener des études comparatives, nous nous sommes fixés des conditions opératoires standards: Température = 150°C, ([eau]/[carbonate de propylène]=1), solvant: benzène, temps de réaction = 16 heures.

Résultats.

Tableau 9: Résultats

catalyseur	<u>Substrat</u> catalyseur	TTG %	sélectivité %
NaCo(CO) ₄ ^a	1000	10 à 20	>99
Co ₂ (CO) ₈	1000	>99	>99
Sn(Co(CO) ₄) ₄ ^b	1000	>99	>99
Sn(Co(CO) ₄) ₄ ^c	1000	>5	-
Sn(Co(CO) ₄) ₄ ^d	1000	82	>99

30 bars de monoxyde de carbone sont imposés pour stabiliser les catalyseurs.

a : Na Co(CO)₄ est préparé à partir de Na et Co₂(CO)₈
b : Sn(Co(CO)₄)₄ électrogénéré
c : Sn(Co(CO)₄)₄ préparé par voie chimique à partir de SnCl₂ et Co₂(CO)₈,
lavé une fois au pentane.
d : Sn(Co(CO)₄)₄ préparé par voie chimique à partir de SnCl₂ et Co₂(CO)₈,
lavé trois fois au pentane.

D'après ce tableau, nous pouvons noter que, à l'instar de Sn(Co(CO)₄)₄, Co₂(CO)₈ est un bon catalyseur de l'hydrolyse du carbonate de propylène. Sn(Co(CO)₄)₄ généré chimiquement n'est actif que s'il a été préalablement purifié par lavage au pentane. Cette perte de réactivité est peut être due à la présence d'ions chlorures provenant de la réaction entre SnCl₂ et Co₂(CO)₈. La purification de Sn(Co(CO)₄)₄ diminue fortement les rendements de préparation de Sn(Co(CO)₄)₄ par voie chimique (30% après trois lavages au pentane).

Les études suivantes portent donc sur l'hydrolyse du carbonate de propylène catalysée par Co₂(CO)₈ et par Sn(Co(CO)₄)₄ électrogénéré.

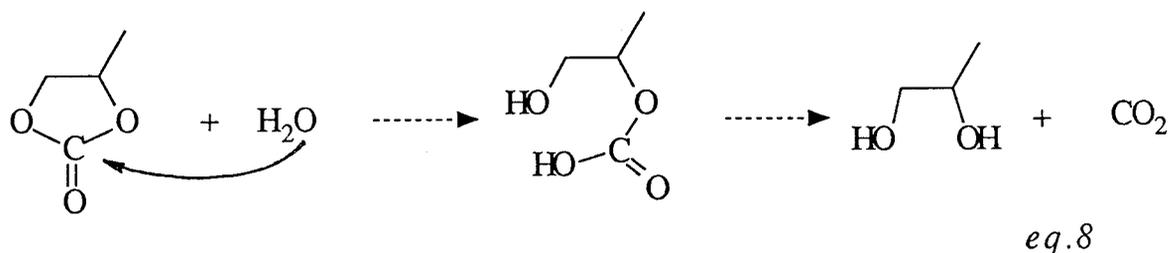
Nous discuterons par la suite, de l'origine de l'activité de ces composés. L'étude exposée ici a trait au mécanisme général d'hydrolyse du carbonate de propylène catalysée par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$.

4.3 Recherche du mécanisme général de l'hydrolyse du carbonate de propylène catalysée par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$.

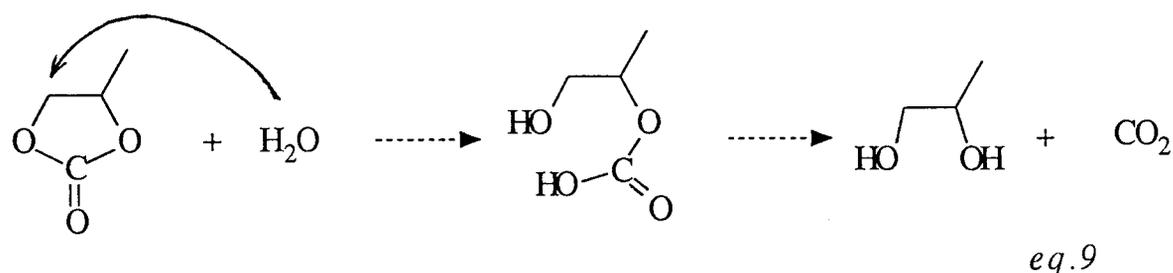
Introduction

Quatre mécanismes généraux sont possibles pour cette réaction:

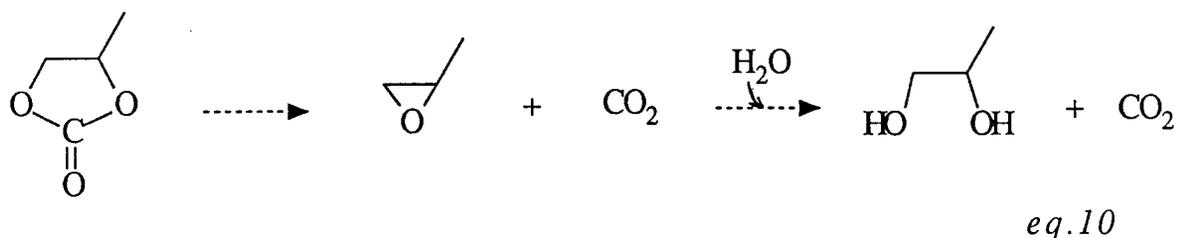
A Attaque de l'eau sur la fonction carbonyle du carbonate de propylène, puis rupture du cycle.



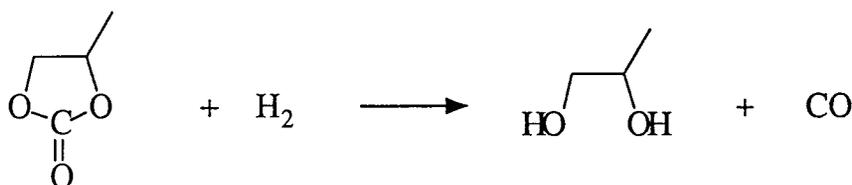
B Attaque de l'eau sur une des deux fonctions alcooxy du carbonate de propylène, puis rupture du cycle.



C Décarbonation du carbonate de propylène⁴² pour former l'époxypropane, puis attaque de l'eau sur l'époxyde.



D Réduction de l'eau par le monoxyde de carbone pour donner une molécule de dioxyde de carbone et une molécule d'hydrogène⁴⁹, puis réduction de la fonction carbonate du carbonate de propylène donnant une molécule de monoxyde de carbone et le propanediol-1,2.



eq. 11a et 11b

Des expériences menées par Sarel et col⁴³ sur l'hydrolyse du carbonate de propanediol-1,3 par de l'eau faiblement enrichie (1.5%), catalysée par NaOH et HCl, ont montré que l'eau attaquait la position carbonyle de ce carbonate. Ces résultats, importants, sont toutefois sujets à discussion car les techniques d'analyses des produits marqués ne semblaient pas très précises.

Réaction d'hydrogénation du carbonate de propylène sous pression de monoxyde de carbone

Afin de déterminer si le mécanisme général est le mécanisme D, nous avons effectué une expérience mettant en jeu les produits de la deuxième étape de ce mécanisme (eq. 11b): une pression de monoxyde

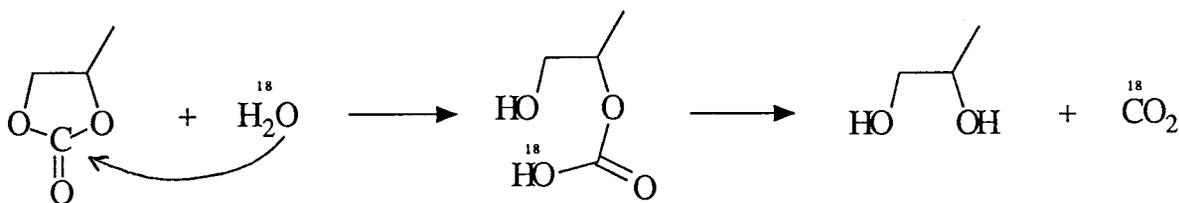
de carbone et d'hydrogène (120 bars de CO:H_2 (1:1) puis 60 bars de CO:H_2 (1:1)), le carbonate de propylène et le catalyseur $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$. Nous n'avons observé aucune transformation du carbonate de propylène, ce qui prouve, à priori, que le mécanisme de réaction n'est pas le mécanisme D (eq.11).

Hydrolyse du carbonate de propylène par H_2^{18}O

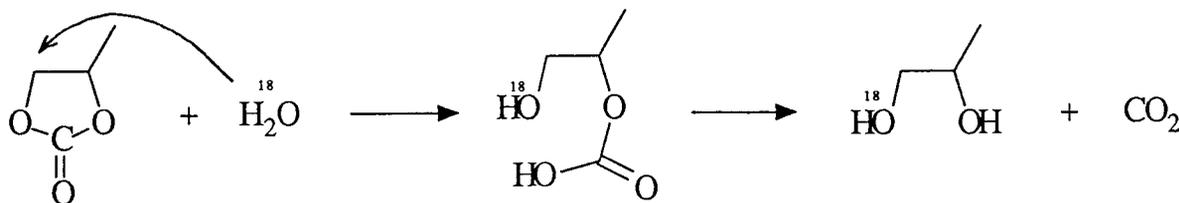
Présentation

Nous avons, par la suite, procédé à une réaction d'hydrolyse du carbonate de propylène par de l'eau marquée à l'oxygène 18. Les mécanismes possibles de réactions d'hydrolyse du carbonate de propylène avec H_2^{18}O sont présentés ci-dessous:

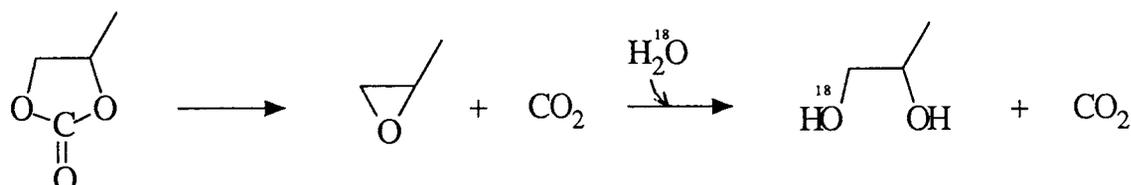
A



B



C



Le tableau 10 présente les produits obtenus selon les mécanismes en considérant que le carbonate de propylène est naturel et l'eau est fortement enrichie.

Tableau 10

Mécanisme	dioxyde de carbone	masse g/mol	propanediol-1,2	masse g/mol
A	C ¹⁸ O ¹⁶ O	46	CH ₃ CH ¹⁶ OHCH ₂ ¹⁶ OH	76
B	C ¹⁶ O ¹⁶ O	44	CH ₃ CH ¹⁶ OHCH ₂ ¹⁸ OH ^a	78
C	C ¹⁶ O ¹⁶ O	44	CH ₃ CH ¹⁶ OHCH ₂ ¹⁸ OH ^a	78
a : ou CH ₃ CH ¹⁸ OHCH ₂ ¹⁶ OH				

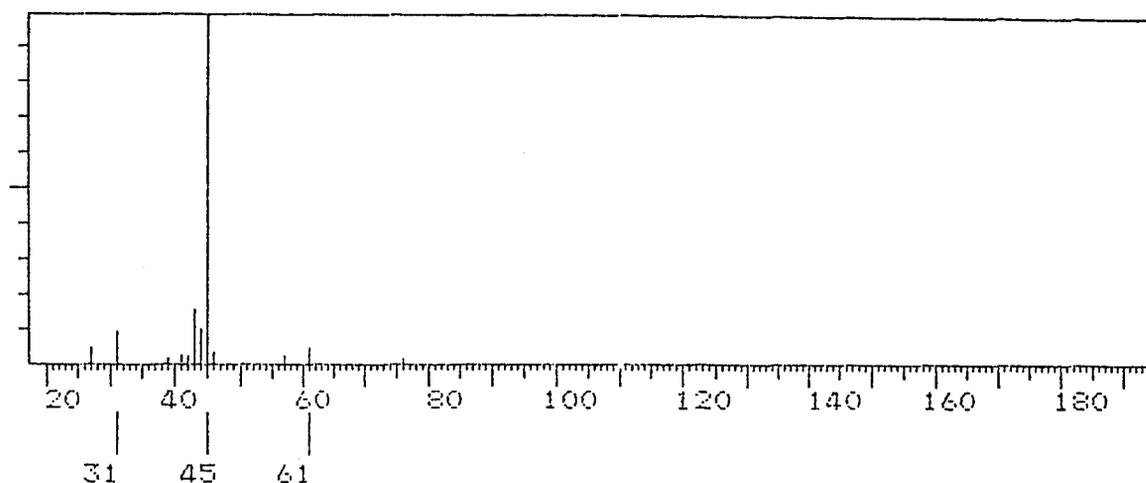
L'analyse isotopique des produits de réactions doit donc pouvoir indiquer si le mécanisme est de type A ou de type B ou C. Cette analyse peut se faire en étudiant, par spectrométrie de masse, l'image isotopique des ions moléculaires des produits. Bien que la simple analyse d'un des produits de réaction doive suffire, il est plus prudent d'analyser le gaz carbonique et le propanediol-1,2 formés.

Résultats de l'hydrolyse du carbonate de propylène par H₂¹⁸O

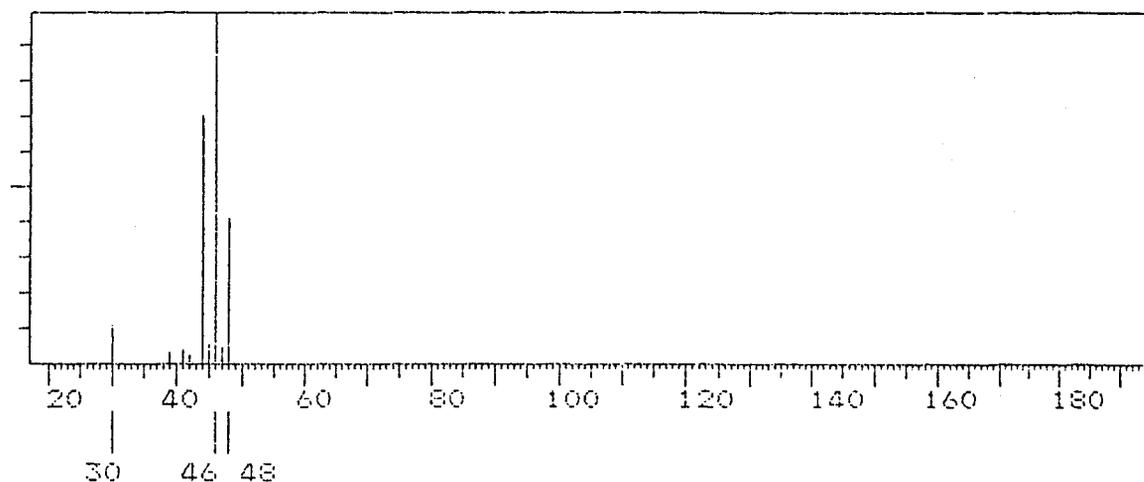
L'eau utilisée est fortement enrichie: H₂¹⁶O: 5.54% , H₂¹⁷O: 3.49%, H₂¹⁸O: 90.97%. Catalyseur : Sn[Co(CO)₄]₄, [substrat]:[catalyseur]=1000

La réaction ayant été effectuée dans les conditions opératoires classiques, les rendements obtenus sont voisins de 100%.

Les spectres de masse de propanediol-1,2 et du dioxyde de carbone prouvent que l'oxygène marqué ne se retrouve pas à priori dans le propanediol-1,2 mais dans le dioxyde de carbone.



Spectre de masse du propanediol-1,2 formé au cours de la réaction d'hydrolyse du carbonate de propylène par de l'eau enrichie.

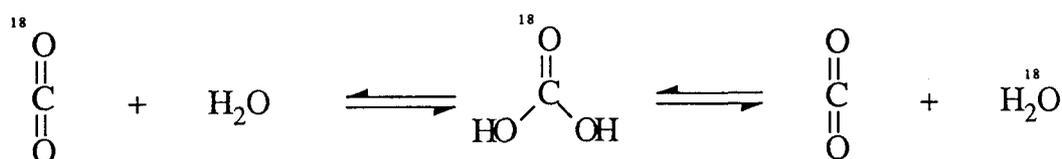
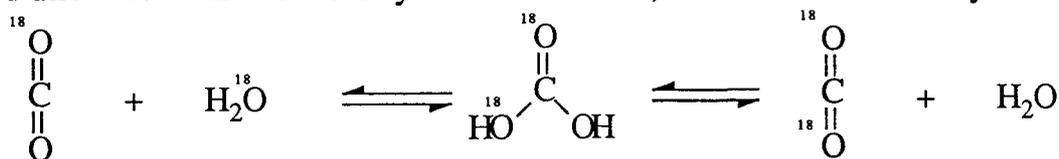


Spectre de masse de CO₂, produit de la réaction d'hydrolyse du carbonate de propylène par de l'eau enrichie.

Les pics correspondant aux ions moléculaires des propanediol-1,2 (m/e (propanediol-1,2 naturel) = 76 ou m/e (propanediol-1,2 marqué) = 78) n'étant pas très importants, il est préférable de se baser sur la répartition des isotopes de l'oxygène dans le dioxyde de carbone. Or la figure isotopique du dioxyde de carbone laisse apparaître que le dioxyde de carbone peut posséder de 0 à 2 atomes d'oxygène 18. Il est

intéressant de comparer les figures isotopiques expérimentales et calculées.

La présence de $C^{16}O^{16}O$, $C^{16}O^{18}O$, $C^{18}O^{18}O$ laisse présager qu'il y a eu des échanges d'oxygène entre les molécules de $C^{16}O^{18}O$ formées et l'eau. Ces échanges peuvent avoir lieu par une réaction d'hydratation d'une molécule de dioxyde de carbone, suivie d'une déshydratation:



Il faut tenir compte des isotopes contenant du carbone 13 et de l'oxygène 17.

Calcul des répartitions théoriques des isotopes de l'oxygène dans les produits finaux selon les mécanismes.

Pour effectuer un bilan matière des isotopes de l'oxygène, nous devons d'abord rechercher les atomes d'oxygène échangeables dans:

Les produits de départ:	
carbonate de propylène:	
selon le mécanisme A:	l'atome d'oxygène exocyclique
selon les mécanismes B et C:	l'atome d'oxygène exocyclique + un des deux atomes d'oxygène endocycliques
eau:	un atome d'oxygène.

Les produits finaux.
Le dioxyde de carbone: les deux atomes d'oxygène
Le propanediol-1,2: aucun atome d'oxygène n'est échangeable

Tableau 11: Bilan des atomes d'oxygène échangeables des produits de départ (selon le mécanisme A)

isotopes de l'oxygène	carbonate de propylène (naturel)	eau (enrichie)	bilan (répartition normalisée)
^{16}O	$0.9976 \cdot X$	$0.0554 \cdot Y$	0.5265
^{17}O	$0.0004 \cdot X$	$0.0349 \cdot Y$	0.0176
^{18}O	$0.0020 \cdot X$	$0.9097 \cdot Y$	0.4558

X et Y sont les nombres de mole de carbonate de propylène et d'eau de départ .
Dans nos conditions $X=Y$

Tableau 12: Bilan des atomes d'oxygène échangeables des produits de départ (selon les mécanismes B ou C)

isotopes de l'oxygène	carbonate de propylène (naturel)	eau (enrichie)	bilan (répartition normalisée)
^{16}O	$0.9976 \cdot 2 \cdot X$	$0.0554 \cdot Y$	0.6835
^{17}O	$0.0004 \cdot 2 \cdot X$	$0.0349 \cdot Y$	0.0119
^{18}O	$0.0020 \cdot 2 \cdot X$	$0.9097 \cdot Y$	0.3045

X et Y sont les nombres de mole de carbonate de propylène et d'eau de départ .
Dans nos conditions $X=Y$

Pour le mécanisme A, les deux atomes d'oxygène considérés au départ se retrouvent statistiquement distribués dans le gaz carbonique. Pour les mécanismes B et C, les trois atomes d'oxygène provenant des produits de départ sont répartis dans le gaz carbonique et le propanediol 1,2.

Les tableaux 13, 14, 15 et 16 présentent les figures isotopiques des produits finaux selon les mécanismes envisagés.

Tableau 13: Figure isotopique calculée du dioxyde de carbone, selon le mécanisme A

Dioxyde de carbone		
molécules à considérer	masse m/e	répartition normalisée théorique (%)
C ¹⁶ O ¹⁶ O	44	27.42
¹³ C ¹⁶ O ¹⁶ O, C ¹⁶ O ¹⁷ O	45	2.12
¹³ C ¹⁷ O ¹⁶ O, C ¹⁷ O ¹⁷ O, C ¹⁸ O ¹⁶ O	46	47.56
¹³ C ¹⁷ O ¹⁷ O, ¹³ C ¹⁸ O ¹⁶ O, C ¹⁸ O ¹⁷ O	47	2.07
¹³ C ¹⁸ O ¹⁷ O, C ¹⁸ O ¹⁸ O	48	20.59
¹³ C ¹⁸ O ¹⁸ O	49	0.21
C : ¹² C		

Tableau 14: Figure isotopique calculée du propanediol, selon le mécanisme A

Propanediol-1,2		
Molécules à considérer	masse g/mol	répartition normalisée théorique (%)
PG 16,16	76	96.22
PG16,16,13 ; PG1617	77	3.31
PG 16,17,13 ; PG 16,18 ; PG 17,17	78	0.46
PG 16,16,13,13		
PG 16,18,13; PG 17,17,13 ; PG 17,18	79	0.01
PG 16,17,13,13		
PG17,18,13; PG18,18; PG 16,18,13,13	80	0.00
PG 17,17,13,13		
PG 18,18,13; PG 17,18,13,13	81	0.00
PG: propanediol-1,2 16,17,18 indiquent la présence d'isotopes de l'oxygène de masses correspondantes. 13 indique la présence de l'isotope 13 du carbone		

Tableau 15: Figure isotopique calculée du dioxyde de carbone selon les mécanismes B ou C

Dioxyde de carbone		
molécules à considérer	masse m/e	répartition normalisée théorique (%)
C ¹⁶ O ¹⁶ O	44	46.21
¹³ C ¹⁶ O ¹⁶ O, C ¹⁶ O ¹⁷ O	45	2.12
¹³ C ¹⁷ O ¹⁶ O, C ¹⁷ O ¹⁷ O, C ¹⁸ O ¹⁶ O	46	41.20
¹³ C ¹⁷ O ¹⁷ O, ¹³ C ¹⁸ O ¹⁶ O, C ¹⁸ O ¹⁷ O	47	1.17
¹³ C ¹⁸ O ¹⁷ O, C ¹⁸ O ¹⁸ O	48	9.18
¹³ C ¹⁸ O ¹⁸ O	49	0.1
C : ¹² C		

Tableau 16: Figure isotopique calculée du propanediol, selon les mécanismes B ou C.

Propanediol-1,2		
Molécules à considérer	masse g/mol	répartition normalisée théorique (%)
PG 16,16	76	65.93
PG16,16,13 ; PG1617	77	3.36
PG 16,17,13 ; PG 16,18 ; PG 17,17	78	29.64
PG 16,16,13,13		
PG 16,18,13; PG 17,17,13 ; PG 17,18	79	0.99
PG 16,17,13,13		
PG17,18,13; PG18,18; PG 16,18,13,13	80	0.08
PG 17,17,13,13		
PG 18,18,13; PG 17,18,13,13	81	0.00
PG: propanediol-1,2 16,17,18 indiquent la présence d'isotopes de l'oxygène de masses correspondantes. 13 indique la présence de l'isotope 13 du carbone		

Détermination de la répartition expérimentale des isotopes du dioxyde de carbone et du propanediol-1,2.

* Méthode expérimentale

Elle peut se faire à partir d'une moyenne des spectres obtenus au cours de l'analyse en spectrométrie de masse. La meilleure solution consiste à enregistrer les courants ioniques correspondant à chaque ion étudié et à tracer un chromatogramme courant ionique en fonction du temps d'analyse. L'étude du chromatogramme obtenu permet, par intégration des pics en fonction du temps d'analyse, de déterminer les quantités relatives des molécules de produits finaux de toutes masses. Il faut toutefois séparer les produits par chromatographie avant analyse en spectrométrie de masse afin d'éviter de récolter des pics d'autres produits (par exemple le benzène $m/e = 78,79$). Le dioxyde de carbone, séparé des gaz lourds (vapeur de benzène) par passage sur colonne chromatographique est analysé en spectrométrie de masse en même temps que le monoxyde de carbone ($m/e = 28$ et 29).

* Résultats

Tableau 17: Figure isotopique expérimentale du dioxyde de carbone

Dioxyde de carbone		
molécules à considérer	masse m/e	répartition normalisée théorique (%)
$C^{16}O^{16}O$	44	25.6
$^{13}C^{16}O^{16}O, C^{16}O^{17}O$	45	2.0
$^{13}C^{17}O^{16}O, C^{17}O^{17}O, C^{18}O^{16}O$	46	48.2
$^{13}C^{17}O^{17}O, ^{13}C^{18}O^{16}O, C^{18}O^{17}O$	47	2.3
$^{13}C^{18}O^{17}O, C^{18}O^{18}O$	48	21.6
$^{13}C^{18}O^{18}O$	49	0.2
C: ^{12}C		

Tableau 18: Figure isotopique expérimentale du propanediol

Propanediol-1,2		
Molécules à considérer	masse g/mol	répartition normalisée théorique (%)
PG 16,16	76	96.1
PG16,16,13 ; PG1617	77	3.4
PG 16,17,13 ; PG 16,18 ; PG 17,17	78	0.4
PG 16,16,13,13		
PG 16,18,13; PG 17,17,13 ; PG 17,18	79	0.0
PG 16,17,13,13		
PG17,18,13; PG18,18; PG 16,18,13,13	80	0.0
PG 17,17,13,13		
PG 18,18,13; PG 17,18,13,13	81	0.0

PG: propanediol-1,2
 16,17,18 indiquent la présence d'isotopes de l'oxygène de masses correspondantes.
 13 indique la présence de l'isotope 13 du carbone

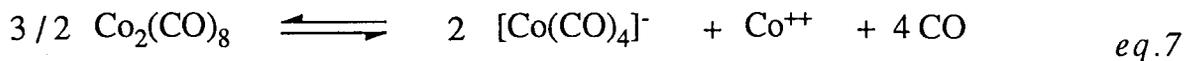
Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques. Détermination du mécanisme d'hydrolyse.

Aux erreurs d'analyses près, les résultats expérimentaux concordent avec les calculs théoriques effectués selon le mécanisme A (tableaux 17 et 13 pour le dioxyde de carbone ; tableaux 18 et 14 pour le propanediol) .

4.4 Mise en évidence de l'espèce catalytique responsable de l'activité de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Introduction

Afin de montrer que l'espèce catalytique responsable de l'activité de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ est le composé cobalt carbonyle réduit $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, provenant de la dismutation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$,



on peut procéder à des études sur l'hydrolyse du carbonate de propylène catalysée par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en faisant varier les paramètres qui influent sur le déplacement de cet équilibre.

Nous avons choisi d'étudier le taux de transformation obtenu après un temps de réaction donné, en fonction de la pression de monoxyde de carbone imposée.

Etude de l'activité de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en fonction de la pression de monoxyde de carbone

L'influence de la pression de monoxyde de carbone sur l'activité de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ est nettement visible sur le schéma 2.

