

50376
1990
154

50376
1990
154

N° d'ordre: 593

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

option catalyse

par

Hassan MOKRINI

Sujet de la thèse:

**ACTIVATION ET FONCTIONNALISATION D'HYDROCARBURES SATURES ET
AROMATIQUES CATALYSEE PAR DES COMPLEXES DU RHODIUM**



Soutenu le 09 Octobre 1990 devant la commission d'examen:

MM A. MORTREUX

PRESIDENT
RAPPORTEUR

P. KALCK

RAPPORTEUR

F. PETIT

EXAMINATEUR

M. SIMON

EXAMINATEUR

à mes parents

à mes frères

à mes sœurs

En hommage à

MESSIEURS LES PROFESSEURS F.PETIT ET A. MORTREUX

qui ont inspiré et guidé ce travail.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Organique Appliquée, URA CNRS 402, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur FRANCIS PETIT, Professeur à l'université de Lille I.

Je lui adresse toute ma reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et avoir inspiré et dirigé ce travail, et aussi pour les moyens matériels mis à ma disposition pendant ces années de thèse.

Je suis très reconnaissant à Monsieur ANDRE MORTREUX, Professeur à l'université de Lille I pour son aide efficace, pour les conseils qui n'a cessé de me prodiguer et aussi d'avoir accepté de présider cette thèse.

Je suis très honoré de la présence Monsieur PHILIPPE KALCK Professeur à l'université de TOULOUSE et le remercie vivement d'avoir bien voulu juger ce travail.

J'exprime mes remerciements à Monsieur MICHEL SIMON, Ingénieur Chef du Groupe Catalyse à la Société Atochem-Mazingarbe, d'avoir bien voulu siéger dans ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur Romain RUPPERT, Chargé de Recherche au CNRS, de m'avoir fait profiter de ses expériences

Enfin je ne saurais oublier tous mes camarades du laboratoire, chercheurs et personnel pour leur amitié et pour la sympathie qu'ils m'ont manifestée.

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

M. H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

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

MM. ARNOULT, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DECUYPER,
DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, GERMAIN, GLACET, GONTIER, KOURGANOFF,
LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL,
PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SCHILTZ, SAVARD, ZAMANSKI, Mes BEAUJEU, LELONG.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON, J. CORTOIS.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE FLANDRES ARTOIS

M. A. DUBRULLE.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNELLE Jean Pierre	Chimie-Physique
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie-Physique
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean Pierre	Gestion des entreprises
M. DRAINAUT André	Biologie animale
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique du solide
M. DYMMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GRANELLE Jean jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LEROY Jean Marie	Spectrochimie
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MIGEON Michel	E.U.D.I.L.
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. PETIT Francis	Chimie organique
M. POUZET Pierre	Modélisation - Calcul scientifique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. SALMER Georges	Electronique
M. SCHAMPS Joel	Spectroscopie moléculaire
M. SEQUIER Guy	Electrotechnique
M. SIMON Michel	Sociologie
Mle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. TOULOTTE Jean Marc	Automatique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

M. ALLAMANDO Etienne	Composants électroniques
M. ANDRIES Jean Claude	Biologie des organismes
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
M. BASSERY Louis	Génie des procédés et réactions chimiques
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERTRAND Hugues	Sciences Economiques et Sociales
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIS Pierre	Mécanique
M. BOISSIER Daniel	Génie civil
M. BOIVIN Jean Claude	Spectrochimie
M. BOUQUELET Stéphane	Biologie appliquée aux enzymes
M. BOUQUIN Henri	Gestion
M. BRASSELET Jean Paul	Géométrie et topologie
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CATTEAU Jean pierre	Chimie organique
M. CAYATTE Jean Louis	Sciences Economiques
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. CHARET Pierre	Biochimie structurale
M. CHIVE Maurice	Composants électroniques optiques
M. COMYN Gérard	Informatique théorique
M. COQUERY Jean Marie	Psychophysiologie
M. CORIAT Benjamin	Sciences Economiques et Sociales
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Tectonique Géodynamique
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. CURGY Jean jacques	Biologie
Mle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DEJAEGER Roger	Electrochimie et Cinétique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DELORME Robert	Sciences Economiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide - Cristallographie
M. DERIEUX Jean Claude	Microbiologie
Mle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DHAMELINCOURT Paul	Chimie physique
M. DORMARD Serge	Sciences Economiques
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean Paul	Spectrométrie des solides

M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.A.E.)
Mme EVRARD Micheline	Génie des procédés et réactions chimiques
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FAUQUEMBERGUE Renaud	Composants électroniques
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. COUDMAND Pierre	Chimie physique
M. COURIEROUX Christian	Probabilités et statistiques
M. GREGORY Pierre	I.A.E.
M. GRENY Jean Paul	Sociologie
M. GREVET Patrice	Sciences Economiques
M. GRIMBLOT Jean	Chimie organique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.A.E.)
M. JOURNAL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANCRAND Claude	Probabilités et statistiques
M. LATTEUX Michel	Informatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEBVRE Jacques	Physique
M. LEFEBVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEGRAND Pierre	Chimie
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.A.E.)
M. LEROY Yves	Composants électroniques
M. LESENNE Jacques	Systèmes électroniques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAHIEU Jean Marie	Optique - Physique atomique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MAURISSON Patrick	Sciences Economiques et Sociales
M. MESMACQUE Gérard	Génie Mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MORCELLET Michel	Chimie organique
M. MORTREUX André	Chimie organique
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
M. NICOLE Jacques	Spectrochimie
M. NOTELET Francis	Systèmes électroniques
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée

M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POSTAIRE Jack	Informatique industrielle
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROBINET Jean Claude	EUDIL
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean Claude	Psychophysiologie
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SONME Jean	Géographie
M. STAROSWIECKI Marcel	Informatique
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Systèmes électroniques
M. THIEBAULT François	Sciences de la terre
M. THUMERELLE Pierre	Démographie - Géographie Humaine
Mme TJOTTA Jacqueline	Mathématiques
M. TOURSEL Bernard	Informatique
M. TREANTON Jean René	Sociologie du Travail
M. TURREL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VASSEUR Christian	Automatique
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. WACRENIER Jean Marie	Electronique
M. WALLART Francis	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique
M. WATERLOT Michel	Géologie générale
M. WEINSTEIN Olivier	Analyse économique de la recherche et développement
M. WERNER Georges	Informatique théorique
M. WOZNIAK Michel	Spectrochimie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Algèbre

SOMMAIRE

	page
CHAPITRE I	1
Introduction	1
Considérations thermodynamiques	5
CHAPITRE II.	9
-Activation par addition oxydante	9
II.A Activation intramoléculaire: cycloméallation	9
II.B. Activation intermoléculaire par le biais d'un complexe de métaux de transition	13
II.B.a Réactions stœchiométriques	
II.B.a.1 Activation par addition oxydante	13
II.B.a.2 Activation par transalkylation	17
II.B.3 Conclusions	19
II.B.b Activation et fonctionnalisation des hydrocarbures saturés	20
II.B.b.1 Réaction d'échange H/D	20
II.B.b.2 Réaction de déshydrogénation	21
II.C Réaction de carbonylation	28
II.D Réaction d'oxydation	32
oxydation par les sels de Palladium	32
Conclusion	36
CHAPITRE III	
III ACTIVATION DE C-H PAR LE BIAIS DE L'ELECTROCHIMIE	37
III.A Protocole expérimental	41
a) Rampe	41
b) Réacteur	41
Appareillage	41
- Voltampérométrie cyclique	41
- Colométrie à potentiel imposé	43
d) Ligands	43
e) Solvants et substrats	43
III.B Synthèse	44
a) Complexe RhCl(PPh ₃) ₃	44

b) Complexe RhCl(dppe) ₂	44
c) Complexe HRhCl(dppe) ₂	45
d) Complexe [RhCl(C ₈ H ₁₄) ₂] ₂	45
e) Complexe RhCl(dppp) ₂	46
f) Complexe RhCl(dppb) ₂	46
g) Complexe RhCl(+DIOP) ₂	46
III.C Caractérisation du complexe RhCl(dppe) ₂	47
a) Infrarouge	47
b) RMN	47
III.D Etude voltampérométrique	48
III.E Paramètres définissant le catalyseur et la réaction de chloration	50
III.F Réaction de chloration des alcanes par voie radicalaire	51
III.F a Principe d'activation et de fonctionnalisation	51
III.F.b Résultats expérimentaux	52
III.F.c Chloration de cyclohexane	53
III.F.d Etude de la réaction en présence de diverses anodes	55
-Discussions	56
III.F.e Mise en évidence d'une réaction d'oxydo-réduction	58
CHAPITRE IV	60
-Systèmes générés par voie chimique	60
IV.A Résultats expérimentaux	60
IV.A.1 Chloration de cyclohexane	60
IV.A.2 Chloration du n-hexane	61
IV.A.3 Chloration du méthylcyclohexane	63
IV.A.4 Identification des produits [A], [B] et [C] de la réaction	64
-analyse CPV et SM	
-dibromation du méthylcyclohexène: produit [C]	
-analyse RMNH ¹ du dibromométhylcyclohexane	64
IV.B Etude comparative de la réactivité des alcanes précités	66
IV.C Etude comparative Rhodium / peroxyde	67
-cas du méthylcyclohexane	67
- cas du n-hexane	68
CHAPITRE V	70
Activation et chloration des aromatiques	

V.A Etude bibliographique	70
-dimérisation des aromatiques	75
V.B Activation du toluène	77
-résultats	77
V.B.2 Discussion	78
-réaction d'alkylation	78
-Identification des produits [B] et [C] de la réaction	80
-préparation	
-analyse CPV et SM.	
-analyse RMN	80
V.B.C Activation de l'éthylbenzène	82
-résultats	82
V.D Identification des produits de la réaction	83
-analyse CPV et SM	
-produits (A) et (5)	
-analyse RMN ¹ H	
-produits (1) et (2)	83
-méthode des organomagnésiens	84
-méthode de synthèse par voie radicalaire	
-peroxyde de benzoyle	
-peroxyde de tert-butyle	84
-identification des produits (1) et (2)	85
-analyse et traitement chromatographique	85
-analyse RMN ¹ H	86
V.E Dimérisation oxydante de l'éthylbenzène	87
-discussion	88
V.F Influence de l'acidité du milieu sur la sélectivité	89
-résultats	
-dimérisation du toluène	89
-dimérisation de l'éthylbenzène	90
-discussion	
-conclusion	91
V.G Approche mécanistique	91
CONCLUSION GENERALE	97
RESUME	99
BIBLIOGRAPHIE	100
ANNEXES	110

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Les gisements d'hydrocarbures saturés sont très répandus dans la nature et d'importance inégale. Les régions pétrolifères les plus importantes se trouvent au Moyen Orient en URSS et en Amérique du Nord, quant à celles situées en France et en Allemagne, elles sont plus restreintes.

Les termes inférieurs, particulièrement le méthane, constituent la majeure partie des gaz naturels rencontrés dans les régions pétrolifères. Les réserves actuelles sont de l'ordre de 10^5 milliards de m^3 , et représentent environ 50 années de consommation mondiale au rythme actuel. Le tableau I ci-après donne la consommation de gaz naturel, la production et les réserves actuelles (source IFP-CEDIGAZ).

En raison de leur utilisation, notamment pour l'industrie chimique et les transports, la demande actuelle en hydrocarbures supérieurs (coupe C_5 - C_{18}) s'est accrue continuellement. A ce titre, il s'avère très important de développer une recherche qui consiste à valoriser cette richesse en gaz naturel et particulièrement le méthane. C'est ainsi que MOBIL a mis au point un procédé qui consiste à transformer le méthane en composés aromatiques, en passant par les transformations successives suivantes :

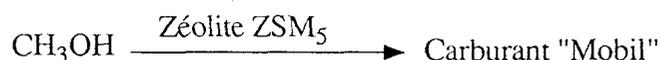
- Conversion du méthane en gaz de synthèse



- Transformation du gaz de synthèse en méthanol



- Deshydrocondensation du méthanol, sur zéolite ZSM5 en aromatique



Dans le même ordre d'idée, Shell envisage un procédé mettant en jeu la synthèse Fischer-Tropsch sélective des carburants diesel à partir du $CO + H_2$.

Tableau I_Gaz naturel. Réserves et production mondiale (Source IFP-CEDIGAZ)

10 ⁹ m ³	Réserves prouvées 1985	Productions commercialisées 1984	Consommations 1984	Années de Réserves
<u>Amérique du Nord</u>	<u>8330</u>	<u>566</u>	<u>567</u>	<u>15</u>
dont USA	5670	488	510	
Canada	2660	78	57	
<u>Amérique latine</u>	<u>5454</u>	<u>78</u>	<u>76</u>	<u>55</u>
dont Mexique	2172	29	28	
Vénézuéla	1660	17	17	
Argentine	673	14	16	
<u>Europe occidentale</u>	<u>5600</u>	<u>187</u>	<u>239</u>	<u>28</u>
dont Norvège	2236	27		
Pays-Bas	1890	75	40	
Royaume Uni	725	40	54	
France	40	6	29	
<u>Europe orientale</u>	<u>38078</u>	<u>651</u>	<u>620</u>	<u>58</u>
dont URSS	37500	587	523	
Roumanie	210	38	39	
<u>Afrique</u>	<u>5884</u>	<u>51</u>	<u>31</u>	<u>202</u>
dont Algérie	3087	38	19	
Nigéria	1330	2		
<u>Moyen Orient</u>	<u>25609</u>	<u>46</u>	<u>43</u>	<u>283</u>
dont Iran	13550	13	13	
Qatar	4280	6	7	
Abu Dhabi	2650	7	5	
Arabie Saoudite	2350	7	7	
<u>Asie-Océanie</u>	<u>7243</u>	<u>107</u>	<u>109</u>	<u>60</u>
dont Australie	1482	11	11	
Malaisie	1390	9	4	
Indonésie	1100	30	11	
Chine	850	18	18	
<u>TOTAL</u>	<u>96197</u>	<u>1686</u>	<u>1686</u>	<u>52</u>

A nos connaissances, peu de réactions de synthèse ont été réalisées directement à partir du méthane (schéma 1), la plupart d'entre elles mettent en oeuvre la conversion préalable en gaz de synthèse, laquelle demande une énergie très importante.

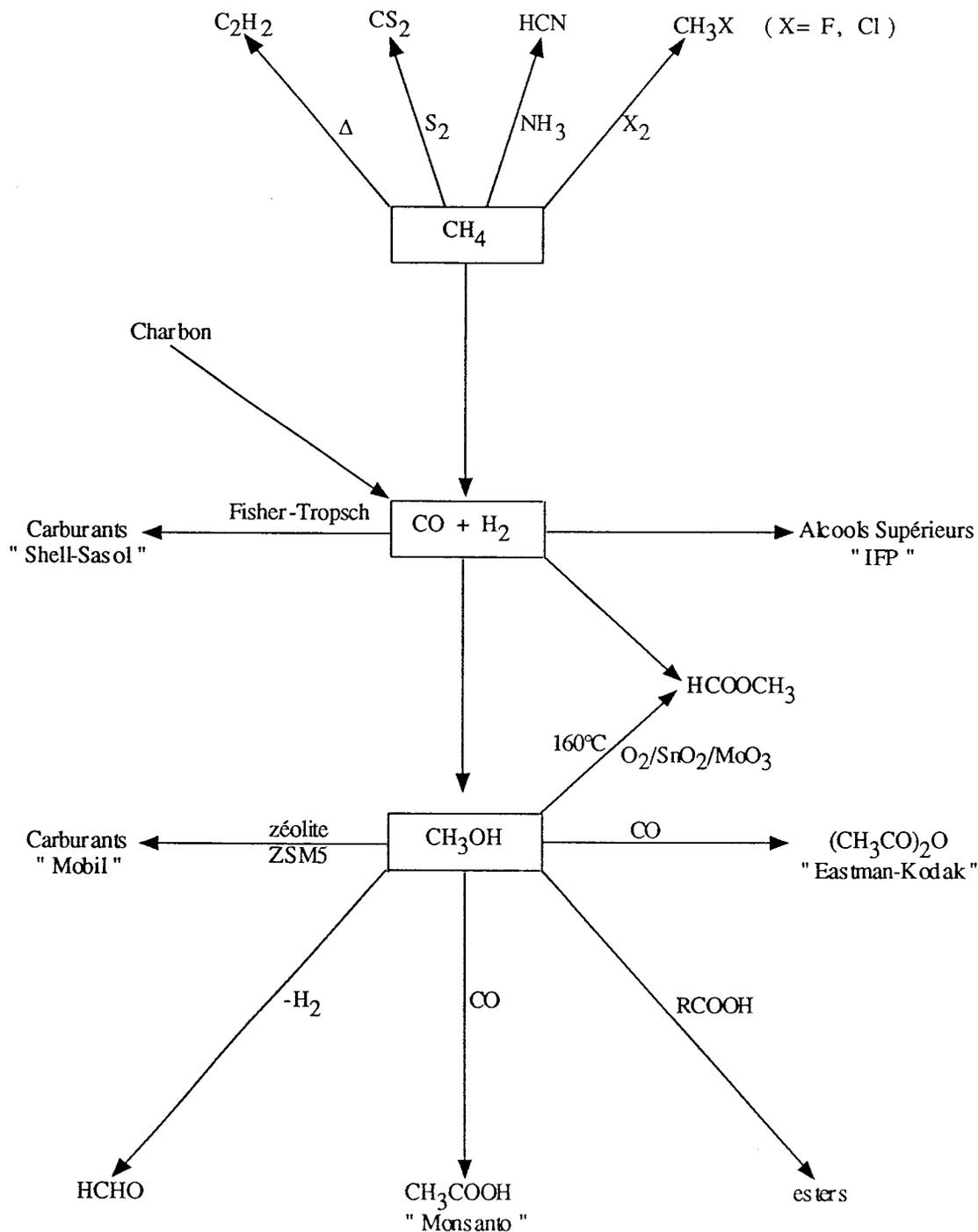
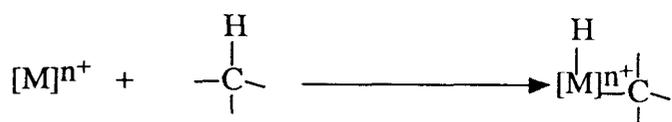


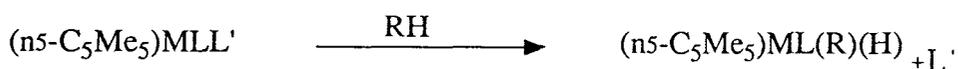
Schéma 1.

A cet effet, en vue de réduire cette perte énergétique, il convient donc de développer des réactions ou des procédés ayant une haute efficacité et spécificité et qui utilisent des matières premières abondantes et moins onéreuses. Il faut savoir en effet que l'industrie chimique contemporaine doit faire face aux contraintes imposées par les facteurs économiques. C'est précisément dans ces domaines que la chimie de coordination peut jouer un rôle déterminant. En effet, on observe, dans la littérature, une tendance visant à valoriser les hydrocarbures saturés en invoquant différents processus de catalyse homogène, qui mettent en jeu l'activation et la fonctionnalisation de la liaison C-H de ces composés, citons :

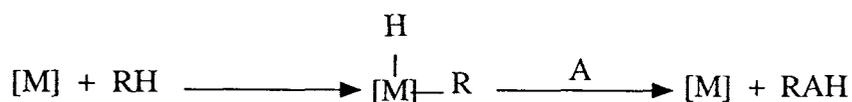
- Activation par addition oxydante sur un métal [M] [13b,16,17,18]



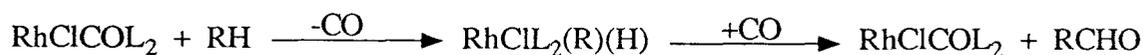
Exemple:



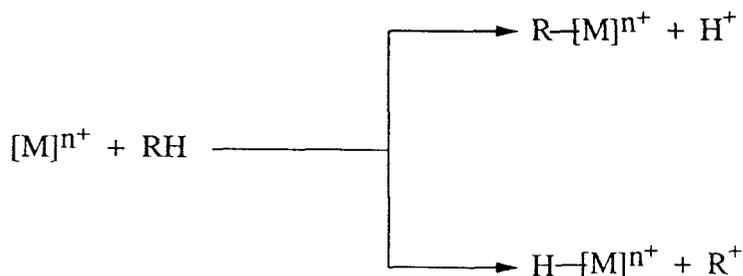
- Fonctionnalisation par addition oxydante [25,26]



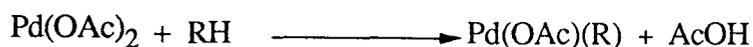
Exemple



- Activation par système électrophile [48, 49].



Exemple



Dans cette perspective, qui consiste à utiliser conjointement des médiateurs de haute énergie, les grandeurs thermodynamiques doivent être considérées. Avant d'aborder ce sujet, nous proposons de donner un aperçu sur l'aspect thermodynamique de ces réactions de transformation des hydrocarbures saturés.

I - A) CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES

En termes de thermodynamique, une transformation chimique est réalisable si la variation de l'énergie libre (ΔG), des composés qui entrent en jeu, est négative. Pour ce qui concerne les hydrocarbures saturés, leur inertie chimique considérable défavorise leur activation, exception faite pour certaines réactions généralement non sélectives (halogénéation), ou qui exigent des conditions très sévères (craquage pyrolytique, oxydation).

Le tableau II ci-après donne les énergies libres des réactions de transformation de certains hydrocarbures saturés.

De l'analyse de ce tableau il ressort que :

- La chloration du méthane, éthane et benzène est favorisée thermodynamiquement tandis que l'iodation ne l'est pas. La synthèse de l'iodométhane " CH_3I " nécessite un apport d'énergie au moins égal à 13,5 kcal/mol. Il est à noter que dans ce type de processus radicalaire, l'arrêt au stade d'un composé monohalogéné, en particulier dans le cas du méthane, est pratiquement impossible.

- L'oxydation du méthane, éthane et du benzène est également réalisable tandis que pour les réactions de carbonylation et l'hydrocarbonylation, la thermodynamique est défavorable. Ici, on note encore que l'exothermicité des réactions ne permet pas d'arrêter au stade de formation des produits souhaités, ainsi dans le cas d'oxydation du méthane en aldehyde formique (HCHO), la réaction continue jusqu'à l'obtention de dioxyde de carbone.

- L'hydrophénylation et l'hydrométhylation sont également réalisables, dans cette dernière catégorie de réactions, on pourrait s'attendre à ce que la thermodynamique soit plus favorable avec une augmentation de la température. En général, un tel effet thermique ne peut avoir de contribution positive que si la variation entropique du système est positive (principe II de la thermodynamique).

- Les réactions de déshydrogénation, quant à elles sont défavorisées, thermodynamiquement bien que le terme entropique contribue positivement au déroulement de la

Tableau II Valeurs de l'énergie libre de la réaction de transformation des hydrocarbures saturés [66].

Nature de la réaction	Réaction	Produits	ΔG° kcal/mol 298 K C.N.T.P.
Halogénéation	$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2$	$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	- 24,6
	$\text{CH}_4 + \text{I}_2$	$\text{CH}_3\text{I} + \text{HI}$	13,5
	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{Cl}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$	- 29,4
	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$	- 30,3
Oxydation	$\text{CH}_4 + \text{O}_2$	$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	- 68
	$2\text{CH}_4 + \text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	- 33,9
	$\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2$	CH_3OH	- 27,5
	$\text{C}_3\text{H}_8 + 1/2 \text{O}_2$	n-PrOH	- 32,9
	$\text{C}_6\text{H}_6 + 1/2 \text{O}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	- 39,1
Addition	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$	n-C ₃ H ₈	- 9,7
	$\text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$	i - C ₄ H ₁₀	- 7,8
	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	-16,1
Carbonylation et Hydrocarbonylation	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CO}$	n-C ₃ H ₇ CHO	+ 11
	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	+ 9
	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CO} + \text{H}_2$	i-C ₃ H ₇ CH ₂ OH	+ 1
	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CO} + \text{H}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	+ 0,6
Deshydrocondensation Déshydrogénation	2CH_4	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	21,9
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2$	95,1

transformation en question : ceci signifie que la force motrice (ΔH) qui entraîne la réaction inverse (hydrogénation), exerce un effet négatif plus important sur la réaction directe.

Le tableau III ci-dessous illustre les principes thermodynamiques qui viennent d'être cités.

Tableau III Les énergies libres de la réaction de transformation du méthane à différentes températures [66b].

