

50376
1989
197

50376
1989
197

N° d'ordre: 434

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE
FLANDRE ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET
MACROMOLECULAIRE

par

Anne PILLOT épouse SCOTTE

Ingénieur E. N. S. C. L



**CARBONYLATION REDUCTRICE DU
NITROBENZENE EN ISOCYANATE DE
PHENYLE PAR CATALYSE HOMOGENE:
INTERMEDIAIRE ET APPROCHES
MECANISTIQUES**

Soutenue le 10 novembre 1989 devant la commission d'examen:

MM

A. MORTREUX
L. KRUMENACKER
F. PETIT
J. OSBORN
M. WOZNIAK

Président
Rapporteurs
Examineurs



030 024089 5

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Organique Appliquée, U. A. C.N.R.S. 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 Rhône-Poulenc qui a financé ce travail. Monsieur KRUMENACKER, directeur de recherche du service catalyse de Rhône-Poulenc Saint-Fons 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 efficace et les conseils qu'il m'a donnés.

Monsieur OSBORN, Professeur à l'université LOUIS PASTEUR de STRASBOURG, a bien voulu siéger à ce jury. Je lui adresse mes plus sincères remerciements.

Je suis très honorée de la présence de Monsieur WOZNIACK, Professeur à l'E. N. S. C. L.

Monsieur F. BEDOUI a collaboré aux études électrochimiques de ce mémoire, je tiens à le remercier pour l'aide efficace qu'il m'a apportée.

Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance à Madame C. MELIET et à Messieurs B. MOUCHEL, G. RICARD qui ont assuré avec compétence la réalisation des analyses spectroscopiques de ce travail.

Je remercie Madame N. VANDENBERGHE et Mademoiselle V. DENIS pour leur participation à la frappe de ce mémoire.

Que tous les chercheurs et les membres de l'équipe de Monsieur F. PETIT et Monsieur A. MORTREUX trouvent ici le témoignage de ma sympathie.

SOMMAIRE

	Pages
<u>CHAPITRE I: INTRODUCTION</u>	12
<u>CHAPITRE II: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	15
1 Introduction	15
1-1 Voie directe	
1-2 Voie indirecte	
1-3 Carbonylation oxydante des amines en carbamates	
2 Carbonylation du nitrobenzène et du dinitrotoluène en isocyanate	19
2-1 Catalyse au palladium	19
2-1-1 Influence du ligand	
2-1-2 Influence des promoteurs	
2-1-3 Influence de la température et de la pression	
2-1-4 Influence du solvant	
2-2 Catalyse au rhodium	25
2-3 Mécanisme	27
2-3-1 Catalyse au palladium	
2-3-2 Catalyse au rhodium	
3 Carbonylation du nitrobenzène et du dinitrotoluène en carbamate	31
3-1 Catalyse au palladium	31
3-2 Catalyse au platine	38
3-3 Catalyse au ruthénium	40
3-4 Mécanisme	43
4 Les sous-produits	46
4-1 L'aniline	
4-2 La diphenylurée, la triphenylbiurée	
4-3 Azobenzène, Azoxybenzène	
4-4 Dimères, trimères, polymères	
4-5 Conclusion	

CHAPITRE III: CARBONYLATION REDUCTRICE DU NITROBENZENE EN ISOCYANATE DE PHENYLE CATALYSEE PAR Pd(Py)₂Cl₂	51
1 Introduction	51
2 Etude voltammétrique des composés PdL ₂ Cl ₂	52
2-1 Etude voltammétrique de Pd(Py) ₂ Cl ₂ en milieu ODCB	52
2-1-a Pd(Py) ₂ Cl ₂	
2-1-b Pd(Py) ₂ Cl ₂ /Py	
2-1-c Pd(Py) ₂ Cl ₂ /Py/FeCl ₃	
2-1-d Pd(Py) ₂ Cl ₂ /Py/FeCl ₃ /ArNO ₂	
2-2 Etude voltammétrique de Pd(Bipy)Cl ₂ en milieu ODCB	59
2-3 Etude voltammétrique de Pd(Phen)(OAc) ₂ en milieu ODCB	60
2-4 Conclusion	61
3 Carbonylation du nitrobenzène en isocyanate de phényle catalysée par Pd(Py) ₂ Cl ₂	62
3-1 Introduction	62
3-2 Influence de FeCl ₃	62
3-3 Influence d'un excès de pyridine libre dans le milieu	64
3-4 Discussion	65
3-4-a Système Pd(Py) ₂ Cl ₂ /FeCl ₃ /Py	
3-4-b Système Pd(Py) ₂ Cl ₂ /Py	
3-4-c Conclusion	
3-5 Influence de la nature du cocatalyseur	67
3-6 Carbonylation réductrice du nitrobenzène en phénylcarbamate d'éthyle catalysée par Pd(Py) ₂ Cl ₂ (Voie indirecte)	69
4 Carbonylation du nitrobenzène en isocyanate de phényle catalysée par Pd(Py) ₂ Cl ₂ : Régénération électrochimique de l'espèce active	71
4-1 Introduction	71
4-1-a Intérêt de l'électrochimie	
4-1-b Notre objectif	
4-2 Résultats	74
4-3 Commentaires	74

- 4-3-a $\text{ArNO}_2/\text{Pd}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$
- 4-3-b $\text{ArNO}_2/\text{Pd}(\text{Py})_2\text{Cl}_2/\text{Py}$
- 4-3-c $\text{ArNO}_2/\text{Pd}(\text{Py})_2\text{Cl}_2/\text{Py}/\text{FeCl}_3$
- 4-3-d Conclusion

5 Conclusion 78

CHAPITRE IV: CARBONYLATION DU NITROBENZENE CATALYSEE PAR DES COMPLEXES DU RHODIUM 80

1 Introduction 80

2 Carbonylation réductrice du nitrobenzène en phénylcarbamate d'éthyle catalysée par des métaux isotères du Pd(II) 80

3 Carbonylation réductrice du nitrobenzène en isocyanate de phényle ou en phénylcarbamate d'éthyle catalysée par des complexes du rhodium 82

3-1 Introduction 82

3-2 Voie directe 83

3-3 Voie indirecte 86

3-3-a Influence de la température

3-3-b Influence de la quantité d'éthanol

3-3-c Carbonylation du nitrobenzène en phénylcarbamate d'éthyle catalysée par le précurseur cationique $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{diphos})][\text{PF}_6]$

4 Conclusion 94

4-1 Voie indirecte 94

4-2 Voie directe 97

CHAPITRE V: ETUDE MECANISTIQUE DE LA CARBONYLATION DU	99
NITROBENZENE EN ISOCYANATE CATALYSEE PAR LE	
SYSTEME Pd(OAc)₂/o-phen	
1 Introduction	99
2 Etude bibliographique	100
2-1 Introduction	
2-2 Les intermédiaires nitré	101
2-3 Les intermédiaires nitroso	102
2-3-1 Leur structure	102
2-3-2 Réactivité des complexes nitroso	104
2-3-3 Caractéristiques infra-rouge des intermédiaires nitroso	107
2-4 Les intermédiaires nitrène	109
2-4-1 Les complexes du ruthénium	109
2-4-1-a Leur structure	
2-4-1-b Leur réactivité	
2-4-2 Les complexes du fer	113
2-4-2-a Leur structure	
2-4-2-b Leur réactivité	
3 Synthèse de l'intermédiaire issu de la réaction entre Pd(OAc) ₂ /o-phen/ArNO ₂ sous monoxyde de carbone	116
3-1 Synthèse	116
3-2 Nature du solvant	116
3-3 Nature du ligand	116
3-4 Nature du substrat	117
3-5 Nature du précurseur	117
3-6 Propriétés physiques	118
3-7 L'analyse centésimale	118
4 Analyses spectroscopiques	118
4-1 Résonance magnétique nucléaire	118
4-1-1-a RMN ¹ H	
4-1-1-b RMN ¹³ C	
4-2 Spectrométrie de masse	124

4-3	Infra-rouge	128
5	Réactivité du complexel	135
5-1	Résultats	
5-1-1	Réactivité du complexel sous Pco	140
5-1-1-a	Voie directe	
5-1-1-b	Voie indirecte	
5-1-2	Réactivité du complexe en présence d'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque	146
5-1-2-a	Sous pression de monoxyde de carbone	
5-1-2-b	Sous pression d'azote	
5-1-3	Réactivité du complexel avec les acides et les oxydants	150
5-1-3-a	Voie indirecte: P _{N₂} : 20bar; T: 20°C	
5-1-3-b	Voie indirecte: Pco: 20bar; T: 20°C	
5-1-3-c	Voie indirecte: Pco: 20bar; T: 90°C	
5-1-3-d	Voie directe	
5-1-4	Conclusion	157
5-2	Electrooxydation du complexel	158
5-2-1	Introduction	158
5-2-2	Etude voltammétrique du complexel	160
5-2-2-a	Complexel seul	
5-2-2-b	Complexel+o-phen en excès	
5-2-2-c	Complexel sous atmosphère de CO	
5-2-3	Manipulations électrochimiques	164
6	Carbonylation du nitrobenzène en isocyanate de phényle catalysée par le complexel	167
6-1	Système ArNO ₂ /Complexel/o-phen	167
6-1-1	Influence de l'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque	
6-1-2	Comparaison: système Pd(OAc) ₂ /o-phen et complexel	

6-2 Carbonylation du nitrosobenzène catalysée par le complexe I	174
6-2-1 Résultats	
7 Conclusion	176
<u>CHAPITRE VI: PARTIE EXPERIMENTALE</u>	178
1 Purification des solvants	178
2 Les substrats	178
3 Les gaz	178
4 La rampe	179
5 Le réacteur	179
6 Les réactifs	183
7 Les techniques expérimentales	184
7-1 L'électrochimie	184
7-1-1 Voltammétrie	184
7-1-1-a Définition	
7-1-1-b La voltammétrie hydrodynamique	
7-1-1-c La voltammétrie cyclique	
7-1-1-d Procédure de détermination des voltammogrammes	
7-1-1-e Mise en oeuvre d'une voltammétrie	
7-1-2 Coulométrie	190
7-1-2-a Définition	
7-1-2-b Mise en oeuvre d'une coulométrie	
7-2 Les techniques chromatographiques	192
7-2-1 Chromatographie en phase gazeuse	192
7-2-2 Chromatographie en phase liquide	192
7-2-3 Dosage des gaz	194
7-3 Spectrométrie de masse	194
7-4 Infrarouge	194

7-5 La résonnance magnétique nucléaire	194
8 Exploitation des résultats	195
8-1 Taux de transformation TT	
8-2 Rendement RR	
8-3 Sélectivité RT	
9 Préparation des complexes organométalliques	196
9-1 Pd(Py) ₂ Cl ₂	196
9-2 Pd(Bipy)Cl ₂	197
9-3 Pd(Phen)(OAc) ₂	197
9-4 Pd(Phen)Cl ₂	198
9-5 Pd(DBA) ₂	198
9-6 [Rh(Phen)(CO) ₂][PF ₆]	199
10 Synthèse du complexe1	201
10-1 Pd(OAc) ₂ /o-phen/ArNO ₂	201
10-2 Pd(OAc) ₂ /o-phen/ArNO	201
10-3 Pd(DBA) ₂ /o-phen/ArNO ₂	202
11 Tests catalytiques	205
<u>CHAPITRE VII: CONCLUSION GENERALE</u>	207
<u>Annexes</u>	209
1 Spectres IR de [Rh(COD)Cl] ₂ et de [Rh(Phen)(COD)][PF ₆]	
2 Spectres IR de [Rh(Phen)(CO) ₂][PF ₆] et de Pd(Py) ₂ Cl ₂	
3 Spectres IR de Pd(Phen)Cl ₂ et du complexe1	
4 Spectre IR de Pd(Bipy)Cl ₂	
5 Spectres RMN ¹ H de Pd(Phen)(OAc) ₂ et du complexe1	
<u>Références bibliographiques</u>	214

ABREVIATIONS

TT: Taux de transformation du produit de départ A

$$TT\% = [(A_{\text{initial}} - A_{\text{final}}) \times 100] / A_{\text{initial}}$$

RR: Rendement en produit B: A \longrightarrow B

$$RR\% = B \times 100 / A_{\text{initial}}$$

RT: Sélectivité en produit B

$$RT\% = RR/TT = [B / (A_{\text{initial}} - A_{\text{final}})] \times 100$$

py: pyridine

bipy: bipyridine

o-phen: ortho-phénanthroline

2,4,6TMBA: acide-2,4,6-triméthylbenzoïque

ODCB: ortho-dichlorobenzène

TDI: 2,4-diisocyanatotoluène

2,4 DNT: 2,4-dinitrotoluène

Azo: Azobenzène

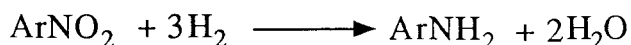
Azoxy: Azoxybenzène

INTRODUCTION

I INTRODUCTION

Les isocyanates aromatiques sont des intermédiaires organiques très importants sur le plan industriel: le 2,4-diisocyanato toluène (T.D.I) et le méthylène diphenyl diisocyanate (M.D.I) constituent les produits de départ pour la préparation de polyuréthanes.

Actuellement, le procédé industriel est basé sur l'hydrogénation des composés nitrés en amines, suivi d'une phosgénation (1):



De ce fait, ce procédé comporte de nombreux inconvénients, citons en particulier la synthèse et la mise en oeuvre du phosgène et les problèmes de corrosion dus à la production d'acide chlorhydrique.

Ces dernières années, des efforts considérables ont été faits pour développer de nouveaux procédés; parmi ceux-ci la carbonylation réductrice des dérivés nitrés est très séduisante puisqu'elle ne nécessite qu'une seule étape:



Bien que cette réaction soit favorable d'un point de vue thermodynamique (2), elle n'est pas réalisable en absence de catalyseur, même à des pressions de monoxyde de carbone élevées. En effet, à 250°C et 3000 bar, seul l'azobenzène est formé (3).

En 1967, Hardy et Bennett (4) ont montré que le système $\text{Rh}_3\text{-C}/\text{FeCl}_3$ catalysait la réduction du nitrobenzène en isocyanate de phényle. Ces résultats ont été suivis par des brevets (5) montrant que des catalyseurs homogènes du palladium, du rhodium et du ruthénium étaient actifs en carbonylation réductrice du nitrobenzène en isocyanate de phényle.

Les travaux faisant l'objet de cette thèse seront donc relatifs à l'étude de la carbonylation du nitrobenzène en isocyanate de phényle;

l'objectif majeur étant d'élucider le mécanisme de la réaction. Ce mémoire est divisé en trois parties:

◇ La première partie concerne l'étude du système $\text{Pd}(\text{Py})_2\text{Cl}_2/\text{FeCl}_3$. Par le biais de l'électrochimie nous tenterons d'élucider le rôle joué par FeCl_3 .

◇ La seconde partie portera sur l'activité des complexes du rhodium en carbonylation du nitrobenzène.

◇ Quant à la troisième partie de ce mémoire, elle sera consacrée à l'étude mécanistique de la carbonylation du nitrobenzène catalysée par $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{oPhen}$ et plus particulièrement à la détermination de l'espèce active de cette réaction.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

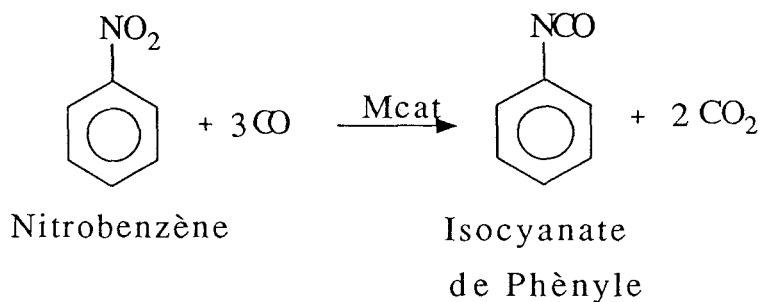
1 Introduction

Plusieurs voies sont possibles pour l'obtention d'isocyanate par carbonylation du nitrobenzène ou de l'aniline.

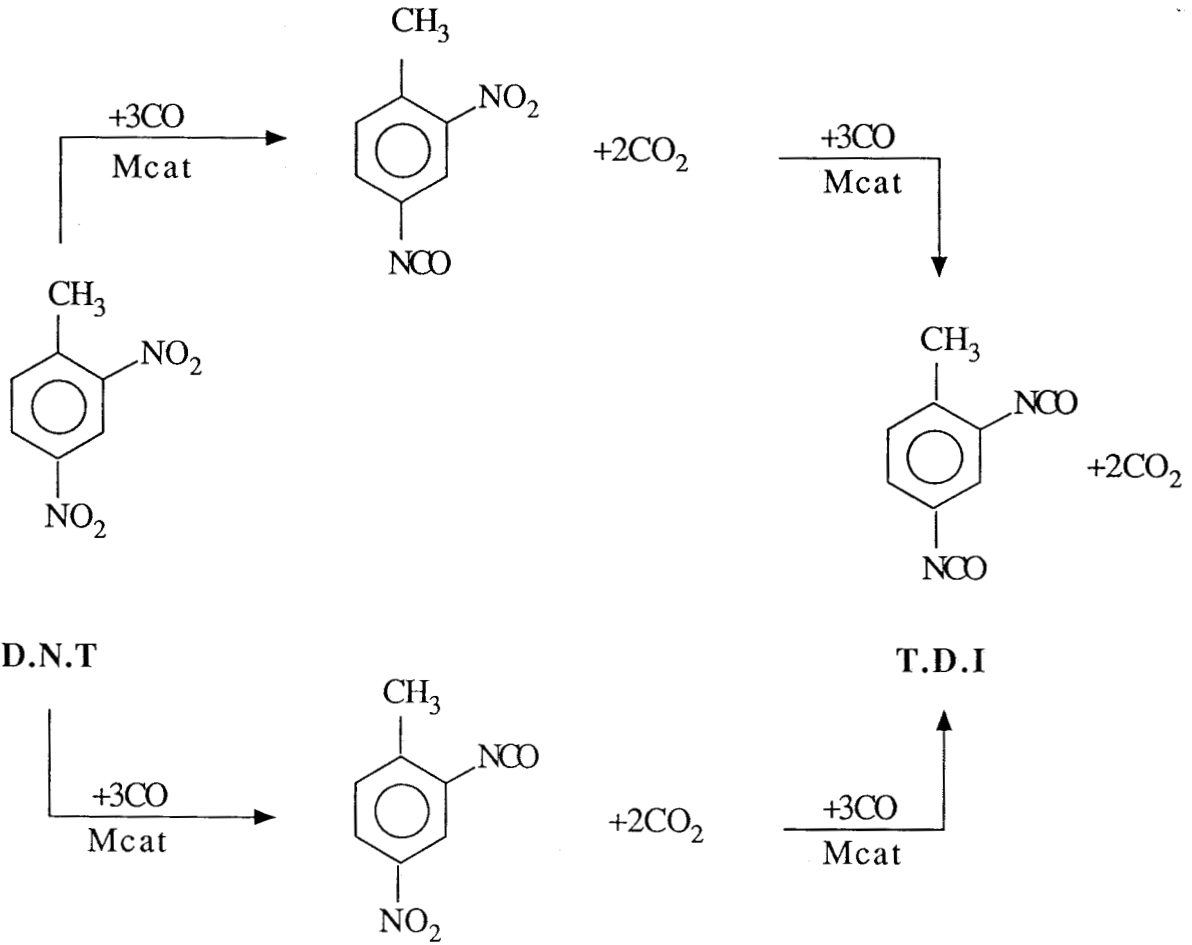
1-1 Voie directe

C'est la méthode la plus attrayante puisqu'elle se déroule en une seule étape (6).

◇ Carbonylation du nitrobenzène:

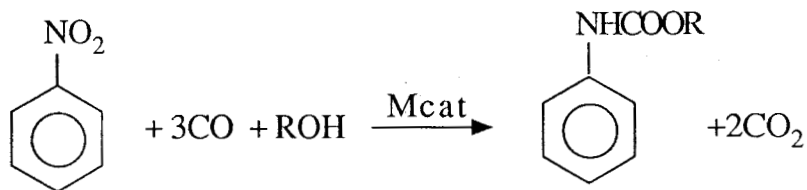


◇ Carbonylation du 2,4-dinitrotoluène:

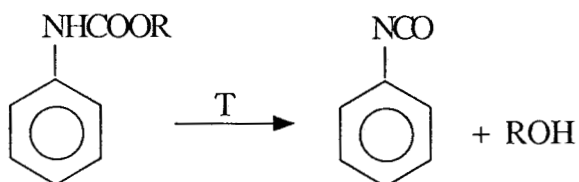


1-2 Voie indirecte

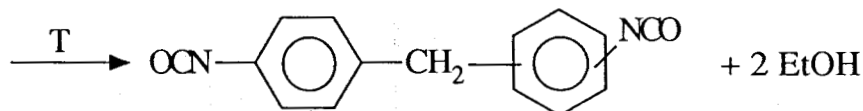
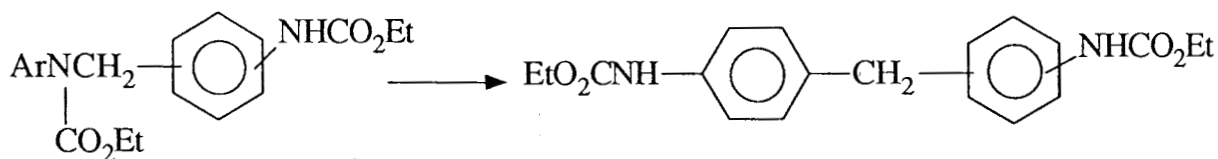
La réaction est conduite dans un alcool:



Le carbamate est ensuite décomposé en alcool et en isocyanate:

1-3 Carbonylation oxydante des amines en carbamates

Le méthylène diphényl diisocyanate (MDI), qui est un monomère très important pour la production de polyuréthane, est obtenu par carbonylation oxydante de l'aniline en phénylcarbamate d'éthyle, puis transformation de celui-ci en méthylène diphényl diisocyanate (7):

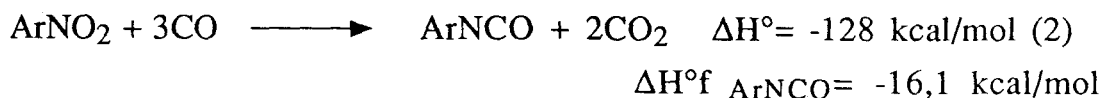


4,4' et 2,4' M.D.I

Dans l'étude bibliographique qui suit, nous nous sommes intéressés uniquement à la carbonylation des dérivés nitrés puisque c'est cette réaction qui sera étudiée dans le cadre de nos travaux.

2 Carbonylation du nitrobenzène et du dinitrotoluène en isocyanate (voie directe)

La réaction de carbonylation du nitrobenzène en isocyanate de phényle est favorable thermodynamiquement (2).



Cependant en absence de catalyseur, même sous des conditions dures de pression (P_{CO} :3000bar, T :250°C) seul l'azobenzène est formé.

Les principaux catalyseurs actifs pour cette synthèse sont à base de palladium, de rhodium et de ruthénium.

2-1 Catalyse au palladium

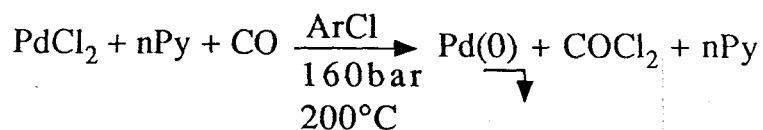
2-1-1 Influence du ligand

En absence de ligand, le chlorure de palladium est inactif (8). La pyridine s'avère être un des ligands les plus actifs (9,10) comme le montre le Tableau 1.

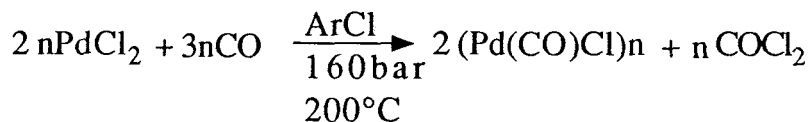
Nefedov (11) et Chaudhari (8) ont effectué les expériences suivantes pour expliquer le rôle de la pyridine:

◇ Dans le chlorobenzène, le chlorure de palladium et la pyridine donnent par chauffage le complexe soluble $\text{Pd(Py)}_2\text{Cl}_2$.

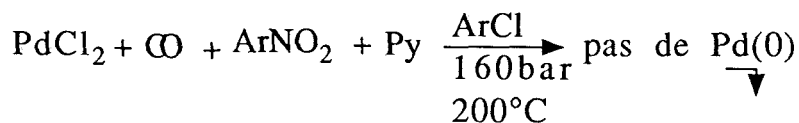
◇ Sous pression de monoxyde de carbone et en présence de pyridine, le palladium est réduit en palladium zéro métallique inactif:



◇ En outre, le chlorure de palladium sous pression de monoxyde de carbone, en absence de pyridine réagit pour donner un polymère: $[\text{Pd}(\text{CO})\text{Cl}]_n$ inactif en carbonylation. Ce polymère est actif en présence de pyridine:



◇ Par contre en présence de pyridine, du dérivé nitré et sous pression de monoxyde de carbone, le chlorure de palladium n'est pratiquement pas réduit en palladium zéro:



Chaudhari (8) a isolé le complexe issu de cette réaction; le spectre infrarouge correspondant met en évidence les bandes d'absorption d'un groupement carbonyle, d'un groupement nitroso issu de la réduction du nitrobenzène et d'un groupement pyridine.

Le rôle de la pyridine serait de maintenir le palladium à l'état de complexe mononucléaire et d'éviter en présence du dérivé nitré la réduction du palladium (II) en palladium zéro.

La proportion de pyridine est également un facteur important. Chaudhari (12) a montré dans le cas du 2,4-dinitrotoluène que l'activité augmente avec l'augmentation de la quantité de pyridine. Mais au delà du rapport $\text{Py}/\text{Pd}=3,87$, la sélectivité totale en isocyanate chute, en effet à ces concentrations la pyridine favorise les réactions de condensation.

Tableau 1: Influence du ligand sur la carbonylation du nitrobenzène(9,10)

Nature du Ligand	CH ₃ CN	NEt ₃	P(Ph) ₃	Bipyridine	Quinoleine	Py
TT%	2	7	22	0	49	60
Sélectivité isocyanate%	0	0	91	0	88	90

Conditions opératoires: ArNO₂ :16mmol ; PdCl₂ : 0,28mmol ;
Ligand : 1g ; t : 2h ; T : 190°C ; Pco : 100bar
Solvant : Chlorobenzène: 100cm³.

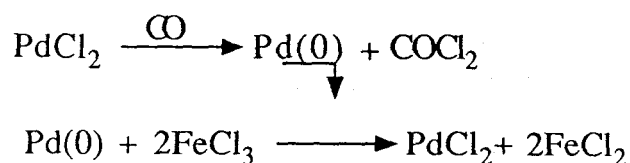
2-1-2 Influence des promoteurs

En vue d'augmenter la sélectivité et l'activité de la réaction, des co-catalyseurs de type oxydes ou chlorures de métaux ont été ajoutés au système. Seuls, ils sont inactifs vis-à-vis de la réaction de carbonylation du nitrobenzène.

Chaudhari a testé de nombreux promoteurs dans le cas du 2,4-dinitrotoluène (12), le Tableau 2 rassemble ces résultats.

Les oxydes ou chlorures métalliques n'ont pas d'influence sur l'activité et la sélectivité du système. De plus la présence de chlorure ferrique fait chuter la sélectivité en 2,4-diisocyanatotoluène à 8%.

Le rôle de ces promoteurs serait là encore d'éviter la formation de palladium zéro métallique inactif en maintenant le palladium au degré d'oxydation deux (39):



Il faut signaler que les parois de l'autoclave ne sont pas inertes vis-à-vis de la réaction, Nefedov a en effet montré que le système Pd/pyridine était plus actif dans un réacteur en acier que dans le verre (13).

Tableau2: Influence des promoteurs sur la carbonylation du 2,4-dinitrotoluène (12)

Promoteur (mmol)	TT% (mono+di)	Sélectivité totale isocyanates%	Sélectivité T.D.I% *
—	91	99,6	30,5
V ₂ O ₅ (2,75)	95	96	35
MoO ₃ (3,47)	92	87	32
Cr ₂ O ₃ (3,30)	85	75	28
Fe ₂ O ₃ (3,13)	88	90	28
MoCl ₅ (3,66)	89	98,9	32,2
FeCl ₃ (6)	80	43	8

Conditions opératoires: 2,4DNT : 55mmol ; Pd(Py)₂Cl₂ : 3mmol ;
t : 3h ; Solvant : chlorobenzène:100cm³ ;
T°:195°C ; P_{CO} : 85 bar.

* T.D.I : 2,4-diisocyanatotoluène.

2-1-3 Influence de la température et de la pression

Dans le cas du 2,4-dinitrotoluène, l'activité de la réaction et la sélectivité augmentent avec la pression de monoxyde de carbone (12):
Tableau 3.

Tableau 3: Influence de la pression de monoxyde de carbone (12)

P _{CO} (bar)	TT% (mono+di)	Sélectivité totale isocyanates%	Sélectivité TDI%
4 5	43	99	15
8 5	90	99	50
1 1 3	100	97	55

Conditions opératoires: 2,4 DNT : 55mmol ; Pd(Py)₂Cl₂ : 3mmol ;
Solvant : chlorobenzène : 100cm³ ;
T : 195°C ; t : 4h30.

Avec le même catalyseur: Pd(Py)₂Cl₂, l'augmentation de la température favorise l'activité au détriment de la sélectivité. A haute température, les réactions de condensation sont favorisées (12): Tableau 4.

Plus la pression de CO sera élevée, plus la température optimale sera faible (14), il est donc recommandé de travailler à pression élevée pour éviter les réactions de condensation favorisées à haute température.

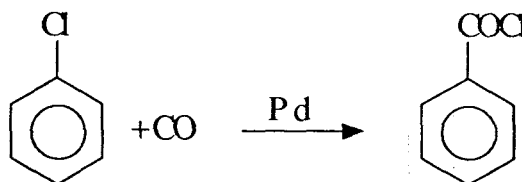
Tableau4: Influence de la température (12)

T(°C)	TT% (mono+di)	Sélectivité totale isocyanates%	Sélectivité TDI%
180	38	97	30
195	99	99	50
205	100	85	39

Conditions opératoires: 2,4 DNT : 55mmol ; Pd(Py)₂Cl₂ : 3mmol ;
Solvant : chlorobenzène : 100cm³ ;
pCO : 85bar ; t: 4h30.

2-1-4 Influence du solvant

Les solvants les plus souvent utilisés sont le chlorobenzène et l'orthodichlorobenzène. Ces solvants ne sont pas inertes vis-à-vis de la carbonylation et peuvent conduire aux chlorures d'acides.



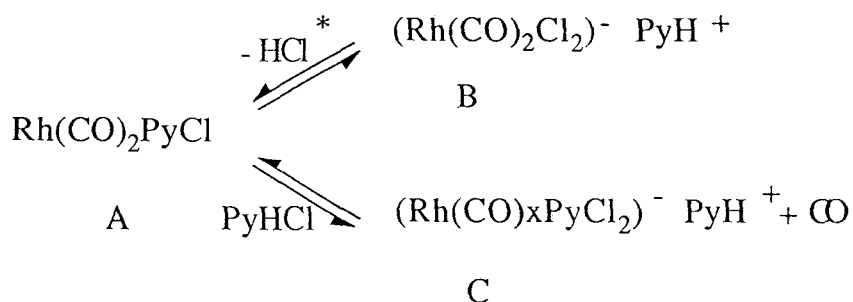
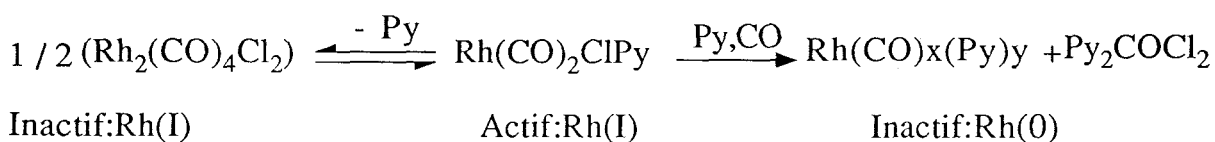
Les chlorures d'acide sont poisons de la réaction (12).

Chaudhari (9,12) a montré que l'activité était la meilleure dans le cas du chlorobenzène et de l'orthodichlorobenzène. Par contre la sélectivité croît en présence de styrène ou de toluène.

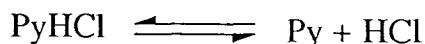
2-2 Catalyse au rhodium

Chaudhari a testé $\text{Rh}(\text{Py})_3\text{Cl}_3$ en carbonylation du 2,4-dinitrotoluène (12), les résultats sont identiques à ceux obtenus avec les complexes du palladium.

Nefedov a étudié la réactivité du dimère $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ en présence de pyridine et de chlorhydrate de pyridinium dans le cas de la carbonylation du nitrobenzène (15,16). $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ n'est actif qu'en présence de pyridine ou de chlorhydrate de pyridinium, mais la présence des deux rend le système plus actif. Aucun cocatalyseur métallique n'est nécessaire. La pyridine convertit $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ en un complexe actif, mais favorise aussi sa réduction en rhodium zéro inactif. En présence de chlorhydrate de pyridinium, cette réduction est rendue plus difficile:



*: HCl proviendrait de la dissociation de PyHCl :



A, B, et C seraient des espèces actives.

Dans ce cas, et contrairement au cas du palladium, la vitesse de réaction est inversement proportionnelle à la pression de CO.

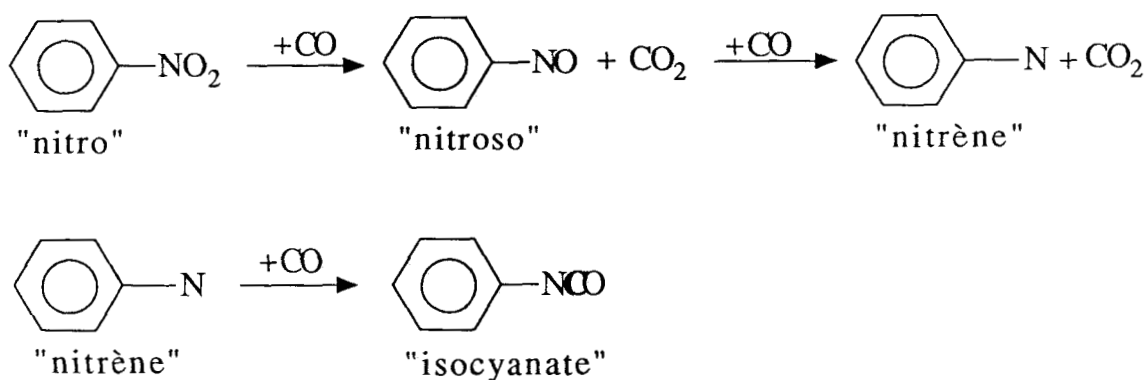
Le système $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4/\text{MoCl}_5$ ou VCl_4 a été étudié par Schwetlick dans le cas de la carbonylation des dérivés nitrés aromatiques en isocyanates (17,18,19). Sous pression atmosphérique de CO et à 100°C , des sélectivités de 50% en isocyanate sont obtenues et le produit secondaire majoritaire est l'amine correspondante qui désactive le cocatalyseur. Une étude cinétique de cette réaction avec le nitromésitylène comme substrat a montré que la vitesse de la réaction était indépendante de la pression de monoxyde de carbone et qu'elle suivait la loi suivante:

$$\frac{-d(\text{MesArNO}_2)}{dt} = k(\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4)^{1/2} (\text{MoCl}_5) (\text{MesArNO}_2)$$

Dans ce cas la déoxygenation du nitromésitylène en nitrosomésitylène est considérée comme étant l'étape clé de la réaction, car la carbonylation du groupement nitroso en isocyanate est dix fois plus rapide.

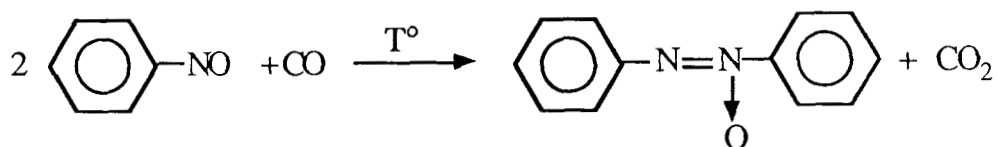
2-3 Mécanisme

Le mécanisme de la carbonylation réductrice des dérivés nitrés en isocyanate n'est pas parfaitement connu. Néanmoins, il semble acquis que le composé nitré est une première fois réduit en un composé nitroso qui lui-même se réduit en un composé nitrène. Le composé nitrène réagit ensuite avec le monoxyde de carbone pour former l'isocyanate. Le schéma proposé est donc le suivant (20,21):

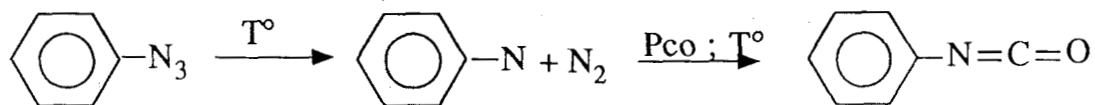


Des réactions tests sont là pour confirmer ce schéma:

◇ Le nitrosobenzène, sous pression de CO et sans catalyseur réagit pour donner l'azoxybenzène (22): le nitrosobenzène est réduit en nitrène qui lui-même se condense avec le nitrosobenzène.



◇ La formation d'isocyanate lors de la réaction des azides sous pression de CO et à température est une preuve évidente que si un intermédiaire nitrène se forme au cours du cycle catalytique, celui-ci se transforme en isocyanate (23,24,25):



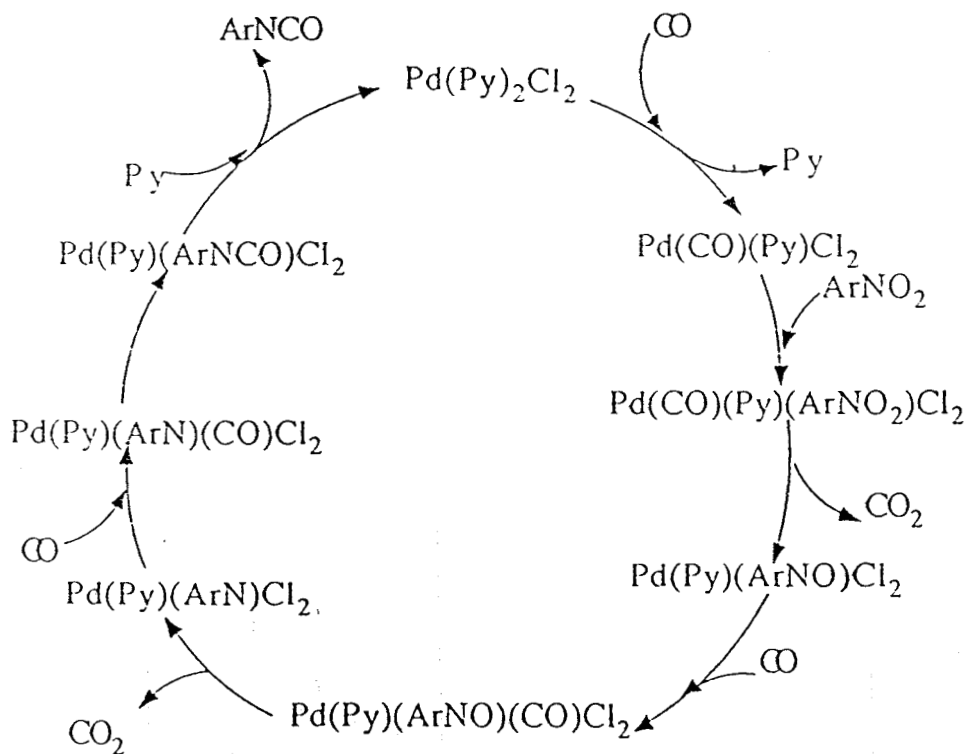
Si la pression de CO n'est pas suffisante, on obtient de l'azobenzène et de l'azoxybenzène.

Il semble donc que l'étape déterminante soit la réduction du nitrobenzène en nitrosobenzène.

Pour ce qui concerne le mode d'action des catalyseurs, les cycles catalytiques proposés sont relativement peu nombreux, eu égard au manque de connaissances relatives à la nature des espèces actives. Toutefois on peut présenter deux mécanismes proposés pour le palladium et pour le rhodium.

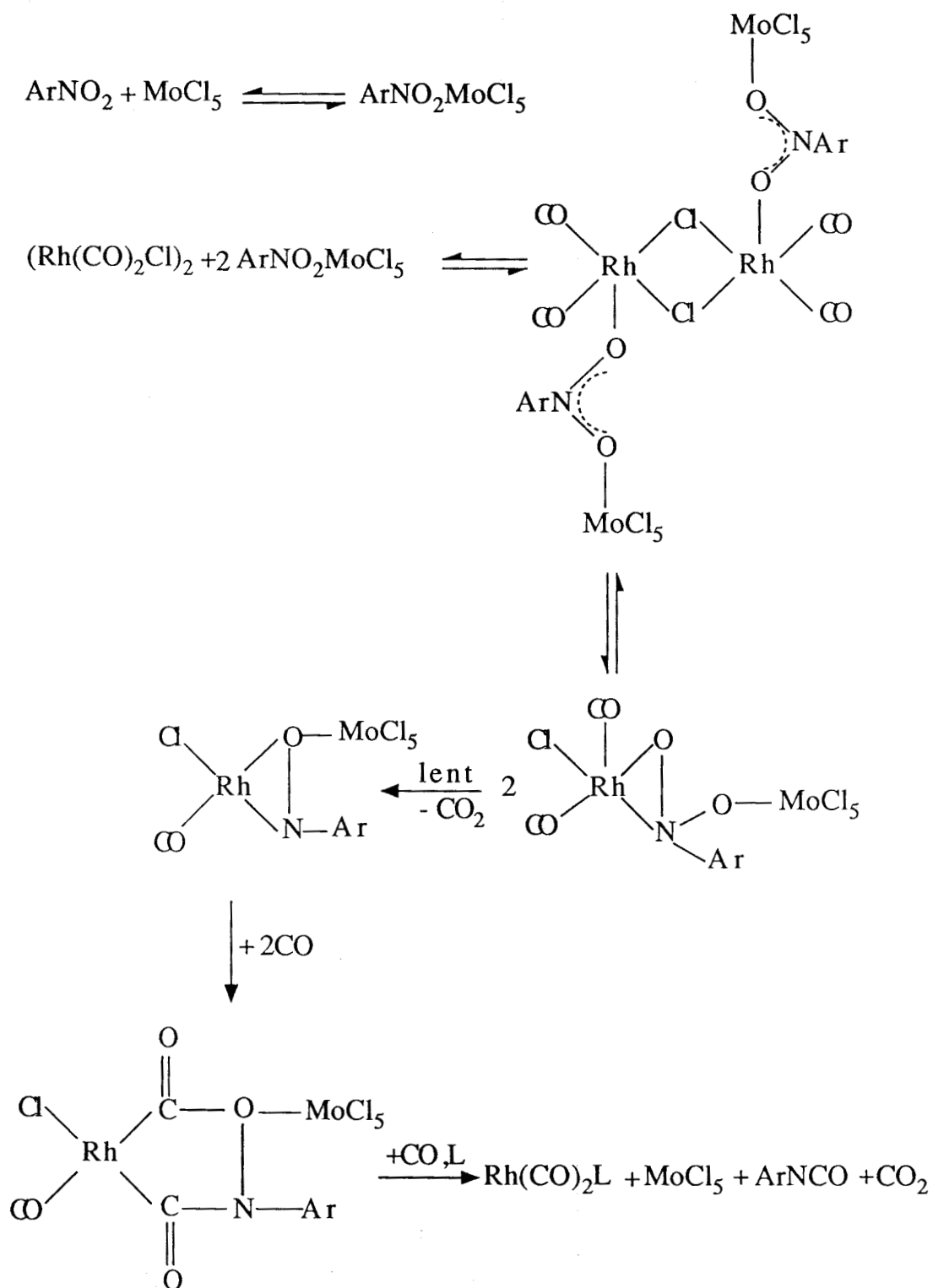
2-3-1 Catalyse au palladium

Dans le cas de la carbonylation du nitrobenzène en isocyanate de phényle catalysée par $\text{Pd(Py)}_2\text{Cl}_2$ Chaudhari propose le cycle catalytique suivant(8):



2-3-2 Catalyse au rhodium

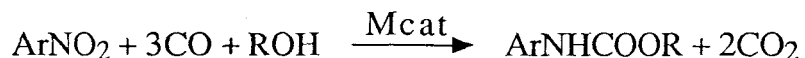
Schwetlick propose le cycle catalytique suivant pour la carbonylation des dérivés nitrés à pression atmosphérique catalysée par le système $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4/\text{MoCl}_5$.



Le fait qu'un atome d'oxygène du groupement nitro soit coordonné à l'acide de Lewis accentue le caractère rétrodonneur du métal vers le groupement N—O, cette situation favorise la déoxygenation du groupement nitro par un réducteur tel que le monoxyde de carbone.

3 Carbonylation du dinitrotoluène et du nitrobenzène en carbamate (Voie indirecte)

La carbonylation des dérivés nitrés en présence d'alcool conduit aux carbamates:



Les carbamates sont des pesticides importants et de plus, ils peuvent se décomposer thermiquement en isocyanates (26).

En général, les sélectivités en carbamates par cette voie sont meilleures comparativement à la carbonylation directe en isocyanates. En effet les carbamates sont des produits plus stables et donc ceux-ci n'ont pas tendance à se polymériser contrairement aux isocyanates qui se condensent à des taux de conversion élevés.

Les précurseurs actifs pour ce type de réaction sont identiques à ceux de la voie directe.

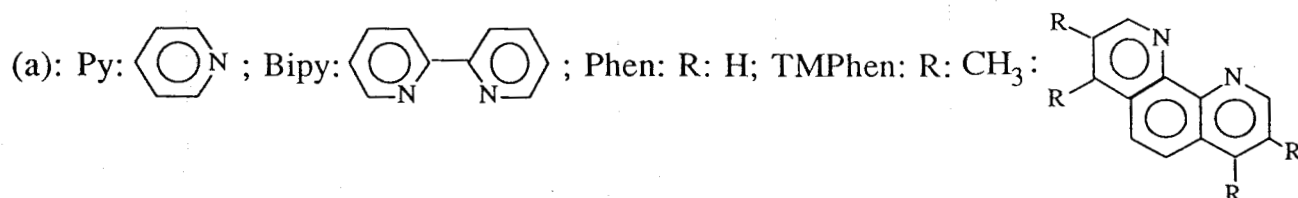
3-1 Catalyse au palladium

Contrairement à la voie directe, le palladium en présence de pyridine n'est pas actif (27); même à un rapport Py/Pd élevé, l'activité reste faible. Des ligands bidentates sont nécessaires pour rendre le palladium actif et plus le ligand est rigide, meilleure est l'activité. Mestroni (27,28) a étudié l'influence du ligand sur l'activité du palladium dans le cas de la carbonylation du nitrobenzène en phénylcarbamate d'éthyle. Le Tableau 5 rassemble ces résultats.

Tableau 5: Rôle du ligand sur l'activité de la réaction de carbonylation du nitrobenzène en phénylcarbamate d'éthyle (27)

Ligand	Ligand/Pd	TT%	Sélectivité Carbamate%
Py(a)	300	1,5	-
Py(a)	3000	4	25
Bipy(a)	1	10	50
Phen(a)	1	38,5	59,5
TMPhen(a)	1	42,5	51,5
TMPhen(a)	2	56,5	35,5

Conditions opératoires: ArNO₂ : 0,01mol ; ArNO₂/Pd : 125 ; t : 2h ;
T : 180°C ; Solvant : EtOH : 25cm³ ; Pco :40 bar



On peut remarquer que les conditions opératoires utilisées sont plus douces comparativement à la voie directe.

La sélectivité en phénylcarbamate d'éthyle reste encore faible, les principaux sous produits sont l'aniline, l'azobenzène et l'azoxybenzène.

Si on ajoute au milieu un acide de Brönsted, la sélectivité est nettement améliorée (27) comme le montre le Tableau 6.

En absence de ligand, l'acide n'active pas le palladium. L'acide chlorhydrique a un effet négatif. Les acides plus faibles (acide acétique, acide-2,4,6-triméthylbenzoïque) donnent de bons résultats, ils augmentent à la fois l'activité et la sélectivité. Cependant l'acide acétique peut s'estérifier en présence d'éthanol en acétate d'éthyle et en eau. L'eau qui dans ce cas favorisera la formation d'aniline. Par contre avec l'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque, les problèmes d'estérification sont évités et ainsi la sélectivité est accrue au détriment de l'aniline.

Tableau 6: Influence de l'acide sur la sélectivité en phénylcarbamate d'éthyle (27)

Acide	(Acide)/Pd	(TMPhen)/Pd	TT%	Sélectivité Carbamate%
HCl	3	0	0	0
CH ₃ COOH	100	0	0	0
2,4,6TMBA(a)	8	0	0	0
HCl	3	1	10,5	28,5
CH ₃ COOH	100	1	95,5	87,5
2,4,6TMBA(a)	8	1	86	92
sans	0	1	42,5	51,5

Conditions opératoires: ArNO₂ : 0,01mmol ; ArNO₂/Pd : 125 ; t : 2h ;

Pco : 40bar ; Solvant : EtOH : 25cm³ ; T : 180°C ;

(a): 2,4,6TMBA: acide-2,4,6-triméthylbenzoïque.

Mestroni (29) a substitué au système Pd/C/TMPhen/Acide un complexe dicationique de formule: [Pd(TMPhen)₂][PF₆]₂, très actif et très sélectif en carbonylation du nitrobenzène en phénylcarbamate d'éthyle en absence de cocatalyseur: Tableau 7.

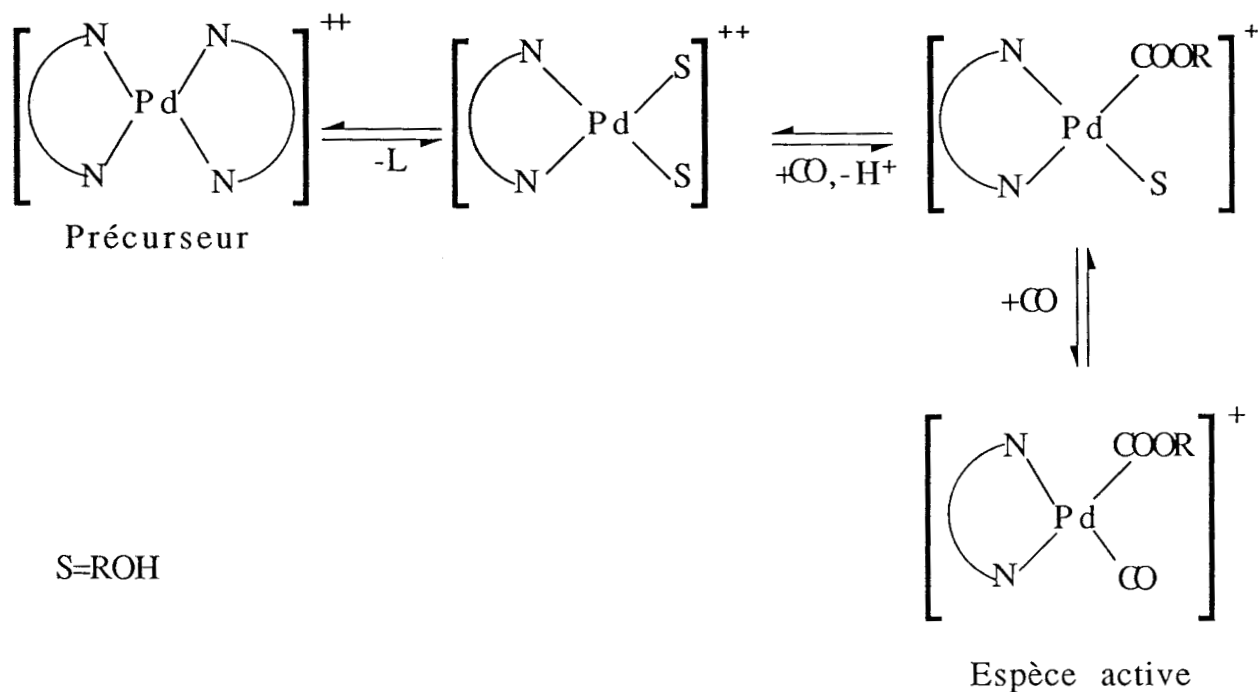
Tableau 7: Carbonylation du nitrobenzène en phénylcarbamate d'éthyle catalysée par $[\text{Pd}(\text{TMPhen})_2][\text{PF}_6]_2$ (29)

Catalyseur	TT%	Sélectivité Carbamate%
Pd/C	-	-
Pd/C + TMPhen ^(a)	30,5	53
Pd/C+TMPhen+2,4,6TMBA ^(b)	97,5	97,5
$[\text{Pd}(\text{TMPhen})_2][\text{PF}_6]_2$	100	97

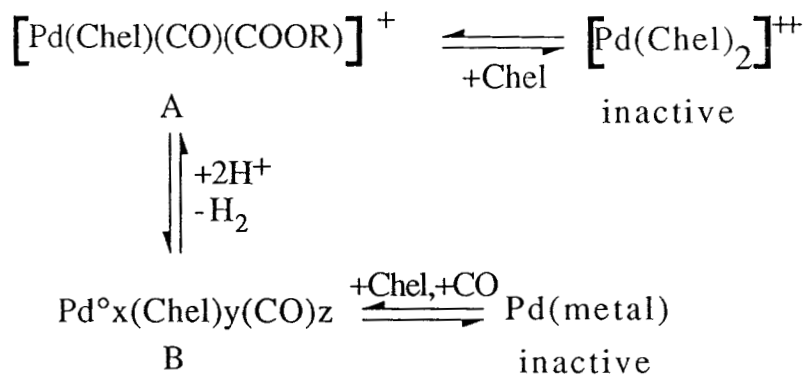
Conditions opératoires: ArNO_2 : 0,01mol ; $(\text{ArNO}_2)/\text{Pd}$: 125 ; t : 1h ;
 T : 180°C ; P_{co} : 40bar ; Solvant : EtOH : 8cm³.
 (a): $(\text{TMPhen})/\text{Pd}=2$.
 (b): $(2,4,6\text{TMBA}/\text{Pd})=8$; $(\text{TMPhen})/\text{Pd}=2$.

L'activité et la sélectivité sont fonction de la nature du précurseur dicationique: BF_4^- a le même effet que PF_6^- alors que Cl^- inhibe la réaction (TT : 13% , RT : 75%).

D'après Mestroni, l'espèce active ne serait pas $[\text{Pd}(\text{TMphen})_2][\text{PF}_6]_2$ mais une espèce en équilibre en solution selon le Schéma 1 suivant.