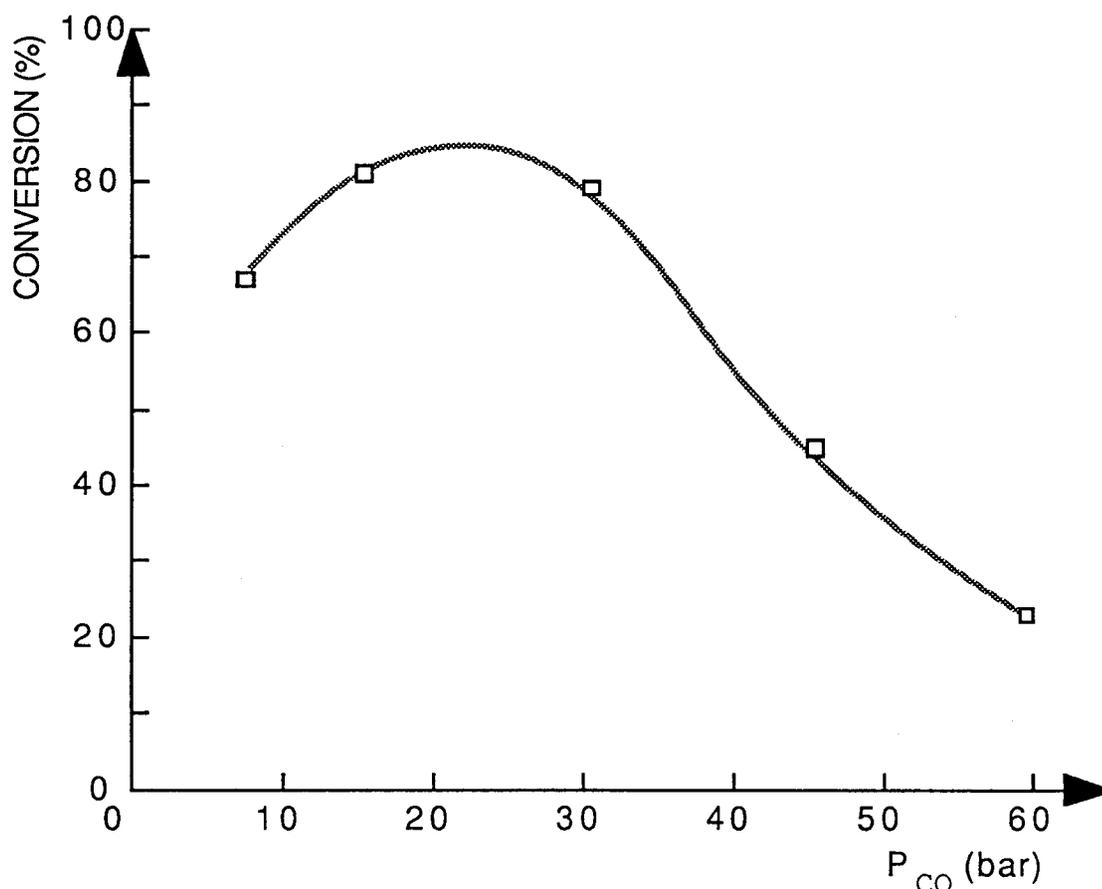


Schéma 2: Taux de transformation obtenu au bout de 16 heures en fonction de la pression de monoxyde de carbone. Conditions opératoires fixes, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: 0.059 mmol.

Nous pouvons y distinguer deux domaines de pression:

◇ domaine des faibles pressions ($P_{\text{CO}} < 30$ bars) où un accroissement de pression de monoxyde de carbone engendre un accroissement de l'activité de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

◇ domaine des fortes pressions ($P_{\text{CO}} > 30$ bars) où un accroissement de pression de monoxyde de carbone engendre une baisse d'activité de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Cette relation entre pression de monoxyde de carbone et activité de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ peut être expliquée par la dismutation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (eq.7) et la réaction de destruction du dicobaltcarbonyle (eq.12):



Le schéma 3 résume les différentes réactions subies par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en fonction de la pression de monoxyde de carbone. Cette interprétation est en accord avec les couleurs finales des solutions et dépôts.

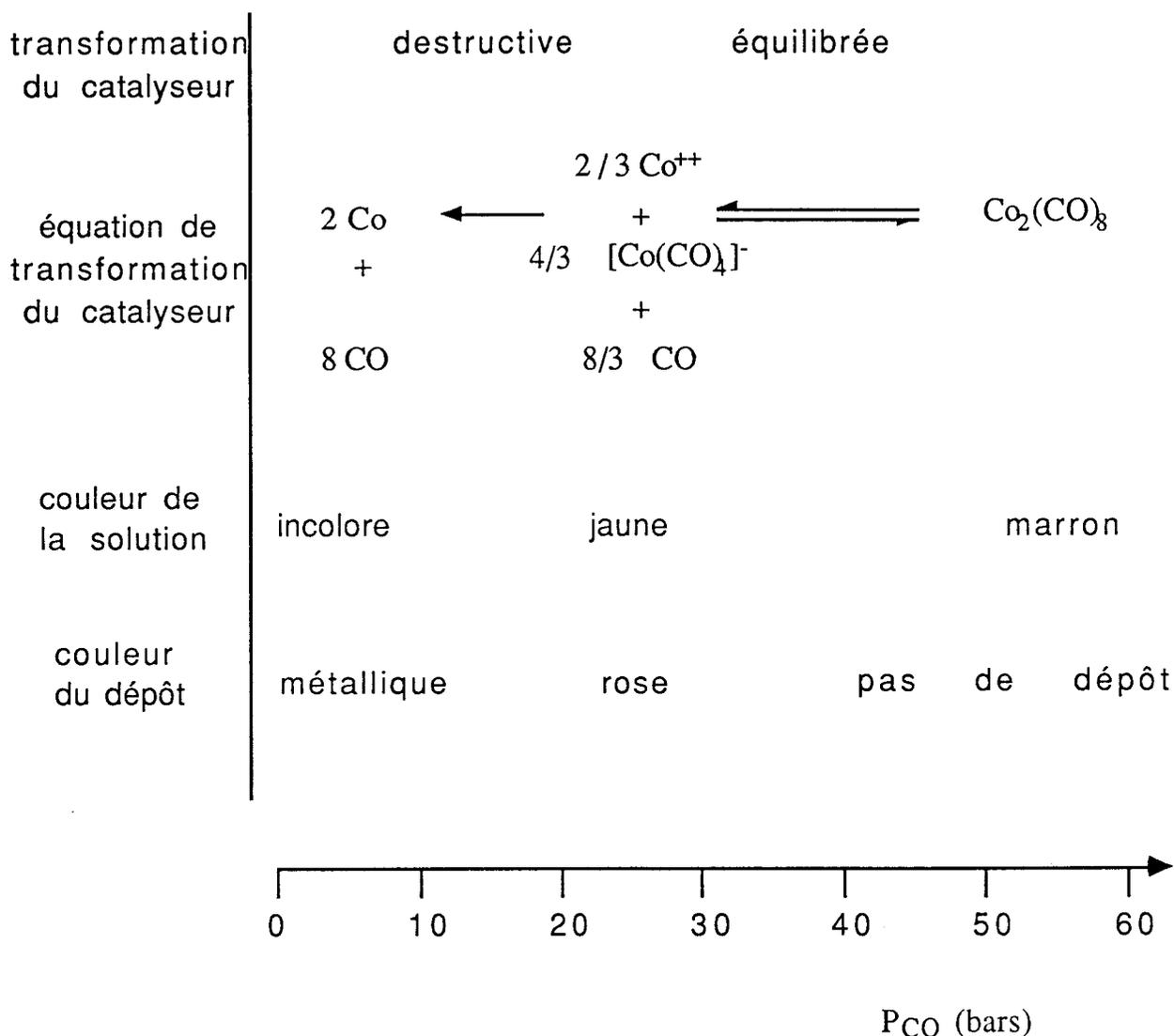


Schéma 3: Evolution de la coloration des solutions et dépôts en fonction de la pression de monoxyde de carbone.

Nous pouvons donc dire que l'espèce responsable de l'activité de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ est, dans notre cas, issue de sa dismutation. Toutefois nous ne pouvons conclure que l'espèce active est l'entité $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, sans étudier l'activité des ions Co^{2+} au cours de cette réaction. Les manipulations effectuées avec $\text{Co}(\text{acetate})_2$ ont montré que ce composé ne catalyse pratiquement pas l'hydrolyse du carbonate de propylène. Le taux de

transformations de 20%, obtenu en utilisant un rapport [catalyseur/carbonate de propylène] égal à 1/100, est certainement dû à la basicité des ions acétates.

Nous arrivons à la conclusion que l'espèce active doit être $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ce qui est à première vue en contradiction avec les très faibles activités obtenues en catalyse de l'hydrolyse du carbonate de propylène par $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ (tableau 9).

Comparaison de $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ et $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Cette différence de réactivité peut être interprétée en étudiant les stabilités relatives de $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ et des espèces cobalts carbonyles réduites provenant de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ face aux fonctions oxydantes du milieu. Nous avons remarqué au cours des expériences que $\text{NaCo}(\text{CO})_4$, une fois mis en contact avec les substrats, était très vite détruit. Par contre $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ est retrouvé intact en fin de réaction si la pression de monoxyde de carbone est suffisante.

Nous pouvons expliquer cette différence de stabilité face aux substrats, en comparant les pouvoirs réducteurs des composés cobalts carbonyles réduits considérés. Le schéma 4 présente, de façon approximative, les potentiels rédox des entités constituant nos composés. Ces potentiels rédox dépendent de la pression de monoxyde de carbone. Ainsi le cobalt +II est plus facilement réductible sous une forte pression de monoxyde de carbone puisque les ligands carbonyles stabilisent le composé réduit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Le cobalt au degré 0 est de moins en moins facilement réductible en cobalt de degré -I lorsque la pression de monoxyde de carbone baisse puisque, sans ligand carbonyle, les composés contenant des atomes de cobalt au degré -I sont très réduits. Nous avons fait figurer sur ce schéma une zone de dismutation presque totale de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ce qui est en accord avec nos observations.

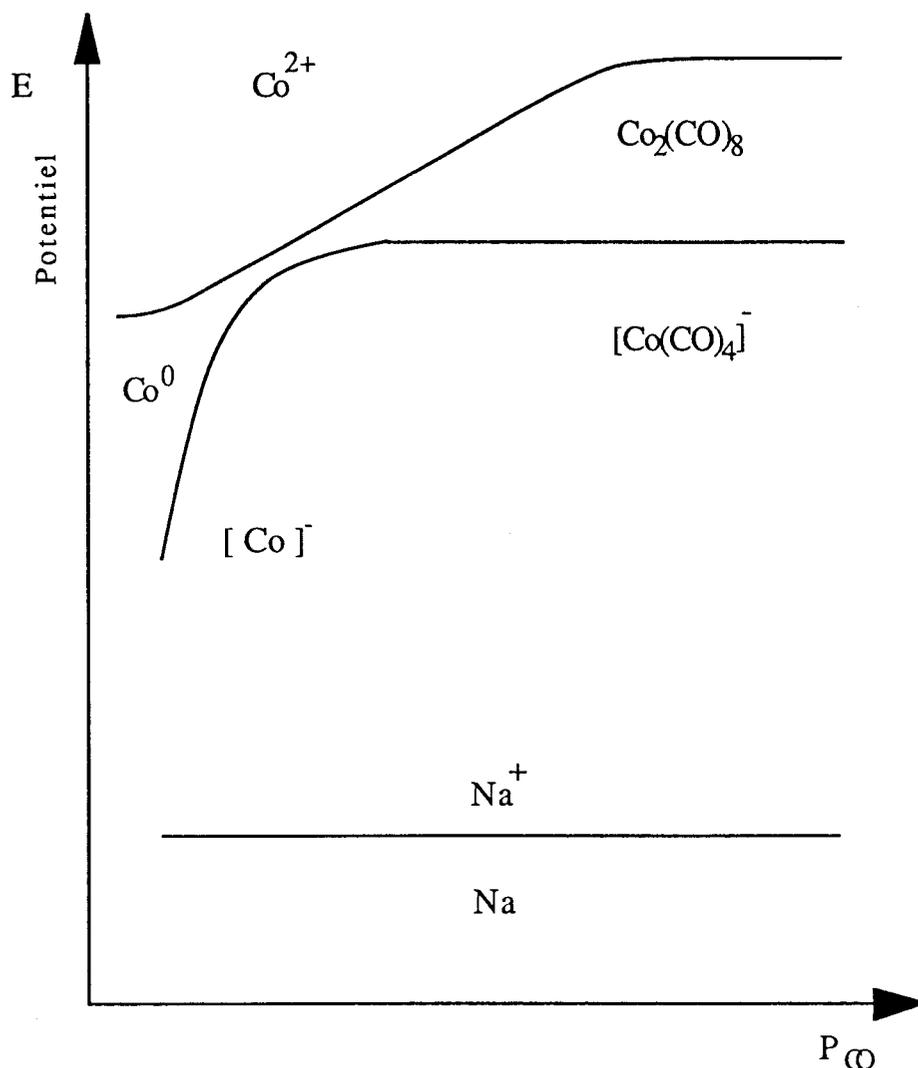


Schéma 4: Représentation qualitative du diagramme E/P_{CO} .

Nous pouvons voir, en observant les différences de potentiels $\Delta E = E_{\text{Na}^+/\text{Na}} - E_{\text{Co}_2(\text{CO})_8/[\text{Co}(\text{CO})_4]^-}$ et $\Delta E = E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} - E_{\text{Co}_2(\text{CO})_8/[\text{Co}(\text{CO})_4]^-}$, que l'espèce $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ possède un caractère plus ou moins anionique suivant qu'elle est en contact avec Na^+ ou Co^{2+} .

Dans l'espèce $\text{NaCo}(\text{CO})_4$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ porte réellement une charge négative ce qui implique que $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ est très réducteur et donc instable face aux substrats légèrement oxydants.

A l'inverse l'entité $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ provenant de la dismutation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ne porte que très peu son caractère anionique. Il advient que Co^{2+} et $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ forment un composé peu réducteur et donc assez peu sensible aux substrats.

Ceci est aisément visualisable si l'on considère que les atomes de cobalt sont de degré 0 dans la molécule de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et de degré -I dans la molécule de $\text{NaCo}(\text{CO})_4$.

On ne peut exclure la possibilité que l'ion Co^{2+} ou $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ lui-même aient une action en synergie avec $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.

4.5 Activités comparées de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

Introduction

L'étude comparative des activités catalytiques de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ permet de situer le comportement de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ parmi d'autres métaux carbonyles. Nous avons choisi d'étudier l'activité de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ car il fait partie des métaux carbonyles les plus facilement réductibles. ($E_{1/2} = -1.7 \text{ V} / \text{Ag}/\text{AgCl}$)

Résultats

Le schéma 5 présente les résultats obtenus en hydrolyse du carbonate de propylène à différentes pressions de monoxyde de carbone.

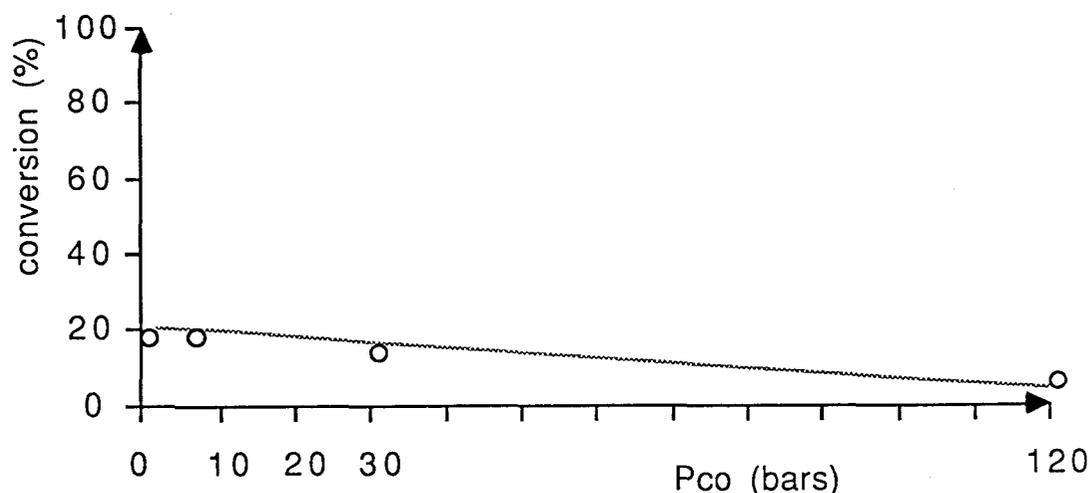


Schéma 5: Taux de transformation obtenus après 16 heures de réaction sous différentes pressions de monoxyde de carbone. Conditions opératoires fixes, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$: $0.117 \text{ mmol} \cdot [\text{H}_2\text{O}] : [\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}] = 1000$

Il faut noter que l'absence d'activité de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ne provient pas d'une destruction due à une trop faible pression de monoxyde de

carbone ou à une oxydation par les substrats. Nous pouvons l'expliquer par le fait que soit $Mn_2(CO)_{10}$ ne se dismute pas dans nos conditions, soit les entités manganèse carbonyles réduites, formées par la dismutation de $Mn_2(CO)_{10}$ ne catalysent pas l'hydrolyse du carbonate de propylène. Les observations effectuées au cours et en fin d'hydrolyse du carbonate de propylène, montrant que $Mn_2(CO)_{10}$ ne subit pas de modification, tendent à prouver que $Mn_2(CO)_{10}$ ne se dismute pas dans nos conditions. Ceci est en accord avec les prévisions effectuées sur le comportement des métaux carbonyles d'après la stabilité relative des composés métaux carbonyles réduits (chapitre 3).

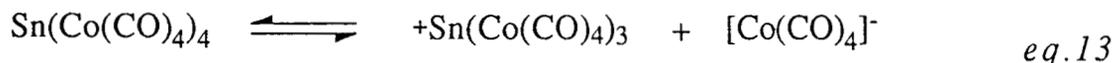
4.6 Mise en évidence de l'espèce catalytique responsable de l'activité de $Sn(Co(CO)_4)_4$.

introduction

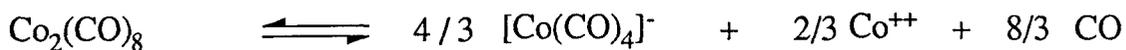
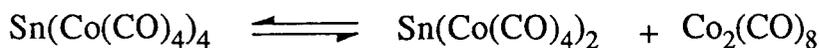
$Sn(Co(CO)_4)_4$ étant un composé polymétallique (encore appelé cluster ou complexe polymétallique selon les auteurs ⁵⁰), il peut être difficile de déterminer la ou les sources de son activité catalytique. A la vue des résultats sur l'activité de $Co_2(CO)_8$, il est raisonnable d'imaginer que l'activité de $Sn(Co(CO)_4)_4$ en hydrolyse de carbonate de propylène provienne de la présence d'une entité cobalt carbonyle réduite covalente ou ionique.

Nous avons recensé deux voies de libération d'entités cobalts carbonyles réduites à partir de $Sn(Co(CO)_4)_4$:

1 $Sn(Co(CO)_4)_4$ donne directement par rupture hétérolytique d'une ou de plusieurs liaisons étain-cobalt, l'anion $[Co(CO)_4]^-$ et un cation étain.



2 $Sn(Co(CO)_4)_4$ donne par rupture homolytique des liaisons étain-cobalt des espèces à étain réduit et $Co_2(CO)_8$ (eq.14), qui peut conduire à la formation de $[Co(CO)_4]^-$ par dismutation (eq.7).



eq.14 et 7

Pour déterminer le mécanisme de libération des entités cobalts carbonyles réduits, nous avons procédé à des expériences d'hydrolyse du carbonate de propylène à différentes pressions de monoxyde de carbone afin de savoir si l'activité de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ en dépend.

Etude de l'activité de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ en fonction de la pression de monoxyde de carbone

Comme nous pouvons le voir sur le schéma 6, l'activité de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ dépend largement de la pression de monoxyde de carbone appliquée.

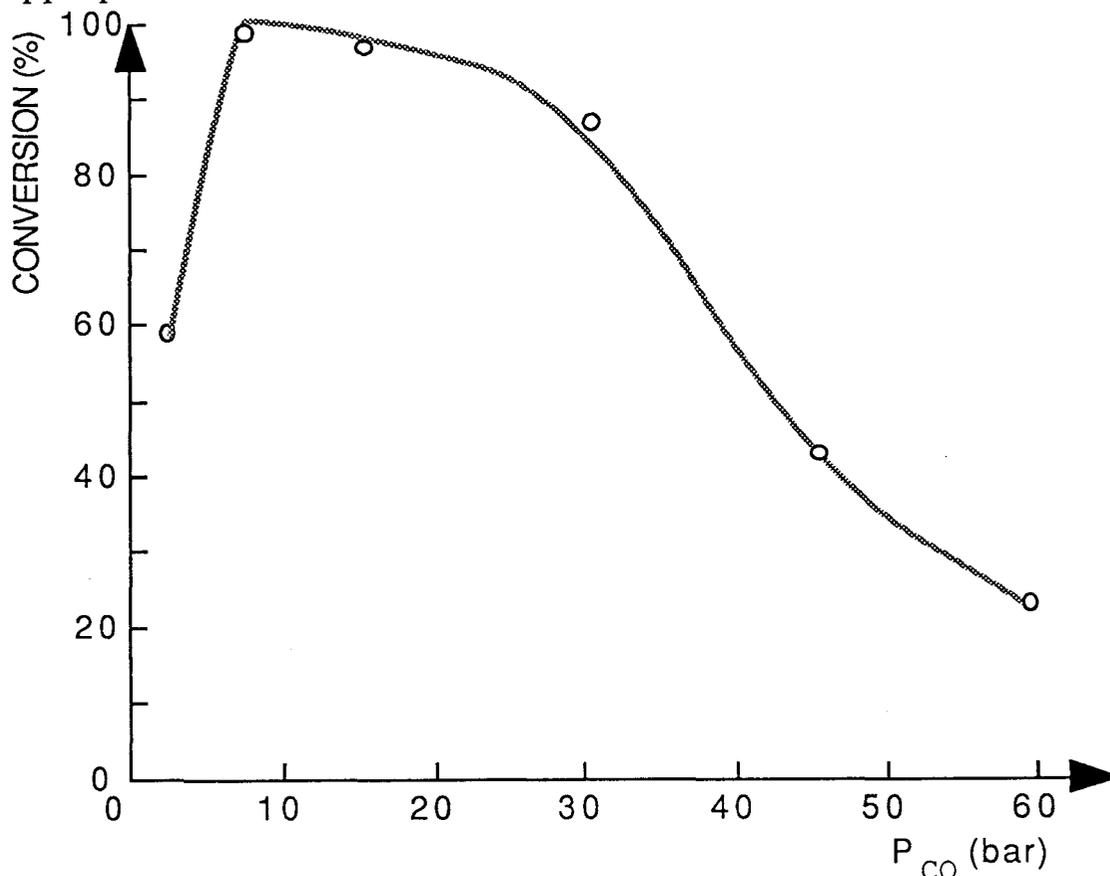


Schéma 6: Taux de transformation obtenus après 16 heures sous différentes pressions de monoxyde de carbone. Conditions opératoires fixes. $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$: 0.059 mmol.

De plus la relation entre l'activité de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ et la pression de monoxyde de carbone est assez similaire à celle que nous avons obtenue au cours de l'étude sur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (partie 4.4). Nous pouvons donc admettre que $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ produit par élimination réductrice $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (eq.14) qui lorsque la pression de monoxyde de carbone est suffisamment faible (aux alentours de 30 bars) se dismute pour donner $\text{Co}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$, c'est à dire $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. La présence d'un dépôt rose, observé en fin de réaction, similaire à celui trouvé après utilisation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, vient conforter notre hypothèse sur l'élimination réductrice de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ à partir de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$.

Rôle de l'étain et comparaison entre $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ et $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Les tests effectués par la suite avec le composé $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$ en hydrolyse du carbonate de propylène ont montré que cette dernière espèce, comme d'autres composés d'étain réduits tels que SnCl_2 , ne catalysait pas cette réaction. Il apparait donc que $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ est l'entité responsable de l'activité de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ en catalyse du carbonate de propylène.

Nous pouvons cependant noter, en comparant les résultats catalytiques de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$, que ce dernier permet d'obtenir de meilleurs taux de transformation en hydrolyse du carbonate de propylène aux faibles pressions de monoxyde de carbone.

On peut montrer, en faisant une étude cinétique, que ces meilleurs taux de transformation sont dus à une plus grande stabilité dans le temps de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ par rapport à $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et non à une différence d'activité.

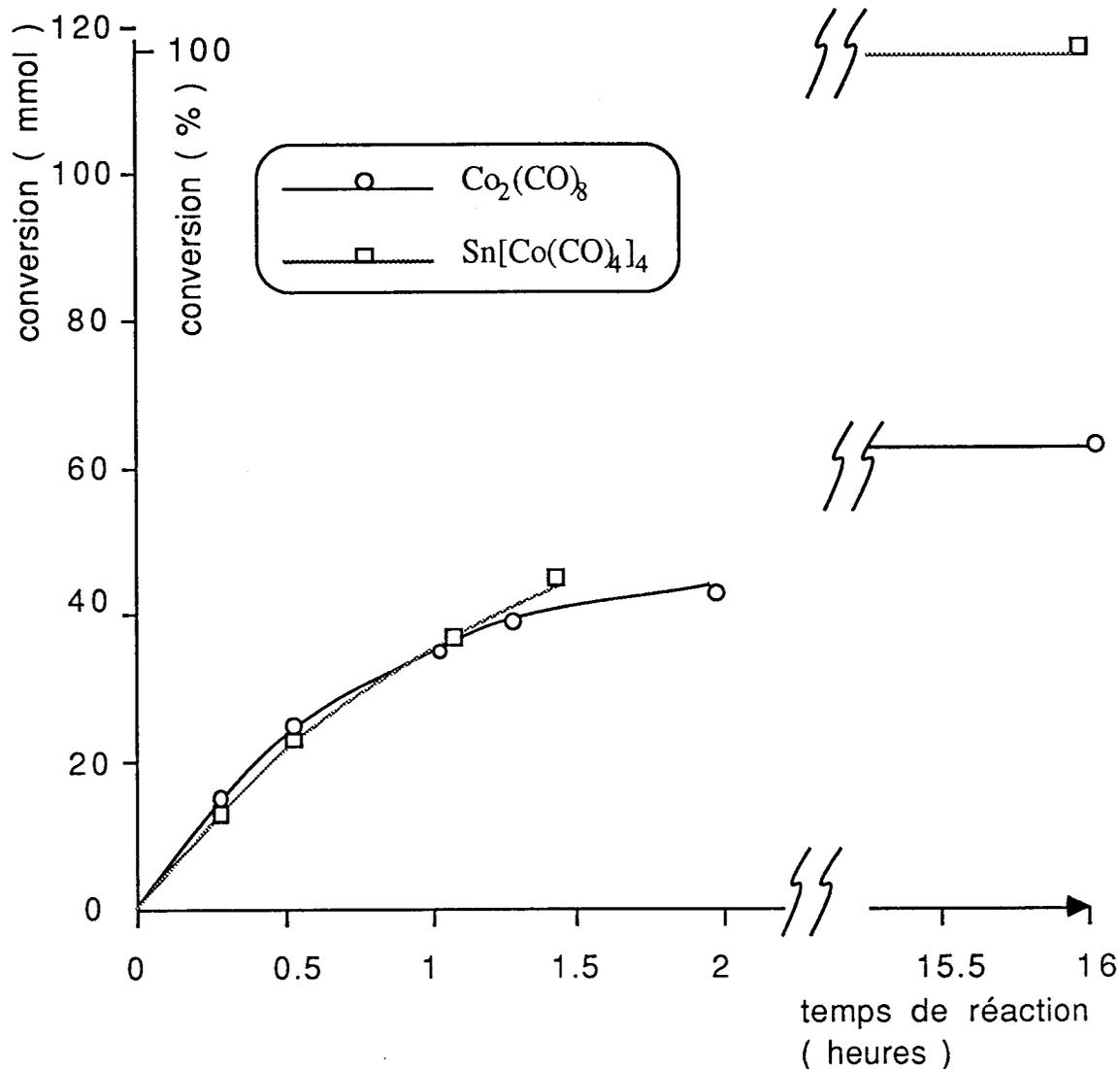


Schéma 7: Cinétiques comparées des réactions d'hydrolyse du carbonate de propylène catalysées par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$. Conditions opératoires fixes, catalyseur: 0.059 mmol, pression de monoxyde de carbone: 7 bars.

Pour comprendre cette différence de stabilité, il faut se pencher sur les mécanismes de destruction des composés cobalts carbonyles réduits. Une faible pression de monoxyde de carbone induit, auprès de ces composés, une perte de ligand. Sans ligand, le cobalt ne peut exister à son degré -I. Il est donc retrouvé, après destruction, à son degré d'oxydation 0. L'oxydation du cobalt est spécialement aisée pour $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ car le degré d'oxydation de l'entité tétracarbonylcobalt produite par dismutation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ est très proche de 0. Cette différence de stabilité aux faibles pressions de monoxyde de carbone est

facilement visualisable sur le schéma 8 représentant les potentiels d'oxydation des espèces mises en jeu.