Réactions	ΔG° (kcal/mol)			
	400 K	600 K	800 K	1000 K
$2\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2$	18,9	15,9	12,8	9,5
$2\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$	8,3	8,4	8,5	8,5
$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-34,6	-35,1	-35,8	-36,4
$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	-18,4	-17,1	-15,8	-14,5
$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	-26	-26,5	-27,2	-27,8
$\text{CH}_4 + 2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$	-50,2	-50,9	-51,7	-52,1
$\text{CH}_4 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr}$	-8,4	-8,9	-9,6	-10,3
$\text{CH}_4 + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{I} + \text{HI}$	12,5	10,6	9,7	9
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	-25,4	-23	-20,5	-18
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-69	-70	-70,8	-71,2
$\text{CH}_4 + \text{S} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{SH}$	-6,4	-7,6	-9,8	-7,8
$\text{CH}_4 + 4\text{S} \rightleftharpoons \text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$	4,3	-9,6	-27,5	-19,4
$\text{CH}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO}$	16	21,9	27,7	33,6
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$	19,2	24,9	30,4	35,5
$\text{CH}_4 + \text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$	-40	-30	-20	-10
$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8$	-6,4	0,1	6,5	12,8

En conclusion : d'après ce que nous venons de voir, on remarque que la transformation des hydrocarbures saturés se heurte aux contraintes thermodynamiques peu favorables. lorsque celles-ci le permettent, le rendement et la sélectivité restent médiocres, avec en outre des conditions exigées très sévères . Dans ce dernier cas, il s'ensuit que le recours à la catalyse est une possibilité permettant de résoudre les problèmes de sélectivité. Dans les chapitres suivants, nous examinerons les différentes tendances d'activation et de fonctionnalisation de ces composés par le biais des complexes de métaux de transition.

CHAPITRE II

ACTIVATION DES LIAISONS C-H PAR ADDITION OXYDANTE SUR UN METAL

-=000O000=-

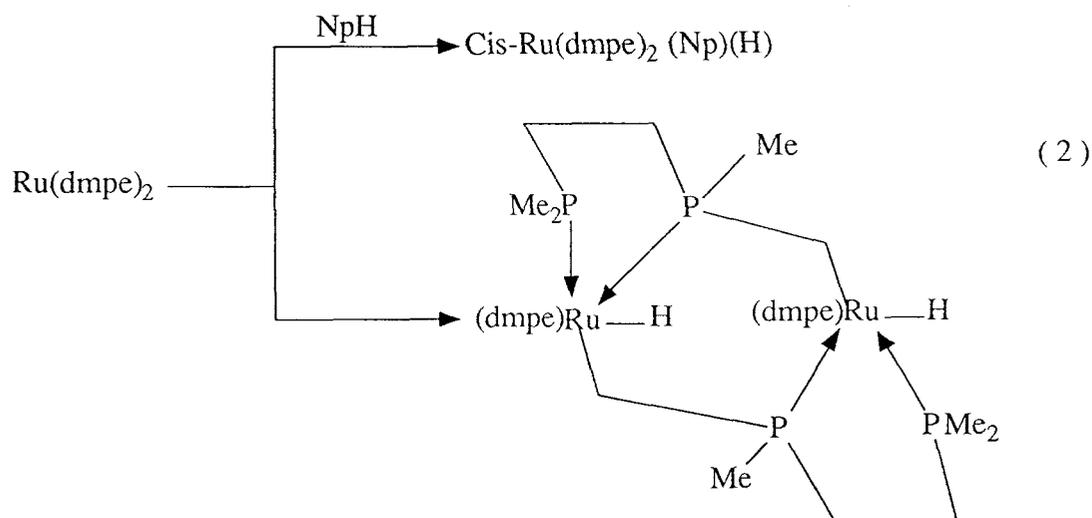
Le principe de ce mode d'activation consiste à générer thermiquement ou photochimiquement des entités coordinativement insaturées ($NE < 18 e^-$) susceptible de s'insérer dans la liaison C-H de l'hydrocarbure. Ces processus d'activation peuvent être inter ou intramoléculaire.

II-A - ACTIVATION INTRAMOLECULAIRE : CYCLOMETALLATION

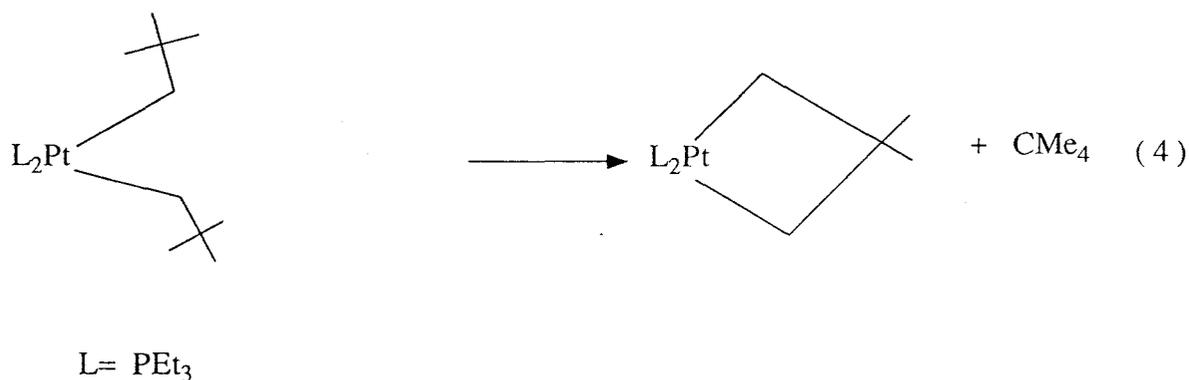
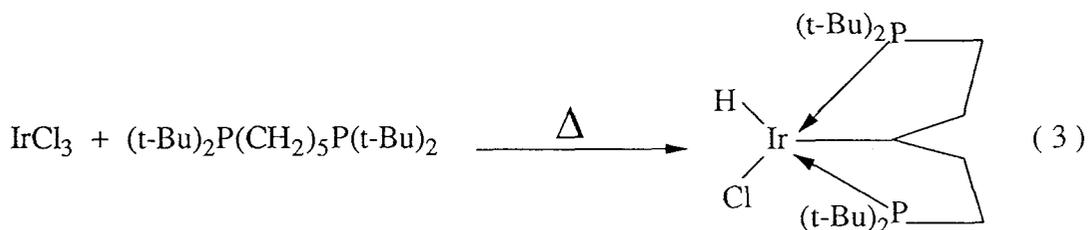
La cycloméallation est définie comme étant une addition oxydante de la liaison C-H du ligand sur le métal [M] (éq. 1).



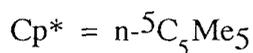
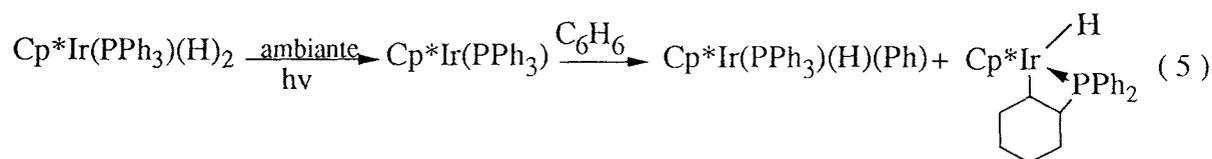
Elle a été mise en évidence la première fois, par CHATT et DAVIDSON en 1965 avec la liaison C-H sp^3 du complexe $Ru(dmpe)_2$ lors de sa transformation spontanée (éq.2). Ce complexe réagit également avec le naphthalène (NpH) pour donner l'hydruro-naphtyle correspondant [1]. Une étude cristallographique réalisée par COTTON [55] a montré qu'une telle cycloméallation forme un dimère (éq. 2)



La cycloméallation, processus intramoléculaire, est d'autant plus favorisée que les encombrements stériques sont importants et par conséquent ils influencent le choix d'activation intermoléculaire (éq. 3-4).[2,3]



BERGMAN et collaborateurs [4] ont entrepris une étude systématique démontrant à la fois l'effet des ligands et celui du solvant sur le choix de l'activation de la liaison C-H (inter ou intramoléculaire) (éq. 5). Ainsi, l'irradiation du complexe $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PPh}_3)(\text{H})_2$ en solution dans le benzène donne à la fois les produits d'addition oxydante [A] et d'orthocycloméallation [B] dans un rapport égal à l'unité.

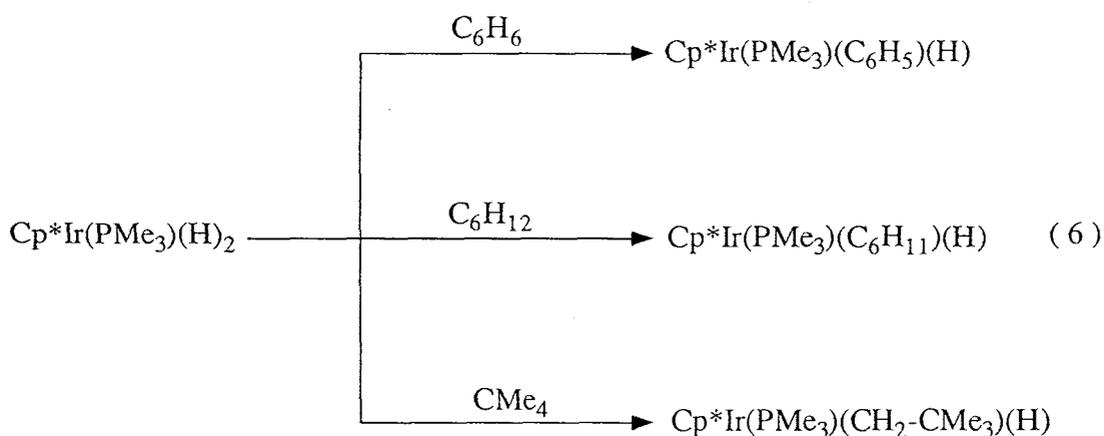


[A]

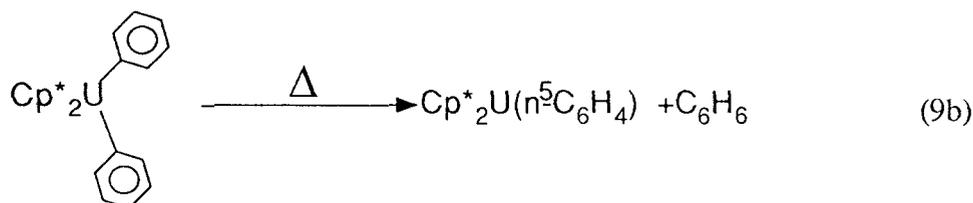
[B]

Il a été proposé que lors de la génération de l'entité active " $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PPh}_3)$ ", obtenue par irradiation UV de $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PPh}_3)(\text{H})_2$, les H en ortho du PPh_3 entrent en compétition avec le benzène pour cette réaction ..

Dans le but de mettre en évidence cette réaction de compétition des H ortho, le complexe $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{H})_2$ a été examiné dans les mêmes conditions que son homologue $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PPh}_3)(\text{H})_2$, il en résulte la formation unique de l'hydruro-phényle correspondant (éq. 6), et dans le cas d'hydrocarbures saturés, une activation des liaisons C-H primaires (CMe_4) et secondaire (C_6H_{12}) a été observée.



L'irradiation du complexe $\text{CpRe}(\text{PMe}_3)_3$ dans le benzène, cyclopropane ou n-hexane donne l'hydruro-alkyle correspondant [40], tandis qu'en solution dans le cyclohexane ce complexe se prête à la cycloméallation (éq. 7).

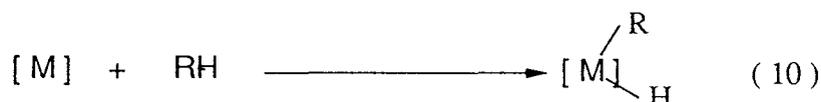


Comme nous l'avons signalé, au début de ce paragraphe, le mode d'activation de la liaison C-H est également réalisable soit directement à partir d'alcanes et d'un complexe de métal de transition activé thermiquement ou photochimiquement ($\text{Ne} < 18 e^-$) soit par transalkylation. Un tel processus d'activation intermoléculaire est qualifié d'activation par addition oxydante.

II-B -ACTIVATION INTERMOLECULAIRE PAR LE BIAIS D'UN COMPLEXE DE METAUX DE TRANSITION [M]

Dans ce mode d'activation on distingue :

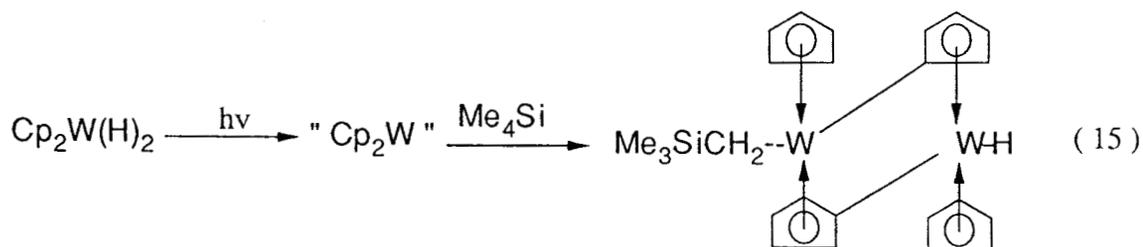
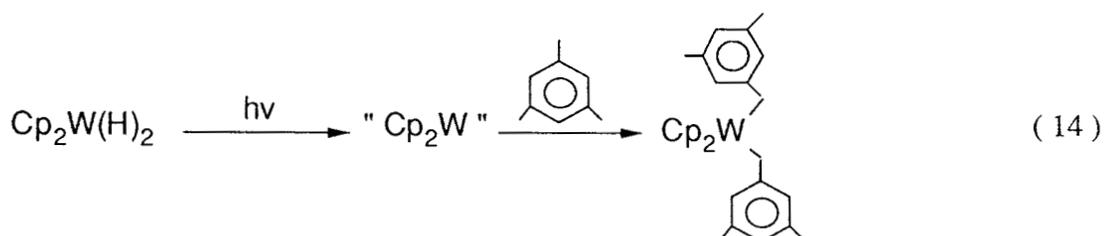
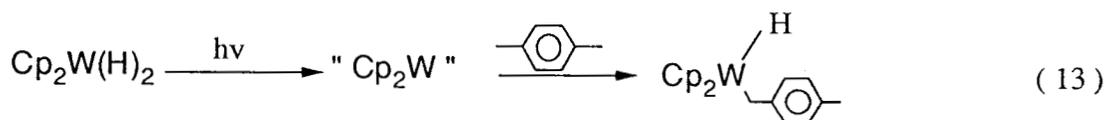
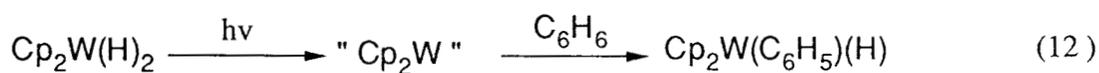
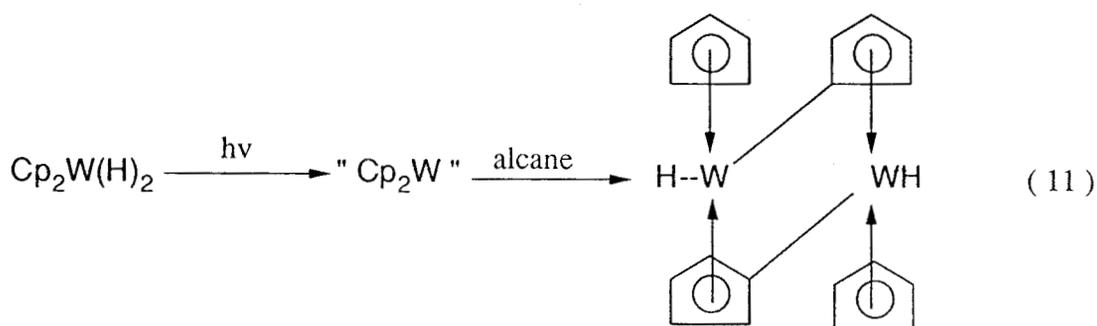
- des réactions stoechiométriques qui consistent à transformer le complexe [M] en hydruro-alkyle correspondant (éq. 10). L'activation par transalkylation sera également traitée dans ce paragraphe (réaction stoechiométrique).
- des réactions de fonctionnalisation, qui sont des successions des réactions stoechiométriques .



II-B.a - REACTIONS STOECHIOMETRIQUES

II-B.a.1 - Activation par addition oxydante sur un métal [M]

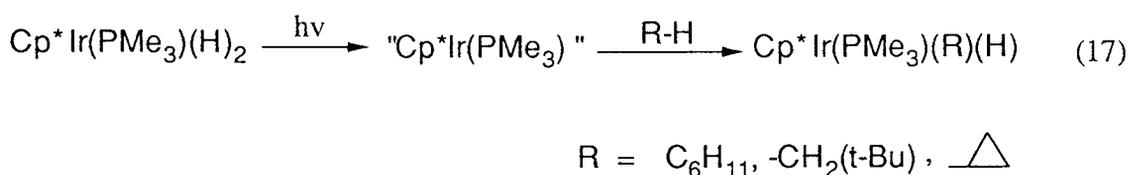
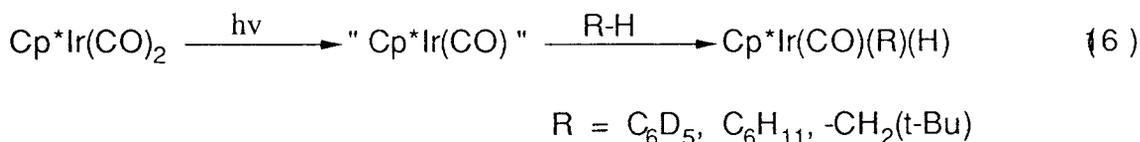
La découverte des systèmes $\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})_2$ et Cp_2WCO par GREEN en 1972 [13c] représente une contribution remarquable dans les travaux ultérieurs consacrés à l'activation de la liaison C-H. La génération photochimique de l'entité " Cp_2W " coordinativement insaturée ($\text{NE} = 14 e^-$) a permis de préparer un certain nombre d'hydruro-alkyles à base de tungstène (éq.11 à 15).



En présence d'alcane de grande inertie chimique, l'intermédiaire actif réagit sur lui-même pour donner le dimère $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})_2]_2$ ($16 e^-$) (éq. 11).

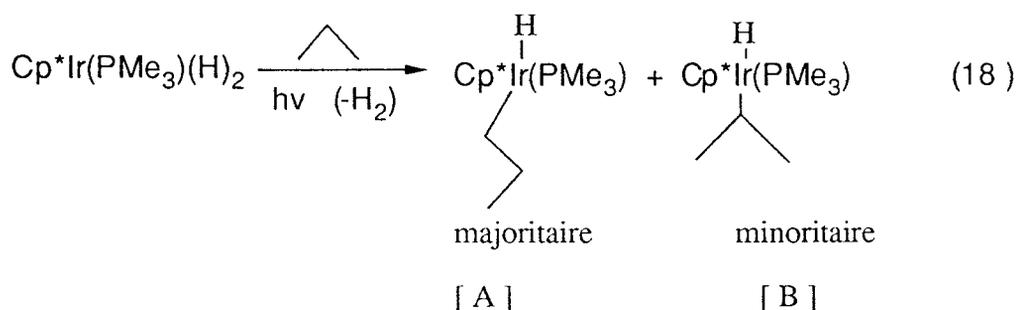
En 1982, GRAHAM [16] et BERGMAN [18] ont montré que les complexes $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{CO})_2$ et $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PMe}_3)(\text{H})_2$ sont capables d'activer la liaison C-H d'un certain nombre

d'alcanes et d'arènes (éq.16-17). Les entités "Cp*Ir(CO)" et "Cp*Ir(PMe₃)", générées photochimiquement à partir de leur précurseur correspondant, sont considérées comme des espèces coordinativement insaturées capables de s'insérer dans la liaison C-H d'alcane



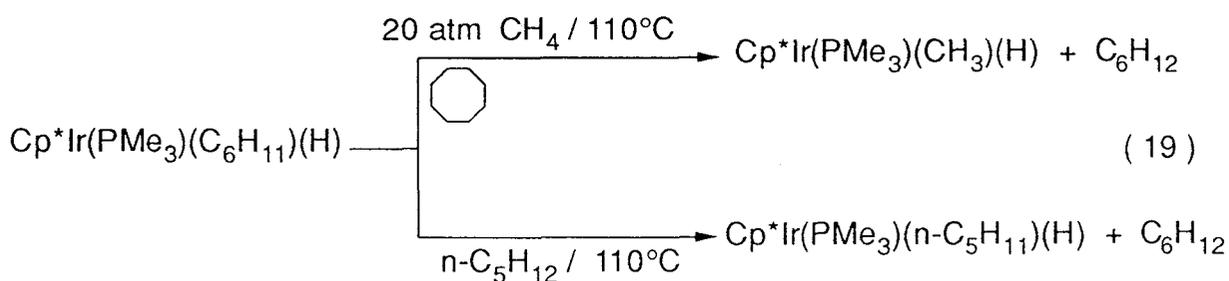
L'étude des réactions compétitives pour ces complexes et des réactivités relatives d'alcanes ont permis à BERGMAN de suggérer que la formation de l'hydruro-alkyl iridium Cp*Ir(PMe₃)(R)(H) ne s'effectue pas selon un processus radicalaire.

Ainsi dans le cas du propane ou de n-pentane la réactivité relative des liaisons C-H varie dans l'ordre primaire >> secondaire (éq. 18).

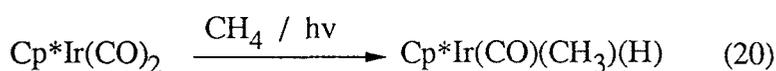


Lorsque ce mélange de produits d'insertion (éq 18) est porté à 110°C, il donne sélectivement l'hydruro-n-propyle [A]. Les hydruro-alkyles secondaires [B] sont thermodynamiquement instables et par conséquent se convertissent en hydruro-alkyles primaires [A], via une élimination réductrice [18], ceci impliquant que les entités actives peuvent être également générées thermiquement.

Ce résultat particulièrement intéressant qui permet d'obtenir sélectivement les produits [A] a amené BERGMAN à réaliser l'activation du méthane par transalkylation [18] (éq. 19).

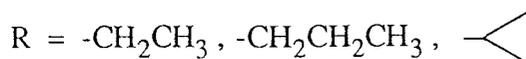
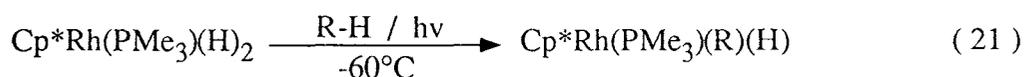


L'irradiation du système de GRAHAM "Cp*Ir(CO)₂", en solution dans le perfluorohexane et sous pression de méthane, conduit à la formation directe de l'hydruro-méthyle correspondant [22] (éq.20), lequel ne peut être obtenu directement à partir du système de BERGMAN Cp*Ir(PMe₃)(H)₂.

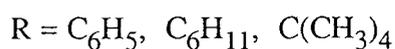
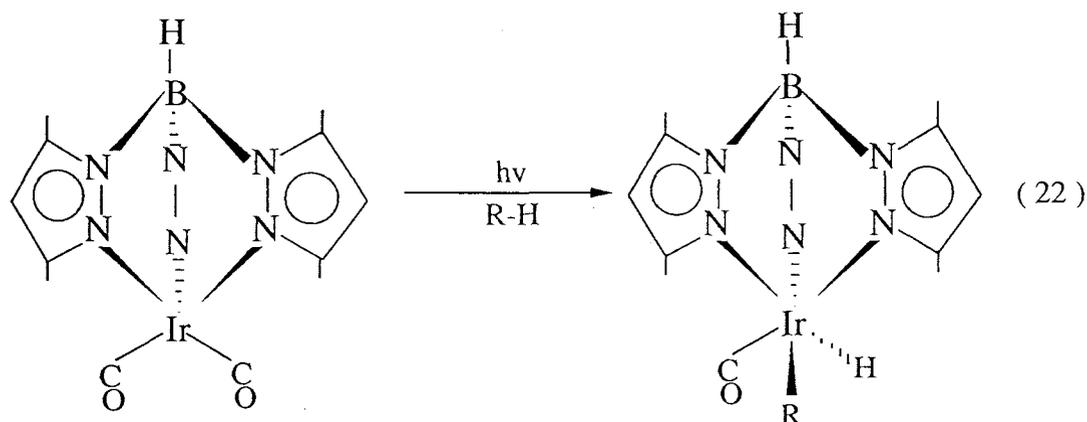


L'entité active "Cp*IrL" réagit également avec l'éthylène et donne le mélange Cp*IrL(CH=CH₂)(H) et Cp*IrL(CH₂=CH₂). Il a été montré par ces auteurs que dans les conditions de la réaction, ce dernier ne se réarrange pas en hydruro-vinyle correspondant et par conséquent il ne peut pas être son intermédiaire de formation [11].