**Schéma 1**

L'espèce active $[\text{Pd}(\text{Chel})(\text{CO})(\text{COOR})]^+$ peut être en équilibre avec des espèces non sélectives en carbamates ou inactives d'après le Schéma 2 suivant:

**Schéma 2**

L'espèce active $[\text{Pd}(\text{Chel})(\text{CO})(\text{COOR})]^+$ peut être en équilibre avec l'espèce $[\text{Pd}(\text{Chel})]^{++}$ inactive mais aussi avec le cluster du palladium zéro: $\text{Pd}^{\circ x}(\text{Chel})_y(\text{CO})_z$; ces complexes du palladium zéro sont responsables de la formation d'azoxybenzène; ce cluster peut se transformer en palladium métallique inactif. L'oxydation du palladium zéro par un acide de Brønsted pourrait conduire à l'espèce active A. La présence d'un ré-

ducteur dans le milieu pourrait déplacer l'équilibre vers la formation de l'espèce B. L'alcool est un réducteur et donc plus son pouvoir réducteur sera élevé plus il aura un effet négatif sur la sélectivité en carbamate. En effet, les meilleurs résultats sont obtenus dans le méthanol dont le potentiel rédox (E_0 : 257mv) est plus élevé que celui de l'éthanol (E_0 : 226mv).

A ce jour, ce système cationique est le plus performant en carbonylation réductrice du nitrobenzène en voie indirecte. C'est un système simple qui fonctionne dans des conditions douces de pression et de température.

3-2 Catalyse au platine

Le système $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{SnCl}_4/\text{NEt}_3$ est très actif et très sélectif en carbonylation du nitrobenzène en carbamate (30,31). SnCl_4 est indispensable pour l'activité, tandis que la triphénylphosphine et la triéthylamine favorisent la formation du carbamate aux dépens de l'aniline. Le Tableau 8 rassemble ces résultats.

Les acides de Lewis comme FeCl_3 et TiCl_4 ont le même effet que SnCl_4 . Par contre, SnCl_2 est moins sélectif: il favorise la formation d'aniline. Les auteurs signalent que l'acide de Lewis favoriserait l'insertion de CO dans la liaison Pt-NAr.

La nature de l'amine est importante; les amines tertiaires très basiques sont très sélectives par contre les amines secondaires et primaires le sont beaucoup moins (Tableau 8).

De même, Watanabe a testé ce système en carbonylation indirecte du 2,4-dinitrotoluène (32): les résultats sont beaucoup moins bons que dans le cas du nitrobenzène.

Ce système ne présente pas d'avantage particulier par rapport au complexe cationique du palladium (29), de plus, les conditions de pression sont plus dures (60 bar au lieu de 40).

Tableau 8: Carbonylation du nitrobenzène en phénylcarbamate d'éthyle catalysée par $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (30,31)

Cocatalyseur	Amine	TT(%)	Sélectivité Carbamate%	Sélectivité Aniline%
sans	NEt_3	29	0	58
SnCl_4	NEt_3	97	86	8
SnCl_4 (a)	NEt_3	90	9	35
SnCl_4	sans	96	20	44
SnCl_2	NEt_3	97	5	62
SnCl_4	butylamine	90	14,4	34,4
SnCl_4	ArNH_2	71	1,5	7
FeCl_3 (b)	NEt_3	98	65	15

Conditions opératoires : ArNO_2 : 40mmol ; $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$: 0,2mmol ;
 Cocata : 2mmol ; Amine : 1cm^3 ; T : 180°C ; t : 4h
 P_{co} : 60bar ; Solvant : EtOH : 20cm^3 .
 (a) : Catalyseur : $\text{PtCl}_2(\text{ArCN})_2$.
 (b) : FeCl_3 : 4mmol.

3-3 Catalyse au ruthénium

Les systèmes $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{NEt}_4^+\text{Cl}^-$ ou $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2/\text{NEt}_4^+\text{Cl}^-$ ont été développés par Cenini (33,34).

La phosphine n'est pas indispensable, les chlorures de tétrakylammonium activent la réaction et favorisent la formation de carbamates au détriment de l'aniline: Tableau 9.

Tableau 9: Carbonylation du nitrobenzène en carbamate catalysée par des complexes du ruthénium (33)

Catalyseur	Cocatalyseur	TT%	Sélectivité Carbamate%	Sélectivité Aniline%
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	sans	36,4	22,2	34,1
$\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ (a)	sans	25,5	19,9	32,5
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	NEt_4Cl	100	92,7	6,5
$\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ (a)	NEt_4Cl	100	86,7	7,9
$\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ (b)	NEt_4I	45,5	27,7	64
$\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ (b)	NMe_4Cl	93,8	53	28,5

Conditions opératoires: ArNO_2 : 15,5mmol ; Ru : 0,156mmol ; t : 5h ;
 NR_4Cl : 1,09mmol ; P_{CO} : 82bar ;
 Solvant : Toluène : 23cm³ + MeOH : 2cm³ ;
 T : 160-170°C.

(a) : t : 7h ;

(b) : Solvant : Toluène : 20cm³ + EtOH : 5cm³.

Seuls les sels de tétrakylammonium sont actifs, l'activité et la sélectivité du système dépendent à la fois de la nature de l'espèce cationique et anionique: l'espèce la mieux appropriée est $\text{NEt}_4^+\text{Cl}^-$: Tableau 9.

La sélectivité en carbamate est fonction de la nature de l'alcool, les meilleurs résultats sont obtenus dans le méthanol, alors que l'éthanol favorise la formation d'aniline: Tableau 10.

Le système $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{NEt}_4^+\text{Cl}^-$ est peu actif dans le cas de la carbonylation du 2,4-dinitrotoluène en carbamate (34).

Tableau 10: Influence de la nature de l'alcool en carbonylation du nitrobenzène en carbamate (34)

Alcool	TT%	Sélectivité Carbamate%	Sélectivité Aniline%
MeOH	100	88	11
EtOH	100	63	14

Conditions opératoires: ArNO_2 : 15,4mmol ; $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$: 0,156mmol;
 t : 5h ; NEt_4Cl : 1,09mmol ; T : 170°C ;
 Pco : 60bar ;
 Solvant : Toluène : 23cm³ + Alcool : 5cm³.

De plus, le même auteur a montré que le système $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{bipyridine}$ était très actif et très sélectif en carbonylation du nitrobenzène en carbamate (35). Par contre, et contrairement au palladium, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ en présence de phénanthroline est beaucoup moins actif et sélectif: Tableau 11.

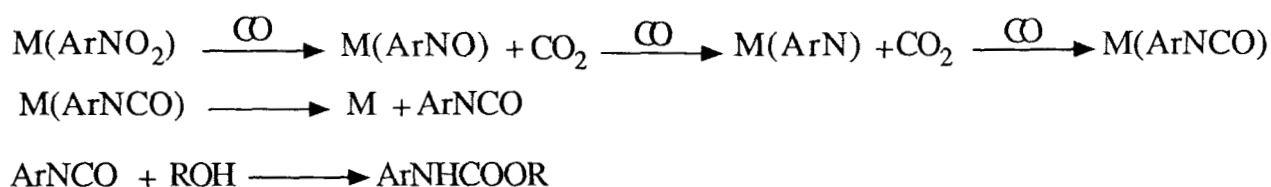
Tableau11: Carbonylation du nitrobenzène en phénylcarbamate de méthyle catalysée par le système $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{L}_2$ (34)

Ligand	Ligand/Ru	t(h)	TT %	Sélectivité Carbamate%	Sélectivité Aniline%
Bipyridine	4	1,5	100	82	14
Phen	2	5	75	58	10

Conditions opératoires: $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$: 0,156mmol/l ; ArNO_2/Ru :100 ;
 Pco:60bar ; T:170°C ;
 Solvant : Toluène:23cm³ + MeOH : 2cm³.

3-4 Mécanisme

Le mécanisme de la carbonylation des dérivés nitrés en voie indirecte a été peu étudié. Ceci vient du fait que dans la plupart des cas, l'isocyanate est considéré comme un intermédiaire qui réagirait ensuite avec l'alcool en dehors de la sphère de coordination du métal:



Cependant Cenini (33,34) propose un mécanisme différent dans le cas de la catalyse au ruthénium en présence de sels de tétralkylammonium. Dans ce cas, le méthanol intervient directement dans le cycle catalytique et le phénylcarbamate de méthyle est formé à l'intérieur de la sphère de coordination du métal: Schéma 3.

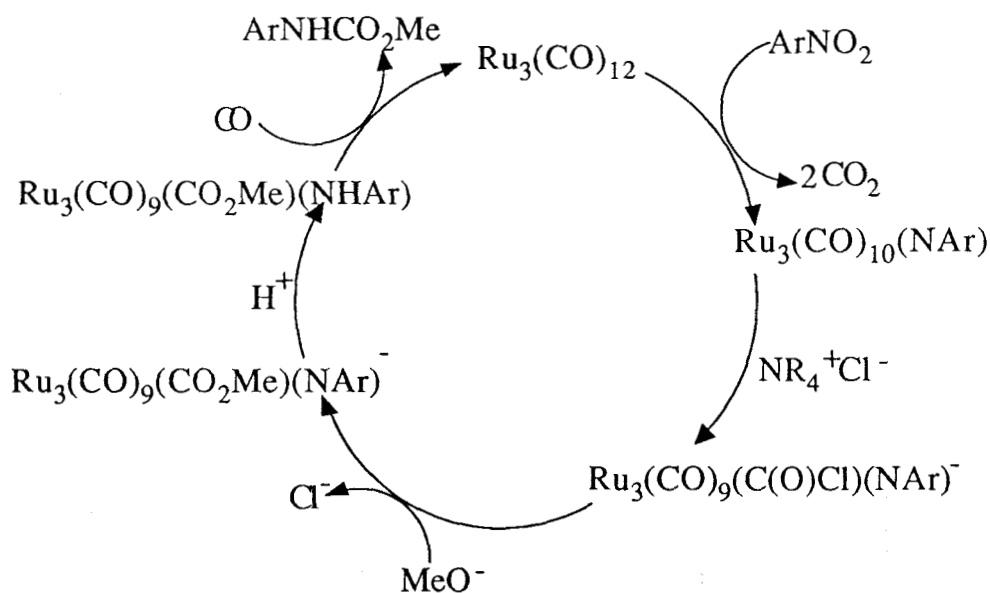


Schéma 3: Cycle catalytique de la carbonylation du nitrobenzène en carbamate catalysée par le système $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{NEt}_4^+\text{Cl}^-$ (33,34)

Ce mécanisme est basé sur plusieurs observations:

◊ Il est connu que le cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ réagit avec le nitrobenzène pour donner les clusters suivants: $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NAr})$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{NAr})_2$ (36).

◊ Le cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})(\text{NAr})$ catalyse la réaction (34).

◊ Alper (37) a montré que la carbonylation du nitrobenzène catalysée par les métaux carbonylés du type $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ (M: Fe, Ru) en présence de méthylate de sodium conduisait à la formation de carbamate, d'amine et d'urée. L'auteur propose le mécanisme suivant: Schéma 4.

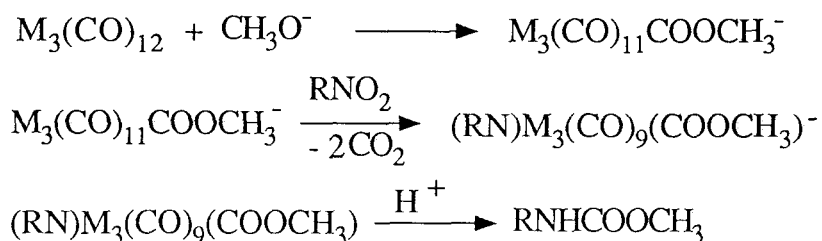


Schéma 4 (37)

W.L Gladferter (38) a suivi par infrarouge la réaction de carbonylation du para-nitrotoluène en carbamate catalysée par $\text{Ru}(\text{dppe})(\text{CO})_3$ (dppe: 1,2-bis(diphényl-phosphino)éthane); dans un premier temps le précurseur $\text{Ru}(\text{dppe})(\text{CO})_3$ serait oxydé par le dérivé nitré, le mécanisme proposé est le suivant: Schéma 5 .

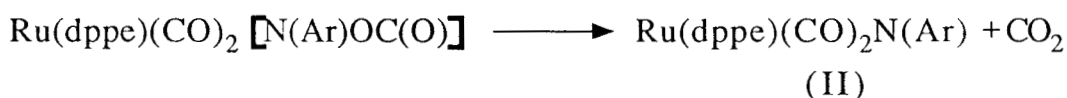
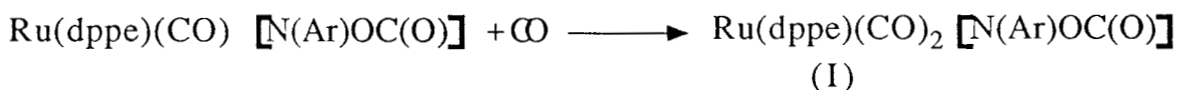
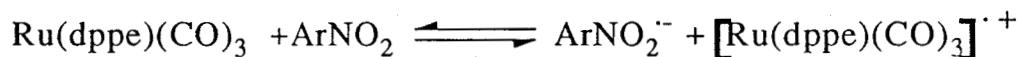


Schéma5: Mécanisme de la carbonylation du paranitrotoluène en carbamate catalysée par $\text{Ru}_3(\text{dppe})(\text{CO})_3$ (38)

Pour l'intermédiaire I, l'auteur propose la structure suivante: figure1.

L'intermédiaire nitrène II formé pourra être protoné par l'alcool, la structure proposée pour l'espèce protonée est la suivante: figure 2.

L'espèce protonée réagira sous CO pour donner le carbamate.

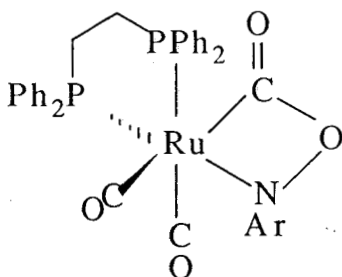


figure1: Structure de l'intermédiaire I (38)

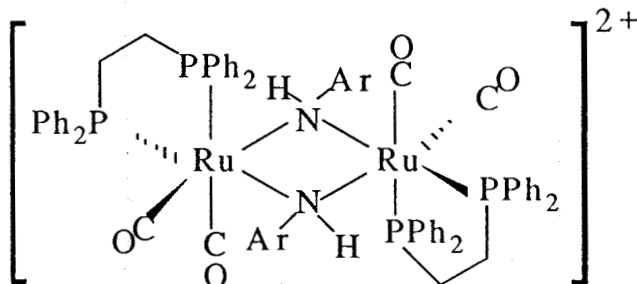


figure2: Structure de l'espèce protonée II (38)

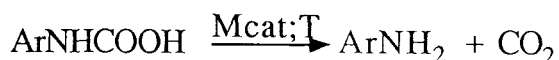
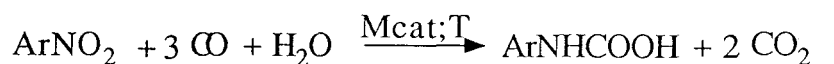
4 Les sous-produits

De nombreux sous-produits peuvent se former au cours de la réaction de carbonylation: soit par réaction des dérivés nitrés avec l'eau présente dans le milieu, soit par des réactions de condensation. La connaissance de ces sous-produits est intéressante, puisqu'elle nous permet de mieux appréhender le mécanisme réactionnel.

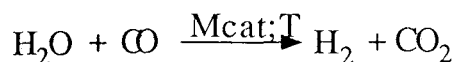
4-1 L'aniline

Il est important de travailler en milieu anhydre, en effet l'eau favorise la formation d'aniline.

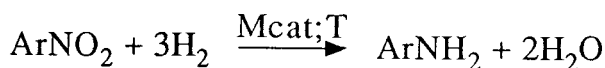
◊ L'eau peut conduire à un acide carbamique qui va se décomposer en amine et en gaz carbonique:



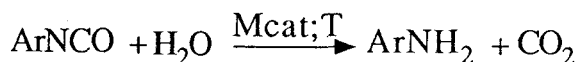
◊ En présence de monoxyde de carbone, l'eau réagit suivant le schéma:



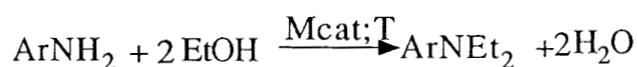
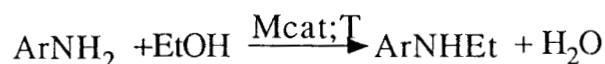
L'hydrogène va réduire le dérivé nitré en aniline:



◊ L'isocyanate peut réagir avec l'eau:

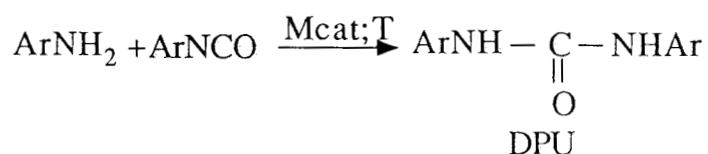


◇ De plus, l'aniline peut réagir avec l'éthanol pour former la mono et la diéthylaniline:

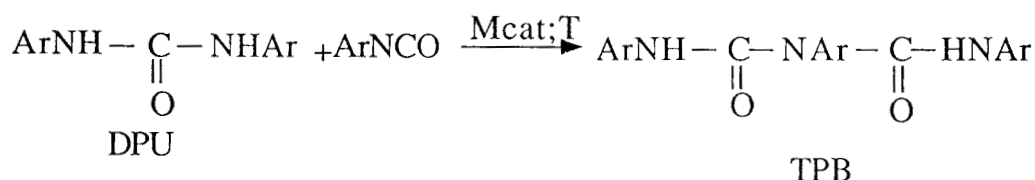


4-2 La diphenylurée, la triphenylbiurée

La diphenylurée est issue de la réaction de condensation entre l'amine et l'isocyanate:

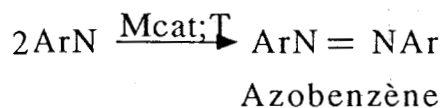
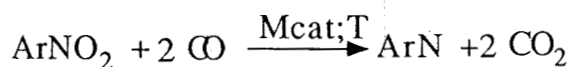


La diphenylurée peut réagir avec l'isocyanate pour donner la triphenylbiurée:

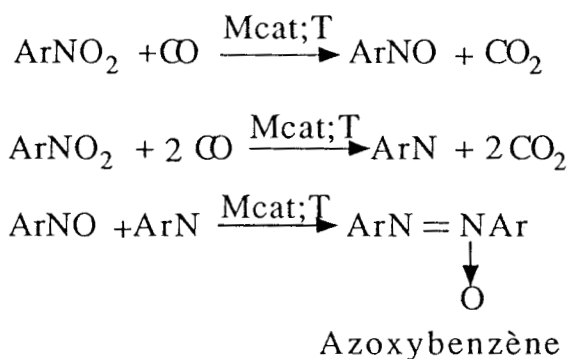


4-3 Azobenzène, Azoxybenzène

La réaction de condensation de deux molécules de nitrène donne l'azobenzène:

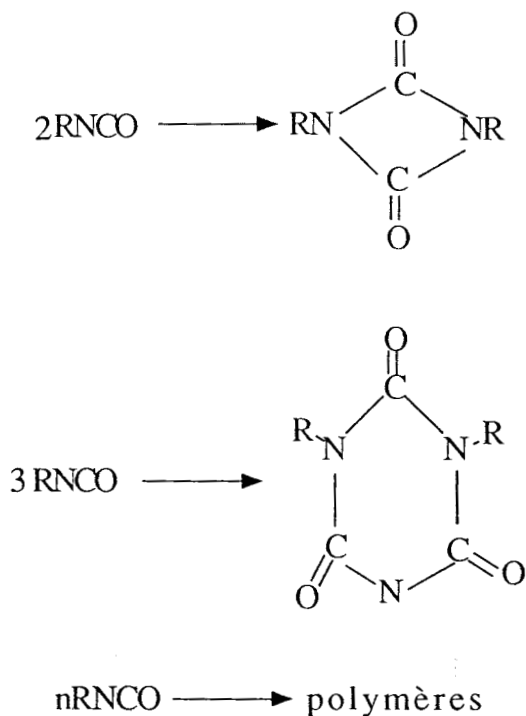


L'azoxybenzène est issu de la réaction entre une molécule de nitrène et une molécule de nitrosobenzène:



4-4 Dimères, trimères, polymères

La condensation des groupements NCO est connue pour conduire à des dimères, des trimères et polymères:



4-5 Conclusion

Pour clôturer ce chapitre nous présentons un schéma récapitulatif de toutes les réactions susceptibles de se produire au cours de la carbonylation du nitrobenzène: Schéma 6.

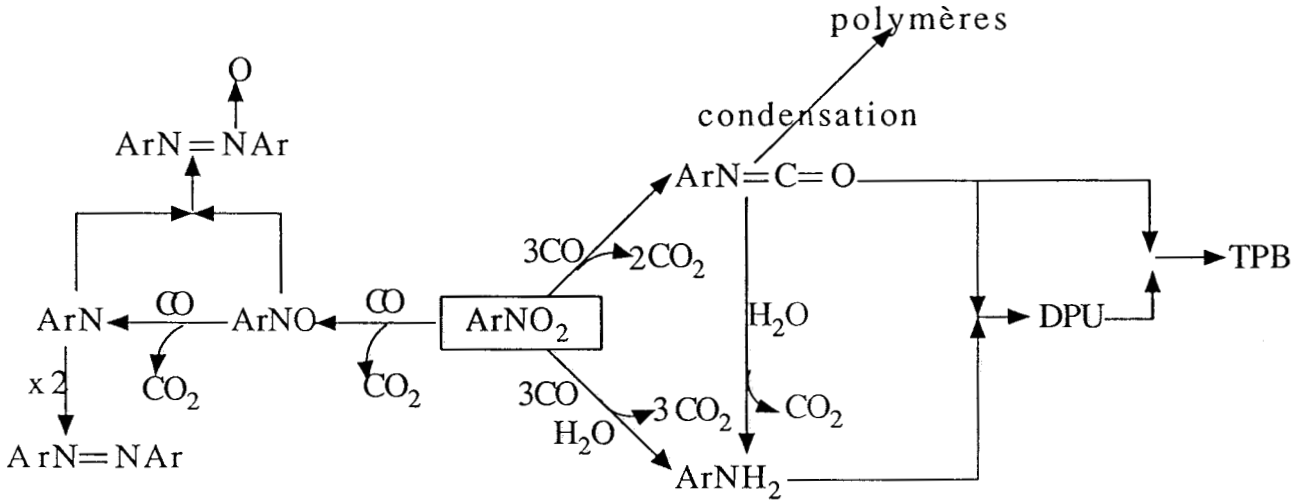


Schéma 6: Produits issus de la carbonylation du nitrobenzène

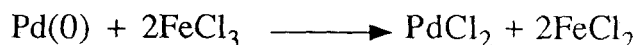
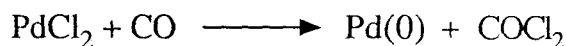
CARBONYLATION REDUCTRICE
DU NITROBENZENE EN ISOCYANATE DE
PHENYLE CATALYSEE PAR $\text{Pd}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$

III Carbonylation réductrice du nitrobenzène en isocyanate de phényle catalysée par Pd(Py)₂Cl₂

1 Introduction

Comme nous venons de le remarquer dans la partie bibliographique les complexes à base de palladium font partie des catalyseurs les plus actifs en carbonylation réductrice du nitrobenzène en isocyanate de phényle. La présence d'un ligand azoté est indispensable sinon le système est inactif. La pyridine s'avère être un des meilleurs ligands (8,10).

De plus un cocatalyseur métallique active la réaction. En effet, Nefedov a montré que le système Pd/Py est deux fois plus actif dans un réacteur en acier que dans le verre (13) donc les parois de l'autoclave ne sont pas inertes vis-à-vis de la réactivité du complexe. Les cocatalyseurs utilisés sont des oxydes ou chlorures métalliques; le rôle de ces chlorures serait de maintenir le palladium en Pd(II) actif en réoxydant le Pd(0) formé inactif, comme l'a proposé Schwetlick dans le cas du chlorure ferrique (39).



Sous pression de monoxyde de carbone, le palladium est réduit en Pd(0), qui sera réoxydé par FeCl₃ en Pd(II) actif. De plus FeCl₂ produit accélérerait la déoxygénation du nitrobenzène (39):



Il serait intéressant de vérifier ces propositions par l'entremise de méthodes électrochimiques: la première partie de ce travail sera donc consacrée à l'étude voltammétrique du système Pd(Py)₂Cl₂ en présence de chlorure ferrique pour d'une part essayer de confirmer le rôle qui lui a été défini précédemment et d'autre part proposer des solutions permettant d'éviter son utilisation en effet celui-ci catalyse aussi la décomposition de l'isocyanate de phényle en produits de condensation

(diphénylurée, triphénylbiurée). Il serait donc particulièrement intéressant de s'affranchir de sa présence pour améliorer la sélectivité.

2 Etude voltammétrique des composés PdL_2Cl_2

D.Assens (40) a étudié le comportement rédox des complexes du Pd(II) par voltammétrie cyclique et par électrocatalyse à potentiel imposé. Les complexes PdCl_4^{2-} , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ se réduisent à une microélectrode d'or en une vague biélectronique, le Pd(0) formé n'est pas réoxydable. D.Assens montre qu'un ligand est nécessaire pour stabiliser le Pd(0) et ainsi le rendre oxydable:



Nous avons entrepris d'étudier le comportement électrochimique des complexes du type PdL_2Cl_2 en présence du substrat ArNO_2 , d'un excès de ligand et de chlorure ferrique afin de mieux interpréter les mécanismes rédox entrant en jeu dans la réaction.

Ces études seront effectuées dans l'orthodichlorobenzène (ODCB) qui est le solvant de la réaction. Son domaine d'électroactivité est de: $[-1,5\text{V}; +1,5\text{V}]$.

2-1 Etude voltammétrique de $\text{Pd}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$ en milieu ODCB

2-1-a $\text{Pd}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$

On observe sur la figure 3 la vague de réduction du Pd(II) à $-0,8\text{V}$, mais la vague d'oxydation du Pd(0) ne se situe pas dans le domaine $[-1,5\text{V}; +1,5\text{V}]$.

De même nous avons effectué la voltammétrie hydrodynamique de ce complexe: figure 4, on distingue bien le palier correspondant à la réduction du Pd(II), le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ est égal à $-0,7\text{V}$; de plus on observe un dépôt de Pd(0) sur l'électrode de travail. Donc dans ces conditions le complexe se réduit en Pd(0) instable.

Une étude similaire à celle-ci effectuée dans la diméthylformamide avait mis en évidence l'oxydation du Pd(0) en Pd(II) à +0,9V; le caractère complexant de la diméthylformamide pourrait expliquer ce phénomène. En effet on sait que d'une manière générale dans un couple rédox lorsque l'espèce la plus oxydée est seule complexée ou plus complexée que l'espèce réduite, le phénomène de complexation se traduit par un déplacement de potentiel de demi-vague du couple rédox vers les potentiels inférieurs.

2-1-b Pd(Py)₂Cl₂/Pyridine

Si on ajoute au milieu de la pyridine libre dans un rapport: Py/Pd=40, on remarque dans le domaine des potentiels positifs le phénomène de redissolution anodique à +1,0V correspondant à la réoxydation du Pd(0) formé: figure 5. La pyridine permettrait donc la réoxydation du Pd(0) en favorisant la formation d'un complexe soluble. Néanmoins, il reste un dépôt noir de Pd(0) à l'électrode de travail, donc tout le palladium réduit n'a pu être réoxydé.

Plus le rapport Pd/Py est élevé et plus l'intensité des pics de redissolution anodique est importante, donc la réoxydation du Pd(0) est plus aisée: figure 5.

Cependant, tout le palladium réduit n'est pas réoxydé, en effet on remarque toujours un dépôt noir sur l'électrode de travail.

Par voltammétrie cyclique, on peut déterminer les potentiels de pic de réduction (E_p^c) et d'oxydation (E_p^a) de Pd(Py)₂Cl₂ en présence de pyridine. Ainsi d'après la figure 6: E_p^c : -0,7V et E_p^a : +0,8V. L'écart ΔE_p entre les potentiels de pic E_p^a et E_p^c dépend de la vitesse de balayage v et est supérieur à la valeur $0,06/n$ (n : nombre d'électrons échangés) exprimée en volts, ce qui caractérise un système lent.

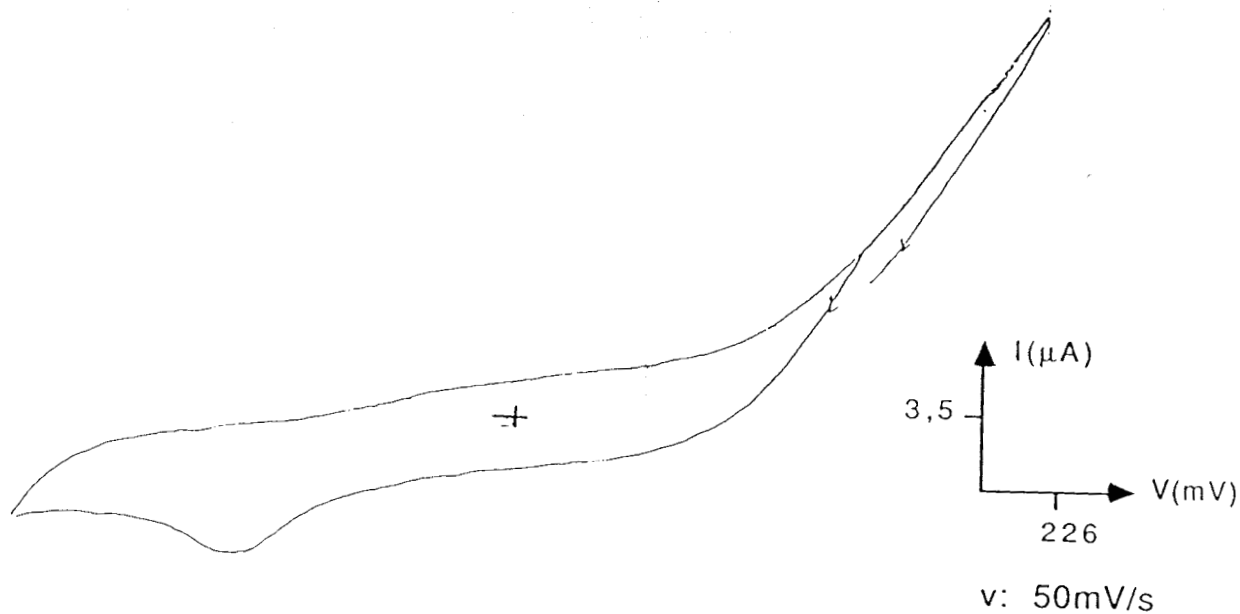


figure3: Voltammogramme cyclique de $\text{Pd(Py)}_2\text{Cl}_2$ dans l'ODCB.

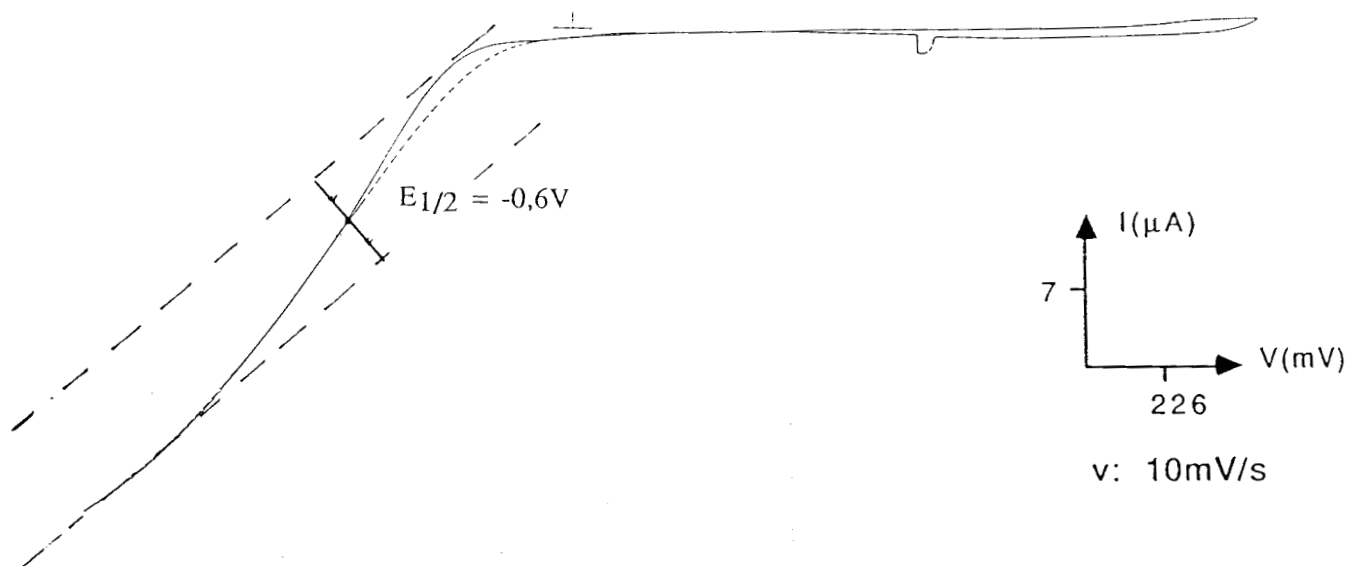


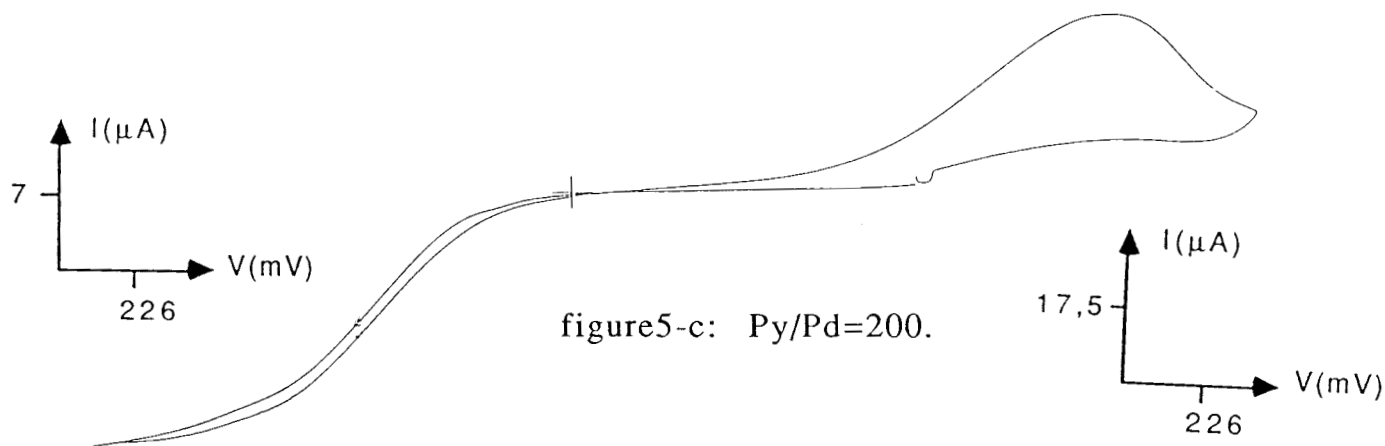
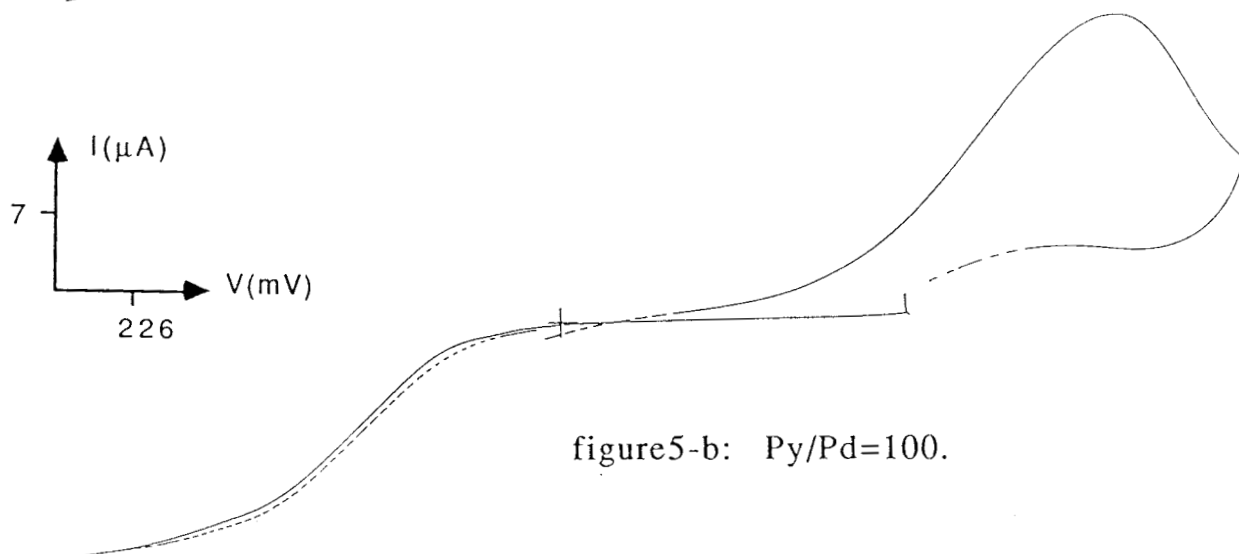
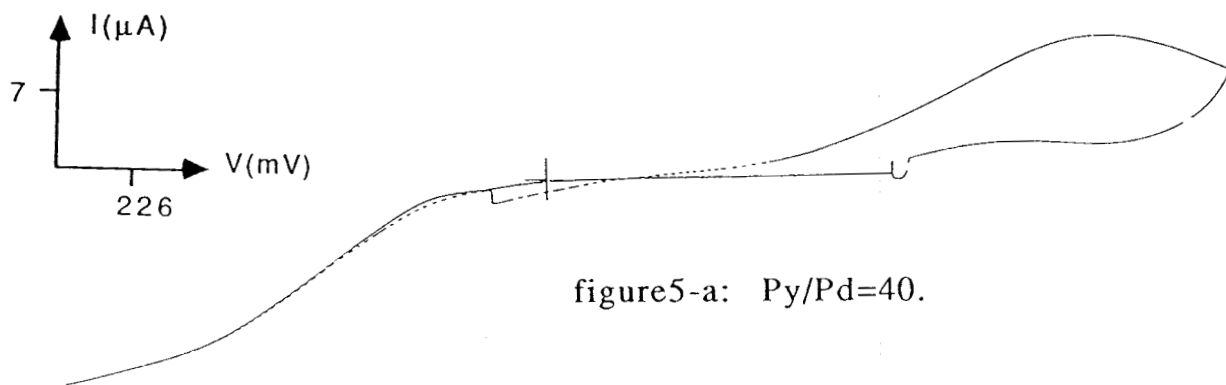
figure4: Voltammogramme hydrodynamique de $\text{Pd(Py)}_2\text{Cl}_2$ dans l'ODCB.

$[\text{Pd(Py)}_2\text{Cl}_2]: 10^{-4}\text{M}$

Solvant: ODCB: 30cm^3

Electrode de référence: $\text{Ag/AgCl/Cl}^- (10^{-1}\text{M})$

Sel de fond: $\text{NBu}_4\text{PF}_6: 10^{-1}\text{M}$



[Pd(Py)₂Cl₂]: 10⁻⁴M

Solvant: ODCB: 30cm³

Electrode de référence: Ag/AgCl/Cl⁻(10⁻¹M)

Sel de fond: NBu₄PF₆: 10⁻¹M; v: 10mV/s

figures5: Voltammogrammes hydrodynamiques de Pd(Py)₂Cl₂/Py dans l'ODCB.

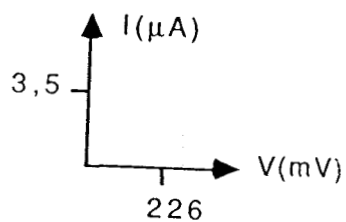
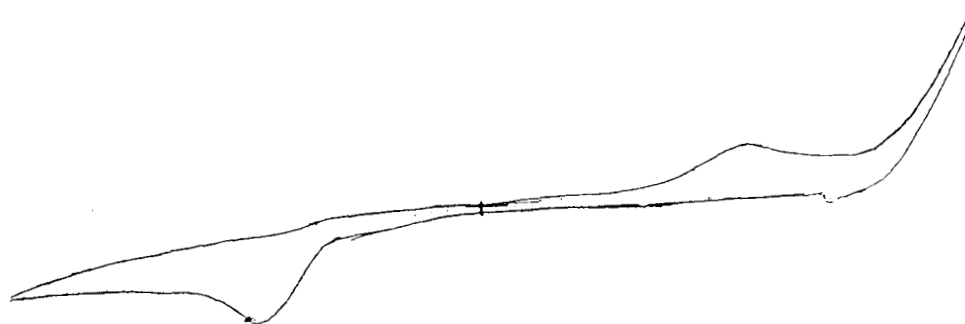


figure6-a: [-0,3V;+1,5V].



[Pd(Py)₂Cl₂]: 10⁻⁴M; Py/Pd: 200

Solvant: ODCB: 30cm³

Electrode de référence: Ag/AgCl/Cl⁻(10⁻¹M)

Sel de fond: NBu₄PF₆: 10⁻¹M; v: 50mV/s

figures6: Voltammogrammes cycliques de Pd(Py)₂Cl₂/Py dans l'ODCB.

2-1-c Pd(Py)₂Cl₂/Py/FeCl₃

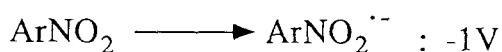
Le voltammogramme: figure 7 met en évidence la présence de deux systèmes: Pd(II)/Pd(0) et Fe(III)/Fe(II):



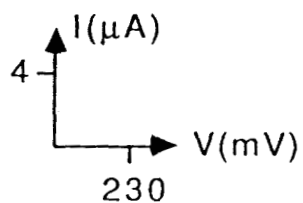
Le potentiel d'oxydation du fer est inférieur à celui du palladium, donc l'oxydation du Pd(0) est défavorable d'un point de vue thermodynamique; cependant l'écart des potentiels (+0,25V) est diminué par rapport au cas où il n'y avait pas de pyridine.

2-1-d Pd(Py)₂Cl₂/Py/FeCl₃/ArNO₂

Le voltammogramme: figure 8 laisse apparaître trois systèmes: Pd(II)/Pd(0); Fe(III)/Fe(II); ArNO₂/ArNO₂⁻:

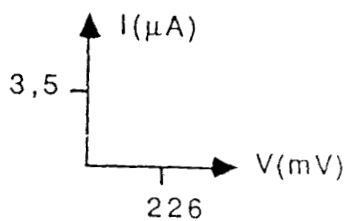


Donc d'après ces valeurs de potentiel: la réoxydation du Pd(0) par FeCl₃ est défavorable, ainsi que la réoxydation du Fe(II) par ArNO₂.



[Pd(Py)₂Cl₂]: 10⁻⁴M; Py/Pd: 200; FeCl₃/Pd:
 Solvant: ODCB: 30cm³
 Electrode de référence: Ag/AgCl/Cl⁻(10⁻¹M)
 Sel de fond: NBu₄PF₆: 10⁻¹M; v: 50mV/s

figure7: Voltammogramme cyclique de Pd(Py)₂Cl₂/Py/FeCl₃ dans l'ODCB.

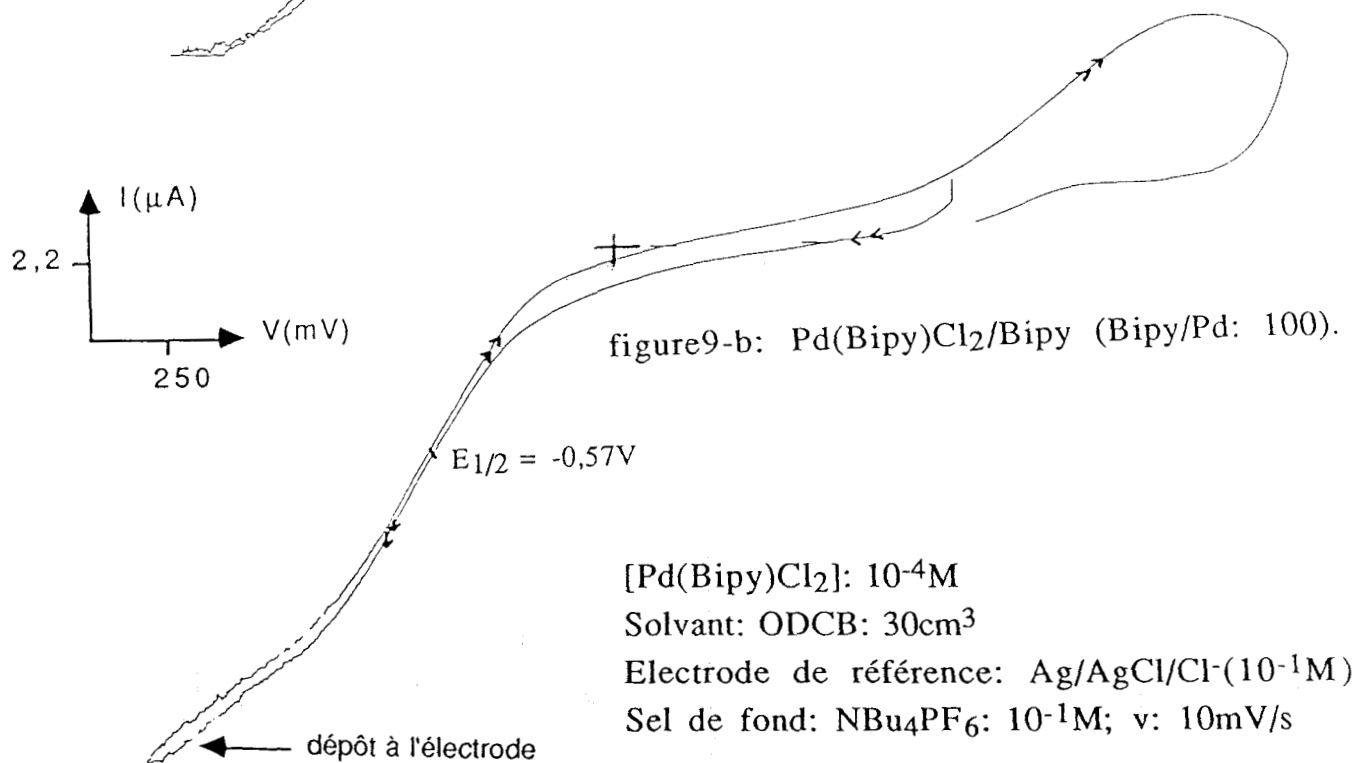
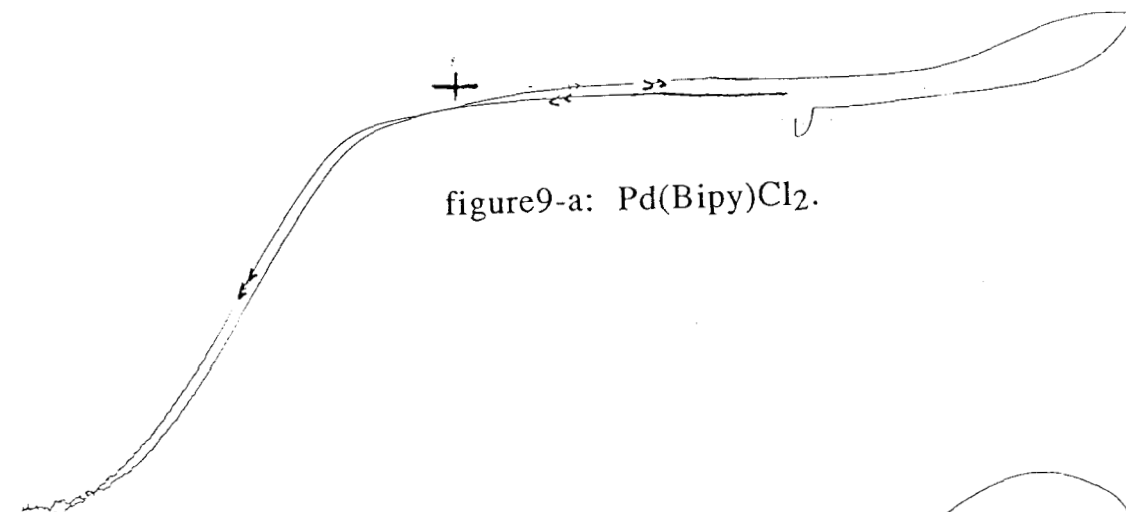


[Pd(Py)₂Cl₂]: 10⁻⁴M; Py/Pd: 200; FeCl₃/Pd: 1; ArNO₂/Pd: 10⁻¹M
 Solvant: ODCB: 30cm³
 Electrode de référence: Ag/AgCl/Cl⁻(10⁻¹M)
 Sel de fond: NBu₄PF₆: 10⁻¹M; v: 50mV/s

figure8: Voltammogramme cyclique de Pd(Py)₂Cl₂/Py/FeCl₃/ArNO₂ dans l'ODCB.

2-2 Etude voltammétrique de $\text{Pd}(\text{Bipy})\text{Cl}_2$ dans l'ODCB

Les propriétés rédox de $\text{Pd}(\text{Bipy})\text{Cl}_2$ dans l'ODCB sont similaires à celles de $\text{Pd}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$. En effet $\text{Pd}(\text{Bipy})\text{Cl}_2$ se réduit en un palladium zéro métallique instable. La bipyridine libre dans le milieu favorise la réoxydation du $\text{Pd}(0)$ en $\text{Pd}(\text{II})$: figure 9.



figures9: Voltammogrammes hydrodynamiques de $\text{Pd}(\text{Bipy})\text{Cl}_2$ dans l'ODCB.

2-3 Etude voltammétrique de Pd(Phen)(OAc)_2 dans l'ODCB

Dans ce cas et contrairement à $\text{Pd(Py)}_2\text{Cl}_2$ et à Pd(Bipy)Cl_2 , le complexe Pd(Phen)(OAc)_2 se réduit en un palladium zéro soluble capable de se réoxyder. Les potentiels de réduction (E_p^c) et d'oxydation (E_p^a) sont respectivement égaux à $-0,8\text{V}$ et à $+1,0\text{V}$: figure 10.

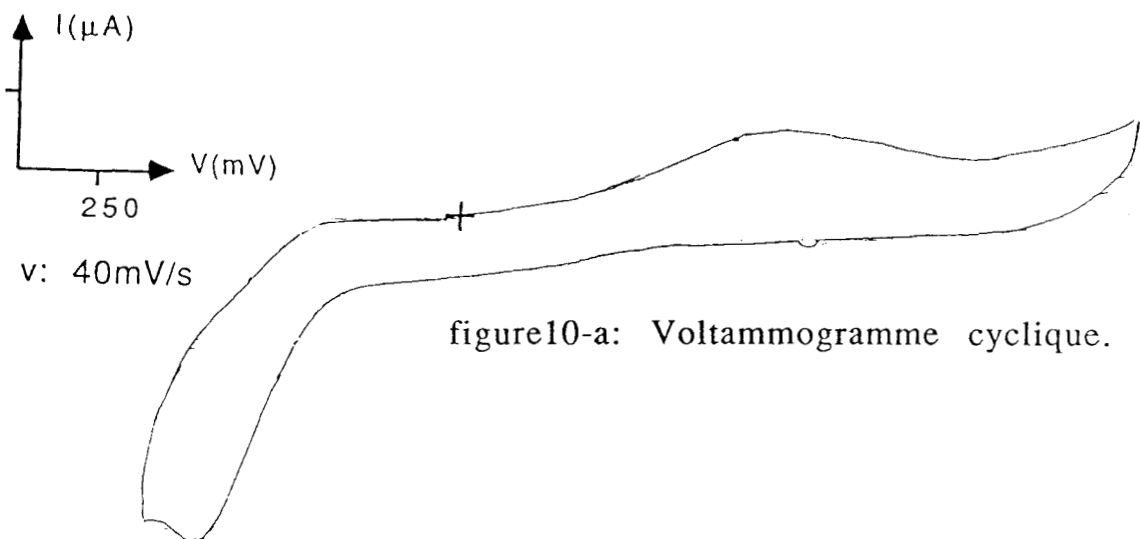


figure10-a: Voltammogramme cyclique.

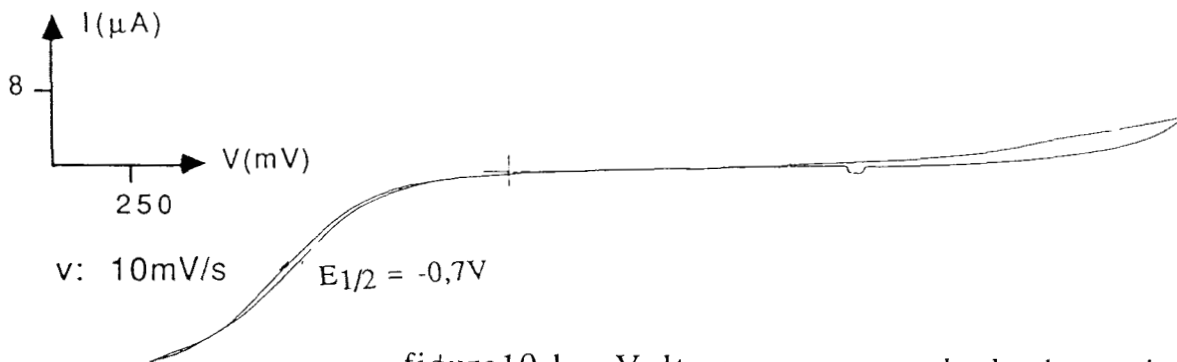


figure10-b: Voltammogramme hydrodynamique.

$[\text{Pd(Phen)(OAc)}_2]: 10^{-4}\text{M}$

Solvant: ODCB: 30cm^3

Electrode de référence: $\text{Ag/AgCl/Cl}^- (10^{-1}\text{M})$

Sel de fond: $\text{NBu}_4\text{PF}_6: 10^{-1}\text{M}$

figures10: Voltammogrammes cycliques et hydrodynamiques de Pd(Phen)(OAc)_2 dans l'ODCB.

2-4 Conclusion

Nous avons montré à travers cette étude que les complexes Pd(Py)Cl₂ et Pd(Bipy)Cl₂ se réduisent sous forme de Pd(0) métallique et qu'un excès de ligand facilite la réoxydation du palladium réduit.

Par contre le complexe Pd(Phen)(OAc)₂ se réduit en un complexe soluble dont le potentiel d'oxydation se situe dans le domaine d'électroactivité du solvant.

D'autre part d'un point de vue thermodynamique, la réoxydation du Pd(0) par Fe(III) est défavorable ainsi que la réoxydation de Fe(III) par ArNO₂. Donc cette première approche ne confirme pas les hypothèses avancées par Schwetlick (39). Cependant ces études n'ont pas été menées dans les conditions de la réaction de carbonylation; c'est à dire sous pression de monoxyde de carbone et à température. Cette étude demanderait un équipement technologique sophistiqué que nous n'avons pu mettre au point. Néanmoins nous avons repris ces études sous un courant de monoxyde de carbone, aucune transformation n'a été observée.

La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de la carbonylation du nitrobenzène en isocyanate de phényle catalysée par Pd(Py)₂Cl₂. L'influence du cocatalyseur FeCl₃ et de la pyridine seront étudiées.

3 Carbonylation du nitrobenzène en isocyanate de phényle catalysée par Pd(Py)₂Cl₂

3-1 Introduction

De l'analyse voltammétrique précédente, il ressort que le ligand joue un rôle important vis-à-vis des propriétés rédox du complexe.