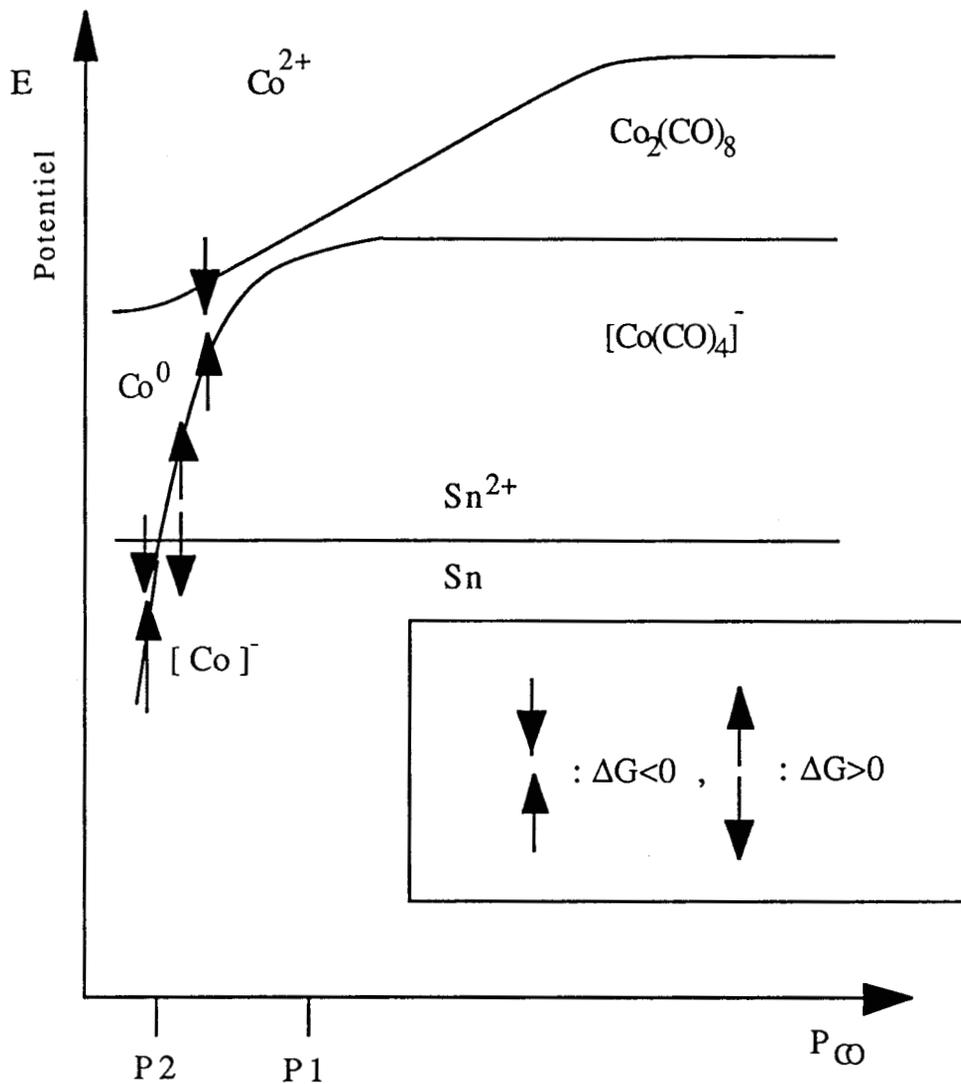


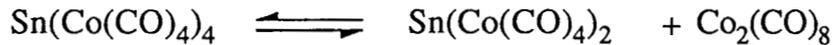
Schéma 8: représentation qualitative du diagramme E/CO

On peut y voir que le composé $Co(Co(CO)_4)_2$ donne spontanément ($\Delta G < 0$) le cobalt métallique au dessous d'une pression P_1 alors que $Sn(Co(CO)_4)_4$ ne se détruit spontanément qu'au dessous d'une pression P_2 inférieure à P_1 , pour donner de l'étain et du cobalt métallique.

Il est intéressant de noter que $NaCo(CO)_4$ est un des composés cobalts carbonyles réduits les plus stables aux faibles pressions de monoxyde de carbone. Cependant son intérêt est limité par sa grande sensibilité face aux substrats organiques.

Détermination du nombre de molécules de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ libérées par $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$

Théoriquement, une molécule de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ peut libérer par élimination réductrice, jusqu'à deux molécules de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.



La détermination du nombre de molécules de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ libérées dans nos conditions par $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ peut se faire soit par méthode spectrométrique, soit par comparaison des activités présentées par des quantités précises de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ et de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

La méthode spectrométrique idéale est la spectrométrie infra-rouge car les bandes CO permettent de caractériser facilement les métaux carbonyles. Cependant la mise en application d'une analyse infra-rouge dans nos conditions de température et de pression, pose des problèmes techniques que nous n'avons pas pu résoudre.

La comparaison des activités catalytiques présentées par des quantités données de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ et de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, est une méthode assez fiable si les conditions opératoires ayant une influence sur le déroulement de la réaction étudiée, sont identiques dans les deux cas. Il faut pour cela que les espèces $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ et $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$ n'aient pas d'activité catalytique en elles mêmes. Ceci est, à priori, vérifié puisque $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ utilisé à très forte pression de monoxyde de carbone (120 bars) et $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$ n'ont pas d'activité catalytique. Il convient, afin de se prévenir des problèmes causés par la destruction de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ aux basses pressions de monoxyde de carbone, de comparer les vitesses initiales et non les taux de transformation finaux mesurés en réaction d'hydrolyse du carbonate de propylène.

Nous avons donc recherché les concentrations de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ donnant les mêmes vitesses initiales qu'une concentration donnée de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$. Les résultats de cette étude cinétique sont présentés sur le schéma 9.

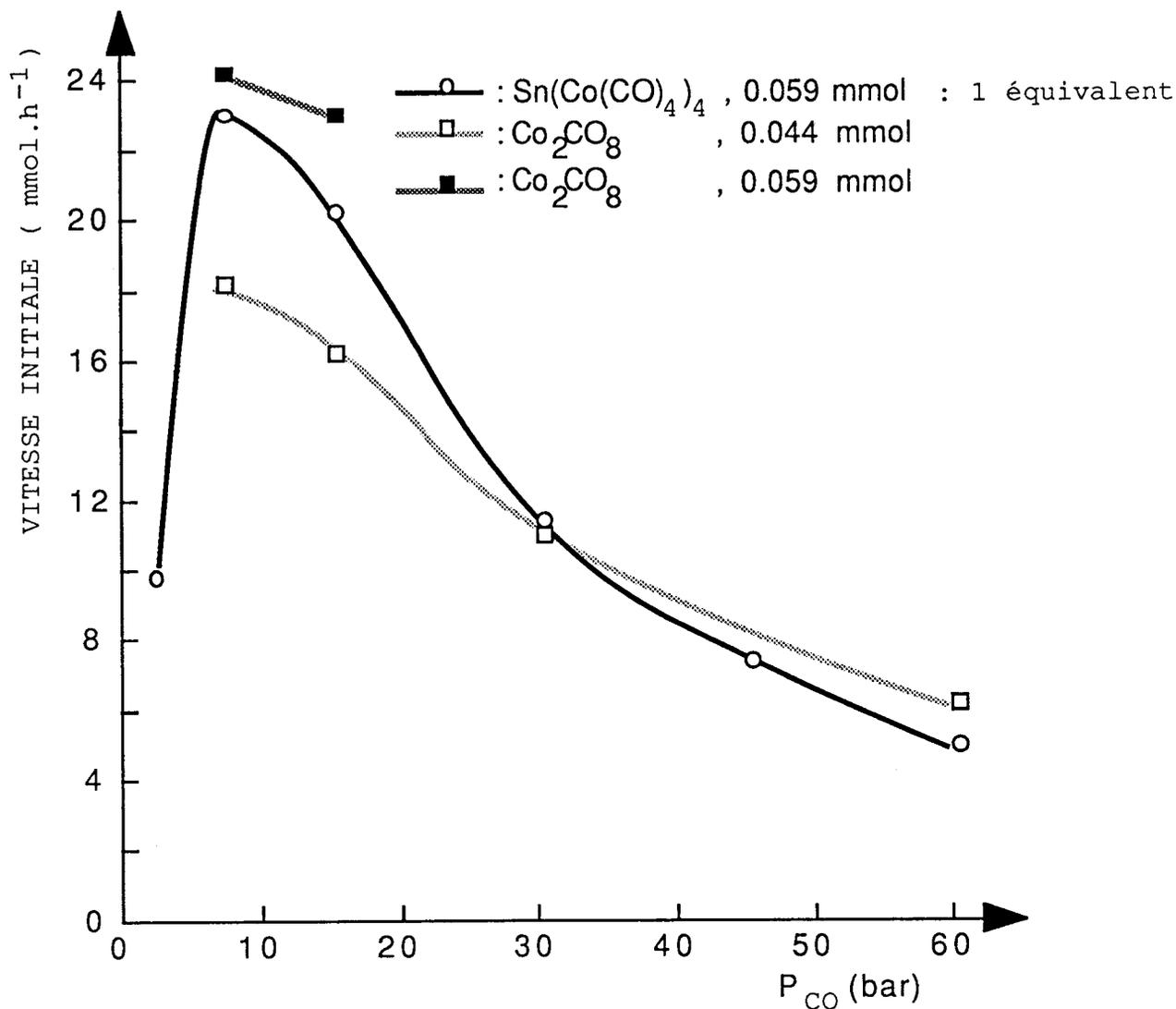


Schéma 9: Vitesses initiales comparées. Conditions opératoires standards.

Nous pouvons en conclure que, dans nos conditions de température et de solvant, 1 équivalent de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ libère de 3/4 à 1 équivalent de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Il est important de noter que le nombre de molécules de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ libérées à partir de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ dépend de la pression de monoxyde de carbone. Ceci provient certainement du fait que l'équilibre de dismutation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dépend de la pression de monoxyde de carbone.

Sous fortes pressions de monoxyde de carbone, 1 équivalent de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ libère $3/4$ d'équivalent de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Sous faibles pressions de monoxyde de carbone, le dicobaltoctacarbonyle provenant de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ est consommé pour donner par dismutation $\text{Co}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$. Ainsi l'équilibre d'élimination réductrice de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ est déplacé vers la formation de 1 équivalent de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ à partir de 1 équivalent de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$.

Détermination du nombre d'équations d'élimination réductrice de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mises en jeu.

Sachant que 1 équivalent de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ est capable de libérer jusqu'à 1 équivalent de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, le nombre d'équations d'élimination réductrice de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mises en jeu peut être de 1 ou 2. Les expériences montrant que $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$ n'est pas actif en hydrolyse du carbonate de propylène, indiquent que le dicobaltoctacarbonyle formé ne provient que d'une première élimination réductrice de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ à partir de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$. Une deuxième élimination réductrice de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ n'a donc pas lieu dans nos conditions. Ceci est en accord avec le fait que nous n'avons jamais détecté de dépôt d'étain métallique.

D'un point de vue thermodynamique, ce résultat signifie que les potentiels rédox de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4/\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$ et de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2/\text{Sn}$ sont éloignés l'un de l'autre. Le schéma 10 illustre de façon qualitative les résultats obtenus sur le nombre de réactions d'élimination réductrice mises en jeu.

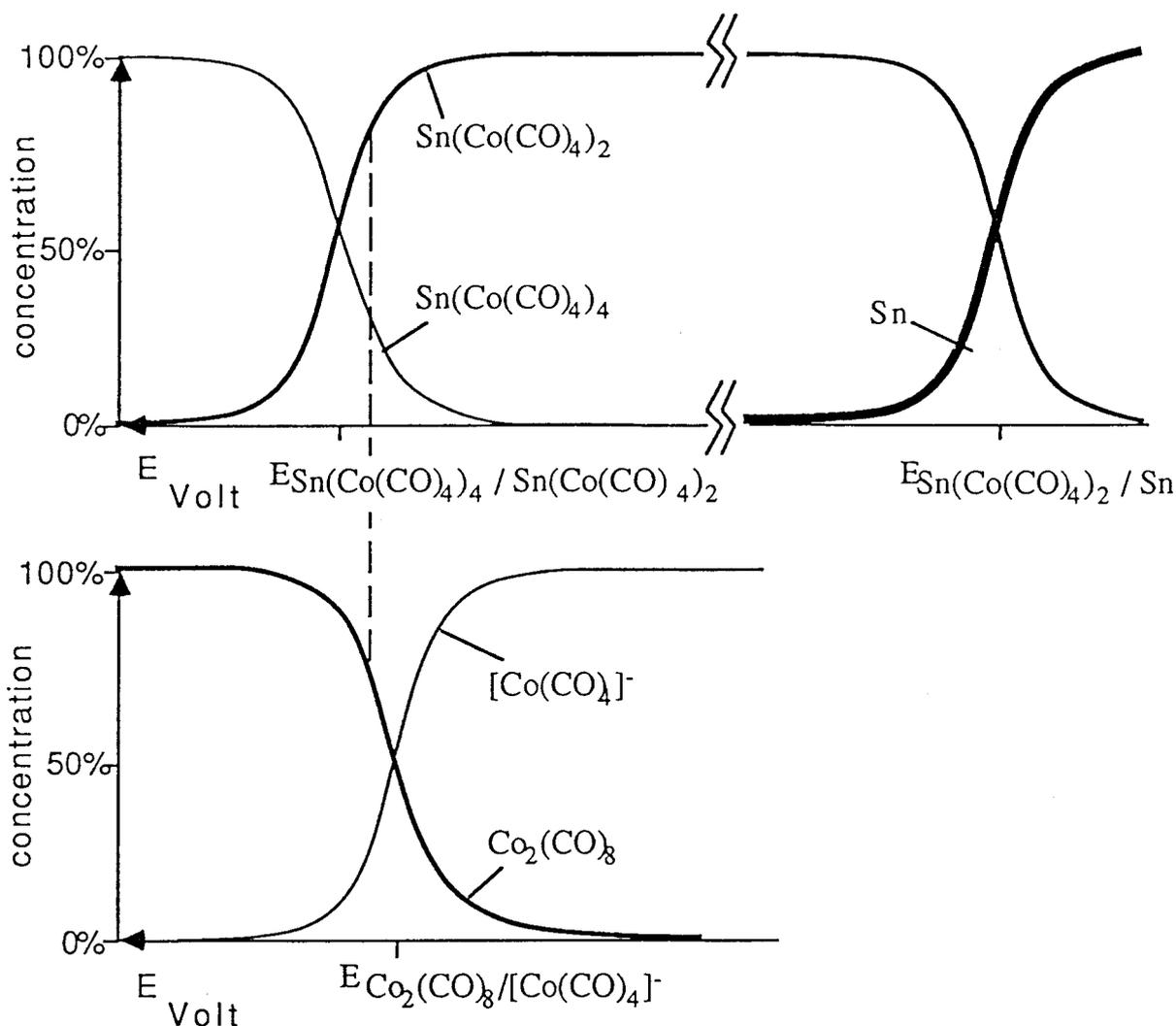


Schéma 10: Représentation semi-qualitative des concentrations des espèces en fonction du potentiel. Dans nos conditions, 1 équivalent de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ libère jusqu'à 3/4 d'équivalent de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ par le biais de la première réaction d'élimination.

On peut remarquer que si cette première réaction d'élimination réductrice a lieu spontanément, c'est que le potentiel $E_{1/2\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4/\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2}$ est supérieur à celui du couple $\text{Co}_2(\text{CO})_8/[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. La différence entre les deux potentiels d'oxydo-réduction $E_{1/2\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4/\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2} - E_{1/2\text{Co}_2(\text{CO})_8/[\text{Co}(\text{CO})_4]^-}$ peut être évaluée, d'après la formule de Nernst à 15 mvolts^a.



Ces données sont utiles pour connaître les propriétés des composés $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ et $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$ en catalyse car elles permettent de savoir quelles sont les espèces en présence à des températures et sous des pressions où il est difficile d'effectuer des voltammétries cycliques.

4.7 Activités comparées de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ et $\text{Pb}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$

Introduction

$\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ n'est pas théoriquement le seul composé cobalt carbonyle réduit capable de présenter une bonne stabilité face aux oxydants et aux faibles pressions. Nous avons voulu comparer les comportements catalytiques de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ et d'un autre composé cobalt carbonyle réduit de nature voisine, afin de mieux situer le rôle de l'atome d'étain dans l'activité de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$. Le composé le plus proche de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ est $\text{Pb}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$.

Electrosynthèse de $\text{Pb}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$

La préparation de $\text{Pb}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ par voie chimique est déjà connue 14,51. Nous avons utilisé les méthodes de synthèses faisant intervenir le plomb à l'état pur et $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ pour ne pas fausser les conclusions sur l'activité catalytique de $\text{Pb}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ par la présence de produits secondaires. Bien que $\text{Pb}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ soit assez facilement accessible par action de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sur le plomb, nous avons tout de même tenu à préparer ce composé par voie électrochimique afin de se mettre dans les conditions expérimentales les plus proches de celles utilisées pour l'électrosynthèse de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$. La mise en application de l'électrosynthèse de $\text{Pb}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ n'est pas tout à fait aussi aisée que

$$\Delta E = E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1 + (RT/2F) \cdot \text{Log} \left(\frac{[\text{Co}_2(\text{CO})_8] \cdot [\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2]}{[\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4]} \right)$$

$$\Delta E = 0 \text{ à l'équilibre d'où}$$

$$E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1 = -(RT/2F) \cdot \text{Log} \left(\frac{[\text{Co}_2(\text{CO})_8] \cdot [\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2]}{[\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4]} \right)$$

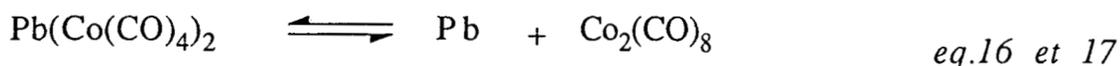
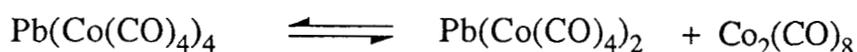
$$E^{\circ}_2 - E^{\circ}_1 = -(8.31.423/2.96500) \cdot \text{Log}(0.75 \cdot 0.75 / 0.25) = -15 \text{ mV}$$

celle de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$. Des problèmes dus à l'oxydation de l'anode en plomb, peu contrôlables, rendent les résultats catalytiques non reproductibles.

Activité catalytique de $\text{Pb}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ en hydrolyse du carbonate de propylène

Les taux de transformation en propanediol-1,2 sont bons (50% à 70% [substrat]:[catalyseur]=1000, $P_{\text{CO}}=60$ bars). Cependant nous avons remarqué que le catalyseur n'est pas retrouvé intact en fin de réaction malgré les fortes pressions de monoxyde de carbone. Un dépôt de plomb est observé au fond du réacteur.

Le mécanisme mis en jeu est une destruction de $\text{Pb}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ par double élimination de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$:



La deuxième élimination de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ subie par $\text{Pb}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ (eq. 17) n'étant pas vraiment réversible, nous retrouvons en fin de réaction et à froid le plomb au fond du réacteur.

Comparaison de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ et $\text{Pb}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$.

Bien que $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ et $\text{Pb}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ soient des composés assez proches, leurs comportements sont différents. Dans nos conditions réactionnelles, $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ n'élimine qu'une seule molécule de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (eq.14). $\text{Pb}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ peut subir deux réactions d'élimination pour donner de manière irréversible un atome de plomb et deux molécules de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (eq.16 et 17). Cette différence provient du fait que la deuxième élimination est, pour $\text{Pb}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$, thermodynamiquement possible. Ceci est dû au fait que le couple $\text{Pb}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2/\text{Pb}$ est assez proche de celui du couple $\text{Co}_2(\text{CO})_8/[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.

4.8 Introduction à la recherche du rôle catalytique de $\text{Co}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$ en hydrolyse du carbonate de propylène

Au cours des études précédentes, nous avons pu montrer que $\text{Co}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$, libéré de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ sous certaines conditions de pressions, est l'espèce responsable de l'activité de ces catalyseurs en hydrolyse du carbonate de propylène. Les mécanismes catalytiques induits par cette espèce restent toutefois à étudier.

Pour ce faire, nous avons procédé dans un premier temps, à une étude comparative de l'activation induite par $\text{Co}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$ et par un catalyseur présumé assez proche et dont le mode d'action est connu: les ions iodures.

Résultats de l'hydrolyse du carbonate de propylène par LiI

La réaction d'hydrolyse du carbonate de propylène en présence de LiI n'est ni très rapide, ni très sélective: 80% de transformation et 85% de sélectivité en propanediol-1,2 malgré un rapport [substrat]:[catalyseur] égal à 100. Le seul produit secondaire détecté est l'acétone provenant d'une décarbonatation du carbonate de propylène. L'analyse des produits de réaction de H_2^{18}O sur le carbonate de propylène montre que comme $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$, LiI induit un mécanisme d'hydrolyse passant par l'attaque de l'eau sur la fonction carbonyle du carbonate de propylène. L'étude des cinétiques initiales de réaction montre que 1 équivalent d'iodure catalyse 60 fois moins vite que 1 équivalent de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ libérable. Il est cependant difficile de conclure que $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ est 60 fois plus nucléophile que I^- en ne se fiant que sur les comparaisons de vitesses globales de réaction. Il est donc plus prudent d'étudier le mécanisme détaillé de cette réaction, puis de rechercher quelles sont les étapes catalysées par $\text{Co}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$.

4.9 Mécanisme détaillé de l'hydrolyse du carbonate de propylène catalysée par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$.

introduction

La réaction d'hydrolyse du carbonate de propylène comprend deux étapes:

- ◊ addition d'eau sur le carbonate de propylène
- ◊ rupture du cycle pour donner le propanediol-1,2 et le dioxyde de carbone

Nous avons pu montrer, grace aux expériences effectuées sur l'hydrolyse du carbonate de propylène par de l'eau marquée à l'oxygène 18, que le site d'attaque de l'eau est le groupement carbonyle du carbonate de propylène. Ainsi, l'attaque de l'eau peut donc être considérée comme une réaction d'hydratation du carbonate de propylène.

Il est intéressant de déterminer si cette hydratation est une étape catalysée par les composés cobalts carbonyles réduits. Pour celà, il nous faut savoir si l'hydratation du carbonate de propylène est une étape difficile. Nous avons donc entrepris d'étudier la réaction d'hydratation du carbonate de propylène sans catalyseur, sachant que dans ces conditions, l'hydrolyse n'a pas lieu et que par conséquent les éventuelles molécules d'hydrate ne peuvent que redonner le produit de départ.

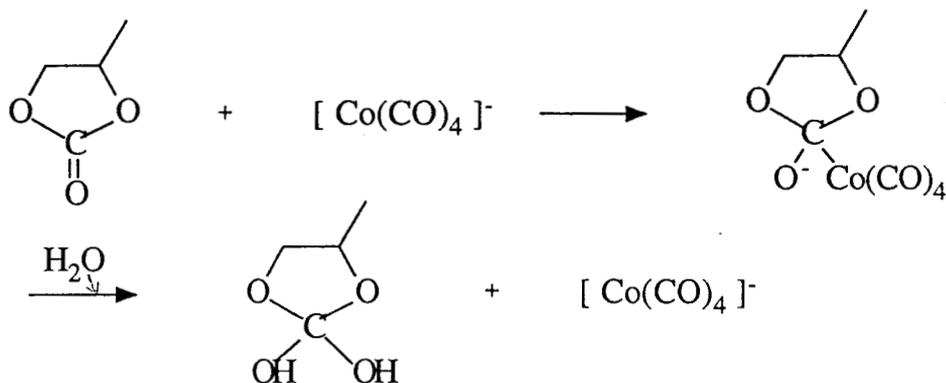
Etude de la cinétique d'hydratation du carbonate de propylène.

L'hydrate de carbonate de propylène n'étant pas un produit stable, on ne peut pas étudier l'équilibre d'hydratation par les méthodes habituelles (analyse chromatographique). Pour étudier cet équilibre, nous avons procédé à une réaction non catalysée d'hydrolyse du carbonate de propylène par H_2^{18}O . L'analyse en spectrométrie de masse

de la figure isotopique du carbonate de propylène après réaction dans les conditions opératoires classiques peut donner des informations sur l'équilibre d'hydratation.

L'enrichissement du carbonate de propylène que nous avons obtenu est très faible (0.1%), ce qui signifie que la réaction d'hydratation est une réaction très lente en absence de catalyseur. Il apparait donc que, puisqu'en présence de catalyseur la réaction d'hydrolyse est rapide, la réaction d'hydratation du carbonate de propylène est catalysée.

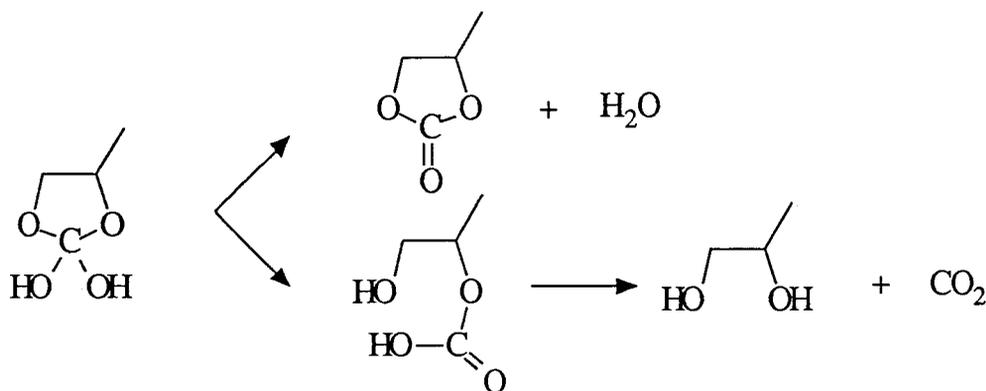
Il est raisonnable d'imaginer que les entités cobalts carbonyles réduits jouent un rôle d'activation de la fonction carbonyle du carbonate de propylène. Nous pouvons proposer:



Etude de la réaction de rupture du cycle .

Le but de cette étude est de savoir si nos catalyseurs ont aussi un rôle au cours de la réaction de rupture du cycle de l'hydrate de carbonate de propylène, c'est à dire lors de la deuxième étape de l'hydrolyse du carbonate de propylène.

L'hydrate de carbonate de propylène n'étant pas un produit isolable, nous avons du utiliser de l'hydrate de carbonate de propylène généré *in situ*. La première étape étant elle-même catalysée par nos composés, l'activité des catalyseurs lors de la première étape a toute chance de masquer une éventuelle deuxième activation. Nous avons donc procédé à une comparaison des rapports de vitesse des deux réactions que peut subir l'hydrate de carbone (la déshydratation et la rupture de cycle) en utilisant $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ et deux autres catalyseurs : un de référence $:\text{H}^+$ et un catalyseur proche de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^- : \text{I}^-$. Il est, par la suite possible de déterminer si le catalyseur étudié active plus ou moins cette deuxième étape que le catalyseur de référence.



Le principe de la détermination de ce rapport de constantes de vitesse est basé sur l'analyse de la figure isotopique du carbonate de propylène après réaction avec de l'eau marquée à l'oxygène 18. L'eau, réagissant avec le carbonate de propylène naturel, donne l'hydrate de carbonate de propylène marqué. L'hydrate formé peut subir soit une réaction de rupture de cycle, irréversible, soit une réaction de déshydratation, réversible amenant à la formation de carbonate de propylène, dont une proportion est marquée à l'oxygène 18.