Contrairement au complexe Cp*Ir(PMe₃)(H)₂, son homologue Cp*Rh(PMe₃)(H)₂ réagit plus sélectivement avec les alcanes linéaires pour donner les hydruro-alkyles primaires correspondants [20-21] (éq.21). Ce complexe thermiquement instable est préparé à -60°C par action de [(CH₃OCH₂CH₂O)₂AlH₂]⁻Na⁺ sur l'espèce Cp*Rh(PMe₃)Cl₂.



GRAHAM avait montré en outre que le système (HBP₂₃)M(CO)₂ (M = Rh, Ir) est également susceptible d'activer la liaison C-H dans certains hydrocarbures [36] (éq.22).

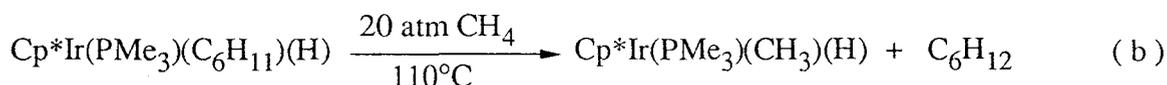
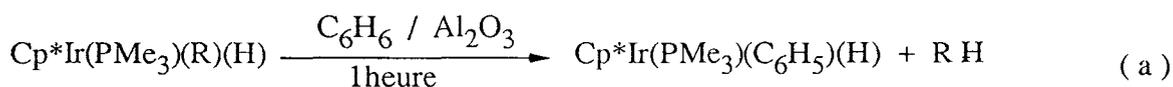


Dans le cas de $(HBP_{z3})Rh(CO)_2$, nous verrons qu'une série de réactions consécutives permettent d'aboutir à la carbonylation de la liaison C-H dans le benzène [36c].

Les essais de fonctionnalisation de la liaison carbone-métal n'ont pas encore donné de résultats satisfaisants, par suite de la restitution de l'hydrocarbure de départ par élimination réductrice. Cependant, une fonctionnalisation par transalkylation est réalisable.

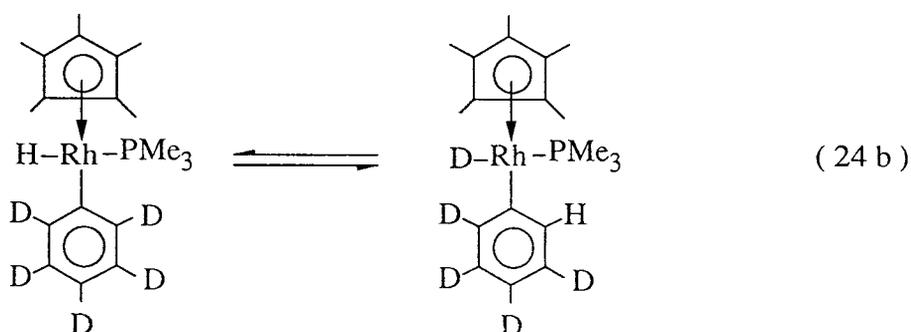
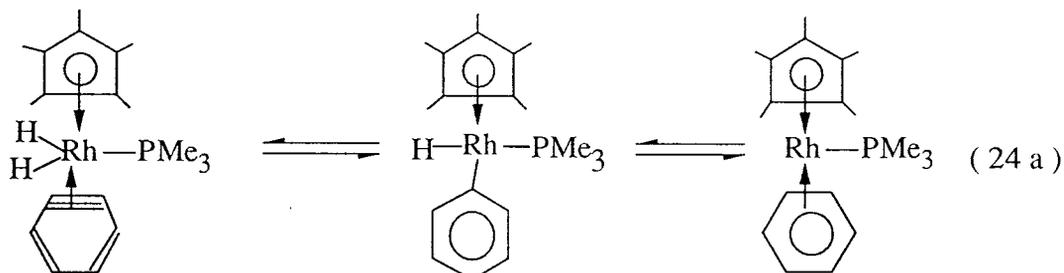
II-B.a.2 - Activation par transalkylation

Les hydruro-alkyles d'iridium ou de rhodium, obtenus soit par un traitement chimique de leur précurseur [11,23] soit par addition d'alcane sur des entités actives (II-B.a.1), ont fait l'objet d'une activation de C-H aliphatique ou aromatique par transalkylation [4] (éq. 23).

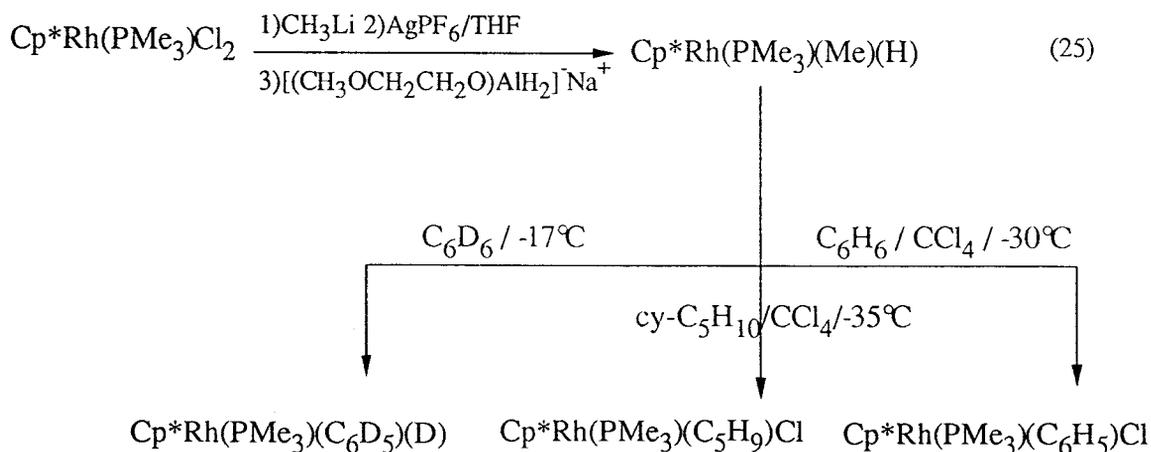


Il a été montré également qu'en milieu arène pur le complexe $Cp^*Rh(PMe_3)(Ph)(H)$ se prête à la réaction d'échange aryle/aryle. Ainsi, en solution dans C_6D_6 à chaud, il donne quantitativement du benzène et du $Cp^*Rh(PMe_3)(C_6D_5)(D)$ et en présence de toluène un mélange de complexe isomères ortho et para a été observé [14]. A basse température ($-15^\circ C$), ces hydruro-aryles de rhodium se réarrangent donnant ainsi lieu à un équilibre entre les différents

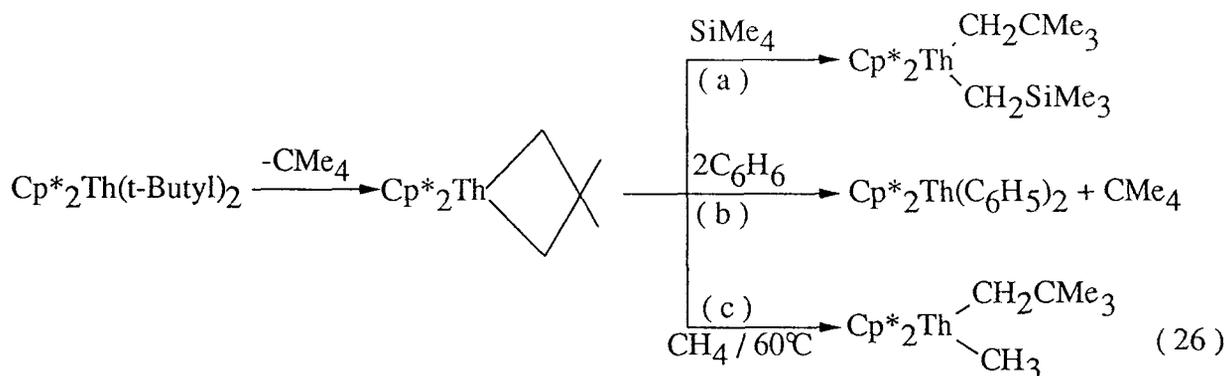
isomères η^2 -aryles (éq.24a) et par conséquent un échange entre l'hydrogène labile du complexe et ceux du groupe aryle a été mis en évidence [14] (éq 24b)



Il est à noter que ces hydruro-aryles en question sont relativement plus stables que les hydruro-alkyles correspondants. Ainsi, le complexe $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{Me})(\text{H})$, synthétisé à -60°C par un traitement chimique, subit une élimination réductrice du méthane dans C_6D_6 à -17°C [20,21] (éq. 25). En outre, l'irradiation de $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)(\text{H})_2$ à température ambiante et en milieu alcane pur, ne donne pas d'hydruro-alkyle. Il en résulte que l'intermédiaire " $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{PMe}_3)$ " n'est actif vis à vis de la liaison C-H qu'à très basse température.



Il a été également montré que le complexe $\text{Cp}^*_2\text{Th}(\text{t-butyl})_2$ peut activer la liaison C-H du méthane, du benzène et du tétraméthylsilane par transalkylation [9] (éq. 26). Les voies (a), (b) et (c) montrent les potentialités des réactions qui mettent en jeu des entités à 4 centres.



II-B.a.3 - Conclusion

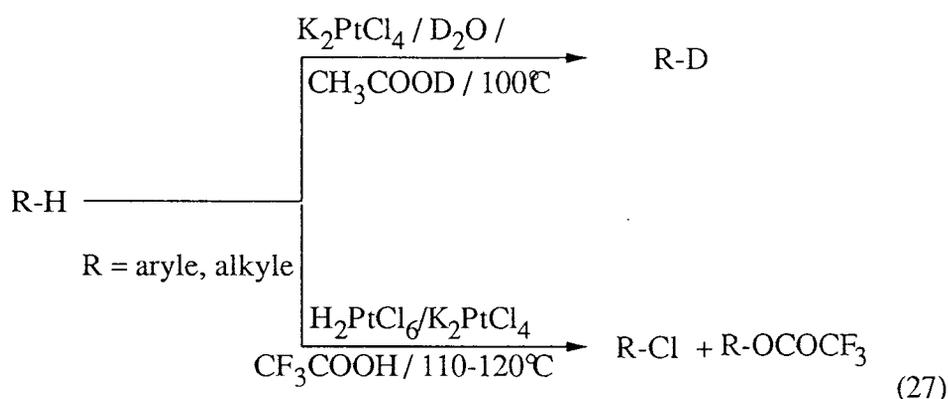
L'activation de la liaison C-H peut être réalisée par le biais des entités coordinativement insaturées ($\text{NE} < 18 e^-$), générées thermiquement ou photochimiquement à partir de leurs précurseur correspondants, généralement de type $\text{CpML}_n\text{L}'_m$ ($\text{L}' = \text{H}, \text{CO}$) lesquels manifestent un comportement similaire.

Le désavantage flagrant de ces réactions est la consommation du complexe en quantité stoechiométrique : leur transposition en réactions catalytiques fait donc l'objet du paragraphe suivant.

II-B.b ACTIVATION ET FONCTIONNALISATION DES HYDROCARBURES SATURES

II-B.b.1 - Réactions d'échange H/D (hydrogène/deuterium)

Dès 1969 CHATT et COFFEY [60] ont noté la réaction d'échange H/D catalytique entre $\text{ReH}_7(\text{PPh}_3)_2$ et C_6D_6 . Durant la même période SHILOV [19] a montré que l'espèce PtCl_4^{2-} catalyse l'échange H/D entre les alcanes et le système $[\text{D}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOD}]$. Préalablement à ces travaux, GARNETT et HODGES [61] ont montré que le complexe PtCl_4^{2-} est également capable de réaliser catalytiquement l'échange H/D entre les arènes et le système $(\text{D}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOD})$ (éq. 27).



En présence de H_2PtCl_6 , les arènes et les alcanes se prêtent à la chloration avec réduction simultanée de Pt(IV) en Pt(II). Dans le cas des alcanes linéaires, la substitution s'effectue préférentiellement au niveau du groupe méthyle [61b-62].

Les polyhydrures Cp_2NbH_3 et TaH_5L_2 (L = 1-2 (diméthylphosphino) éthane) ont fait également l'objet d'une réaction d'échange H/D entre les arènes et H_2 [64]. Il a été proposé que les espèces actives soient " Cp_2NbH " (14 e-) et " TaH_3L_2 " (16 e-) issues respectivement de leur précurseur par déplacement de H_2 (Fig. 28).

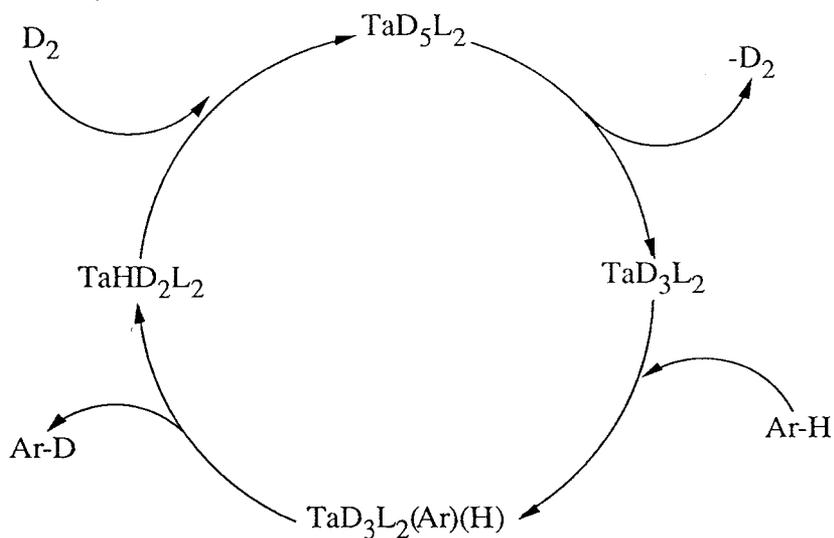


fig 28: Mécanisme de la réaction d'échange H / D entre les arènes D_2 [64]

Les complexes bis σ -aryles d'actinide (U, Th) se prêtent aussi à ce genre de réaction, grâce à leur aptitude à donner intermédiairement des métaux benzyne (espèces très réactives) par orthoméallation. Ainsi, en solution à chaud dans C_6D_6 , l'espèce $Cp^*_2U(C_6H_5)_2$ donne quantitativement du benzène et le complexe $Cp^*_2U(C_6H_4D)(C_6D_5)$ [9].

Le développement de cette catalyse, par recours à d'autres complexes, a permis d'aboutir à des résultats intéressants notamment en déshydrogénation.

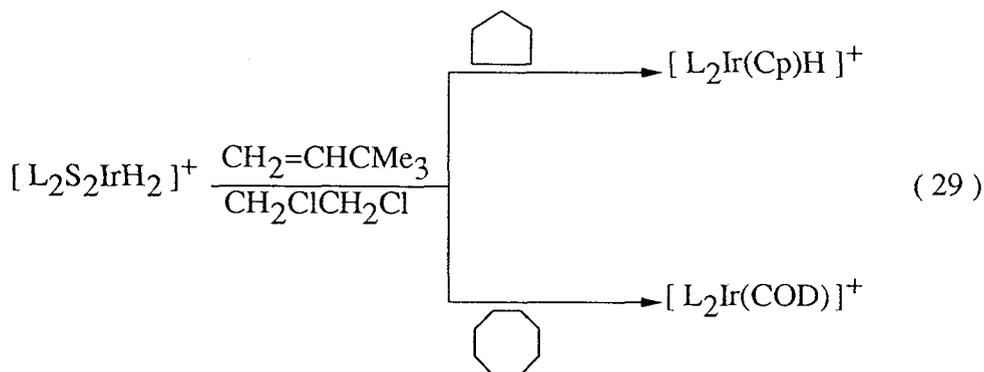
II-B.b.2 - Réactions de déshydrogénation

Il faut souligner à l'avance que dans la plupart de ces réactions, le bilan statistique est nul, du fait qu'un alcane est déshydrogéné au détriment d'hydrogénation d'un autre alcène, généralement le tert-butyléthylène (TBE).

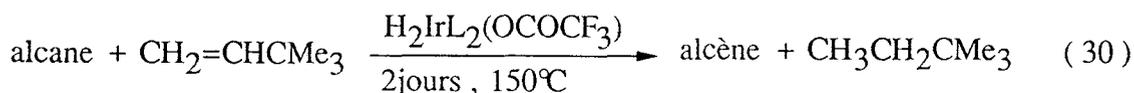
Le principe dans cette déshydrogénation consiste à produire des entités coordinativement insaturées, par action de TBE sur le précurseur hydrure catalytique. Ces entités

ainsi générées s'insèrent dans la liaison C-H, donnant l'hydruro-alkyle correspondant qui par élimination réductrice donne l'oléfine.

En 1979, CRABTREE [10] a découvert le premier système catalytique $[L_2S_2IrH_2]^+$ pouvant réagir, en présence de TBE, avec un certain nombre d'alcanes pour donner les hydruro-alkyles correspondants, stables et isolables (éq. 29).



A l'aide de ce système $[L_2S_2IrH_2]^+$, l'aspect catalytique de la déshydrogénation thermique est fortement conditionné par la nature des ligands. Ainsi, la substitution du ligand acétone par le ligand chélatant "CF₃COO⁻" permet de rendre les réactions, décrites ci-dessus, catalytiques (éq. 30).



alcène = cyclopentène : $N_R = 1,4$

alcène = cyclohexène : $N_R = 3$

alcène = cyclooctène : $N_R = 9$

Dans le cas de la déshydrogénation photochimique, les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus thermiquement. Le mécanisme proposé est donné par la figure[31].

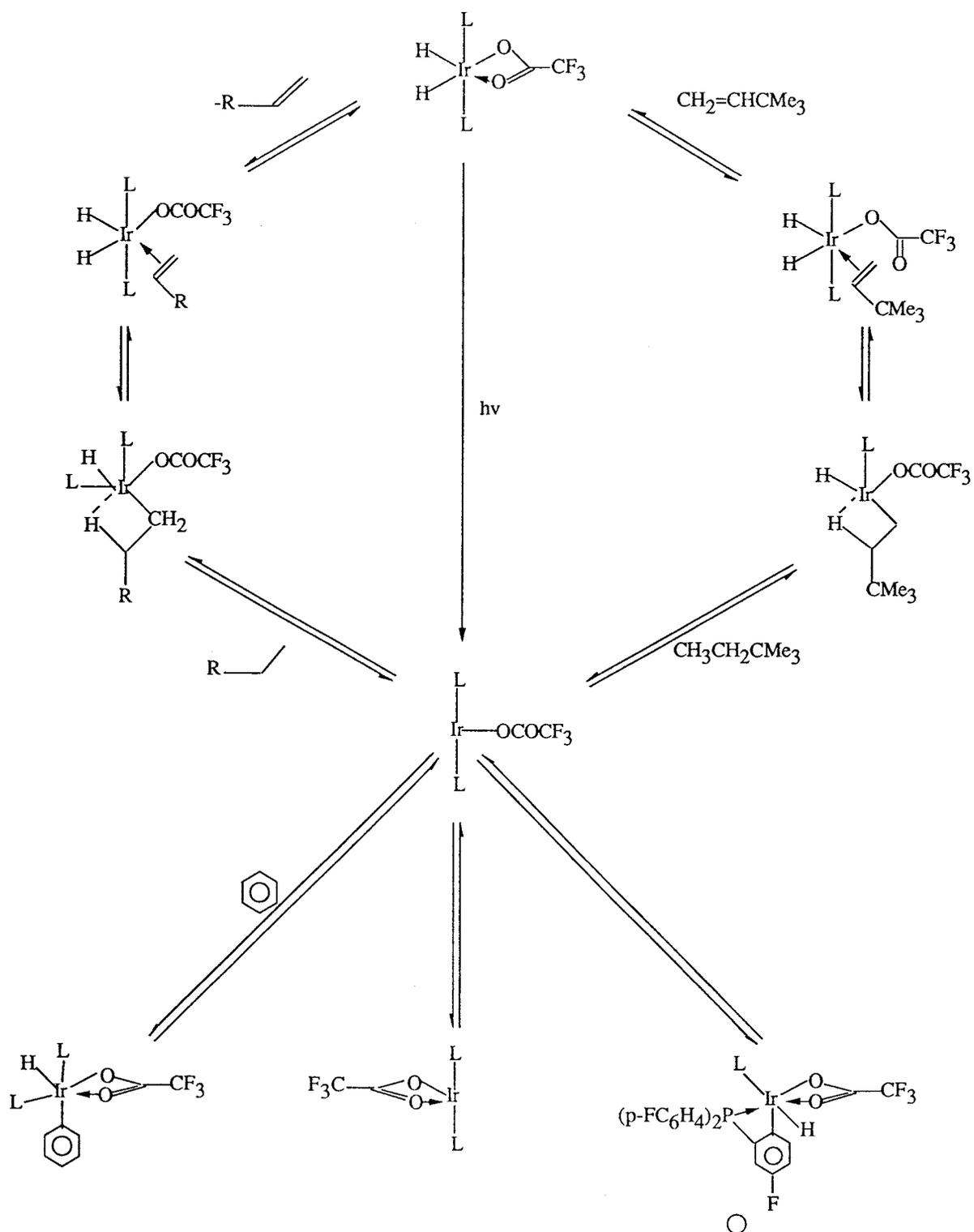
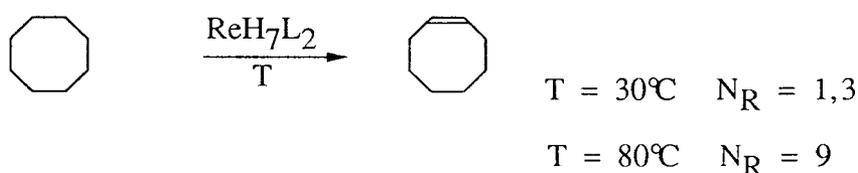
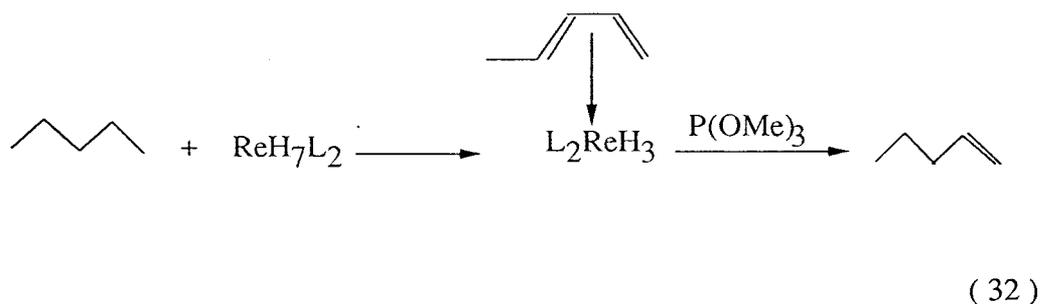


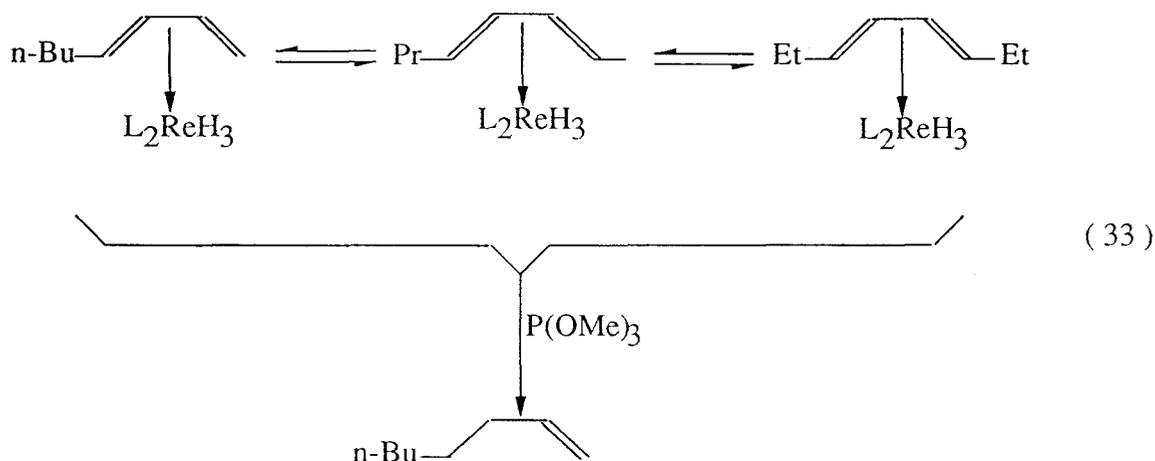
fig 31 Mécanisme de la réaction de déshydrogénation des alcanes [10]

Les polyhydrures de Felkin [10c-59] ont permis également d'aboutir à des résultats satisfaisants. Ainsi, en présence de ReH_7L_2 , les cyclo-alcanes C_6 - C_8 donnent catalytiquement les oléfines correspondantes (éq. 32). Dans le cas de cyclopentane et des alcanes linéaires la réaction est stœchiométrique.