Dans cette partie nous allons tester le précurseur Pd(Py)₂Cl₂ en carbonylation du nitrobenzène et étudier l'influence d'un excès de ligand libre dans le milieu, ainsi que l'influence du chlorure ferrique sur l'activité et la sélectivité de la réaction.

3-2 Influence de FeCl₃

Le substrat, Pd(Py)₂Cl₂ et FeCl₃ sont mis en solution dans l'orthodichlorobenzène sous azote, puis transférés dans l'autoclave.

Les résultats sont consignés dans le Tableau 12.

Tableau 12: Carbonylation du nitrobenzène en isocyanate de phényle catalysée par Pd(Py)₂Cl₂/FeCl₃

FeCl ₃ (mmol)	TT%	RR% ArNCO	RT% ArNCO	RR% DPU+TPB
sans	7	2	28,5	1,5
0,48	15	10	66	1

Conditions opératoires: ArNO₂ : 143mmol ; Pd(Py)₂Cl₂ : 0,45mmol ;
ODCB : 70cm³ ; T : 180°C ; Pco : 80bar ;
t : 18h.

Sans cocatalyseur, les rendements en isocyanate de phényle sont médiocres, en effet après 18heures de réaction seulement 2% d'isocyanate de phényle sont formés.

Un ajout de chlorure ferrique dans le milieu provoque une augmentation de l'activité du système et de la sélectivité en isocyanate de phényle. Cependant la réactivité reste encore faible: t: 18h: TT=15%.

Le rapport FeCl_3/Pd légèrement supérieur à 1 correspond aux conditions optimales de la réaction, si ce rapport augmente la sélectivité en isocyanate de phényle diminue au profit des produits de condensation (DPU, TPB), le chlorure ferrique catalysera alors la décomposition de l'isocyanate de phényle.

Le rôle de FeCl_3 serait d'oxyder le $\text{Pd}(0)$ formé, or d'après les études voltammétriques, l'oxydation du palladium réduit par FeCl_3 est défavorable. D'autre part on sait que le complexe en absence d'un excès de pyridine se réduit en palladium métallique instable.

L'analyse voltammétrique de la solution en fin de réaction confirme ce résultat, en effet en fin de réaction le fer se trouve au degré d'oxydation III, et on remarque un dépôt de palladium métallique au fond de l'autoclave. Donc dans ces conditions, le complexe $\text{Pd}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$ se réduit en palladium zéro métallique inactif qui ne peut être réoxydé.

3-3 Influence d'un excès de pyridine libre dans le milieu

Le Tableau 13 rassemble les tests catalytiques effectués en présence de pyridine libre avec ou sans chlorure ferrique. Nous avons choisi de prendre un rapport Py/Pd élevé car d'après l'étude voltammétrique précédente il ressort que plus ce rapport est grand et plus la réoxydation du Pd(0) en Pd(II) est aisée.

Tableau13: Carbonylation du nitrobenzène en isocyanate de phényle catalysée par Pd(Py)₂Cl₂/Py

Pyridine (mmol)	FeCl ₃ (mmol)	TT%	RR% ArNCO	RT% ArNCO	RR% DPU+TPB
sans	sans	7	2	28,5	1,5
9 2	sans	13	8	61	1,2
sans	0,48	15	10	66	1
9 2	0,48	25	17	68	2,2

Conditions opératoires: ArNO₂ : 143mmol ; Pd(Py)₂Cl₂ : 0,45mmol ;
ODCB : 70cm³ ; T : 180°C ; Pco : 80bar ; t : 18h.

3-4 Discussion

3-4-a Système Pd(Py)₂Cl₂/FeCl₃/Py

Les meilleurs résultats sont obtenus quand à la fois la pyridine et le chlorure ferrique sont présents dans le milieu: TT=25%, RR_{Ar}NCO=17%. La solution finale est limpide: il ne se forme pas de palladium zéro métallique. De plus le fer en fin de réaction se trouve majoritairement au degré d'oxydation II: 70%Fe(II) et 30%Fe(III) d'après l'analyse voltammétrique de la solution finale. Or dans les tests précédents où seul le chlorure ferrique était présent dans le milieu sans excès de pyridine, le palladium en fin de réaction était réduit en palladium métallique et le fer se trouvait au degré d'oxydation III.

Il est donc probable que dans ce cas l'excès de pyridine favorise la formation d'un palladium zéro soluble qui sera probablement oxydé par le chlorure ferrique, ce qui expliquerait le gain en activité du système.

Pour confirmer ceci, nous avons mis en solution un complexe du palladium zéro Pd(DBA)₂ en présence de pyridine et de chlorure ferrique. La solution est chauffée à 180°C sous 80bar de CO; après une nuit de réaction, nous avons tracé le voltammogramme hydrodynamique de la solution; le fer se trouve au degré d'oxydation II, ce qui confirme que le chlorure ferrique a oxydé le Pd(0) en Pd(II).

3-4-b Système Pd(Py)₂Cl₂/Py

Dans ce cas les résultats sont identiques à ceux obtenus à partir du système Pd(Py)₂Cl₂/FeCl₃ (sans pyridine). Néanmoins contrairement à la réaction effectuée en présence de chlorure ferrique la solution finale est limpide, il n'y a pas de palladium métallique formé.

Il ne nous a pas été possible de déterminer s'il sagissait d'un complexe soluble du palladium zéro; en effet si on trace le voltammogramme de la solution finale on ne peut déterminer si nous avons du Pd(II) en solution car le nitrobenzène en excès masque la zone de réduction. Il n'est donc pas possible de savoir si nous avons seulement du Pd(0) en solution, ou si nous sommes en présence d'un mélange de Pd(0) et Pd(II).

3-4-c Conclusion

Le système $\text{Pd}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$ est très peu actif; l'ajout de chlorure ferrique ou de pyridine induit une augmentation de l'activité et de la sélectivité en isocyanate de phényle. La pyridine favoriserait la formation d'un $\text{Pd}(0)$ soluble qui pourra être réoxydé par le chlorure ferrique. Ainsi les meilleurs résultats sont obtenus pour le système $\text{Pd}(\text{Py})_2\text{Cl}_2/\text{Py}/\text{FeCl}_3$. Nous avons donc entrepris de tester d'autres oxydants.

3-5 Influence de la nature du cocatalyseur

L'emploi de FeCl_3 comme cocatalyseur présente des inconvénients déjà cités: en effet le chlorure ferrique peut catalyser la décomposition des isocyanates, de plus FeCl_3 est très hygroscopique et l'eau dans le milieu favorise la formation d'aniline.

Nous avons testé d'autres cocatalyseurs dont les propriétés oxydantes sont bien connues. Nous avons choisi de tester des oxydants organiques et minéraux:

◊ La quinone ($E_{\text{Quinone/Hydroquinone}} = +0,6\text{V}$), elle est souvent employée à titre de médiateur en vue de réoxyder l'espèce active.

◊ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($E_{\text{Fe(II)/Fe(III)}} = +0,36\text{V}$) qui est un bon oxydant mais qui n'est pas un acide de Lewis contrairement à FeCl_3 .

Les résultats sont consignés dans le Tableau 14.

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ a un effet négatif vis-à-vis de la réactivité du système $\text{Pd}(\text{Py})_2\text{Cl}_2/\text{Py}$: les résultats sont comparables à ceux obtenus en présence de $\text{Pd}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$ seul.

L'ajout de quinone dans le milieu n'induit aucun gain en activité et en sélectivité.

Le pouvoir oxydant de ces cocatalyseurs n'a donc aucun effet positif sur la carbonylation du nitrobenzène en isocyanate, seul FeCl_3 induit un gain en activité et en sélectivité.

Pour poursuivre l'objectif visé, nous avons ensuite effectué les tests correspondants en présence d'éthanol.

Tableau14: Influence de la nature du cocatalyseur

Cocatalyseur	Pyridine	TT%	RR% ArNCO	RT% ArNCO	RR% DPU+TPB
sans	92mmol	13	8	61	1,2
FeCl ₃	sans	15	10	66	1
FeCl ₃	92mmol	25	17	68	2,2
Quinone	sans	1	0,3	30	n.d(a)
Quinone	92mmol	8,7	6	42	n.d (a)
K ₃ Fe(CN) ₆	92mmol	9	2,1	23	n.d (a)

Conditions opératoires: ArNO₂ : 143mmol ; Pd(Py)₂Cl₂ : 0,45mmol ;
 Cocatalyseur : 0,48mmol ; ODCB : 70cm³ ;
 T :180°C ; Pco : 80bar ; t : 18h.
 (a) : n.d : non déterminé.

3-6 Carbonylation réductrice du nitrobenzène en phénylcarbamate d'éthyle catalysée par Pd(Py)₂Cl₂ (Voie indirecte)

Les systèmes Pd(Py)₂Cl₂/Py, Pd(Py)₂Cl₂/FeCl₃, Pd(Py)₂Cl₂/Py/FeCl₃ ont été étudiés en voie indirecte; le solvant dans ce cas est l'éthanol.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 15.

Tableau15: Réactivité de Pd(Py)₂Cl₂ en carbonylation du nitrobenzène: comparaison voie directe et voie indirecte

Voie Directe ou Indirecte	Pyridine (mmol)	FeCl ₃ (mmol)	TT%	RT% ArNCO ArNHCOOEt	RT% ArNH ₂
Indirecte	92	sans	22	63	5
Directe	92	sans	13	61	0
Indirecte	sans	0,48	21	64	5
Directe	sans	0,48	15	66	0
Indirecte	92	0,48	30	70	17
Directe	92	0,48	25	68	0

Conditions opératoires: ArNO₂ :143mmol ; Pd(Py)₂Cl₂ : 0,45mmol ;
t :18h ; Solvant : 70cm³ ; T : 180°C ; Pco : 80bar .

Dans l'éthanol $\text{Pd(Py)}_2\text{Cl}_2$ est plus réactif. Comme dans le cas de la voie directe, c'est lorsque la pyridine et le chlorure ferrique sont présents dans le milieu que les meilleurs rendements en carbamate sont obtenus. Néanmoins l'activité reste faible: après une nuit de réaction seulement 30% de nitrobenzène ont réagi. De plus dans ce cas il y a formation d'aniline issue de la réaction entre le groupement nitrène et l'éthanol.

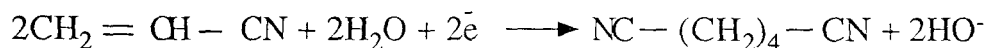
4 Carbonylation du nitrobenzène en isocyanate de phényle catalysée par $\text{Pd}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$: Régénération électrochimique de l'espèce active

4-1 Introduction

4-1-a Intérêt de l'électrochimie

L'électrochimie a été introduite dans le domaine de la chimie organique dès 1950, comme agent de réduction et/ou d'oxydation. Son domaine d'application est extrêmement large (41): en principe tous les produits susceptibles de fixer ou de céder des électrons peuvent se prêter à un traitement électrochimique.

L'application industrielle de l'électrochimie est apparue dans les années 60 avec la synthèse de l'adiponitrile (monomère utilisé dans la fabrication du nylon6-6) par réduction de l'acrylonitrile (42):



Comme autres applications industrielles on peut citer la synthèse de plombs tétrakyles (43), de l'acide gluconique (44), et des perfluoroalcanes (45).

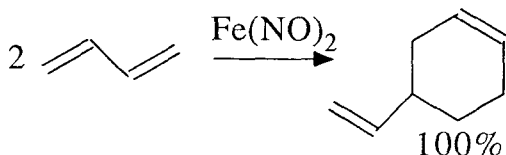
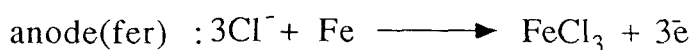
L'électrochimie a été aussi introduite dans le domaine de la chimie organométallique comme moyen de synthèse de complexes (46, 47), d'élucidation de mécanisme de transferts électroniques et de détermination des espèces formées lors d'un processus électrochimique (48).

D'autre part, l'important développement de la chimie organométallique s'est traduit par une augmentation de la catalyse de coordination dans le domaine de la catalyse organique industrielle. L'électrochimie peut être utilisée pour générer ou régénérer des espèces actives en catalyse homogène:

◇ Génération électrochimique d'espèces actives:

Parmi les réactions catalysées en phase homogène par des complexes générés électrochimiquement, on peut citer:

- La cyclodimérisation du butadiène (49): le catalyseur chimique $\text{Fe}(\text{NO})_2$ de cette réaction peut être remplacé par un procédé électrochimique dans lequel le précurseur est FeCl_3 en présence de NO :



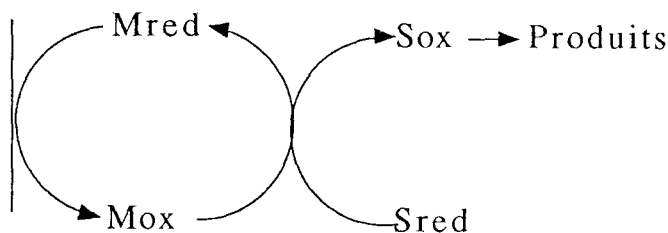
Ce procédé électrochimique évite la préparation laborieuse du précurseur $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ et sa réduction chimique en $\text{Fe}(\text{NO})_2$.

-La métathèse des oléfines (50).

-L'hydroformylation des oléfines (51).

◇ Régénération électrochimique d'espèces actives:

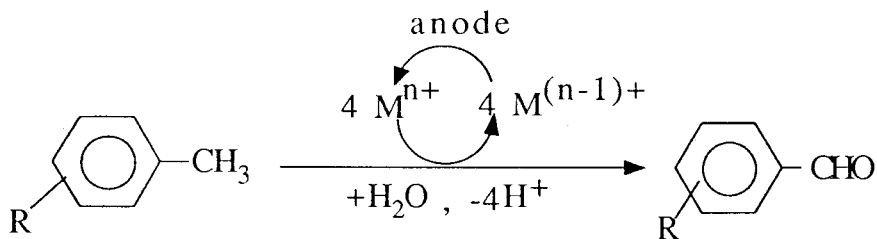
Le précurseur actif réagit avec le substrat, et est ensuite régénéré sous sa forme active à l'électrode:



M : Précurseur ; S : Substrat

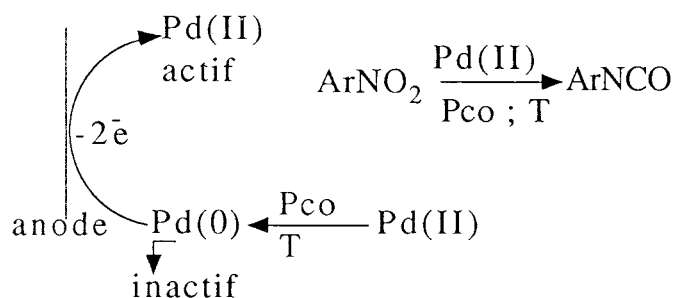
Ce processus peut se dérouler selon deux façons, le catalyseur est régénéré soit à l'extérieur du réacteur dans une cellule électrochimique (c'est la technique la plus utilisée), soit à l'intérieur même du réacteur: cette technique est plus délicate à mettre en oeuvre en effet il faut trouver les conditions optimales afin d'éviter des réactions parasites entre

l'électrode et le substrat. Parmi les applications industrielles on peut citer la synthèse de benzaldéhydes à partir d'aromatiques substitués (52):



4-1-b Notre objectif

Notre objectif dans cette partie est d'innover par électrocatalyse un nouveau système permettant de maintenir le palladium en Pd(II) actif, en évitant ainsi la présence du chlorure ferrique. Par le biais de l'électrochimie nous tenterons de réoxyder le Pd(0) formé:



4-2 Résultats

Nous avons travaillé à potentiel imposé: $V: +1,0V/Ag/AgCl/Cl^-$ qui est le potentiel d'oxydation du $Pd(0)$ en $Pd(II)$. Les réactions sont menées sous 80bar de monoxyde de carbone et à $180^\circ C$.

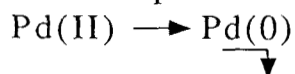
Le dispositif est un montage classique à trois électrodes:

Anode: Panier de Platine.

Cathode: Panier de Platine.

Electrode de référence: $Ag/AgCl/Cl^-$.

La coulométrie a lieu dans un autoclave électrochimique et est lancée dès que l'autoclave est mis sous pression, en effet sous P_{CO} :



Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 16.

4-3 Commentaires

Nous avons effectué trois types de réaction:

- $ArNO_2/Pd(Py)_2Cl_2$

- $ArNO_2/Pd(Py)_2Cl_2/Py$

- $ArNO_2/Pd(Py)_2Cl_2/Py/FeCl_3$

4-3-a $ArNO_2/Pd(Py)_2Cl_2$ (Essais 1,2)

Les résultats sont identiques à ceux de la réaction chimique. Après trois heures de réaction, l'isocyanate est à l'état de trace ($RR_{ArNCO} = 0,3\%$).

On observe un dépôt de palladium métallique sur la cathode. Dans ces conditions, comme dans le cas des manipulations chimiques le palladium est réduit en palladium métallique inactif; ce palladium métallique ne peut être réoxydé.

Tableau 16: Carbonylation du nitrobenzène catalysée par $\text{Pd}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$ à potentiel imposé

Essais	Potentiel Imposé	t(h)	Q(C)	TT%	RR% ArNCO	RT% ArNCO	RR% DPU+TPB +Azo
1	+1,2V	3		5	0,3	6	1,4
2	0	3	0	2	0,8	40	0,3
3(a)	+1,4V	18	5	18	7,5	41	1,3
4(a)	0	18	0	13	8	61	1,2
5(b)	+1,0V	18	45	38	17,5	46	8
6(b)	0	18	0	25	17	68	2,5

Conditions opératoires: $\text{Pd}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$: 0,45mmol ; ArNO_2 : 143mmol ;
 Solvant : ODCB : 70cm³ ; T : 180°C ; Pco : 80bar.
 (a) : Pyridine : 92mmol.
 (b) : FeCl_3 : 0,48mmol ; Pyridine : 92mmol.

4-3-b ArNO₂/Pd(Py)₂Cl₂/Py (Essais3,4)

Sachant qu'en présence d'un excès de pyridine libre, le palladium se réduit en palladium zéro soluble capable de se réoxyder, il était logique de penser qu'en imposant le potentiel d'oxydation du Pd(0) en Pd(II) la réaction serait plus active et sélective en isocyanate. Les résultats sont décevants, on n'observe aucune amélioration par rapport à la manipulation chimique. En fait le milieu est très peu conducteur, après 18 heures de réaction seulement 5Coulombs ont été échangés, ce qui représente 0,025mmoles de palladium par rapport aux 0,45mmoles initiales. De ce fait, les rendements en isocyanate de phényle sont identiques à ceux obtenus dans le cas de la réaction chimique.

La solution finale est limpide, on remarque un léger dépôt noir à la cathode provenant de la réduction du Pd(II).

4-3-c ArNO₂/Pd(Py)₂Cl₂/Py/FeCl₃ (Essais5,6)

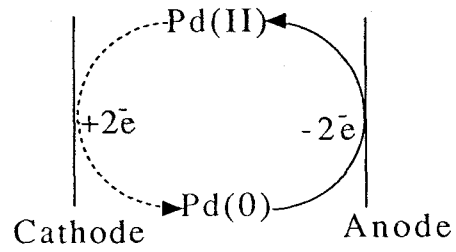
Dans le cas des réactions chimiques, c'est avec ce système que les meilleurs résultats avaient été obtenus; de plus nous avons remarqué qu'en fin de réaction le fer se trouvait principalement à l'état de Fe(II). Il nous a donc semblé intéressant par le biais de l'électrochimie d'essayer de réoxyder le Fe(II) en Fe(III) dans le but d'augmenter l'activité et la sélectivité de la réaction. Seule l'activité augmente mais la sélectivité en isocyanate de phényle chute au profit des sous produits (azobenzène).

4-3-d Conclusion

Nous n'avons pas réussi par le biais de l'électrochimie à améliorer l'activité et la sélectivité du complexe Pd(Py)₂Cl₂.

La réoxydation du Pd(0) formé s'avère difficile dans ces conditions; en effet le milieu n'est pas très conducteur, ceci peut provenir d'une passivation des électrodes.

D'autre part, les réactions sont menées dans un autoclave à compartiments non séparés: donc le palladium réduit peut s'oxyder à l'anode en Pd(II) qui lui même pourra se réduire à la cathode:



Le dispositif idéal serait un autoclave à compartiments séparés mais il ne nous a pas été possible de mettre au point un appareillage de ce type.

5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié le comportement électrochimique de $\text{Pd(Py)}_2\text{Cl}_2$ en carbonylation réductrice du nitrobenzène.

En voie directe, comme en voie indirecte le système est très peu actif. La présence d'un excès de pyridine et de chlorure ferrique est indispensable pour augmenter la réactivité du complexe; néanmoins celle-ci reste faible.

Nous avons montré que la réoxydation du palladium zéro formé en palladium(II) par le chlorure ferrique était possible que si on est en présence d'un large excès de pyridine dans le milieu. Le rôle de la pyridine serait alors de stabiliser le palladium zéro en un complexe soluble capable de se réoxyder.

D'autres oxydants ont été testés mais le chlorure ferrique reste le plus performant.

CARBONYLATION DU NITROBENZENE
CATALYSEE PAR DES
COMPLEXES DU RHODIUM

IV Carbonylation du nitrobenzène en isocyanate catalysée par des complexes du rhodium

1 Introduction

A ce jour, le système le plus performant en carbonylation réductrice du nitrobenzène en phénylcarbamate d'éthyle est un précurseur dicationique du palladium: $[\text{Pd}(\text{TMphen})_2][\text{PF}_6]$ (29): $\text{TT}=100\%$; $\text{RT}_{\text{ArNHCOOEt}}=97\%$.

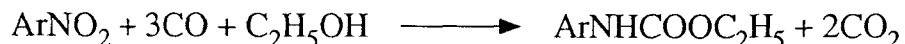
De plus il s'avère que seuls les complexes du Pd(II) sont sélectifs, les complexes du Pd(0) favorisent la formation de produits de condensation: azobenzène et azoxybenzène (29).

Dans un premier temps, nous avons donc brièvement étudié le comportement des métaux isostères du Pd(II) à savoir: Pt(II), Rh(I), Co(I), Ru(0), Fe(0) en carbonylation réductrice du nitrobenzène en phénylcarbamate d'éthyle.

Puis le précurseur dont les propriétés se rapprocheront le plus de celles du système au palladium sera étudié plus en détail.

2 Carbonylation réductrice du nitrobenzène en phénylcarbamate d'éthyle catalysée par des métaux isostères du Pd(II)

Dans cette partie nous nous sommes uniquement intéressés à la voie indirecte: le solvant utilisé est l'éthanol:



Le ligand choisi est la phénanthroline, en effet en voie indirecte les ligands bidentates azotés s'avèrent être plus actifs que les ligands azotés monodentates (27). Les résultats sont consignés dans le Tableau 17.

Les précurseurs $\text{PtCl}_2/o\text{-phen}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5/o\text{-phen}$ présentent une activité très réduite par rapport à l'ensemble des autres catalyseurs utilisés. Les autres précurseurs $\text{CoBr}(\text{CO})_2(\text{PMe})_3$, $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ sont actifs mais favorisent essentiellement la formation d'aniline et parmi ceux-ci $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ présente des résultats encourageants.

C'est en présence du système Pd(OAc)₂/o-phen que la sélectivité en carbamate est la meilleure, néanmoins le produit majoritaire est l'azoxybenzène.

Nous avons donc entrepris d'étudier la carbonylation du nitrobenzène en isocyanate de phényle catalysée par des complexes du rhodium.

Tableau17: Influence de la nature du précurseur

Catalyseur (mmol)	TT%	RT% ArNHCOOEt	RT% ArNH ₂	RT% Azo+Azoxy
Pd(OAc) ₂ (0,45)	100	24	10	64
PtCl ₂ (0,45)	6	8,3	42	17
CoBr(CO) ₂ (PMe) ₃ (0,45)	46	2	65	32
Rh ₂ Cl ₂ (CO) ₄ (0,225)	87	11,5	76	12,6
Fe(CO) ₅ (0,45)	8	1,4	8	0
Ru ₃ (CO) ₁₂ (0,15)	45	2	69	1,5

Conditions opératoires: ArNO₂ : 146mmol ; (o-phen)/(M) : 2;
EtOH : 70cm³ ; Pco : 80bar ; t : 4h ; T : 180°C.

3 Carbonylation réductrice du nitrobenzène en isocyanate de phényle ou en phénylcarbamate d'éthyle catalysée par des complexes du rhodium

3-1 Introduction

La carbonylation réductrice des dérivés nitrés en isocyanates catalysée par des complexes du rhodium a été peu étudiée (12, 15, 16, 17, 53). Cependant le cluster $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ en présence de ligands azotés bidentates tels que la phénanthroline, en milieu alcool/eau, présente une bonne activité en carbonylation réductrice du nitrobenzène en aniline (54, 55) comme le montre le Tableau 18.

Tableau 18: Carbonylation du nitrobenzène en aniline catalysée par $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ (54,55)

Ligand	Ligand/Rh	RT % ArNH ₂
Phen	1 0	54
4,7Me ₂ Phen	4	64,5
3,4,7,8Me ₄ Phen	1 0	100

Conditions opératoires: $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$: $0,83 \cdot 10^{-6}$ mol ; Pco : 30bar;
ArNO₂/Rh₆(CO)₁₆ : 6000 ; T : 165°C ;
t : 2h ; EtOH (95%) : 50cm³.

3-2 Voie directe

$\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ seul est inactif, l'ajout de pyridine induit une très faible activité du complexe. Le système $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4/\text{o-phen}$ est le plus actif et le rendement en isocyanate de phényle atteint 10% après une nuit de réaction, cependant le produit majoritaire est l'azoxybenzène issu de la condensation d'une molécule de nitrène et de nitrosobenzène.

Le système $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}/\text{o-phen}$ est beaucoup moins actif et sélectif que le système $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4/\text{o-phen}$.

Si on augmente le rapport (o-phen)/Rh, on remarque une baisse de l'activité et de la sélectivité en isocyanate: on peut penser que $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ en présence de phénanthroline est en équilibre avec une espèce active, qui elle même peut réagir avec le ligand libre pour former une espèce inactive.

Ces résultats sont consignés dans le Tableau 19.

Afin de favoriser la sélectivité en isocyanate de phényle et dans la même optique que Mestroni (29) dans le cas du palladium, nous avons testé des complexes cationiques du rhodium. Les précurseurs $[\text{Rh}(\text{Phen})(\text{CO})_2][\text{PF}_6]$ et $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{diphos})][\text{PF}_6]$ ont été testés: Tableau 20.

Tableau19: Carbonylation du nitrobenzène en isocyanate de phényle catalysée par $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ et $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}/\text{L}_2$

Précurseur (mmol)	Ligand	TT%	RT% ArNCO	RT% Azo+Azoxy	RT% ArNH ₂	RT% DPU
$\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ (0,225)	sans	0	0	0	0	0
$\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ (0,225)	py	5	44	0	0	13
$\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ (0,225)	o-phen	27	37	48	4	7,5
$\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ (0,225)	o-phen ^(a)	21	10	71	3,5	7
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ (0,075)	o-phen	12	8	37	18	n.d(b)

Conditions opératoires: ArNO₂ : 146mmol ; (o-phen)/(Rh) : 2 ; T : 180°C.

Solvant : ODCB : 70cm³ ; Pco : 80bar ; t : 18h;

(a) : (o-phen)/(Rh) : 10 ;

(b) : n.d : non déterminé

Tableau20: Carbonylation du nitrobenzène en isocyanate de phényle catalysée par des complexes cationiques du rhodium

Précurseur (mmol)	TT%	ArNCO		ArNH ₂		Azo+Azoxy	
		IR%	IRT%	IR%	IRT%	IR%	IRT%
Rh ₂ Cl ₂ (CO) ₄ (a) (0,225)	27	10	37	1	4	13	48
[Rh(Phen)(CO) ₂](PF ₆) (0,45)	16	4	25	2	12,5	7,2	45
[Rh(NBD)(diphos)]PF ₆ (0,45)	32	13	40,6	5,44	17	10	31

Conditions opératoires: ArNO₂ : 146mmol ; T :180°C ; t : 18h ;
Solvant : ODCB : 70cm³ ; Pco : 80bar.
(a) : (o-phen)/(Rh) : 2

Le précurseur [Rh(NBD)(diphos)][PF₆] présente la même activité et la même sélectivité en isocyanate de phényle que le précurseur covalent Rh₂Cl₂(CO)₄/o-phen; par contre dans le cas de [Rh(Phen)(CO)₂][PF₆], on observe une chute du taux de transformation.

Donc dans le cas des complexes cationiques du rhodium, le ligand diphos semble être plus actif et plus sélectif que le ligand azoté phénanthroline.

3-3 Voie indirecte

De la même manière qu'en voie directe, $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ seul est inactif. Le système $\text{Rh}_2\text{Cl}_2\text{CO}_4/\text{o-phen}$ est très actif mais peu sélectif en phénylcarbamate d'éthyle, le produit majoritaire étant l'aniline: Tableau 21.

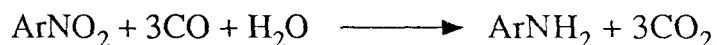
Tableau 21: Carbonylation du nitrobenzène en phénylcarbamate d'éthyle catalysée par le système $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4/\text{o-phen}$

t(h)	TT%	ArNHCOOEt		ArNH ₂		Azo+Azoxy	
		RR%	RT%	RR%	RT%	RR%	RT%
1	30	3	10	19,8	66	3,4	11,3
2	64	7	11	48	75	8,32	13
3	78	9	11,7	57,7	74	9	11,5
4	87	10	11,5	66,1	76	11	12,6

Conditions opératoires: ArNO_2 : 146mmol ; $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$: 0,225mmol ;
 (ophen)/(Rh) : 2 ; T : 180°C ; Pco : 80bar ;
 Solvant : EtOH : 70cm³.

L'eau présente dans le milieu ou l'éthanol peuvent être responsables de la formation d'aniline, en effet:

◇ En présence d'eau:



◇ Dans l'éthanol:



Nous avons donc tenté d'optimiser le système en étudiant l'influence de la quantité d'éthanol dans le milieu; l'influence de la température sera aussi étudiée.

3-3-a Influence de la température

Nous avons travaillé respectivement à 110°C, 150°C et 180°C; les résultats sont consignés dans le Tableau 22. A 110°C, le système devient très peu actif; à 150°C l'activité est moyenne (t:18h TT=45%) mais la sélectivité en phénylcarbamate d'éthyle croît légèrement par rapport à l'essai effectué à 180°C, néanmoins le produit majoritaire reste l'aniline.

Tableau 22: Influence de la température sur l'activité et la sélectivité du système $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4/\text{o-phen}$ en carbonylation réductrice du nitrobenzène en phénylcarbamate d'éthyle

t(h)	T°C	TT%	ArNHCOOEt		ArNH ₂		Azo+Azoxy	
			RR%	RT%	RR%	RT%	RR%	RT%
1	110	0	0	0	0	0	0	0
	150	11	1	9	6	54,5	2,31	21
	180	30	3	10	19,8	66	3,4	11,3
2	110	2	0,2	10	1,2	60	0	0
	150	18	2	11	10	55	5,5	30,5
	180	64	7	11	48	75	8,32	13
3	110	2,5	0,25	10	1,4	56	0,3	12
	150	22	2,68	12	12,2	55	6,2	28
	180	78	9	11,7	57,7	74	9	11,5
4	110	2,8	0,27	9	1,5	53	0,4	14
	150	25	3,5	14	13	52	7,1	28
	180	87	10	11,5	66,1	76	11	12,6
18	110	5	0,75	15	2	40	1,6	32
	150	45	6,75	15	20	44,4	12,3	27,5

Conditions opératoires: ArNO_2 : 146mmol ; $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$: 0,225mmol ;
(o-phen)/(Rh) : 2 ; Solvant : EtOH : 70cm³ ;
Pco:80bar.

3-3-b Influence de la quantité d'éthanol

Nous venons de montrer, qu'en abaissant la température de la réaction, le gain en sélectivité reste faible. Nous avons donc entrepris de diminuer la quantité d'éthanol en vue d'éviter la formation d'aniline. Nous avons donc travaillé dans un mélange EtOH/ODCB, la quantité d'éthanol étant stoechiométrique par rapport au nitrobenzène. Le Tableau 23 résume ces résultats. Dans ce cas l'activité est assez lente mais la sélectivité en phénylcarbamate d'éthyle atteint 55% alors que lorsque les essais étaient menés dans l'éthanol seul, celle-ci ne dépassait pas 10%: figure 11. Donc un large excès d'éthanol favorisera la formation d'aniline.

Cependant malgré le gain en sélectivité l'aniline reste majoritaire; c'est pourquoi nous avons testé le complexe cationique $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{diphos})][\text{PF}_6]$ dans ces conditions.

Tableau23: Carbonylation du nitrobenzène en phénylcarbamate d'éthyle catalysée par le système $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4/\text{o-phen}$ en milieu EtOH/ODCB

t(h)	TT%	ArNHCOOEt		ArNH ₂		Azo+Azoxy	
		RR%	RT%	RR%	RT%	RR%	RT%
1	38	15,2	40	13	34	2,4	6,3
3	53	23	43	19	36	8	15
5	64	28,8	45	20	31	8,44	13,2
18	90	50	55,5	26	29	10	11

Conditions opératoires: ArNO_2 : 146mmol ; $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$: 0,225mmol ;
(o-phen)/(Rh) : 2 ; EtOH/ ArNO_2 : 1,3 ; T : 180°C ;
Pco : 80bar.

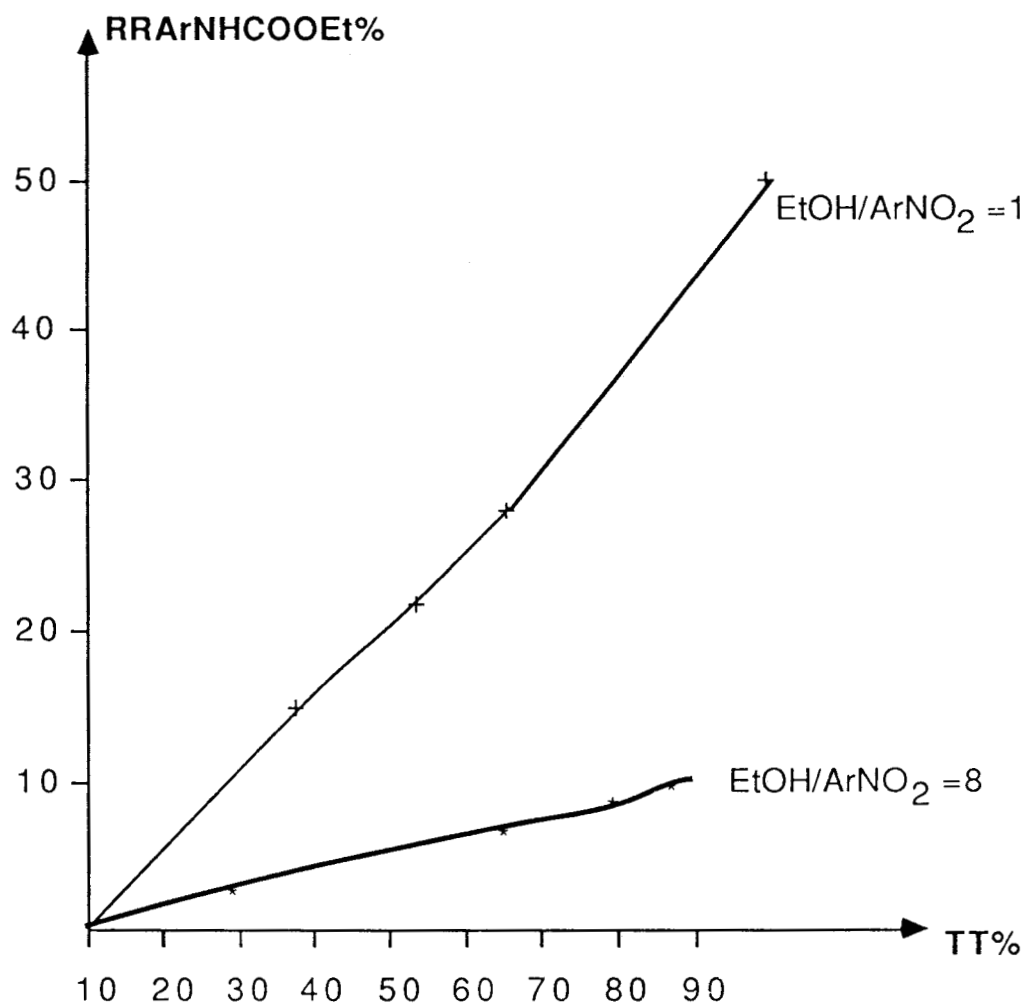


figure11: Influence de la quantité d'éthanol sur la sélectivité en carbamate

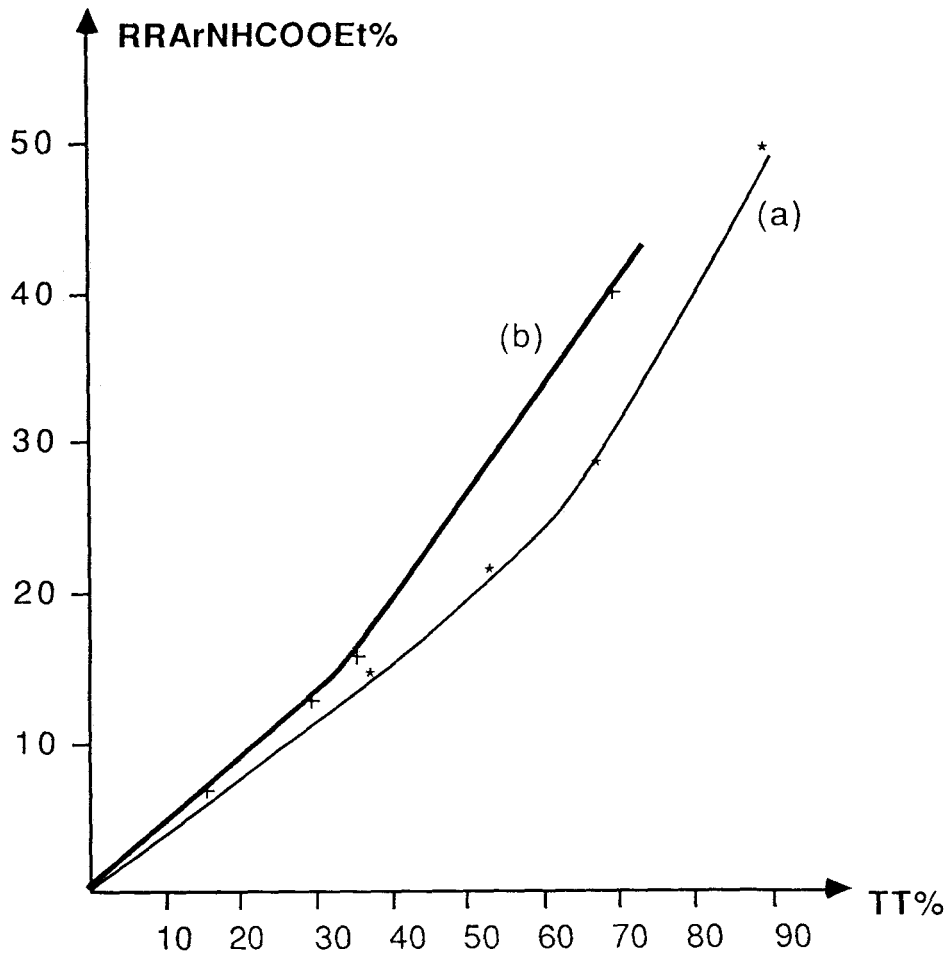
3-3-c Carbonylation du nitrobenzène en phénylcarbamate d'éthyle catalysée par le précurseur cationique [Rh(NBD)(diphos)][PF₆]

Dans les mêmes conditions que précédemment, le précurseur cationique induit une activité plus faible que le précurseur covalent: Tableau 24; par contre la sélectivité en phénylcarbamate d'éthyle croît légèrement dans le cas du précurseur ionique: figure 12.

Tableau24: Comparaison de la réactivité des précurseurs covalents et cationiques du rhodium en carbonylation du nitrobenzène en carbamate

Précurseur (mmol)	TT%	ArNHCOOEt		ArNH ₂		Azo+Azoxy	
		RR%	RT%	RR%	RT%	RR%	RT%
Rh ₂ Cl ₂ (CO) ₄ (a) (0,225)	90	50	55,5	26	29	10	11
[Rh(NBD)(diphos)]PF ₆ (0,45)	69	40	58	17	25	9	13

Conditions opératoires: ArNO₂ : 146mmol ; T : 180°C; EtOH/ArNO₂ : 1,3 ;
 ODCB : 55cm³ ; pCO : 80bar ; t :18h.
 (a) : (o-phen)/(Rh) : 2.



(a): $(\text{RhCl}(\text{CO})_2)_2$; (b): $(\text{Rh}(\text{NBD})(\text{diphos}))(\text{PF}_6)$

fig12: Comparaison de la réactivité des complexes cationiques et covalents du rhodium en carbonylation du nitrobenzène.

4 Conclusion

Pour clôturer ce chapitre, nous avons entrepris de faire une étude comparative entre la réactivité des systèmes $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4/\text{o-phen}$ et $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{o-phen}$ en carbonylation réductrice du nitrobenzène en isocyanate de phényle ou en phénylcarbamate d'éthyle.

4-1 Voie indirecte

Dans l'éthanol, les systèmes $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{o-phen}$ et $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4/\text{o-phen}$ présentent une bonne activité vis-à-vis de la déoxygénation du nitrobenzène; néanmoins la sélectivité en phénylcarbamate d'éthyle reste faible.

Le rhodium favorise plus la formation d'aniline alors que l'azoxybenzène est majoritaire dans le cas du palladium: figure 13.

Nous savons d'après l'étude bibliographique que la déoxygénation du dérivé nitré en nitrène passe par le nitrosobenzène. On peut donc penser que dans le cas du rhodium, l'étape de déoxygénation du nitrobenzène en nitrène est rapide; le groupement nitrène qui aura tendance à réagir avec les protons de l'éthanol pour former l'aniline. En diminuant la quantité d'éthanol dans le milieu, la sélectivité en phénylcarbamate d'éthyle croît au détriment de l'aniline.

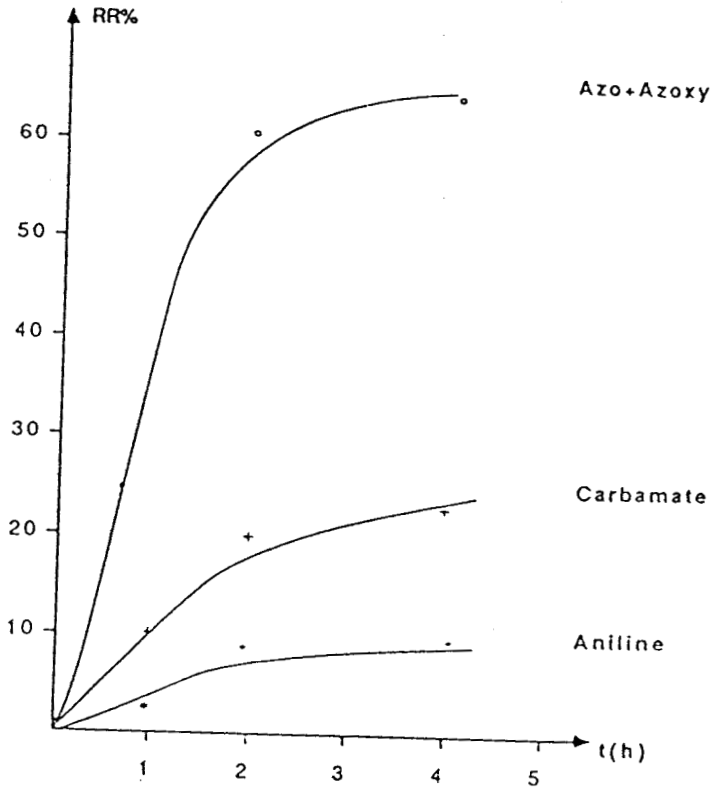
Par contre dans le cas du palladium, il est probable que l'étape de déoxygénation du dérivé nitré en nitrène soit plus lente et que le nitrosobenzène libre réagisse dans ces conditions pour donner des produits de condensation: azoxybenzène.

Le système cationique du rhodium induit un faible gain en sélectivité en phénylcarbamate d'éthyle: figure 12; alors que dans le cas du palladium le système devient très sélectif: Tableau 25.

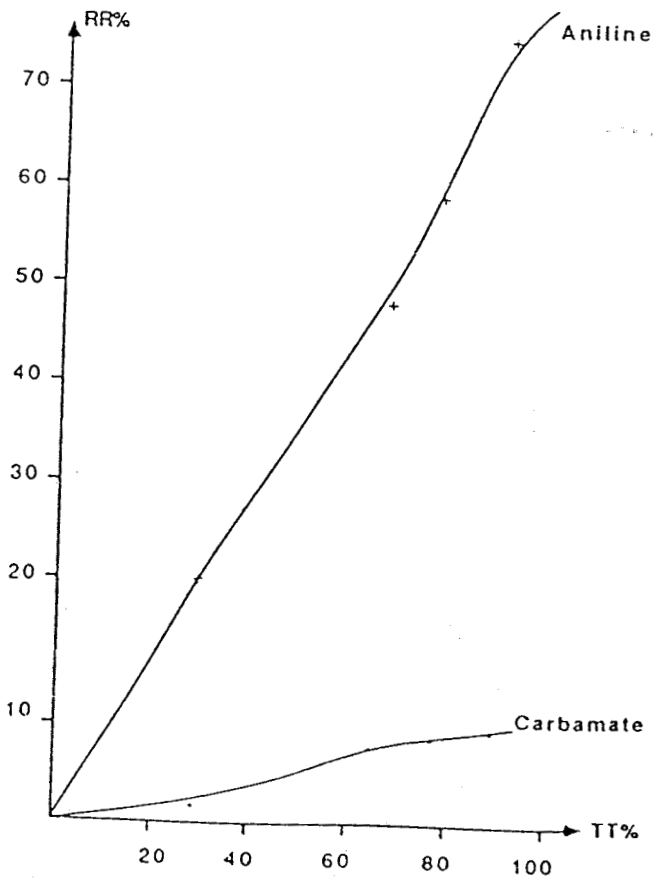
Tableau 25:

Précurseur (mmol)	TT%	RT% ArNHCOOEt
[Rh(NBD)(diphos)][PF ₆] (0,45)	69	58
[Pd(Phen) ₂][PF ₆] (0,45)	90	90

Conditions opératoires: ArNO₂ : 146mmol ; t : 18h ; Pco : 80bar;
EtOH/ArNO₂ : 1,3 ; ODCB : 55cm³ ; T : 180°C.



Carbonylation du nitrobenzène catalysée par Pd(OAc)₂/o-phen



Conditions opératoires:
 ArNO₂: 146mmol;
 Pd(OAc)₂: 0,45mmol;
 Rh₂Cl₂(CO)₄: 0,225mmol;
 (o-phen)/(M): 2; T: 180°C;
 Pco: 80bar; EtOH: 70cm³;

Carbonylation du nitrobenzène catalysée par Rh₂Cl₂(CO)₄/o-phen
 figure 13

4-2 Voie directe

Dans le cas de la carbonylation du nitrobenzène en isocyanate de phényle les systèmes $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{o-phen}$ et $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4/\text{o-phen}$ sont peu actifs et le produit majoritaire est l'azoxybenzène: Tableau 26.

Si le système $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4/\text{o-phen}$ est remplacé par le précurseur cationique $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{diphos})][\text{PF}_6]$, alors l'activité et la sélectivité restent inchangées. Par contre le précurseur $[\text{Rh}(\text{Phen})(\text{CO})_2][\text{PF}_6]$ induit une baisse du taux de transformation. Donc dans le cas des complexes cationiques du rhodium, le ligand diphos semble être plus approprié que le ligand azoté phénanthroline.

Tableau 26: Carbonylation du nitrobenzène en isocyanate de phényle catalysée par des complexes du rhodium et du palladium

Précurseur (mmol)	TT%	RT% ArNCO	RT% Azoxy
$\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4/\text{o-phen}$ (a) (0,225)	27	37	48
$[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{diphos})][\text{PF}_6]$ (0,45)	32	40,6	31
$\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{o-phen}$ (a) (0,45)	29	35	50

Conditions opératoires: ArNO_2 : 146mmol ; T : 180°C ;

Solvant : ODCB : 70cm³ ; Pco : 80bar ; t : 18h.

(a) : (o-phen)/(M) : 2

ETUDE MECANISTIQUE DE LA
CARBONYLATION DU NITROBENZENE
EN ISOCYANATE CATALYSEE PAR LE
SYSTEME $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / o\text{-phen}$

V ETUDE MECANISTIQUE DE LA CARBONYLATION DU NITROBENZENE EN ISOCYANATE CATALYSEE PAR LE SYSTEME Pd(OAc)₂/o-phen



1 Introduction

Le système Pd(OAc)₂/o-phen est actif en carbonylation réductrice du nitrobenzène et ne devient sélectif en isocyanate ou en carbamate que lorsqu'on y ajoute de l'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque ou que le système covalent est remplacé par le précurseur cationique [Pd(Phen)₂][PF₆]₂ (27,28,29). Néanmoins, le mécanisme de cette réaction n'est pas parfaitement connu.

Nous avons pu mettre en évidence la formation d'un complexe au cours de la montée en température de la carbonylation du nitrobenzène catalysée par le système Pd(OAc)₂/o-phen; il est très probable que cet intermédiaire soit ainsi un précurseur de l'isocyanate.

Plusieurs possibilités peuvent être envisagées quant à sa nature; il peut s'agir soit du nitrobenzène qui se serait coordonné au palladium, soit d'un groupement nitroso ou nitrène (issu de la déoxygénation du nitrobenzène), on peut aussi considérer qu'il s'agisse de l'isocyanate de phényle qui se serait coordonné au palladium, ce qui correspondrait à la dernière étape du cycle catalytique.

Nous nous sommes donc intéressés dans ce chapitre à déterminer la nature de cet intermédiaire à partir de ses analyses spectroscopiques et de sa réactivité.

Avant d'exposer les résultats expérimentaux, il nous a semblé intéressant de faire une étude bibliographique des différents intermédiaires nitro, nitroso et nitrène cités dans la littérature.

2 Etude bibliographique

2-1 Introduction

Le mécanisme de la réaction de carbonylation réductrice des dérivés nitrés aromatiques en isocyanates ou carbamates n'est pas parfaitement connu. Néanmoins, il semble acquis que dans un premier temps le nitrobenzène réagirait avec le métal pour former un métallacycle qui se déoxygénerait pour donner l'intermédiaire nitroso; celui-ci est ensuite réduit en un dérivé nitrène qui réagira avec le monoxyde de carbone pour donner l'isocyanate (5): figure 14.

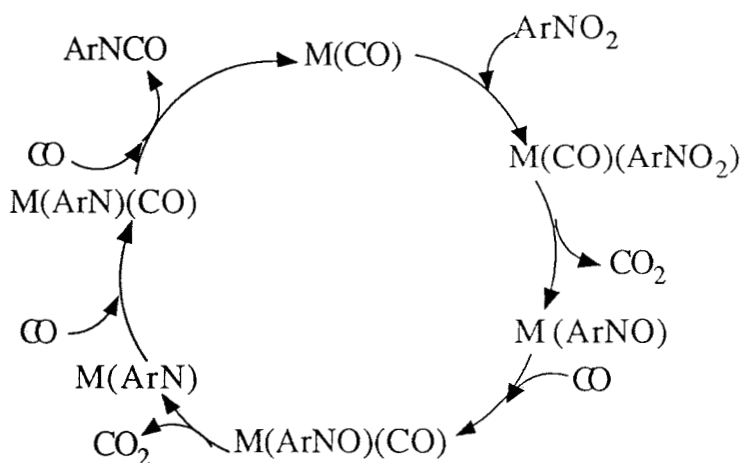


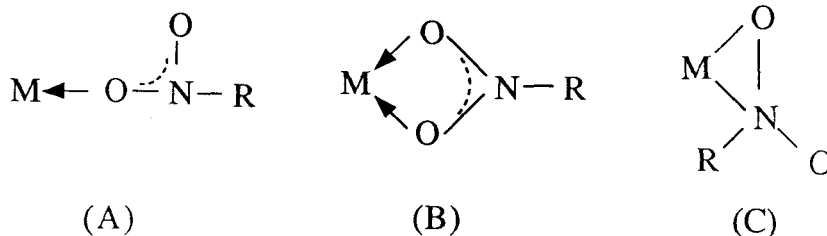
figure 14: Cycle catalytique de la carbonylation réductrice du nitrobenzène en isocyanate de phényle (5)

La structure, ainsi que la réactivité des intermédiaires nitré, nitroso, nitrène ont été étudiées, en vue de mieux comprendre le mécanisme de la déoxygénation du nitrobenzène.

2-2 Les intermédiaires nitré

Peu de complexes ayant un groupement nitro comme ligand, sont connus et en général ils sont mal caractérisés.

Trois types de coordination sont possibles:



Pour les modes de coordination A et B, le groupement nitro est purement considéré comme un ligand σ donneur.

Des exemples de complexes ayant le mode de coordination A sont connus (56), il s'agit de complexes à bas degré d'oxydation, où le noyau aryl est coordonné au métal. J. Vicente (56) a réussi à isoler et à caractériser un complexe du rhodium de ce type: figure 15.

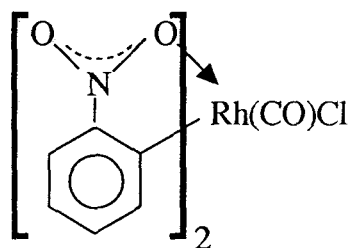


figure15: (56)

Le type de coordination B est probablement présent dans le complexe de l'iridium(III) $[\text{IrH}_2(\text{ArNO}_2)(\text{PPh}_3)_2]^+(\text{BF}_4^-)$ (57). Ce résultat est basé sur les fréquences de vibrations du groupement nitro, néanmoins la structure n'a pas été déterminée.

Le type de coordination C n'est pas connu et il pourrait correspondre à une activation du groupement nitro. Cet intermédiaire a été proposé dans le cas de la carbonylation des dérivés nitrés aromatiques en présence d'acide de Lewis (17,19): figure 16.

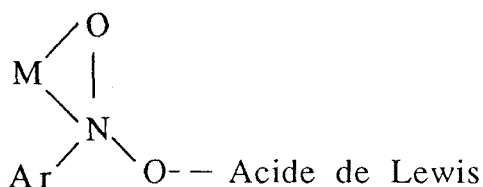


figure16: M: Rhodium(I)

Acide de Lewis: Mo(V) (17,19)

Le fait, qu'un atome d'oxygène du groupement nitro soit coordonné à l'acide de Lewis accentue le caractère rétrodonneur du métal vers le groupement N—O, cette situation favorise la déoxygénation du groupement nitro par un réducteur tel que le monoxyde de carbone.

La réactivité des composés nitré n'a pas été étudiée.