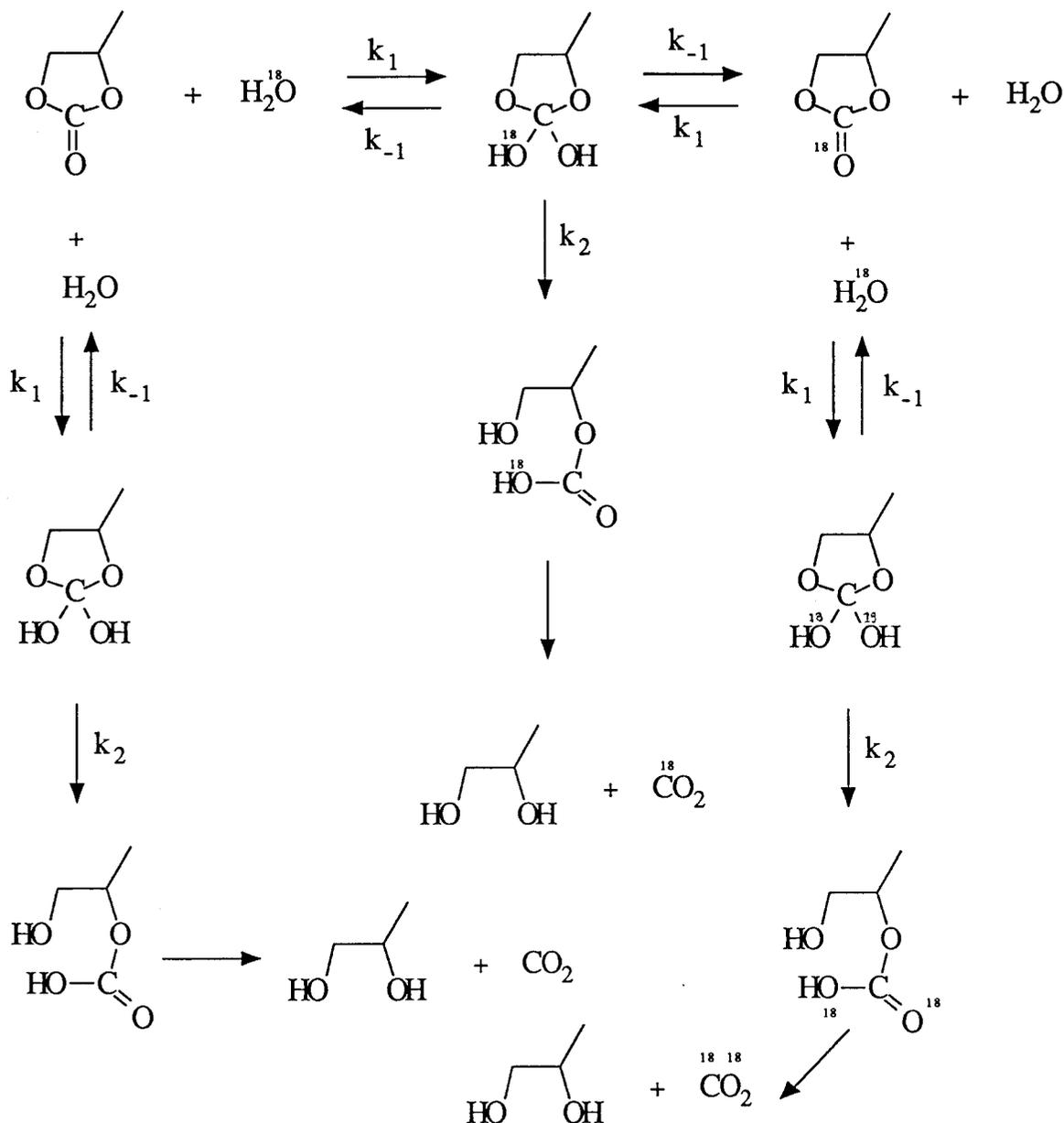


Schéma 11: Réactions d'échanges d'atomes d'oxygène illustrant l'évolution de l'enrichissement des substrats et produits.

Ce choix dépend directement des constantes k_{-1} et k_2 . En déterminant après réaction la proportion de carbonate de propylène marqué, il est possible par résolution des équations de cinétique, de déterminer le rapport k_2/k_{-1} .

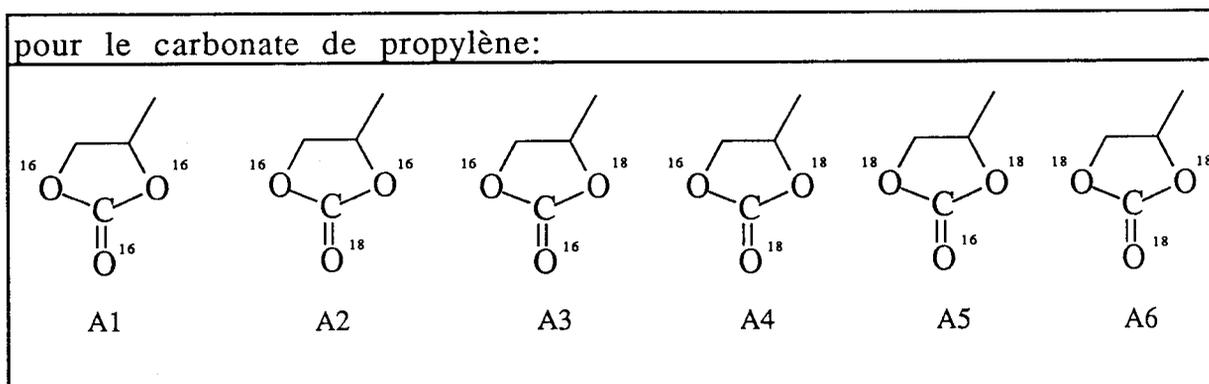
La détermination de la proportion de carbonate de propylène marqué peut se faire par une analyse précise des figures isotopiques du produit en spectrométrie de masse.

Les résultats de cette analyse en spectrométrie de masse sont présentés dans le tableau 19.

Tableau 19: Enrichissements expérimentaux du carbonate de propylène déterminés par spectrométrie de masse.

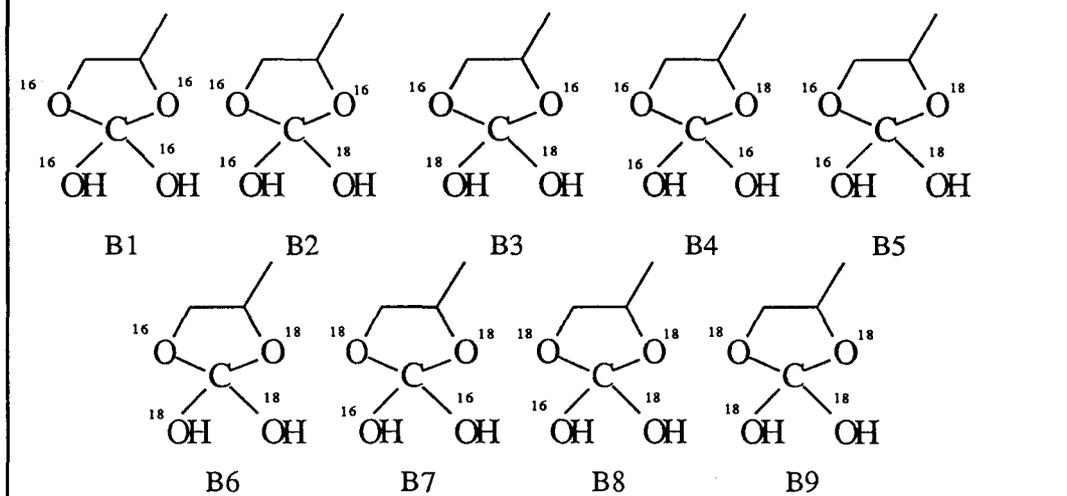
catalyseur	substrat catalyseur	durée h	TIG %	enrichissement %
HCl	100	16	30	23
LiI	100	16	90	11.8
Sn(Co(CO) ₄) ₄	1000	16	90	4.6

Les produits à considérer sont:

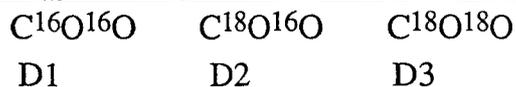


pour l'eau:	
H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁸ O
O1	O2

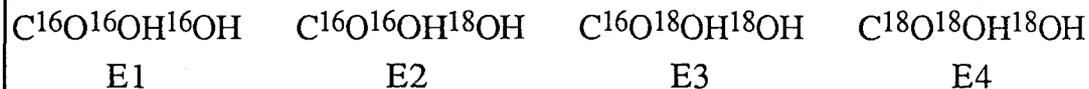
pour l'hydrate de carbonate de propylène:



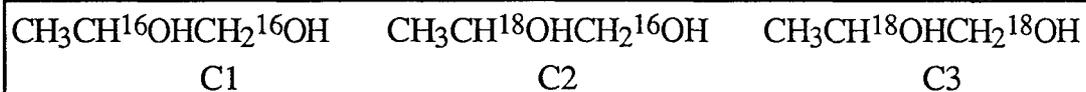
pour le CO₂



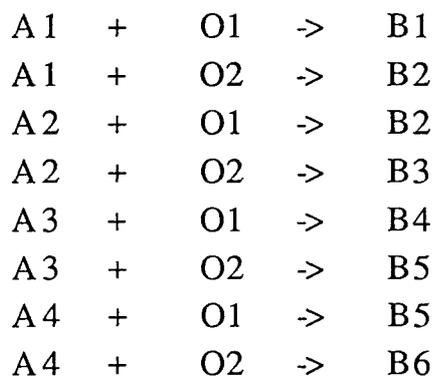
pour l'acide carbonique



pour le propanediol-1,2



Les réactions à considérer sont:



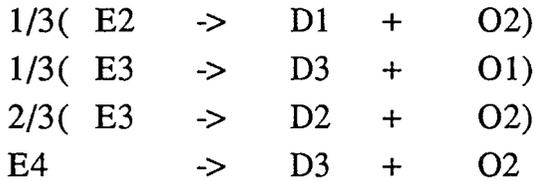
A5 + O1 -> B7
 A5 + O2 -> B8
 A6 + O1 -> B8
 A6 + O2 -> B9

B1 -> A1 + O1
 1/2(B2 -> A1 + O2)
 1/2(B2 -> A2 + O1)
 B3 -> A2 + O2
 B4 -> A3 + O1
 1/2(B5 -> A4 + O1)
 1/2(B5 -> A3 + O2)
 B6 -> A4 + O2
 B7 -> A5 + O1
 1/2(B8 -> A6 + O1)
 1/2(B8 -> A5 + O2)
 B9 -> A6 + O2

B1 -> C1 + D1
 B2 -> C1 + D2
 B3 -> C1 + D3
 B4 -> C2 + D1
 B5 -> C2 + D2
 B6 -> C2 + D3
 B7 -> C3 + D1
 B8 -> C3 + D2
 B9 -> C3 + D3

D1 + O1 -> E1
 D1 + O2 -> E2
 D2 + O1 -> E2
 D2 + O2 -> E3
 D3 + O1 -> E3
 D3 + O2 -> E4

E1 -> D1 + O1
 2/3(E2 -> D2 + O1)



Les constantes de vitesse sont

- k_1 pour la réaction d'hydratation du carbonate de propylène
 k_{-1} pour la réaction de déshydratation de l'hydrate de carbonate de propylène
 k_2 pour la réaction de rupture de cycle de l'hydrate de carbonate de propylène
 k_3 pour la réaction d'hydratation du gaz carbonique
 k_4 pour la réaction de déshydratation de l'acide carbonique

Les constantes de vitesses ne dépendant pas de la présence des différents isotopes, on peut écrire les équations cinétiques donnant les variations de concentration des différents isotopes:

$$\begin{array}{l}
 dA1/dt = -k_1.A1.(O1+O2)+k_{-1}.B1+1/2.k_{-1}.B2 \\
 dA2/dt = -k_1.A2.(O1+O2)+1/2.k_{-1}.B2+k_{-1}.B3 \\
 dA3/dt = -k_1.A3.(O1+O2)+k_1.B4+1/2.k_{-1}.B5 \\
 dA4/dt = -k_1.A4.(O1+O2)+1/2.k_{-1}.B5+k_{-1}.B6 \\
 dA5/dt = -k_1.A5.(O1+O2)+k_{-1}.B7+1/2.k_{-1}.B8 \\
 dA6/dt = -k_1.A6.(O1+O2)+1/2.k_{-1}.B8+k_{-1}.B9
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 dB1/dt = k_1.A1.O1-k_{-1}.B1-k_2.B1 \\
 dB2/dt = k_1.A1.O2+k_1.A2.O1-k_{-1}.B2-k_2.B2 \\
 dB3/dt = k_1.A2.O2-k_{-1}.B3-k_2.B3 \\
 dB4/dt = k_1.A3.O1-k_1.B4-k_2.B4 \\
 dB5/dt = k_1.A3.O2+k_1.A4.O1-k_{-1}.B5-k_2.B5 \\
 dB6/dt = k_1.A4.O2-k_{-1}.B6-k_2.B6 \\
 dB7/dt = k_1.A5.O1-k_{-1}.B7-k_2.B7 \\
 dB8/dt = k_1.A5.O2+k_1.A6.O1-k_{-1}.B8-k_2.B8 \\
 dB9/dt = k_1.A6.O2-k_{-1}.B9-k_2.B9
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 dO1/dt = & -k_1.O1.(A1+A2+A3+A4+A5+A6)+k_{-1}.(B1+1/2.B2+B4+1/2.B5+B7+ \\
 & 1/2.B8)-k_3.O1.(D1+D2+D3)+k_4.(E1+2/3.E2+1/3.E3)
 \end{aligned}$$

$$dO_2/dt = -k_1 \cdot O_2 \cdot (A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 + A_6) + k_{-1} \cdot (1/2 \cdot B_2 + B_3 + 1/2 \cdot B_5 + B_6 + 1/2 \cdot B_8 + B_9) - k_3 \cdot O_2 \cdot (D_1 + D_2 + D_3) + k_4 \cdot (1/3 \cdot E_2 + 2/3 \cdot E_3 + E_4)$$

$$dC_1/dt = k_2 \cdot (B_1 + B_2 + B_3)$$

$$dC_2/dt = k_2 \cdot (B_4 + B_5 + B_6)$$

$$dC_3/dt = k_2 \cdot (B_7 + B_8 + B_9)$$

$$dD_1/dt = k_2 \cdot (B_1 + B_4 + B_7) - k_3 \cdot D_1 \cdot (O_1 + O_2) + k_4 \cdot (E_1 + 1/3 \cdot E_2)$$

$$dD_2/dt = k_2 \cdot (B_2 + B_5 + B_8) - k_3 \cdot D_2 \cdot (O_1 + O_2) + k_4 \cdot (2/3 \cdot E_2 + 2/3 \cdot E_3)$$

$$dD_3/dt = k_2 \cdot (B_3 + B_6 + B_9) - k_3 \cdot D_3 \cdot (O_1 + O_2) + k_4 \cdot (1/3 \cdot E_3 + E_4)$$

$$dE_1/dt = k_3 \cdot D_1 \cdot O_1 - k_4 \cdot E_1$$

$$dE_2/dt = k_3 \cdot D_1 \cdot O_2 + k_3 \cdot D_2 \cdot O_1 - k_4 \cdot E_2$$

$$dE_3/dt = k_3 \cdot D_2 \cdot O_2 + k_3 \cdot D_3 \cdot O_1 - k_4 \cdot E_3$$

$$dE_4/dt = k_3 \cdot D_3 \cdot O_2 - k_4 \cdot E_4$$

La méthode de résolution que nous avons choisie consiste à rechercher les constantes de vitesse donnant, par simulation de la réaction, les résultats expérimentaux: taux de transformation en un temps donné et enrichissement du carbonate de propylène restant (Tableau 19). Les réactions d'hydratation du gaz carbonique et de déshydratation de l'acide carbonique étant très rapides, nous pouvons fixer leurs constantes de vitesse à des valeurs élevées. Les paramètres à faire varier sont les constantes de vitesses k_1 , k_{-1} et k_2 . La simulation consiste à calculer pour des valeurs données des constantes de vitesse, les concentrations de tous les composés par intégration des équations de cinétiques (voir programme en Annexes A.6).

$$X = \int_0^{t \text{ final}} \partial X / \partial t \cdot dt$$

Les concentrations et les figures isotopiques trouvées par la simulation sont comparées aux résultats expérimentaux. Les valeurs des constantes de vitesse (k_1 , k_{-1} et k_2) sont obtenues par affinage par interpolation.

Les tableaux 20, 21 et 22 présentent les constantes de vitesse calculées:

k_1 est pris comme constante de référence ($k_1=1$).

Tableau 20

catalyseur: HCl		
k_{-1}	k_2	$\frac{k_2}{k_{-1}}$
2.5	1.8	0.78
1.5	1.27	0.85
1	0.9	0.9
0.5	0.505	1.05
0.05	0.1	2

Tableau 21

catalyseur: LiI		
k_{-1}	k_2	$\frac{k_2}{k_{-1}}$
4	22.8	5.7
3	17.2	5.73
2.5	14.4	5.74
2	11.23	5.87
1.5	9	6
1	6.1	6.1
0.5	3.15	6.3

Tableau 22

catalyseur: $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$		
k_{-1}	k_2	$\frac{k_2}{k_{-1}}$
1.89	34	17.9
1.5	27.1	18.1
1	18.2	18.2
0.5	9.3	18.7

Comme on peut le voir, le rapport des constantes de vitesse k_2/k_{-1} est beaucoup plus important pour $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ et I^- (tableaux 21 et 22) que pour HCl (tableau 20). On peut en tirer, d'après une analyse qualitative des énergies d'activation, une estimation de k_2 . Sachant que la différence d'énergie entre le carbonate de propylène et l'hydrate de carbonate de propylène ($E_B - E_A$)^a ne dépend pas du catalyseur utilisé et que la réaction a lieu plus rapidement pour $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ que pour HCl et en tenant compte des résultats obtenus précédemment sur les rapports k_2/k_{-1} , on peut représenter le parcours énergétique définissant la réaction d'hydrolyse comme:

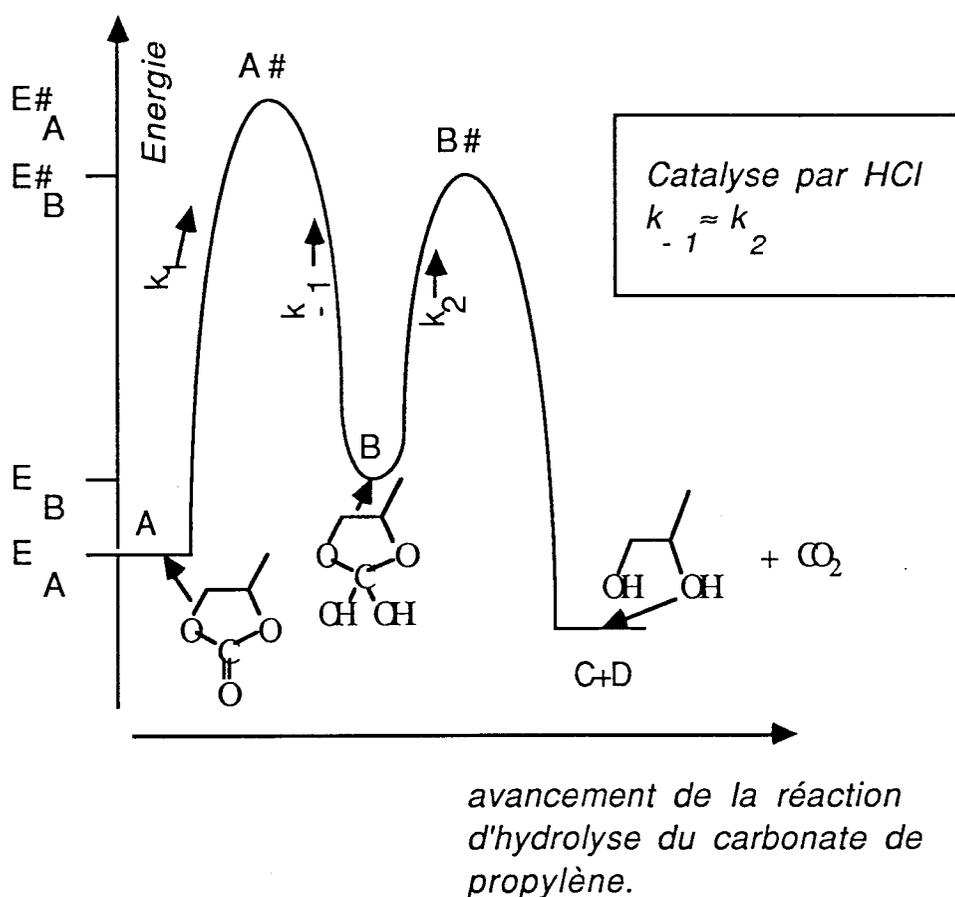


Schéma 12: Parcours énergétique de la réaction d'hydrolyse du carbonate de propylène catalysée par HCl. Les énergies d'activation $E_B^\#$ et $E_A^\#$ sont similaires

^a E_B et E_A sont des valeurs fixées thermodynamiquement

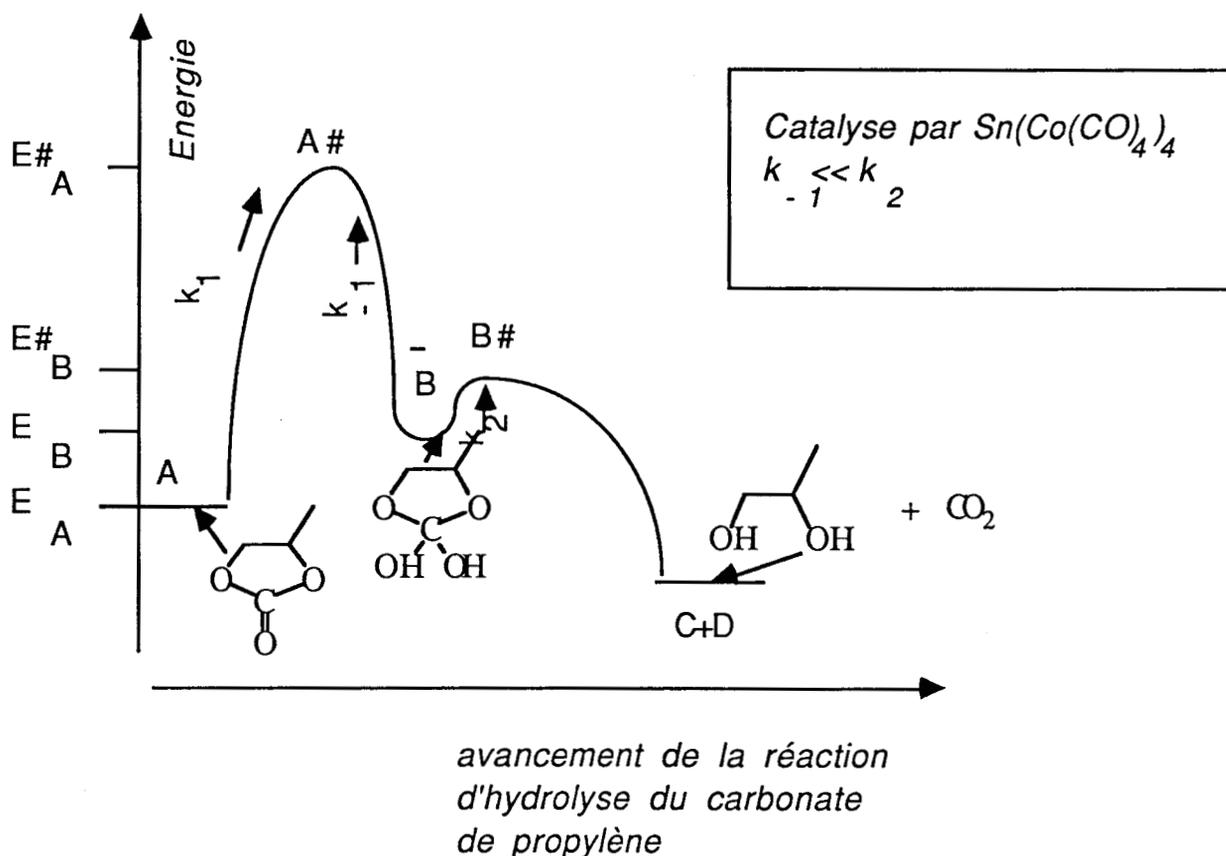


Schéma 13: Parcours énergétique de la réaction d'hydrolyse du carbonate de propylène catalysée par $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$. $E^{\#}_B < E^{\#}_A$.

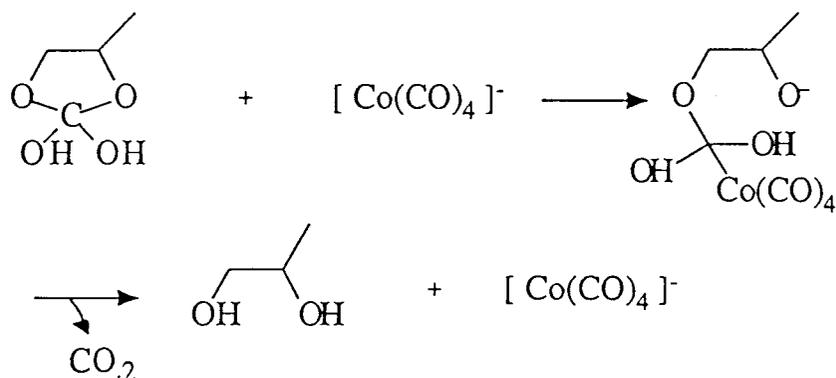
Nous voyons donc que l'énergie d'activation de la réaction de rupture de cycle ($E^{\#}_B - E_B$) est forcément plus faible dans le cas de la catalyse par $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ que dans le cas de la catalyse par HCl , ce qui implique donc que la rupture de cycle est plus aisée dans le premier cas que dans le second.

On peut donc dire que $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ ou un dérivé, catalyse mieux la rupture de cycle que HCl . Sans même savoir si dans le cas de la catalyse par HCl , la rupture de cycle est catalysée, nous pouvons dire que $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ ou un produit dérivé active cette étape.

Nous n'avons pas trouvé de méthode permettant de déterminer avec précision le mode d'action de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ dans la rupture du cycle de l'hydrate de carbonate de propylène. Cependant, nous pouvons observer que I^- catalyse cette étape ($k_2/k_{-1} \approx 6$) ce qui nous a conduit à proposer que l'activité de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ provienne du caractère

nucléophile de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ libéré par élimination réductrice suivie d'une dismutation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ à partir de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$.

Nous pouvons proposer le modèle d'activation de la rupture du cycle de l'hydrate du carbonate de propylène par $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ suivant:



4.10 Conclusion

Les données acquises au cours de cette première étude sont :

Comportement des composés cobalts carbonyles réduits

- 1 $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ est très vite détruit au contact des solvants et substrats
- 2 $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ peut libérer $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et par conséquent $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. Le nombre de molécules de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ libérables est dans nos conditions environ égal à 1 par molécule de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$.
- 3 Nous n'avons pas remarqué que $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ pouvait subir une réaction de rupture hétérolytique donnant $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ et $\{\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3\}^+$.
- 4 $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ résiste mieux aux faibles pressions de monoxyde de carbone que $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.
- 5 $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ se détruit assez vite à 150°C .

Activité catalytique

- 1 L'espèce active est ici $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$
- 2 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ active l'attaque de l'eau sur la fonction carbonyle. Il semble que cette espèce active aussi la rupture de cycle.

Il apparait donc que l'idée formulée au départ est fondée:

Un métal carbonyle anion est apte à catalyser une attaque nucléophile. La mise en application nécessite que l'on résolve des problèmes techniques:

stabilité de l'anion, stabilité de la forme réduite face aux oxydants, stabilité aux faibles pressions de monoxyde de carbone. $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ semble de ce point de vue un bon précurseur.

La grande différence d'activité catalytique que présentent nos catalyseurs par rapport à un nucléophile tel que I^- nous amène à nous représenter $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ comme un super-nucléophile. Ce modèle, quelque peu simpliste, mérite toutefois d'être étudié. Le travail suivant a pour but, entr'autre, d'éprouver ce modèle.

Chapitre 5

Activation de l'attaque du phénol sur le carbonate de propylène

-5.1 Introduction

-5.2 Résultats de l'attaque du phénol sur le carbonate de propylène

-5.3 Mécanisme général de l'attaque du phénol sur le carbonate de propylène catalysée par LiI

-5.4 Mécanisme catalytique de l'attaque du phénol sur le carbonate de propylène catalysée par LiI

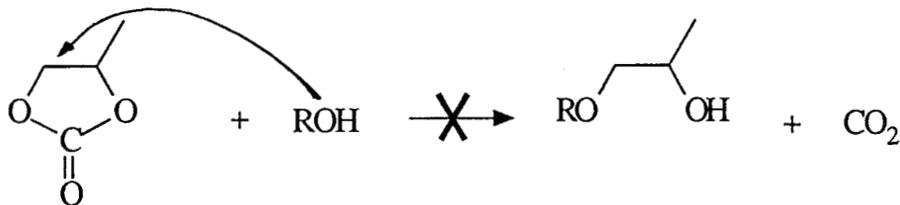
-5.5 Comparaison des résultats obtenus en attaque du phénol sur le carbonate de propylène catalysée par LiI et $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

5-Activation de l'attaque du phénol sur le carbonate de propylène.