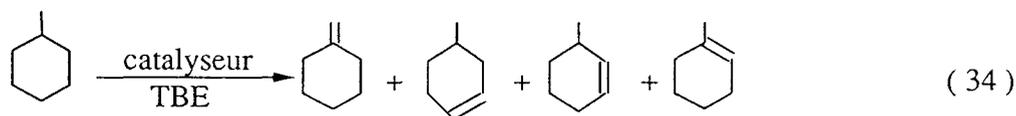


L'espèce " L_2ReH_3 " est supposée être coordinativement insaturée dans cette réaction de transfert d'hydrogène entre l'alcane et le TBE. Le même composé a été suggéré par CAULTON et COLL [58] dans la déshydrogénation du cyclopentane en cyclopentadiène par irradiation du complexe $\text{Re}(\text{PPh}_3)_3\text{H}_5$ en présence de TBE.

Un résultat particulièrement intéressant a été observé avec les alcanes linéaires C_5 - C_8 (éq.33), ces derniers réagissent stœchiométriquement avec L_2ReH_7 pour donner les complexes diéniques correspondants. Dans le cas du n-octane, 3 complexes isomères ont été observés, et qui, en présence d'un excès de $\text{P}(\text{OMe})_3$ à chaud donnent sélectivement le 1-octène (éq.33). Il a été proposé que $\text{P}(\text{OMe})_3$ induit un déplacement sélectif de la double liaison interne en double liaison terminale et ensuite 2 atomes d'hydrogène sont transférés du Re au groupe $\text{C}=\text{C}$.



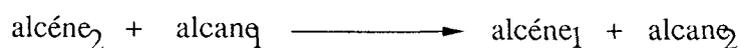
Dans le cas de la déshydrogénation du méthylcyclohexane par ces polyhydrures, des informations utiles ont été fournies sur la régiosélectivité et par conséquent sur le mécanisme proposé pour cette réaction en question [59] (éq.34).



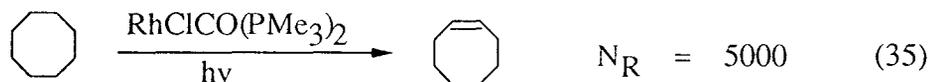
L'absence des produits de couplage et de réarrangement exclut la possibilité d'intermédiaires radicalaires et d'intermédiaires carbocationiques respectivement. Le 1-méthylcyclohexène, produit thermodynamiquement le plus stable, est obtenu en quantité relativement faible, tandis que les produits qui résultent de l'attaque sur le groupe méthyle ou sur les positions 3 et 4 du cycle sont majoritaires.

D'autres polyhydrures tels que L₃IrH₅ et L₃RuH₄ (L = (iPr)₃P ; (pF-C₆H₄)₃P) ont permis également de réaliser cette déshydrogénation thermique d'alcane. Cependant leur activité catalytique reste moins marquée que celle observée avec l'heptahydruure [10].

Toutefois, il faut souligner que la réactivité de ces polyhydrures nécessite des températures relativement élevées (80°C - 150°C). et, l'utilisation conjointe d'une oléfine comme accepteur d'hydrogène, le schéma global revient à :



Il s'ensuit donc que le recours à la photochimie est une méthode encore plus intéressante. Ainsi, récemment, GOLDMAN [69e] a montré que le système $\text{RhClCO}(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{L} = \text{alkyl-phosphine}$) est susceptible de réaliser photochimiquement la déshydrogénation catalytique d'un certain nombre de cyclo-alcanes en alcènes (éq 35). La sélectivité intramoléculaire examinée avec le méthylcyclohexane est similaire à celle observée avec les hydrures de Felkin.



Préalablement aux travaux de GOLDMAN, TANAKA [34] avait également noté la déshydrogénation catalytique de n-hexane en n-hexène-2, avec ce même système. Dans le cas de $\text{L} = \text{PMe}_3$, le complexe correspondant s'est révélé être le plus actif et le plus sélectif dans la déshydrogénation inter et intramoléculaire. Le mécanisme proposé est représenté par la figure 36.

Ce type de système catalytique ($\text{RhClCO}(\text{PMe}_3)_2$) a été également utilisé dans réaction de carbonylation des alcanes et des arènes en aldéhydes correspondants.

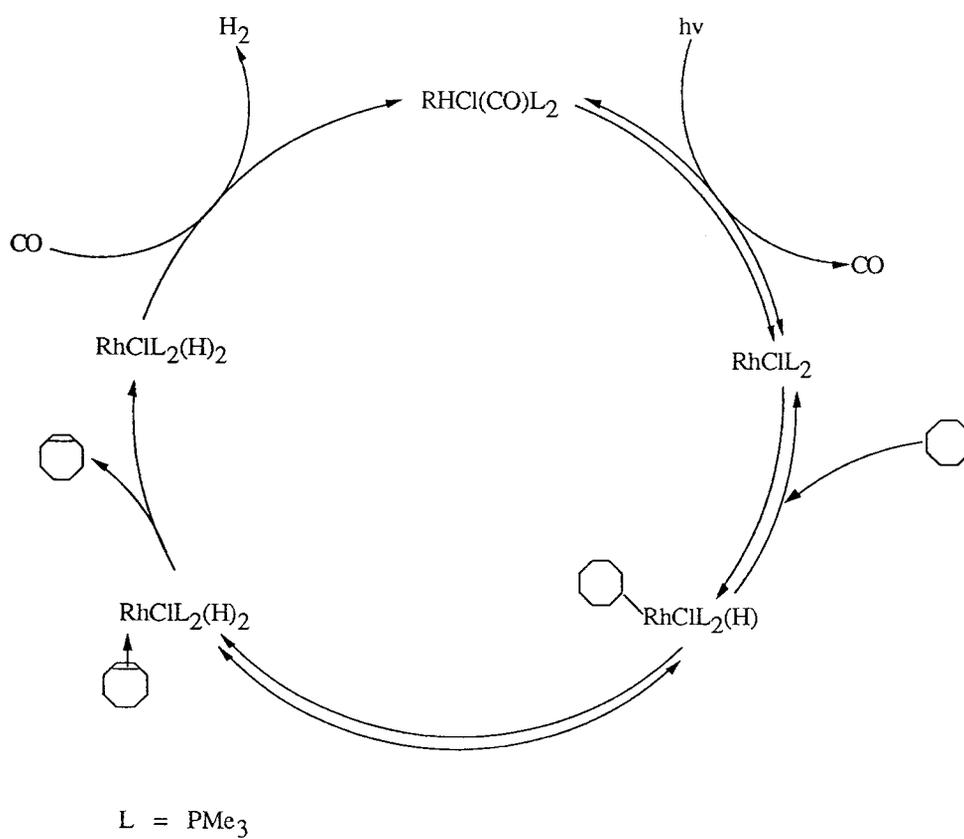
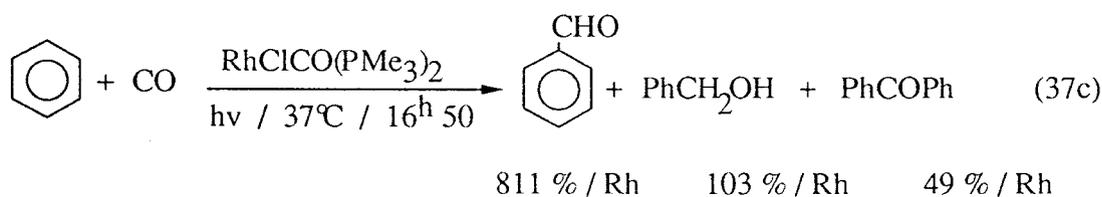
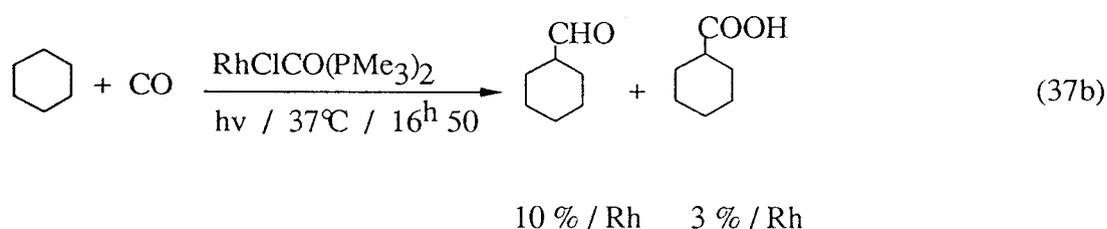
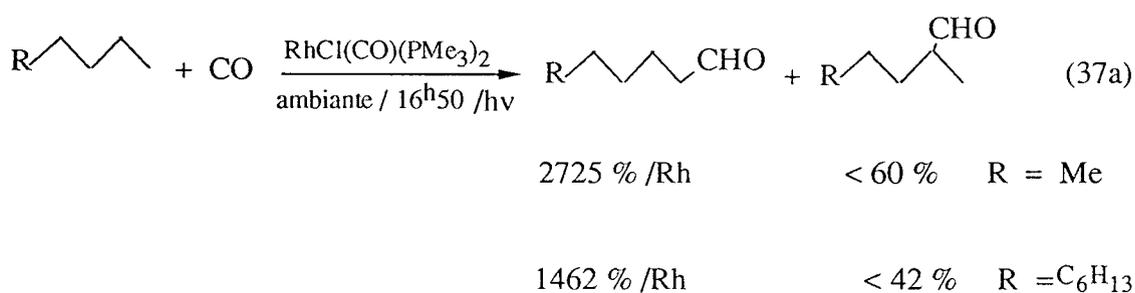


fig 36 Mécanisme proposé dans la réaction de déshydrogénation du cyclooctane [67].

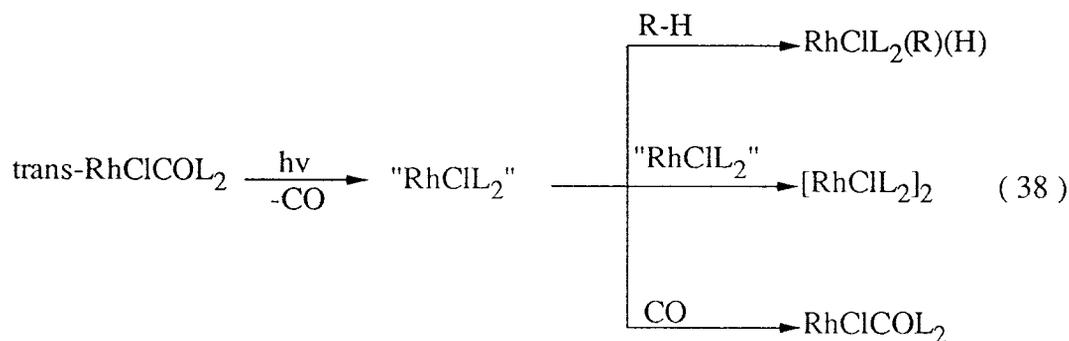
II-C - REACTIONS DE CARBONYLATION

Dans ce mode de fonctionnalisation de la liaison C-H par le système $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PPh}_3, \text{PPh}_2\text{Et}, \text{PEt}_3, \text{P}(\text{OMe})_3$) le principe consiste également à générer des entités à 14 e⁻ [RhClL_2], coordinativement insaturées, à partir de leur précurseur par déplacement photochimique de CO.

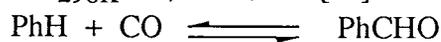
La meilleure activité catalytique a été notée avec le complexe $\text{RhClCO}(\text{PMe}_3)_2$ en présence des C-H primaire aliphatiques [25-26] (éq. 37).



TANAKA suggère que la variation de l'activité catalytique notée dans la série des complexes $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$ est due d'une part à la variation du pouvoir donneur d'électron des ligands portés par la phosphine et d'autre part à leur encombrement [25b]. FORD [28-33] a observé que l'entité active " RhClL_2 " est soumise à des réactions de compétition (éq.38) et par suite une telle variation de l'activité est due principalement aux facteurs cinétiques.

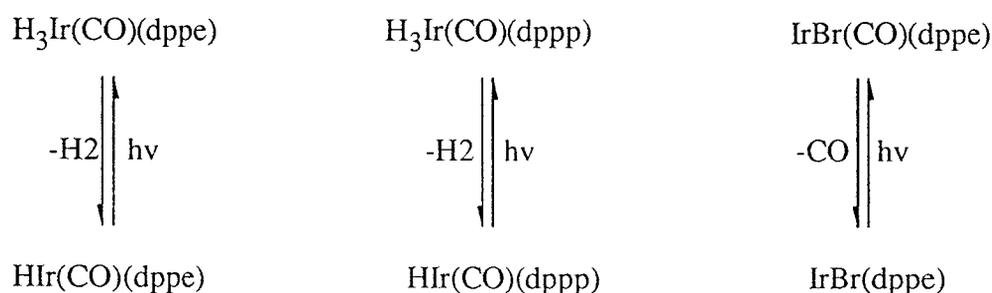


Il est à noter cependant que la carbonylation du benzène en présence des systèmes MClCOL_2 ($\text{L} = \text{PPh}_3$, $\text{M} = \text{Rh}$, Ir) avait été préalablement étudiée par Eisenberg [24-33] Il suggère que la conversion obtenue à partir de ces complexes n'est pas affectée par la nature des ligands mais plutôt par l'équilibre thermodynamique pour lequel l'enthalpie libre standard est $\Delta G^\circ_{298\text{K}} = 1,7 \text{ kcal/mol}$ [31].



le mécanisme proposé pour cette carbonylation est donné par la figure 39.

Les complexes chélatés tels que $\text{IrH}_3(\text{CO})(\text{dppe})$, $\text{IrH}_3(\text{CO})(\text{dppp})$ et $\text{IrBr}(\text{CO})(\text{dppe})$ ont fait également l'objet de la réaction de carbonylation du benzène en benzaldehyde [24-32]. L'intermédiaire actif ($16 e^-$) est généré photochimiquement à partir de son précurseur par déplacement de H_2 ou de CO , schéma 40.



dppp = 1-3(diphénylphosphino)propane

dppe = 1-2(diphénylphosphino)ethane

Schéma 40

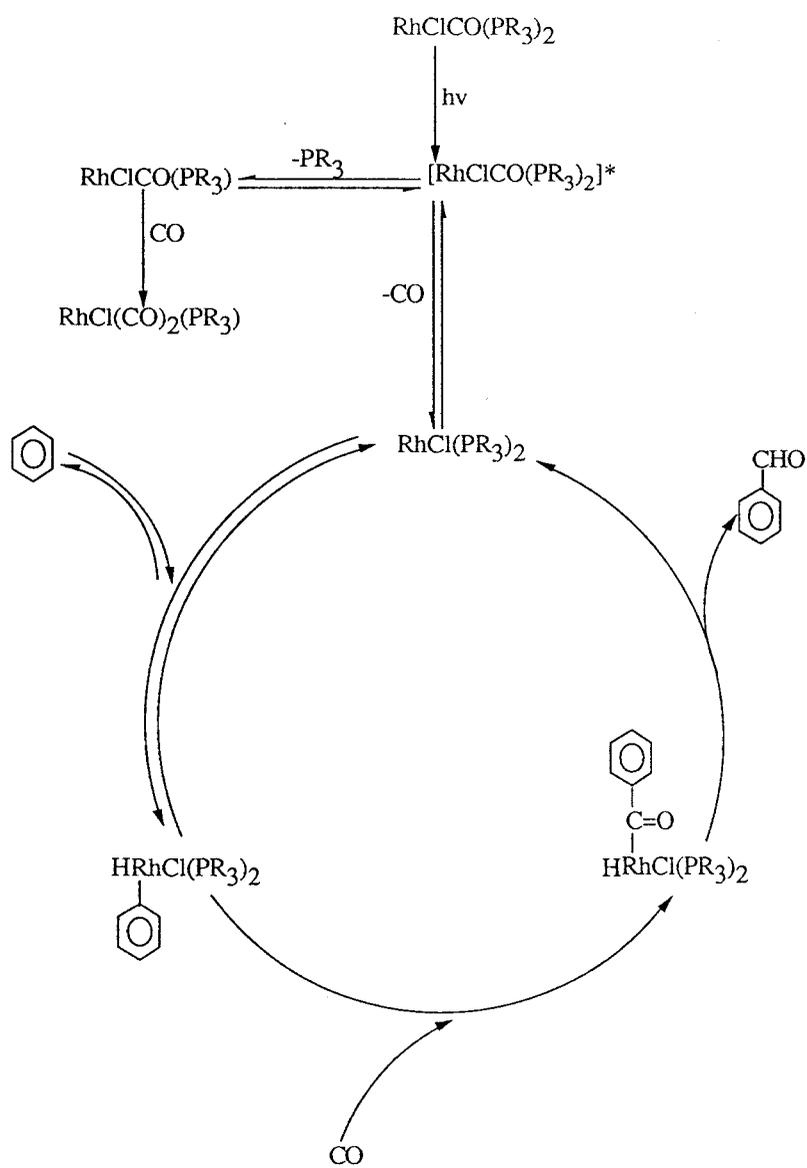
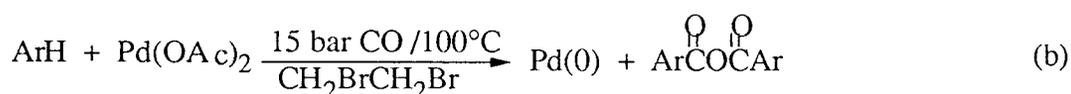
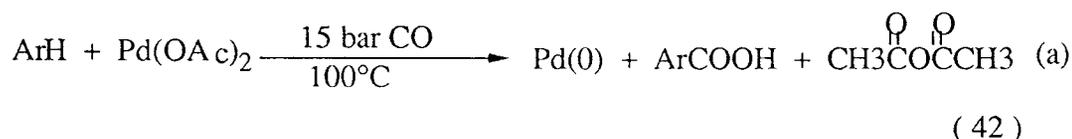


fig 39 Mécanisme proposé lors de la réaction de carbonylation du benzène [25-26]

II-D - REACTION D'OXYDATION

OXYDATION PAR LES SELS DE PALLADIUM : Pd(II)

Les sels métalliques de Pd(II) sont des oxydants à deux électrons, susceptibles de réagir avec les composés aromatiques pour donner des entités intermédiaires σ -aryl-Pd, lesquels se comportent comme des agents très électrophiles [43]. En milieu aromatique et sous atmosphère de CO, l'acétate de palladium donne stœchiométriquement l'acide aromatique et l'anhydride d'acide acétique (éq.42). L'addition de 1,2dibromoéthane dans le milieu réactionnel oriente la réaction vers la formation sélective de l'anhydride d'acide aromatique (éq 42b).

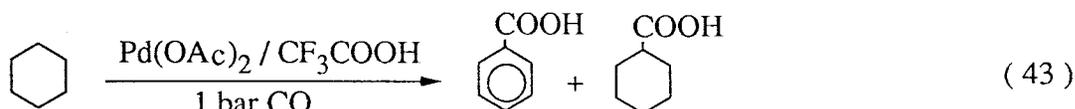


ArH = benzène, toluène, naphthalène.

La coexistence des isomères ortho, méta et para d'acide aromatique ou de l'anhydride d'acide aromatique, indique qu'un mécanisme électrophile a lieu et dans lequel l'attaque de Pd(II) s'effectue sur le cycle plutôt que sur le carbone benzylique.

En milieu légèrement acide, la réaction de formation de l'acide aromatique a été rendue catalytique par le Pd(II), grâce à l'addition du couple oxydant (t-BuOOH/CH₂=CHCH₂Cl) qui réoxyde le Pd(O), formé à la fin de la réaction, en l'espèce bivalente Pd(II) [44-45-51].

Récemment, FUJIWARA [46] a rapporté le premier exemple de réaction de carboxylation d'un alcane, le cyclohexane, en milieu acide trifluoroacétique et sous atmosphère de CO (éq.43).



Le mécanisme proposé pour cette réaction de carboxylation qui fournit de l'acide benzoïque et de l'acide cyclohexane carboxylique est donné par le schéma 44. Le pouvoir déshydrogénant de Pd(O) semble être à l'origine de la formation de l'acide benzoïque [47].

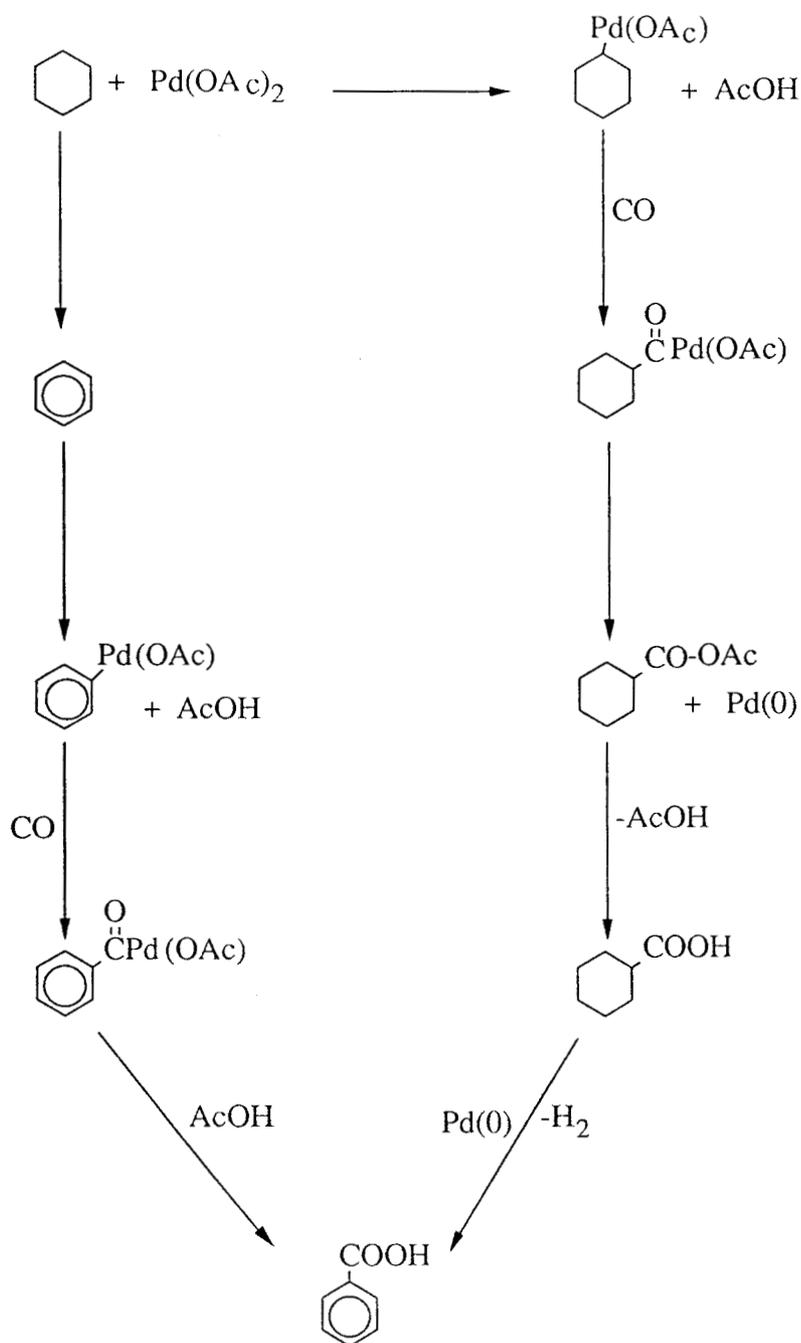
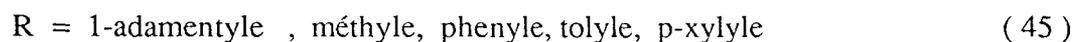
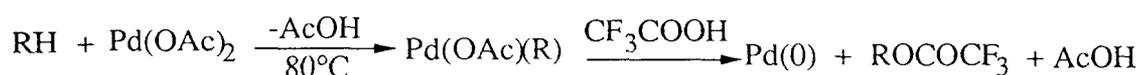
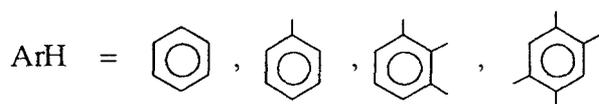
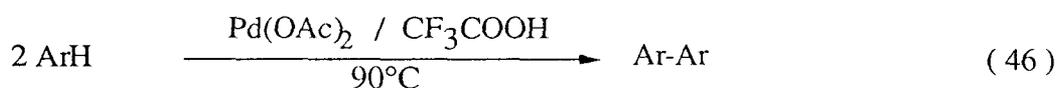


Schéma 44 Mécanisme proposé lors de la carboxylation de cyclohexane [44]

De même, SEN et collaborateurs [48] ont montré que l'espèce $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en solution dans CF_3COOH est susceptible de réaliser la réaction de trifluoroacétoxylation des alcanes (adamantane, méthane) et des arènes (éq.45). Cette réaction est fortement accélérée dans le cas des arènes substitués par des groupements alkyle, et se produit avec une régiosélectivité remarquable ($> 90\%$) sur noyau aromatique. Dans le cas du benzène et du toluène, une dimérisation oxydante a été observée [48b]. Ces auteurs suggèrent un mécanisme de type électrophile.