2-3 Les intermédiaires nitroso

2-3-1 Leur structure

La chimie de coordination des composés nitroso est bien connue. Trois modes de coordination sont possibles: le composé nitroso est coordonné au métal soit par l'atome d'oxygène, soit par l'atome d'azote ou soit par l'atome d'azote et d'oxygène en même temps: figure 17.

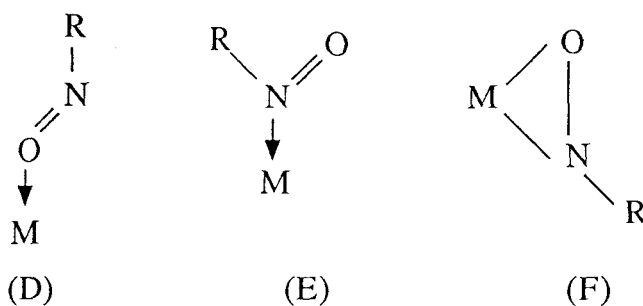


figure17: Modes de coordination du groupement nitroso (5)

Le mode de coordination D est très rare, il a été observé pour le dichlorodiméthylbis(4-nitroso-N,N-diméthyl)anilineétain (58): figure 18.

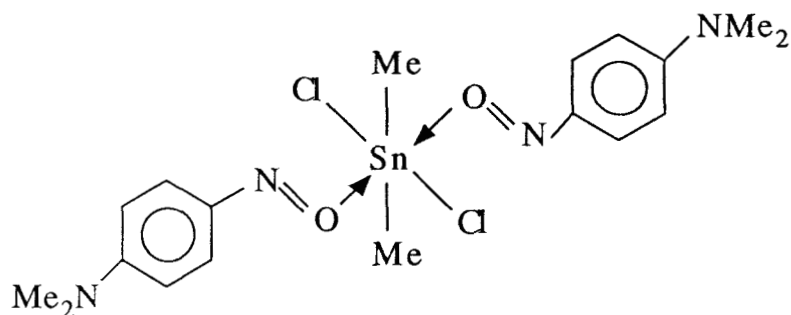


figure18: Structure du dichlorodiméthylbis(4-nitrosoN,Ndiméthyl)anilineétain(58)

Le mode de coordination E est plus fréquent; pour le complexe $\text{PdCl}_2(\text{ArNO})_2$, le nitrosobenzène est coordiné au métal par l'azote (59) ce complexe a été isolé et sa structure a été déterminée par rayons X: figure 19.

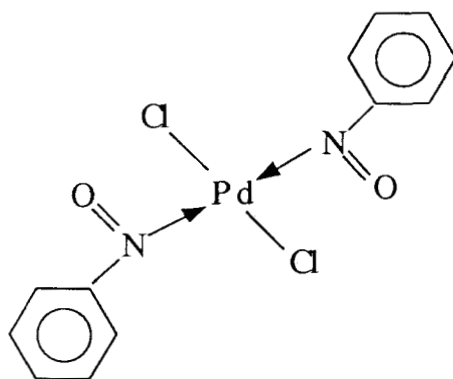


figure19: Structure de $\text{PdCl}_2(\text{ArNO})_2$ (59)

Pour les métaux dont le degré d'oxydation est bas, le groupement nitroso se coordine au métal selon le type de coordination F. Des complexes de ce type: $\text{Ni}(\text{ArNO})(\text{PPh}_3)_2$, $[\text{Pd}(\text{ArNO})(\text{P}^t\text{Bu}_3)]_3$ (60,61) ont été isolés. Cenini (62) a déterminé la structure de $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{ArNO})$ par rayons X: figure 20.

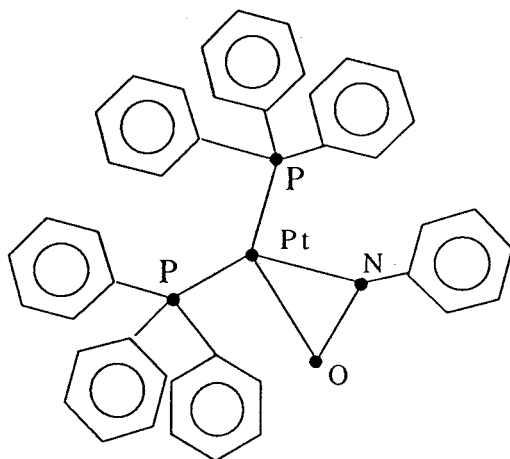


figure20: Structure du complexe $\text{Pt}(\text{PPh}_2)_2(\text{ArNO})$ (62)

2-3-2 Réactivité des complexes nitroso

La réactivité des intermédiaires nitroso en présence de monoxyde de carbone est très intéressante, car elle correspond à la dernière étape de la déoxygénation catalytique des dérivés nitrés.

2-3-2-a Complexes de type E

Quand $\text{RhCl}(\text{COD})(\text{ArNO})$ est chauffé sous pression atmosphérique de monoxyde de carbone dans l'éthanol (63), de l'aniline et du dioxyde de carbone sont formés. De plus, le dioxyde de carbone obtenu est en quantité stoechiométrique par rapport à l'aniline. La formation d'aniline passerait par un intermédiaire nitrène qui réagirait avec l'alcool pour donner l'aniline.

De même, de l'azoxybenzène et du dioxyde de carbone sont obtenus en quantité stoechiométrique par réaction de $\text{RhCl}(\text{COD})(\text{ArNO})$ avec du nitrosobenzène sous pression atmosphérique de monoxyde de carbone. L'azoxybenzène serait issu de la réaction entre l'espèce nitrène provenant de la déoxygénation du complexe nitroso et le nitrosobenzène libre: figure 21. L'intermédiaire nitrène n'a pas été mis en évidence.

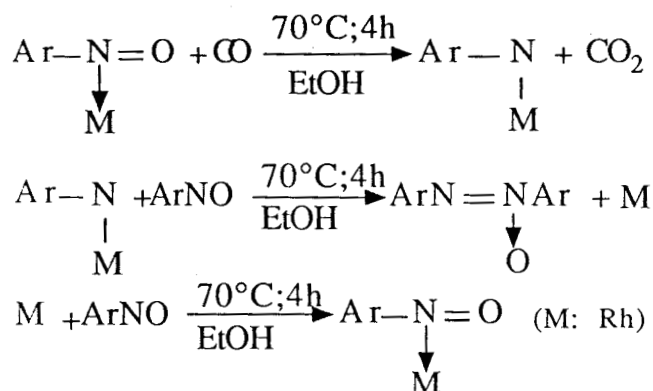


figure 21: Réactivité du complexe $\text{RhCl}(\text{COD})(\text{ArNO})$ en présence de nitrosobenzène (63)

2-3-2-b Complexe de type F

Cenini a également étudié la réactivité de $\text{Pt}(\text{ArNO})(\text{PPh}_3)_2$ vis-à-vis des molécules insaturées telles que le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et l'éthylène (64,65,66). Il a montré que l'azote du groupement nitroso avait un caractère nucléophile et qu'il attaquait le carbone électrophile de la molécule entrante: figure 22.

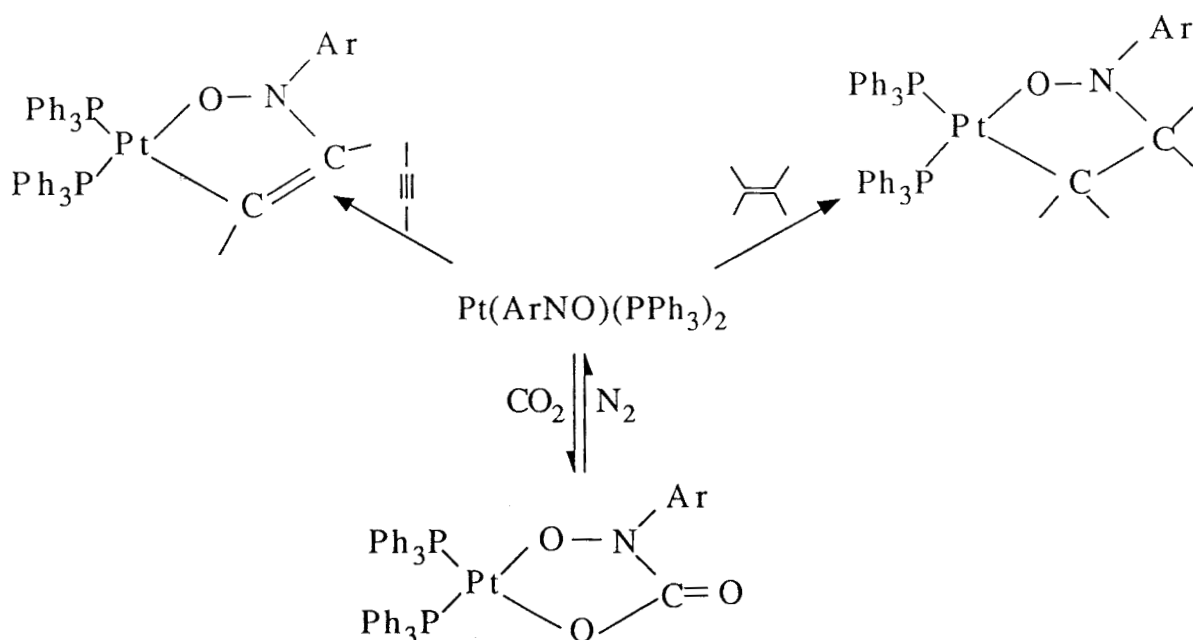


figure 22: Réactivité de $\text{Pt}(\text{ArNO})(\text{PPh}_3)_2$ (64,65,66)

Avec le monoxyde de carbone le complexe $\text{Pt}(\text{ArNO})(\text{PPh}_3)_2$ réagit pour donner du dioxyde de carbone en quantité non stoechiométrique

par rapport au complexe et en fin de réaction le cluster $\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_x$ ($x=3$ ou 4) est formé, mais la présence du composé ArN n'a pas été mise en évidence. Pour expliquer la formation de CO_2 , Cenini propose la formation de l'intermédiaire I: figure 23.

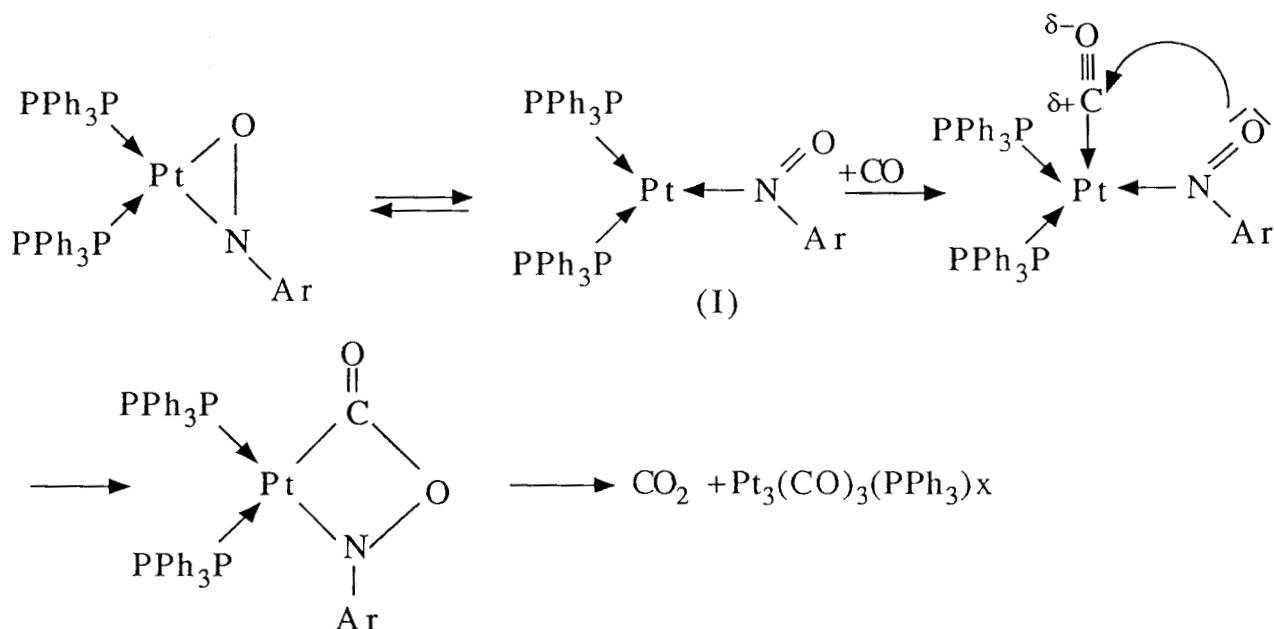


figure23: Réactivité de $\text{Pt}(\text{ArNO})(\text{PPh}_3)_2$ avec CO (66)

Le caractère nucléophile de ces composés est confirmé par la réactivité de ceux-ci avec NOPF_6 (67): figure 24.

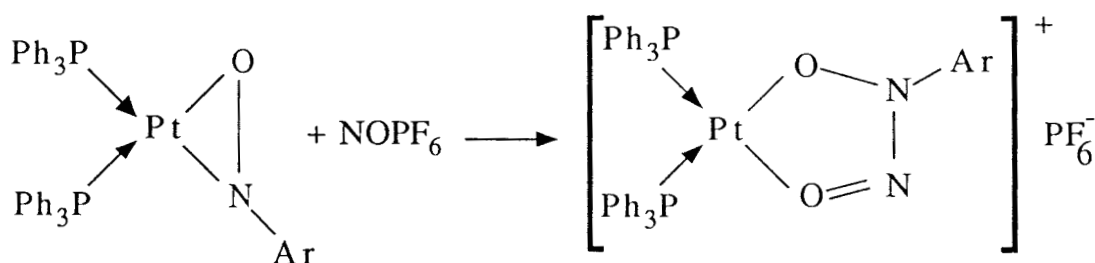
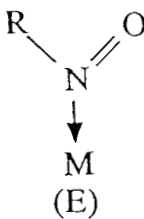
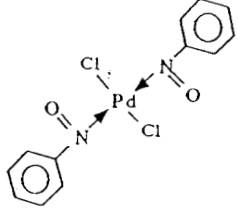
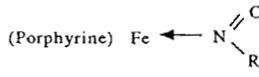
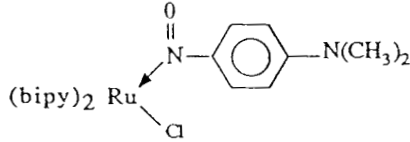
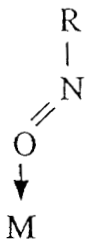
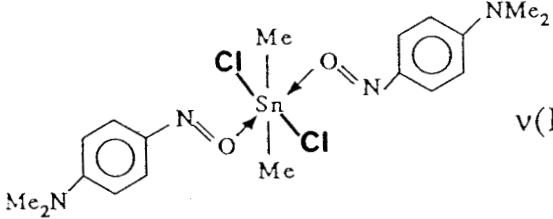
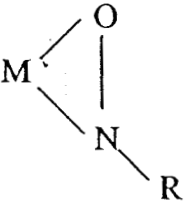
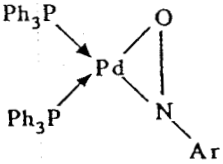


figure24: Réactivité de $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{ArNO})$ avec NOPF_6 (67)

2-3-3 Caractéristiques infra-rouge des intermédiaires nitroso

Les fréquences de vibration des groupements nitroso en infra-rouge sont fonction de leur mode de coordination avec le métal: Tableau 27.

Tableau 27: Fréquences de vibration des groupements nitroso relevées dans la littérature.

Mode de coordination	Exemples
 <p>(E)</p>	 <p>$\nu(\text{NO}): 1498\text{cm}^{-1}(59)$</p>  <p>$\nu(\text{NO}): 1400\text{cm}^{-1}(68)$</p>  <p>$\nu(\text{NO}): 1286\text{cm}^{-1}(69)$</p>
 <p>(D)</p>	 <p>$\nu(\text{NO}): 1565\text{cm}^{-1}(58)$</p> <p>$\text{CuO}_2(\text{pMeNHC}_6\text{H}_4\text{NO})_2$ $\nu(\text{NO}): 1500\text{cm}^{-1}(63)$</p> <p>$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{pNH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO})_2$ $\nu(\text{NO}): 1500\text{cm}^{-1}(63)$</p>
 <p>(F)</p>	 <p>$\nu(\text{NO}): 1039\text{cm}^{-1}(60)$</p> <p>$\text{Pd}_3(\text{ArNO})_3[\text{P}(\text{tBu}_3)]_3$ $\nu(\text{NO}): 1043\text{cm}^{-1}(60)$</p>

2-4 Les intermédiaires nitrène

Les principaux complexes connus comportant un ligand nitrène sont des clusters du fer et du ruthénium: $M_3(CO)_{10}(NAr)$, $M_3(CO)_9(NAr)_2$. De manière générale l'azote est relié aux trois atomes du métal. Leur structure, ainsi que leur réactivité ont été étudiées afin de mieux comprendre la dernière étape du cycle catalytique de la déoxygénation du nitrobenzène en isocyanate de phényle ou en carbamate. Ces clusters sont peu réactifs vis-à-vis du monoxyde de carbone: des pressions élevées sont nécessaires pour les activer. Un halogène ou une base accélèrent leur carbonylation.

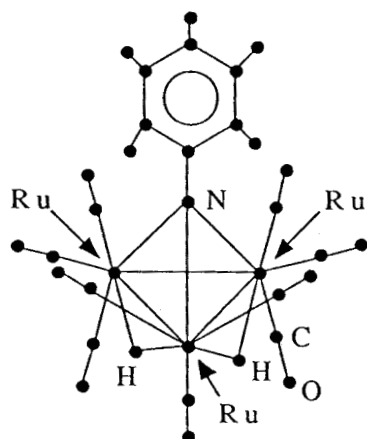
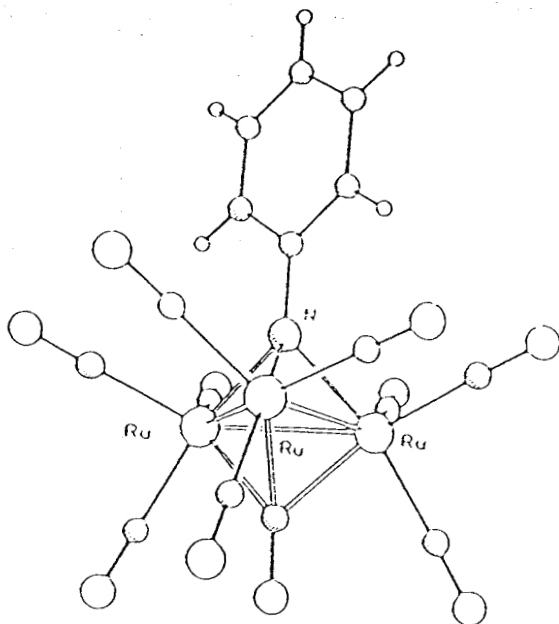
2-4-1 Les complexes du ruthénium

2-4-1-a Leur structure

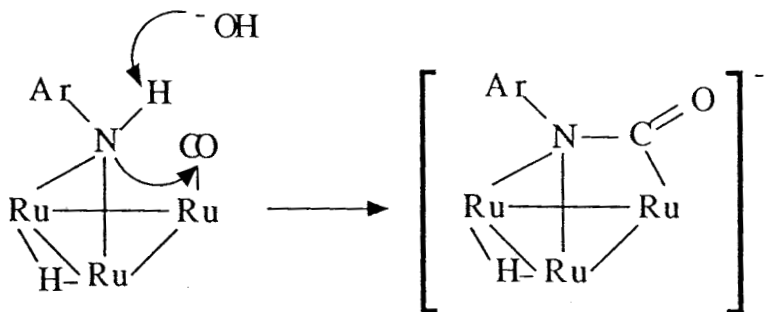
Calderazzo (70) a largement étudié la réaction de réduction du nitrobenzène en aniline catalysée par $Ru_3(CO)_{12}$. Il a mis en évidence la formation d'intermédiaires nitrène stabilisés par complexation sur le métal.

Sappa (36) a réussi par réaction de $Ru_3(CO)_{12}$ et du nitrobenzène, dans des conditions douces, à isoler les clusters suivants: $Ru_3(CO)_{10}(NAr)$ (I), $Ru_3(CO)_9(NAr)_2$ (II), $HRu_3(CO)_{10}(NAr)$ (III), $H_2Ru_3(CO)_9(NAr)$ (IV). Dans tous ces complexes, l'azote du groupement nitrène est coordonné aux trois atomes du ruthénium.

Badhuri (71,72), a déterminé par rayons X la structure des complexes (I) et (IV): figure 25.

Structure de $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{NAr})$ Structure de
 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NAr})$ figure25:(71,72)2-4-1-b Leur réactivité

Par action de la potasse sur le cluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{NHAr})$, le complexe $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{ArNCO})]^-$ a été isolé (73). Ce cluster est obtenu par réaction nucléophile intramoléculaire de l'entité NAr^- sur le groupement carbonyle selon le Schéma 7, sa structure a été déterminée par rayons X: figure 26.

Schéma7: Réactivité du cluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{ArNH})$ avec la potasse (73)

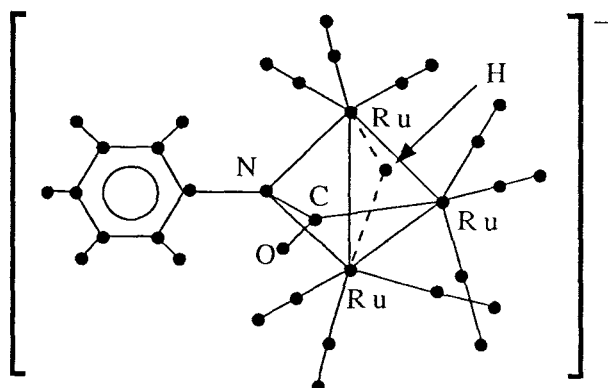
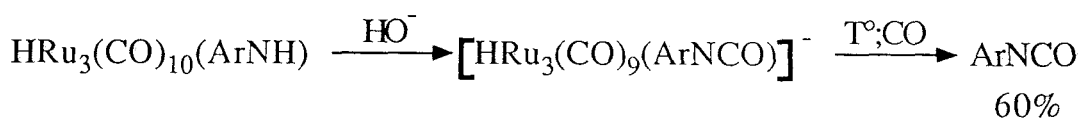


figure26: Structure du complexe $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{ArNCO})]^-$ (73)

Ce complexe correspond à la dernière étape du cycle catalytique de la carbonylation réductrice du nitrobenzène en isocyanate de phényle; lorsqu'il est chauffé à 80°C , sous pression atmosphérique de monoxyde de carbone, 60% d'isocyanate de phényle sont obtenus:



Geoffroy (74) a également étudié la réactivité du cluster $\text{Ru}_3(\text{NAr})(\text{CO})_{10}$: de l'isocyanate de phényle et le cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{X}]^-$ (X: halogène) sont issus de la réaction entre $\text{Ru}_3(\text{NAr})(\text{CO})_{10}$ et un halogène dans des conditions douces de température et de pression ($P_{\text{CO}}=1$ bar; $T=22^\circ\text{C}$). Cette réaction passe par un nouvel intermédiaire $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{NAr})\text{X}]^-$, dont la structure a été déterminée par rayons X. Le mécanisme de cette réaction est donné par le Schéma 8.

Le rôle de l'halogène dans le complexe serait de faciliter l'attaque nucléophile de l'azote sur le groupement carbonyle et ainsi de favoriser la formation du groupement isocyanate, comme le montre le Schéma 9.

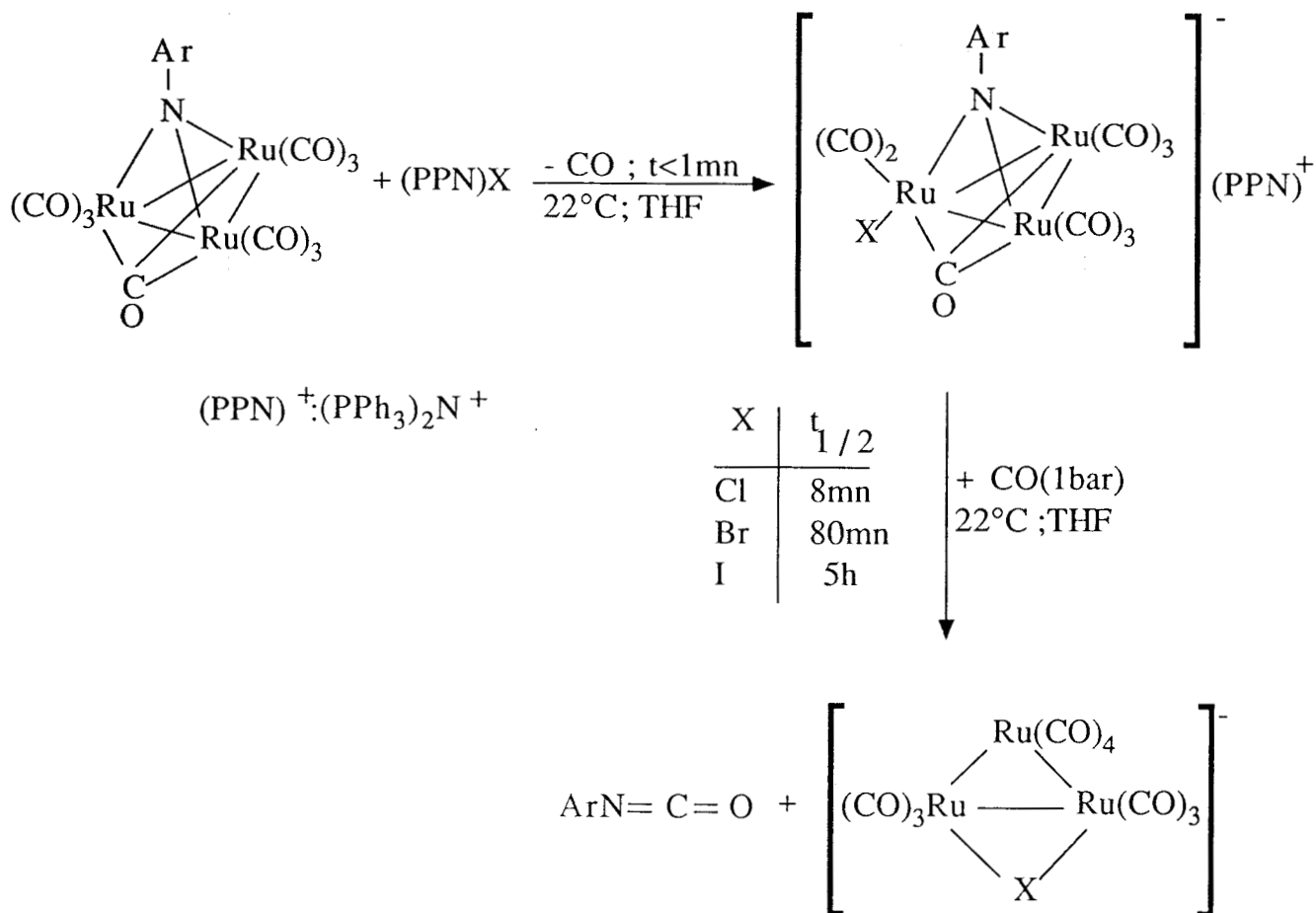


Schéma 8: Synthèse d'isocyanate par réaction de $\text{Ru}_3(\text{NAr})(\text{CO})_{10}$ avec l'halogénure $(\text{PPN})\text{X}$ (74)

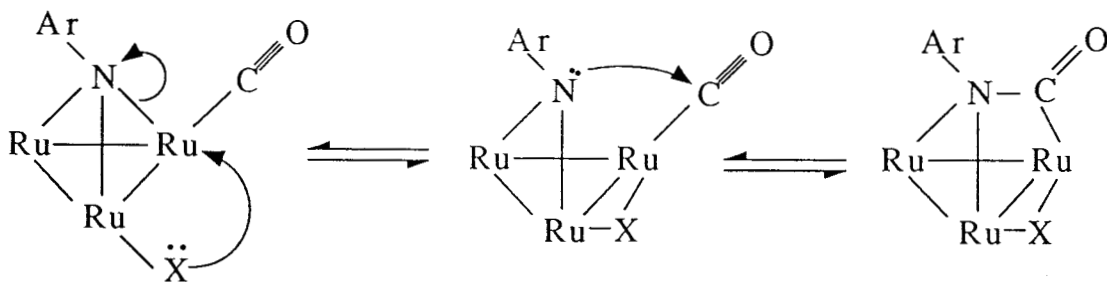
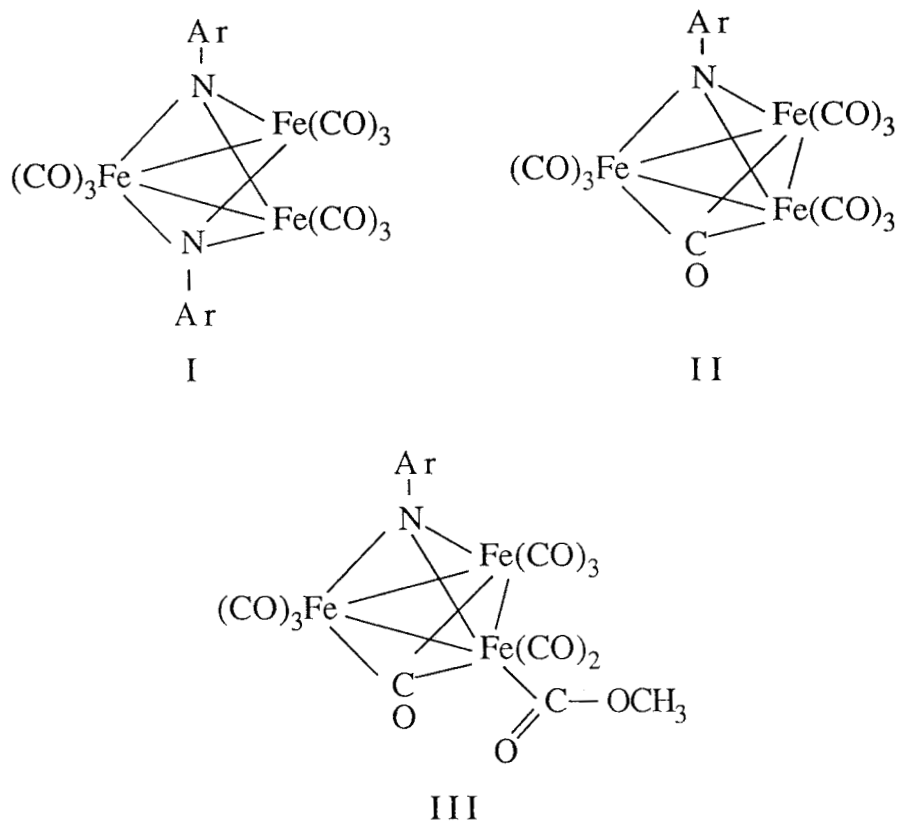


Schéma 9: (74)

2-4-2 Les complexes du fer2-4-2-a Leur structure

De la même manière que $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ réagit avec le nitrobenzène pour donner des complexes du type I et II (75): figure 27.

figure272-4-2-b Leur réactivité

La formation d'un cluster de type III (figure 27) a été suggérée par Alper (37) dans le cas de la carbonylation du nitrobenzène en carbamate catalysée par $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$: Schéma 10.

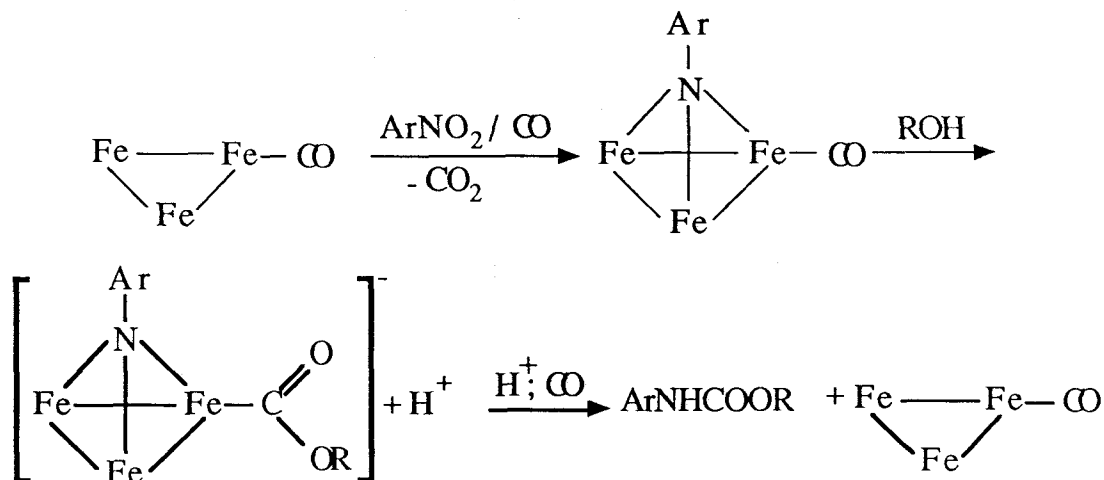


Schéma10: Mécanisme proposé par Alper dans le cas de la carbonylation du nitrobenzène en carbamate catalysée par $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (37)

Williams (76) a également étudié la réactivité du cluster $\text{Fe}_3(\text{NAr})_2(\text{CO})_9$ en présence de NaOMe, en vue de confirmer le mécanisme proposé par Alper: Schéma 10; il a réussi à isoler et à caractériser le complexe $[\text{Fe}_3(\text{NAr})_2(\text{CO})_8(\text{C}(\text{O})\text{OMe})]^-$ qui chauffé dans le méthanol donne du phénylcarbamate de méthyle: Schéma11.

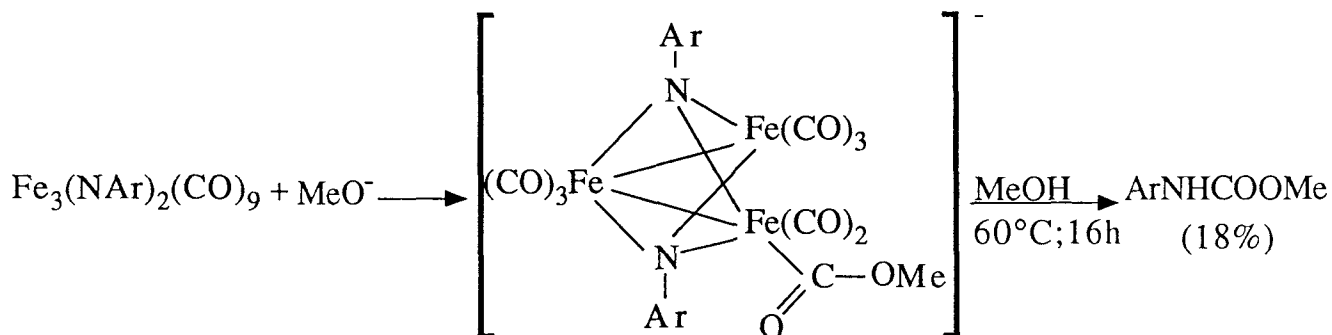


Schéma11: Réactivité de $\text{Fe}_3(\text{NAr})_2(\text{CO})_9$ avec NaOMe (76)

Ces différents exemples sur la réactivité de ces clusters confirment le fait qu'un intermédiaire nitrène est probablement formé lors de la carbonylation réductrice du nitrobenzène en isocyanate ou en carbamate.

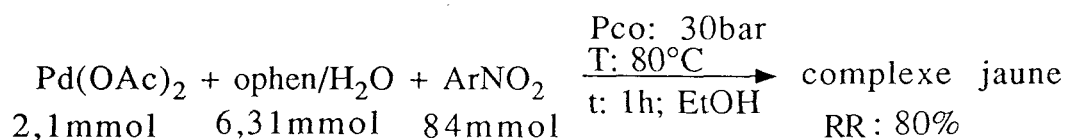
Comme nous l'avions indiqué dans l'introduction, nous avons pu mettre en évidence la formation d'un complexe peu soluble dans des conditions douces lors de la carbonylation du nitrobenzène catalysée par le système Pd(OAc)₂/o-phen.

Nous allons donc nous intéresser à l'établissement de sa structure.

3 Synthèse de l'intermédiaire issu de la réaction entre $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{o-phen}/\text{ArNO}_2$ sous monoxyde de carbone

3-1 Synthèse

Après une heure de réaction entre l'acétate de palladium, l'orthophénanthroline monohydratée et le nitrobenzène à 80°C sous 30 bar de monoxyde de carbone, un complexe jaune est obtenu:



De plus, dans ces conditions, la catalyse a lieu: du phénylcarbamate d'éthyle et de la diphenylurée sont formés : TT: 8%; $\text{RR}_{\text{ArNHCOEt}}$: 3%; RR_{DPU} : 4%.

Les différents paramètres relatifs à cette synthèse ont été étudiés pour en optimiser le rendement ou le généraliser à d'autres ligands.

Dans la suite de cette étude, le complexe sera nommé complexel.

3-2 Nature du solvant

Dans l'orthodichlorobenzène et dans les mêmes conditions que précédemment, le complexe jaune se forme, de même le nitrobenzène peut servir de solvant. Néanmoins c'est dans l'éthanol que le rendement du complexel est le plus élevé (Voir partie expérimentale).

3-3 Nature du ligand

Il nous a paru intéressant de tenter de synthétiser le même type de complexe à partir de la pyridine, puisque notre premier système étudié au cours de ces travaux était $\text{Pd}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$, de plus Chaudhari (8) a réussi à isoler un intermédiaire lors de la carbonylation du méta-nitrochlorobenzène catalysée par $\text{Pd}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$.

Dans nos conditions, il ne se forme pas de complexe, le palladium est réduit en palladium zéro métallique.

Chaudhari, pour obtenir son complexe avait travaillé dans des conditions plus dures (Pco: 100bar; T: 200°C) et il avait remarqué que cet intermédiaire n'était stable que sous atmosphère de monoxyde de carbone et qu'il se décomposait en palladium métallique à l'air libre.

3-4 Nature du substrat

A partir de nitrosobenzène, que ce soit dans l'éthanol ou dans l'orthodichlorobenzène et dans les mêmes conditions que précédemment, il ne se forme pas de précipité, on obtient une solution noire homogène. Dans ces conditions le nitrosobenzène réagit pour donner principalement l'azoxybenzène:

ArNO:18,67mmol/ Pd(OAc)₂:0,46mmol/ ophen:1,39mmol/ T:80°C/ t:1h/ Solvant:EtOH:70cm³:

$$TT = 45\%; RR_{\text{azoxy}} = 32\%; RR_{\text{ArNH}_2} = 9\%.$$

3-5 Nature du précurseur

Lorsque l'on fait réagir un complexe du palladium zéro: Pd(DBA)₂ (DBA: dibenzylidèneacétone) avec le nitrobenzène, l'orthophénanthroline, sous 30bar de CO et à 80°C dans l'orthodichlorobenzène, il se forme un complexe vert. Les spectres RMN ¹H et IR de ce complexe diffèrent de ceux du complexe jaune obtenu à partir de l'acétate de palladium. Une étude comparative détaillée entre ce produit et le complexe I est décrite dans la partie expérimentale.

Dans ces conditions, Pd(DBA)₂ catalyse la déoxygenation du nitrobenzène en nitrosobenzène et en azoxybenzène:

ArNO₂:63,5mmol/ Pd(DBA)₂:1mmol/ o-phen:4,35mmol/ T:80°C/ Pco:30bar/ Solvant:ODCB:70cm³:

$$TT = 20\%; RR_{\text{ArNO}} = 12\%; RR_{\text{Azoxy}} = 5\%$$

3-6 Propriétés physiques

Le complexe 1 est stable à l'air.

Il est insoluble à froid dans la plupart des solvants, il n'est soluble que dans le diméthylsulfoxyde à faible concentration.

3-7 L'analyse centésimale

L'analyse centésimale met en évidence la présence de 23% de palladium dans le complexe. Les résultats sont consignés dans le Tableau 28.

Tableau 28: Analyse centésimale du complexe 1

Eléments	C	H	N	O	Pd
% massique	53,85	2,91	9,34	11,13	23,25

4 Analyses spectroscopiques

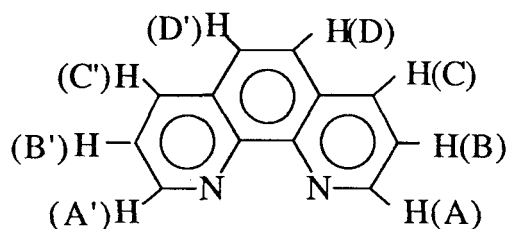
4-1 Résonance magnétique nucléaire

4-1-1-a RMNH (400MHz)

Le spectre (figure 28) laisse apparaître les déplacements chimiques correspondant à un noyau phénanthroline et à un noyau aromatique monosubstitué.

De plus les valeurs des intégrales nous indiquent qu'il y a un noyau phénanthroline pour un noyau aromatique dans le complexe.

◇ Noyau phénanthroline



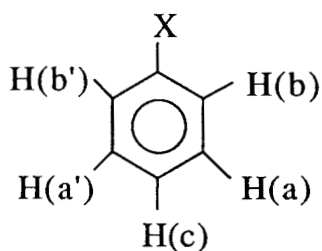
Les déplacements chimiques du noyau phénanthroline sont rassemblés dans le Tableau 29.

Tableau 29: Déplacements chimiques des protons du noyau phénanthroline

Protons	δ (ppm)	J (Hz)
A, A'	9,76; 9,92 2 pics distincts très larges	
B, B'	8,2 (quadruplet)	$J_{B,C}$: 8,17 $J_{A,B}$: 4,91
C, C'	8,9 (doublet)	$J_{C,B}$: 8,17
D, D'	8,25 (singulet)	

Les protons H(A) et H(A') ne sont pas équivalents, or dans le cas de la phénanthroline libre, ainsi que pour le complexe $\text{Pd}(\text{Phen})(\text{OAc})_2$ ils le sont (figures 29). Une dissymétrie du complexe pourrait expliquer ce résultat de plus le moment quadripolaire important du palladium provoque ce phénomène et induit la mauvaise résolution des pics.

◇ Noyau aromatique monosubstitué



Les protons H(a), H(a') sont équivalents ainsi que les protons H(b) et H(b'). Leurs déplacements chimiques sont consignés dans le Tableau 30.

Tableau30: Déplacements chimiques du noyau aromatique monosubstitué

Protons	δ (ppm)
b, b'	7,65(doublet)
a, a'	7,4(triplet)
c, c'	7,15(triplet)

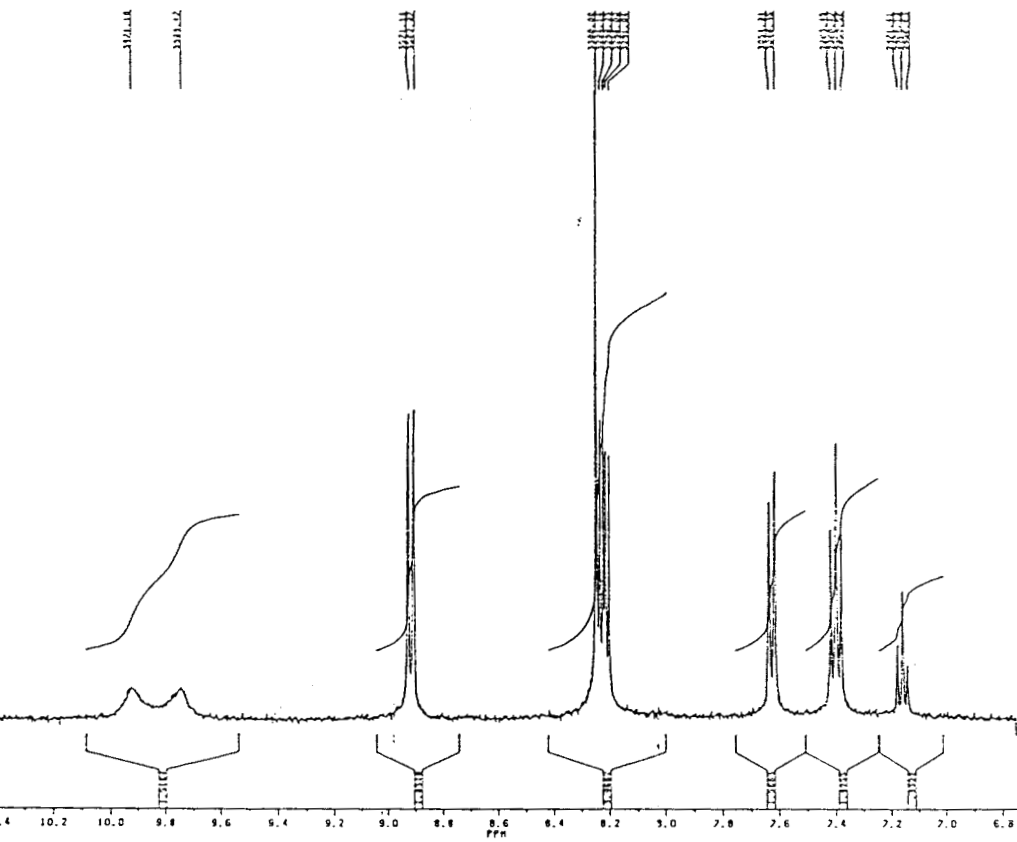


figure28: Spectre RMN ^1H du complexe1

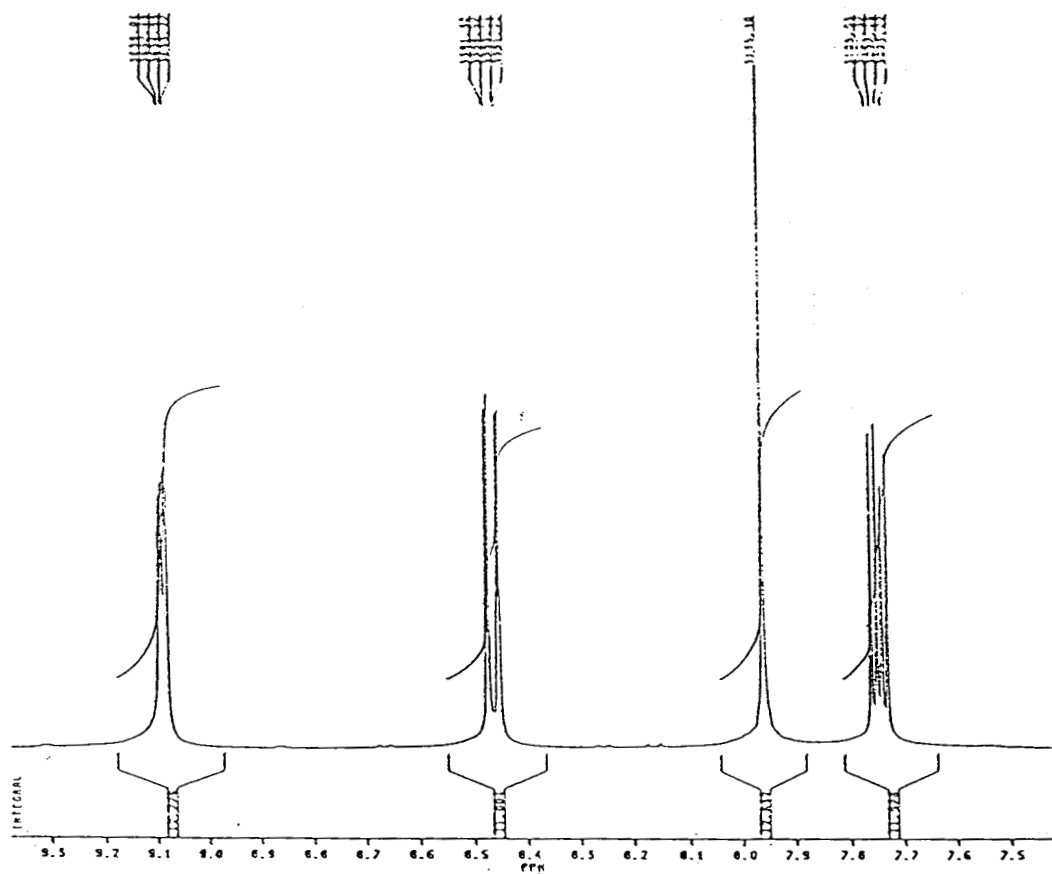


figure29-a: Spectre RMN ^1H de l'ortho-phénanthroline libre

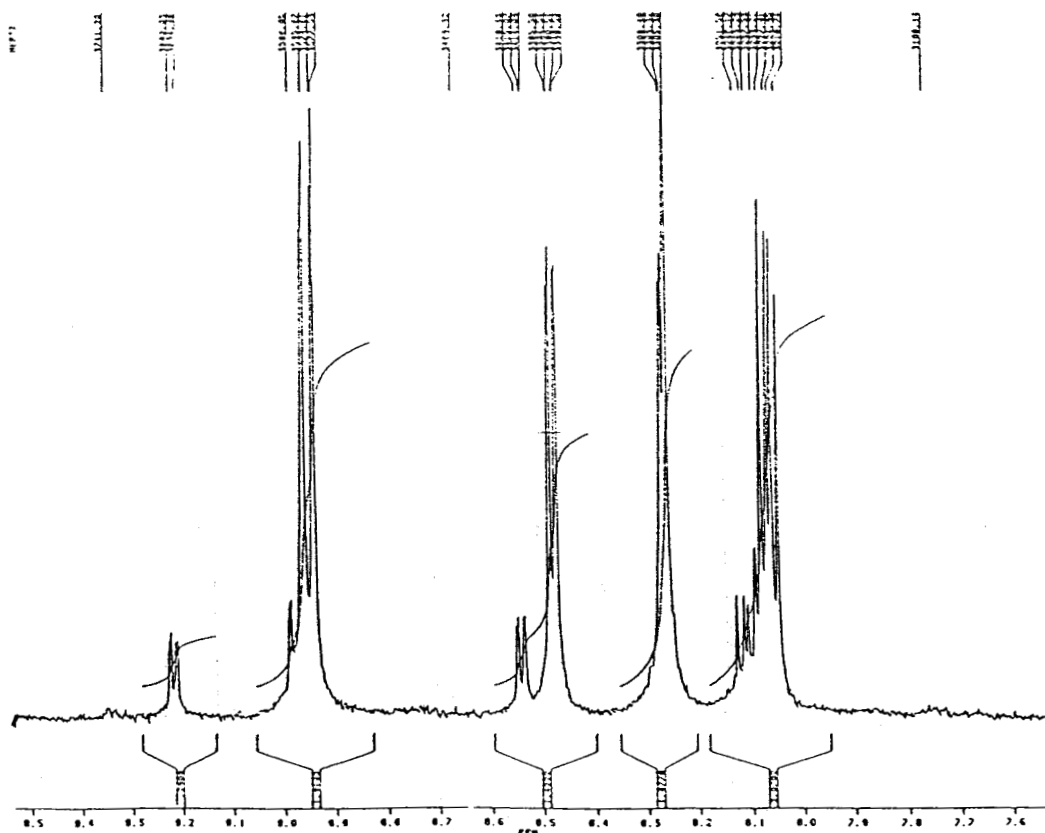


figure29-b: Spectre RMN ^1H de $\text{Pd}(\text{Phen})(\text{OAc})_2$

4-1-b RMN¹³C

Le complexe étant très peu soluble, il ne nous a pas été possible d'obtenir des informations en RMN¹³C liquide. Nous avons donc eu recours à la RMN¹³C du solide (figure 30). Le massif à 150 ppm correspond à un groupement carbonyle.

Donc d'après la RMN¹H, on sait que le complexe comporte un noyau phénanthroline et un noyau aromatique monosubstitué et ceci dans un rapport 1. Mais elle ne nous renseigne pas quant à la nature du groupement aromatique. La spectrométrie de masse et l'infrarouge vont nous permettre d'avoir des informations supplémentaires sur la nature de ce complexe.

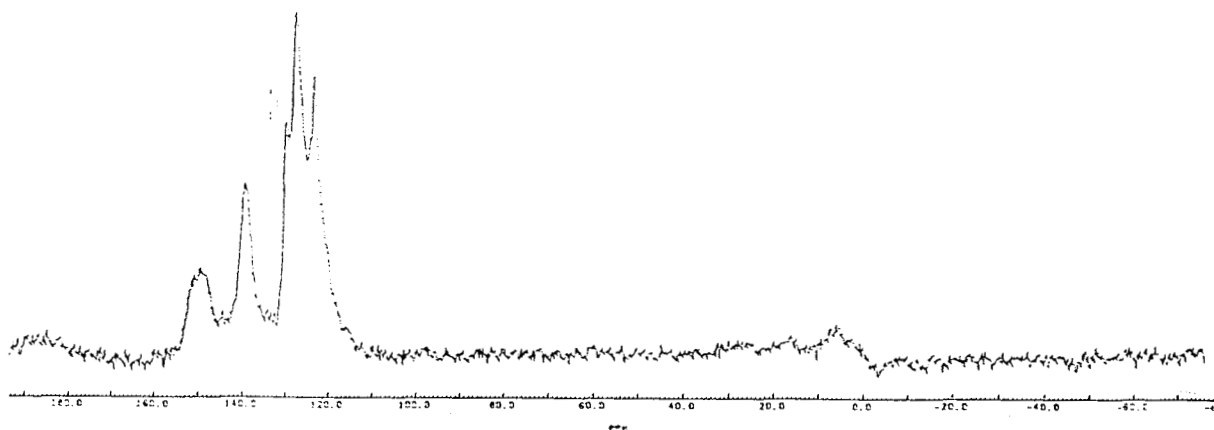


figure30: Spectre RMN¹³C du solide du complexe1

4-2 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse dite à bombardement atomique rapide (FAB) a été utilisée.

Le complexe est dissous dans la N-méthylpyrrolidone à faible température, la matrice étant le glycérol. Le Tableau 31 rassemble les différents isotopes du palladium ainsi que leur abondance naturelle.

Tableau31: Isotopes du palladium

Isotopes	Masse	Abondance naturelle
Pd¹⁰²	101,90	0,96%
Pd¹⁰⁴	103,90	10,97%
Pd¹⁰⁵	104,90	22,23%
Pd¹⁰⁶	105,90	27,33%
Pd¹⁰⁸	107,90	26,71%
Pd¹¹⁰	109,90	11,81%

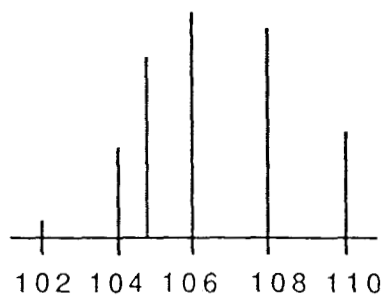


figure isotopique du palladium

La figure 31 représente la fragmentation et l'abondance relative des différents résidus issus du complexe. L'ion moléculaire n'a pu être détecté, mais l'identification des fragments nous renseigne quant à la nature du précurseur.