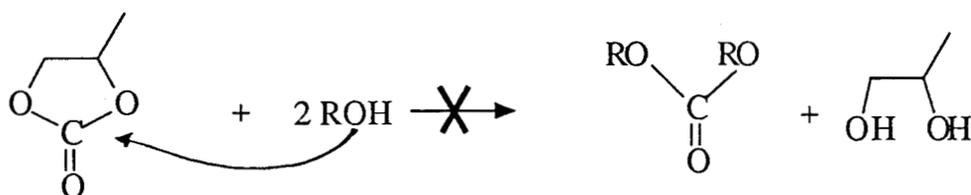
5.1 Introduction

Le but de cette étude est d'analyser l'activité des composés cobalts carbonyles réduits lors de l'attaque d'un nucléophile, autre que l'eau, sur le carbonate de propylène.

Comme nous l'avons remarqué auparavant, l'utilisation de composés à base de cobalts carbonyles réduits permet de catalyser l'hydrolyse du carbonate de propylène en propanediol-1,2 sans former de produits secondaires tels que les polyglycols. A la lumière des résultats relatifs au mécanisme d'hydrolyse du carbonate de propylène catalysée par $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$, nous comprenons qu'une activation de la fonction carbonyle n'engendre pas la formation de polyglycols. Par conséquent, il est logique que l'attaque d'alcools tels que le méthanol ou l'isopropanol sur le carbonate de propylène n'engendre par la formation d'éthers β -hydroxylés, produits d'attaque sur la fonction alkyle:



Il est intéressant de noter que $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ et $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ne catalysent pas non plus l'attaque des alcools sur la fonction carbonyle du carbonate de propylène pour donner des carbonates organiques:

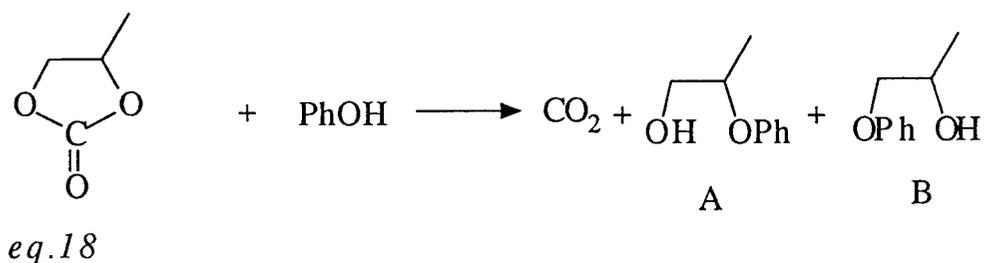


Cette différence de réactivité entre les alcools et l'eau face au carbonate de propylène peut être expliquée par le fait que l'attaque de l'eau entraîne la formation de gaz carbonique qui, en se dégageant, déplace l'équilibre de la réaction vers la formation des produits d'hydrolyse.

5.2 Résultats de l'attaque du phénol sur le carbonate de propylène.

Bien qu'il soit beaucoup plus nucléophile que les alcools aliphatiques, le phénol ne réagit pas sur le carbonate de propylène en présence de composés cobalts carbonyles réduits. Nous avons cependant obtenu de bonnes transformations en utilisant LiI comme catalyseur. Les produits obtenus sont:

◇ Les produits de première attaque du phénol sur les carbones alkyles électrophiles du carbonate de propylène donnant un mélange de phénoxy-2 propanol-1 (A) et de méthyl-1 phénoxy-2 éthanol-1 (B) (eq.18).



◇ L'acétone provenant d'une décarbonatation du produit de départ.

Tableau 23: Résultats

catalyseur	<u>substrat</u> catalyseur	T °C	P _{co} bars	TTS ^a A+B %	RS(A) A/(A+B) %
-	-	180	30	0	-
-	-	150	30	0	-
Sn(Co(CO) ₄) ₄	100	150	30	0	-
Co ₂ (CO) ₈	100	150	30	0	-
LiI	100	150	30	≈ 90	20 ^b

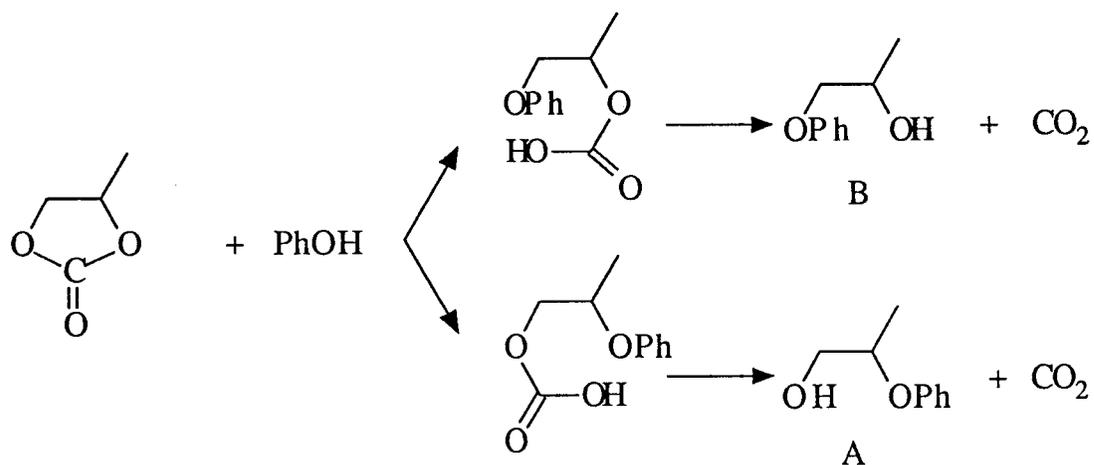
a: conditions opératoires: [carbonate de propylène]:[phénol]=1
carbonate de propylène:10mL, benzène:15mL
temps de réaction:16 heures

b: la sélectivité est calculée d'après intégration des pics de résonance magnétique nucléaire ¹³C de carbones équivalents des produits de réaction

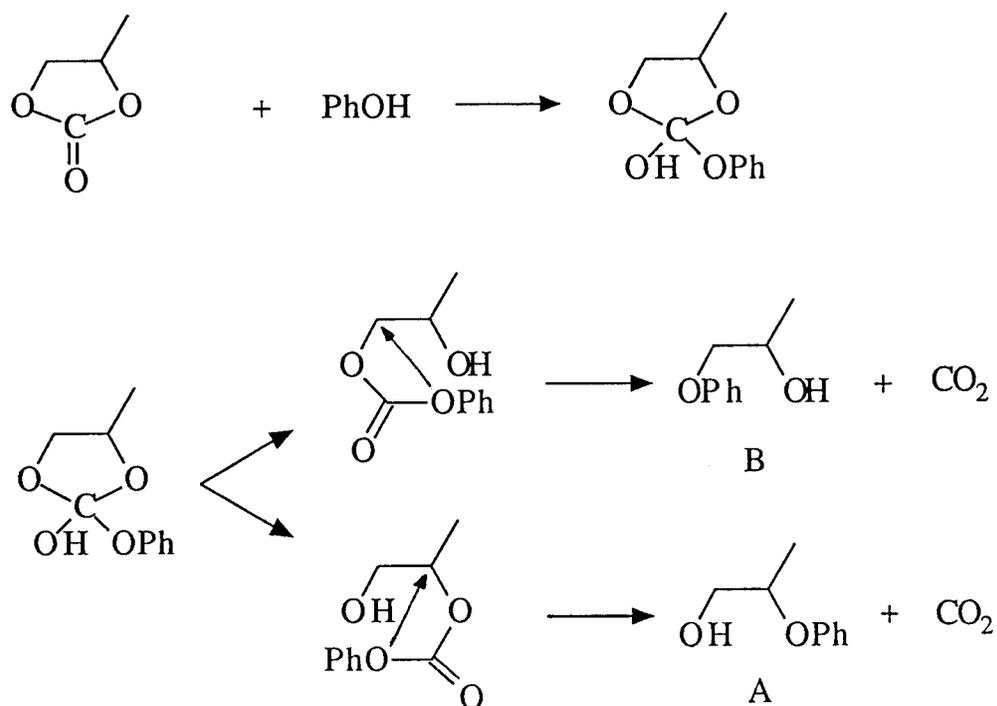
5.3 Mécanisme général de l'attaque du phénol sur le carbonate de propylène catalysée par LiI.

Le fait que l'on n'obtienne les produits d'attaque que d'une seule molécule de phénol sur le squelette du carbonate de propylène indique que le phénol ne peut attaquer sur les carbones électrophiles de A et B. Deux mécanismes sont envisageables:

Le phénol attaque directement sur un des deux atomes de carbone alkyles électrophiles du carbonate de propylène: Mécanisme 1



Le phénol attaque d'abord la fonction carbonyle du carbonate de propylène avant d'attaquer les positions alkyles électrophiles du squelette carboné: Mécanisme 2



Le rapport A/(A+B) ne peut nous apporter d'informations pour départager les deux mécanismes car dans les deux cas, l'étape

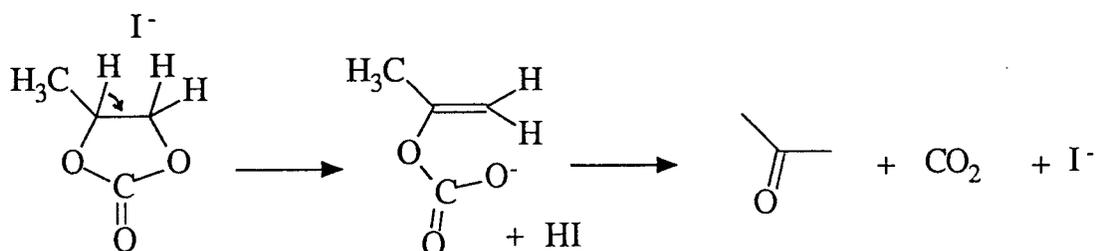
déterminante étant une substitution nucléophile, il est normal que l'attaque du phénol se fasse sur le carbone alkyle le moins encombré pour donner le produit majoritaire: B (80% de produit B, 20% de produit A)

Par contre, le fait que l'on n'observe pas de produits de diattaque du phénol sur la fonction carbonyle du carbonate de propylène tend à prouver que la réaction ne passe pas par le mécanisme 2.

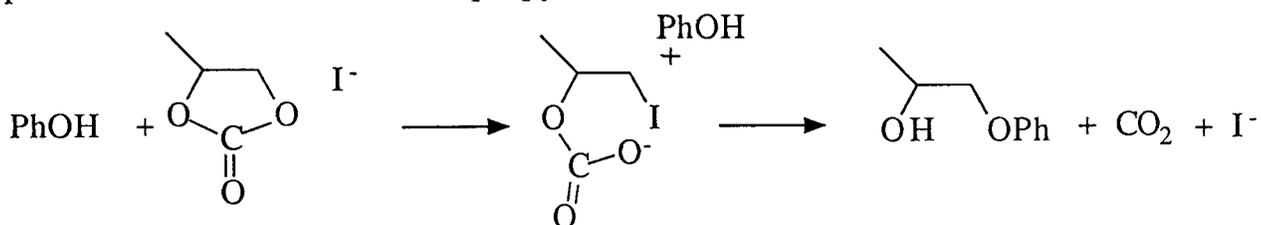
Quoi qu'il en soit, la réaction déterminante reste la réaction de substitution nucléophile du phénol sur la position alkyle.

5.4 Mécanisme catalytique de l'attaque du phénol sur le carbonate de propylène catalysée par LiI

En théorie, la réaction de substitution peut être de type S_N1 ou de type S_N2 . Pour résoudre cette ambiguïté, la méthode la plus simple consiste à analyser les produits d'élimination qui accompagnent presque toujours les produits de substitution. Le seul produit d'élimination observé est l'acétone. Ceci implique que l'élimination est de type E2:



Nous pouvons donc proposer que I^- , dans nos conditions opératoires, induise un mécanisme de type S_N2 lors de l'attaque du phénol sur le carbonate de propylène:



5.5 Comparaison des résultats obtenus en attaques du phénol sur le carbonate de propylène catalysées par LiI et $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Les différences de réactivités présentées par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ou $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ et LiI lors de l'attaque du phénol sur le carbonate de propylène illustrent bien la différence fondamentale des mécanismes mis en jeu par les espèces $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ et I^- . En effet, il apparaît que les espèces $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ne sont capables ni de catalyser l'élimination de CO_2 lors de l'hydrolyse ou de l'attaque du phénol sur le carbonate de propylène, ni de catalyser la substitution nucléophile du phénol sur le carbonate de propylène.

Cependant, de par la stabilisation de la charge négative due à l'effet attracteur des ligands CO^a ,⁹² et au fait que l'atome de cobalt soit entouré de 18 électrons de valence, on s'attend à ce que $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ soit une espèce négative stable donc nucléophile, à l'instar de I^- .

Afin d'éviter les contradictions entre comportements théorique et expérimental, nous devons revoir le modèle d'action catalytique de nos composés.

Ce modèle était basé sur le fait que le catalyseur, chargé négativement, devait attaquer les centres électrophiles du substrat.

Or ce modèle semble valable pour les ions iodures. En effet ceux-ci catalysent l'attaque d'entités nucléophiles sur les fonctions carbonyle et alkyles du carbonate de propylène. Les entités $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, quant à elles, ne peuvent, semble-t-il, qu'activer les sites carbonyles du substrat. Il existe donc une différence de nucléophilie entre $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ et I^- .

^a Effet de donation en retour ("back donation") provenant de la formation d'orbitales moléculaires liantes entre les orbitales pleines du métal et les orbitales π^* vides antiliantes de CO

L'étude des géométries relatives de nos deux anions peut nous aider à comprendre l'origine de cette différence.

I^- est un gros anion. La charge supplémentaire est répartie sur ce volume sphérique de 220 pm de rayon (figure 2).

$[Co(CO)_4]^-$ est, elle aussi, une entité volumineuse. La charge négative est théoriquement portée par l'atome de cobalt. La géométrie de $[Co(CO)_4]^-$ n'est pas pyramidale à base triangulaire, comme on peut s'y attendre pour un composé dont l'atome central porte, en plus de quatre ligands, un doublet d'électrons localisés, mais tétraédrique⁵².

Deux phénomènes expliquent cette géométrie:

◊ Le doublet est très fortement délocalisé au sein de toute la molécule. Le métal ne porte virtuellement que quatre ligands.

◊ Chaque ligand monoxyde de carbone occupe un volume très important car leurs électrons π ne sont pas ramassés autour des axes carbone-oxygène. Ainsi, les ligands CO se repoussent du fait de la répulsion électronique, imposant une configuration minimisant les contacts entre ligands.

On peut donc se représenter $[Co(CO)_4]^-$ comme un très gros anion à peu près sphérique (rayon ≈ 360 pm) (figure 2).

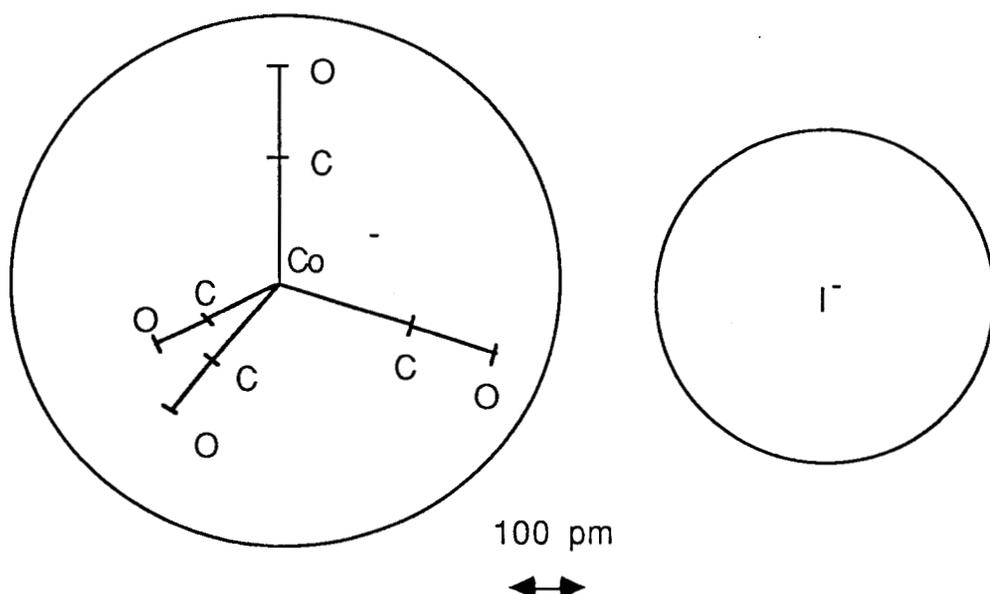


Figure 2: $[Co(CO)_4]^-$ et I^- .

Ce qui, d'après nous, est la cause de l'activité particulière de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ est, non le fait que la charge supplémentaire se trouve diluée dans un grand volume, mais que l'atome actif, c'est à dire l'atome de cobalt, se trouve enfoui au coeur de la molécule.

Considérons pour illustrer ce problème, la réaction de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ avec un électrophile tel que le carbone alkoxy du squelette du carbonate de propylène.

Lorsque l'électrophile rencontre $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, ce n'est, non l'atome de cobalt mais les ligands carbonyles qui entrent en contact avec le substrat. Or ce choc ne peut déboucher sur une réaction chimique puisque le ligand CO ne peut se lier avec le substrat. On peut donc dire que le contact $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -électrophile n'est pas constructif (figure 3a).

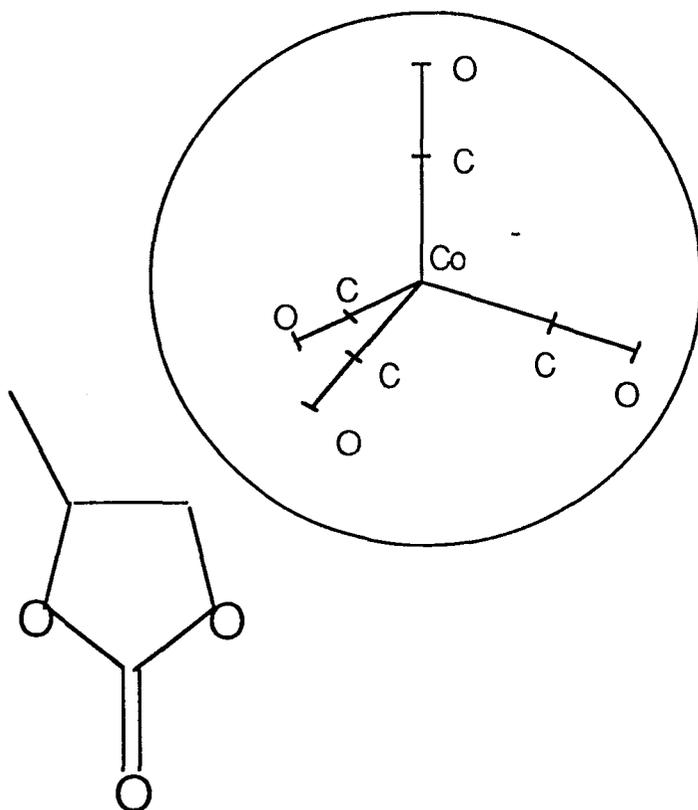


Figure 3a: Choc non constructif entre le carbonate de propylène (fonction alkyle) et $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.

En cas de choc avec I^- , le substrat réagira puisqu'il se trouvera directement en contact avec l'atome actif: l'ion iodure. Le choc est constructif et pourra être suivi d'une réaction chimique (figure 3b).

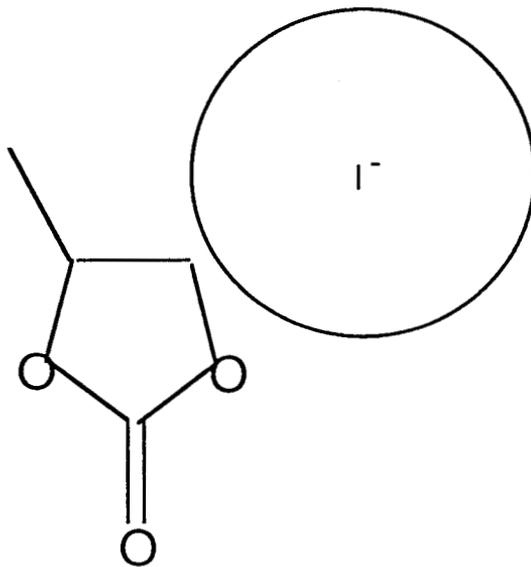
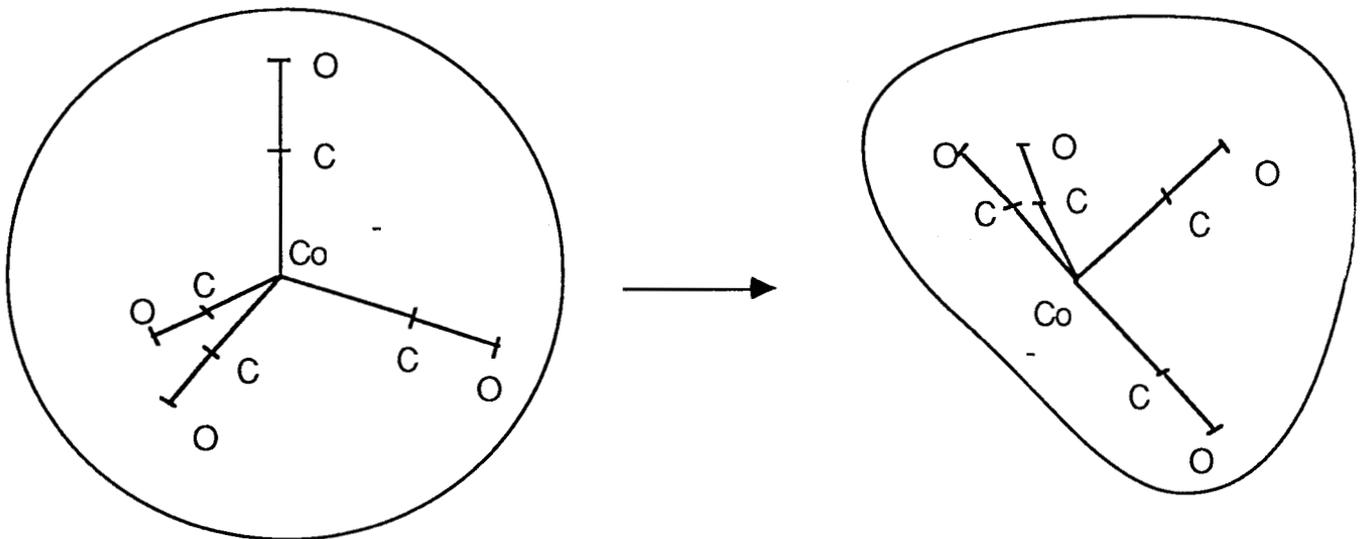


Figure 3b: Choc constructif entre le carbonate de propylène (fonction alkyle) et I^-

Nous pensons que pour que $[Co(CO)_4]^-$ puisse subir un choc constructif, il faut qu'il subisse une première modification de sa géométrie, l'amenant à présenter l'atome de cobalt vers le milieu extérieur. Ainsi, il pourra y avoir contact entre le substrat et l'atome de cobalt et par conséquent réaction.



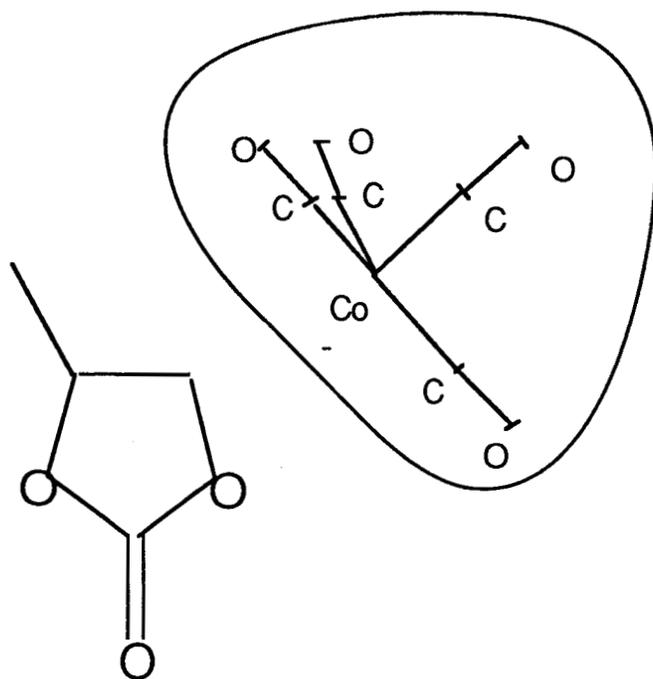
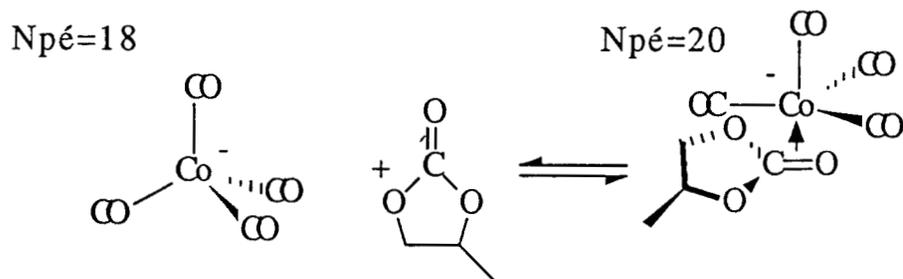


Figure 4: Transformation de la géométrie de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ suivie d'un choc constructif.

Cette transformation géométrique et le contact doivent être simultanés.

Dans notre cas la modification géométrique de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ proviendrait de la formation d'un complexe- π avec le groupement carbonyle du carbonate de propylène.



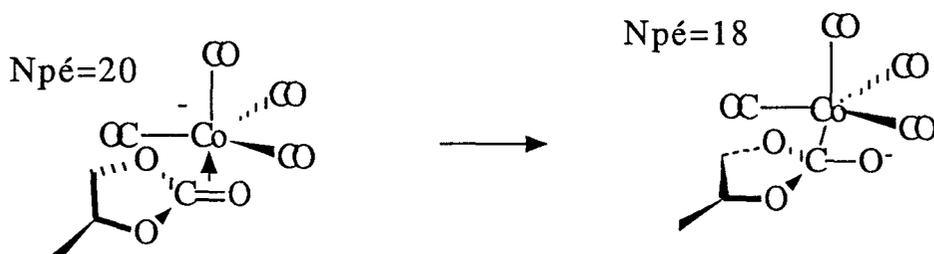


Schéma 14: *Ouverture* de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ par le groupement carbonyle du carbonate de propylène.

On comprend que la liaison carbone alkoxy-oxygène endocyclique du carbonate de propylène ne soit pas assez lâche pour *ouvrir* $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.

$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ apparaîtrait donc plus comme un "crypto-nucléophile" qu'un "super-nucléophile". La double liaison C-O du carbonate de propylène en serait la clef.

L'avantage présenté par $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ est, bien entendu, sa sélectivité face aux groupements électrophiles.

Chapitre 6

Activation de l'attaque de l'isopropanol sur l'époxycyclohexane par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

-6.1 Introduction

-6.2 Généralités sur l'ouverture des époxydes

-6.3 Résultats de l'activation de l'attaque de l'isopropanol sur l'époxycyclohexane par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

-6.4 Etude de l'activation de l'époxycyclohexane par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

-6.5 Recherche d'un catalyseur plus sélectif

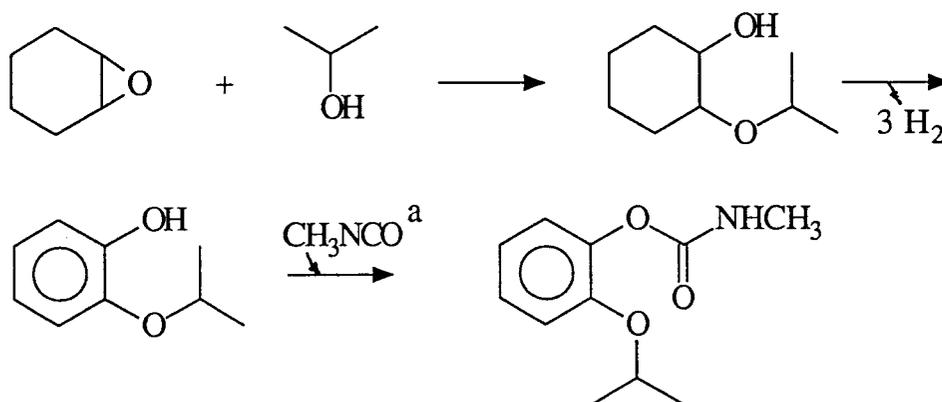
-6.6 Résultats de l'activation de l'attaque de l'isopropanol sur l'époxycyclohexane par $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

-6.7 Recherche de l'espèce responsable de l'activité de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

6-Activation de l'attaque de l'isopropanol sur l'époxycyclohexane par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$.