Par contre, KOZHEVNIKOV [49] a proposé un mécanisme de transfert électronique qui fait intervenir des radicaux cations intermédiaires et les produits ainsi obtenus sont des produits de couplage oxydant (éq. 46).



D'autres sels de palladium tels que PdCl_2 en présence de FeCl_3 et CuCl_2 ont permis de réaliser la réaction de carboxylation du benzène en benzophénone et ensuite en anthraquinone [52-53]. Le processus de formation de l'anthraquinone combine deux étapes de réaction stoechiométriques (schéma 47) 1) carboxylation du benzène par réduction de PdCl_2 2) réoxydation de $\text{Pd}(0)$ en $\text{Pd}(\text{II})$.

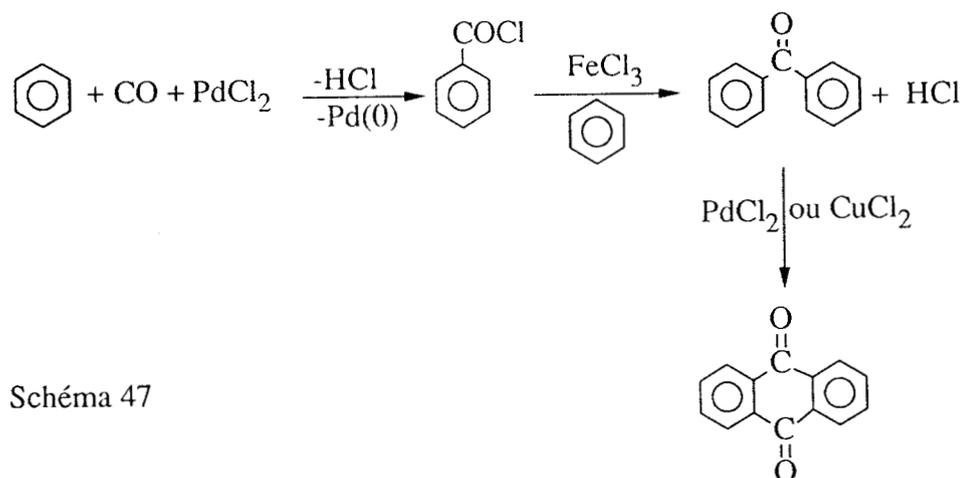


Schéma 47

-CONCLUSION

Il résulte de ce que nous venons de voir, que le recours aux complexes de métaux de transition est un moyen fructueux pour activer et fonctionnaliser les hydrocarbures saturés qui depuis longtemps sont considérés comme des composés inertes.

Le principe consiste à générer thermiquement ou photochimiquement des entités de haute énergie capables de coordonner intermédiairement l'alcane pour le transformer en un autre composé.

Cependant, hormis la carbonylation certaines critiques peuvent être émises:

- la plupart des réactions sont stoechiométriques,

- le caractère synergique de la liaison métal-agent fonctionnalisant défavorise la fonctionnalisation de celle de l'alcane déjà coordonné, et conduit dans la plupart des cas à une élimination réductrice de l'hydrocarbure de départ.

Les réactions de déshydrogénation n'ont pas encore fourni des bons résultats par suite qu'un alcane est déshydrogéné au détriment de l'hydrogénation irréversible d'un autre alcène, avec un apport d'énergie thermique ou photochimique.

Il convient donc de rechercher d'autres techniques permettant de générer des entités actives ($NE < 18 e^-$) susceptibles de réagir avec les alcanes.

De ce point de vue, l'électrochimie peut également être une technique permettant la synthèse des espèces non usuelles, en apportant l'énergie nécessaire à ces réactions. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés, par cette technique, à la synthèse d'espèces à base de métaux de transition pour activer la liaison C-H.

III - ACTIVATION DE LA LIAISON CH PAR LE BIAIS DE L'ELECTROCHIMIE

Rappelons qu'en synthèse organique, l'électrochimie a déjà fait l'objet de nombreuses applications industrielles :

- Procédé PHILIPS, BASF : synthèse de l'adiponitrile (CN(CH₂)₄CN) :

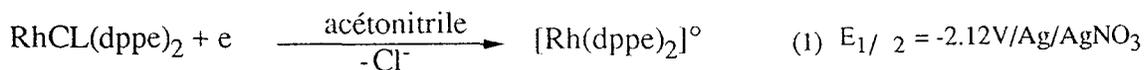


- Procédé NALCO : préparation des antidétonants à base de plomb :

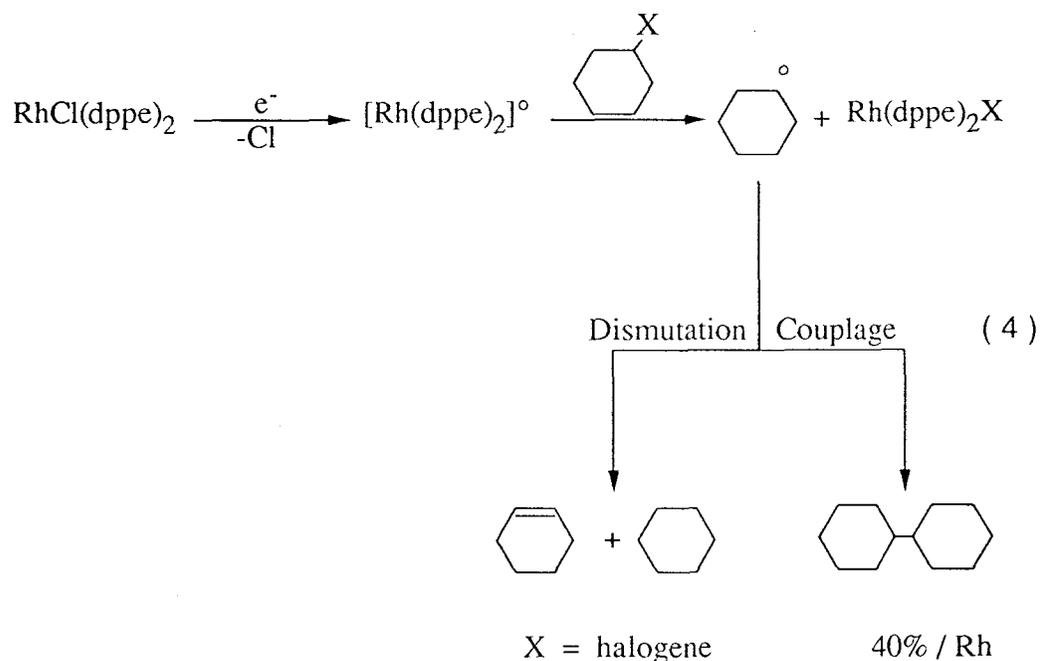


En photochimie, la génération des composés coordinativement insaturés, nécessite un choix convenable de la gamme d'absorption de leurs précurseurs catalytiques, en électrochimie, ceci est équivalent à maîtriser le potentiel auquel ces derniers sont activés (oxydés ou réduits).

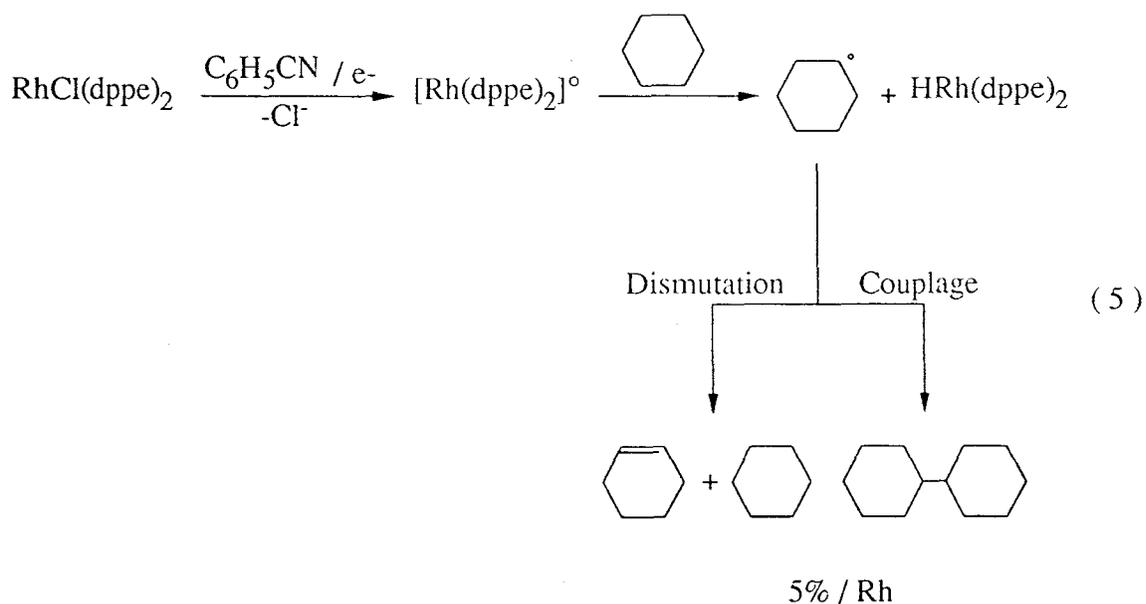
Ainsi EISENBERG et collaborateurs [84a] ont étudié la réduction de RhCl(dppe)₂ dans l'acétonitrile et proposent un mécanisme E.C.E. (éq1.2.3.), lequel a été aussi proposé par GINSBERG [85] lors de la réduction de [Ir(dppe)₂X₂]⁺ dans ce même solvant (X₂ = O₂, S₂, Se₂)



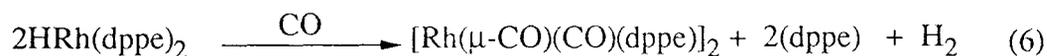
En présence d'halogénure de cyclohexyle, l'espèce [Rh(dppe)₂][°] ainsi générée réagit selon un processus radicalaire pour donner Rh(dppe)₂X, du cyclohexène et du biscyclohexyle (éq.4).



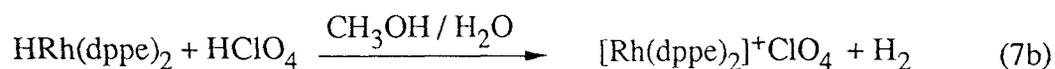
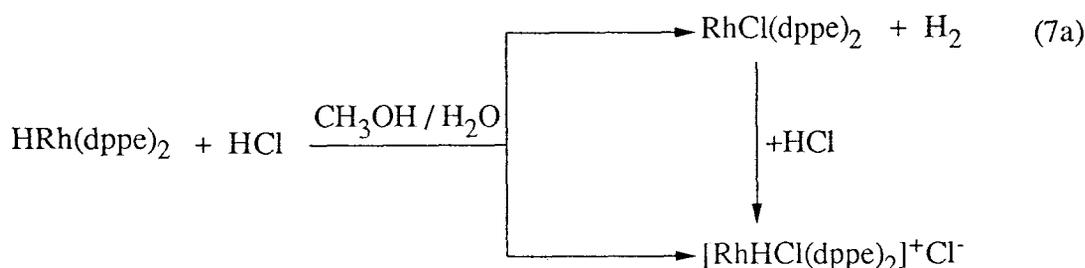
En 1980, a été décrit le premier exemple d'activation de la liaison C-H des alcanes mettant en oeuvre l'espèce radicalaire $[\text{Rh}(\text{dppe})_2]^\circ (17 e^-)$, générée électrochimiquement en milieu benzonitrile et en présence de $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{ClO}_4$ comme électrolyte support [83]. Dans le cas du cyclohexane ces auteurs obtiennent du cyclohexène, du biscyclohexyle et l'hydrure $\text{HRh}(\text{dppe})_2$. (éq.5) Le 1-butène et la tributylamine ont été également observés : ceci laisse penser que lors de la génération de l'entité active, la liaison C-H du sel de fond entre en compétition avec la liaison C-H de l'alcane. Dans les mêmes conditions opératoires ce complexe permet l'isomérisation du tertio-butylbenzène en isobutylbenzène: 10% / [Rh] a été isolé.



Cette réaction n'est pas électrocatalytique car l'hydrure $\text{HRh}(\text{dppe})_2$ est électrochimiquement inactif au potentiel de sa formation. En présence de CO , il se transforme en dimère [86b] (éq.6)



Cet hydrure a été synthétisé la première fois par UGO et SACCO [80] par action de NaBH_4 sur $\text{Rh}(\text{dppe})_2\text{Cl}$, qui ont étudié sa réaction avec CCl_4 et les acides minéraux : HCl et HClO_4 (éq. 7).



L'espèce active $[\text{Rh}(\text{dppe})_2]^\circ$ a été également générée à partir de $[\text{Rh}(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$ par action du naphtéate de sodium $[\text{C}_{10}\text{H}_8]^- \text{Na}^+$ [82] (schéma 8). En présence de H_2 , elle réagit quantitativement pour donner l'hydrure correspondant [86a], tandis qu'en présence des aromatiques (toluène, cumène) ou des donneurs de proton (méthanol, acétonitrile), elle ne montre aucune affinité réactionnelle. A faible température, l'espèce active en question subit une dismutation donnant ainsi lieu à un équilibre avec des espèces ioniques (schéma 8).

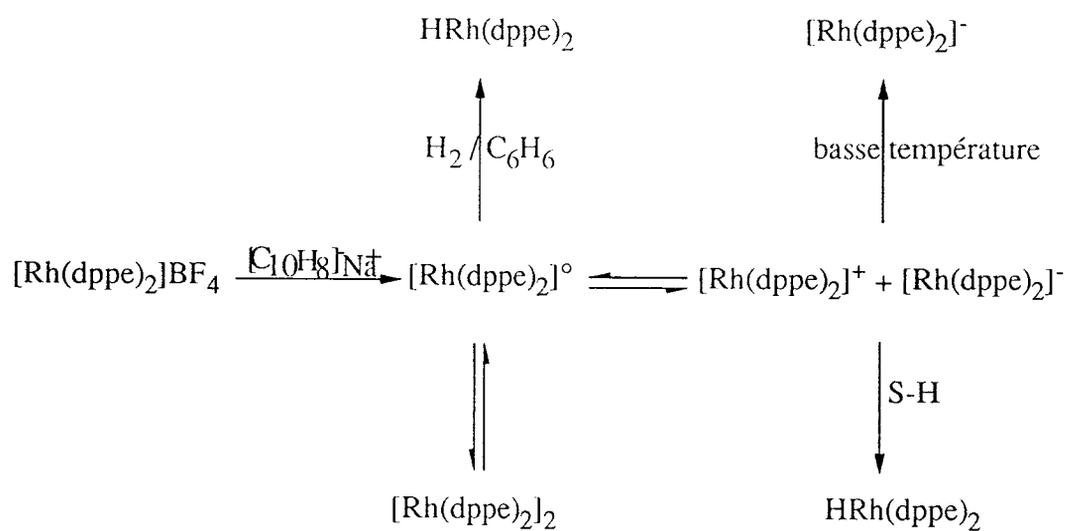


Schéma 8

S-H = CH₃CN, CH₃OH

D'autres complexes de rhodium ont fait l'objet de nombreuses études électrochimiques, néanmoins, ils n'ont pas donné lieu à une application en activation des alcanes [71-72-74-75-76-78-79]. .

III.A - PROTOCOLE EXPERIMENTAL

a) RAMPE

Toutes les réactions et préparations des catalyseurs sont effectuées sous atmosphère inerte à l'aide d'une rampe composée d'une ligne à vide et d'une ligne à azote (schéma 2).

b) REACTEUR

La réaction de chloration des alcanes est conduite dans une cellule en verre à 3 électrodes et à compartiments non séparés (schéma 3), munie d'un robinet d'entrée de gaz inerte et d'un bouchon fileté qui permet d'effectuer la prise d'échantillon. Le chauffage est assuré par un bain dont la température est contrôlée au moyen d'un thermomètre à contact.

c) APPAREILLAGE

- Voltampérométrie cyclique

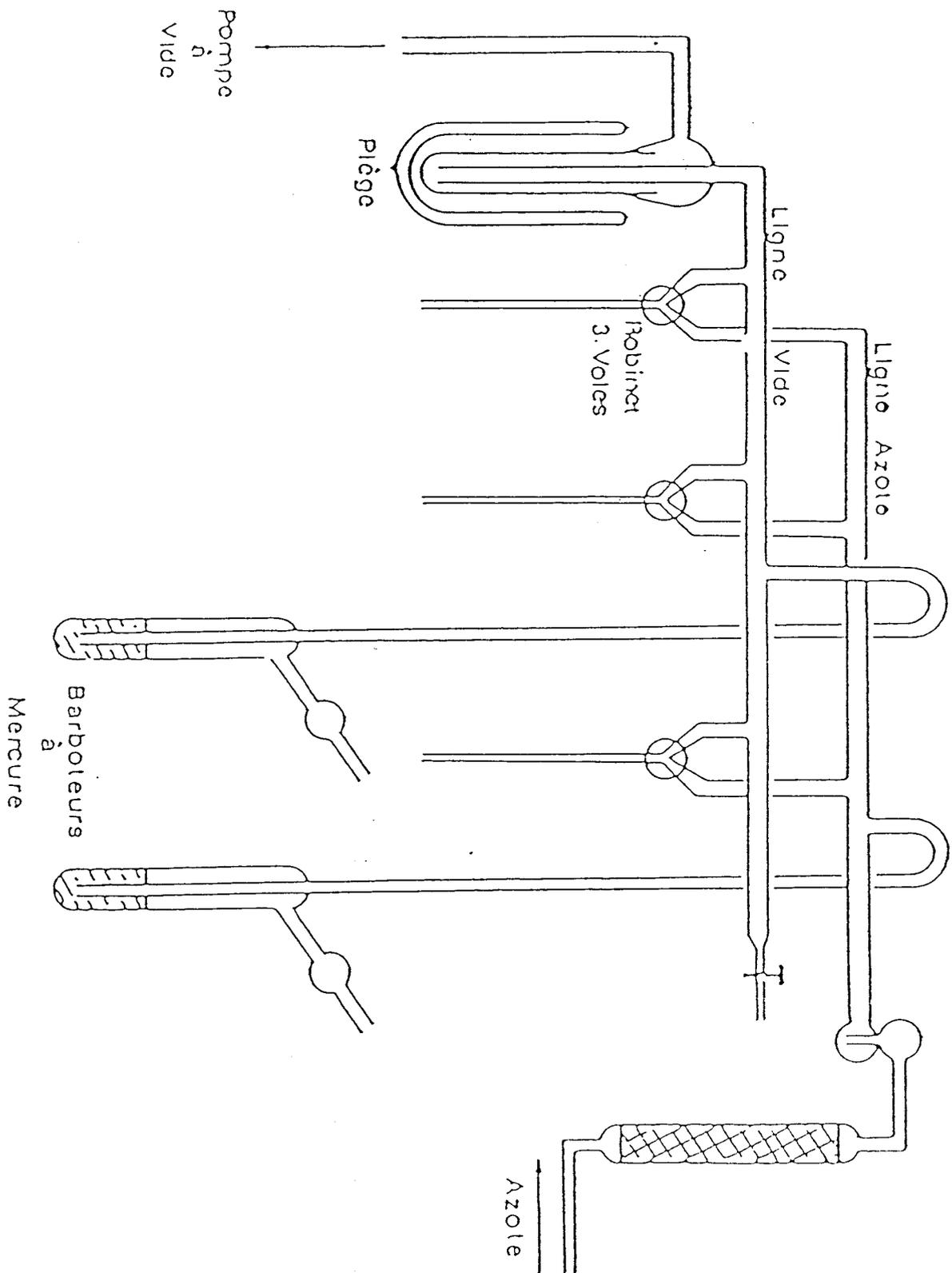
L'étude voltampérométrique a été réalisée à l'aide :

- d'un potentiostat Tacussel PR-100-LX muni d'un générateur de signaux triangulaire
- d'une table traçante Sefram
- millivoltmètre Tacussel Ariès 20 000

Le montage utilisé est du type à 3 électrodes :

- électrode de travail : électrode à disque de platine
- électrode de référence : fil d'argent
- électrode auxiliaire : fil de platine

Schéma 2 Rampe mixte " azote-vide " .



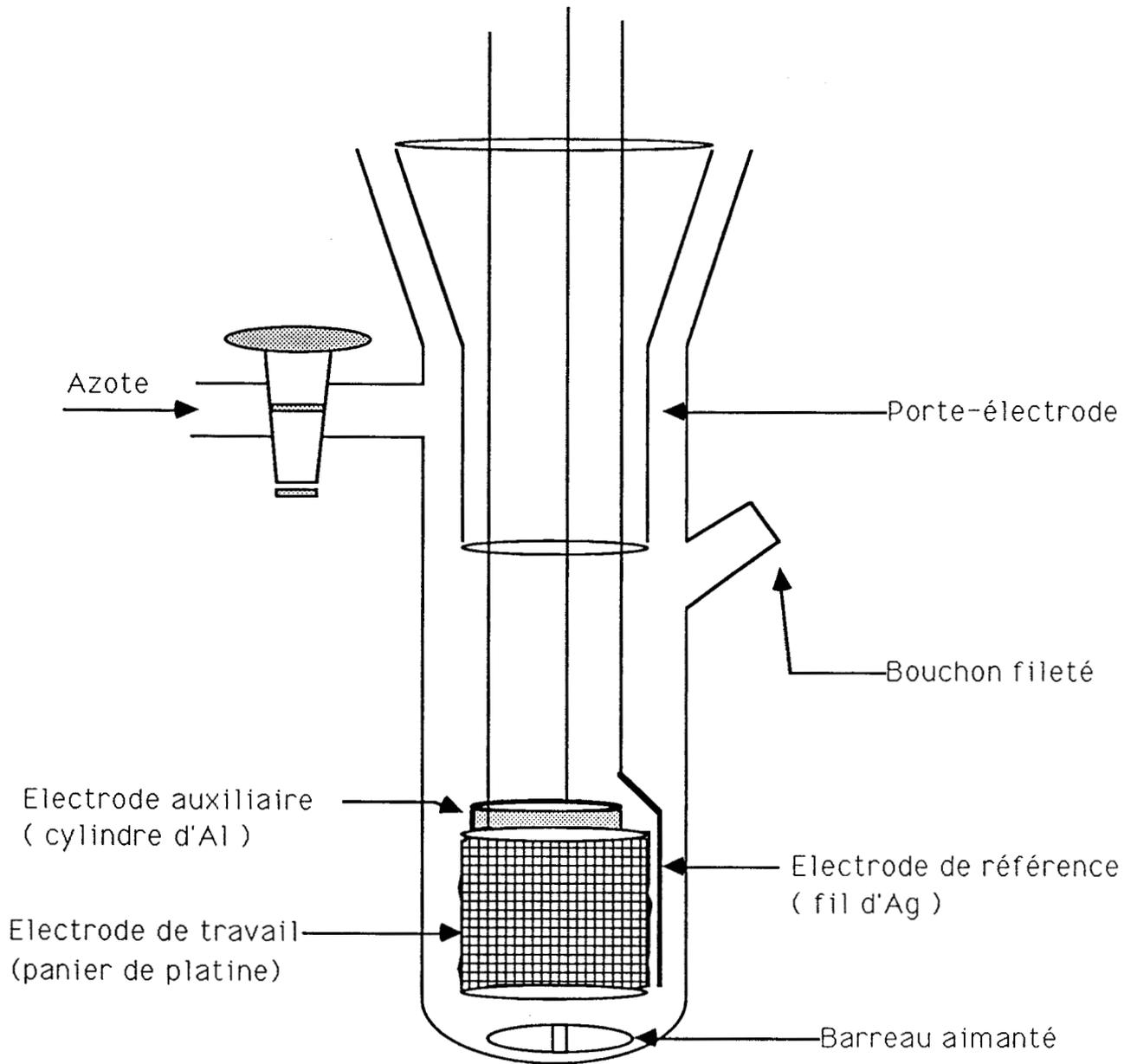


Schéma 3 Cellule électrochimique

Coulométrie à potentiel imposé

L'appareillage se compose :

- d'un potentiostat Tacussel PR-100-LX
- d'un millivoltmètre Tacussel Ariès 20 000
- d'un intégrateur IG6N

Le montage est du type à trois électrodes (schéma 3)

- électrode de travail : panier de platine, maintenu à un potentiel imposé par rapport à l'électrode de référence
- électrode de référence : fil d'argent
- électrode auxiliaire : plaque de métal (Al, Sn, Zn) cylindrique jouant le rôle d'anode soluble.

d) LIGANDS

Les ligands PMe_3 et DIOP sont utilisés sans aucune purification préalable, tandis que les ligands : PPh_3 , $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 2,3,4$) sont préalablement recristallisés dans l'éthanol à 95%, séchés sous vide et placés dans le dessiccateur en présence de P_2O_5 pendant plusieurs heures, ensuite ils sont conservés dans un tube de Schlenk sous azote. Cette opération de cristallisation permet en particulier d'éliminer les oxydes de phosphine.

e) SOLVANTS ET SUBSTRATS

Le benzonitrile est distillé sur P_2O_5 sous azote, après avoir éliminé les premières fractions de distillation, il est récupéré en tube de Schlenk sous azote et sur tamis moléculaire 4A°.