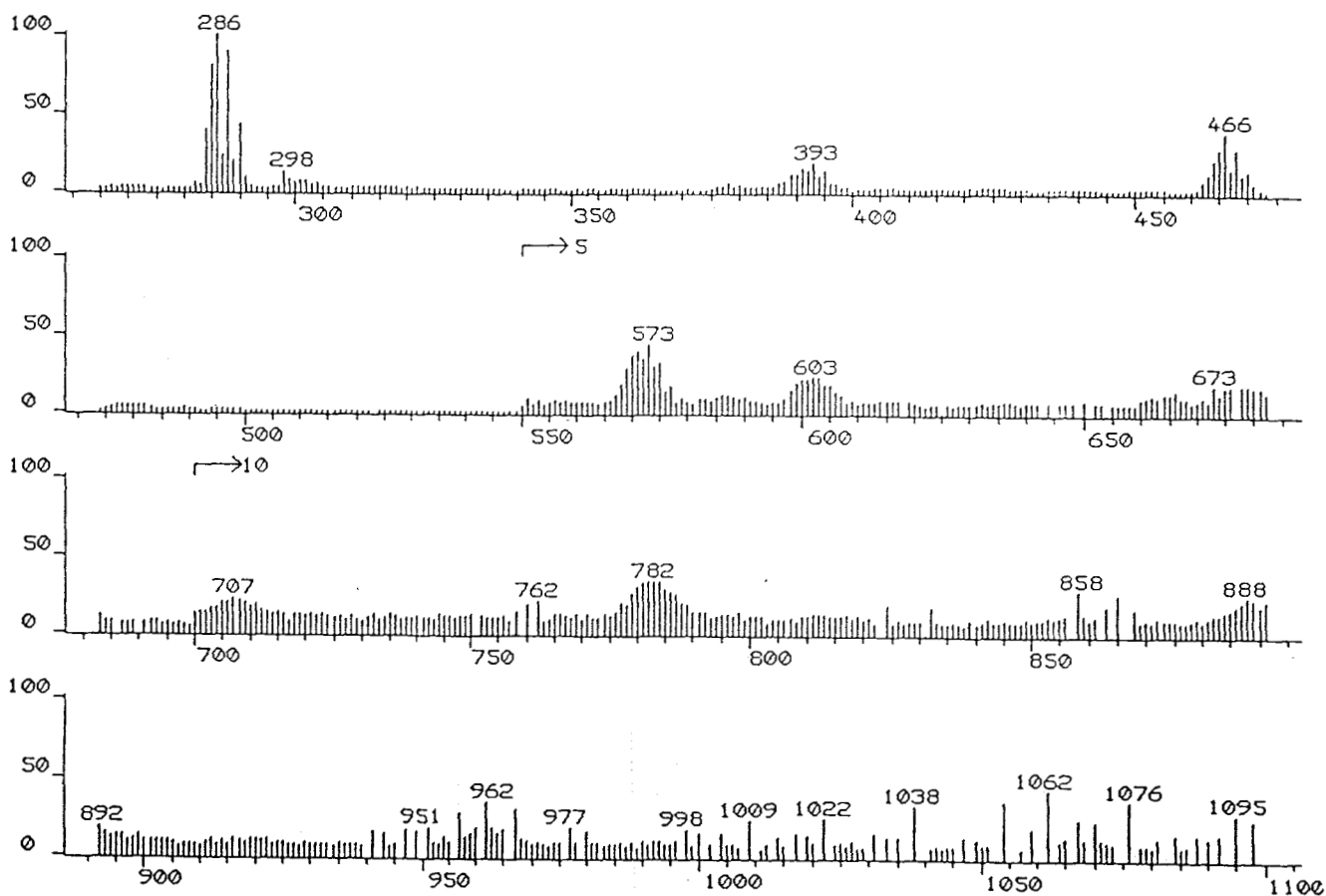
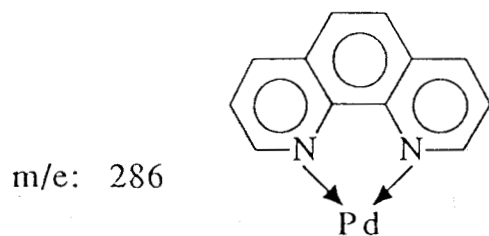
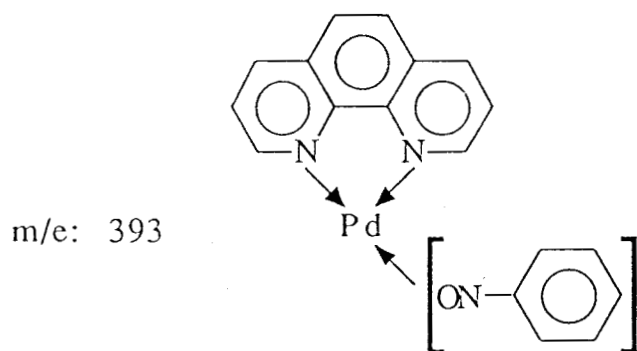
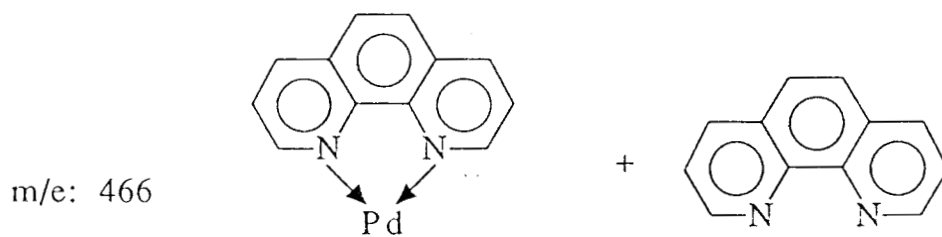
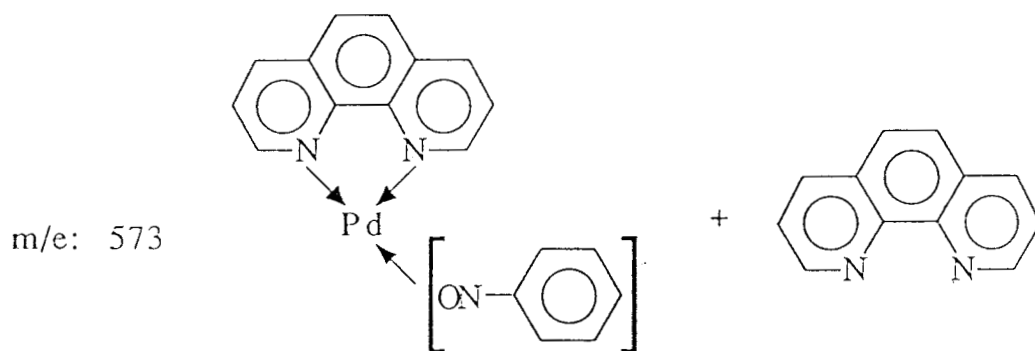
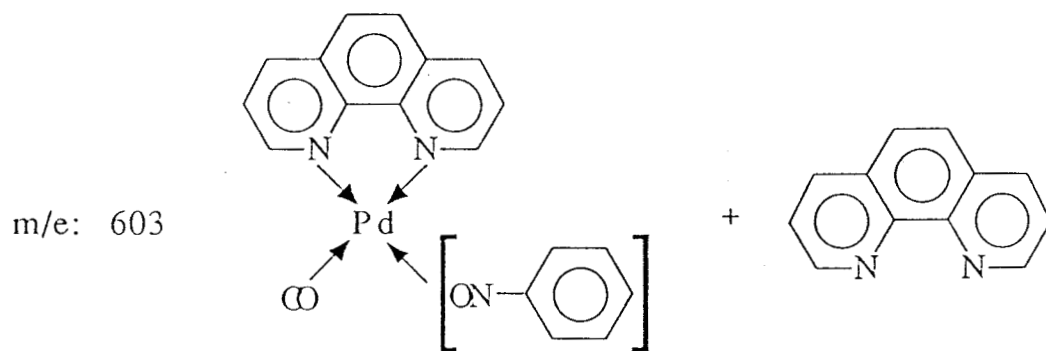


figure31: Spectre de masse du complexe1
(Matrice:NMP/glycérol)

Identification des fragments:

D'après l'identification des fragments, on peut penser que l'intermédiaire isolé est probablement un complexe dans lequel le nitrosobenzène est coordonné au palladium et qui serait ainsi le précurseur de l'isocyanate.

Si on chauffe brutalement le complexe dans la N-méthylpyrrolidone, le spectre laisse alors apparaître le fragment correspondant à l'intermédiaire nitrène à $m/e = 378$ (figure 32).

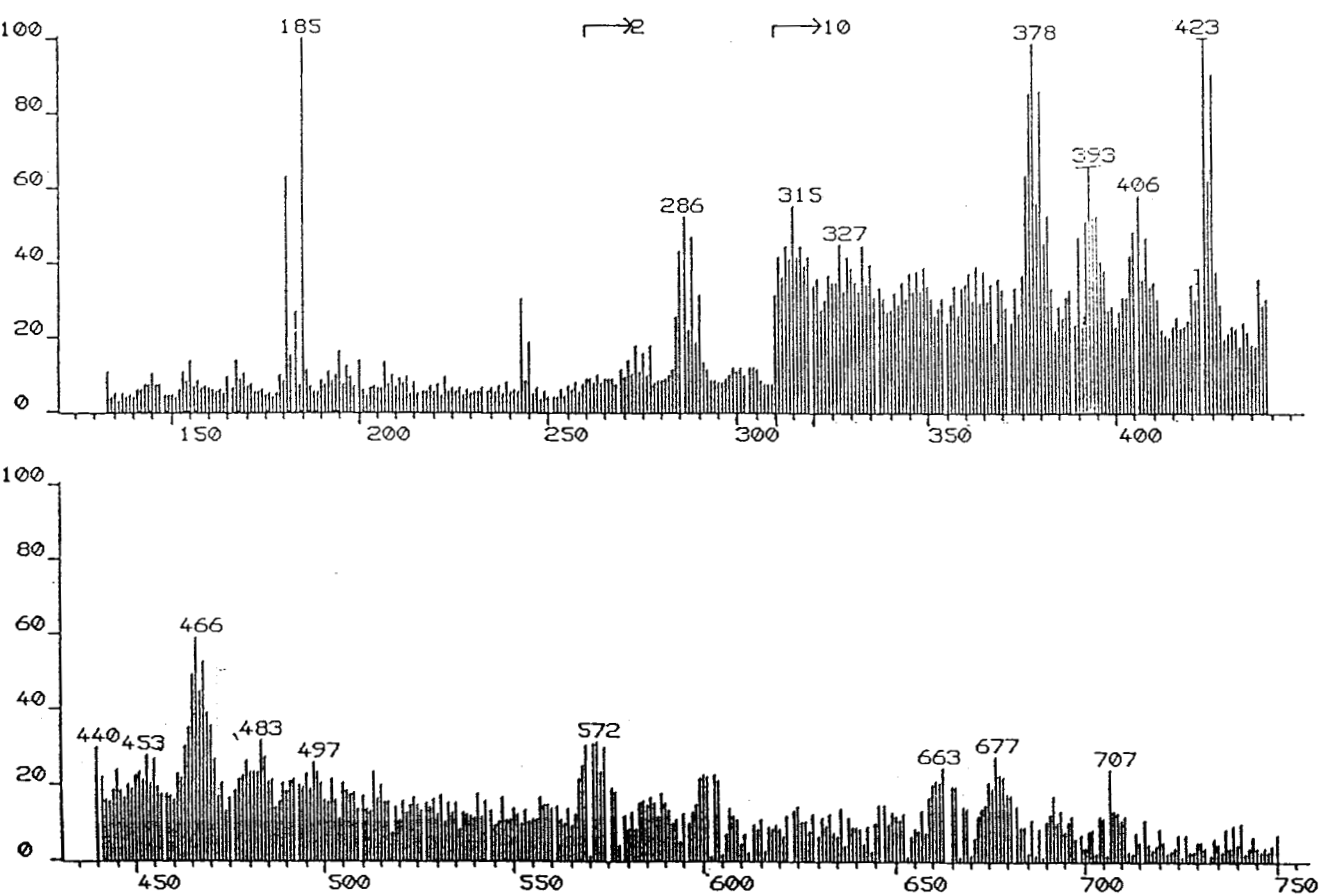
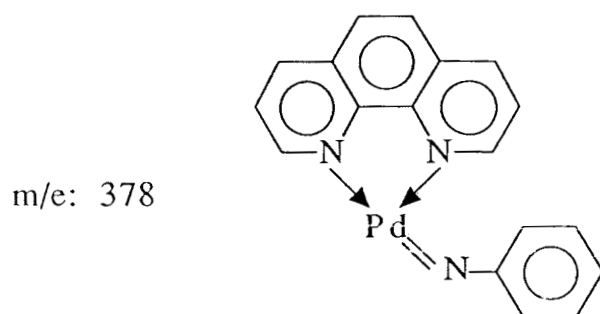


figure32: Spectre de masse du complexe1
(Matrice:NMP/glycérol)

4-3 Infra-rouge (figure 33)

Par comparaison avec le spectre infra-rouge de la phénanthroline libre et le spectre du complexe Pd(Phen)Cl₂ nous avons pu attribuer les bandes caractéristiques du noyau phénanthroline à: 1622cm⁻¹(f), 1587cm⁻¹(m), 1517cm⁻¹(m), 1430cm⁻¹(f), 1350cm⁻¹(fa), 1147cm⁻¹(fa), 1123cm⁻¹(fa), 1108cm⁻¹(fa), 1078cm⁻¹(fa), 850cm⁻¹(f), 782cm⁻¹(m), 694cm⁻¹(f).

Les fréquences de vibration à 1492cm⁻¹(fa), 1482cm⁻¹(fa), 1452cm⁻¹(fa), 738cm⁻¹(m), 722cm⁻¹(f) sont caractéristiques du noyau aromatique du nitrobenzène.

Pour déterminer les bandes caractéristiques du groupement nitroso, nous avons synthétisé le complexe à partir de nitrosobenzène marqué à l'azote 15. Nous avons donc comparé l'infrarouge de ce complexe (¹⁵N) (figure 34) avec celui synthétisé à partir de nitrosobenzène (¹⁴N) (figure 33). On remarque deux déplacements conséquents des bandes à 1254cm⁻¹(m) et à 1045cm⁻¹(f) vers les fréquences inférieures (Tableau 32).

(f: forte; m: moyenne; fa: faible)

Tableau 32

	¹⁴ N	¹⁵ N	$\nu(^{14}\text{NO}) - \nu(^{15}\text{NO})$
$\nu(\text{NO})$	1254cm ⁻¹	1243cm ⁻¹	11cm ⁻¹
$\nu(\text{NO})$	1045cm ⁻¹	1038cm ⁻¹	7cm ⁻¹

Les vibrations à 1254cm⁻¹ et à 1045cm⁻¹ sont donc attribuables au nitrosobenzène; mais l'infrarouge ne nous donne pas de renseignement quant à son mode de coordination.

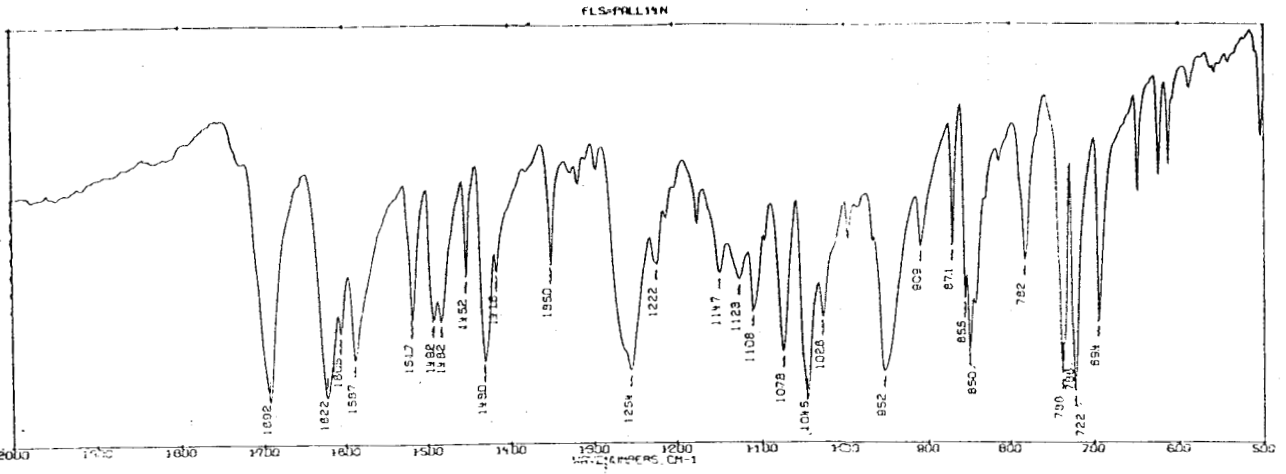


figure33: Spectre infra-rouge du complexe1(^{14}N)

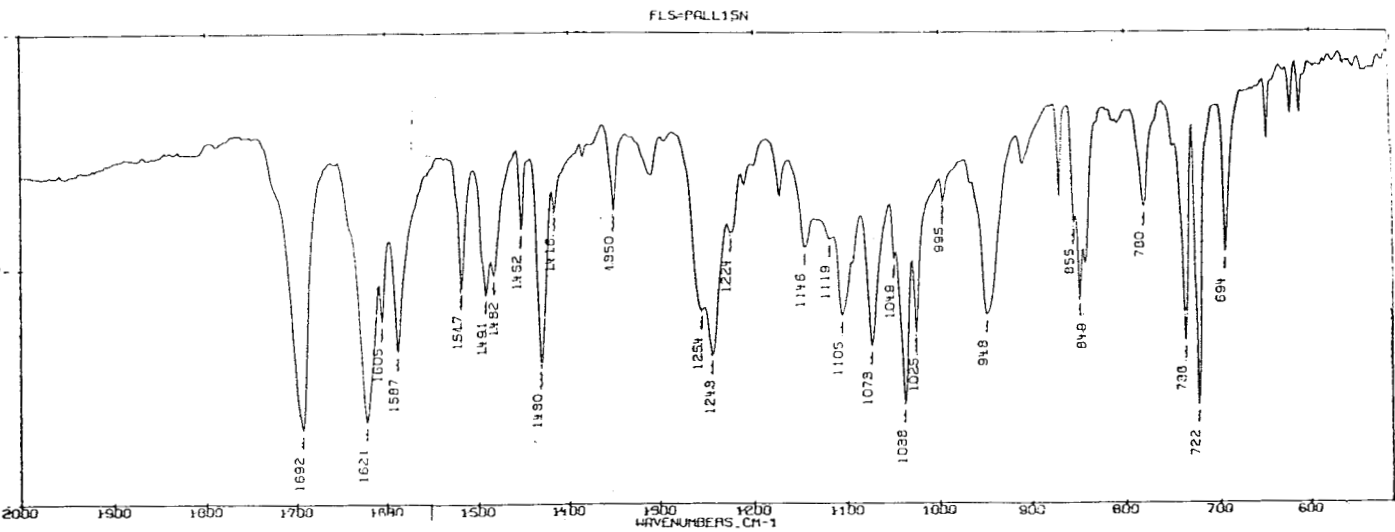
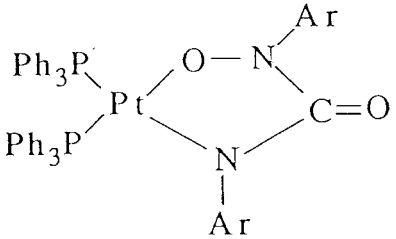
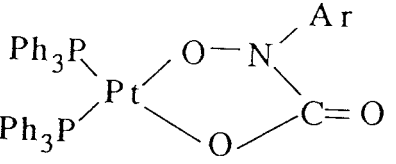


figure34: Spectre infra-rouge du complexe1(^{15}N)

La bande de vibration à 1692cm^{-1} est attribuée à la fréquence de vibration $\nu(\text{CO})$. Plusieurs possibilités peuvent être envisagées vis-à-vis de la nature du mode de coordination du groupement carbonyle.

Le Tableau 33 est un récapitulatif des valeurs des fréquences de vibration du groupement carbonyle selon son mode de coordination.

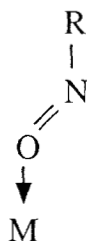
Tableau33: Fréquences de vibration du groupement carbonyle selon son mode de coordination au métal.

CO	$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$	Exemples
Terminal	2000-2200	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ $\nu(\text{CO}): 2028\text{cm}^{-1}, 1994\text{cm}^{-1}$ (77)
Ponté	2000-1800	$[\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ $\nu(\text{CO}): 1980\text{cm}^{-1}$ (78) $[\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_6(\text{PBU}_3)_4]$ $\nu(\text{CO}): 1960\text{cm}^{-1}$ (79) $[\text{Pd}_7(\mu\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO})_4(\text{PMe}_3)_7]$ $\nu(\text{CO}): 1960\text{cm}^{-1}$ (80)
D'une Fonction Acide Ester Isocyanate ...	1680-1580	 $\nu(\text{CO}): 1608\text{cm}^{-1}$ (62)  $\nu(\text{CO}): 1635\text{cm}^{-1}$ (66) $\text{Pd}(\text{pnp})(\text{CONHC}_6\text{H}_5)\text{Cl}$ $\nu(\text{CO}): 1640\text{cm}^{-1}$ (81) (pnp: 2,6-bis(diphénylphosphinométhyl)pyridine)

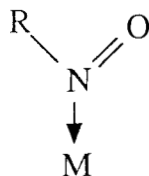
D'après les données de ce tableau et la faible valeur de la fréquence de vibration du groupement CO, il paraît logique de penser que le groupement carbonyle soit inséré dans la liaison Pd — ONAr. Si tel est le cas, on peut concevoir que cette réaction se fasse en ayant formé au préalable un intermédiaire nitroso.

Nous avons vu que trois modes de coordination peuvent être envisagés pour le groupement nitroso:

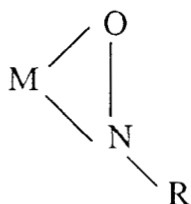
◇ mode D: le groupement nitroso est coordiné au métal par l'atome d'oxygène:



◇ mode E: le groupement nitroso est coordiné au métal par l'atome d'azote:



◇ mode F: le groupement nitroso est coordiné au métal par l'atome d'oxygène et d'azote en même temps:



Le mode de coordination D est très rare.

Pour les complexes de type $\text{PdCl}_2(\text{ArNO})_2$, $\text{PtCl}_2(\text{ArNO})_2$: le groupement nitroso se coordine au métal selon le type E.

Les complexes de type F ont un métal au degré d'oxydation faible, de plus ils réagissent avec des molécules insaturées (64, 65, 66) selon le Schéma 12.

Pour ce type de complexe, l'azote du groupement nitroso a un caractère nucléophile et attaque le carbone électrophile de la molécule entrante.

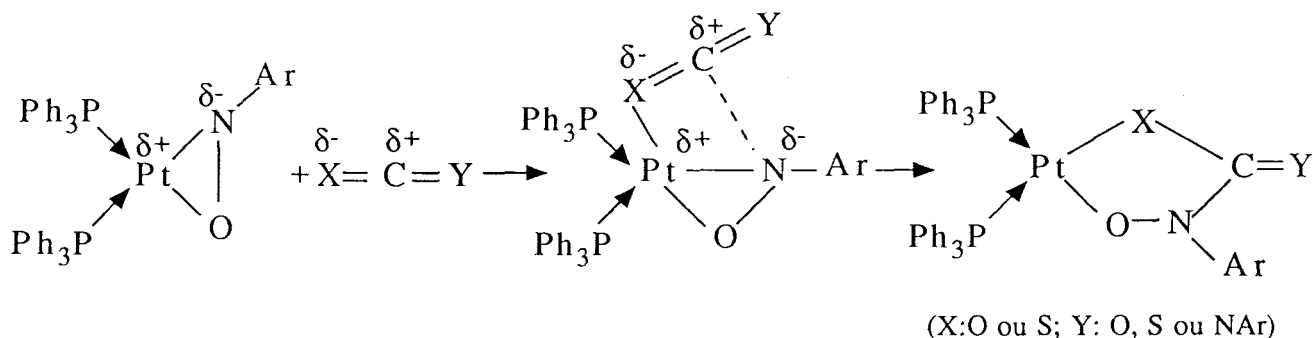


Schéma 12: Réactivité du complexe $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{ArNO})$ avec les molécules insaturées (64, 65, 66)

A la vue de ces données bibliographiques, on peut penser que pour la synthèse de ce complexe préalable, le groupement nitroso se coordine au palladium selon le type F et qu'il réagit avec le monoxyde de carbone pour donner l'intermédiaire isolé (Schéma 13).

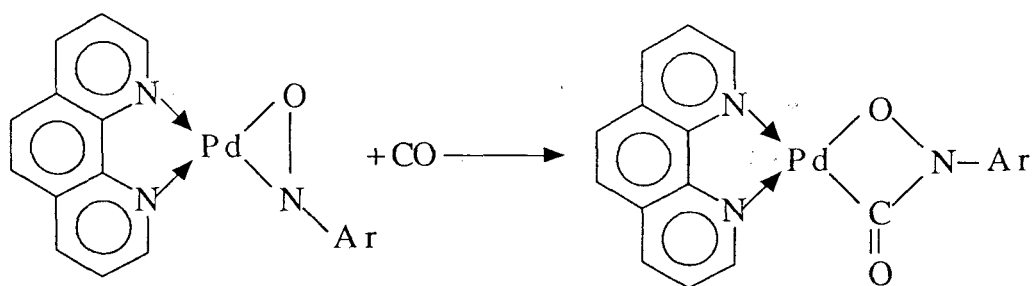


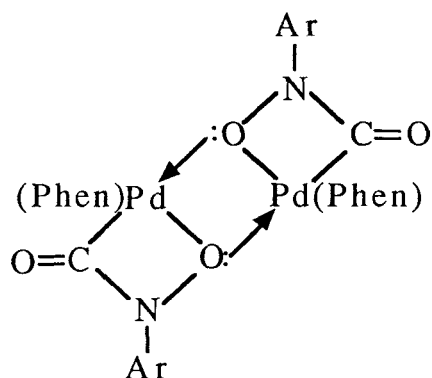
Schéma 13: Structure proposée pour le complexe 1

Néanmoins, il ne nous a pas été possible de déterminer la structure de ce complexe aux rayons X; en effet nous n'avons pas réussi à le cristalliser, sa faible solubilité rendant cette opération difficile.

Donc la structure proposée reste hypothétique tout en reposant cependant sur des données bibliographiques acquises.

De plus on ne peut déterminer s'il s'agit d'un monomère ou d'un polymère; la faible solubilité du complexe laisse penser qu'il s'agit d'un polymère.

Dans le cas d'un dimère, la structure envisagée pourrait être la suivante:



Les complexes $[\text{Pd}(\text{ArNO})(\text{P}^t\text{Bu}_3)]_3$ (61) et $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{ArNO})]_2$ (82) ont une structure de ce type.

Dans ce chapitre, nous avons donc proposé une structure pour l'intermédiaire isolé, nous allons maintenant étudier sa réactivité en vue de confirmer sa structure et d'élucider le mécanisme de la carbonylation du nitrobenzène en isocyanate.

5-Réactivité du complexel

Nous avons effectué des manipulations stoechiométriques à partir de cet intermédiaire en présence de cocatalyseur (acide-2,4,6-triméthylbenzoïque, acide de Lewis) en voie directe (dans l'ODCB) et en voie indirecte (dans l'éthanol), sous pression de monoxyde de carbone ou sous pression d'azote.

Ces différents résultats sont consignés dans les Tableaux 34, 35, 36 et 37.

Dans un autre chapitre, le complexel sera testé en catalyse.

Tableau 34: Réactivité du complexe I à 170°C dans l'ODCB (Voie Directe)

Essais	P _{co} /P _{N₂}	Cocatalyseur (Cocatal/Cplxel)	t (h)	CO ₂ (mmol)	RR ArNCO%	RR DFU%	RR TPB%
1	P _{co} :80bar	sans	1,5	n.d	32	11	2
			2		32	13	7
			4		30	15	15
			18		18	20	23
2	P _{co} :20bar	sans	1,5	0,35	30	9	3
			2		35	14	9
			4		33	16	14
			18		15	22	22
3	P _{co} :20bar (a)	sans	1,5	0,365	34	6	5
			2		36	13	7
			4		36	14	n.d
			18		17	19	23
4	P _{co} :20bar	2,4,6TMBA (1)	1,5	0,345	31	5	6
			2		36	10	9
			4		34	11	14
			18		16	20	24
5	P _{co} :20bar	2,4,6TMBA (4,5)	1	0,348	55	8	0
			1,5		55	8	0
			2		52	12	0
			3,5		52	12	0
6	P _{N₂} :20bar	2,4,6TMBA (4,5)	1	n.d	52	12	0
			1,5		52	12	0
			2		10	0	0
			18		13	0	0
7	P _{co} :20bar	FeCl ₃ (4,5)	1	n.d	15	0	0
			1,5		15	0	0
			2		30	2	0
			18		27	10	1
					27	10	10
					16	3	30

Conditions opératoires: Cplxel 1 0,35mmol; ODCB: 70cm³;

ophen/Cplxel: 2;

(a): sans phénanthroline; n.d: non déterminé.

Tableau 35: Réactivité du complexe 1 à 170°C dans l'éthanol (Voie Indirecte)

Essais	Pco/PN2	Cocatalyseur (Cocatal/CPIXEL)	t(h)	nombre de moles CO ₂ (mmol)	RR ArNHCOEt%	RR DPU%	RR TPB%	RR ArNH ₂ %
8	Pco:20bar	sans	1,5	0,355	40	5	0	0
			3,5		58	7	0	0
			4		70	12	0	0
9	PN2:20bar	2,4,6 TMBDA (4,5)	18	0,358	80	17	0	0
			1		4	0	0	47
			1,5		8	0	0	62
			2		9	0	0	68
			18		15	0	0	80

Conditions opératoires: CPIXEL : 0,35mmol ; ophen/CPIXE : 2 ;
EtOH : 70cm³

Tableau 36: Réactivité du complexe 1 dans l'éthanol à 90 °C

(Voie Indirecte)

Essais	Pco	Cocatalyseur (Cocata/Cplx1)	t(h)	nombre de moles CO ₂ (mmol)	RR ArNO ₂	RR ArNHCOOEt%	RR DPU%	RR TPB%
10	20bar	sans	1	0,365	non détecté	9	4	0
			1,5		non détecté	27	12	0
			3,5		non détecté	43	13	0
			18		non détecté	80	20	0
11	20bar	2,4,6TMBA (4,5)	0,8	0,348	non détecté	35	3	0
			1,25		non détecté	70	10	0
			2		non détecté	75	12	0
			4		non détecté	80	15	0
12	20bar	FeCl ₃ (4,5)	0,25	n.d(a)	86	2	0,8	0
			0,33		60	5	1,2	0
			0,66		5	45	4	0
			1		0	72,5	10	0

Conditions opératoires: Cplx1 : 0,35 mmol ; ophen/Pd : 2 ;

EtOH : 70 cm³.

(a): n.d: non déterminé.

Tableau 37: Réactivité du complexel à 20°C

Essais	Solvant	Pco/PN ₂	Cocatalyseur (Cocatz/Cplexel)	t(h)	moles CO ₂ (mmol)	RR% ArNO	RR% ARNHCOOEI	RR% DPU	RR% TPB
1 3	EtOH	PN ₂ :20bar	FeCl ₃ (4,5)	1	0	64	0	0	0
				2		64	0	0	
				3		64	0	0	
1 8				18		64	0	0	
1 4	EtOH	PN ₂ :20bar	FeCl ₃ (0,5)	1	0	Le cplexel est insoluble			
				18		Le cplexel est insoluble			
1 5	EtOH	PN ₂ :20bar	TiCl ₄ (4,5)	1	0	60	0	0	0
				2		60	0	0	
				3		60	0	0	
1 8				18		60	0	0	
1 6	EtOH	PN ₂ :20bar	KMnO ₄ (4,5)	1	0	Le cplexel est insoluble			
				18		Le cplexel est insoluble			
1 7	EtOH	PN ₂ :20bar	Quinone (4,5)	1	0	Le cplexel est insoluble			
				18		Le cplexel est insoluble			
1 8	EtOH	PN ₂ :20bar	HCl (4,5)	1	0	32	0	0	0
				2		32	0	0	
				3		32	0	0	
1 8				18		32	0	0	
1 9	EtOH	PN ₂ :20bar	2,4,6TMB (4,5)	1	0	Le cplexel est insoluble			
				18		Le cplexel est insoluble			
2 0	EtOH	Pco:20bar	FeCl ₃ (4,5)	1	0	63	0	0	0
				2		63	0	0	
				3		63	0	0	
1 8				18		63	0	0	
2 1	ODCB	PN ₂ :20bar	FeCl ₃ (4,5)	1	0	* 35	0	0	0
				2		35	0	0	
				3		35	0	0	
1 8				18		0	0	0	
2 2	ODCB	Pco:20bar	FeCl ₃ (4,5)	1	0	* 33	0	0	0
				2		33	0	0	
				3		33	0	0	
1 8				18		0	0	0	

Conditions opératoires: Cplexel : 0,124mmol; Solvant : 30cm³

* ArNCO

5-1 Résultats

5-1-1 Réactivité du complexe 1 sous Pco

5-1-1-a Voie Directe

◇ *T: 170°C; Pco: 80 bar (Essai 1, Tableau 34)*

Dans un premier temps, les essais ont été menés dans les mêmes conditions que celles de la catalyse: Pco: 80 bar, T: 170°C.

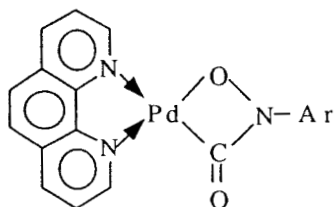
Dans ces conditions (Essai 1) le complexe se décompose principalement en isocyanate de phényle, les produits secondaires étant la diphénylurée et la triphénylbiurée. Il ne se forme pas d'azobenzène et d'azoxybenzène. Après 2 heures de réaction, le rendement en isocyanate de phényle atteint 32%, puis celui-ci diminue au profit des produits de condensation. La solution finale est limpide avec un dépôt noir de Pd(0).

◇ *Influence de la pression de CO (Essai 2, Tableau 34)*

La pression de monoxyde de carbone n'a pas d'influence sur la réactivité du complexe 1; en effet sous 20 bar de CO, les résultats sont sensiblement identiques à ceux de l'essai effectué sous 80 bar de CO. Donc dans la suite de notre étude les essais seront menés sous 20 bar de CO. De plus au cours de cet essai, du dioxyde de carbone se forme en quantité stoechiométrique par rapport au complexe. Ce résultat confirme bien la structure proposée.

On peut donc penser que dans un premier temps, le nitrosobenzène est probablement réduit en nitrène. Cet intermédiaire nitrène n'a pas été mis en évidence. Sous monoxyde de carbone, cet intermédiaire réagira pour former l'isocyanate.

D'après les analyses spectroscopiques, nous avons proposé la structure suivante pour le complexe 1:



Donc sous CO, le schéma 24 suivant peut-être proposé:

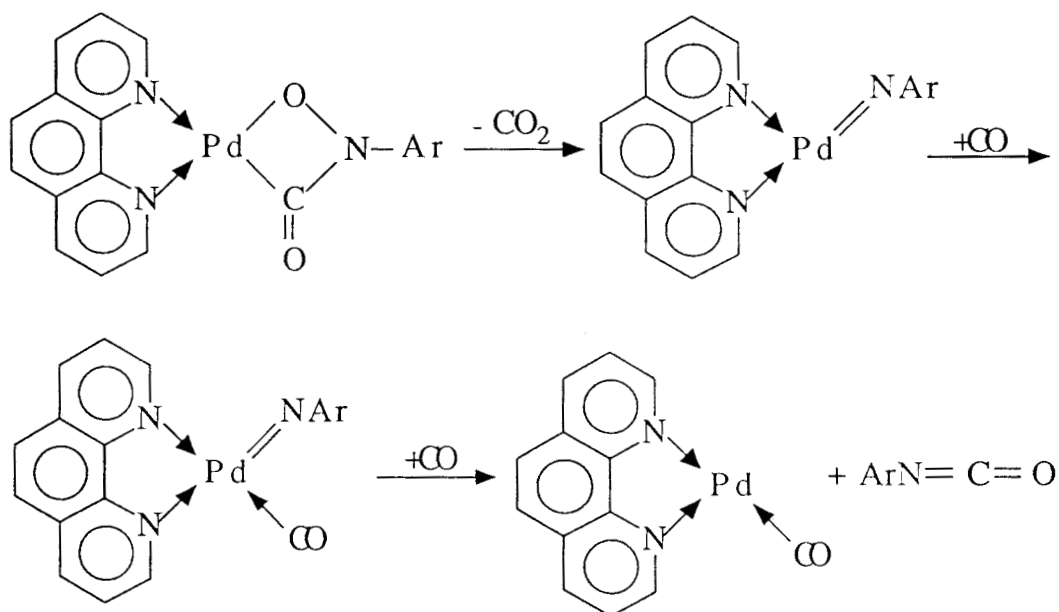
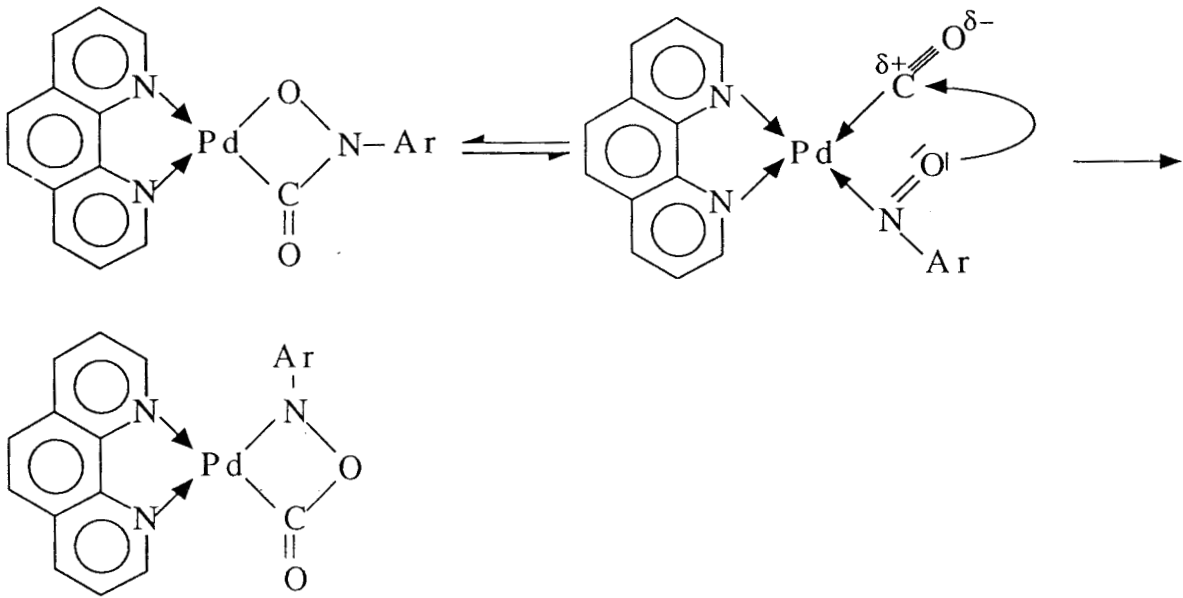


Schéma 14

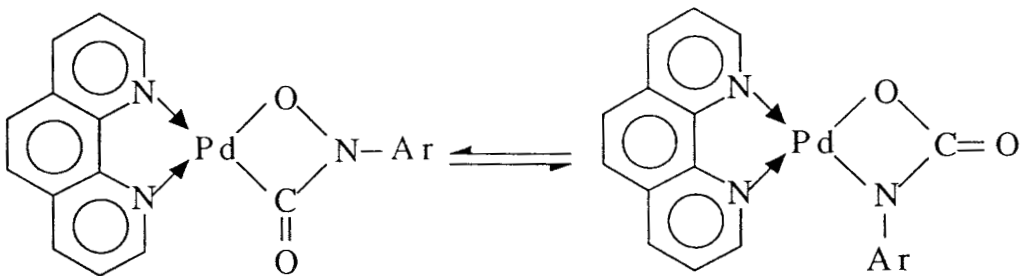
Néanmoins, seul un réarrangement du complexe pourrait expliquer le dégagement de CO_2 : deux types d'équilibre sont envisageables:

Equilibre 1:



Le complexe 1 peut être en équilibre avec un intermédiaire dans lequel le groupement nitroso est coordonné au métal par l'atome d'azote, l'attaque nucléophile de l'oxygène sur le groupement carbonyle donnera alors un complexe qui pourra libérer du dioxyde de carbone.

Equilibre 2:



◇ Influence de la température

Si le complexe 1 est chauffé pendant une heure sous 20 bar de CO, à 90°C dans l'ODCB, on observe alors la formation d'un complexe vert.

Au cours de cet essai, il ne se forme pas de produit de réaction et il n'y a pas de dégagement de CO₂.

Les spectres infra-rouge et RMN¹H de ce complexe vert sont identiques à ceux du complexe jaune de départ (figures 35).

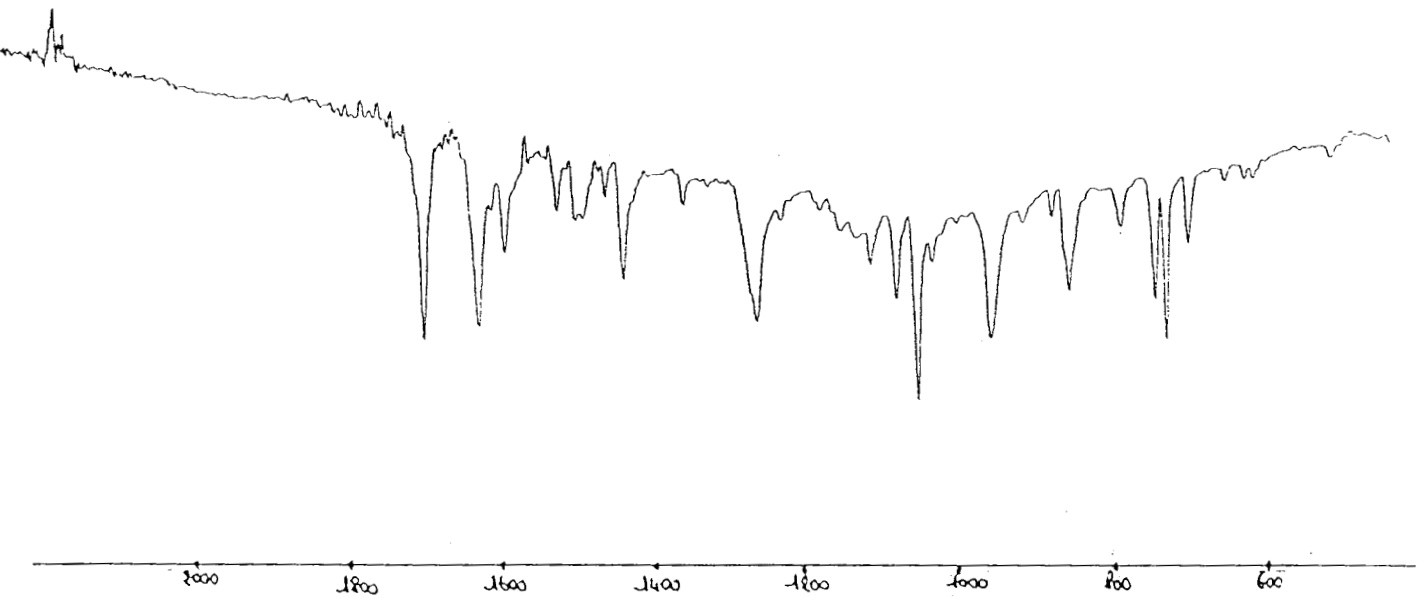


figure35-a: Spectre infra-rouge du complex1 chauffé dans l'ODCB sous 20bar de CO à 90°C

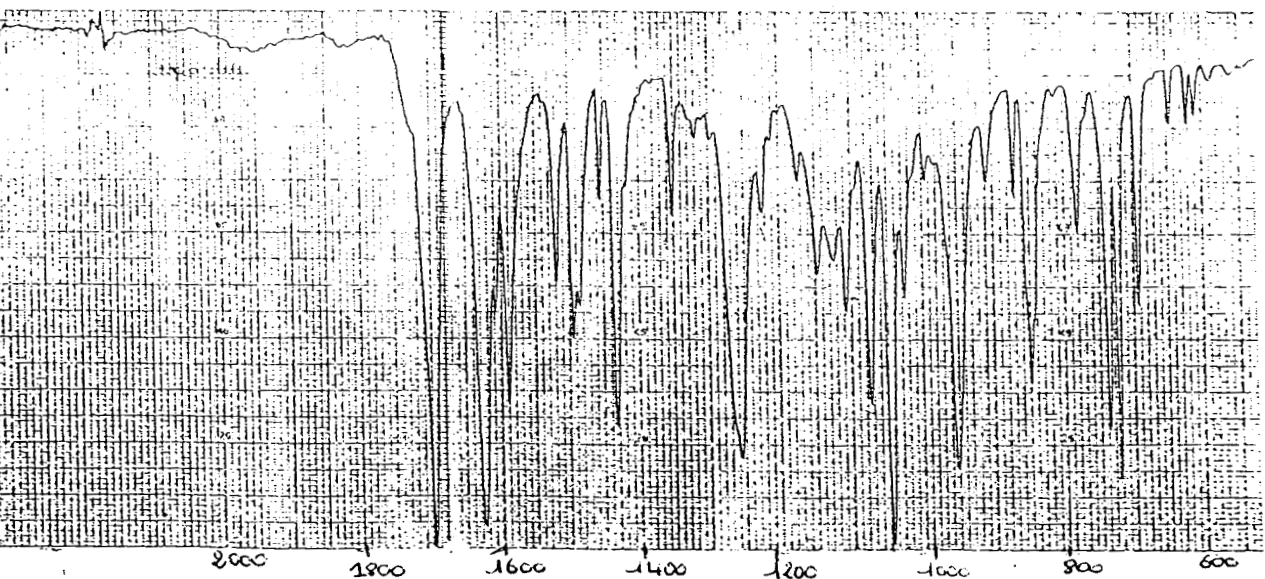


figure35-b: Spectre infra-rouge du complex1

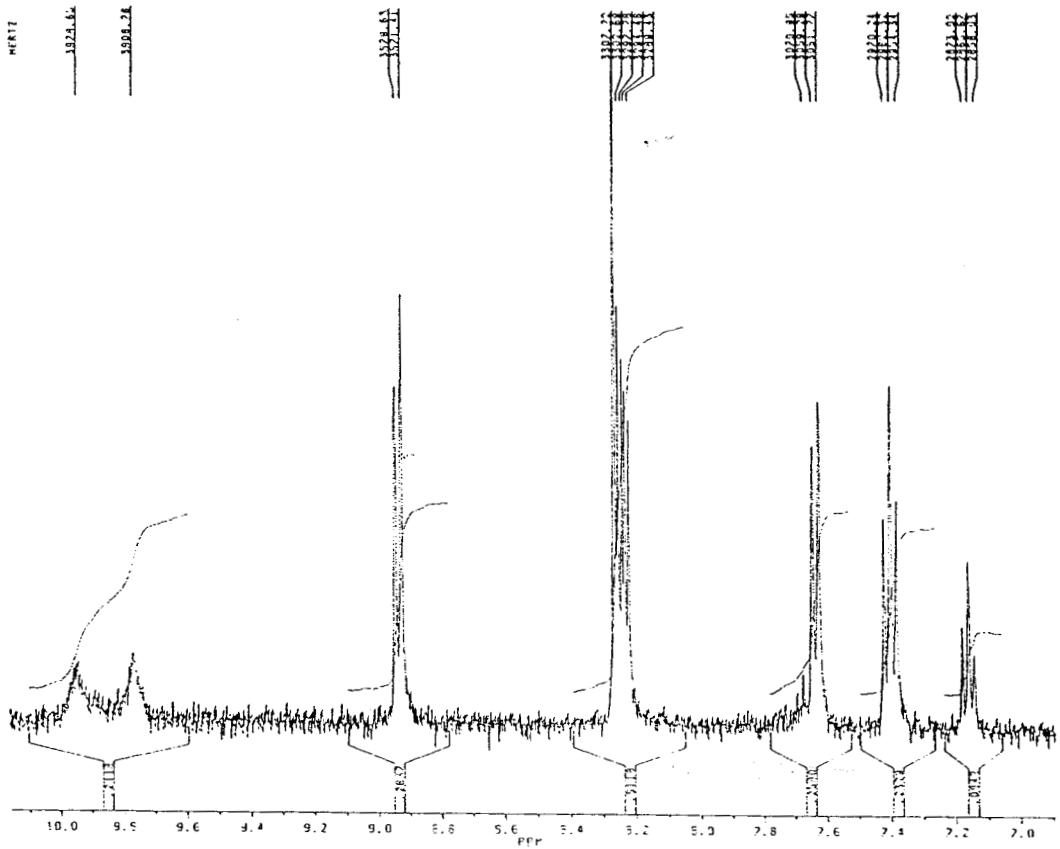


figure35-c: Spectre RMN¹H du complexe 1 chauffé dans l'ODCB sous 20bar de CO à 90°C

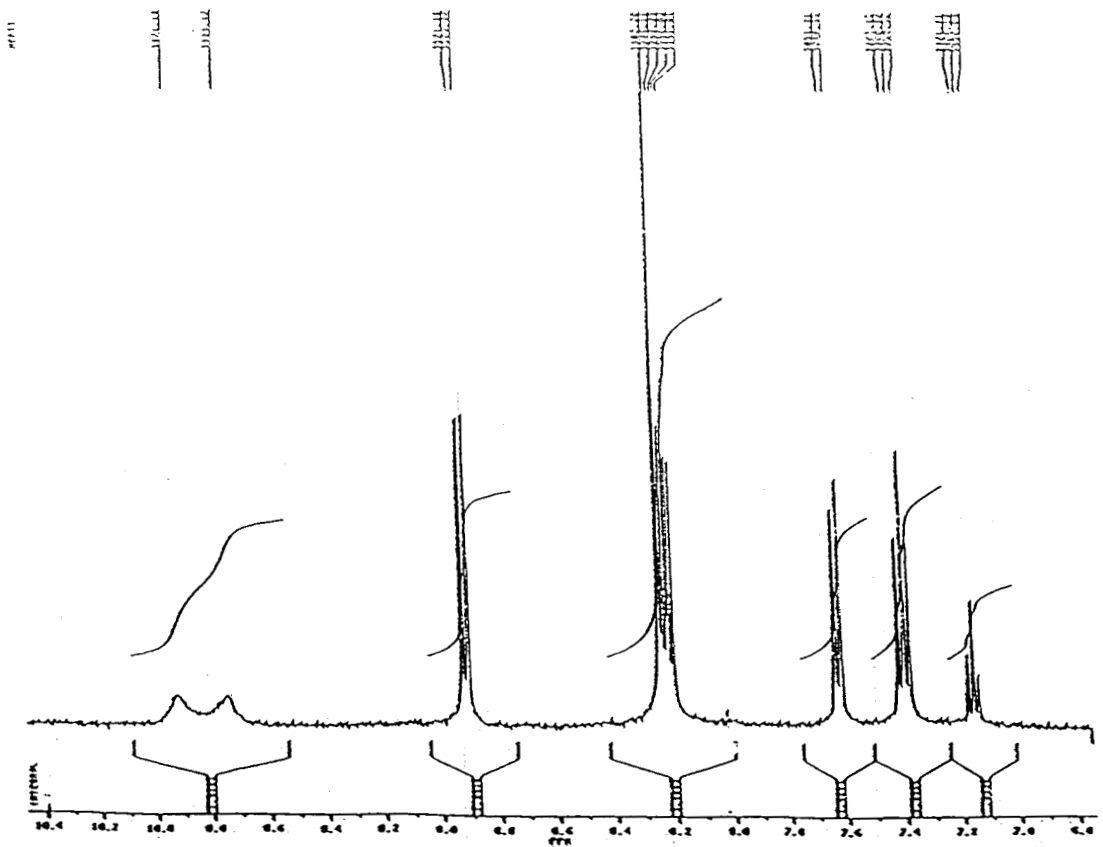


figure35-d: Spectre RMN¹H du complexe 1

◇ *Influence d'un excès de phénanthroline libre dans le milieu (Essai 3, Tableau 34)*

La présence de phénanthroline libre dans le milieu n'a pas d'influence sur la vitesse de la réaction, ainsi que sur la sélectivité en isocyanate. En effet, nos premiers essais ont été effectués en présence de phénanthroline (phen/cplx1 = 2), nous les avons repris sans ajouter de phénanthroline et dans ce cas on ne constate pas d'évolution des résultats.

5-1-1-b Voie indirecte

◇ *T: 170°C; Pco: 20 bar (Essai 8, Tableau 35)*

A 170°C et sous 20 bar de CO, le complex1 dans l'éthanol est très réactif, la réaction est complète: 80% de phénylcarbamate d'éthyle sont formés, alors qu'en voie directe, les rendements en isocyanate de phényle ne dépassent pas 40%.

Cette grande réactivité du complex1 dans l'éthanol, nous a permis de travailler à plus faible température. Nous avons repris l'essai à 90°C (Essai 10, Tableau 36), dans ces conditions la vitesse est plus lente, mais la réaction est totale et les mêmes rendements en phénylcarbamate d'éthyle sont obtenus.

Pour ces deux essais, il y a aussi dégagement de CO₂ en quantité stoechiométrique par rapport au complexe.

Donc en voie directe, comme en voie indirecte sous des conditions opératoires douces, le complex1 réagit pour donner principalement de l'isocyanate ou du carbamate, néanmoins dans l'ODCB, la réaction n'est pas totale, et la sélectivité en isocyanate de phényle reste faible.

5-1-2 Réactivité du complexe1 en présence d'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque

L'étude de la réactivité du complexe1 en présence d'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque est intéressante, puisque ce cocatalyseur induit une très bonne sélectivité en isocyanate, lors de la carbonylation réductrice du nitrobenzène.

5-1-2-a Sous pression de monoxyde de carbone

◇ *Voie Directe: T: 170°C; P_{CO}: 20 bar*
(Essais 4, 5; Tableau 34)

Il est nécessaire de travailler avec un large excès d'acide pour observer un accroissement de la sélectivité en isocyanate: si le rapport $H^+/Pd = 1$, les rendements en isocyanate sont identiques à ceux obtenus en absence d'acide (Essai 4). Nous avons donc choisi de travailler avec un rapport H^+/Pd élevé ($H^+/Pd = 4,5$) (Essai 5), dans ces conditions la sélectivité en isocyanate atteint 55%, alors que dans l'essai effectué en absence d'acide (Essai 4) elle est inférieure à 40%. Au bout d'une heure de réaction, le rendement en isocyanate n'augmente plus et la réaction s'arrête.

Dans ce cas aussi, du dioxyde de carbone se forme en quantité stoechiométrique par rapport au complexe.

◇ *Voie Indirecte: T: 90°C; p_{CO}: 20 bar*
(Essai 11, Tableau 36)

Dans ce cas, après 4 heures de réaction, tout le complexe a réagi et 80% de phénylcarbamate d'éthyle sont formés.

◇ *Discussion: rôle de l'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque*

En voie directe, l'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque induit une meilleure sélectivité en isocyanate de phényle, mais il n'a pas d'influence vis-à-vis de la réactivité du complexe. En effet la réaction n'est pas totale, de plus elle s'arrête rapidement.

Dans l'éthanol, l'acide augmente la vitesse de la réaction.