6.1 Introduction

La préparation de l'isopropoxy-2 cyclohexanol à partir de l'époxycyclo-hexane et de l'isopropanol est une étape d'une des voies d'accès possibles⁵³ au N-méthylcarbamate d'isopropoxy-2 phényle, insecticide ménager. Le schéma suivant résume le cheminement réactionnel complet envisagé pour obtenir ce produit:



a: $[\text{CH}_3\text{NH}_2 \text{ et } \text{COCl}_2]$

De par l'intérêt industriel de ce produit, nous avons choisi d'étudier, comme premier exemple d'étude de l'activation des époxydes par les composés cobalts carbonyles réduits, l'attaque de l'isopropanol sur l'époxycyclohexane.

L'étude bibliographique suivante ne se restreint pas à cette réaction mais s'applique à l'activation des époxydes en général.

6.2 Généralités sur l'ouverture des époxydes

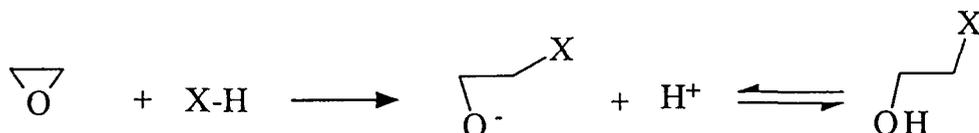
Présentation

Trois termes sont utilisés pour décrire l'attaque d'un nucléophile sur un époxyde:

◇ *L'ouverture de l'époxyde* est un terme général regroupant toute réaction entraînant une modification du cycle oxirane telles que addition et substitution..

◇ *L'Addition* rend compte du bilan de la réaction.

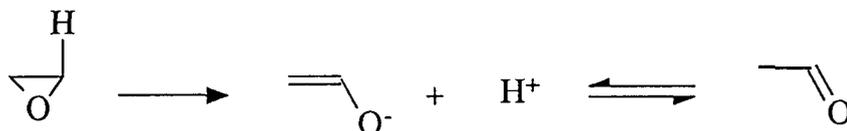
◇ Le terme *substitution nucléophile* décrit plus précisément la réaction et permet d'appréhender facilement les mécanismes mis en jeu. En effet la réaction d'attaque d'un nucléophile X-H sur un époxyde revient à couper une des deux liaisons C-O du cycle en substituant à l'oxygène libéré, le substrat appelé encore substituant.



Sélectivité de la réaction de substitution

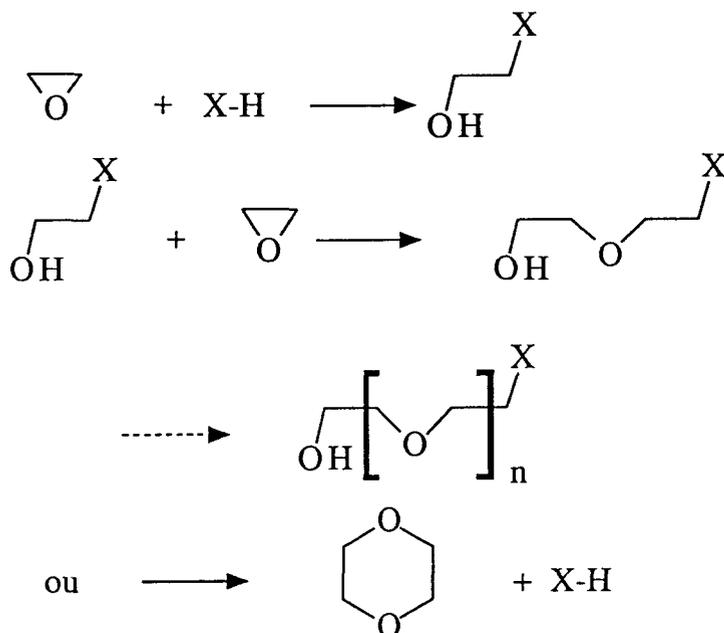
Lorsque l'époxyde comporte un atome d'hydrogène sur au moins un des deux carbones du cycle, une réaction d'élimination concurrente de la réaction de substitution, peut avoir lieu. Les produits obtenus sont des cétones ou des aldéhydes.

Ainsi l'époxyéthane peut se réarranger en acétaldéhyde⁵⁴.



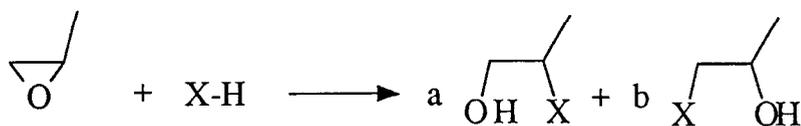
Certains époxydes, ne pouvant pas se réarranger directement, peuvent être l'objet de contraction ou expansion de cycle amenant à la formation de cétones^{55,56}.

Outre ces problèmes d'arrangement intramoléculaire, la réaction d'attaque d'un substituant sur un époxyde peut être concurrencée par l'attaque de l'alcool formé au cours de la réaction sur l'époxyde amenant à la formation de di, tri voire de polymères⁵⁷.



Régiosélectivité de la substitution

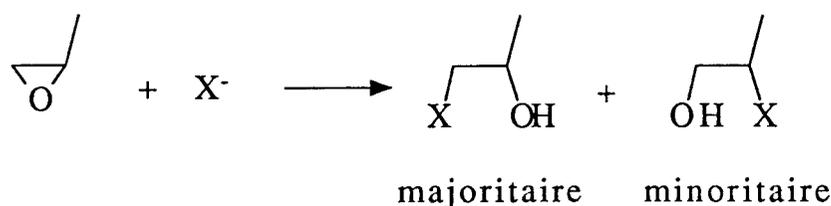
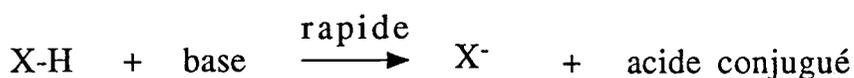
Les époxydes asymétriques, comme l'époxypropane, peuvent donner deux produits de substitution (sauf si le substituant est l'eau).



Les catalyseurs

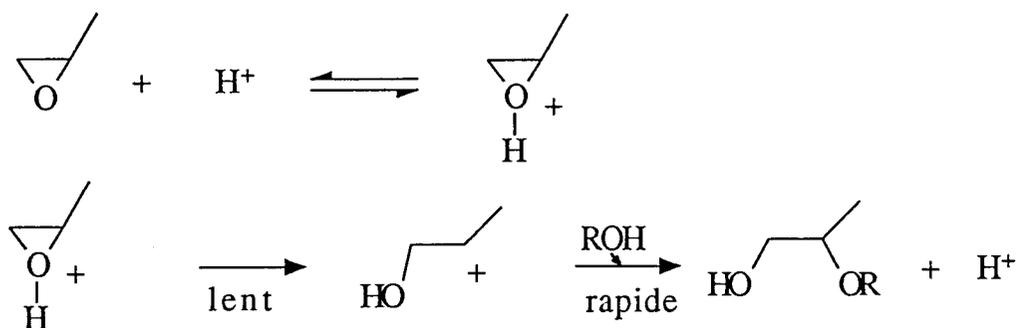
L'ouverture des époxydes doit être activée. Un simple apport de température ne suffit généralement pas. Les catalyseurs classiques sont des bases ou des acides.

Le mécanisme d'ouverture des époxydes catalysée par les bases est du type S_N2 . La base ionise le substituant X-H donnant X^- . L'anion formé attaque alors assez facilement un des deux carbones δ^+ du cycle de l'époxyde^{58,54}.



La catalyse acide engendre un mécanisme de substitution de type $\text{S}_{\text{N}}1$ 58,54.

L'acide protone l'époxyde l'amenant à s'ouvrir pour donner un carbocation ou un carbone portant une charge partielle positive. Le substituant attaque alors le carbocation pour donner les produits de substitution.



La régiosélectivité des réactions de substitution dépend de la catalyse employée.

La catalyse basique amène à la formation du produit d'attaque du substituant sur le carbone portant une charge partielle positive. Pour un époxyde portant des groupements alkyles, le site d'attaque du substituant sera le carbone le moins substitué. La catalyse acide fait intervenir un carbocation. Ainsi le site d'attaque sera le carbone pouvant donner le carbocation le plus stabilisé. Le site d'attaque d'un substituant sur un époxyde portant des groupements alkyles, donneurs par effet inducteur, sera donc le carbone le plus substitué .

De plus, la régiosélectivité de la réaction dépend de l'encombrement stérique. Le tableau 24 résume quelques résultats obtenus sous conditions acide et basique. Les produits A et B

correspondent aux produits de substitution respectivement les plus et les moins substitués.

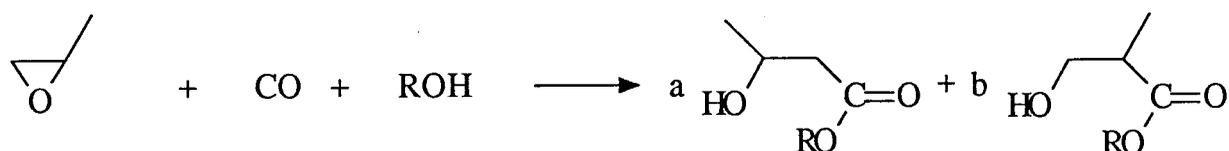
Tableau 24

époxyde	substituant	B %	A %	RS(A) A/(A+B)
<i>catalyse basique</i>				
époxypropane	C ₂ H ₅ OH + NaOH ⁵⁹	seulement	rien	0
"	C ₆ H ₅ ONa ⁶⁰	seulement	rien	0
"	C ₆ H ₅ SNa ⁶¹	seulement	rien	0
époxy-1,2 butane	BH ₄ Li ⁶²	100	0	0
époxyisobutane	N ₃ Na ⁶³	seulement	trace	0
<i>catalyse acide</i>				
époxypropane	C ₂ H ₅ OH + ⁵⁹			
	H ₂ SO ₄ 0.82%	41	24	37
	H ₂ SO ₄ 1.32%	25	31	55
"	C ₆ H ₅ OH + ⁶⁰			
	C ₆ H ₅ SO ₃ H	49	51	51
"	C ₆ H ₅ SH +			
	C ₆ H ₅ SO ₃ H	un peu	un peu	?
"	HCl(éther 35°) ⁹⁰	74	26	26
"	HBr(éther 15°) ⁹⁰	85	15	15
époxy-1,2 butane	HCl ⁹¹	80	20	20
époxyisobutane	HCl ⁹¹	45	55	55

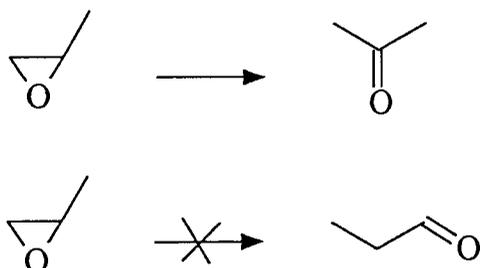
Ouverture des époxydes par Co₂(CO)₈

L'ouverture des époxydes par Co₂(CO)₈ est connue depuis 1961⁶⁴. Les produits obtenus sont des aldéhydes ou des cétones (élimination), des produits de carbonylation et des produits de substitution.

L'importance relative des produits de carbonylation dépend de la pression de monoxyde de carbone appliquée:



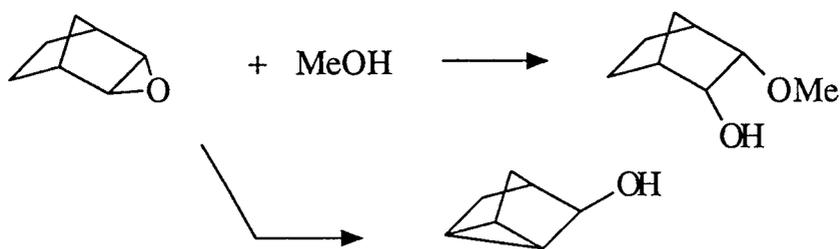
La réaction prédominante est la réaction d'élimination. Des études ^{65,66} effectuées sur des époxydes asymétriques de type $\text{RCH} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2$ montrent que le seul produit obtenu est le produit cétonique.



Des expériences menées en présence de substrats tels que des alcools ou des silanes, montrent que $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ peut catalyser l'ouverture des époxydes par ces composés. Toutefois, les sélectivités ne sont pas très élevées: 8% de produits de substitution du méthanol sur l'époxypropane ⁶⁴.

Il faut noter que la réaction du triéthylsilane sur l'époxyéthylbenzène donne 41% de produits de substitution: le phényl-1-triéthylsiloxyéthane-2 ⁶⁷.

Récemment, des études effectuées par F. Mathé dans notre laboratoire, sur l'époxybornane ont permis de montrer que $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ était capable d'activer l'attaque du méthanol sur cet époxyde (eq.19) (60% de sélectivité). En l'absence de méthanol, l'époxybornane s'isomérisait en nortricyclanol (eq.20). (rendements=60%).



eq.19 et 20

Quelques études ont été effectuées pour connaître le mode d'action de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ lors de l'isomérisation des époxydes. Kagan, qui se base sur les travaux Eisenmann, estime que les espèces actives sont issues de la dismutation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

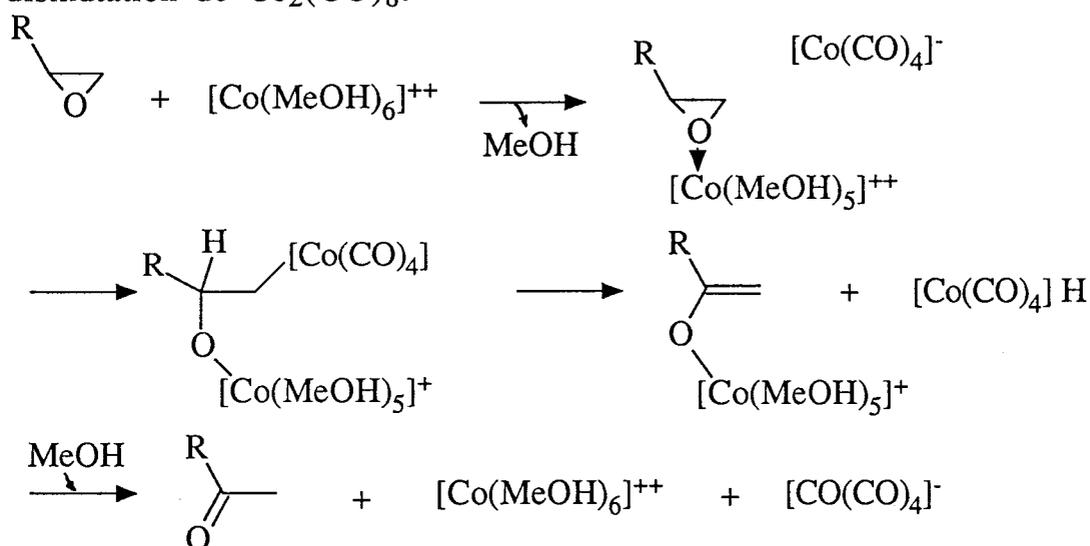


Schéma 15: Mécanisme d'isomérisation proposé par Kagan ⁶⁶

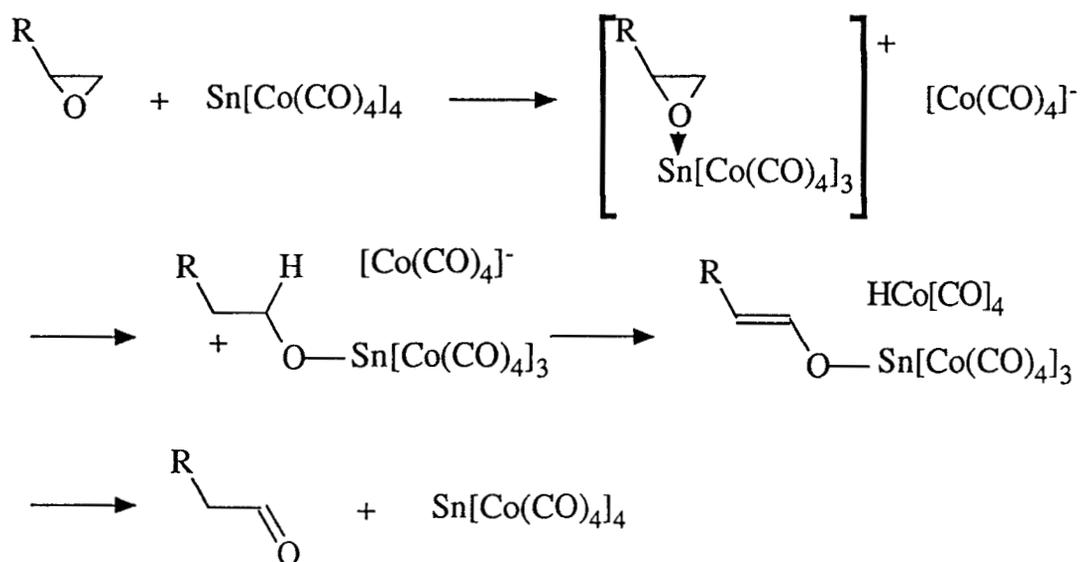
Ce mécanisme permet d'expliquer pourquoi le seul produit d'élimination est l'acétone.

Le mécanisme d'attaque d'un substituant n'a pas été étudié.

Ouverture des époxydes par $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$.

Des expériences effectuées par A. Cabrera dans notre laboratoire, ont montré que $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ pouvait catalyser l'ouverture de l'époxypropane. En l'absence de substituant, le seul produit obtenu est le propanal⁴¹.

Cabrera propose un mécanisme d'élimination de type 1.



6.3 Résultats de l'activation de l'attaque de l'isopropanol sur l'époxycyclohexane par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Conditions opératoires

Des essais préliminaires d'attaque du méthanol sur l'époxycyclohexane montrent l'importance du choix du solvant pour obtenir de bonnes sélectivités en produits de substitution. Les réactions effectuées dans le benzène et dans la N-méthylpyrrolidone, amènent à la formation majoritaire de produit d'élimination et de produits de carbonylation. Les essais effectués en utilisant le réactif substituant comme solvant donnent des sélectivités satisfaisantes (120°C, 45 bars de CO, durée=16 heures, méthanol en excès : 20 mL, époxycyclohexane : 11.9mL, [méthanol]:[époxycyclohexane]:[$\text{Co}_2(\text{CO})_8$]=800:200:1. TTG=90%, sélectivité en méthoxy-2 cyclohexanol = 80%). D'autre part, au cours de ces premiers essais, nous avons remarqué que l'emploi d'une plus forte pression de monoxyde de carbone permettait d'améliorer quelque peu la sélectivité. Ainsi dans des conditions identiques aux précédentes mais sous 120 bars de monoxyde de carbone, la sélectivité obtenue est de 90%.

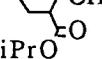
Nous avons donc choisi, pour l'étude de l'attaque de l'isopropanol sur l'époxycyclohexane, des conditions similaires: isopropanol en excès :

25 mL, époxycyclohexane : 11.9 mL, température : 120°C, 120 bars de monoxyde de carbone, durée=16 heures.

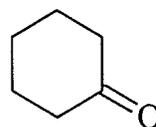
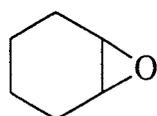
Résultats de l'activation de l'attaque de l'isopropanol sur l'époxycyclohexane par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Les bonnes sélectivités en produit de substitution (S) observées lors de l'attaque du méthanol ne sont pas reconduites ici:

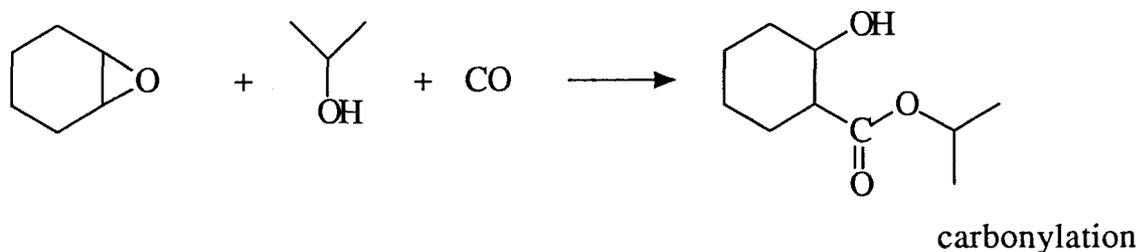
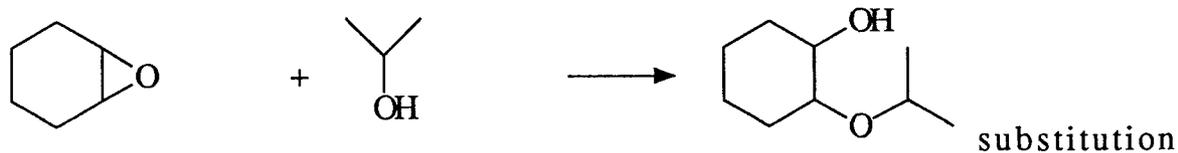
Tableau 25

catally seur	Pco bars	TIG  %	TTS  %	TTS  %	TTS  %	S %	S' %
sans $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	0 120	1 100	1 31	0 56	0 12.9	- 31	- 35.6
<p>conditions opératoires:120°C, t=16h, isopropanol:25ml, époxycyclohexane:11.9ml, [substrat]:[catalyseur]=200 S= sélectivité en produit de substitution, S= [isopropoxycyclohexanol]/[produits] S'=sélectivité en produits de substitution par rapport aux produits d'élimination, S'=[isopropoxycyclohexanol]/([isopropoxycyclohexanol]+[cyclohexanone])</p>							

Il est théoriquement possible d'améliorer la sélectivité S, tout en conservant ces proportions de substrats, par modification de la température. Afin de prévoir l'effet d'une diminution de température , nous avons d'abord considéré les variations d'entropie des réactions mises en jeu:



élimination



Une analyse superficielle, basée sur l'estimation de l'ordre gagné au cours des réactions, nous donne une idée des valeurs relatives des variations d'entropie:

$$\Delta S(\text{élimination}) > \Delta S(\text{substitution}) > \Delta S(\text{carbonylation})$$

donc de l'influence d'une diminution de température sur les rapports ρ_1 et ρ_2^a :

$$\rho_1 = \frac{[\text{produit de carbonylation}]}{[\text{produit de substitution}]} \uparrow \quad \text{et} \quad \rho_2 = \frac{[\text{produit de substitution}]}{[\text{produit d'élimination}]} \uparrow$$

Sachant que $S' = \rho_2 / (1 + \rho_2)$, il s'en suit que le rapport de sélectivité S' doit, lui aussi, croître.

Afin d'éviter une augmentation des quantités relatives des produits de carbonylation, nous avons diminué parallèlement la pression de monoxyde de carbone. Le tableau 26 présente les résultats obtenus à 90°C.

^a $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. $\partial \Delta G / \partial T = -\Delta S$. Si $\Delta S_1 > \Delta S_2$, $\Delta \Delta G_1 > \Delta \Delta G_2$ pour un ΔT négatif, donc l'équilibre thermodynamique de la deuxième réaction sera plus déplacé vers la formation des produits que celui de la première réaction.

Tableau 26

catallyseur	Pco bars	TTG  %	TTS  %	TTS  %	TTS  %	S %	S' %
sans	0	0.5	0.5	0	0	-	-
Co ₂ (CO) ₈	1	100	21.3	78.7	0	21.3	21.3
"	4	100	24.6	75.4	0	24.6	24.6
"	45	98.2	27	56.6	14.6	27.5	32.3
"	120	93.8	20.6	27.1	46.2	22	43.2

conditions opératoires: 90°C, t=16h
isopropanol: 25 mL, époxycyclohexane : 11.9 mL, [substrat]:[catalyseur]=200
S= sélectivité en produit de substitution, S= [isopropoxycyclohexanol]/[produits]
S'=sélectivité en produits de substitution par rapport aux produits d'élimination,
S'=[isopropoxycyclohexanol]/([isopropoxycyclohexanol]+[cyclohexanone])

En diminuant la température de 120 à 90°C, nous assistons bien à une augmentation du rapport S'. Toutefois, l'important accroissement des quantités relatives de produits de carbonylation empêche d'améliorer la sélectivité en isopropoxy-2 cyclohexanol. La diminution de pression permet d'éviter la formation de produits de carbonylation. Cependant, pour des raisons certainement liées au catalyseur, le rapport S' diminue parallèlement avec la pression de monoxyde de carbone. Ainsi, ces deux phénomènes étant opposés, la pression permettant d'optimiser la sélectivité réelle S en isopropoxy-2 cyclohexanol-1 est une pression intermédiaire: 45 bars pour 27.5 % de sélectivité.

Il est peu probable qu'il soit possible d'améliorer sensiblement cette sélectivité en faisant varier les conditions expérimentales. Nous avons donc essayé de modifier le catalyseur pour le rendre plus sélectif. La démarche adoptée a été d'étudier:

◇ Le mode d'action de Co₂(CO)₈ dans cette réaction

◇ Le mécanisme réactionnel global de la réaction

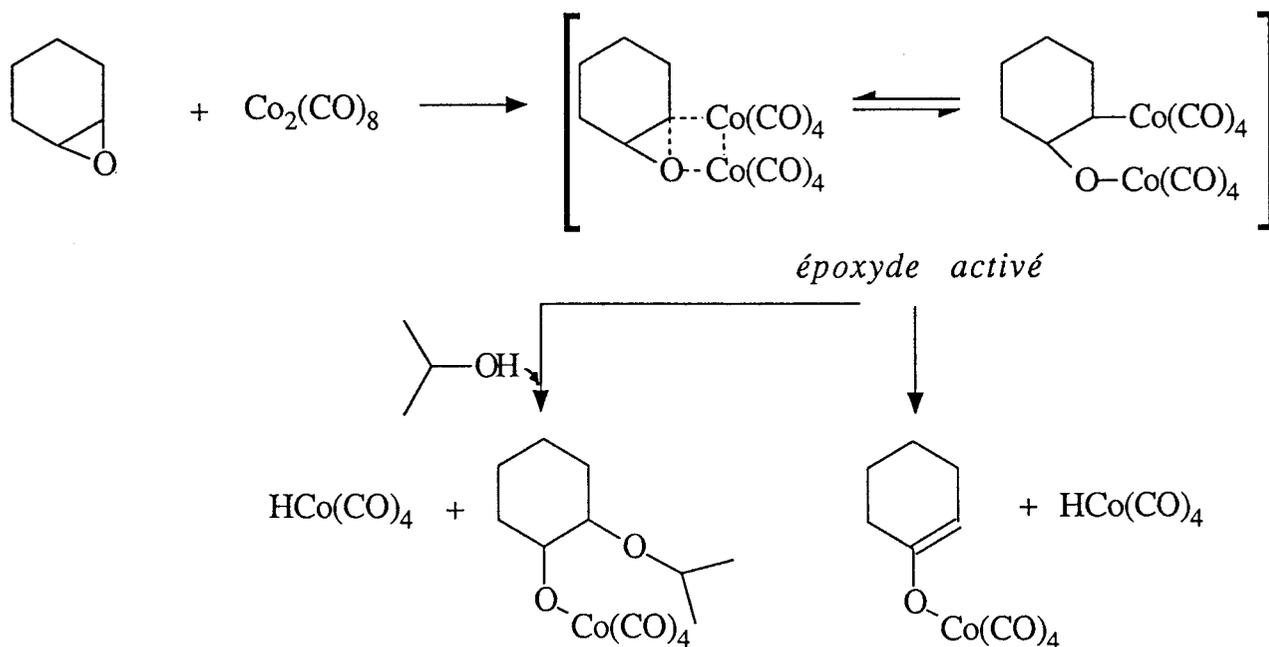
6.4 Etude de l'activation de l'époxycyclohexane par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Deux données sont importantes pour comprendre le mécanisme d'activation de l'époxycyclohexane par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$:

◇ L'activité et la sélectivité de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dépendent de la pression de monoxyde de carbone.