Les alcanes, éthylbenzène et le toluène sont séchés sur CaCl_2 puis distillés sur CaH_2 à reflux pendant plusieurs heures, ensuite utilisés directement. Le benzène et l'éther sont distillés sur fils de sodium à reflux.

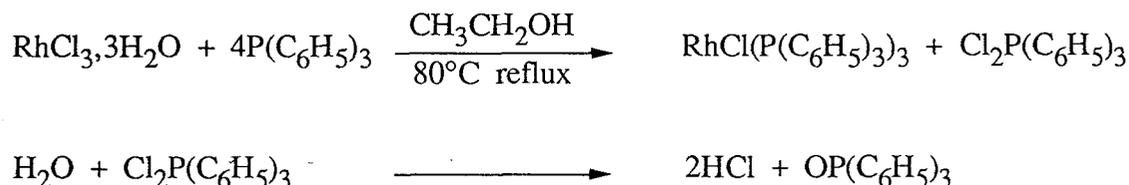
III.B - SYNTHÈSES

Dans ce paragraphe, nous traiterons les procédures de préparation de tous les complexes utilisés dans les présents travaux. leurs caractérisations physico-chimiques (IR, RMN) seront données en annexe.

Toutes les pesées ont été réalisées sous atmosphère inerte, exception faite pour le sel $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ où la pesée est faite à l'air.

a) COMPLEXE : $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ [70]

réactions:



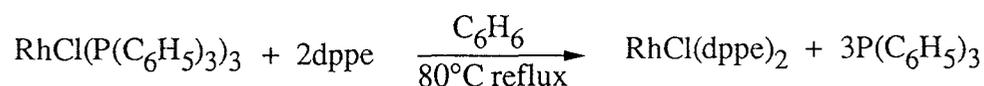
Dans un tube de Schlenk à fond rond, surmonté d'un réfrigérant et maintenu à 80°C sous agitation magnétique et sous atmosphère inerte d'azote, on ajoute à 1 g (3,8 mmol) de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dissous dans 35 ml d'éthanol (95%) et une solution contenant 6 g (22,9 mmol) de PPh_3 dissous dans 175 ml de ce même solvant. La solution initialement rouge vire progressivement au jaune et une précipitation a lieu, c'est le produit $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$.

Après 2 heures, l'agitation et le chauffage sont arrêtés, le précipité est filtré sous azote lavé avec 3 x 15 ml d'éther anhydre et séché sous vide puis conservé sous azote.

Rendement = 90%.

b) COMPLEXE $\text{Rh}(\text{dppe})_2\text{Cl}$ [82]

réaction:



Dans un tube de Schlenk, surmonté d'un réfrigérant lié à un barboteur d'azote, maintenu à 80°C , sous agitation magnétique et sous azote, on additionne à une solution de $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ (3,4 mmol) dissous dans 150 ml de benzène, une solution contenant 6,8 mmol de "dppe" dissous

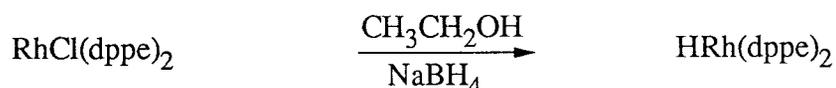
dans 40 ml de ce même solvant. Après 40 minutes de réaction à reflux, le chauffage est arrêté et le précipité jaune ainsi formé($\text{RhCl}(\text{dppe})_2$) est filtré sous azote, lavé avec 3 x 15 ml de benzène distillé, séché sous vide puis conservé en tube de Schlenk sous azote.

Rendement = 90%.

Le complexe est caractérisé par la RMN et IR. Il est également préparé à partir de $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ou de $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Cl}]_2$ [81-80].

c) COMPLEXE $\text{HRh}(\text{dppe})_2$ [82]

réaction:

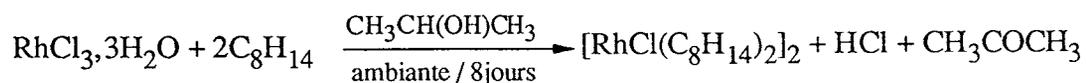


Dans un tube de Schlenk, sous azote, on traite une solution de $\text{Rh}(\text{dppe})_2\text{Cl}$ contenant 2,06g (2,2 mmol) dissous dans 40 ml d'éthanol absolu, par une solution de NaBH_4 en excès (6,6 mmol), dissous dans 30 ml de ce même solvant.

Après 1 heure, le précipité orange ainsi formé ($\text{HRh}(\text{dppe})_2$) est filtré sous azote, séché sous vide puis recristallisé dans le benzène/éthanol, séché de nouveau puis conservé sous azote.
Rendement = 85%.

d) COMPLEXE $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ [72]

réaction:



Dans un tube de Schlenk contenant 2 g de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dissous dans un mélange 2-propanol / eau (40 ml/10ml), on ajoute 6 ml de cyclooctène. Après 15 mn d'agitation à température ambiante et sous azote, le tube maintenu fermé est laissé au repos pendant 8 jours. Le précipité obtenu est filtré sous azote, lavé avec l'éthanol absolu et séché sous vide, puis conservé en tube de Schlenk sous azote.

Rendement = 82%.

e) COMPLEXE Rh(dppp)₂Cl [81]

dppp = 1,3(diphénylphosphino) propane

A une solution de dppp contenant 6 mmol(en excès) dissous dans 54 ml de benzène, on ajoute 1,35 mmol de $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ en solution dans 54 ml de ce même solvant. Après 1 heure, le précipité jaune ainsi formé est filtré sous azote, lavé avec 3 x 15 ml du benzène chaud, séché sous vide puis conservé sous azote.

Rendement = 88,5% .

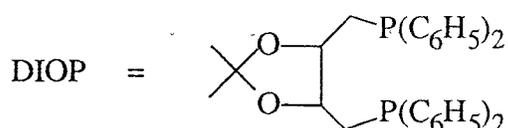
f) COMPLEXE Rh(dppb)₂Cl [81]

dppb = 1,4(diphénylphosphino) butane

Dans un tube de Schlenk, surmonté d'un réfrigérant, maintenu à 80°C et sous azote, on dissout 0,239 g (0,33 mmol) de $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{Cl}]_2$ et 0,64 g (1,5 mmol) de "dppb" dans 17 ml du benzène distillé.

Après 3 heures, la solution est évaporée à 2/3 de son volume initial puis additionnée de 11 ml de n-hexane distillé, le précipité jaune ainsi obtenu est filtré sous azote, puis recristallisé dans CH_2Cl_2 /éther éthylique, filtré, séché puis conservé sous azote.

Rendement = 75%.

g) COMPLEXE Rh((+)(DIOP))₂Cl [81]

La procédure est la même que celle adoptée pour la préparation du $\text{Rh}(\text{dppb})_2\text{Cl}$, sauf la recristallisation qui a été réalisée dans le n-hexane au lieu de dichlorométhane/éther.

III.C - CARACTERISATION DU COMPLEXE : RhCl(dppe)₂

a) INFRA-ROUGE

Le spectre IR est réalisé dans KBr à 25°C, l'appareil utilisé est un spectromètre Perkin-Elmer 683 travaillant de 4000 cm⁻¹ à 200 cm⁻¹ et piloté par une Data-station 3600.

L'absence d'une bande d'absorption dans la gamme 250 cm⁻¹ - 300 cm⁻¹ explique le caractère ionique de la liaison Rh-Cl (annexe III.C)

b) Analyse R.M.N.

Le spectre RMN¹H, réalisé dans CDCl₃, comporte deux signaux : celui des protons des groupes phényle situés à 7,18 ppm et celui des 4 protons aliphatiques à environ 2,2 ppm (annexe III.C).

Le spectre RMN³¹P est composé d'un doublet à 59,22 ppm et 55,14 ppm, par couplage du rhodium aux 4 atomes de phosphore équivalents $J_{Rh-P} = 132,4$ Hz (annexe III.C).

III.D ETUDE VOLTAMPEROMETRIQUE

EISENBERG et collaborateurs [84a] ont étudié le comportement électrochimique de $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$ dans plusieurs solvants : acétonitrile, diméthylacétamide et le benzonitrile en présence de perchlorate de tétrabutylammonium ($(\text{n-Bu})_4\text{NClO}_4$) comme sel de fond.

La voltampérométrie cyclique laisse apparaître une vague de réduction monoélectronique [82] réversible centrée sur la valeur $-2,12 \text{ V/Ag/AgNO}_3$. La formation de l'hydrure $\text{HRh}(\text{dppe})_2$ d'une part, et la variation du rapport $i^{\text{red}}_{\text{p}}/i^{\text{ox}}_{\text{p}}$ (courant du pic cathodique/courant du pic anodique) en fonction de la vitesse de balayage des potentiels d'autre part, laissent supposer qu'une réaction chimique a lieu entre l'espèce électroréduite $[\text{Rh}(\text{dppe})_2]^{\circ}$ ($17e^-$) et les donneurs de protons.

Pour notre part, nous avons étudié le comportement électrochimique du complexe $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$ dans le carbonate de propylène (CP), benzonitrile et l'acétonitrile en présence de $(\text{n-Bu})_4\text{NBF}_4$ comme sel de fond.

Ainsi, dans le CP le voltampérogramme fait apparaître une vague de réduction à $-1,8 \text{ V/Ag}$ et une vague d'oxydation à $-1,4 \text{ V/Ag}$, lesquelles correspondent respectivement à la formation des entités $[\text{Rh}(\text{dppe})_2]^{\circ}$ et $[\text{Rh}(\text{dppe})_2]^+$ (Fig 7). La réaction chimique de l'espèce $[\text{Rh}(\text{dppe})_2]^{\circ}$ ainsi formé a été mise en évidence selon deux méthodes différentes :

- A grande vitesse de balayage des potentiels, l'addition des quantités variables de chlorure de cyclohexyle ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$) induit une diminution progressive des intensités des courants anodiques (i^{ox}_{p}) et cathodique ($i^{\text{red}}_{\text{p}}$) (Fig.7a). Lorsque 22 mmol de $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ sont additionnées au milieu, nous remarquons que la valeur de i^{ox}_{p} chute de 20% par rapport à la valeur de i^{ox}_{p} déterminée en absence du réactif $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ (Fig.7a).

-A faible vitesse de balayage des potentiels, seule la vague de réduction apparaît, tandis que celle d'oxydation disparaît complètement (Fig.7b). L'addition des quantités variables du réactif $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ ne fait apparaître aucune vague supplémentaire, ceci montre bien que $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ ne peut être réduit au potentiel de réduction de $\text{Rh}(\text{dppe})_2\text{Cl}$.

Etude voltampérométrique de $\text{RhCl}(\text{dppc})_2$.

Conditions:

Solvant: carbonate de propylène = 50 ml.

Complexe: $\text{RhCl}(\text{dppc})_2 = 10^{-3}$ M.

Sel de fond: $(\text{n-Bu})_4\text{NBF}_4 = 0,1$ M.

E. référence = fil d'Ag.

E. travail = disque de Pt.

E. auxiliaire = fil de Pt.

Vague de réduction = $-1,8$ V / Ag.

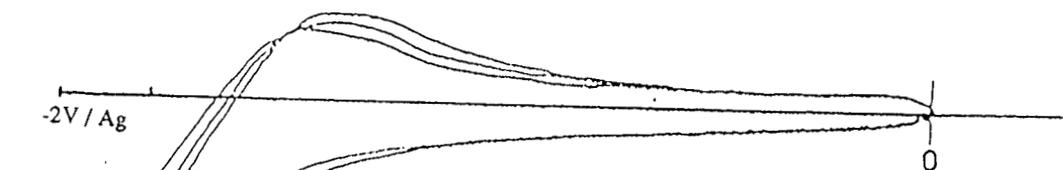


Fig 7a balayage rapide

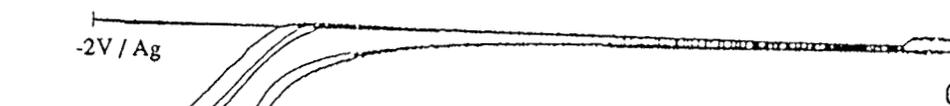
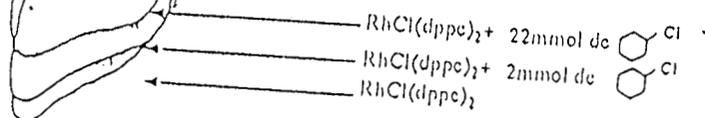


Fig 7b balayage lent

Dans le benzonitrile et l'acétonitrile le comportement électrochimique de ce même complexe est identique (- 1,8 V/Ag et - 1,4 V/Ag) à celui observé dans le CP (Fig.8a-b).

Deux voies sont ainsi envisageables à la suite de la disparition de la vague anodique : dimérisation de l'entité électroréduite ou réaction chimique de celle-ci avec les donneurs de protons (solvant, sel de fond, schéma 9). On peut donc supposer le mécanisme suivant :

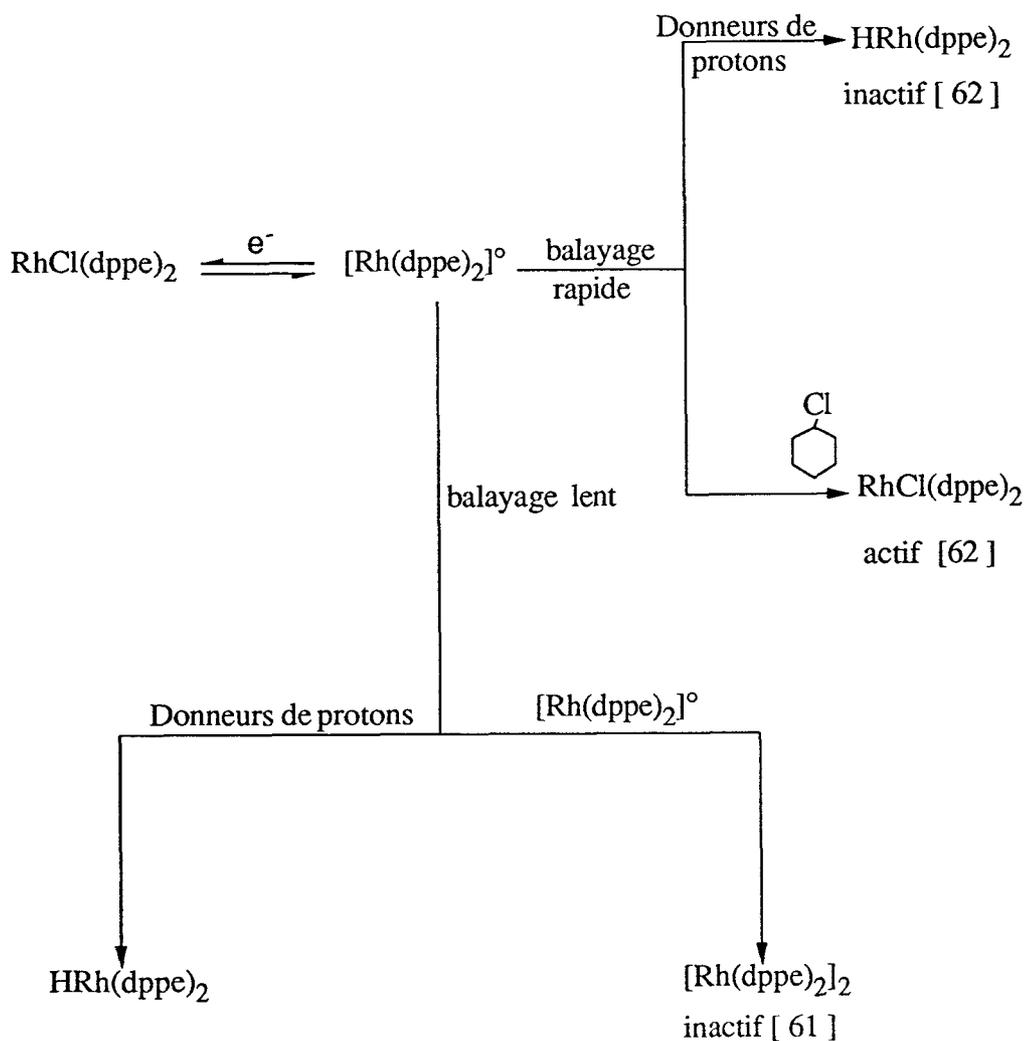


Schéma 9 Mécanisme proposé lors de la réduction de $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$

Etude voltampérométrique de $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$.

Conditions:

Solvant: benzonitrile = 50 ml.

Complexe: $\text{RhCl}(\text{dppe})_2 = 10^{-3} \text{ M}$.

Sel de fond: $(\text{n-Bu})_4\text{NBF}_4 = 0,1 \text{ M}$

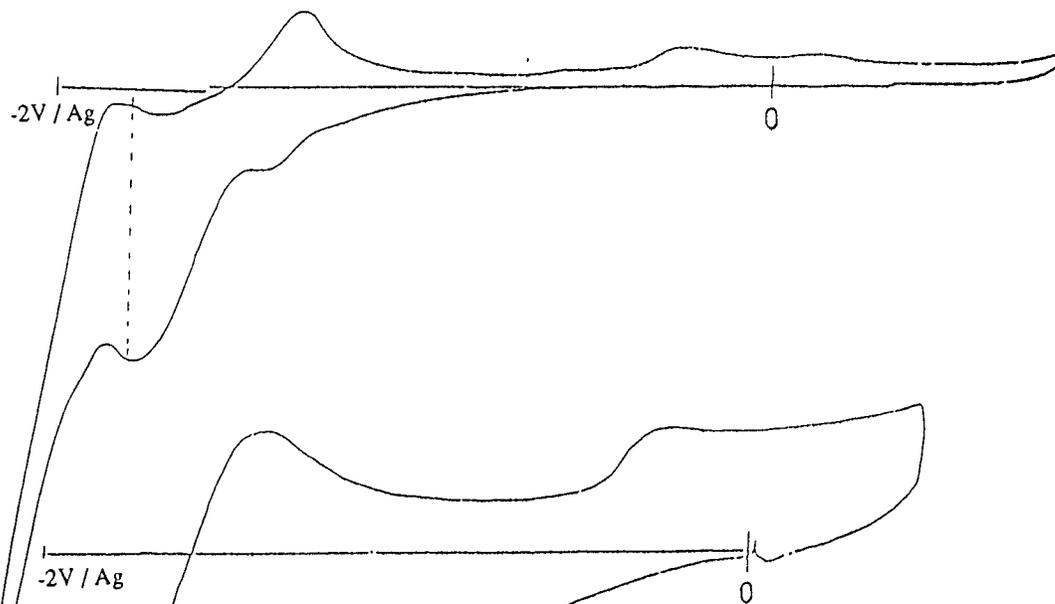
E. référence = fil d'Ag.

E. travail = disque de Pt.

E. auxiliaire = fil de Pt.

Vague de réduction = $-1,8 \text{ V/Ag}$.

fig 8



Etude voltampérométrique de $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$.

Conditions:

Solvant: acétonitrile = 50 ml.

Complexe: $\text{RhCl}(\text{dppe})_2 = 10^{-3} \text{ M}$.

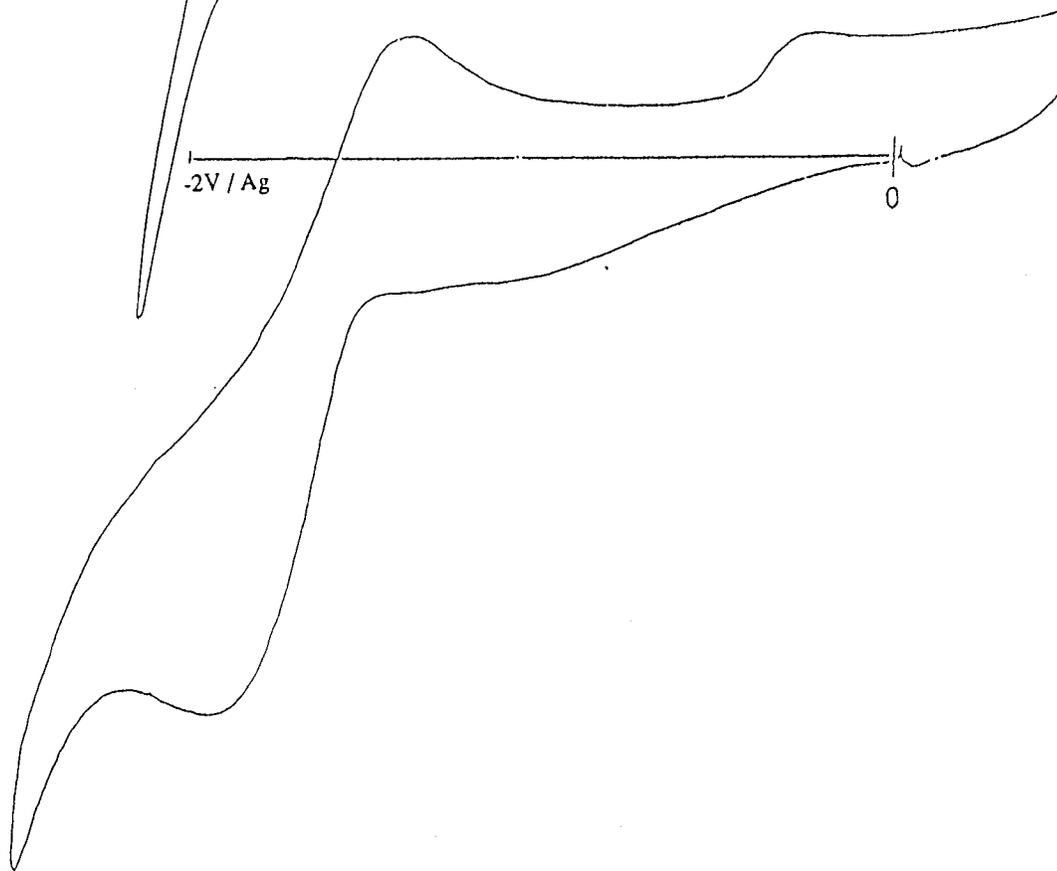
Sel de fond: $(\text{n-Bu})_4\text{NBF}_4 = 0,1 \text{ M}$

E. référence = fil d'Ag.

E. travail = disque de Pt.

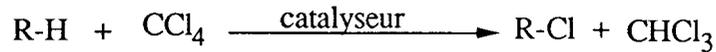
E. auxiliaire = fil de Pt.

Vague de réduction = $-1,8 \text{ V/Ag}$.



III.E - PARAMETRES DEFINISSANT LE CATALYSEUR ET LA REACTION DE CHLORATION

La réaction de chloration, électrocatalytique des alcanes, donne principalement le chloroforme et le chloroalcane correspondant.



Les produits de la réaction sont identifiés par Chromatographie en phase gazeuse(C.P.V) et Spectroscopie de Masse(S.M.).