Il est donc logique de penser que l'acide favoriserait l'insertion de CO dans la liaison Pd-(NAr) en vue de former le précurseur isocyanate selon le Schéma 15 suivant:

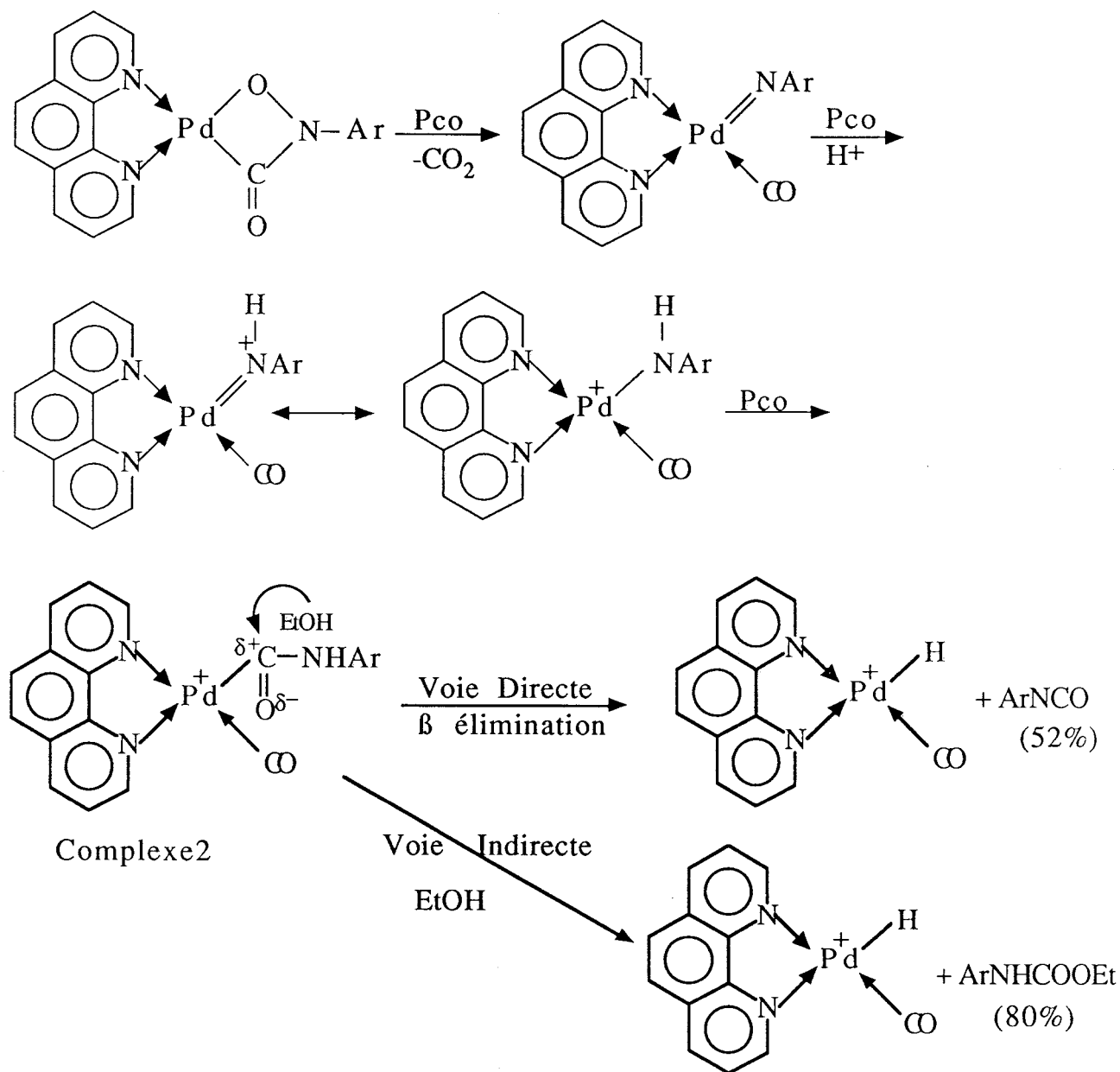


Schéma 15

Dans un premier temps, le complexe1 libérera le dioxyde de carbone pour donner le composé nitrène, l'acide en protonant ce composé facilitera l'insertion de CO dans la liaison Pd=NAr, d'où la formation du complexe2. Cet intermédiaire, en voie directe par simple réaction de β élimination donnera l'isocyanate de phényle; tandis qu'en voie indirecte le phénylcarbamate d'éthyle sera issu de l'attaque nucléophile de l'anion EtOH sur le groupement carbonyle.

Des études ont montré que les acides de Brønsted et de Lewis avaient la propriété de faciliter l'insertion de CO dans les liaisons Métal-R (83, 84, 85).

En voie indirecte, le complexe1 sans acide, réagit totalement, pour donner 80% de carbamate, le faible caractère acide de l'alcool pourrait expliquer la meilleure réactivité du complexe en voie indirecte qu'en voie directe. L'ajout d'un acide plus fort dans le milieu accélère la vitesse de la réaction.

5-1-2-b Sous pression d'azote

◇ Voie Directe: T: 170°C; P_{N₂}: 20 bar

(Essai 6, Tableau 34)

Lorsque l'on chauffe sous azote, le complexe1 dans l'ODCB en présence d'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque à 170°C, celui-ci réagit pour donner de l'isocyanate de phényle en très faible quantité. Ceci s'explique par le fait que le nombre de moles de CO dans le milieu est insuffisant pour transformer le nitrosobenzène en isocyanate.

Néanmoins, ce résultat confirme le fait qu'un groupement carbonyle est inclus dans le complexe.

◇ *Voie indirecte: T: 170°C; P_{N₂}: 20 bar*
(Essai 9, Tableau 35)

Dans l'éthanol la réaction est pratiquement complète, dans ce cas le produit majoritaire est l'aniline, le phénylcarbamate d'éthyle est en très faible quantité.

On note au cours de cet essai, la formation de CO₂ en quantité stoechiométrique par rapport au complexe.

Dans ce cas l'intermédiaire nitrène réagira avec le proton de l'alcool pour former l'aniline en raison du nombre insuffisant de moles de monoxyde de carbone pour former le carbamate.

5-1-3 Réactivité du complexel avec les acides et les oxydants

L'objectif majeur de ce travail étant de déterminer le rôle des cocatalyseurs utilisés avec le palladium et en particulier celui du chlorure ferrique, nous avons donc essayé de voir si le complexel formé, intermédiaire de la réaction de carbonylation, subissait une transformation particulière en présence de cet agent que l'on peut qualifier à la fois d'oxydant et d'acide de Lewis. Par extension, d'autres tentatives de réactions avec des réactifs appartenant à ces deux catégories seront réalisées.

5-1-3-a Voie Indirecte: P_{N_2} : 20 bar; T: 20°C

◇ *Complexel + FeCl₃ (Essai 13, Tableau 37)*

Dans l'éthanol et à froid, le complexel est totalement insoluble, même en présence d'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque (Essai 19, Tableau 37). Si on ajoute un excès de chlorure ferrique à une solution du complexe 1 dans l'éthanol, celui-ci se solubilise et la solution passe du jaune à l'incolore. Après 1 heure de réaction, il se forme un précipité blanc. L'analyse centésimale de celui-ci met en évidence, la présence d'un complexe à base de fer et de palladium (Fe: 1,32%; N: 6,44%; Pd: pourcentage non déterminé).

Nous avons analysé la solution par CPG (Essai 13, Tableau 37): du nitrosobenzène est présent dans le milieu, par contre il n'y a pas de phénylcarbamate d'éthyle (ce résultat a été confirmé par HPLC). Si on laisse réagir le complexel dans ces conditions pendant plusieurs heures, on n'observe pas d'évolution des résultats: le nitrosobenzène est seul présent dans le milieu.

De plus au cours de cet essai, il ne se forme pas de CO₂.

Pour observer cette réaction, il faut absolument que le chlorure ferrique soit en excès par rapport au complexel.

Si le rapport $FeCl_3/Cplxel < 1$ (Essai 14, Tableau 37), le complexel ne se solubilise pas.

◇ *Complexel + TiCl₄ (Essai 15, Tableau 37)*

Dans les mêmes conditions que précédemment, TiCl₄ réagit avec le complexel pour donner uniquement du nitrosobenzène, dans ce cas aussi il ne se forme pas de CO₂.

TiCl₄ et FeCl₃ sont à la fois de bons acides de Lewis et de bons oxydants. Nous avons donc testé dans les mêmes conditions, des oxydants qui ne sont pas des acides de Lewis comme KMnO₄, la quinone afin de définir le rôle joué par FeCl₃.

◇ *Complexel + oxydants*

Alors que le complexel réagit avec FeCl₃ ou TiCl₄ pour libérer le nitrosobenzène, en présence d'oxydants tels que la quinone ou KMnO₄ aucune réaction n'a lieu: le complexel ne se solubilise pas (Essais 16, 17; Tableau 37). Il semble donc que ce soit le caractère acide de Lewis du chlorure ferrique qui favorise la libération du nitrosobenzène. Pour confirmer ce résultat, nous avons repris cet essai en présence d'acide chlorhydrique.

◇ *Complexel + HCl (Essai 18, Tableau 37)*

Si à une solution du complexel dans l'éthanol, on ajoute un acide fort comme l'acide chlorhydrique, la solution change instantanément de couleur: elle passe du jaune à l'incolore, et il se forme un précipité blanc. L'analyse CPG de la solution met en évidence la présence de nitrosobenzène.

Ce résultat laisse donc supposer que le chlorure ferrique agit en tant qu'acide de Lewis en vers le complexe pour libérer le nitrosobenzène.

5-1-3-b Voie Indirecte: Pco: 20 bar; T: 20°C (Essai 20, Tableau 37)

A 20°C, sous 20bar de monoxyde de carbone, le complexel dans l'éthanol en présence d'un excès de chlorure ferrique se décompose pour donner du nitrosobenzène et ce résultat n'évolue pas au cours du temps: bien que l'essai ait lieu sous atmosphère de monoxyde de carbone, le

nitrosobenzène n'est pas converti en carbamate. De plus, il n'y a pas de CO₂ formé.

5-1-3-c Voie Indirecte: Pco: 20 bar: T: 90°C

(Essai 12, Tableau 36)

L'essai précédent a été repris à 90°C, dans ce cas en début de réaction le nitrosobenzène est seul présent, puis rapidement le phénylcarbamate d'éthyle se forme aux dépens du nitrosobenzène (figure 36). A t = 1h la réaction est terminée, tout le nitrosobenzène est converti en phénylcarbamate d'éthyle, le rendement atteint 72%.

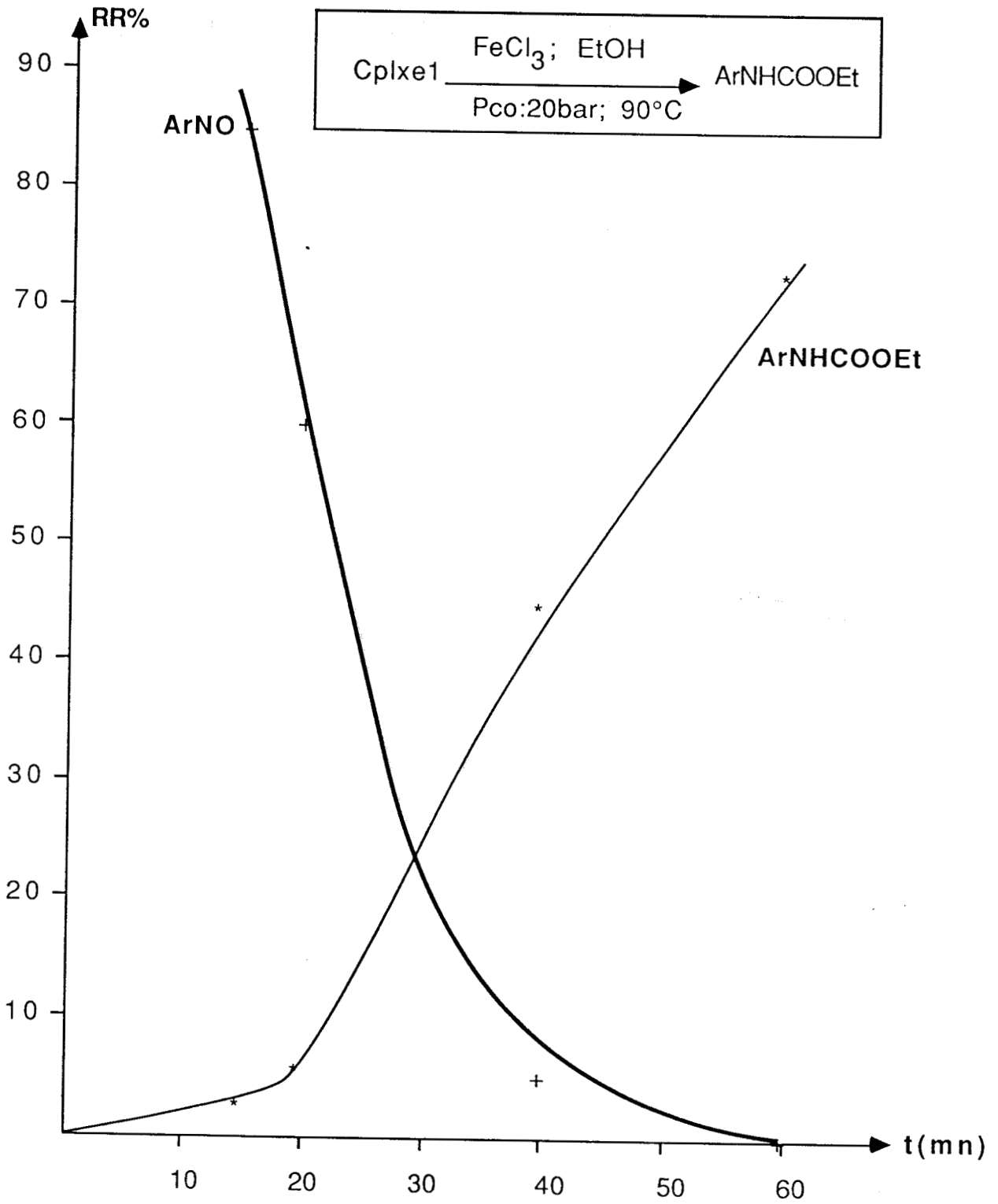


figure36

Ce résultat laisse donc supposer que la déoxygénation du groupement nitroso en nitrène n'est pas la première étape de la réaction de décomposition du complexe en isocyanate ou en carbamate.

En effet nous savons que si on fait réagir le complexel dans l'éthanol ou dans l'ODCB, sous Pco et à température (avec ou sans acide) celui-ci se décompose pour libérer du dioxyde de carbone en quantité stoechiométrique par rapport au complexe. Néanmoins la structure proposée pour l'intermédiaire n'est pas favorable à la production de dioxyde de carbone.

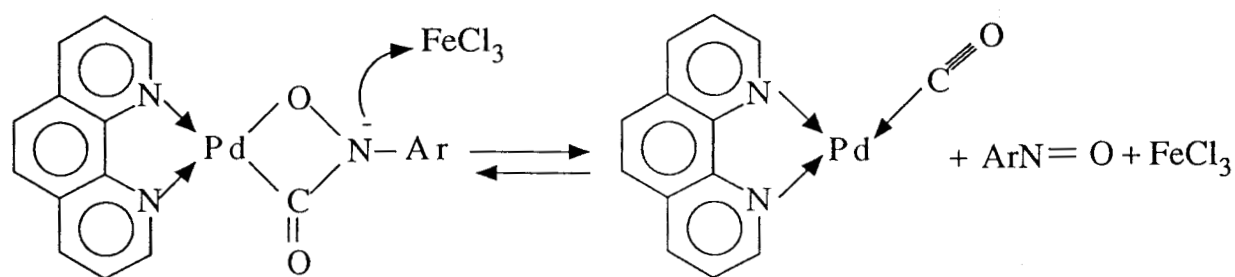
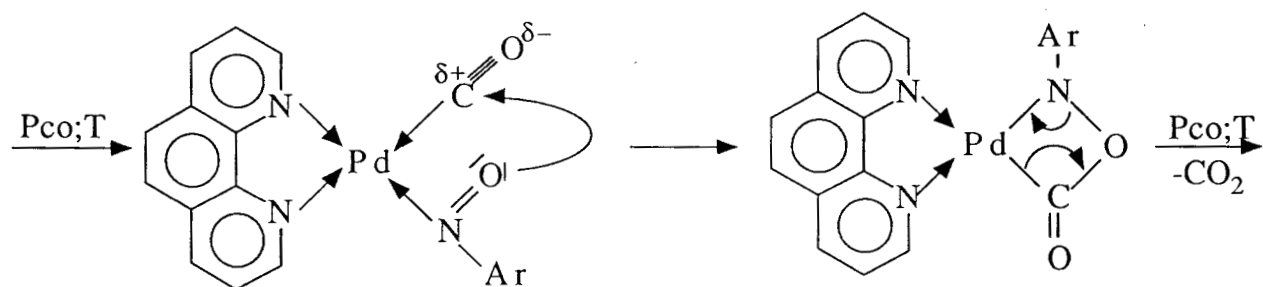
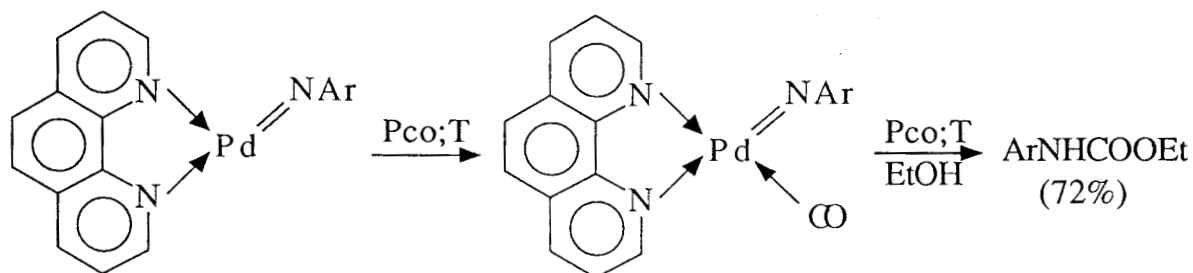
D'autre part, le complexel réagit avec le chlorure ferrique dans l'éthanol et à température ambiante sous azote ou sous monoxyde de carbone pour libérer du nitrosobenzène et dans ce cas on ne détecte pas de dioxyde de carbone.

Il est donc probable qu'un équilibre ait lieu entre le complexel et une espèce pouvant libérer du dioxyde de carbone.

En présence de chlorure ferrique, le nitrosobenzène ainsi libéré se coordonnera au palladium de manière à former avec le groupement carbonyle un intermédiaire apte à se réduire en nitrène.

Si par un tel équilibre, le nitrosobenzène se coordine au métal par l'azote (mode de coordination E), alors l'azote n'a plus de doublets libres pour réagir avec le groupement carbonyle et c'est donc l'oxygène, par l'intermédiaire de ces doublets libres, qui pourra attaquer le groupement carbonyle et ainsi former une espèce (complexe³) capable de se réduire en un intermédiaire nitrène en produisant du dioxyde de carbone.

Nous proposons donc le Schéma 16 suivant:

Complex 1Complex 3Schéma 16

Les rendements en carbamate obtenus au cours de cet essai sont identiques à ceux obtenus au cours de la réaction en présence d'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque. On peut donc penser que le chlorure ferrique favorise aussi l'insertion de CO dans la liaison Pd=NAr. Cependant dans ce cas la réaction est plus rapide. En fait en provoquant la libération du nitrosobenzène libre, l'acide de Lewis favorisera la formation du complexe 3, ce qui pourrait expliquer la plus grande réactivité du complexe 1 en présence de chlorure ferrique.

Au cours des précédentes réactions dans lesquelles le complexe 1 réagissait seul ou en présence d'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque nous n'avons pas détecté en début de réaction le nitrosobenzène libre.

5-1-3-d Voie Directe

◇ P_{N_2} : 20bar; T : 20°C (Essai 21, Tableau 37)

Le complexel dans l'ODCB, en présence d'un excès de chlorure ferrique se solubilise et la solution passe du jaune au rouille.

Dans ce cas, et contrairement à l'essai mené dans l'éthanol, l'analyse CPG de la solution ne met pas en évidence la présence de nitrosobenzène, par contre on détecte de l'isocyanate de phényle: t: 1h RR_{ArNCO} : 35% et ce résultat n'évolue plus au cours du temps.

A ces concentrations, le chlorure ferrique n'est pas soluble, la réaction n'a donc pas lieu en phase homogène, le mode d'action du chlorure ferrique envers le complexel dans l'ODCB n'est pas le même que dans l'éthanol, ce qui pourrait expliquer la formation d'isocyanate au lieu du nitrosobenzène.

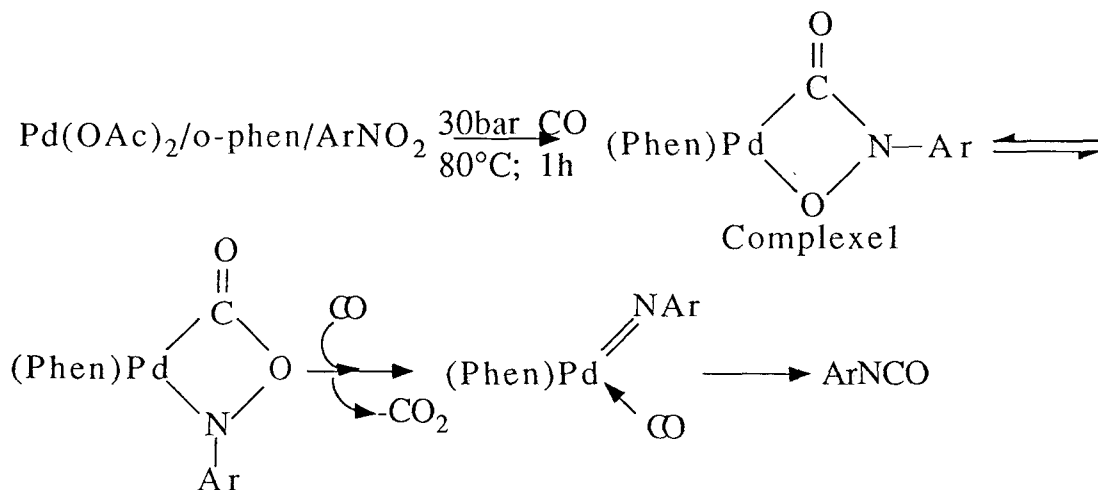
Si on reprend cet essai sous monoxyde de carbone, les rendements en isocyanate sont identiques à l'essai effectué sous azote (Tableau 37, Essai 22).

◇ P_{Co} : 20 bar; T : 170°C (Essai 7, Tableau 4)

De même sous pression de monoxyde de carbone, le complexel en présence de chlorure ferrique se décompose en isocyanate de phényle (on ne détecte pas de nitrosobenzène dans le milieu), les rendements sont identiques à ceux des essais précédents menés à température ambiante. Donc en voie directe, sous pression de monoxyde de carbone et à 170°C, les meilleurs rendements en isocyanate sont obtenus lorsque l'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque est présent dans le milieu.

5-1-4 Conclusion

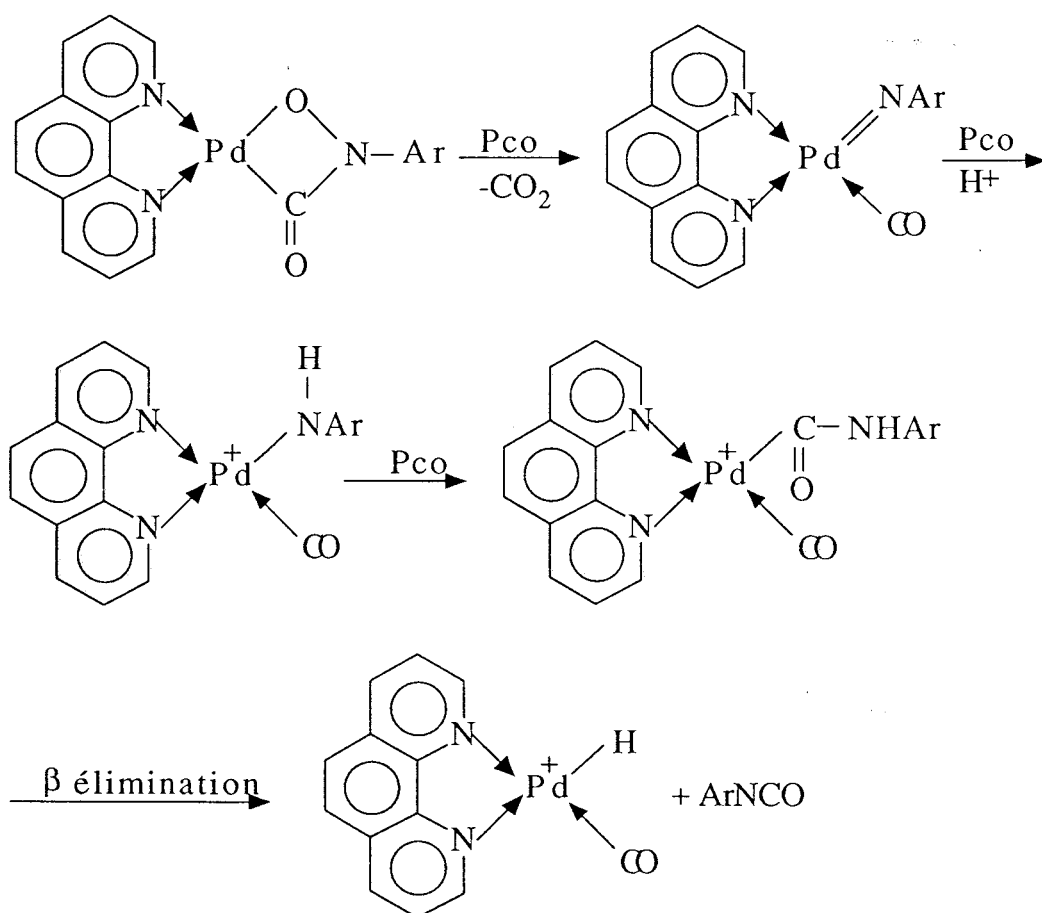
A partir des résultats obtenus dans cette partie, nous pouvons donner un schéma général de la réactivité du complexel sous pression de monoxyde de carbone.



5-2 Electrooxydation du complexel

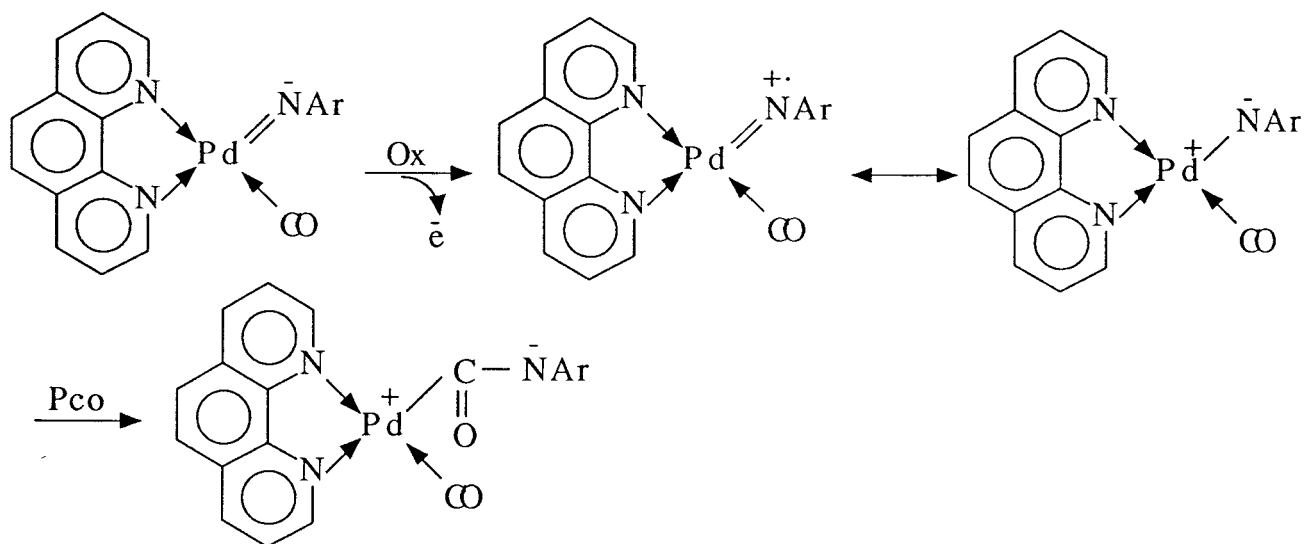
5-2-1 Introduction

Au cours des réactions stoechiométriques effectuées à partir du complexel, nous avons montré que l'acide induisait une meilleure sélectivité en isocyanate et nous avons proposé le mécanisme suivant:



D'après ce mécanisme, le palladium s'est oxydé.

Donc en oxydant électrochimiquement le complexe, les résultats devraient être identiques à ceux obtenus en présence d'acide et le mécanisme dans ce cas serait le suivant:



Nous avons donc entrepris d'oxyder le complexel par voie électrochimique, sous pression de CO.

Dans un premier temps, nous avons fait l'étude voltammétrique du complexe afin de déterminer son potentiel d'oxydation.

5-2-2 Etude voltammétrique du complexe1

Les analyses voltammétriques sont menées dans le DMSO, puisque c'est dans ce solvant que le complexe s'avère être le plus soluble.

5-2-2-a Complexe1 seul

La figure37 montre que l'espèce en solution peut se réduire à $-0,96\text{V}$ et s'oxyder à $+1,7\text{V}$ et que ces deux systèmes sont indépendants.

Si on trace le voltammogramme cyclique (figure 38), on voit que l'espèce réduite à l'électrode à $-0,96\text{V}$ se réoxyde facilement à $-0,87\text{V}$. En revanche l'oxydation à $+1,7\text{V}$ correspond à la formation d'une espèce dont la réduction est plus difficile, elle se situe à $+0,1\text{V}$, il s'agit d'un système lent.

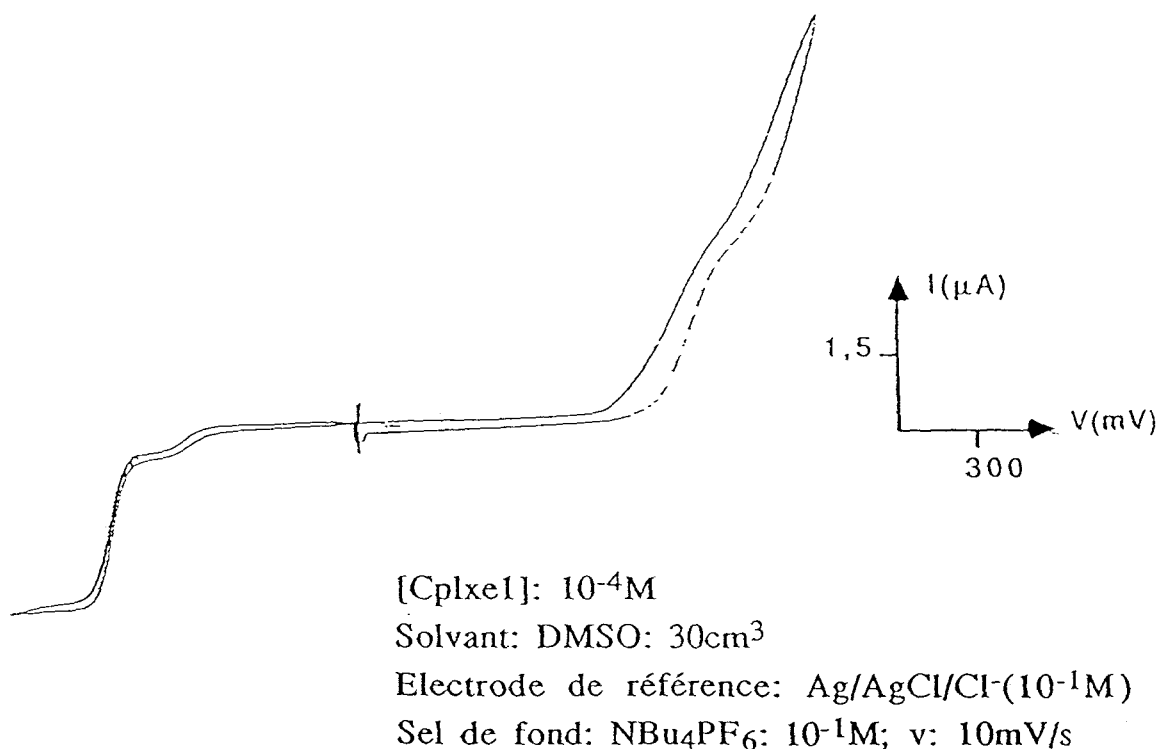


figure37: Voltammogramme hydrodynamique du complexe1 dans le DMSO.

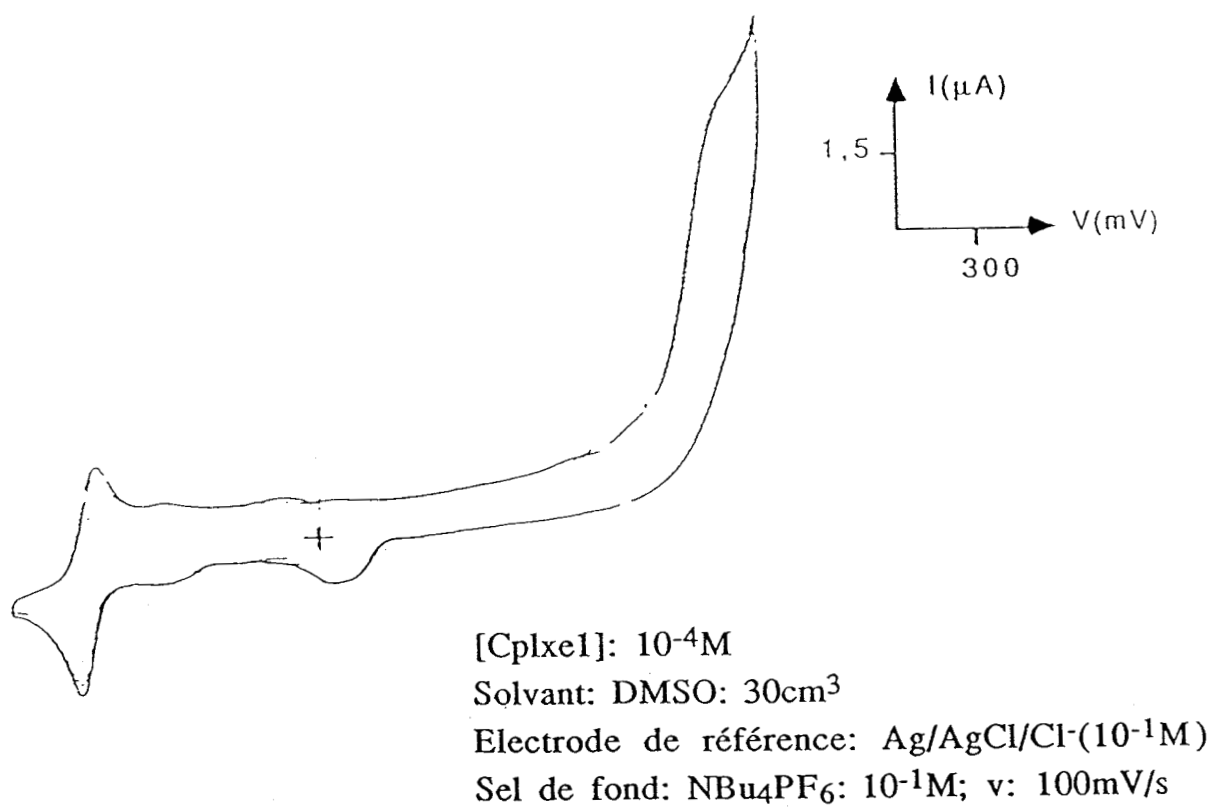


figure38: Voltammogramme cyclique du complex1 dans le DMSO.

5-2-2-b Complexe1 + o-phen en excès (figure 39)

On ne constate pas de modification par rapport à la figure 38.

Les valeurs des potentiels sont identiques, donc les transferts de charge ne mettent pas en jeu un échange de phénanthroline. D'autre part la réduction observée à $E_{p^c} = -0,96V$ ne correspond pas à celle de la phénanthroline.

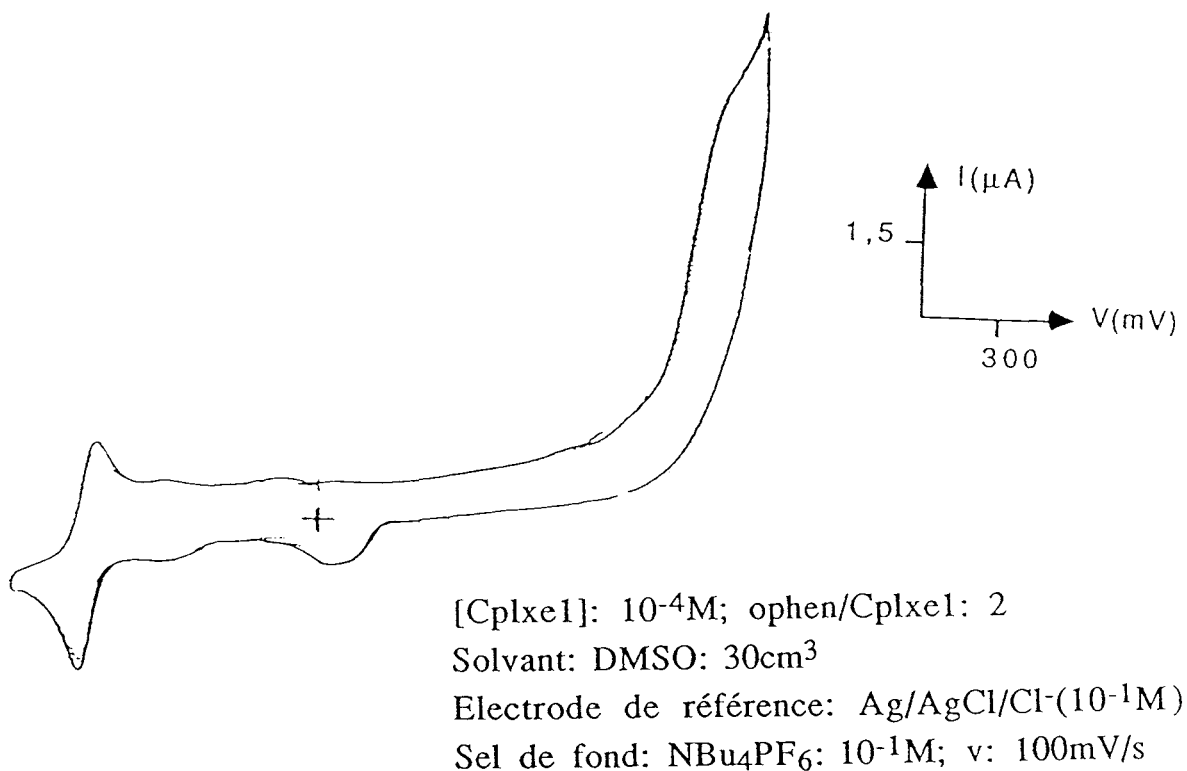
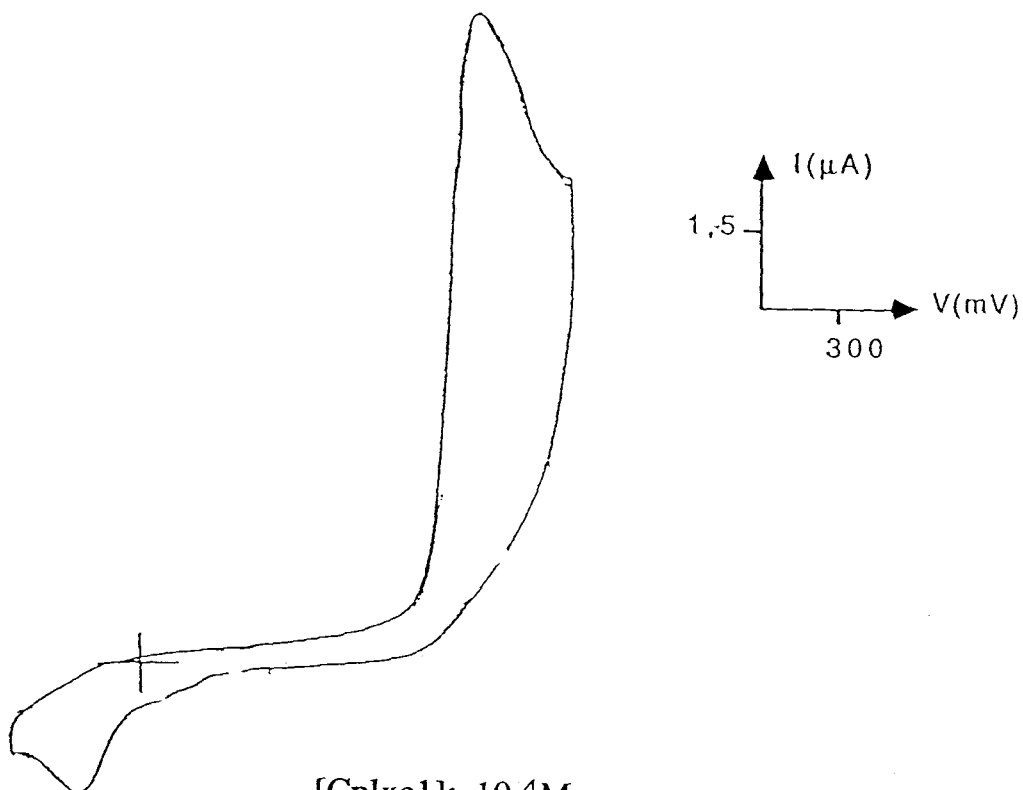


figure39: Voltammogramme cyclique du complexe1/o-phen dans le DMSO.

5-2-2-c Complexe 1 sous atmosphère de CO

Sous atmosphère de CO (figure 40), seule la vague d'oxydation à +1,7V est affectée. Elle est mieux définie et le pic de réduction correspondant est déplacé de +0,1V à -0,26V. Donc sous atmosphère de CO, l'oxydation est plus aisée.

Malgré la faible solubilité du complexe 1 dans l'orthodichlorobenzène, nous avons tracé les voltammogrammes de celui-ci dans l'ODCB pour s'assurer qu'il n'y avait pas de modification par rapport au DMSO. Les voltammogrammes sont identiques à ceux obtenus dans le DMSO.



[Cplx1]: 10^{-4}M

Solvant: DMSO: 30cm^3

Electrode de référence: Ag/AgCl/Cl $^{-}$ (10^{-1}M)

Sel de fond: NBu $_4$ PF $_6$: 10^{-1}M ; v: 100mV/s

figure40: Voltammogramme cyclique du complexe 1 dans le DMSO, sous atmosphère de monoxyde de carbone.

5-2-3 Manipulations électrochimiques

Les réactions sont menées dans l'autoclave électrochimique sous 20 bar de CO. Le potentiel imposé est le potentiel d'oxydation du complexe1: +1,7V/Ag/AgCl/Cl⁻.

Le montage électrochimique est un montage classique à trois électrodes:

Electrode de travail: Panier de Platine.

Electrode auxiliaire: Panier de Platine.

Electrode de référence: Ag/AgCl/Cl⁻(10⁻¹M).

Nous avons effectué les réactions stoechiométriques en voie directe (Tableau 38) et en voie indirecte (Tableau 39).

Tableau38: Comparaison réactions chimiques et électrochimiques: voie directe

t(h)	2,4,6 TMBA	Electrochimie (E = +1,7V)	nombre de coulombs	RR% ArNCO	RR% DPU	RR% TPB
1	sans		0,5	13	8	1
1,5	sans	sans	-	32	11	2
1,5	1,6mmol	sans	-	55	8	0
2	sans		0,9	27	15	2
	sans	sans	-	32	13	7
	1,6mmol	sans	-	52	12	0
4	sans		1,3	30	17	15
4	sans	sans	-	30	15	15
3,5	1,6mmol	sans	-	52	12	0
18	sans		3,4	20	20	25
	sans	sans	-	18	20	23
	1,6mmol	sans	-	52	12	0

Conditions opératoires: Cplx1 : 0,35mmol ; Solvant : ODCB : 70cm³ ;
Pco : 80bar ; T : 170°C.

Tableau39: Comparaison réactions chimiques et électrochimiques:voie indirecte

t(h)	2,4,6 TMBA	Electrochimie (E = +1,7V)	nbre de coulombs	RR% ArNHCOOEt	RR% DPU
1	sans		0,4	30	2
1,5	sans	sans	—	40	5
1	1,6mmol	sans	—	70	11
4	sans		2	68	10
4	sans	sans	—	70	12
2	1,6mmol	sans	—	80	16
18	sans		7	77	19
18	sans	sans	—	80	17

Conditions opératoires: Cplxel : 0,35mmol ; Solvant : EtOH : 70cm³ ;
Pco : 20bar ; T : 170°C.

A la vue de ces tableaux, on constate que les rendements obtenus en isocyanate ou en carbamate lorsque le complexe est oxydé électrochimiquement sont identiques à ceux obtenus lorsque le complexe est traité chimiquement en absence d'acide.

Au cours de ces manipulations nous avons rencontré les mêmes problèmes que dans le premier chapitre, en effet le milieu est très peu conducteur et ce phénomène s'accroît au cours du temps car les électrodes se passivent.

Donc dans nos conditions, il n'a pas été possible de substituer l'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque par une oxydation électrochimique.

6 Carbonylation du nitrobenzène en isocyanate de phényle catalysée par le complexe1

Dans ce chapitre, nous avons testé le complexe1 en tant que catalyseur en carbonylation réductrice du nitrobenzène.

L'influence de l'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque sur l'activité et sur la sélectivité du système sera étudiée.

De plus, nous avons étudié la carbonylation du nitrosobenzène catalysée par le complexe1, en effet nous avons montré que l'intermédiaire isolé était une source potentielle de nitrosobenzène.

6-1 Système ArNO₂/Cplx1/o-phen

Le complexe1 seul est actif en carbonylation réductrice du nitrobenzène, mais il favorise la formation d'azoxybenzène (Tableau 40). Si on suit l'évolution des produits formés en fonction du temps, on remarque que pendant les 90 premières minutes seul le nitrosobenzène est présent dans le milieu. A $t = 1h30$, le rendement en nitrosobenzène atteint son maximum, puis celui-ci décroît pour tendre vers zéro au profit de l'azoxybenzène principalement (figure 41).

Ce résultat confirme le fait qu'en premier lieu le nitrobenzène se réduit en nitrosobenzène qui dans ces conditions réagira pour donner l'azoxybenzène.

En effet, nous avons testé le complexe1 en carbonylation du nitrosobenzène: il est très actif mais peu sélectif en isocyanate; le nitrosobenzène réagit pour donner principalement l'azoxybenzène (Tableau 43).

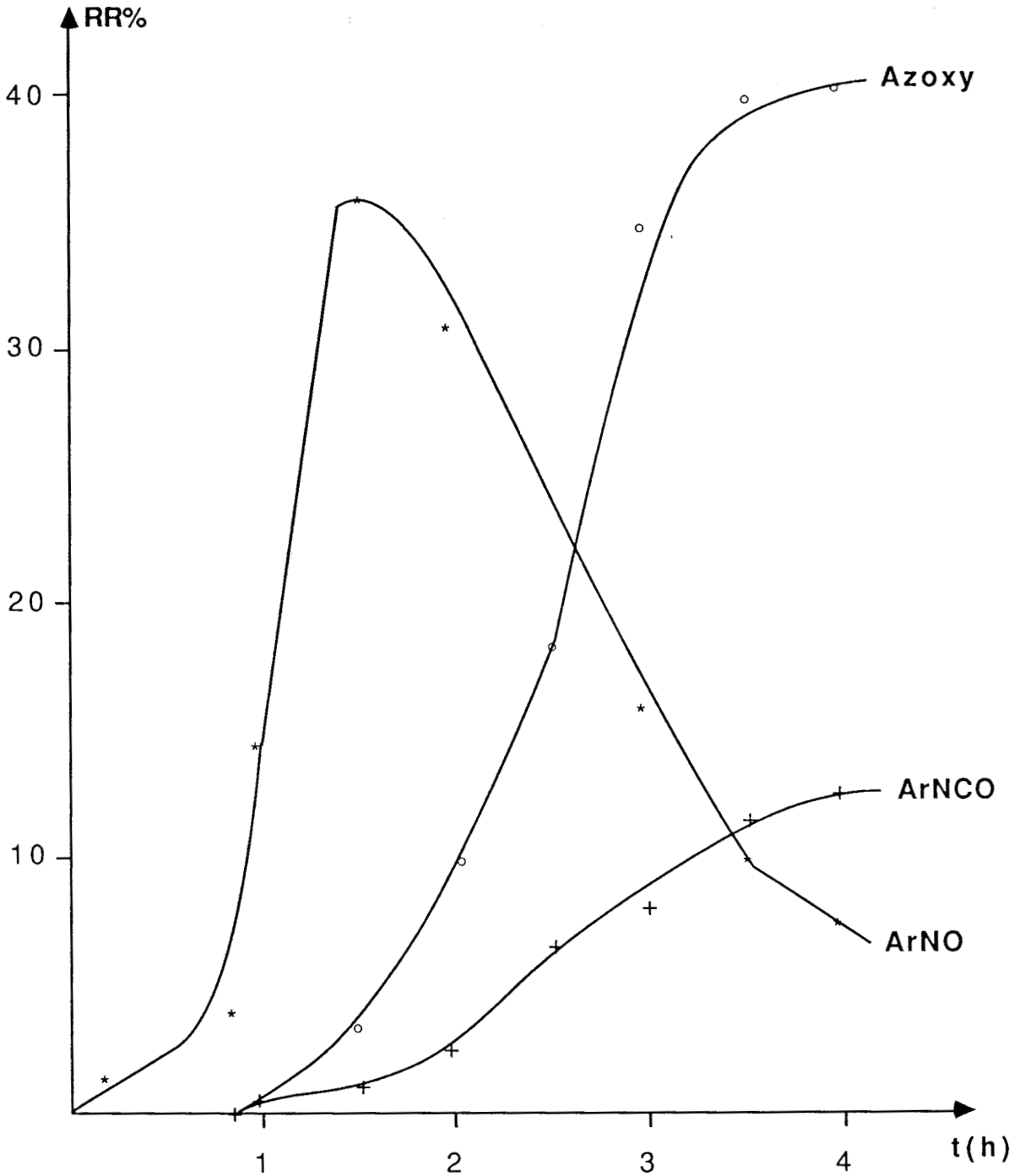


figure41: Carbonylation du nitrobenzène catalysée par le complexe 1.

6-1-1 Influence de l'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque

Si on ajoute à la solution de l'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque, l'activité reste inchangée, par contre la sélectivité en isocyanate de phényle croît. Dans ce cas il ne se forme pas de produits de condensation: azobenzène et azoxybenzène (Tableau 41).

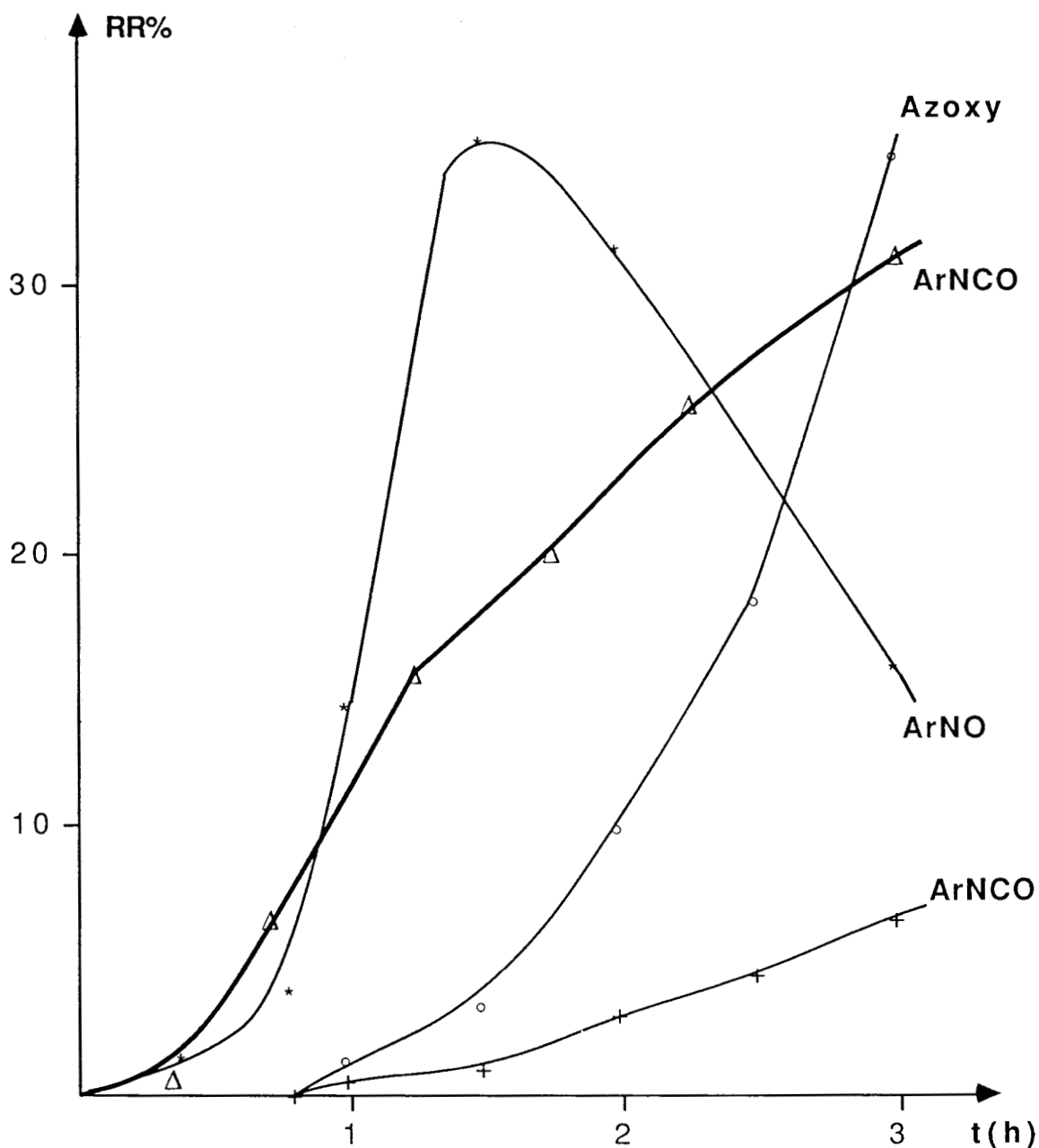
Tableau40: Carbonylation du nitrobenzène catalysée par le complexe1.

Influence de l'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque

2,4,6 TMBA	TT%	RT% ArNCO	RT% Azoxy	RT% Azo
sans	68	16	63	10
7,8mmol	70	72	0	0

Conditions opératoires: ArNO₂ : 19mmol ; Cplxel : 0,377mmol ;
t : 16h ; Pco : 80bar ; T : 170°C ;
Solvant : ODCB : 70cm³.

Comme pour l'essai précédent nous avons suivi l'évolution des produits formés, dans ce cas on ne remarque pas la présence de nitrosobenzène (figure 42). On peut donc penser que l'acide favoriserait la déoxygénation du nitrosobenzène en nitrène, qui réagira avec le monoxyde de carbone pour former l'isocyanate.