◇ Mis dans des conditions très peu dismutantes (120 bars à 90°C), $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ reste très actif.

Ainsi il est difficile d'attribuer l'activité de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ à $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ comme le fait Kagan ⁶⁶ pour modéliser l'isomérisation des époxydes par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (Schéma 15). $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ semble pouvoir lui-même activer l'ouverture de l'époxycyclohexane. Le schéma 16 donne un exemple de mécanisme possible d'activation de l'époxycyclohexane par ce dimère:



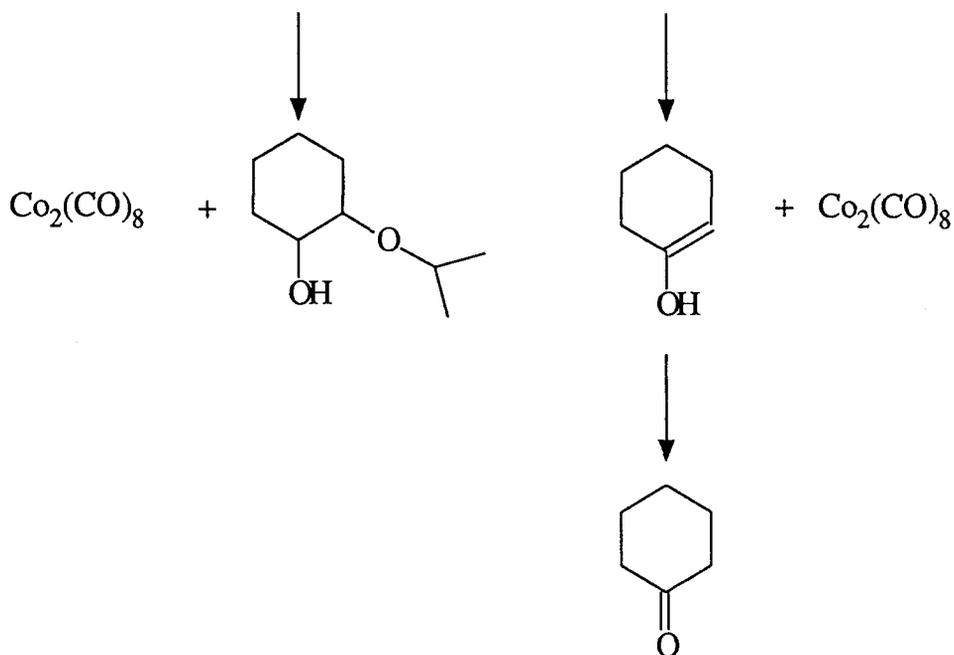


Schéma 16: Mécanismes d'isomérisation et de substitution.

L'hypothèse du passage par un composé possédant une liaison carbone-cobalt est appuyée par le fait que l'on retrouve de grandes quantités de composés de carbonylation:

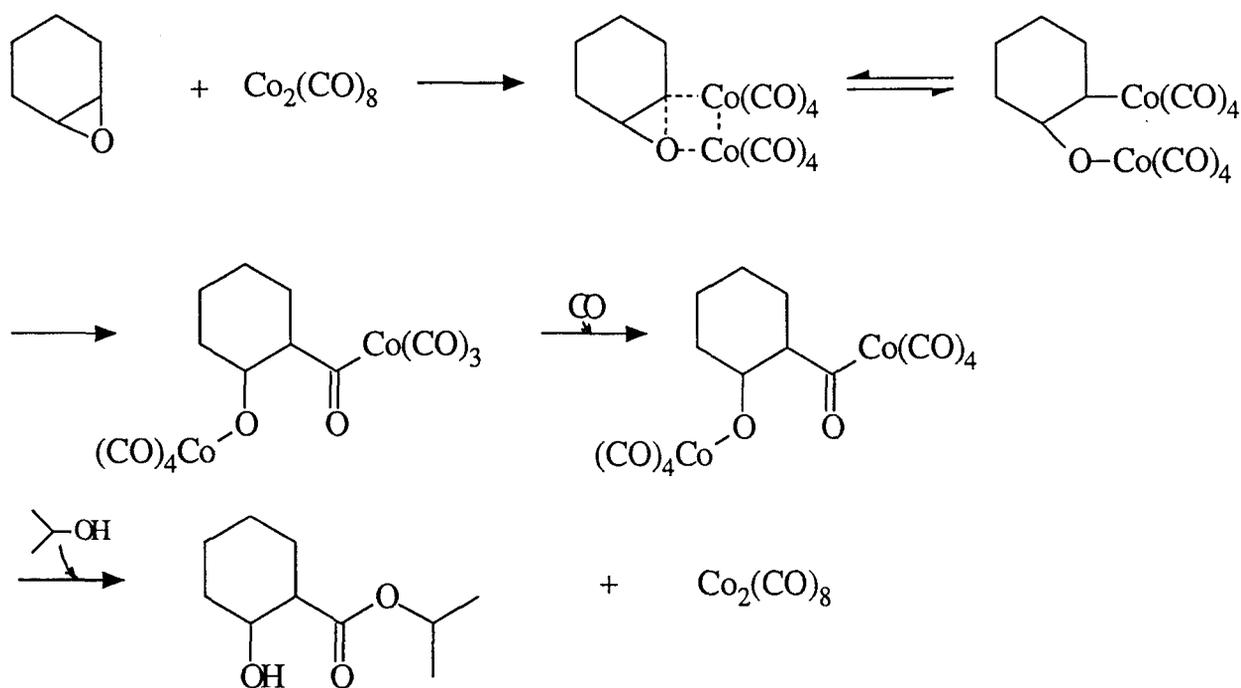
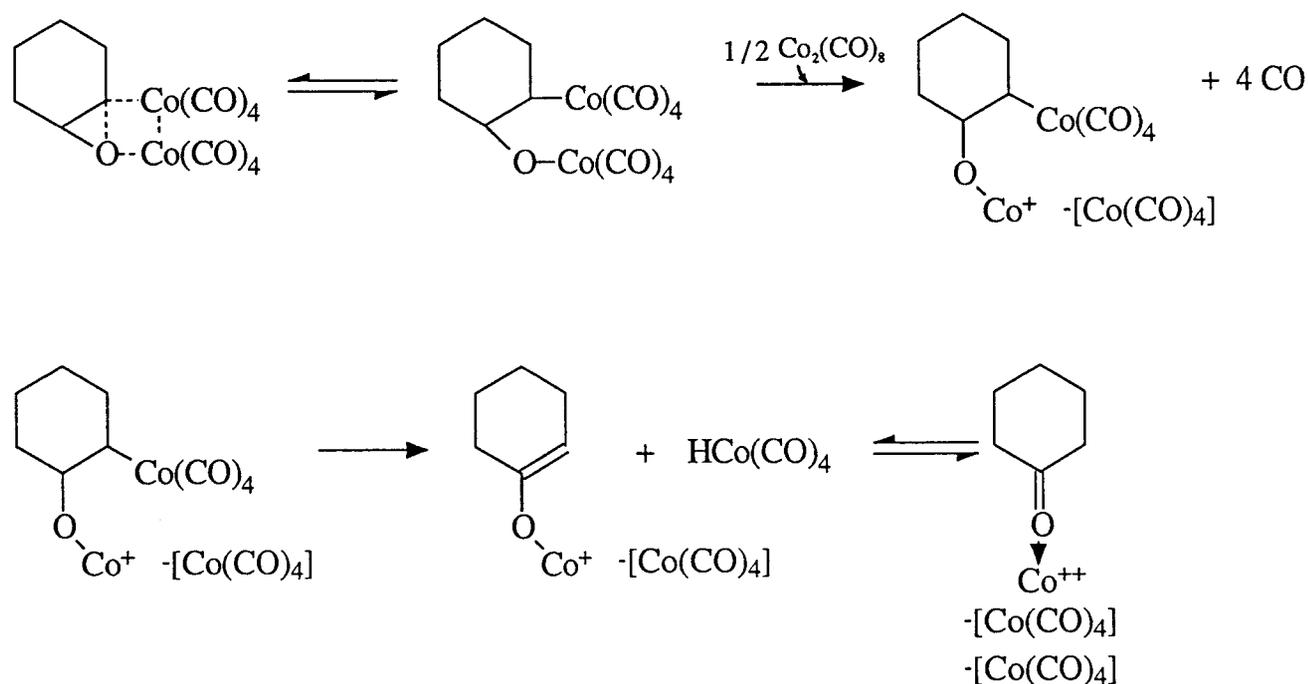


Schéma 17: Mécanisme de carbonylation

Il n'est pas impossible que $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ active aussi, ayant été préalablement *ouvert*, le cycle oxirane de façon similaire. Plusieurs modèles peuvent expliquer les variations d'activités et de sélectivités obtenues aux différentes pressions de monoxyde de carbone:

◊ La présence d'ions $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ accélérant la réaction d'élimination par arrachement d'ions H^+ serait responsable des mauvaises sélectivités obtenues aux plus basses pressions et des plus grands taux de transformation globaux en époxycyclohexane.

◊ L'époxyde activé aurait tendance à donner sous faibles pressions:



Le cobalt, non stabilisé par les ligands carbonyles, attirerait à lui les électrons, accélérant ainsi la réaction d'élimination.

Quoi qu'il en soit, le mécanisme d'ouverture de l'époxyde cyclohexane n'est pas un mécanisme simple. Des expériences effectuées en présence de LiI montrent que ce composé ne catalyse pas l'ouverture de l'époxyde cyclohexane ce qui prouve que le mécanisme mis en jeu par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ou $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ n'est pas une simple attaque nucléophile. Ce résultat est assez surprenant si l'on se souvient que LiI activait

contrairement à $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ les réactions de substitution nucléophile et d'élimination sur le carbonate de propylène.

A ce stade de notre recherche, les connaissances accumulées sur le mécanisme d'ouverture de l'époxy cyclohexane par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ne nous permettent pas de définir une entité spéciale responsable de la simple substitution nucléophile. Dans ce but, nous avons donc poursuivi nos investigations sur cette réaction en étudiant le mécanisme général.

6.5 Recherche d'un catalyseur plus sélectif par l'étude du mécanisme général d'ouverture de l'époxy cyclohexane.

A. Cabrera avait pu montrer qu'en présence de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, l'époxypropane s'isomérisait sélectivement en acétone ⁴¹. Ainsi $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ induit-il un mécanisme de type E2. Or, les conditions de réaction favorisant les mécanismes de type 1 permettent d'obtenir de bonnes sélectivités en produits de substitution. Il est donc intéressant d'utiliser un catalyseur induisant des mécanismes de type 1.

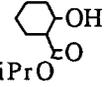
C'est certainement le cas de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ qui catalyse l'isomérisation sélective de l'époxypropane en propanal (mécanisme E1).

6.6 Résultats de l'activation de l'attaque de l'isopropanol sur l'époxy cyclohexane par $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$.

Résultats

Les sélectivités obtenues avec $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ sont bien meilleures que les précédentes:

Tableau 27

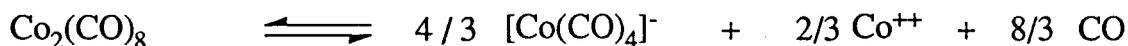
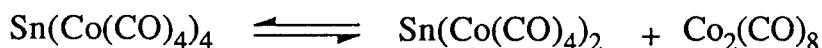
catallyseur	Pco bars	TTG  %	TTS  %	TTS  %	TTS  %	S %	S' %
sans	0	0.5	0.5	0	0	-	-
Sn(Co(CO) ₄) ₄	1	100	93.9	6.1	0	93.9	93.9
"	4	100	85.4	14.5	0	85.4	85.4
"	45	100	73.2	21.1	5.7	73.2	77.6

conditions opératoires: 90°C, t=16h
isopropanol: 25 mL, époxycyclohexane : 11.9 mL, [substrat]:[catalyseur]=400
S= sélectivité en produit de substitution, S= [isopropoxycyclohexanol]/[produits]
S'=sélectivité en produits de substitution par rapport aux produits d'élimination,
S'=[isopropoxycyclohexanol]/([isopropoxycyclohexanol]+[cyclohexanone])

et confirment ainsi les suppositions émises sur les mécanismes généraux.

6.7 Recherche de l'espèce responsable de l'activité de Sn(Co(CO)₄)₄.

Comme on peut le voir dans le tableau 27, la sélectivité en produit de substitution dépend largement de la pression de monoxyde de carbone appliquée. Cette relation entre pression et sélectivité ne peut, à priori, s'expliquer qu'en supposant que Sn(Co(CO)₄)₄ subit une réaction influencée par la pression telle que la réaction d'élimination réductrice de Co₂(CO)₈ à partir de Sn(Co(CO)₄)₄ découverte au cours des recherches sur l'hydrolyse du carbonate de propylène (chapitre 4, eq.14 et 7).



Cependant, cela ne signifie pas automatiquement que l'espèce catalytique soit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ou $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$ ou $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ mais que les équilibres de transformation de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ en $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$ et $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ et Co^{2+} influencent les sélectivités en produits de substitution.

La détermination de l'espèce catalytique peut se faire en analysant qualitativement l'influence de la pression de monoxyde de carbone sur les quantités relatives des différents composés cobalts carbonyles réduits:

espèce en solution	évolution
$\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$	
$\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$	
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	
$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	
	pression faible pression forte

En observant que la sélectivité diminue lorsque la pression de monoxyde de carbone augmente, nous pouvons dire que, soit $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$, soit $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ catalysent la substitution ou que soit $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$, soit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ catalysent l'élimination. D'autre part, nous avons pu observer lors des essais de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en catalyse que $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ne catalyse pas la substitution mais que $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ catalyse l'élimination.

Par déduction logique nous pouvons proposer que:

$\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$ est l'espèce en présence la plus sélective catalysant la réaction de substitution de l'isopropanol sur l'époxycyclohexane.

La comparaison des courbes de sélectivité obtenues avec $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ permet d'aboutir à cette même conclusion (schéma 18).

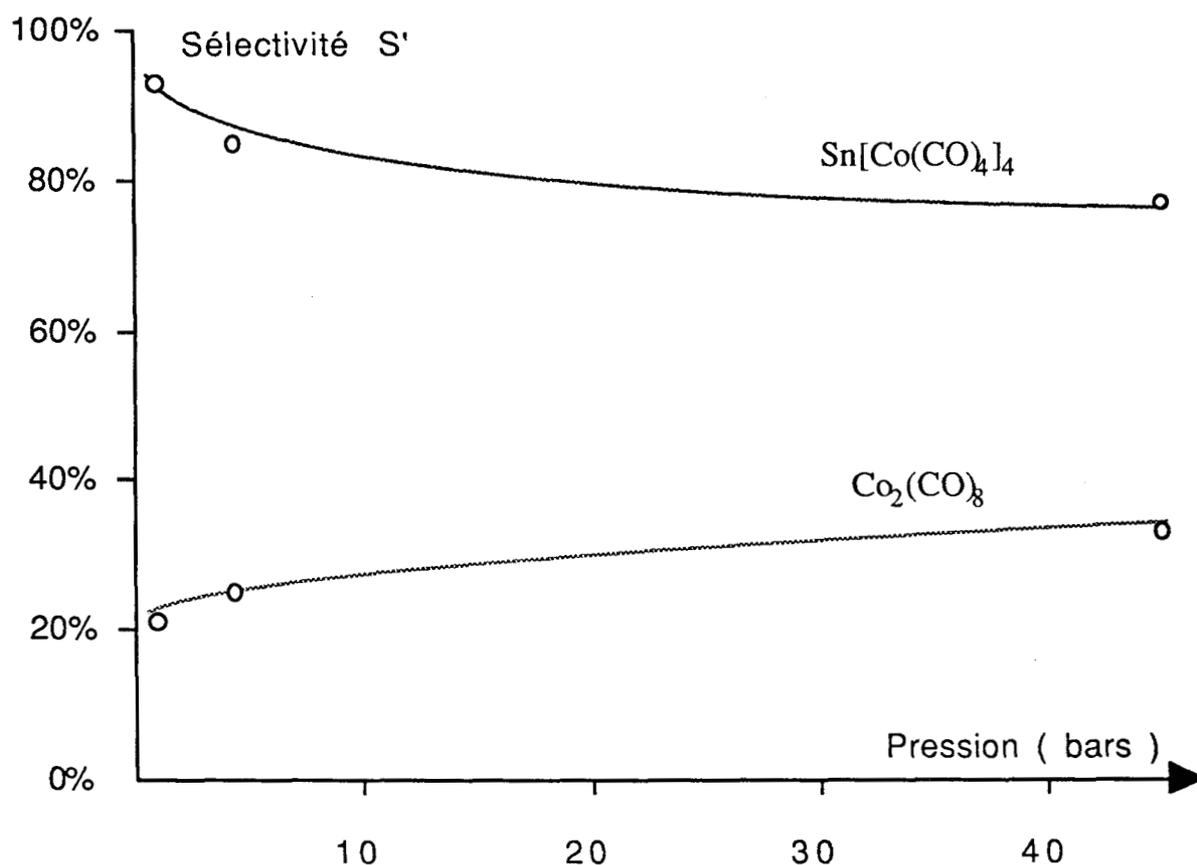


Schéma 18: Influence de la pression sur le rapport de sélectivité S' selon la nature du catalyseur étudié.

Contrairement à ce que nous avons pu observer lors de l'hydrolyse du carbonate de propylène, le sens d'évolution des réactivités en substitution en fonction de la pression de monoxyde de carbone de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ est opposé à celui de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Ainsi l'espèce catalysant la substitution ne peut être ni $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, ni $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.

En remarquant que la sélectivité de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ est maximale aux basses pressions, c'est à dire dans les conditions de transformation maximale de $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ en $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$, il apparait que l'espèce catalysant la substitution doit être $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$. Les plus faibles sélectivités obtenues aux fortes pressions sont alors dues aux plus faibles concentrations en $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$.

Conclusion

1 Démarche

Le but de cette étude était d'utiliser des composé métaux carbonyles réduits pour catalyser des réactions de substitution.

Une première approche basée sur la stabilité des métaux carbonyles réduits nous a amener à choisir les composés cobalts carbonyles réduits: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$.

Les expériences ont montré que $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ catalyse l'hydrolyse du carbonate de propylène. D'autre part elles démontrent que $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ peut libérer $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ et $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Les expériences portant sur l'attaque du phénol sur le carbonate de propylène prouvent qu'un modèle simple basé sur le pouvoir nucléophile de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ne peut expliquer l'activité catalytique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ face au carbonate de propylène. Le modèle retenu est celui d'un cryptonucléophile.

A la vue des résultats obtenus lors de l'activation de l'attaque de l'isopropanol sur l'époxycyclohexane par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, un autre modèle d'activation non ionique différent de celui décrit dans la littérature, a du être proposé. La démarche consistant à affiner le modèle ne nous a pas permis d'améliorer les résultats catalytiques. Pour cela, il nous a fallu repartir d'un modèle grossier basé sur des mécanismes types ($\text{S}_{\text{N}}1$ et $\text{S}_{\text{N}}2$) pour trouver un catalyseur, $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$, plus sélectif. En utilisant les connaissances acquises sur $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ lors de la première partie, nous avons pu montrer que l'espèce $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ était théoriquement responsable des bonnes sélectivités de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$.

Il apparait donc que l'idée première n'a pas été suivie jusqu'au bout. La raison à celà est que les comportements de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ n'étaient pas connus et qu'il a fallu les étudier en même temps que leurs activités catalytiques. De plus, comme nous le mentionnions en introduction, notre travail était orienté vers l'obtention de produits, ce qui signifie que nous avons du modifier l'axe de

recherche en fonction des résultats catalytiques. Nous avons donc été amené à abandonner le modèle de départ, assez vite, mais sans regret.

2 Conclusions

Deux conclusions s'imposent, à la fois sur l'aspect application et fondamental:

Les résultats concernant l'obtention de produits portant des fonctions β -hydroxylés sont satisfaisants si l'on choisit:

- les époxydes comme précurseurs et $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ comme catalyseur.
- les carbonates organiques cycliques et I^- comme catalyseur.

D'un point de vue théorique, la question se pose de savoir si il est possible de modéliser l'activité des composés carbonyles réduits.

Nous pouvons en tout cas essayer de classer les comportements de ces espèces en fonction de leur nature:

◇ Espèces pouvant libérer des entités tétracarbonyles cobaltates $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.

($\text{NaCo}(\text{CO})_4$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ en milieu polaire)

$\text{NaCo}(\text{CO})_4$ est beaucoup trop sensible au milieu et $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ n'est pas stable aux trop faibles pressions de monoxyde de carbone. $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ est, par contre, stable dans nos conditions opératoires. L'anionicité de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ peut ainsi être utilisée pour catalyser certaines réactions d'attaque nucléophile sur le carbonate de propylène.

◇ Espèces pouvant libérer des entités radicalaires tétracarbonyles cobalts $\bullet\text{Co}(\text{CO})_4$. ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$)

$\bullet\text{Co}(\text{CO})_4$ peut être employé pour ouvrir des époxydes. La création de la liaison cobalt-carbone conduit, en présence de monoxyde de carbone, à la formation de produits tels que des produits de carbonylation. Les propriétés électroniques de la sphère de coordination du cobalt sont, ici, mises en application.

Annexes

- A.1 Conditions expérimentales
- A.2 Description des réacteurs
- A.3 Description des réactions
- A.4 Analyse des produits
- A.5 Sécurité
- A.6 Programmes
- A.7 Bibliographie

Annexes

A.1 Conditions expérimentales

Afin d'éviter la destruction des catalyseurs, en général sensibles à l'air, toutes les manipulations sont effectuées sous atmosphère inerte grâce à une rampe mixte vide/azote: Distillations et stockages des solvants, stockages et électroréductions des catalyseurs.

Les solvants sont distillés selon les techniques décrites dans la littérature: Acétone (SDS puran) sur carbonate de calcium, alcools (Prolabo RP Normapur) sur magnésium, benzène (SDS Pestipur) sur fil de sodium, carbonate de propylène (Merck 99%) sur hydrure de sodium. L'époxypropane et l'époxycyclohexane (Janssen) sont distillés sans dessechants.

Les composés solides $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (Strem Chemicals), LiI (Janssen Chimica, 99% anhydrous), SnCl_2 ne subissent pas de traitements spéciaux.

Les anodes utilisées sont des feuilles d'étain (Johnson Matthey Chemicals) de 0.1 mm d'épaisseur.

A.2 Description des réacteurs

Cellule électrochimique et montage électrique

La cellule électrochimique que nous avons utilisée ne possède qu'un compartiment. Sa contenance est de 25mL. Elle possède une double enveloppe, permettant de faire circuler un courant d'eau froide, pour réguler la température du bain électrochimique. Elle est équipée d'un porte-électrode, soutenant l'anode et la cathode et d'une électrode de référence se fixant sur le côté de telle façon à ce que son extrémité frôle la cathode. Elle possède une vanne d'accès au gaz et un orifice pour introduire la solution à électroréduire.

La cathode et l'anode sont branchées à un générateur de tension (Tacussel PRT 100-1X). Un ampèremètre et un intégrateur (Tacussel IG6

N) sont branchés en série entre l'anode et le générateur. Un voltamètre (Tacussel Aries 20000) permet de connaître le potentiel cathodique par rapport à celui de l'électrode de référence. Le potentiostat fixe le potentiel de la cathode à la valeur désirée en imposant une tension entre cathode et anode (maxi $\Delta V=100V$).

Autoclave

Les essais catalytiques sont effectués dans des autoclaves (Sotélem) en acier inoxydable de 120 mL pouvant supporter des pressions allant jusqu'à 200 bars. Les réacteurs sont équipés d'une prise d'essai, d'une agitation mécanique ou magnétique, d'un manomètre étalonné, d'une pastille de sécurité, d'un doigt de gant pour la prise de température, d'une vanne d'entrée et de sortie de gaz et d'un orifice, pour introduire les liquides sous courant d'azote. Le chauffage est assuré par un four électrique.

A.3 Description des réactions

Electroréduction de $Co_2(CO)_8$ en $Sn[Co(CO)_4]_4$

Généralités

L'électroréduction de $Co_2(CO)_8$ en $Sn[Co(CO)_4]_4$ consiste à faire passer entre une anode en étain et une cathode inattaquable, dont le potentiel est régulé, 1 Faraday par mole de $Co_2(CO)_8$.

Plusieurs solvants électrochimiques peuvent être utilisés. Le mélange carbonate de propylène/benzène et l'isopropanol, faisant précipiter le complexe formé, sont parmi les solvants que nous avons essayés, ceux qui permettent d'obtenir les meilleures sélectivités.

Quel que soit le solvant utilisé, un sel de fond doit être utilisé. (1% NBu_4PF_6)

Le potentiel cathodique à appliquer est presque indépendant du solvant utilisé. Dans tous les cas, nous avons pris $E_{cath}=-0.8V/Ag/AgCl$.

Préparation de Sn[Co(CO)₄]₄ en poudre.

200 mg de Co₂(CO)₈, 2mg de NBu₄PF₆, 15mL de benzène, 10mL de carbonate de propylène sont introduits dans la cellule.

Au cours de l'électroréduction, la couleur de la solution passe du marron clair au rouge intense. De plus, un précipité de couleur rouge apparait. L'électroréduction est poursuivie jusqu'au passage de 56.4 C. La solution électroréduite est transférée avec le précipité dans un tube de schlenk. Une partie du benzène est évaporée sous vide. La solution est laissée au repos à -18°C pendant douze heures. Le précipité est récupéré par filtration puis séché sous vide et à chaud. On obtient 160 mg de poudre rouge. L'analyse en IR de la poudre concorde avec les données de la littérature¹⁴:

IR (KBr): 2085(VS), 2004(VS), 1978(VS), 1956(i), 544(VS), 518(S), 481(m), 415(m).

Le rendement en produit brut est de 60%.

Synthèse chimique de Sn[Co(CO)₄]₄.

Nous avons suivi le mode opératoire décrit par Bigorgne et Quintin³⁸.

Le rendement en produit brut est de 80% environ.

3 lavages au pentane sont nécessaires pour que Sn[Co(CO)₄]₄ présente une activité catalytique équivalente à celles des produits électrogénérés. Après lavage, le rendement de la préparation de Sn[Co(CO)₄]₄ n'est plus que de 30%.

Synthèse chimique de NaCo(CO)₄.

La préparation que nous avons suivie consiste à faire réagir, conformément à la description de Heiber, Vohler et Braun³⁷, un amalgame de sodium sur Co₂(CO)₈ dans l'éther.

Hydrolyse du carbonate de propylène.

Généralités

Les réactions sont effectuées dans un réacteur en acier sous différentes pressions de monoxyde de carbone. Les quantités de substrats et de solvant sont: 15 mL de benzène, 10 mL de carbonate de propylène, 2.2 mL d'eau.

Le mélange benzène/carbonate de propylène + catalyseur et l'eau sont introduits séparément. Le réacteur est mis en chauffe et est laissé sous agitation à 150°C pendant 16 heures. Seules les préparations des mélanges benzène/carbonate de propylène + catalyseur diffèrent selon la nature du catalyseur.

La plupart des tests catalytiques ont été effectués dans un réacteur entièrement garni de téflon.

Hydrolyse du carbonate de propylène catalysée par $Co_2(CO)_8$, $Mn_2(CO)_{10}$ ou $Sn[Co(CO)_4]_4$ chimique.

Le catalyseur est solubilisé dans le benzène et le carbonate de propylène, avant d'être introduit dans le réacteur.

Hydrolyse du carbonate de propylène catalysée par $Sn[Co(CO)_4]_4$ ou $Pb[Co(CO)_4]_4$ électrochimiques.

$Co_2(CO)_8$, NBu_4PF_6 , 15mL de benzène, 10mL de carbonate de propylène sont introduits dans la cellule électrochimique équipée d'une anode en étain ou en plomb.

Au cours de l'électroréduction, la couleur de la solution passe du marron clair au rouge intense (ou au marron foncé). De plus, un précipité apparaît. L'électroréduction est poursuivie jusqu'au passage de 1 Faraday par mole de $Co_2(CO)_8$.

La solution électroréduite est introduite dans le réacteur.

Hydrolyse du carbonate de propylène catalysée par LiI.

L'iodure de lithium est solubilisé dans le carbonate de propylène par chauffage prolongé sous vide. La solution obtenue est introduite avec le benzène dans le réacteur.