L'analyse des chromatogrammes permet de définir :

- La conversion τ par rapport à CCl_4 : correspond au pourcentage (en moles) de produit chloré formé

$$\tau = \frac{\text{Nombre de chloroalcane formé}}{\text{Nombre de moles de } \text{CCl}_4 \text{ initial}} * 100$$

-La sélectivité "S" en un produit de la réaction : correspond au pourcentage (en moles) de ce produit par rapport à la quantité totale de produits formés.

$$S = \frac{\text{Nombre de moles d'un produit}}{\text{Nombre de moles total des produits formés}} * 100$$

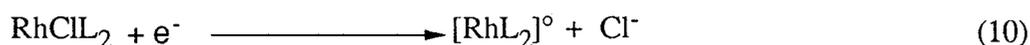
- Le nombre de rotation " N_R " du catalyseur : représente la quantité de produit (en moles) formée par mole de catalyseur

$$N_R = \frac{\text{Nombre de moles de produit formé}}{\text{Nombre de moles de catalyseur}}$$

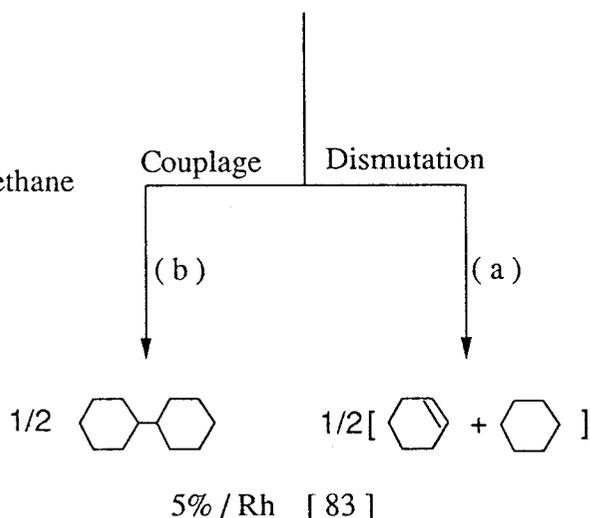
III.F-REACTION DE CHLORATION DES ALCANES PAR VOIE RADICALAIRE

III.F-a - PRINCIPE DE L'ACTIVATION - FONCTIONNALISATION

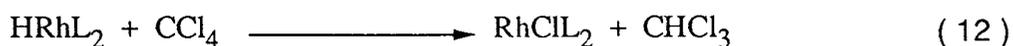
Il a été montré [83] que la réduction monoélectronique des complexes, RhClL_2 ($18 e^-$), fournit l'espèce radicalaire $[\text{RhL}_2]^\circ$ ($17 e^-$) (éq.10) dont l'action vis à vis du cyclohexane entraîne la formation de l'hydrure HRhL_2 et du radical cyclohexyle (éq.11), lequel peut réagir selon deux voies (couplage radicalaire ou dismutation) pour donner respectivement le biscyclohexyle ou le cyclohexène et l'alcane de départ (éq.11a 11b).



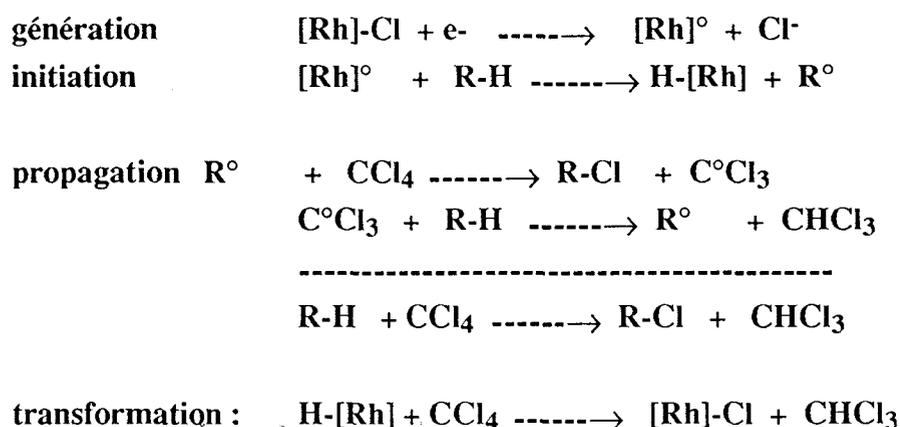
L = diphenyl 1-2phosphinoethane



Dans les conditions utilisées, l'hydrure de rhodium est inactif [83]. Toutefois, il a été rapporté par SACCO [80] que l'espèce HRhL_2 réagit quantitativement avec le tétrachlorure de carbone pour donner RhClL_2 et du chloroforme (éq.12).



Les deux résultats qui viennent d'être cités [80-83], nous ont incités à engendrer électrochimiquement l'entité radicalaire $[\text{RhL}_2]^\circ$ en milieu cyclohexane / CCl_4 pour tenter de réaliser la chloration électrocatalytique des alcanes grâce au médiateur $\text{RhL}_2\text{Cl} / [\text{RhL}_2]^\circ$.



III.F.b - RESULTATS EXPERIMENTAUX

La réaction de chloration des alcanes par le tétrachlorure de carbone, en présence du médiateur $\text{RhL}_2\text{Cl} / [\text{RhL}_2]^\circ$, est réalisée en milieu benzonitrile dans une cellule à compartiments non séparés (schéma 3), sous azote, maintenue à 60°C et sans sel de fond. Le montage utilisé est du type 3 électrodes. Différents matériaux, jouant le rôle d'anode soluble, ont été testés (Al, Sn, Zn, Cu). Dans ce paragraphe, nous traiterons les résultats d'études obtenus avec une anode cylindrique d'aluminium placé à l'intérieur d'un panier de platine (électrode de travail) et écartés l'un de l'autre de 2 mm, l'électrode de référence est un fil d'argent.

Après une voltampérométrie cyclique, réalisée au préalable, le potentiel de réduction du précurseur $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$ est fixé à - 2 V/Ag.

Avant d'introduire le complexe $\text{Rh}(\text{dppe})_2\text{Cl}$, le mélange benzonitrile / alcane / tétrachlorure de carbone, a été soumis à une pré-électrolyse à - 2,4 V/Ag, jusqu'à l'épuisement des entités électroactives.

III.F.c - CHLORATION DU CYCLOHEXANE

Effectuée en présence de cyclohexane et de tétrachlorure de carbone en milieu benzonitrile, la réduction de $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$ dans une cellule à compartiment non séparés avec une anode en aluminium, provoque la synthèse de chlorocyclohexane accompagné de chloroforme (tableau 1).

Il est à noter que dans les mêmes conditions opératoires, la réaction de $\text{cy-C}_6\text{H}_{12}$ avec CHCl_3 ou CH_2Cl_2 n'a pas donné de résultats positifs.

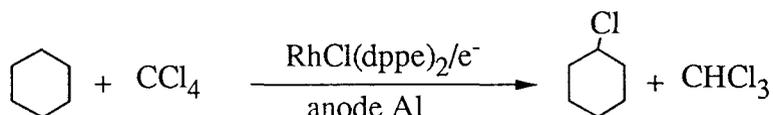


tableau 1 chloration du cyclohexane par le système $\text{RhCl}(\text{dppe})_2 / \text{e}^- / \text{Al} / \text{CCl}_4$

temps (h)	Chloroforme mmol	chlorocyclohexane mmol	nombre de rotation NR	Coulomb Q	rendement faradique F
24	5,8	4,6	31	70	6,3
44	6,3	5,3	39	80	6,4
60	7,4	6,8	45	117	5,6

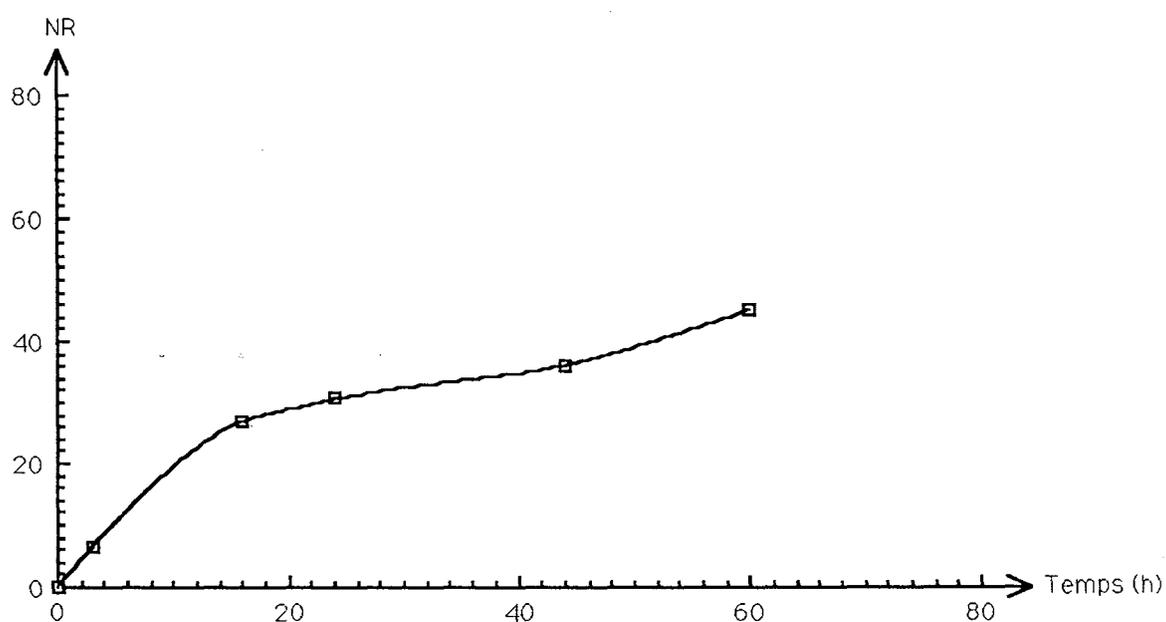
Conditions : PhCN = 30 ml, cyclohexane = 30 ml (278 mmol), CCl_4 = 3ml (31 mmol)
 $[\text{Rh}] = 0,15$ mmol, anode = Al, cathode = Pt, $V = -2$ V/Ag, $T = 60^\circ\text{C}$.

On note que la quantité de chlorocyclohexane est supérieure au nombre de mole d'électrons (facteur 5.5 à 6.5), ce qui implique que la production d'espèce $[\text{Rh}]^\circ$ par électrolyse n'est pas uniquement responsable de la catalyse, un autre processus, éventuellement de réaction en chaîne, venant s'y superposer. Par ailleurs, on constate que la productivité V_r , donnée par la pente de tangente en chaque point de la courbe (Fig. 13), diminue à mesure que le temps

augmente (initialement $V_{rO} = 1,6$) et le balayage vers des potentiels plus négatifs n'apporte aucune amélioration à celle-ci.

Il est à noter que sans électroréduction ou en absence du catalyseur, aucune réaction entre le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane n'a été observée. Il s'ensuit que la chloration des alcanes ne se produit qu'en présence du précurseur $RhCl_2$ activé par réduction.

fig 13 Evolution du nombre de rotation du catalyseur lors de la réaction chloration de cyclohexane par le tétrachlorure de carbone



III.F.d - ETUDE DE LA REACTION EN PRESENCE DE DIVERSES ANODES

L'utilisation d'une anode soluble en électroréduction de complexe donne souvent lieu à des résultats différents suivant la nature de celle-ci, en particulier du point de vue intensité du courant et celle-ci joue parfois un rôle essentiel dans la production des espèces actives. Cette observation générale nous a incité à utiliser d'autres anodes pour la même réaction, à savoir l'étain, le zinc et le cuivre. Dans le cas de ce dernier matériau, par suite de sa facilité d'oxydation à l'anode et sa réduction à la cathode, le test a été réalisé sans succès, la solution initialement limpide (sans catalyseur) vire au noir et l'examen par observation visuelle de la cathode montre un dépôt rougeâtre du cuivre.

Dans le cas de l'étain, du zinc et de l'aluminium, les résultats comparatifs sont consignés dans le tableau 2 où nous avons porté en fonction du temps, le rendement faradique F et la conversion τ calculée par rapport au tétrachlorure de carbone.

Tableau 2 chloration électrocatalytique du cyclohexane en présence de diverses anodes.

système $\text{RhCl}(\text{dppe})_2 / e^- / \text{M} / \text{CCl}_4$

temps (h)	Conversion τ %	rendement faradique F	anodes M
24	14,8	6,4	Al
44	17,1	6,3	
60	21,9	5,6	
3	6,5	2	Sn
16	27,4	2,4	
24	32,3	1,9	
44	38,7	0,5	
2	8,4	1,5	Zn*
14	50	9,1	
20	54,8	9,9	
40	63,5	11,6	

Conditions : solvant : benzonitrile = 30 ml, CCl_4 = 3 ml (31 mmol), cyclohexane = 20 ml (185 mmol) anode = Al, $V = -2 \text{ V/Ag}$, $\text{Rh}(\text{dppe})_2\text{Cl} = 0,15 \text{ mmol}$, $T = 60^\circ\text{C}$

* L'électrolyse a été stoppée au bout de 2 heures.

Par ailleurs, il faut noter que d'autres solvants tels que l'acétonitrile, le carbonate de propylène et le diméthylacétamide, ont été testés, en présence d'une anode d'Al, et n'ont pas donné de résultat positif, car les analyses chromatographiques (CPV) et spectroscopiques (SM) réalisées à la fin de la réaction montrent que lors de la génération de l'espèce active, une compétition entre la liaison CH de ces solvants et celle de l'alcane a lieu.

- DISCUSSIONS

Parmi les anodes utilisées, on constate que l'étain et le zinc ont une activité supérieure (en terme de vitesse) à celle de l'aluminium. Par contre, les rendements faradiques sont très différents, dans le cas de l'étain ceci est probablement dû à sa plus grande facilité d'oxydation à l'anode

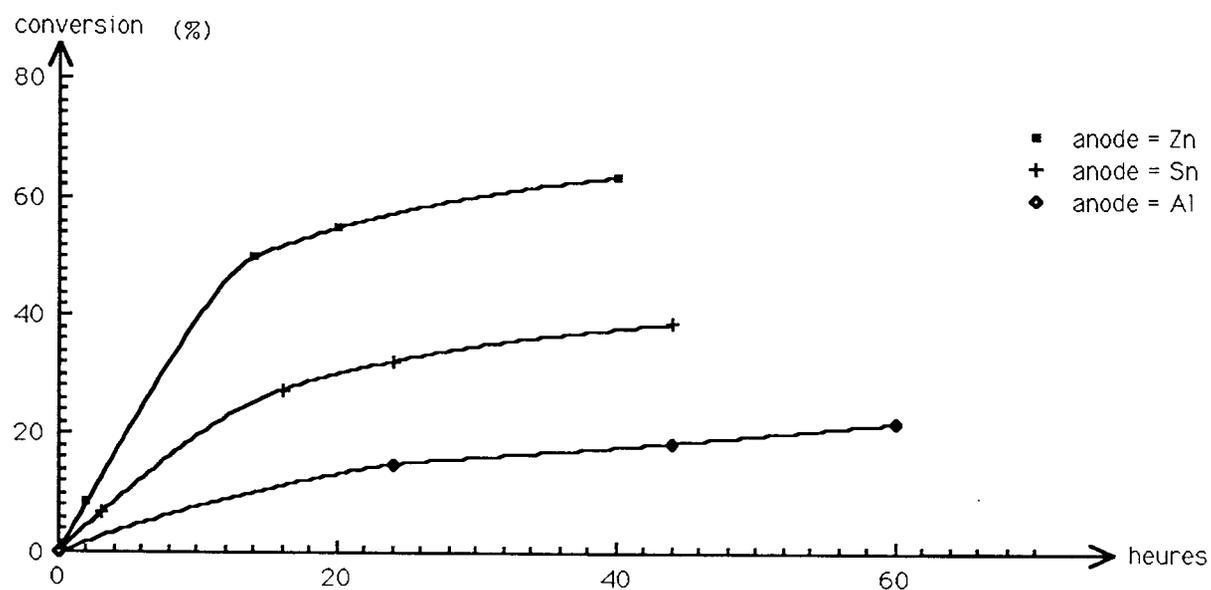
$\text{Sn} \text{ ----} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$ et sa réduction à la cathode $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \text{ ----} \rightarrow \text{Sn}$.

L'anode de zinc par contre a un comportement tout à fait particulier, en ce sens que l'intensité initiale du courant est beaucoup plus importante que dans le cas de Sn et Al. L'électrolyse a été stoppée au bout de 2 heures (NR = 17 et F = 1,5) et la réaction se poursuit tant que l'anode se trouve immergée dans la solution, ceci indique que la production des espèces actives peut être donc réalisée chimiquement en introduisant une lame de zinc dans le milieu réactionnel (voir système chimique IV).

Par ailleurs, on constate que la conversion τ dépend également de la nature d'anode utilisée (Fig.14) qui affecte, en plus du rendement faradique, le rendement chimique de la réaction.

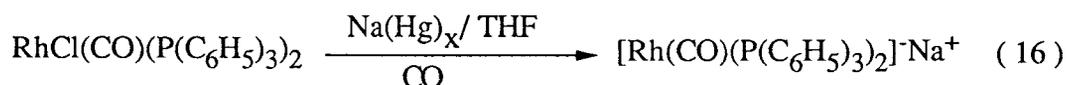
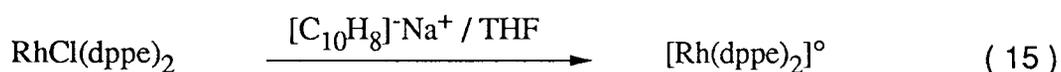
En conclusion, les meilleurs résultats ainsi notés avec le zinc en tant qu'anode, nous ont amenés à constater qu'une réaction d'oxydo-réduction directe avait lieu entre le zinc et le rhodium, sans qu'il soit nécessaire d'imposer un potentiel de réduction à la solution.

fig14 Evolution de la conversion en fonction de la nature d'anode lors de la chloration de cyclohexane par le tétrachlorure de carbone



III.F-e MISE EN EVIDENCE D'UNE REACTION D'OXYDO-REDUCTION

La réduction du complexe $\text{Rh}(\text{dppe})_2\text{Cl}$ en espèce radicalaire $[\text{Rh}(\text{dppe})_2]^\circ$ ($17 e^-$) utilisant le naphtéinate de sodium, a déjà fait l'objet de travaux par EISENBERG [82] (éq.15). Préalablement à ces travaux, COLLMAN [77] avait également montré que le complexe $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$ est susceptible d'être réduit en $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]^- \text{Na}^+$ par l'amalgame de sodium dans le THF et sous pression de CO (éq.16)



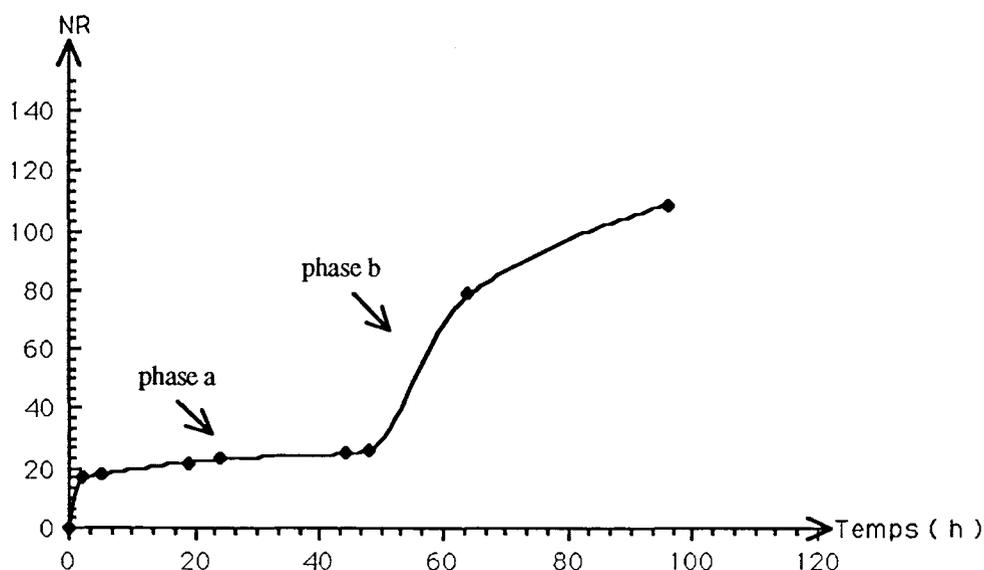
Pour notre part, les résultats tout à fait remarquables notés avec une anode de zinc dans la chloration du cyclohexane, nous ont permis de mettre en évidence qu'une réaction d'oxydo-réduction, entre le catalyseur et le zinc, se superpose à la réduction électrochimique de $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$. Ainsi nous avons procédé comme suit :

- Le système benzonitrile / alcane / tétrachlorure de carbone / RhL_2Cl , est soumis à l'électrolyse, en présence d'une anode de zinc, pendant 2 heures (160 coulomb, $\text{NR} = 17$). Le mélange est ensuite transféré dans un tube de Schlenk dégazé au préalable et maintenu sous azote à 60°C . Des prises d'échantillon analysées en "CPV" permettent de suivre l'évolution de la réaction, qui est très lente.

- Après 48 h, une lame de zinc a été immergée dans la solution, et la réaction s'accélère fortement, de nouveau, par la présence de ce matériau.

Les résultats de cette étude sont représentés par les courbes de la figure 17.

fig17 Evolution du nombre de rotation de [Rh] lors de la réaction de chloration du cyclohexane a) en absence de la lame de zinc b) en présence de la lame de zinc



De l'examen de ces courbes (Fig.17), il ressort deux points importants :

- En absence du zinc, l'évolution du N_R , bien qu'elle soit faible, montre qu'un processus initialement amorcé par l'entité $[Rh]^\circ$ a lieu (phase a).
- La réintroduction de la lame de zinc dans le milieu réactionnel, induit une évolution plus rapide du N_R (phase b). Ceci indique que l'entité active est régénérée instantanément par le zinc. De ce fait, il se justifie qu'une réaction d'oxydo-réduction a lieu entre le précurseur $Rh(dppe)_2Cl$ et l'électrode de zinc.



Ce résultat intéressant nous a incité à reconduire la chloration des alcanes en présence de la poudre du zinc, ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

CHAPITRE.IV

.SYSTEMES GENERES PAR VOIE CHIMIQUE

-=0000000=-

Pour exploiter l'observation précédente, nous avons reconduit la chloration de certains hydrocarbures saturés, en utilisant la poudre de zinc comme agent réducteur générateur des espèces actives.

IV.A - RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV.A.1 - Chloration du cyclohexane

Les résultats d'étude sont consignés dans le tableau 3 où nous avons porté, en fonction du temps, le nombre de rotation (N_R) du catalyseur et la conversion τ de l'alcane calculée par rapport au tétrachlorure de carbone. Il est à noter qu'en absence du rhodium aucun produit n'a été détecté. Par ailleurs, nous avons tenté de faire varier le rapport molaire cyclohexane / CCl_4 : 185,2/185, 185,2/93, 185,2/31 et par suite du chevauchement des pics chromatographiques de ces 2 réactifs, nous avons adopté le rapport 185/31.

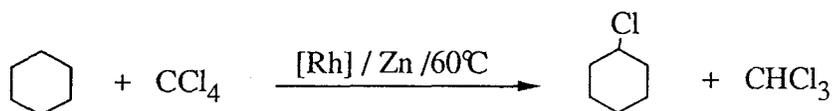


Tableau 3 Chloration du cyclohexane par le système $\text{RhCl}(\text{dppe})_2 / \text{Zn}/\text{CCl}_4$

temps (h)	CHCl_3 (mmol)	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ (mmol)	nbre de rotation N_R	conversion τ %
15	9,7	9,3	62	30
22	13,4	12,9	86	41,6
40	20,8	19,5	130	63

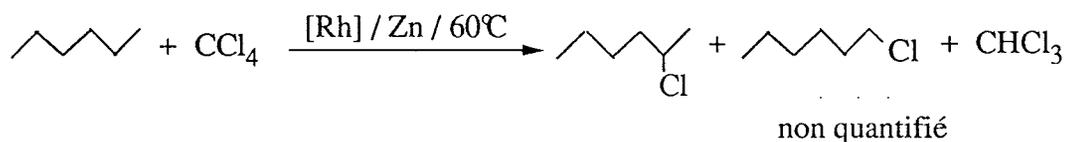
Conditions : solvant PhCN = 30 ml, C_6H_{12} = 20 ml (185,2 mmol), CCl_4 = 3ml (31 mmol),
Zn = 0,981g (15 mmol), $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$ = 0,14g (0,15 mmol), T = 60°C.

En comparant ce tableau 3 au tableau 1, on constate que les résultats obtenus par voie électrochimique sont plus faibles. Nous pensons que dans ce dernier cas, l'insuffisance du pouvoir conducteur du solvant et les phénomènes d'adsorption des impuretés électroactives sur la surface cathodique, freinent la réduction du précurseur $[\text{Rh}]^+$, alors que dans le cas du système chimique, la surface de contact Rh-Zn est plus importante et par suite la production des espèces actives se trouve ainsi améliorée.

Le problème de la sélectivité ne se posait pas avec le cyclohexane. Par contre, dans le cas d'un alcane linéaire, la présence de plusieurs types de liaisons CH primaires et secondaires pose un problème de régiosélectivité intéressant. C'est pourquoi l'étude de la réaction de chloration de l'hexane a été réalisée.