Traits gras: Cplx1/2,4,6TMBA

figure42: Carbonylation du nitrobenzène catalysée par le complexe 1: Rôle de l'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque.

En absence d'acide, l'étape de déoxygénation du groupement nitroso en nitrène est plus difficile, et le nitrosobenzène ainsi libre dans le milieu réagira pour donner l'azoxybenzène.

Dans ce cas nous avons travaillé avec un rapport ArNO_2/Pd faible, ($\text{ArNO}_2/\text{Pd} = 50$), si on augmente ce rapport $\text{ArNO}_2/\text{Pd} = 160$, le système devient beaucoup moins actif (figure 43).

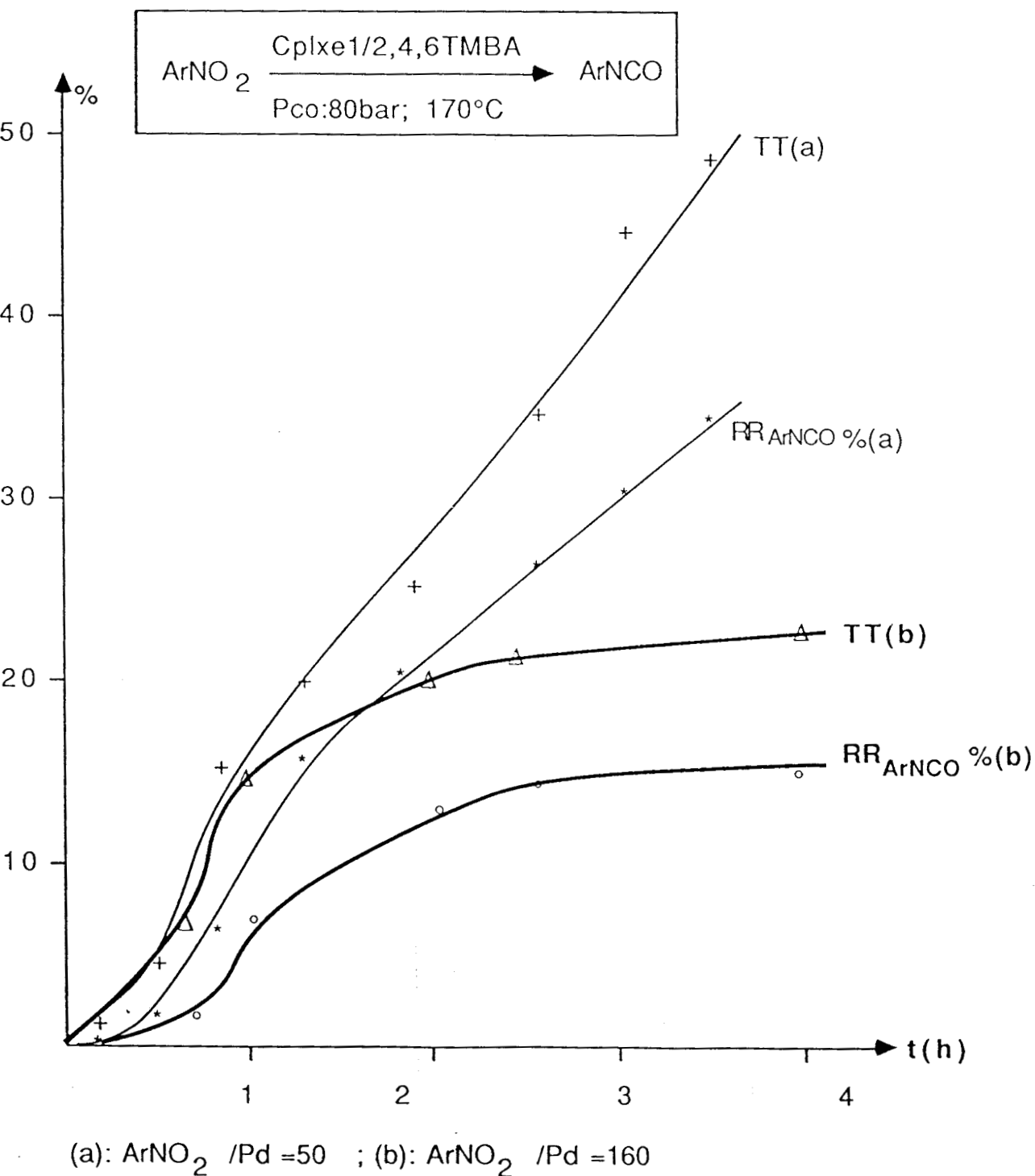


figure43

6-1-b Comparaison des réactivités en carbonylation du nitrobenzène, des systèmes Pd(OAc)₂/o-phen et Cplx1 en présence d'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque

Le système Pd(OAc)₂/o-phen induit la même activité et la même sélectivité en isocyanate de phényle que le complexe 1. Cependant en début de réaction, l'activité du système Pd(OAc)₂/o-phen est plus faible, cette période correspond certainement au temps nécessaire à la synthèse du complexe 1 actif (Tableau 42).

Tableau42: Comparaison des réactivités en carbonylation du nitrobenzène des systèmes Pd(OAc)₂/o-phen et Cplxel en présence d'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque

t(h)	Précurseur	TT%	RR% ArNCO	RR% Azo	RR% Azoxy	RR% DPU	RR% TPB
0,66 0,66	Cplxel Pd(OAc) ₂	5,2 2	2 0,5	0 0	0 0	0,9 0	0 0
1 1	Cplxel Pd(OAc) ₂	15,5 7	8 4	0 0	0 0	3 0,7	0,3 0
2 2	Cplxel Pd(OAc) ₂	20 14,3	13,4 8	1 0,3	0 0	3 1,8	0,3 0,2
2,5 3	Cplxel Pd(OAc) ₂	22 20	14 13	1 0,8	0 0	3,6 2	1 0,4
4 4	Cplxel Pd(OAc) ₂	23 24	15 16	1 1,3	0 0	4 2,3	1 0,5
16 16	Cplxel Pd(OAc) ₂	35 34	22 23,2	2 2	0 0	1,5 1,8	5,6 5,2

Conditions opératoires: ArNO₂ : 62,7mmol ; Précurseur : 0,4mmol ;
o-phen/Pd(OAc)₂ : 1 ; 2,4,6TMBA : 8,1mmol ;
T : 170°C ; Pco : 80bar ; Solvant : ODCB : 70cm³.

6-2 Carbonylation du nitrosobenzène catalysée par le complexe1

Nous avons testé le complexe1 en carbonylation du nitrosobenzène. L'influence de l'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque sera aussi étudiée.

6-2-1 Résultats

Le nitrosobenzène est très réactif dans nos conditions et de manière générale le produit majoritaire est l'azoxybenzène.

De même en présence d'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque, la sélectivité en isocyanate de phényle n'est pas accrue (Tableau 43).

Tableau43: Carbonylation du nitrosobenzène catalysée par le complexe I

t	2,4,6TMBA	TT%	ArNCO		Azoxy		Azo	
			RR%	RT%	RR%	RT%	RR%	RT%
10 mn	0	11	0,8	7	8	72,7	0	0
10 mn	1,2mmol	6	0,3	5	4	66	0	0
25 mn	0	30	1,5	5	23	76,6	0	0
25 mn	1,2mmol	34	2,2	6,4	25,4	74,7	0	0
35 mn	0	45	4	8,8	35	77,7	0,5	1
35 mn	1,2mmol	60	3,7	6,2	48	80	2	3,3
1 h 30	0	80	5	6,25	61	76,25	1,4	1,7
1 h 30	1,2mmol	90	6	6,7	69	76,6	3,5	3,8
2 h 30	0	100	11	11	72	72	6	6
2 h 30	1,2mmol	100	9	9	75	75	5	5

Conditions opératoires: ArNO : 20,36mmol ; Cplx1 : 0,4mmol ;
T : 170°C ; Pco : 80bar ; ODCB : 70cm³.

7 Conclusion

Nous avons montré que l'intermédiaire isolé au cours de la montée en température de la réaction de carbonylation réductrice du nitrobenzène catalysée par le système $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{o-phen}$ était un précurseur de l'isocyanate.

Les analyses spectroscopiques du complexe 1 ainsi que sa réactivité nous ont permis de proposer une structure pour celui-ci et de montrer qu'il s'agissait d'une source potentielle de nitrosobenzène.

Cet intermédiaire sous des conditions douces de pression de monoxyde de carbone et de température se décompose principalement en isocyanate. En présence d'éthanol, la réaction est totale et des rendements de 80% en phénylcarbamate d'éthyle sont atteints. L'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque favorise la formation d'isocyanate. Dans l'éthanol, en présence de chlorure ferrique, à température ambiante le complexe 1 réagit pour libérer du nitrosobenzène libre. Ce résultat nous a permis d'envisager un équilibre entre l'intermédiaire isolé et une espèce capable de se réduire en un composé nitrène.

Nous avons testé le complexe 1 en carbonylation réductrice du nitrobenzène. Seul, il est actif, mais ne devient sélectif que lorsque l'on ajoute un excès d'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque dans le milieu. De ce fait nous avons pu proposer que le rôle de l'acide consistait en particulier à favoriser la déoxygénation du nitrosobenzène en nitrène.

PARTIE EXPERIMENTALE

VI PARTIE EXPERIMENTALE

1 Purification des solvants

Nous nous sommes appliqués à purifier nos solvants, en effet l'eau est poison de la réaction et de plus les études électrochimiques sont sensibles à l'oxygène de l'air et à l'eau.

◇ L'orthodichlorobenzène (JANSEN) est distillé sous vide sur P_2O_5 . Après une heure de reflux, il est distillé.

◇ L'éthanol est purifié par distillation magnésienne (86) à partir d'éthanol titrant à 99%: dans un ballon de deux litres muni d'un réfrigérant on introduit 5g de tournure de magnésium, 0,5g d'iode et 30cm^3 d'éthanol à 99%. Le mélange est chauffé jusqu'à ce que le magnésium soit transformé en éthylate. On ajoute ensuite 900cm^3 d'éthanol qu'on laisse à reflux sous azote pendant deux heures, l'éthanol est ensuite distillé.

◇ Le diméthylsulfoxyde (JANSEN) est agité pendant deux jours avec du tamis moléculaire 5Å prétraité puis distillé sous pression réduite (87).

Tous les solvants après distillation sont conservés sous atmosphère inerte.

2 Les substrats

Le nitrobenzène (PROLABO) est distillé sous vide sur P_2O_5 . On laisse à reflux pendant une heure, puis on distille. Le nitrobenzène est stocké sous azote.

Le nitrosobenzène (FLUKA) est utilisé sans purification préalable.

3 Les gaz

L'azote et le monoxyde de carbone proviennent de l'Air liquide.

L'azoteU est utilisé sans purification préalable.

Le monoxyde de carbone doit avoir une faible teneur en hydrogène afin d'éviter les réactions secondaires, nous avons donc utilisé du CO(N34)

4 La rampe

Toutes les réactions ont été menées sous atmosphère inerte à l'aide d'une rampe mixte composée respectivement d'une ligne à vide et d'une ligne à azote (figure 44).

5 Le réacteur (figures 45, 46)

Les essais sont menés dans un autoclave Sotelem en acier inoxydable de type "batch" d'une capacité de 350cm³, muni d'une soupape de sécurité, d'un manomètre, d'une prise de température, d'un orifice permettant la charge des produits, d'une vanne pour l'introduction des gaz, d'une prise d'échantillon pour liquide, d'une agitation magnétique et d'un chauffage par four électrique. Il peut supporter une pression maximum de 250bar; pour conserver une pression constante au cours des essais le réacteur est relié à un ballastre.

De plus cet autoclave possède l'équipement nécessaire aux essais électrochimiques, il est donc muni de deux portes électrodes et d'une pièce permettant de faire le pont électrolytique.

L'intérieur de l'autoclave, ainsi que les pièces électrochimiques sont totalement téflonnés d'une part pour éviter tout court-circuit au cours des essais électrochimiques et d'autre part nous avons noté que la réaction n'était pas inerte vis-à-vis des parois de l'autoclave.

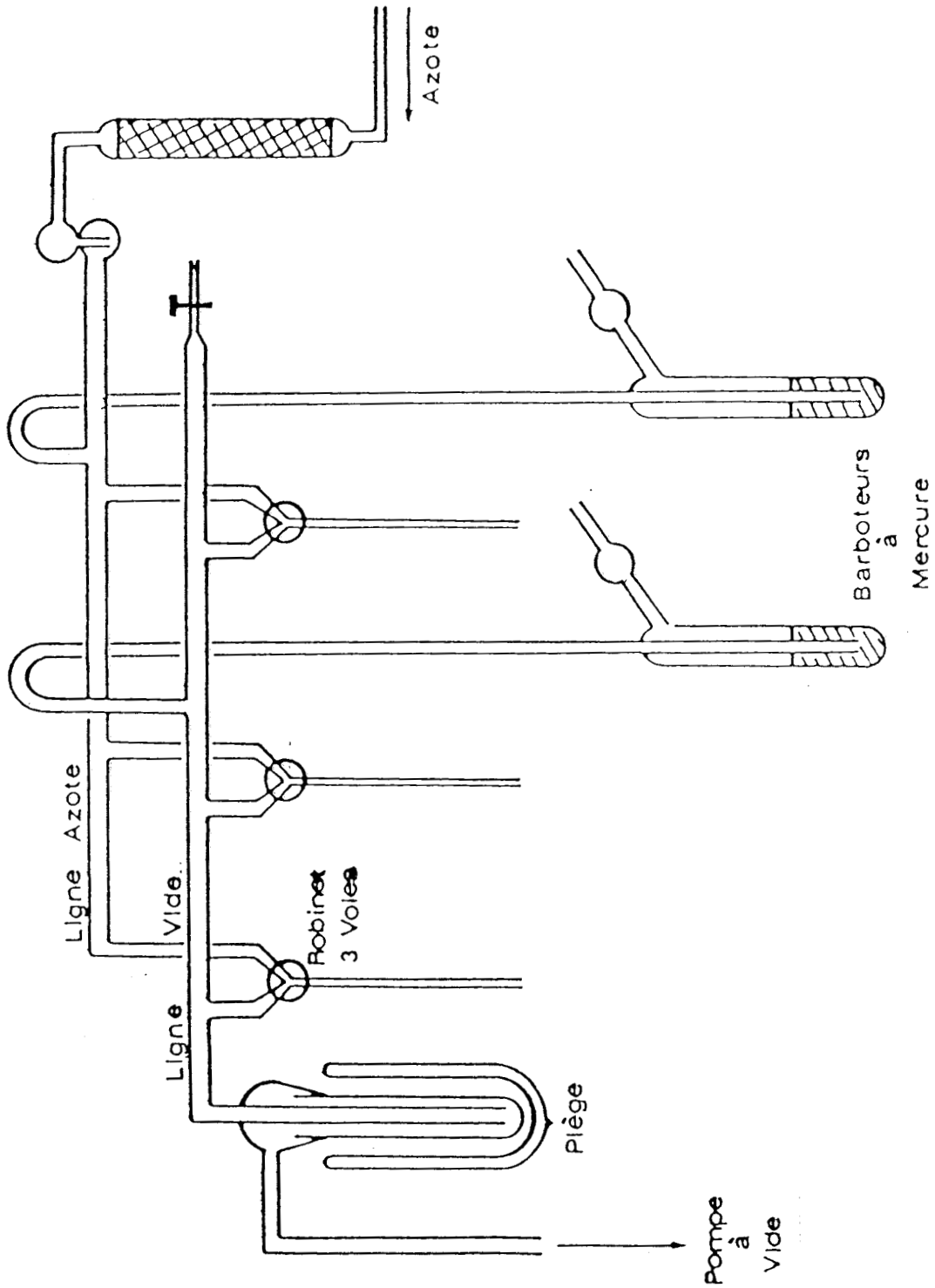


figure44: Rampe mixte Azote-Vide.

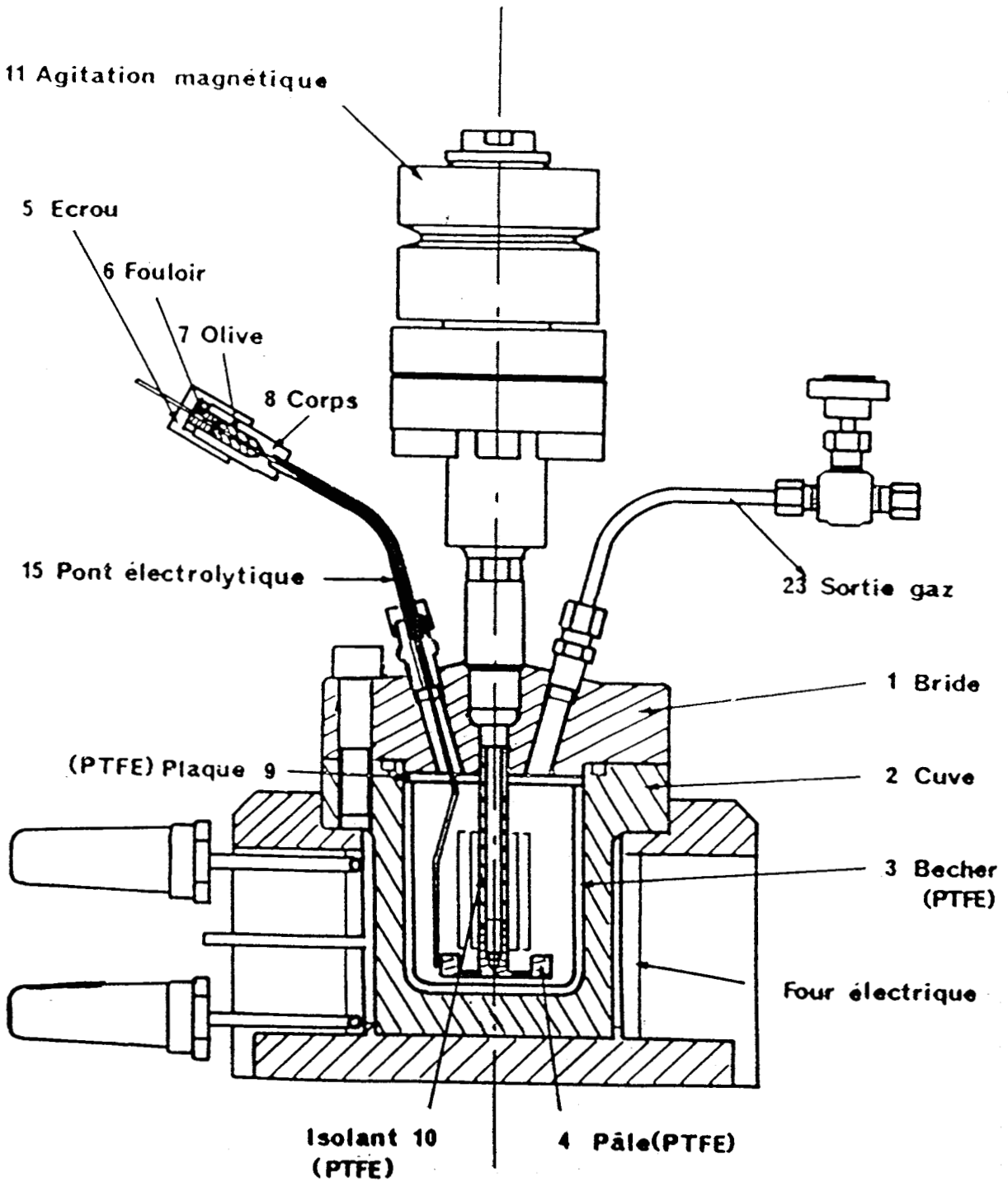


figure45: Autoclave Electrochimique Sotalem Coupe A-A.

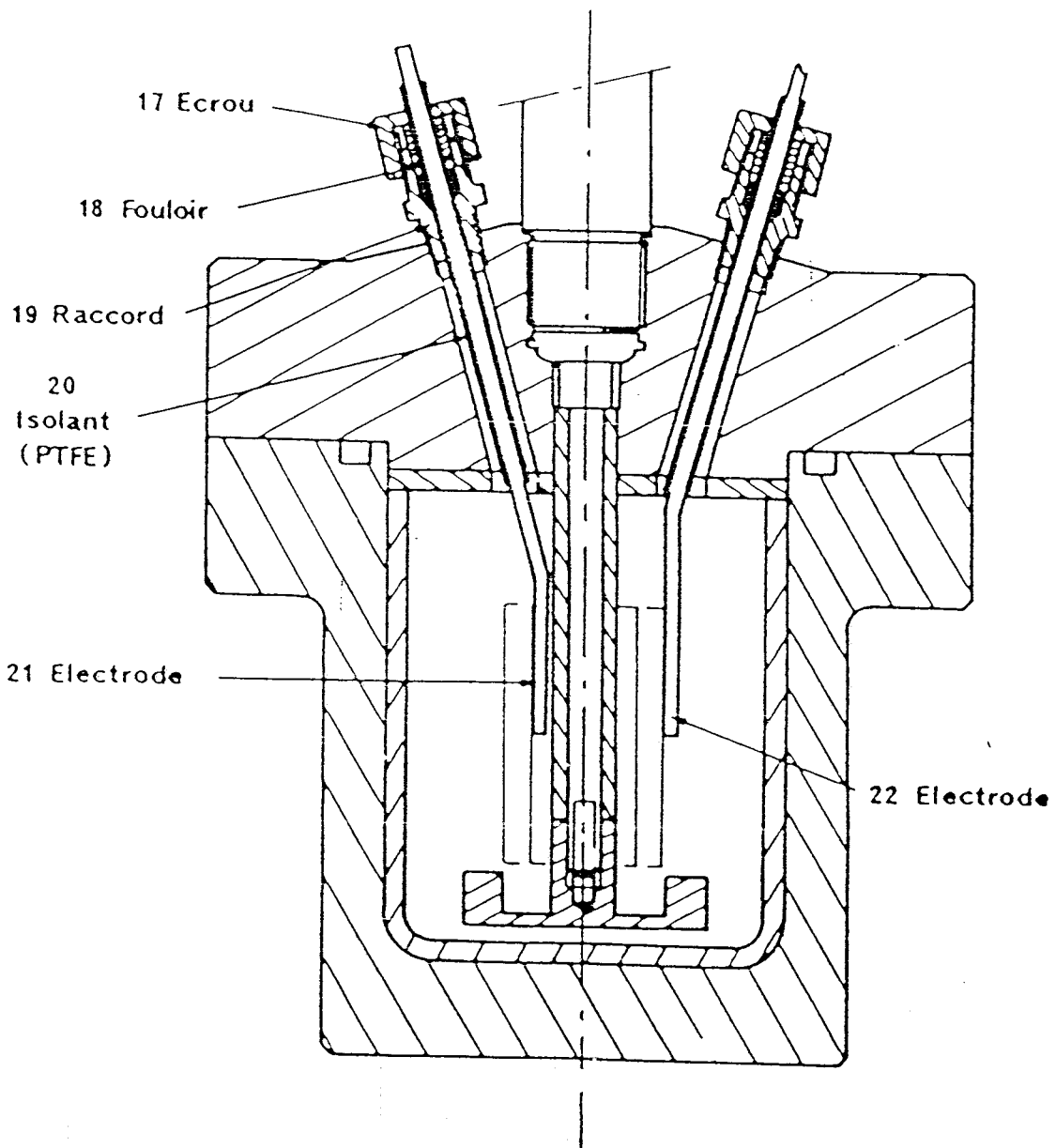


figure46: Autoclave Electrochimique Sotelem Coupe B-B.

6 Les réactifs

◇ Les métaux

PdCl_2 (JANSEN), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (JANSEN), $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (JOHNSON MATTEY), $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ (JOHNSON MATTEY), $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{diphos})][\text{PF}_6]$ (STREM CHEMICALS) sont utilisés sans purification préalable.

◇ Les Ligands

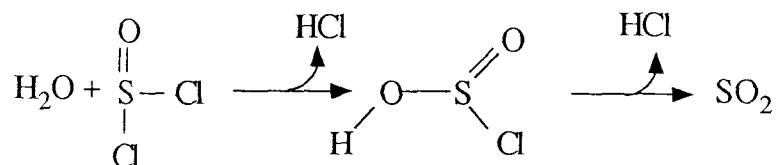
La pyridine, la bipyridine, la phénanthroline, la phénanthroline monohydratée, la dibenzylidèneacétone ont été fournis par la société JANSEN et utilisés tels quels.

◇ Les cocatalyseurs

_ L'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque est fourni par JANSEN et utilisé sans purification préalable.

_ Le chlorure ferrique

Le chlorure ferrique (JANSEN) très hygroscopique est déshydraté par action du chlorure de thionyle selon le principe suivant:



Dans un premier temps, le chlorure de thionyle est mis à reflux sous azote puis distillé. Ensuite on charge dans un ballon bicol (100cm^3) 11g de chlorure ferrique sur lequel on ajoute 40cm^3 de chlorure de thionyle fraîchement distillé, on observe alors un fort dégagement d'acide chlorhydrique. On chauffe à reflux en agitant pendant deux heures, puis distille ensuite sous azote le chlorure de thionyle au maximum. Le chlorure ferrique est ensuite séché sous vide et conservé sous azote.

◇ Les sels de fond

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

7 Les techniques expérimentales

7-1 L'électrochimie

L'électrochimie ayant eu une part importante dans ce travail, nous allons en faire un bref rappel théorique pour une meilleure compréhension de l'étude.

7-1-1 Voltammétrie

7-1-1-a Définition

Du point de vue expérimental, l'obtention des caractéristiques fondamentales des processus électrochimiques, ainsi que la mise au point des différentes applications qui peuvent être tirées de leur réalisation procèdent de la détermination des figures exprimant la relation courant-potential fournies par les systèmes électrochimiques. Ces figures sont dénommées voltammogrammes et leur détermination est l'objet de la voltammétrie.

L'objectif expérimental est d'obtenir une "réponse": (le courant) du système étudié à la sollicitation (contrainte) responsable de la production des processus électrochimiques: en l'occurrence une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode E (balayage de potentiel). Par l'emploi d'électrodes de très petite superficie de l'ordre du mm^2 que l'on appelle microélectrodes indicatrices, il est possible de déterminer des caractéristiques courant-potential contenant toutes les informations désirées tout en conservant le système pratiquement sans modification de composition (concentration au sein de l'électrolyte des substances électroactives dissoutes pratiquement inchangée par la détermination). En effet les microélectrodes fournissent même pour des densités de courant élevées des valeurs très faibles de

l'intensité; dans ces conditions les quantités de charge électriques transférées restent donc extrêmement faibles.

La forme de la réponse voltammétrique pour une même réaction dépend d'un facteur essentiel qui est le régime de transport diffusionnel des espèces électroactives en solution; régime déterminé par les modalités instrumentales employées. Pour le régime de diffusion convective stationnaire: la méthode est dénommée voltammétrie hydrodynamique, pour le régime de diffusion naturelle (pure, sans convection): la méthode est dénommée voltammétrie cyclique.

7-1-1-b La voltammétrie hydrodynamique

Pour obtenir le régime de diffusion convective stationnaire, correspondant à la voltammétrie hydrodynamique, la microélectrode de travail est mise en rotation autour de son axe longitudinal à vitesse constante. On effectue alors un balayage des potentiels, la vitesse de balayage ne doit pas être trop élevée pour permettre l'établissement permanent du régime stationnaire. Si l'espèce en solution est oxydée, lors du balayage des potentiels il y aura alors apparition d'un palier correspondant à la réduction de cette espèce, au balayage retour l'allure de la courbe sera la même (contrairement à la voltammétrie cyclique). La voltammétrie hydrodynamique permet donc de définir l'état de l'espèce en solution (oxydée ou réduite) ou dans le cas d'un système ox/red de déterminer les concentrations de l'espèce oxydée et réduite en solution.

Les courbes obtenues ont l'allure suivante (figure 47):

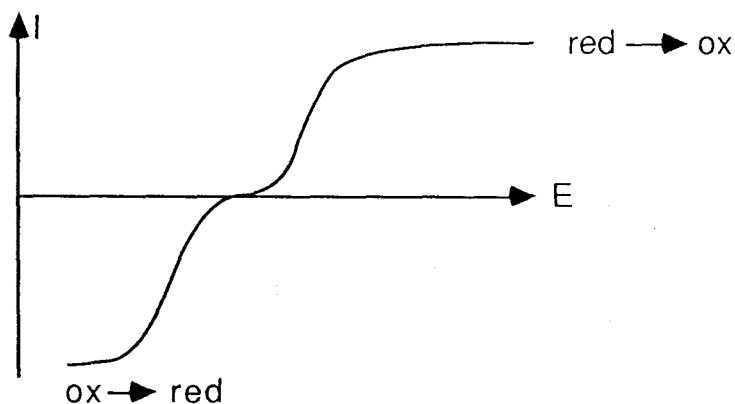
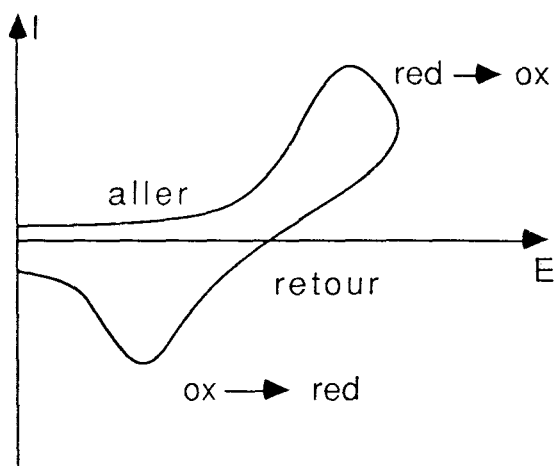


figure47

7-1-1-c La voltammétrie cyclique

On cesse de provoquer une convection hydrodynamique en immobilisant l'électrode de travail (et la solution). Les réactions électrochimiques se produisent alors avec un régime de diffusion naturelle pure des espèces électroactives en solution. Dans ce cas le balayage des potentiels est beaucoup plus rapide. On décrit un cycle de potentiels en effectuant un balayage aller-retour. On peut dire que la réaction électrochimique pendant le balayage aller ayant modifiée la composition dans la couche de diffusion ($\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + \bar{e}$ par exemple), le balayage retour immédiat et rapide va remodeler la composition en sens contraire par production de la réaction inverse ($\text{Ox} + \bar{e} \rightarrow \text{Red}$) si celle-ci est réalisable. Le pic anodique du balayage aller se transforme ainsi en un pic cathodique au balayage retour. L'allure de la courbe est la suivante (figure 48):

figure48

L'intérêt principal de la voltammétrie cyclique est donc de permettre, en partant d'une substance électroactive, une analyse des processus électrochimiques dans les deux sens en tirant des conclusions notamment quant à la réversibilité des réactions mises en oeuvre et à la rapidité du système mis en jeu.

7-1-1-d Procédure de détermination des voltammogrammes

Pour imposer à l'électrode de travail un potentiel bien contrôlé, on utilise un montage potentiostatique à trois électrodes:

Electrode de travail: E_T

Electrode auxiliaire ou Contre-électrode: CE

Electrode de référence: E_{ref}

Le potentiostat fournit automatiquement la tension V nécessaire entre l'électrode de travail (E_T) et la contre électrode (CE) pour que la tension entre E_T et E_{ref} ($E_T - E_{ref}$) soit maintenue égale à une valeur de consigne affichée à l'appareil (Schéma 17).

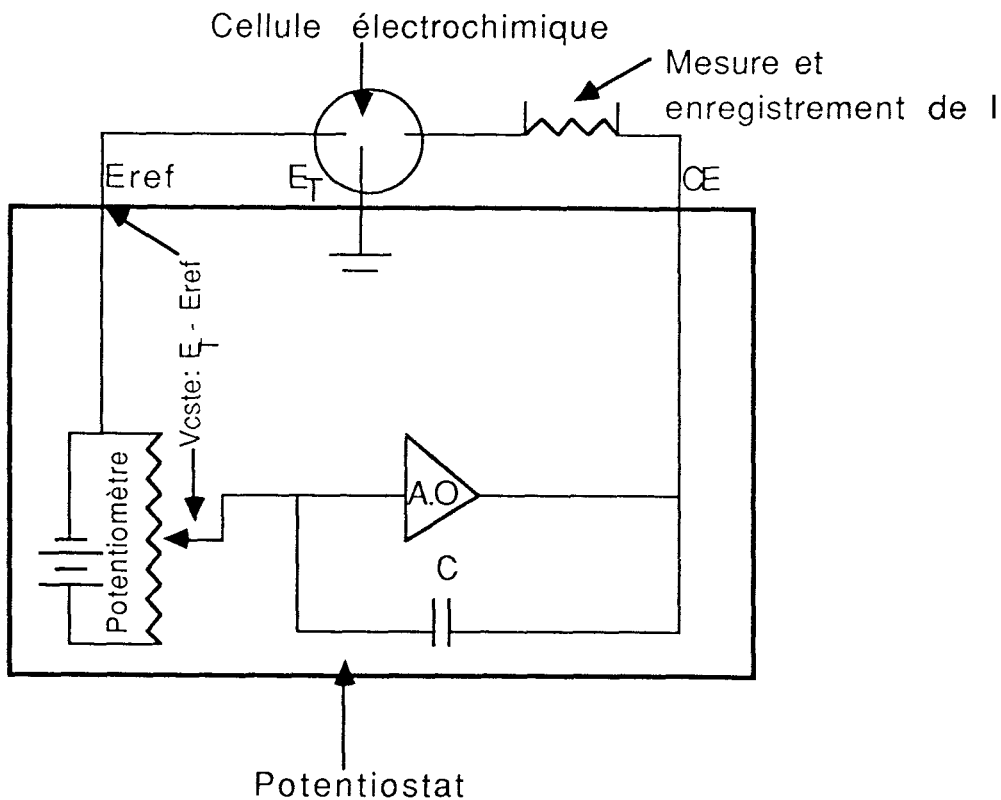


Schéma17: Synoptique d'un montage de voltammétrie

Pour décrire un voltammogramme, on effectue alors un balayage de potentiel en modifiant progressivement la valeur de consigne $E_T - E_{ref}$ contrôlée par le potentiostat au moyen d'un système de pilotage auto-

matique adjoint à celui-ci. Le balayage des potentiels par incrément est le plus approprié. L'enregistrement du courant est effectué à l'aide d'une table traçante que l'on place dans le circuit de l'électrode auxiliaire. Nous avons utilisé un potentiostat TACUSSEL PRT 100 piloté et une table traçante à base de temps SEFRAM.

La réponse propre à un système électrochimique est obtenue par le tracé de deux voltammogrammes:

◇ Courbe du "courant résiduel" obtenue sans la substance électroactive en solution (essai à blanc).

◇ Voltammogramme obtenu en présence de la substance électroactive.

Par différence des deux courants (courant résiduel et courant de la substance électroactive) on obtient alors le courant correspondant à l'électrolyse de la substance électroactive. Les impuretés électroactives apportées soit par le solvant, soit par l'électrolyte support, soit encore par la surface de l'électrode sont à l'origine du courant résiduel. Il faut donc procéder à une purification soignée de ces trois composants pour rendre le courant résiduel aussi faible que possible. Notamment, il convient de chasser au maximum l'oxygène dissous qui est électroactif; on effectue cette élimination par un barbotage suffisamment prolongé (15minutes) d'azote à travers la solution avant de procéder à la détermination des voltammogrammes.

7-1-1-e Mise en oeuvre d'une voltammétrie

Les études sont menées dans une cellule électrochimique (figure 49). La cellule est préalablement séchée, ensuite assemblée et dégazée. On introduit alors sous azote 1g ($10^{-1}M$) de NBu_4PF_6 (sel support) que l'on dissout dans $30cm^3$ d'ODCB. La solution est mise sous agitation et dégazée pendant 15 minutes. On introduit alors les trois électrodes:

◇ Electrode de travail: électrode tournante de platine.

◇ Electrode auxiliaire: fil de platine.

◇ Electrode de référence: $Ag/AgCl/Cl^{-}(10^{-1}M)$

Ensuite lorsque les électrodes sont fixées on fait barboter l'azote pendant 15 minutes.

Quand tous les branchements sont effectués, on trace le voltammogramme correspondant au courant résiduel.

On ajoute ensuite à la solution l'espèce électroactive à étudier (10^{-4}M), la solution est rapidement dégazée et à nouveau on fait barboter l'azote pendant 15mn.

Les voltammogrammes hydrodynamiques et cycliques nous donneront les informations nécessaires quant au processus électrochimiques et à la nature de l'espèce électroactive.

Pour la voltammétrie hydrodynamique, l'électrode de travail est mise en rotation autour de son axe longitudinal à vitesse constante grâce à un moteur. En voltammétrie cyclique, l'électrode tournante est fixe.

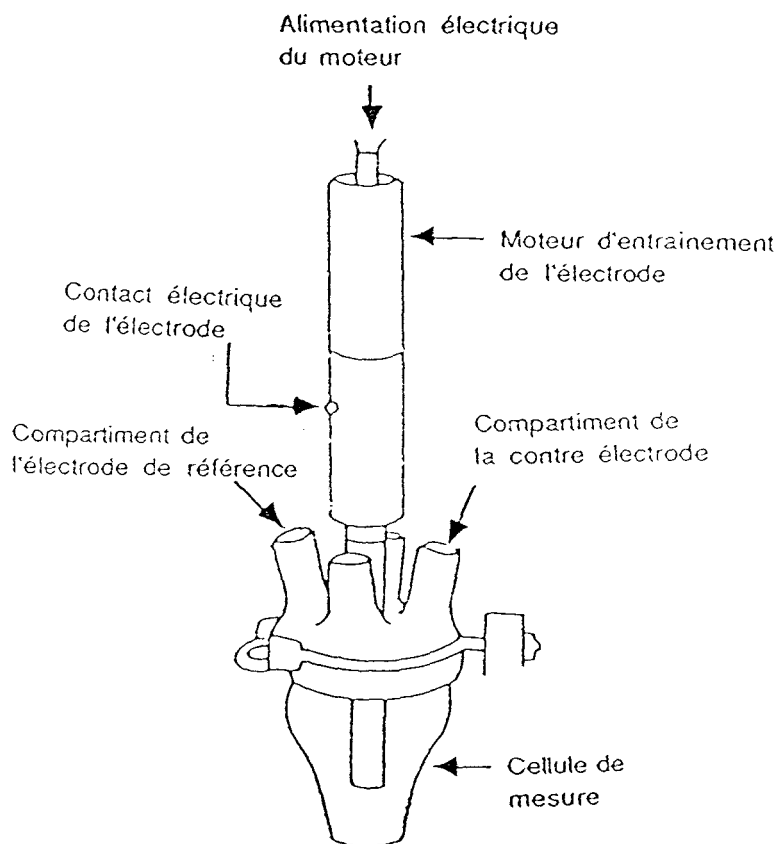


figure49: Cellule électrochimique

7-1-2 Coulométrie7-1-2-a Définition

Dans ce cas il s'agit de transformer par la réalisation de réactions électrochimiques une fraction importante de substances oxydables ou réductibles. Le choix du potentiel à imposer est déterminé à partir de la caractéristique voltammétrique du système; il est imposé grâce à un potentiostat. La quantité d'électricité est mesurée par intégration de la variation de courant en fonction du temps: ce calcul est effectué à l'aide d'un intégrateur.

Pour oxyder ou réduire une masse de substrat m , la quantité de courant Q est égale à: $Q=nFm/M$ où:

n : nombre d'électrons mis en jeu.

F : nombre de Faraday: 96500 Cb.

M : masse molaire du substrat.

On utilise un montage à trois électrodes alimenté par un potentiostat (Schéma 18).

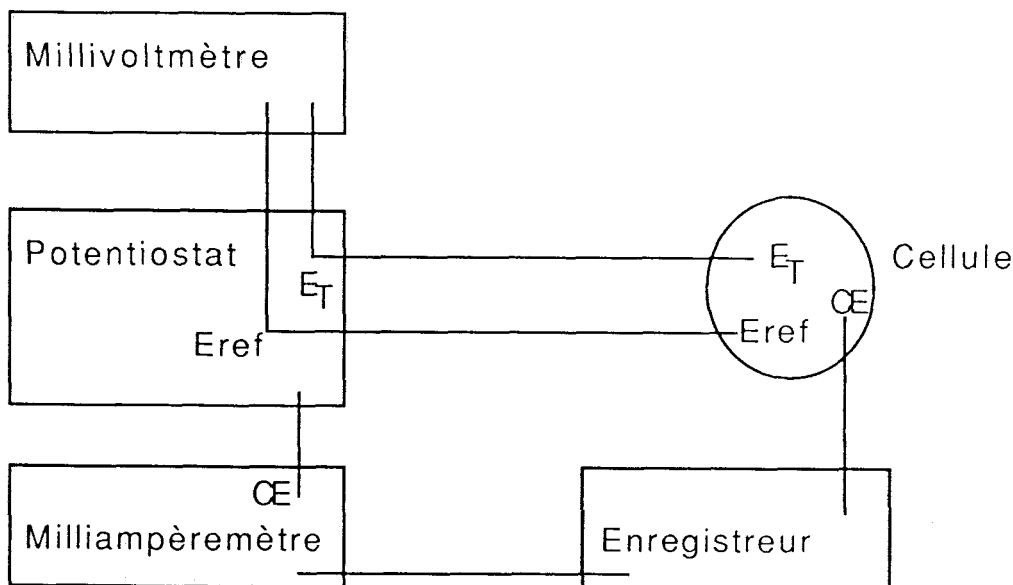


Schéma18: Synoptique du montage coulométrique à potentiel imposé

7-1-2-b Mise en oeuvre d'une coulométrie

La coulométrie à potentiel imposé est effectuée à l'aide d'un potentiostat TACUSSEL PRT100-1X, d'un millivoltmètre ARIES 20000, d'un intégrateur TACUSSEL TGN et d'un enregistreur TACUSSEL TiLog101.

Les coulométries sont menées sous pression de CO et à température, on utilise donc un autoclave équipé pour supporter les réactions électrochimiques. Il s'agit d'un autoclave Sotelem (figures: 45, 46). Celui-ci doit être parfaitement isolé pour éviter les courts-circuits.

Les électrodes sont mises en place dans le réacteur:

◇ Electrode de Travail: Panier cylindrique de platine.

◇ Electrode auxiliaire: Panier cylindrique de platine.

On impose ensuite le potentiel d'oxydation de l'espèce à régénérer.

7-2 Les techniques chromatographiques

7-2-1 Chromatographie en phase gazeuse

La phase liquide est analysée à l'aide d'un chromatographe Girdel équipé de détecteurs à ionisation de flamme relié à un intégrateur Intersmat ICR-1B.

La colonne utilisée est de type SE30 à 10% Chromosorb WHP 80/100 Mesh. Elle est en verre et d'une longueur de 2 mètres. Le gaz vecteur utilisé est de l'azote: P_{N_2} : 1bar, les températures de l'injecteur et du détecteur sont à 250°C. La programmation du four démarre à 110°C pendant 13 minutes puis augmente par pas de 10°C/mn jusqu'à 200°C.

La méthode de dosage est celle de l'étalon interne qui dans notre cas est le bibenzyle. L'isocyanate, l'aniline, l'azobenzène, l'azoxybenzène, le nitrobenzène, le nitrosobenzène sont dosés par cette technique.

L'isocyanate à cause de sa toxicité est dérivatisé au préalable à l'éthanol, on dose donc le carbamate: $ArNCO + EtOH \longrightarrow ArNHCOOEt$.

Les temps de rétention de ces produits sont rassemblés dans le tableau .

7-2-2 Chromatographie en phase liquide

Les produits lourds: diphénylurée, triphénylbiurée ne sont pas détectés en chromatographie gazeuse, nous avons donc eu recours à la chromatographie liquide.

Le système HPLC (Shimatzu) est composé d'une pompe, d'un spectrophotomètre UV, d'un injecteur, d'un intégrateur (Schéma19).

La colonne est remplie de silice non greffée: Spheri 5 Silica (5 μ m), ses dimensions sont: L: 250mm, \varnothing int: 4,6mm. Une précolonne est montée en amont de la colonne permettant de retenir les impuretés restant dans la phase mobile.

La phase mobile est constituée de 85% d'heptane, 15% d'acétate d'éthyle, 0,1% d'acide acétique. Les solvants sont au préalable filtrés puis dégazés. Le débit de la phase mobile est de 1ml/mn soit une pression de 30kg/cm².

Le dosage est effectué en mode isocratique: phase mobile de composition constante.

Les solutés à analyser sont solubilisés dans un milieu identique à celui de la phase mobile; dans notre cas 0,5cm³ de la solution à analyser sont dilués dans 10cm³ d'un mélange heptane (85%), acétate d'éthyle (15%). Ils sont injectés grâce à une boucle d'échantillonnage de 5µl de volume.

La longueur d'onde affichée est de 260nm.

La méthode de dosage utilisée est celle de la normalisation interne.

Les temps de rétention pour la diphenylurée et la triphenylbiurée sont respectivement égaux à: 11,2mn et 13,5mn.

Tableau44: Temps de rétention des produits dosés en CPG.

Produits	Temps de Rétention (mn)
ArNO ₂	12,14
ArNO	4,79
ArNH ₂	7
ArNHCOOEt	24,7
ArN = NAr	30,2
$\begin{array}{c} \text{ArN} = \text{NAr} \\ \downarrow \\ \text{O} \end{array}$	40,4
Etalon	27,7

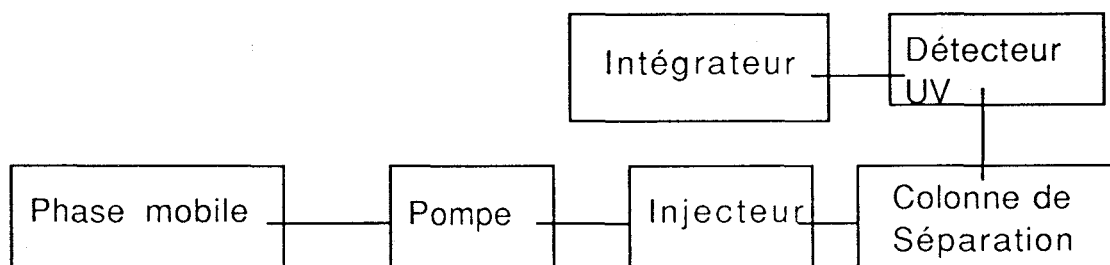


Schéma19: Synoptique d'un montage HPLC isocratique

7-2-3 Dosage des gaz

Le dioxyde de carbone est dosé grâce à un catharomètre Intersmat équipé d'une colonne remplie de type Porapak Q.

Le gaz vecteur est l'hélium: P_{HE} :1bar.

7-3 Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été obtenus par un spectromètre MS 50 RF KRATOS. L'ionisation est obtenue par la technique de bombardement par atomes rapides (FAB) dans des matrices en glycérol.

Le catalyseur est dissous dans la NMP, on ajoute ensuite à la solution une goutte de glycérol, puis immédiatement la solution est mise sous vide dans l'appareil.

7-4 Infra-rouge

Les spectres des solides ont été enregistrés par échantillonnage sous forme de pastille dans le KBr.

7-5 La résonance magnétique nucléaire

Les études RMN¹H et RMN¹³C des espèces catalytiques sont réalisées sur un appareil de type Bruker WP400.

8 Exploitation des résultats

8-1 Taux de transformation: TT

Soit m_0 le nombre de moles initial de substrat et m le nombre de moles final de substrat. Le taux de transformation de ce substrat est exprimé par la relation suivante:

$$\text{TT}\% = (m_0 - m) \times 100 / m_0$$

8-2 Rendement RR

Soit m_A le nombre de moles de substrat transformé en produit A. L'expression suivante détermine le rendement en produit A:

$$\text{RR}\% = (m_A / m_0) \times 100$$

8-3 Sélectivité RT

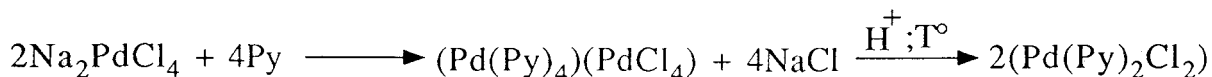
La sélectivité en produit A est donnée par la relation suivante:

$$\text{RT}\% = \text{RR} / \text{TT} = [m_A / (m_0 - m)] \times 100$$

9 Préparation des complexes organométalliques

9-1 Pd(Py)₂Cl₂ (88)

Pd(Py)₂Cl₂ est préparé comme suit:



Dans un ballon, on charge 20mmoles (3,55g) de chlorure de palladium, 40mmoles (2,34g) de chlorure de sodium et 125cm³ d'eau. La solution est chauffée et agitée à 70°C jusqu'à solubilisation puis refroidie et filtrée; on ajoute au filtrat 60mmoles (4,74g) de pyridine, le pH augmente alors de 2,6 à 6,4 pendant que la solution se trouble et devient jaune citron. On coule HCl (10%) jusqu'à amener le pH à 3,5 puis on chauffe à 80°C pendant 2 heures. La solution est ensuite refroidie et on voit apparaître un précipité jaune; celui-ci est filtré et lavé par deux fois avec 90cm³ d'eau. Le complexe est alors séché sous vide, il est stable à l'air.

La masse recueillie est de 6,13g soit un rendement de 91%.

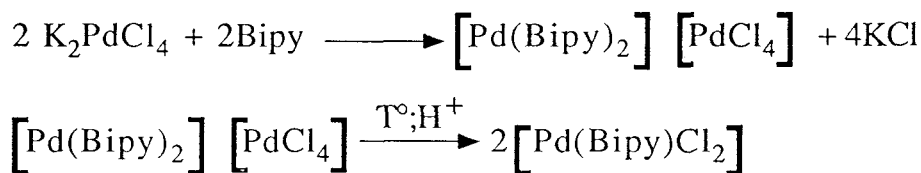
Le complexe a été caractérisé par spectrométrie infra-rouge. Les fréquences de vibration caractéristiques de la pyridine sont égales à: 1607cm⁻¹(f); 1575cm⁻¹(fa); 1476cm⁻¹(m); 1451cm⁻¹(f); 1342cm⁻¹(fa); 1250cm⁻¹(f); 1206cm⁻¹(f); 1152cm⁻¹(f); 1071cm⁻¹(f); 1052cm⁻¹(fa); 1019cm⁻¹(m); 982cm⁻¹(fa); 945cm⁻¹(fa); 877cm⁻¹(m); 721cm⁻¹(f); 696cm⁻¹(f); 657cm⁻¹(fa); 475cm⁻¹(m).

La fréquence de vibration à 359cm⁻¹(f) correspond à la vibration de la liaison Pd-Cl.

(f: forte; m: moyen; fa: faible)

9-2 Pd(Bipy)Cl₂ (89)

Pd(Bipy)Cl₂ est préparé comme suit:



A 7,63mmoles (1,19g) de bipyridine dans 40cm³ de méthanol est ajoutée doucement une solution de 7,67mmoles (2,50g) de K₂PdCl₄ dans 40cm³ d'eau. Un précipité rose pâle de [Pd(Bipy)₂](PdCl₄) se forme, il est filtré et lavé dans 80cm³ d'eau pour dissoudre KCl. (Pd(Bipy)₂)(PdCl₄) est ensuite transvasé dans un bécher avec 60cm³ d'eau contenant six gouttes de HCl (6M). La solution est chauffée au bain-marie pour réduire le volume à 20cm³. Après une heure environ, tout le [Pd(Bipy)₂](PdCl₄) est converti en Pd(Bipy)Cl₂; la solution est refroidie dans un bain de glace puis filtrée. Le complexe de couleur jaune clair est lavé plusieurs fois avec 10cm³ d'eau et séché sous vide (il est stable à l'air). La masse recueillie est de 2,18g soit un rendement de 86%.

Les fréquences de vibration caractéristiques de la bipyridine sont égales à: 1600cm⁻¹(f); 1562cm⁻¹(fa); 1495cm⁻¹(fa); 1467cm⁻¹(f); 1447cm⁻¹(f); 1426cm⁻¹(fa); 1325cm⁻¹(fa); 1312cm⁻¹(f); 1248cm⁻¹(fa); 1240cm⁻¹(fa); 1164cm⁻¹(f); 1124cm⁻¹(fa); 1109cm⁻¹(m); 1071cm⁻¹(m); 1036cm⁻¹(m); 1021cm⁻¹(m); 894cm⁻¹(fa); 760cm⁻¹(f); 734cm⁻¹(f).

(f: forte; m: moyenne; fa: faible)

9-3 Pd(Phen)(OAc)₂ (90)

A une solution filtrée de 10mmoles (2,24g) d'acétate de palladium dans 200cm³ de benzène est ajoutée lentement sous agitation une solution filtrée de 10,1mmoles (2g) de phénanthroline monohydratée dans 200cm³ de benzène. Presque aussitôt apparaît un précipité jaune. La réaction est menée pendant trois heures à température ambiante, ensuite le précipité est filtré et lavé avec 200cm³ de benzène, puis séché

sous vide (le complexe est stable à l'air). La masse recueillie est de 3,18g soit un rendement de 94%.

9-4 Pd(Phen)Cl₂ (91)

A une solution de 1mmole (0,18g) de phénanthroline dans 20cm³ d'acétonitrile, on ajoute une solution de 1mmole (0,18g) de chlorure de palladium dans 30cm³ d'acétonitrile chaud. La solution est agitée pendant 2heures à 25°C. Le précipité jaune est alors filtré et lavé avec l'acétonitrile puis séché sous vide (le complexe est stable à l'air). La masse recueillie est de 0,32g soit un rendement de 90%.

Le composé a été caractérisé par infra-rouge: les bandes caractéristiques de la phénanthroline sont à: 1622cm⁻¹(f); 1587cm⁻¹(m); 1517cm⁻¹(m); 1430cm⁻¹(f); 1350cm⁻¹(fa); 1147cm⁻¹(fa); 1123cm⁻¹(fa); 1108cm⁻¹(fa); 1078cm⁻¹(fa); 850cm⁻¹(f); 782cm⁻¹(m); 694cm⁻¹(f).

(f:forte; fa: faible; m: moyen).

9-5 Pd(DBA)₂ (92)

Dans un ballon de 100cm³, on introduit sous azote 10mmoles (1,76g) de chlorure de palladium, 10mmoles (0,58g) de chlorure de sodium et 50cm³ de méthanol distillé. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 16 heures; on observe alors une coloration rouge foncée due à la formation du sel Na₂(Pd₂Cl₆) soluble dans le méthanol. L'excès de chlorure de palladium est alors filtré et le filtrat introduit sous azote dans un ballon de 500cm³, auquel on ajoute 300cm³ de méthanol distillé. Le mélange réactionnel est agité et chauffé; lorsque la solution a atteint 60°C, 30mmoles (7,3g) de dibenzylidèneacétone sont introduites. Le mélange réactionnel est agité pendant 15 minutes avant d'introduire 180mmoles (15g) d'acétate de sodium anhydre. Le chauffage est alors arrêté et on laisse sous agitation pendant 1 heure. Sous azote, on filtre le précipité marron foncé puis on le lave avec successivement du méthanol (5x10cm³), de l'eau (5x10cm³) et de l'acétone (5x10cm³). Après séchage sous vide, on récupère 4,5g de produit soit un rendement de 88%. Le complexe est alors stocké sous azote.