Attaque du phénol sur le carbonate de propylène

La réaction est effectuée dans un réacteur en acier. Les quantités de substrats et de solvants sont: 15 mL de benzène, 10 mL de carbonate de propylène, 11 g de phénol. Les substrats, solvants et catalyseurs sont rassemblés dans un tube de schlenk avant d'être introduits dans le réacteur. La solution est agitée mécaniquement à chaud pendant 16 heures.

Attaque de l'isopropanol sur l'époxycyclohexane.

Généralités

Les réactions sont effectuées dans un réacteur en acier sous différentes pressions de monoxyde de carbone. L'isopropanol est mis en excès, jouant ainsi le rôle de substrat et de solvant. [isopropanol]:[époxycyclohexane] = 2.65:1. Les quantités de substrats sont 24 mL d'isopropanol, 11.9 mL d'époxycyclohexane.

Nous avons à chaque fois évité de solubiliser directement le catalyseur dans l'époxycyclohexane car celui-ci se polymérise à son contact.

L'ordre d'introduction des produits dans le réacteur est donc:

- 1 La solution isopropanol + catalyseur.
- 2 L'époxycyclohexane.

Le réacteur est mis sous pression puis chauffé.

Nous décrivons ici les préparations des solutions isopropanol+catalyseur.

Attaque de l'isopropanol sur l'époxycyclohexane catalysée par LiI ou $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ou SnCl_2 .

Ces catalyseurs sont solubilisés directement dans l'isopropanol.

Attaque de l'isopropanol sur l'époxycyclohexane catalysée par $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$.

$\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ est électrogénéré directement dans l'isopropanol.

Le dicobaltoctacarbonyle, NBu_4PF_6 et 25 mL d'isopropanol sont introduits dans la cellule, équipée des trois électrodes.

Au cours de l'électroréduction, la couleur de la solution passe du marron clair au rouge intense. De plus, un précipité de couleur rouge apparait. L'électroréduction est poursuivie jusqu'au passage de 1 Faraday par mole de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

A.4 Analyse des produits.

Appareillage.

Spectroscopie infra-rouge

Le spectromètre utilisé est un Perkin-Elmer 683 Spectrophotometer couplé à un ordinateur Perkin-Elmer 3600 Data Station, pour les analyses portant sur la plage 250-4000 cm^{-1} .

Spectroscopie ultra-violet-visible.

Les spectres d'absorption UV-visible ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 5 UV/VIS. Les données sont traitées sur un Perkin-Elmer 3600 Data Station.

Spectroscopie R.P.E.

L'appareil utilisé est un spectromètre VARIAN E 109, modulation 100kHz, bande X.

Spectroscopie R.M.N.

Les spectres R.M.N. ont été obtenus sur les spectromètres Bruker WP 80 (20.150 Mhz pour le ^{13}C) et Bruker AM 400 (100.62 Mhz pour le ^{13}C) .

Spectrométrie de masse.

L'appareil utilisé est un spectromètre NERMAG R1010 B couplé à une colonne chromatographique DB1 30M.

Spectrométrie de masse FAB.

Le spectromètre utilisé est un MS50 RF KRATOS.

Microanalyses.

Les microanalyses ont été effectuées sur un Camebax version micro (Cameca France).

Chromatographies.

Les analyses chromatographiques ont été faites sur un Girdel chromatographe Série 30, équipé d'une colonne CPSil 5 et d'un intégrateur Intersmat ICR 1B.

Voltammographie.

Les voltammographies ont été effectuées dans une cellule de 25 mL portant trois électrodes: un panier de platine, un fil de platine et une électrode de référence Ag/AgCl/NBu₄Cl dans le carbonate de propylène.

L'appareillage est celui que nous avons utilisé pour la coulométrie.

Cryométrie.

La cryométrie a été effectuée dans le benzène. La précision du thermomètre utilisé est de 0.02°C.

Précautions opératoires et conditions opératoires.

Généralités

Les catalyseurs étant sensibles aux oxydants, nous avons essayé de limiter au maximum leurs contacts avec l'air.

Il faut noter que cette sensibilité est beaucoup plus importante lorsque les catalyseurs sont en solution.

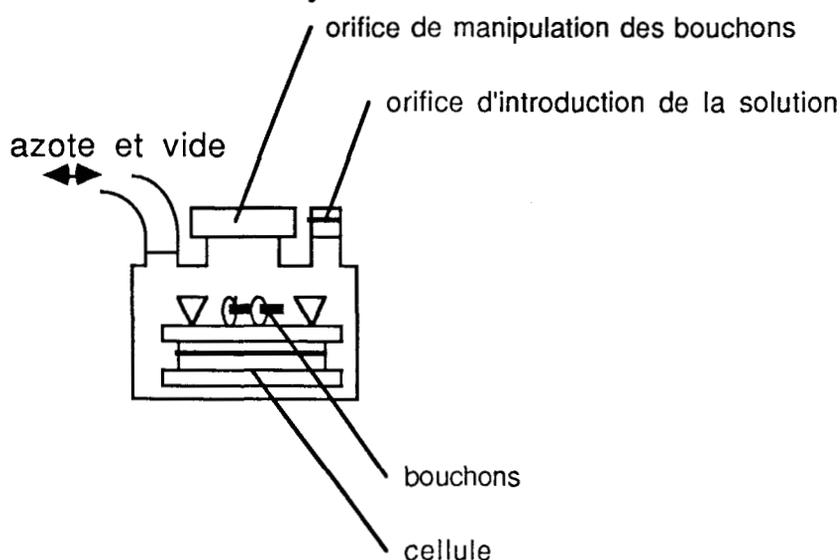
Nous décrivons ici les techniques particulières utilisées pour protéger les produits des risques d'oxydations.

Infra-rouge des catalyseurs solides.

Les manipulations sont effectuées rapidement à l'air: broyage dans KBr, pastillage et analyse.

Infra-rouge des catalyseurs en phase liquide.

La cellule est placée dans un réacteur en verre qui est tiré sous vide puis remis sous azote. La solution catalyseur+solvant est préparée sous azote puis introduite dans la cellule. La cellule est isolée sous courant d'azote. Les analyses sont effectuées à l'air.



Ultraviolet-visible

La cellule employée est d'épaisseur faible (1 mm) afin d'éviter les dilutions qui augmenteraient les risques de destruction des catalyseurs. Les cellules sont dégazées puis remplies sous azote.

R.P.E. et R.M.N.

Les tubes sont placés dans un tube de schlenk, dégazés puis remplis sous azote.

Puissance R.P.E.:10 mwatt pour éviter les problèmes de saturation.

Spectrométrie de masse FAB.

Le catalyseur est mis en solution dans un solvant léger (acétone, benzène) sous azote. La solution obtenue est mélangée à l'air, dans une goutte de thioglycérol puis immédiatement mise sous vide dans l'appareil.

Microanalyse

Les produits sont broyés sous azote, pastillés, puis mis rapidement sous vide pour effectuer la métallisation.

Les conditions analytiques:

-Energie des électrons incidents: 25 KeV

-Intensité électronique: 20 nA sur le cobalt pur témoin.

-Raies utilisées pour l'analyse quantitative:

Kalpha pour Co, cristal analyseur LIF

Lalpha pour Sn, cristal analyseur PET

-Les témoins utilisés sont le cobalt et l'étain purs, déposés électrolytiquement.

Cryométrie

Toutes les manipulations sont effectuées sous courant d'azote.

Analyse des catalyseurs.

Les produits connus ($\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$, $\text{NaCo}(\text{CO})_4$, $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$) sont caractérisés par spectrométrie infra-rouge.

Analyse des produits de réactions.

Tous les produits sont caractérisés par spectrométrie de masse. Lorsqu'une ambiguïté existe, le produit est séparé du mélange puis analysé en R.M.N..

Nous donnons ici les spectres de masse des produits non décrits dans les catalogues⁹⁴ ou bibliothèques informatiques.

Spectres de masse non décrits dans la littérature.

◇ Isopropoxy-2 cyclohexanol, ($M_m=158$)

Masse	Int	Masse	Int	Masse	Int	Masse	Int
41	100	42	24	43	79	45	14
47	1.8	51	1.6	54	5	55	25
56	8	57	50	58	4.5	59	29
60	2	65	1.3	66	1.3	67	19
68	4.6	69	33	70	84	71	9.3
72	2.2	73	2.1	74	2.3	77	5.5
79	31	80	13	81	36	82	19
83	27	84	1.8	85	1.7	86	2
97	26	98	57	99	28	100	3.5
115	20	116	8	143	10.1	158	2.77
159	0.44						

◇ (hydroxy-2-cyclohexyl)-méthanoate d'isopropyle ($M_m=186$)

Masse	Int	Masse	Int	Masse	Int	Masse	Int
41	75	42	19	43	100	45	14
51	1.9	53	11	54	9	55	49
56	5	57	23	58	1.9	59	6
60	5	66	3.3	67	14	68	4.3
69	17	70	23	71	4.5	72	2
73	67	74	2	77	3	79	18
80	27	81	84	82	11	83	14
84	5	87	17	88	3	97	20
98	63	99	20	100	2	101	4
108	34	109	5	115	3	116	85
117	7	125	16	126	50	127	66
128	5	143	5.5	144	6.7	145	1.3
158	39	159	3.5	171	1.3	186	3.2

◇ Phénoxy-1 propanol-2 ($M_m=152$)

Masse	Int	Masse	Int	Masse	Int	Masse	Int
41	15	43	42	50	8	51	27
59	18	65	20	66	16	77	34
78	17	79	14	94	86	95	18
107	8	108	10	135	31	152	100
153	20						

◇ Méthyl-2,phénoxy-2 éthanol-1 ($M_m=152$)

Masse	Int	Masse	Int	Masse	Int	Masse	Int
41	18	43	19	45	20	50	11
51	35	65	26	66	22	77	36
94	100	121	8	152	27		

Etude de la régiosélectivité de l'attaque du phénol sur le carbonate de propylène et sur l'époxypropane.

La régiosélectivité peut être déterminée par R.M.N. et par spectrométrie de masse.

◇ Par spectrométrie de masse.

La détermination est basée sur la différence de fragmentation des deux isomères.(voir ci-dessus). Les fragments à étudier sont le 107 pour le phénoxy-1propanol-2 et le 121 pour le méthyl-2,phénoxy-2

éthanol-1. Cependant, la comparaison, même quantitative, des courants ioniques correspondants à ces deux pics, ne peut nous donner une valeur précise de la régiosélectivité, car les cinétiques de fragmentation des deux isomères ne sont pas identiques. Elle nous donne tout de même, une idée assez juste de la répartition des deux produits.

◇ Par R.M.N. ^{13}C .

Les deux isomères présentent des spectres R.M.N. ^{13}C différents. Les déplacements chimiques des carbones des deux isomères sont donnés au tableau 34.

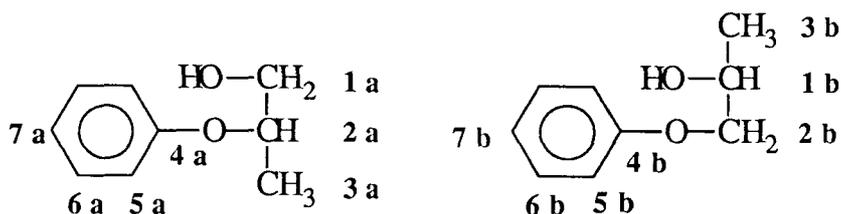


Tableau 34:

carbone N°	méthyl-2-phénoxy-2 éthanol-1 δ (ppm)	phénoxy-1- propanol-2 δ (ppm)	$\Delta \delta$ ppm
1	74.70	72.81	1.89
2	66.09	67.43	-1.34
3	15.57	18.48	-2.91
4	158.1	159.2	-1.1

L'intégration des pics équivalents permet de chiffrer assez précisément la proportion des deux isomères. Les carbones, dits équivalents, sur lesquels nous avons basé notre détermination sur les couples de carbones (1a,1b),(2a,2b),(3a,3b),(4a,4b).

En pratique, les mélanges réactionnels doivent subir quelques traitements préliminaires avant de pouvoir être analysés en R.M.N..

◇ L'époxypropane restant est éliminé sous vide.

◇ Les mélanges réactionnels des tests, effectués en présence de catalyseurs paramagnétiques, sont passés sur une colonne de silice. La chromatographie est poursuivie jusqu'au passage total de tous les produits organiques, afin de ne pas modifier le rapport des deux isomères. L'éluant, le dichlorométhane est enfin éliminé sous vide.

A.5 Sécurité

Produits

Tous les métaux carbonyles, le benzène et les époxydes sont supposés être dangereux par inhalation. En conséquence, leurs manipulations sont effectuées sous hotte.

Tests catalytiques sous pression de monoxyde de carbone.

Plusieurs mesures doivent être prises pour éviter les dangers présentés par l'emploi du monoxyde de carbone sous pression.

Le réacteur ne doit pas fuir.

Le réacteur doit être équipé d'une pastille d'éclatement intelligemment dirigée.

La pression doit être suivie lors de la mise en chauffe jusqu'à l'établissement de la température de marche.

A.6 Programmes

Plusieurs problèmes ont été résolus par calcul numérique. Les programmes ont été écrits en Amigabasic. Les temps d'exécution sur microordinateur Amiga sont donnés en fin de listing.

Simulation de la réaction d'hydrolyse du carbonate de propylène par $H_2^{18}O$.

REM: AMIGABASIC

DIM A(200),T(200) : REM TABLEAU DE SAUVEGARDE DES DONNEES

DEBUT:

COMP=0

K1=1 : REM K1=K1

FOR K1P=1 TO 8 : REM K1P=K-1

FOR K2=4 TO 68 STEP 4 : REM K2=K2

COMP=COMP+1 : REM COMPTEUR D'ITERATION

K3=10 : REM K3=K3

K4=100 : REM K4=K4

DT=0.01 : REM dt

PRINT COMP, K1, K1P, K2, K3, K4

REM INITIALISATION DES CONCENTRATIONS

A1=0.9925:A2=0.0025:A3=0.005:A4=0:A5=0:A6=0

B1=0:B2=0:B3=0:B4=0:B5=0:B6=0:B7=0:B8=0:B9=0

O1=0.09:O2=0.91

D1=0:D2=0:D3=0

E1=0:E2=0:E3=0:E4=0

C1=0:C2=0:C3=0

REM INITIALISATION DE LA VARIABLE TEMPS

T=0

SUITE:

REM CALCUL DES DIFFERENTIELLES

VA1=-K1*A1*(O1+O2)+K1P*B1+0.5*K1P*B2

VA2=-K1*A2*(O1+O2)+K1P*B3+0.5*K1P*B2

VA3=-K1*A3*(O1+O2)+K1P*B4+0.5*K1P*B5

VA4=-K1*A4*(O1+O2)+K1P*B6+0.5*K1P*B5

VA5=-K1*A5*(O1+O2)+K1P*B7+0.5*K1P*B8

VA6=-K1*A6*(O1+O2)+K1P*B9+0.5*K1P*B8

VB1=K1*A1*O1-K1P*B1-K2*B1

$$\begin{aligned}
VB2 &= K1 * A1 * O2 + K1 * A2 * O1 - K1P * B2 - K2 * B2 \\
VB3 &= K1 * A2 * O2 - K1P * B3 - K2 * B3 \\
VB4 &= K1 * A3 * O1 - K1P * B4 - K2 * B4 \\
VB5 &= K1 * A3 * O2 + K1 * A4 * O1 - K1P * B5 - K2 * B5 \\
VB6 &= K1 * A4 * O2 - K1P * B6 - K2 * B6 \\
VB7 &= K1 * A5 * O1 - K1P * B7 - K2 * B7 \\
VB8 &= K1 * A5 * O2 + K1 * A6 * O1 - K1P * B8 - K2 * B8 \\
VB9 &= K1 * A6 * O2 - K1P * B9 - K2 * B9 \\
VC1 &= K2 * (B1 + B2 + B3) \\
VC2 &= K2 * (B4 + B5 + B6) \\
VC3 &= K2 * (B7 + B8 + B9) \\
VD1 &= K4 * (E1 + 1/3 * E2) - K3 * D1 * (O1 + O2) + K2 * (B1 + B4 + B7) \\
VD2 &= K4 * (2/3 * E2 + 2/3 * E3) - K3 * D2 * (O1 + O2) + K2 * (B2 + B5 + B8) \\
VD3 &= K4 * (E4 + 1/3 * E3) - K3 * D3 * (O1 + O2) + K2 * (B3 + B6 + B9) \\
VE1 &= K3 * (O1 * D1) - K4 * E1 \\
VE2 &= K3 * (O1 * D2 + O2 * D1) - K4 * E2 \\
VE3 &= K3 * (O2 * D2 + O1 * D3) - K4 * E3 \\
VE4 &= K3 * (O2 * D3) - K4 * E4 \\
VO1 &= -K1 * O1 * (A1 + A2 + A3 + A4 + A5 + A6) + K1P * (B1 + 0.5 * B2 + B4 + 0.5 * B5 + B7 \\
&+ 0.5 * B8) \\
VO2 &= -K1 * O2 * (A1 + A2 + A3 + A4 + A5 + A6) + K1P * (0.5 * B2 + B3 + 0.5 * B5 + B6 + 0.5 * B8 \\
&+ B9)
\end{aligned}$$

REM CALCUL DES CONCENTRATIONS

$$\begin{aligned}
A1 &= A1 + DT * VA1 \\
A2 &= A2 + DT * VA2 \\
A3 &= A3 + DT * VA3 \\
A4 &= A4 + DT * VA4 \\
A5 &= A5 + DT * VA5 \\
A6 &= A6 + DT * VA6 \\
B1 &= B1 + DT * VB1 \\
B2 &= B2 + DT * VB2 \\
B3 &= B3 + DT * VB3 \\
B4 &= B4 + DT * VB4 \\
B5 &= B5 + DT * VB5 \\
B6 &= B6 + DT * VB6 \\
B7 &= B7 + DT * VB7
\end{aligned}$$

B8=B8+DT*VB8
B9=B9+DT*VB9
C1=C1+DT*VC1
C2=C2+DT*VC2
C3=C3+DT*VC3
O1=O1+DT*VO1
O2=O2+DT*VO2
D1=D1+DT*VD1
D2=D2+DT*VD2
D3=D3+DT*VD3
E1=E1+DT*VE1
E2=E2+DT*VE2
E3=E3+DT*VE3
E4=E4+DT*VE4
T=T+DT

REM CE QU'IL RESTE DE CARBONATE:

ATOTAL=A1+A2+A3+A4+A5+A6+B1+B2+B3+B4+B5+B6+B7+B8+B9

IF ATOTAL>0.1 THEN SUITE

REM REACTION TERMINEE-> AFFICHAGE A L'ECRAN

PRINT "DUREE="; T

PRINT "ISOTOPES CP:"; A1;A2;A3;A4;A5;A6

PRINT "ISOTOPES CP-H2O:"; B1;B2;B3;B4;B5;B6;B7;B8;B9

PRINT "ISOTOPES PG:"; C1;C2;C3

PRINT "ISOTOPES EAU:"; O1;O2

PRINT "ISOTOPES CO2:"; D1;D2;D3

PRINT "ISOTOPES CO2-H2O:";E1;E2;E3;E4

REM SAUVEGARDE INTERMEDIAIRE DES ENRICHISSEMENTS ET DES
DUREES

A(COMP)=(A2+A3)/(A1+A2+A3+A4+A5+A6)

T(COMP)=T

REM NOUVELLE ITERATION AVEC NOUVELLES CONSTANTES DE VITESSE

NEXT:NEXT:NEXT

REM SAUVEGARDE FINALE DES DONNEES

SAUVEGARDE:

OPEN"DF0:HYDROLYSEDONNEES" FOR OUTPUT AS #1

```
FOR I=1 TO COMP  
WRITE #1, A(I), T(I)  
NEXT I  
CLOSE #1
```

temps d'exécution: 5 heures en mono-utilisateur

A.7 Bibliographie

Références bibliographiques

- 1 WEISSERMEL K., ARPE H-J, Chimie Organique Industrielle, Masson 131-173, (1981)
- 2 KING R.B., Advances in Organometallic Chemistry, 2, 157, (1964)
- 3 ELLIS J.E., Journal of Organometallic Chemistry, 86, 1, (1975)
- 4 KAHN O., BIGORGNE Q., Journal of Organometallic Chemistry, 10, 137, (1967)
- 5 COTTON F.A., WILKINSON G., Advances Inorganic Chemistry, Interscience Publishers, Third edition, 1001 et 1018, (1972).
- 6 DESSY R.E., WEISSMAN P.M., POHL R.L., Journal of the American Chemical Society, 88, 5117, (1966)
- 7 KOCHI J.K., Organometallic Mechanisms and Catalysis, Academic Press, 204, (1978)
- 8 SHRIVER D.F., Accounts of Chemical Research, July, 231, (1970)
- 9 BOR G. Pure & Applied Chemistry, 58 (4), 543, (1986)
- 10 DENT W.T., DUNCANSON L.A., GUY R.G., REED H.W.B., SHAW B.L., Proceeding of the Chemical Society, May, 169, (1961)
- 11 HIEBER W., BREU R., Chem. Ber., 90, 1259, (1957)
- 12 KRUMHOLZ P., BRIL S., Proc.Chem.Soc.. London, 116, (1960)
- 13 PATMORE D.J. GRAHAM W.A.G. Inorganic Chemistry, 7, 771, (1968)

- 14 SCHMID G., ETZRODT G., *Journal of Organometallic Chemistry*, **131**, 477, (1977)
- 15 SCHMID G., BÄTZEL V., ETZRODT G., *Journal of Organometallic Chemistry*, **112**, 345, (1976)
- 16 MACKAY K.M., CHAM CHEE T. *Journal of Chemical Research*, 229, (1982)
- 17 GERLACH, R.F., MACKAY K.M., NICHOLSON, B.K., *Journal of Organometallic Chemistry*, **178**, C30, (1979)
- 18 MARTINENGO S, FUMAGALLI A., CIANI G., MORET M. *Journal of Organometallic Chemistry*, **347**, 413, (1988)
- 19 EDGELL W.F., LYFORD, *Journal of Inorganic Chemistry*, **9(8)**, 1932, (1970)
- 20 PATMORE D.J., GRAHAM W.A.G., *Inorganic Chemistry*, **5**, 1586, (1966)
- 21 SCHMID G, ETZRODT G. *Journal of Organometallic Chemistry*, **137**, 367, (1977)
- 22 SCHWARZHANS K.E., STEIGER H. *Angewandte Chemie*, **11**, 535, (1972)
- 23 SCHMID G., BÄTZEL V., ETZRODT G., PFEIL R. *Journal of Organometallic Chemistry*, **86**, 257, (1975)
- 24 STAMMREICH H., KAWAI K., SALA O., *Journal of Chemical Physics*, **35(6)**, 2175, (1961)
- 25 LEE B., BURLITCH J.M., HOARD J.L., *Journal of the American Chemical Society*, **89(24)**, 6362, (1967)
- 26 ELLIS J.E., FLOM E.A. *Journal of Organometallic Chemistry*, **99**, 263, (1975)
- 27 VIRI-OROSZ A., GALAMB V., PALYI G., MARKO L., BOR G., NATILE G. *Journal of Organometallic Chemistry*, **59**, 379, (1973)
- 28 SCHMID G., *Angewandte Chemie International, Ed.Engl.*, **17**, 392, (1978)
- 29 MARKO L., BOR G, KLUMPP E., MARKO B., ALMASY G., *Chem. Ber*, **96**, 955, (1963)
- 30 STROUSE C.E., DAHL L.F., *Journal of the American Chemical Society*, **93**, 6032, (1971)
- 31 SCHMID G., BARTL K., BOESE R., *Z.Naturforsch B*, **32**, 1277, (1977)

- 32 KNIGHT J., MAYS M.J., *Journal of the Chemical Society A*, 711, (1970)
- 33 MARTINENGO S., CHINI P., ALBANO, V.G., CARIATI F., SALVATORI T., *Journal of Organometallic Chemistry*, 59, 379, (1973)
- 34 MAYS M.J., SIMPSON R.N.F., *Journal of the Chemical Society A*, 1444, (1968)
- 35 FACHINETTI G., DEL CIMA F., BRACA G., FUNAIOLI T. *Journal of Organometallic Chemistry*, 275, C25, (1984)
- 36 FACHINETTI G., DEL CIMA F., SBRANA G., FUNAIOLI T., *Journal of Organometallic Chemistry*, 287, C23, (1985)
- 37 HEIBER W., VOHLER O., BRAUN G. Z., *Naturforsch. B*, 13, 192, (1958)
- 38 BIGORGNE M., QUINTIN A., *Compt.Rendu*, 264, 2055, (1967)
- 39 CORNWELL A.B., HARRISON P.G., RICHARDS J.A., *Journal of Organometallic Chemistry*, 108, 47, (1976)
- 40 SAMAIN H., D.E.A. Université de Lille, (1986)
- 41 CABRERA A., Thèse Université de Lille, (26 Nov. 1986)
- 42 OZERO B.J., PROCELLI J.V. *Hydrocarbon Processing*, March, 55, (1984)
- 43 SAREL S., LEVIN I., POHORYLES L.A., *Journal of the Chemical Society*, 3079, (1960)
- 44 POHORYLES L.A., SAREL S., DUFRAISSE C., *Bull.Acad.Scién.Fr.*, 16/Dec., 2321, , (1957)
- 45 Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co Ltd., *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 58,159,849* (83,159,849), *CA: 100:67828c*
- 46 Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co Ltd., *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 8298,227* *Appl 80/173,824* ,11 Dec. 1980, *Cl (C07C321/20)*,18 Jun 1982, *CA:97:181723j*
- 47 MATSUDA H., URABE A., NOMURA R., *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.*, 23(3), 422, (1984)
- 48 Showa Denko K.K., *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 81, 140, 941 (Cl C07C31/20)*, 4 Nov. 1981, *Appl. 80/44,569*, 7 Apr. 1980, *CA: 96:68319*

- 49 WEISSERMEL K., ARPE H-J, *Chimie Organique Industrielle*, Masson,16, (1981)
- 50 COTTON F.A. , *Q.Rev.Chem.Soc.*, 20, 389, (1966)
- 51 HIEBER W., TELLER U., *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 249, 43, (1942)
- 52 COTTON F.A., WILKINSON G., *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience Publishers, 875, (1972)
- 53 GOLDWIN, KEITH WALTON CHESTERFIELD DERBYSHIRE, DEUTSCHES PATENTAMT DE 2824976 C2
- 54 PARKER R.E., ISAACS N.S, *Chem. Rev.*, 737-799, (1959)
- 55 BRAUDE E.A., WEBB A.A., SULTANBAWA M.U.S., *Journal of the Chemical Society*, 3328, (1958)
- 56 HOUSE H.O., WASSON R.L., *Journal of the American Chemical Society*, 79, 4394, (1956)
- 57 VANDENBERG E.J., *Journal of Polymer Science A1*, 7, 525-567, (1969)
- 58 WEISSERMEL K., ARPE H-J, *Chimie Organique Industrielle*, Masson 138-139, (1981)
- 59 CHITWOOD H.C., FREURE B.T., *Journal of the American Chemical Society*, 68, 680, (1946)
- 60 SËSTON A.R., BRITTON E.C., *Journal of the American Chemical Society*, 70, 3606, (1948)
- 61 SCHUETZ R.D., *Journal of the American Chemical Society*, 73, 1881, (1951)
- 62 FUCHS R., VANDERWERF C.A., *Journal of the American Chemical Society*, 76, 1631, (1954)
- 63 VANDERWERF C.A., HEISLER R.Y., McEWEN W.E., *Journal of the American Chemical Society*, 76, 1231, (1954)
- 64 EISENMANN J.L., YAMARTINO R.L., HOWARD J.F., *Journal of Organic Chemistry*, 26, 2102, (1961)
- 65 EISENMANN J.L., *Journal of Organic Chemistry*, 27, 2706, (1962)

- 66 PRANDI J., NAMY J.L., MENOIRET G., KAGAN H.B., Journal of Organometallic Chemistry, 285, 449-460, (1985)
- 67 KANG K.T., WEBER W.P., Tetrahedron Letters, 26(44), 5415, (1985)
- 90 STEWART C.A., VANDERWERF C.A., Journal of the American Chemical Society, 76, 1259, (1954)
- 91 SMITH L., SKYLE S., Acta Chem. Scan., 5, 1415, (1951)
- 92 HESLOP R.B., ROBINSON P.L., Chimie Inorganique, Flammarion Sciences, 408, (1973)
- 94 HELLER S.R., MILNE W.H.A., EPA/NIH Mass Spectral Data Base, US Department of Commerce, Washington, (1978)