Nous l'avons caractérisé par infra-rouge:

Les fréquences de vibration caractéristiques des groupements carbonyles sont à $1645\text{cm}^{-1}(\text{f})$ et à $1616\text{cm}^{-1}(\text{f})$.

Les bandes à $1591\text{cm}^{-1}(\text{m})$ et à $1576\text{cm}^{-1}(\text{m})$ sont attribuées aux doubles liaisons du groupement aromatique.

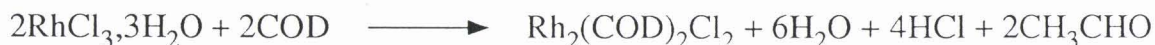
(f: forte; m: moyenne).



9-6 $[\text{Rh}(\text{Phen})(\text{CO})_2](\text{PF}_6)$

Le complexe a été préparé selon le schéma suivant:

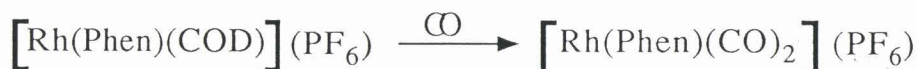
◇ Synthèse de $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$:



◇ Synthèse de $[\text{Rh}(\text{Phen})(\text{COD})](\text{PF}_6)$:



◇ Synthèse de $[\text{Rh}(\text{Phen})(\text{CO})_2](\text{PF}_6)$:



Le mode opératoire est le suivant:

◇ $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (93)

Sous azote, 11,4mmoles (3g) de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et 48,8mmoles (6cm^3) de cyclooctadiène sont portés à reflux dans 90cm^3 d'éthanol distillé pendant 10 heures. La solution est ensuite refroidie et le précipité orange est filtré et lavé avec de l'éthanol puis recristallisé à l'acide acétique. On obtient 2,13g de produit soit un rendement de 76%.

Les bandes caractéristiques de ce complexe en infra-rouge sont à: $1325\text{cm}^{-1}(\text{m})$; $1302\text{cm}^{-1}(\text{m})$; $1228\text{cm}^{-1}(\text{fa})$; $1173\text{cm}^{-1}(\text{m})$; $1153\text{cm}^{-1}(\text{fa})$; $1079\text{cm}^{-1}(\text{fa})$; $995\text{cm}^{-1}(\text{f})$; $962\text{cm}^{-1}(\text{f})$; $879\text{cm}^{-1}(\text{m})$; $831\text{cm}^{-1}(\text{m})$; $869\text{cm}^{-1}(\text{m})$; $831\text{cm}^{-1}(\text{fa})$; $817\text{cm}^{-1}(\text{f})$; $776\text{cm}^{-1}(\text{m})$.
(f: fort; m: moyen; fa: faible).

◇ $[\text{Rh}(\text{Phen})(\text{COD})](\text{PF}_6)$ (94)

Dans un ballon de 200 cm^3 on charge sous azote 3mmoles (0,59 g) de phénantroline monohydratée, 1mmole (0,49g) de $(\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl})_2$ et 50cm^3 de méthanol distillé. La solution devient rouge, on la filtre; le cation est précipité en ajoutant goutte à goutte une solution aqueuse concentrée de NH_4PF_6 . Le précipité rose obtenu est filtré et recristallisé avec du méthanol chaud. Le produit est séché sous vide puis stocké sous azote. La masse recueillie est de 0,41g soit un rendement de 78% par rapport à $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$.

Le complexe a été caractérisé par infra-rouge: les très fortes bandes à 840cm^{-1} et à 561cm^{-1} proviennent de l'anion PF_6^- .

◇ $[\text{Rh}(\text{Phen})(\text{CO})_2](\text{PF}_6)$ (96)

On fait buller du monoxyde de carbone dans une solution de 0,56mmoles (0,3g) de $[\text{Rh}(\text{Phen})(\text{COD})](\text{PF}_6)$ dans 30cm^3 d'acétonitrile. La solution devient alors marron foncé; on fait précipiter le complexe en ajoutant de l'éther. Ensuite sous azote le précipité est filtré et lavé à l'éther. Le produit est séché sous vide puis stocké sous azote. La masse récupérée est de deux grammes soit un rendement de 70%.

Le complexe a été caractérisé par infra-rouge:

Les bandes caractéristiques des groupements carbonyles sont égales à: $2060\text{cm}^{-1}(\text{f})$ et à $2116\text{cm}^{-1}(\text{f})$.

Les fréquences de vibration à $844\text{cm}^{-1}(\text{f})$ et à $561\text{cm}^{-1}(\text{f})$ proviennent de l'anion PF_6^- .

(f: forte).

10 Synthèse du complexe 1

10-1 Pd(OAc)₂/o-phen/ArNO₂

On prépare sous azote une solution de 84mmoles (10,33g) de nitrobenzène, 6,31mmoles (1,25g) de phénanthroline monohydratée et 2,1mmoles (0,479g) d'acétate de palladium dans 60cm³ d'éthanol distillé. L'autoclave, préalablement dégazé, est placé sous atmosphère d'azote, on y introduit la solution sous flux d'azote. Le réacteur est alors mis en chauffe: T: 80°C et chargé en monoxyde de carbone: Pco: 30bar à 80°C, l'agitation est démarrée dès le début de la chauffe. Après une heure de réaction l'autoclave est refroidi puis dégazé, on observe alors un précipité jaune qui est filtré et lavé plusieurs fois à l'éthanol afin d'éliminer le nitrobenzène en excès et les produits de réaction, il est ensuite séché sous vide (le complexe est stable à l'air). La masse recueillie est de 0,77g; d'après l'analyse centésimale le palladium est à 23% soit un rendement de 80% en palladium.

Les caractéristiques spectroscopiques du complexe sont données en détail dans le chapitre V.

La formation du complexe a lieu aussi lorsque le solvant est l'orthodichlorobenzène ou le nitrobenzène lui-même; mais dans ce cas les rendements sont inférieurs:

◇ Dans l'orthodichlorobenzène: Rdt:60%.

◇ Dans le nitrobenzène: Rdt:40%.

10-2 Pd(OAc)₂/o-phen/ArNO

Dans les mêmes conditions que précédemment, dans l'éthanol ou dans l'orthodichlorobenzène, il ne se forme pas de précipité si le nitrobenzène est remplacé par le nitrosobenzène: on obtient une solution noire homogène.

10-3 Pd(DBA)₂/o-phen/ArNO₂

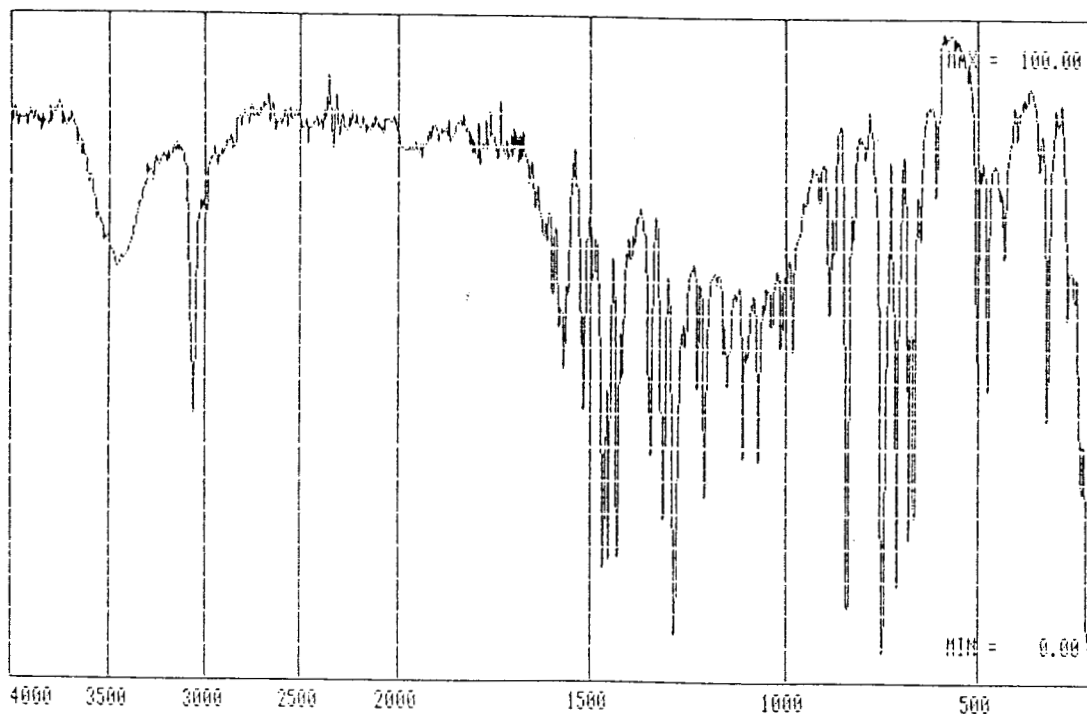
Si dans les mêmes conditions que précédemment on fait réagir un complexe du palladium zéro: Pd(DBA)₂ au lieu de Pd(OAc)₂ avec la phénanthroline et le nitrobenzène dans l'orthodichlorobenzène, on obtient alors un complexe vert.

L'analyse centésimale du complexe met en évidence la présence d'un complexe hétérogène (Tableau45).

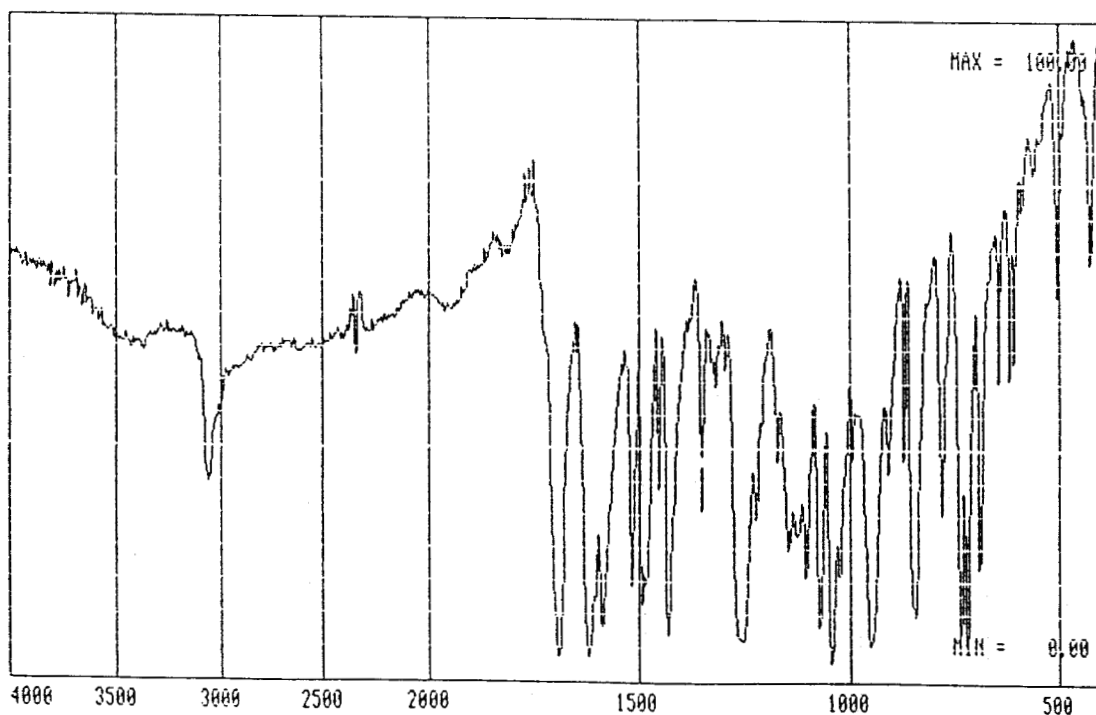
Tableau45: Analyse centésimale du complexe obtenu par réaction de Pd(DBA)₂/o-phen/ArNO₂ dans l'ODCB.

Eléments % massique	C	H	N	O	Pd	Résidus
	44,02	2,80	7,90	6,53	16,57	
	44,86	2,81	8,17	6,36	16,60	37,2
	47,93	3,10	9,03	6,30		32,6
	47,16	3,00	8,55			34,5

Si on trace le spectre infra-rouge de ce complexe on ne remarque plus les bandes caractéristiques de la dibenzylidèneacétone à 1645cm⁻¹, 1616cm⁻¹ (groupement carbonyle) et à 1591cm⁻¹, 1576cm⁻¹ (double liaison aromatique). De plus la bande caractéristique à 1694cm⁻¹ du groupement carbonyle pour le complexe1 n'apparaît pas (figures50,51).



Spectre infra-rouge du complexe obtenu par réaction de $\text{Pd}(\text{DBA})_2/\text{o-phen}/\text{ArNO}_2$ dans l'ODCB à 80°C sous 30bar de CO



Spectre infra-rouge du complexe 1

Le spectre RMN¹H (figure) est difficilement exploitable, mais il laisse apparaître les déplacements chimiques du noyau phénanthroline, on observe aussi un massif au niveau des noyaux aromatiques.

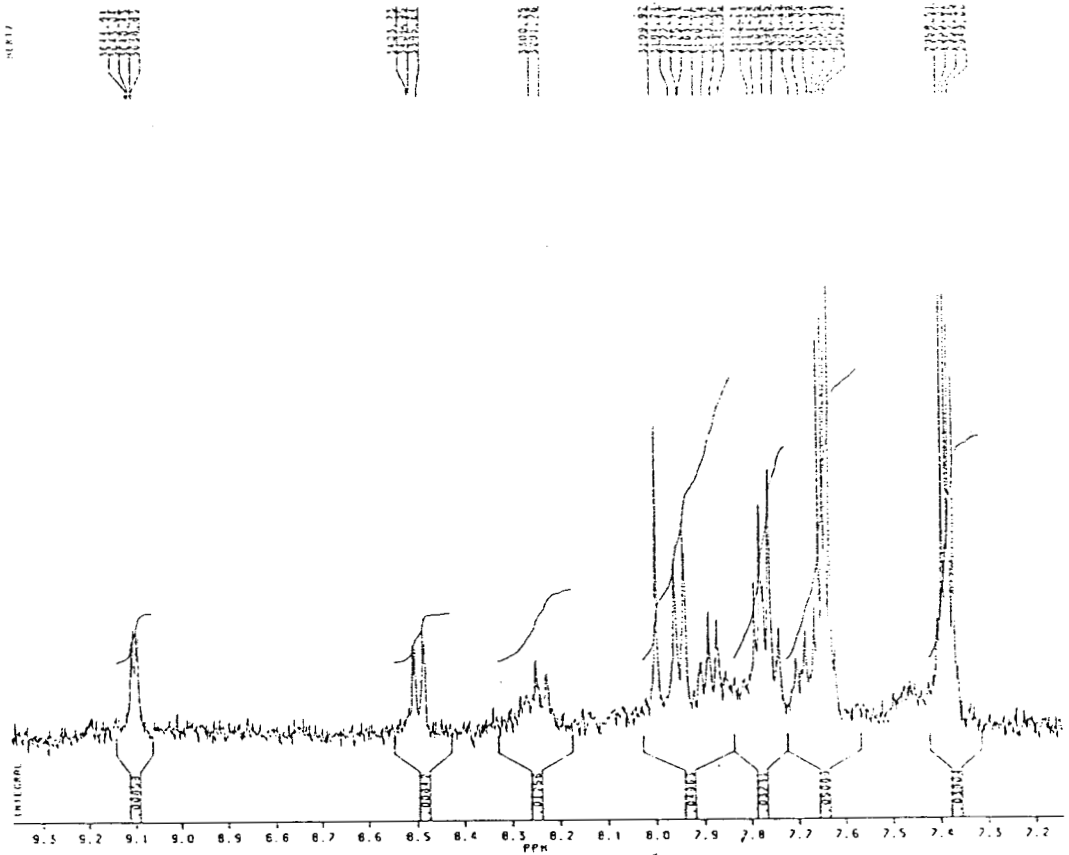


figure51: Spectre RMN¹H

11 Tests catalytiques

Dans l'autoclave préalablement dégazé, on introduit sous azote le système catalytique en solution dans le solvant, le substrat et l'étalon interne. On charge ensuite le réacteur en monoxyde de carbone à la pression de travail. L'autoclave est chauffé à la température désirée et l'agitation est mise en marche; la pression est alors maintenue constante tout au long du test par l'intermédiaire d'une vanne régulatrice de pression.

Dans le cas des tests électrochimiques, l'électrooxydation est lancée dès le début de la chauffe.

CONCLUSION GENERALE

VII CONCLUSION GENERALE

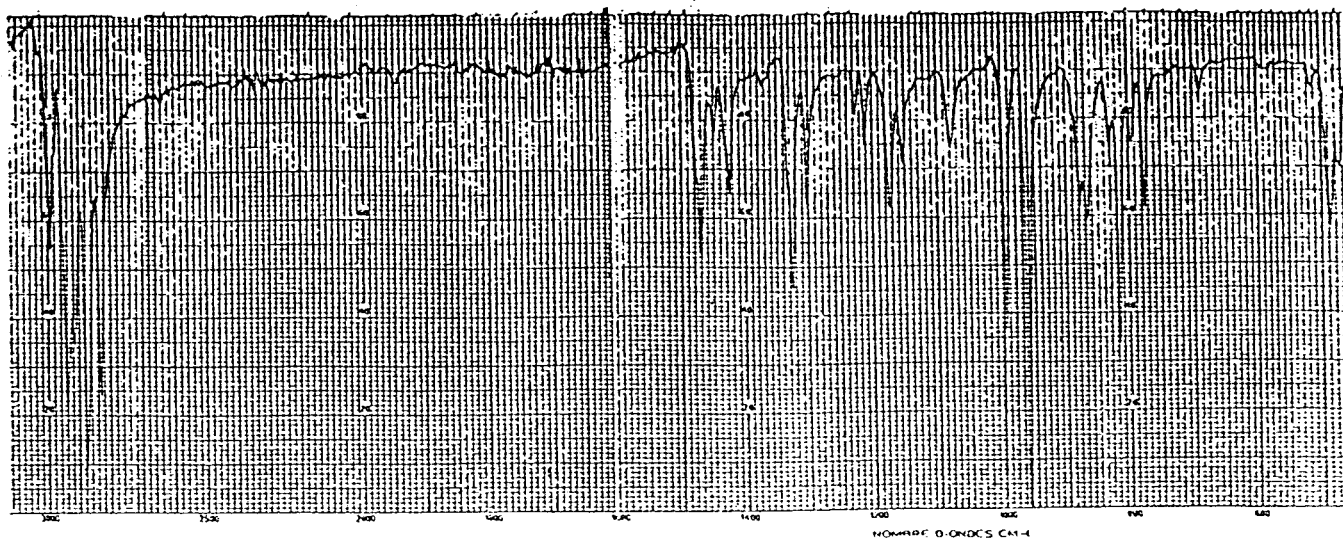
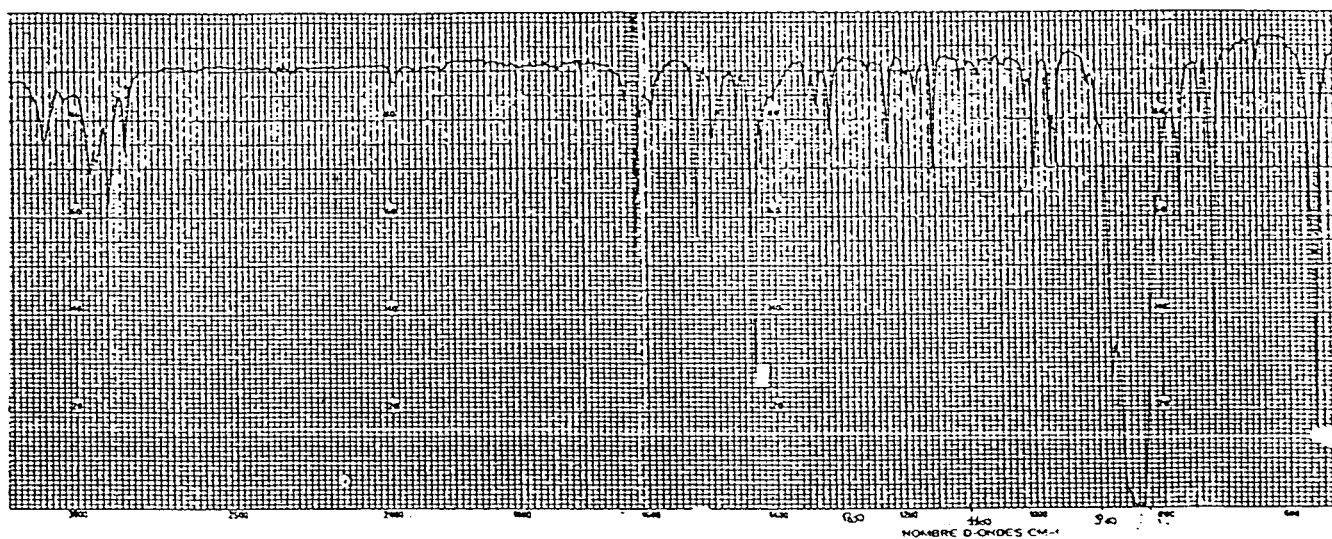
Le présent travail a porté principalement sur la carbonylation réductrice du nitrobenzène en isocyanate de phényle ou en phénylcarbamate d'éthyle catalysée par des complexes homogènes du palladium.

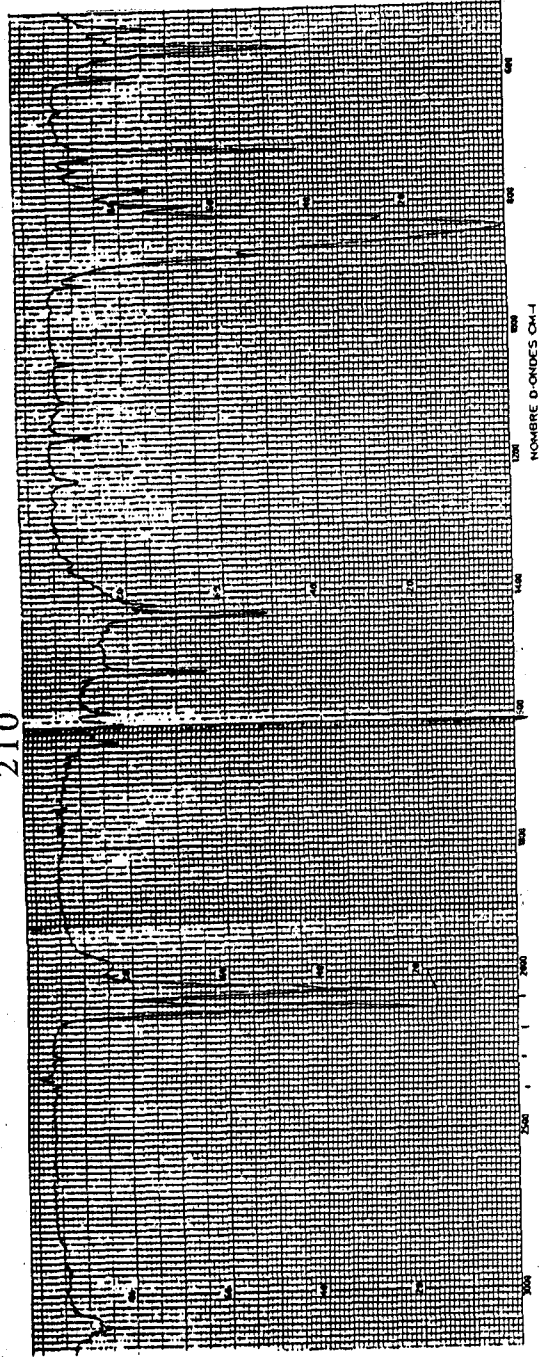
Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au système $\text{Pd(Py)}_2\text{Cl}_2$ et plus particulièrement à définir le rôle joué par le chlorure ferrique par l'entremise d'études voltammétriques. $\text{Pd(Py)}_2\text{Cl}_2$ est très peu actif, la présence de chlorure ferrique et d'un excès de pyridine dans le milieu active le système (néanmoins l'activité reste faible) et dans ces conditions le chlorure ferrique réoxyderait le palladium zéro inactif. La présence de chlorure ferrique présentant de nombreux inconvénients, nous avons mis en oeuvre des réactions d'électrocatalyse permettant de réactiver le palladium zéro formé, dans nos conditions il ne nous a pas été possible par électrochimie d'oxyder le palladium zéro.

L'étude de la réactivité du système $\text{Pd(OAc)}_2/\text{o-phen}$ nous a permis de mettre en évidence la formation d'un intermédiaire; nous avons proposé une structure pour celui-ci à partir de sa réactivité et de ses analyses spectroscopiques, néanmoins celle-ci reste hypothétique puisque nous n'avons pas réussi à déterminer sa structure par rayons X. Ce complexe dans l'éthanol ou dans l'ODCB dans des conditions douces de température et de pression de monoxyde de carbone se décompose principalement en isocyanate ou en carbamate. Nous avons proposé un mécanisme pour la formation d'isocyanate à partir du complexe 1 grâce à la réactivité de celui-ci en présence d'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque ou de chlorure ferrique. Nous l'avons testé en carbonylation du nitrobenzène, seul il est actif mais ne devient sélectif en isocyanate que lorsqu'on ajoute au milieu de l'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque. De ce fait nous avons proposé que le rôle de l'acide consistait en particulier à favoriser la déoxygénation du nitrosobenzène en nitrène.

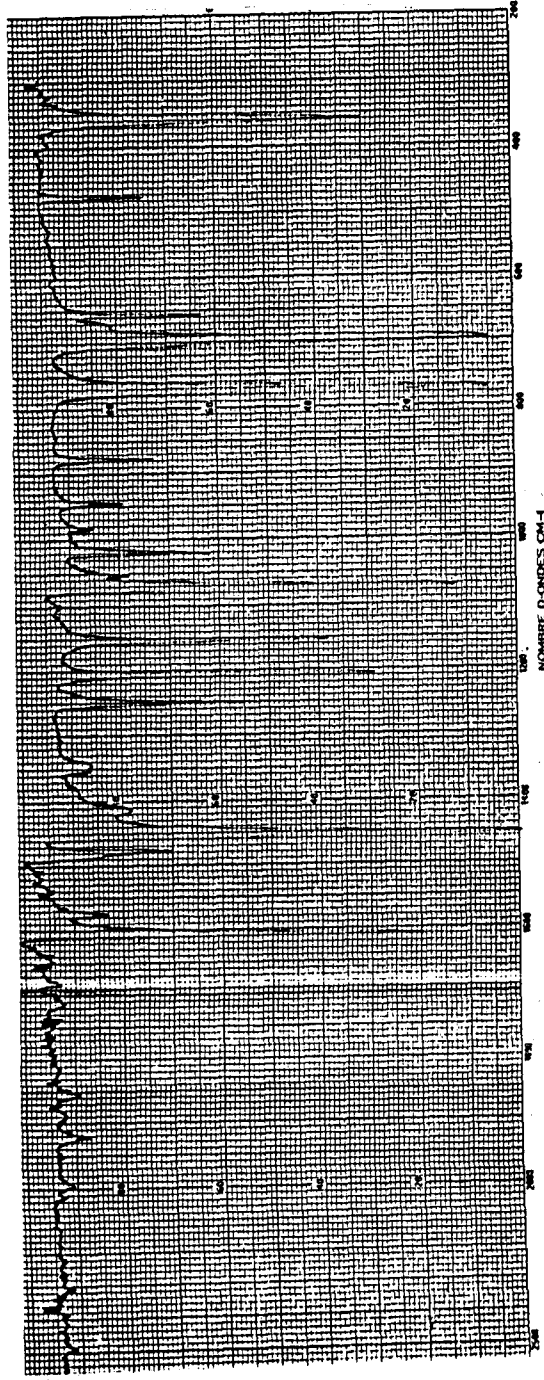
Dans une autre partie, nous nous sommes intéressés à la réactivité des complexes du rhodium et plus précisément au système $\text{Rh(CO)}_2\text{Cl}_4/\text{o-phen}$. En voie directe, il est très peu actif; par contre en voie indirecte il est très réactif mais favorise principalement la formation d'aniline contrairement au système $\text{Pd(OAc)}_2/\text{o-phen}$ qui dans les mêmes conditions catalyse la formation d'azoxybenzène.

ANNEXES

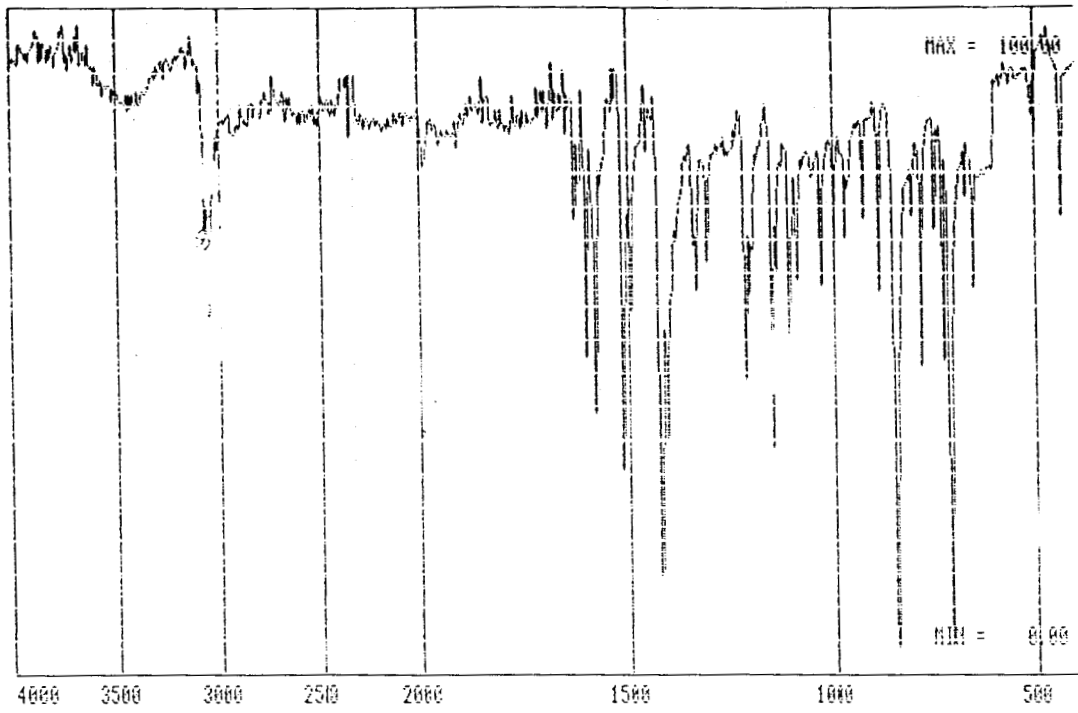
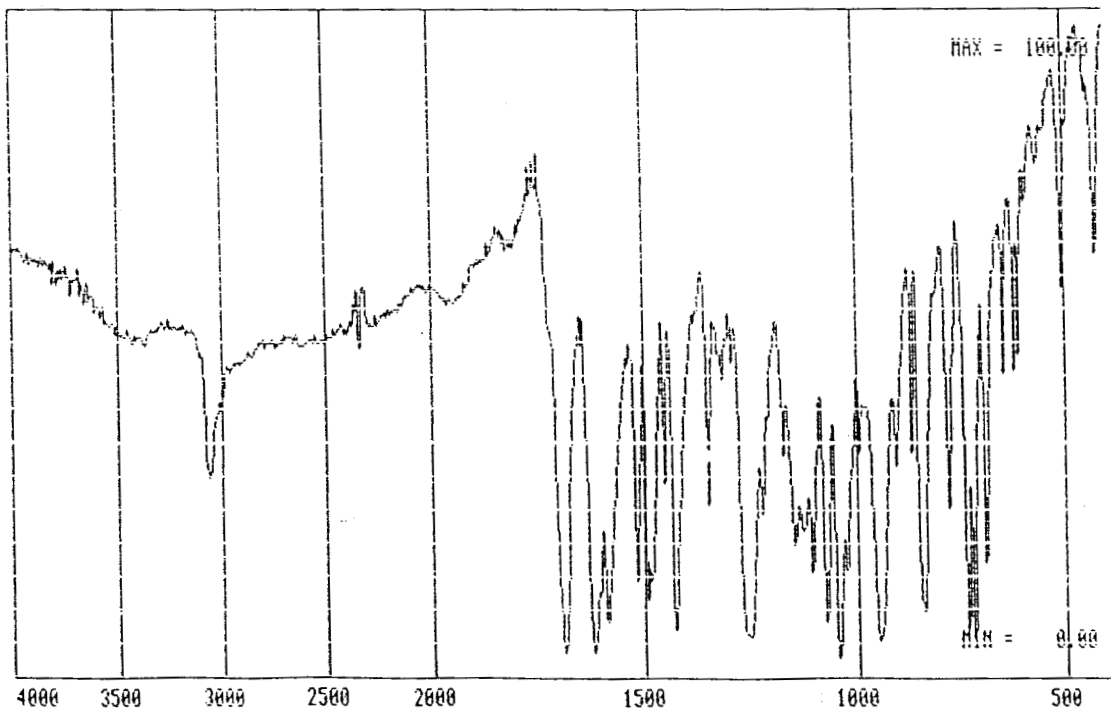
Spectre infra-rouge de $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ Spectre infra-rouge de $[\text{Rh}(\text{Phen})(\text{COD})][\text{PF}_6]$



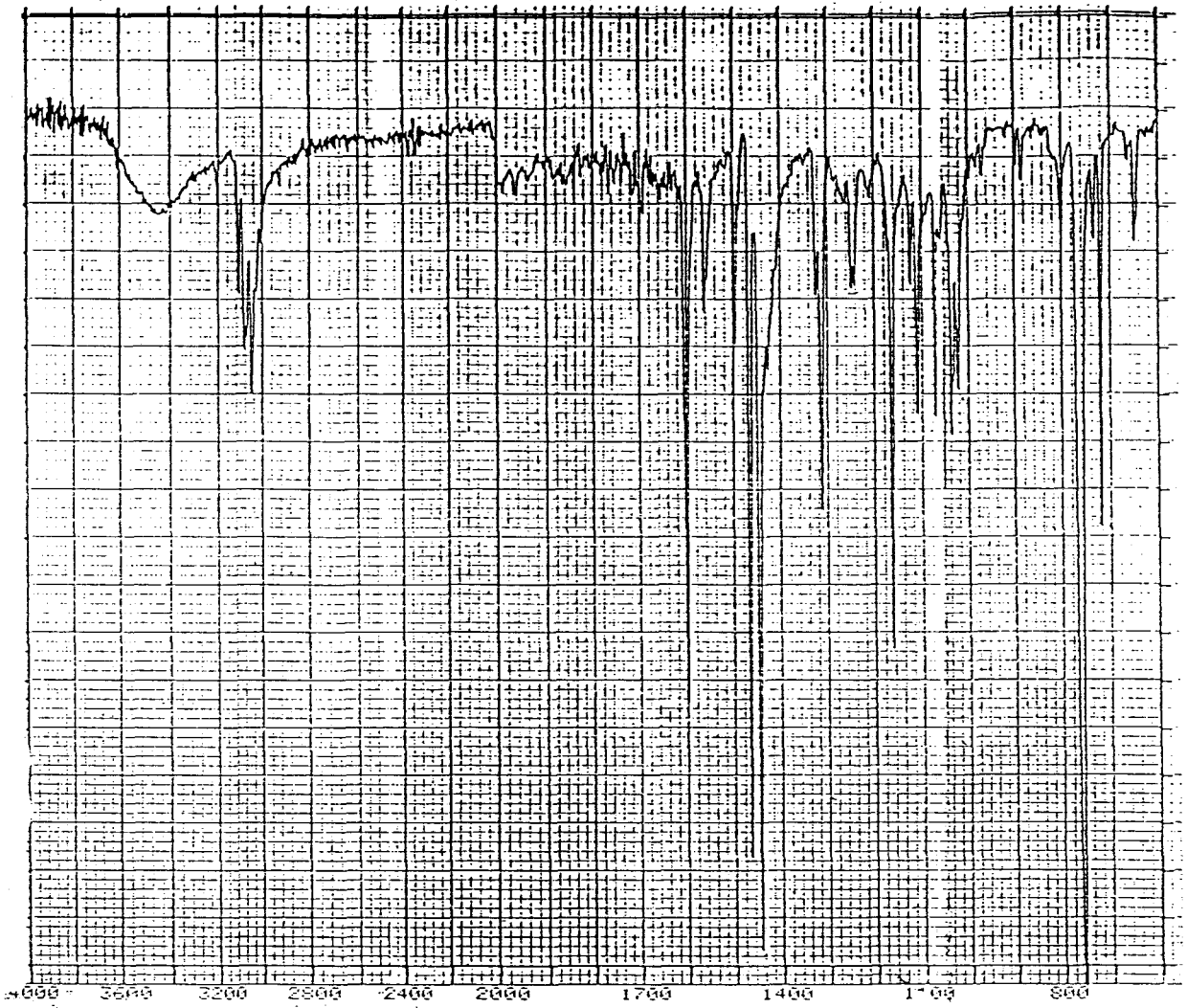
Spectre infra-rouge de $[\text{Rh}(\text{Phen})(\text{CO})_2][\text{PF}_6]$



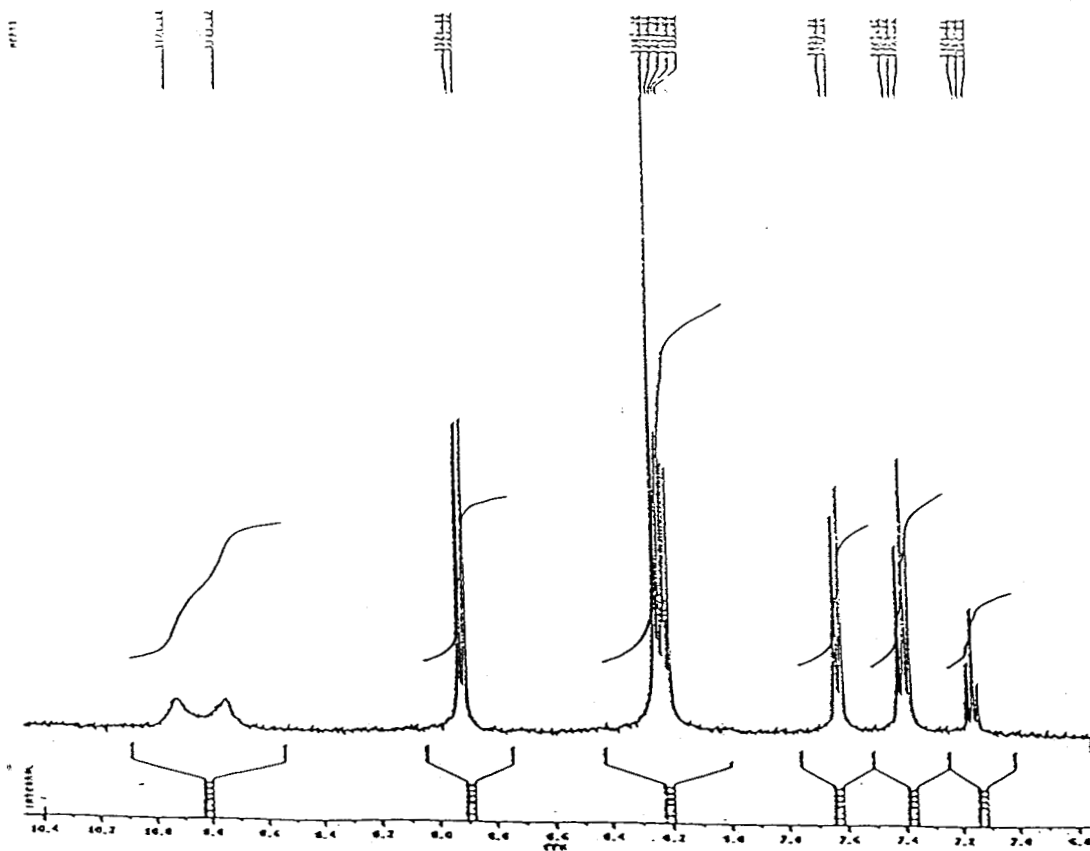
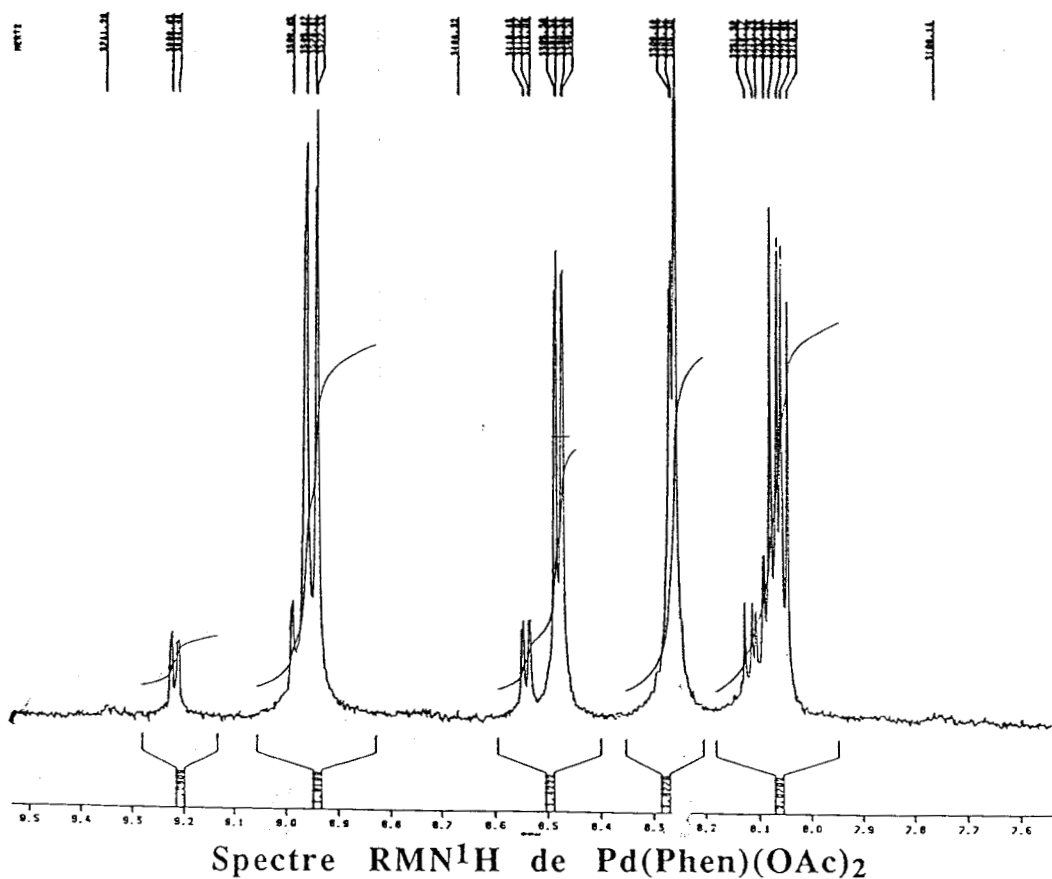
Spectre infra-rouge de $\text{Pd}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$

Spectre infra-rouge de Pd(Phen)Cl₂

Spectre infra-rouge du complexe



Spectre infra-rouge de Pd(Bipy)Cl₂



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques.

- 1 - S. OZAKI, Chem. Rev., 72, 457 (1972)
- 2 - V. D. SELIVANOV, I. I. KONSTANTINOV, Russian J. Phys. Chem., 49, 620 (1975)
- 3 - G. D. BUCKLEY, N. H. RAY, J. Chem. Soc., 1154 (1949)
- 4 - W. B. HARDY, R. P. BENNETT, Tetrahedron. Letters., 11, 961 (1967)
- 5 - S. CENINI, M. PIZZOTTI, Aspects of Homogeneous Catalysis, Vol. VI. D. Reidel, Dordrecht, The Netherlands.
- 6 - A. F. M. Jqbal, Chemtech., 566 (1974)
- 7 - S. FUKUOKA, M. CHONO, M. KOHNO, Chemtech., 670 (1984)
- 8 - S. P. GUPTA, R. V. CHAUDHARI, J. Mol. Cat., 34, 241 (1986)
- 9 - R. V. CHAUDHARI, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 23, 794 (1984)
- 10 - B. K. NEFEDOV, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 11, 2597 (1977)
- 11 - B. K. NEFEDOV, Izo. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 5, 1055 (1981)
- 12 - S. P. GUPTA, R. V. CHAUDHARI, J. Mol. Cat., 24, 197 (1984)
- 13 - B. K. NEFEDOV, Dokl. Akad. Nauk. SSSR., 258 (5), 1120 (1981)
- 14 - B. K. NEFEDOV, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 1, 113 (1978)
- 15 - B. K. NEFEDOV, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 11, 2556 (1980)
- 16 - B. K. NEFEDOV, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 251, (2), 371 (1980)
- 17 - K. UNVERFERTH, K. SCHWETLICK, J. Prakt. Chem., 321 (1), 86 (1979)
- 18 - K. UNVERFERTH, K. SCHWETLICK, React. Kinet. Catal. Lett., 6 (2), 231 (1977)
- 19 - K. UNVERFERTH, K. SCHWETLICK, J. Prakt. Chem., 321 (6), 928 (1979)
- 20 - A. L. LAPIDUS, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 12, 2743 (1981)
- 21 - A. L. LAPIDUS, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 3, 593 (1984)
- 22 - G. VASAPOLLO, J. Organomet. Chem., 277, 417 (1984)
- 23 - G. La. MONICA, C. MONTI, S. CENINI, B. RINDONE, J. Mol. Cat., 23, 89 (1984)
- 24 - G. La. MONICA, G. ARDIZZOIA, G. MANDINELLI, S. TOLLARI, J. Mol. Cat., 38, 327 (1986)
- 25 - F. J. WEIGERT, J. Org. Chem., 38, 1316 (1973)
- 26 - Chem. Abstr., 93, 131686 w (1980)
- 27 - E. ALESSIO, G. MESTRONI, J. Mol. Cat., 26, 337 (1984)
- 28 - E. ALESSIO, G. MESTRONI, J. Organomet. Chem., 291, 117 (1985)
- 29 - A. BONTEMPI, E. ALESSIO, G. CHANOS, G. MESTRONI, J. Mol. Cat., 42, 67 (1987)
- 30 - Y. WATANABE, Y. TSUJI, N. SUZUKI, Chem. Letters., 105 (1982)
- 31 - Y. WATANABE, Y. TSUJI, N. SUZUKI, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 3343 (1983)
- 32 - Y. WATANABE, Y. TSUJI, N. SUZUKI, Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 3011 (1984)

- 33 - S. CENINI, M. PIZZOTTI, C. CROTTI, F. PORTA, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1286 (1984)
- 34 - S. CENINI, M. PIZZOTTI, C. CROTTI, F. PORTA, *J. Org. Chem.*, 53, 1243 (1988)
- 35 - S. CENINI, M. PIZZOTTI, C. CROTTI, *J. Mol. Cat.*, 49, 59 (1988)
- 36 - E. SAPPA, L. MILONE, *J. Organomet. Chem.*, 61, 383 (1973)
- 37 - H. ALPER, K. E. HASHEM, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 6514 (1981)
- 38 - A. J. KUNIN, W. L. GLADFELTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 2739 (1989)
- 39 - H. TIETZ, P. NEITZEL, K. SCHWETLICK, *Z. Chem.*, 24 (5), 186 (1984)
- 40 - D. ASSENS, Thèse Paris VI, Laboratoire J. Perichon. 25 Juin 82
- 41 - J. CHAUSSARD, *L'actualité chimique.*, Juin-Juillet, 55 (1985)
- 42 - M. BAIZER ; MONSANTO CO, Belg. 631 302 (1963)
- 43 - D. G. BRAITHWAITE; Nalco Chemical CO, U. S. 3, 007, 857 (1957) et U.S.3, 007, 858 (1959)
- 44 - C. JACKSON, A. T. KUHN, *Industrial Electrochemical Process*, Elsevier, Amsterdam., 515 (1971)
- 45 - M. WECHSBERG ; BAYER A. G., Ger Offen. 2 725 211 (1977)
- 46 - D. C. OLSON, W. KEIM, *Inorg. Chem.*, 8, 2028 (1969)
- 47 - G. ZOTTI, S. ZECCHIN, G. PILLONI, *J. Organomet. Chem.*, 246, 61 (1983)
- 48 - D. De. MONTAUZON, R. POILBLANC, P. LEMOINE, M. GROSS, *Electrochim. Acta.*, 23, 1247 (1978)
- 49 - D. HUCHETTE, J. NICOLE, F. PETIT, *Tetrahedron. Lett.*, 12, 1035 (1979)
- 50 - M. GILET, A. MORTREUX, J. NICOLE, F. PETIT, *J. Chem. Soc. Comm.*, 521 (1979)
- 51 - S. MUTEZ, Thèse Université des Sciences et Techniques de Lille (1986)
- 52 - F. FICHTER, *Organische Electrochemie*, Steinkopf. Dresden., p13 et 75 (1942)
- 53 - *Chem. Abstr.*, 93, 131686 w (1980)
- 54 - E. ALESSIO, F. VINZI, G. MESTRONI, *J. Mol. Cat.*, 22, 327 (1984)
- 55 - E. ALESSIO, G. ZASSINOVICH, G. MESTRONI, *J. Mol. Cat.*, 18, 113, (1983)
- 56 - J. VICENTE, J. MARTIN, *J. Chem Soc. Chem. Commun.*, 1004 (1985)
- 57 - R. H. CRABTREE, M. W. DAVIS, *Inorg. Chim. Acta.*, 72, 223 (1983)
- 58 - G. MATSUBAYASHI, K. NAKATSU, *Inorg. Chim. Acta.*, 64, L163 (1982)
- 59 - R. G. LITTLE, R. J. DOEDENS, *Inorg. Chem.*, 12, 537 (1973)
- 60 - S. OTSUKA, Y. AOTANI, Y. TATSUNO, *Inorg. Chem.*, 15 (3), 656 (1976)
- 61 - M. CALLIGARIS, T. YOSHIDA, S. OTSUKA, *Inorg. Chim. Acta.*, 11, L15 (1974)
- 62 - M. PIZZOTTI, F. PORTA, S. CENINI, *J. Organomet. Chem.*, 330, 265 (1987)
- 63 - G. VASAPOLLO, P. GIANNOCCARO, C. F. NOBILE, *J. Organomet. Chem.*, 270, 109 (1984)

- 64 - P. L. BELLON, S. CENINI, F. DEMARTIN, M. PIZZOTTI, F. PORTA, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 265 (1982)
- 65 - S. CENINI, F. PORTA, M. PIZZOTTI, G. LA MONICA, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 355 (1984)
- 66 - S. CENINI, F. PORTA, M. PIZZOTTI, C. CROTTI, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 163 (1985)
- 67 - C. J. JONES, J. A. Mc. CLEVERTY, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 401 (1985)
- 68 - D. MANSUY, P. BATTIONI, J. C. CHOTTARD, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 455 (1983)
- 69 - W. F. LITTLE, *J. Am. Chem. Soc.*, 5605 (1974)
- 70 - F. LEPLATTENIER, P. MATTHYS, F. CALDERAZZO, *Inorg. Chem.*, 9, 342 (1970)
- 71 - S. BADHURI, G. M. SCHELDRIK, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 2339 (1983)
- 72 - S. BADHURI, G. M. SCHELDRIK, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1765 (1984)
- 73 - S. BADHURI, H. KHWAJA, P. G. JONES, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 194 (1988)
- 74 - G. L. GEOFFROY, A. L. RHEINGOLD, *Inorg. Chem.*, 26, 3426 (1987)
- 75 - P. L. STANGHELLINI, R. ROSSETTI, *Atti. Accad. Sci. Torino.*, 105, 391 (1970-71)
- 76 - G. D. WILLIAMS, R. R. WHITTLE, G. L. GEOFFROY, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 3936 (1987)
- 77 - W. G. FATELEY, E. R. LIPINCOTT, *Spectrochim. Acta.*, 10, 8 (1957)
- 78 - a : P. L. GOGGIN, MINK, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1077 (1981)
b : P. L. GOGGIN, R. J. GOODFELLOW, *J. Chem. Soc ; Chem. Commun.*, 1077 (1981)
- 79 - E. G. MEDNIKOV, M. K. EREMENKO, *J. Organomet. Chem.*, 239, 401 (1982)
- 80 - R. GODDARD, P. W. JOLLY, G. WILKE, *Organometallics.*, 1, 1709 (1982)
- 81 - G. VASAPOLLO, C. F. NOBILE, A. SACCO, *J. Organomet. Chem.*, 296, 435 (1985)
- 82 - M. J. BARROW, O. S. MILLS, *J. Chem. Soc (A).*, 864 (1971)
- 83 - S. J. La CROCE, A. R. CUTLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 2312 (1982)
- 84 - S. B. BUTTS, T. G. RICHMOND, D. F. SHRIVER, *Inorg. Chem.*, 20, 278 (1981)
- 85 - S. B. BUTTS, D. F. SHRIVER, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 5093 (1980)
- 86 - J. A. RIDDICK, W. BUNGER, *Organic Solvent, Techniques of Chemistry.*, Vol 2, p 638.
- 87 - T. B. REDDY, *Pure and Appl. Chem.*, 25, 459 (1971)
- 88 - J. R. DURING, B. R. MITCHELL, D. W. SINK, *Spectrochim. Acta.*, 23A, 1121, (1967)
- 89 - *Inorganic. Syntheses.*, 13, 217
- 90 - A. SHIOTANT, M. YOSHIKIYO, *J. Mol. Cat.*, 18, 23 (1983)

- 91 - G. R. NEWKOME, U. K. GUPTA, *Organometallics.*, 3, 1549 (1984)
92 - Y. TAKAHASHI, S. SAKAI, Y. ISHII, *J. Chem. Soc(D).*, 1065, (1970)
93 - CHATT. VENANZI, *J. Chem. Soc.*, 4715 (1987)
94 - G. MESTRONI, A. CAMUS, *J. Organomet. Chem.*, 65, 119 (1974)



Résumé

La carbonylation réductrice des dérivés nitrés est une réaction très importante sur le plan industriel, en effet c'est une nouvelle voie d'accès aux isocyanates évitant l'utilisation de phosgène.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la carbonylation réductrice du nitrobenzène en isocyanate de phényle catalysée par des complexes à base de palladium.

Dans une première partie, le système $\text{Pd}(\text{Py})_2\text{Cl}_2/\text{FeCl}_3$ a été étudié dans le but de définir le rôle du chlorure ferrique. Une étude électrochimique du système menée parallèlement aux réactions catalytiques a permis de montrer qu'un excès de pyridine était nécessaire pour éviter la formation de palladium zéro inactif.

Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressés à l'étude du système $\text{Pd}(\text{OAc})_2/o\text{-phénanthroline}$ et plus particulièrement à un intermédiaire réactionnel qui a pu être isolé. Une structure de ce dernier a pu être proposée grâce à l'utilisation des techniques spectroscopiques (IR, RMN, SM). Cet intermédiaire est actif en carbonylation du nitrobenzène mais ne devient sélectif que lorsqu'on ajoute au milieu un excès d'acide-2,4,6-triméthylbenzoïque dont le rôle a été précisé.

Mots clés

Catalyse homogène
Carbonylation
Electrochimie
Palladium

Chlorure ferrique
Isocyanate de phényle
Nitrobenzène