IV.A.2 - Chloration du n-hexane

Les résultats sont reportés dans le tableau 4, où nous avons porté en fonction du temps le nombre de rotation (N_R) du catalyseur et la conversion T calculée par rapport au CCl_4 .



Comparativement au cyclohexane, la réactivité du n-hexane est plus faible. On obtient majoritairement du 2-chlorohexane comme indiqué dans le tableau 4.

Tableau 4 Chloration du n-hexane par le système $\text{RhCl}(\text{dppe})_2 / \text{CCl}_4 / \text{Zn}^*$.

temps (h)	2-chlorohexane (mmol)	NR	τ %
7	1,6	10	5
17	3,6	24	11,6
24	3,7	25	12
48	4,7	31	15

Conditions : solvant : PhCN = 30 ml, C_6H_{14} = 20 ml (154 mmol), CCl_4 = 3 ml (31 mmol)
 Zn = 0,981g (15 mmol), $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$ = 0,14g (0,15 mmol), T = 60°C.

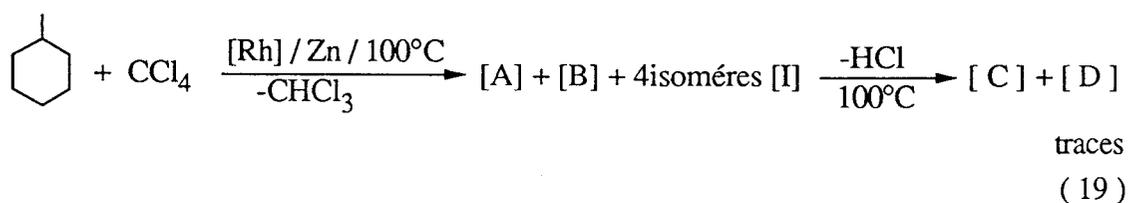
* le CHCl_3 a le même temps de rétention que le n-hexane et par suite la quantité ainsi formé n'a pas été évaluée

Il est à noter que la présente réaction a été conduite à différentes température (80°C, 100°C) et avec différents rapports alcane / CCl_4 et alcane / [Rh], ceci n'a apporté aucune amélioration par rapport aux résultats obtenus dans les conditions ainsi adoptées.

IV.A.3 - Chloration du méthylcyclohexane

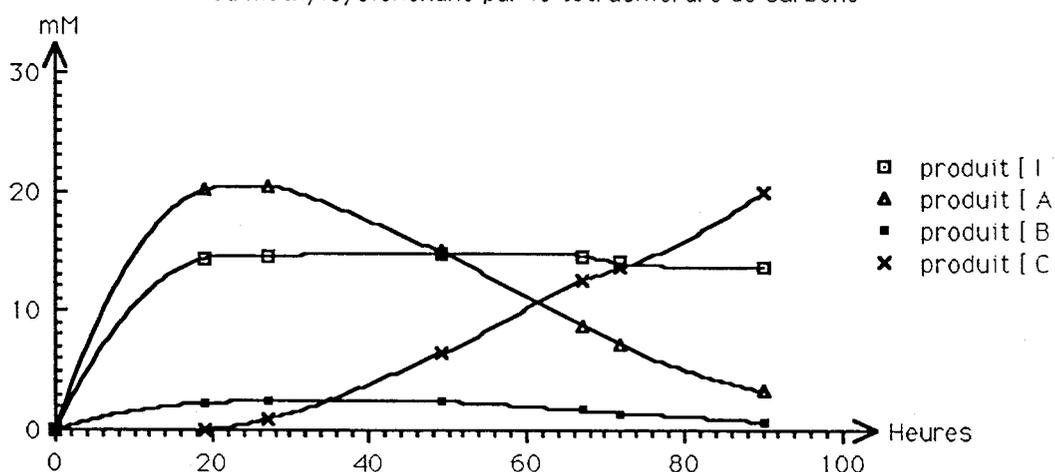
Par rapport aux cas précédents, le méthylcyclohexane présente cette fois un problème de régiosélectivité encore plus important, en égard à la présence de liaison CH primaire, secondaire et tertiaire et en outre un problème de substitution sur le cycle.

Les résultats de cette réaction effectuée à 100°C sans solvant à partir de 80 ml (628.6 mmol) de méthylcyclohexane, 3 ml (31 mmol) de CCl₄, 1,96 g (30 mmol) du zinc et 0,20 g de Rh(dppe)₂Cl (0,22 mmol), sont représentés sur la figure 18 où nous avons porté en fonction du temps, la concentration des différents produits présents dans le milieu, à savoir celle de la somme de produits isomères [I] et de produits [A], [B] et [C] (éq.19) (fig 20a).



Il est à noter que dans les mêmes conditions et à 60°C, les produits [C] et [D] n'ont pas été détectés.

fig18 Evolution de la concentration des produits de la réaction de chloration du méthylcyclohexane par le tétrachlorure de carbone



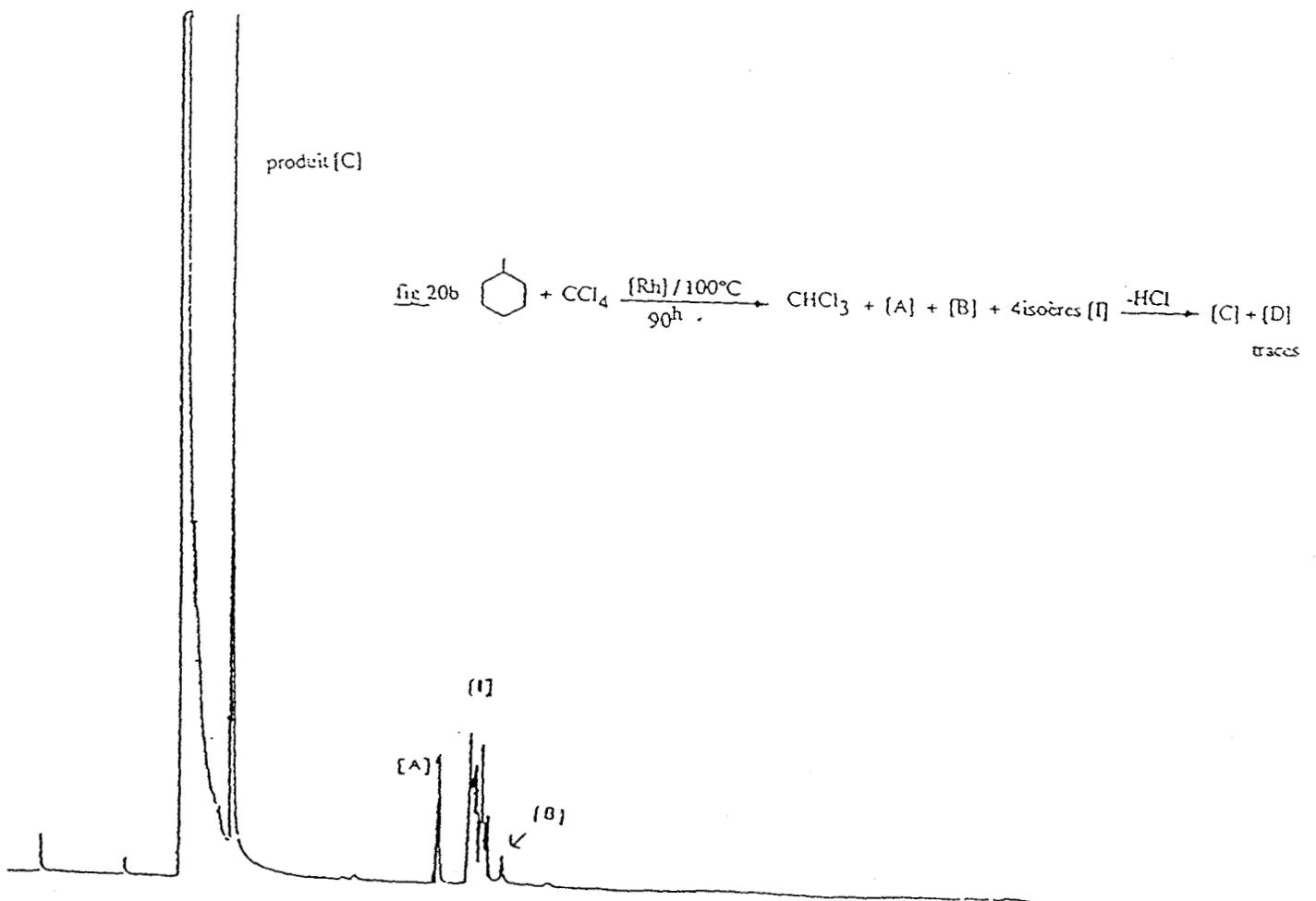
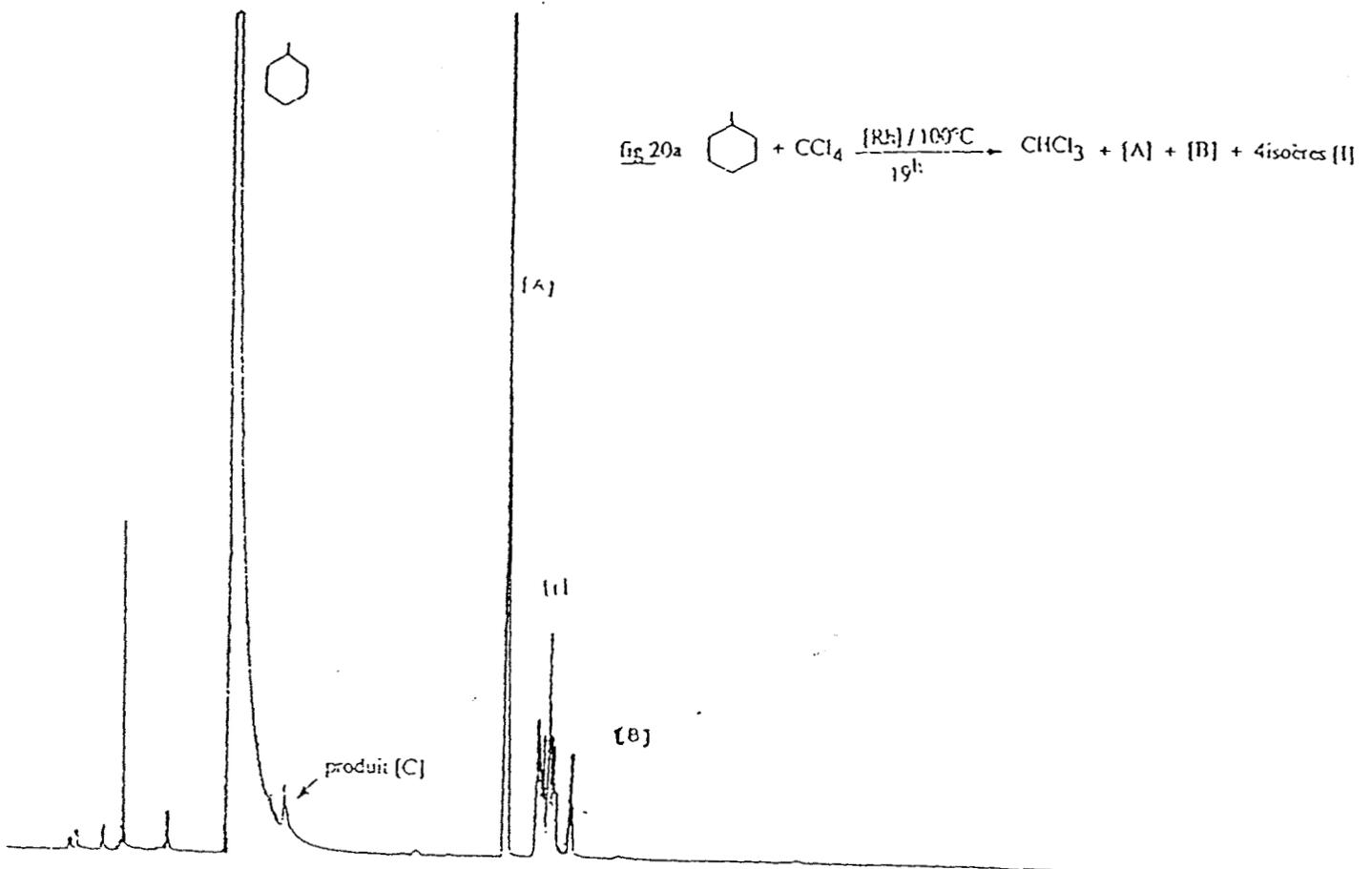


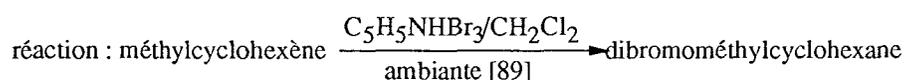
fig 20: analyse des produits de la réaction entre le CH3-cy-C6H11 et CCl4
 a) concentration en produit [A] est maximale

IV.A.4 - Identification des produits [A], [B] et [C]

- Analyse CPV et SM

Les techniques d'analyse (CPV, SM) réalisées au bout de 19^h montrent que les produits de la réaction précitée (éq.19) sont tous des monochlorés [I], [B], et [A] (Fig.20a). Ces deux derniers, après 90^h à la même température (100°C), se déshydrohalogènent en un seul produit oléfinique [C] (méthylcyclohexène d'après la spectroscopie de masse fig.20b), lequel ne peut être isolé de l'alcane correspondant, par suite de leurs propriétés physiques très proches les unes des autres. C'est ainsi que sa transformation en dibromométhylcyclohexane a été réalisée.

- Dibromation du méthylcyclohexène: produit [C]



L'oléfine en question est séparée des autres produits chlorés (isomères [I]) par distillation fractionnée, ensuite traitée par le bromure de pyridinium C₅H₅NHBBr₃, selon la méthode décrite dans la littérature [89]. L'analyse chromatographique (Fig.21a) suivie de la spectroscopie de masse (Fig 21b) montrent que celle-ci (oléfine) est quantitativement transformée en dibromométhyl-cyclohexane, lequel est analysé par RMN¹H.

- Analyse RMN¹H du dibromométhylcyclohexane

Après être séparé du mélange réactionnel par distillation fractionnée, le dibromométhylcyclohexane est analysé par RMN¹H 80 MHz.

Le spectre de RMN¹H ainsi obtenu (Fig 22) montre un singulet à environ 2 ppm qui correspond aux 3H du groupe méthyle, puis un triplet entre 4 et 5 ppm attribué au H^a en alpha du brome et couplé avec les 2H adjacents. Le quadruplet à 5 ppm est celui du 2H^b (en alpha du brome) supposés équivalents et couplés avec les H situés chacun en position β du brome.

fig 21a: analyse chromatographique réalisé à la fin de la réaction suivante

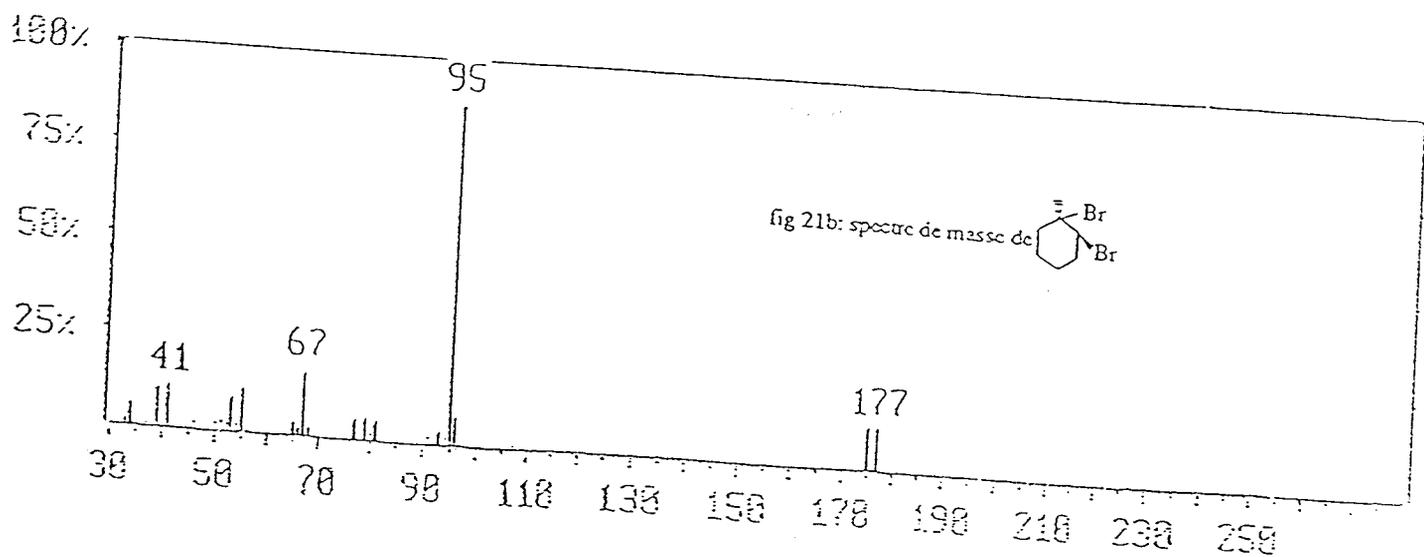
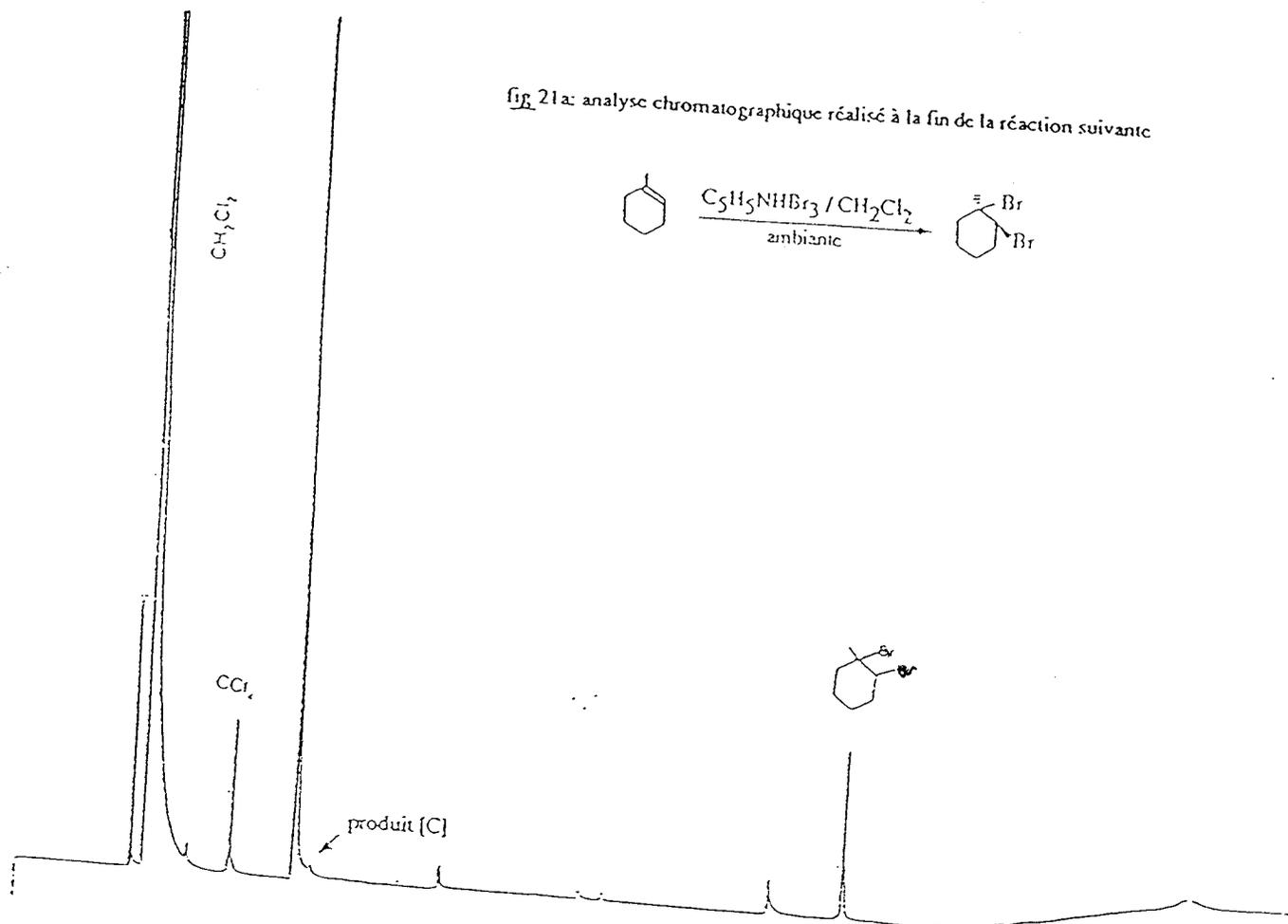
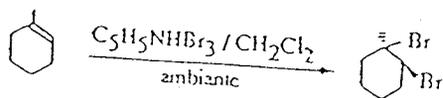
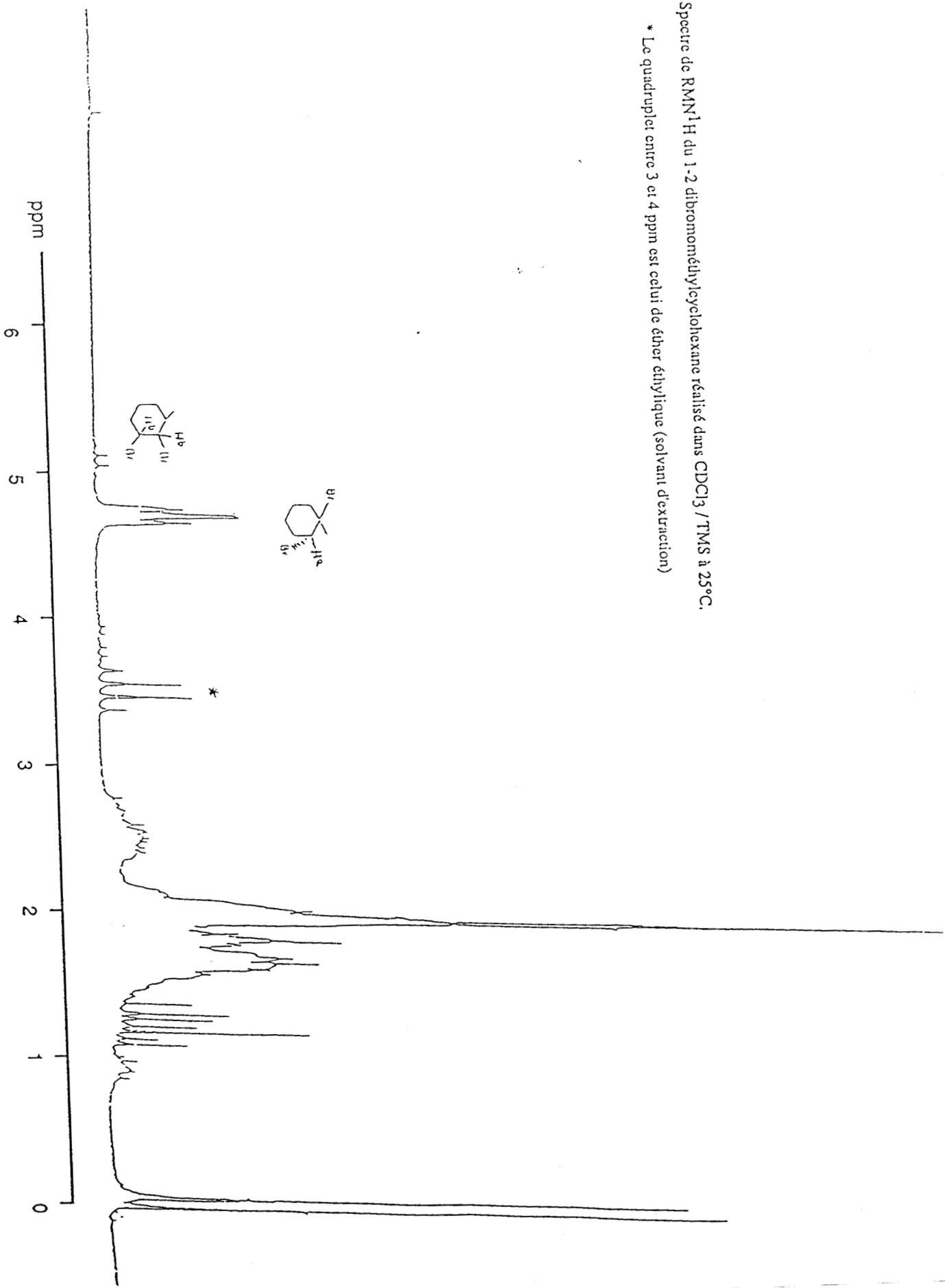


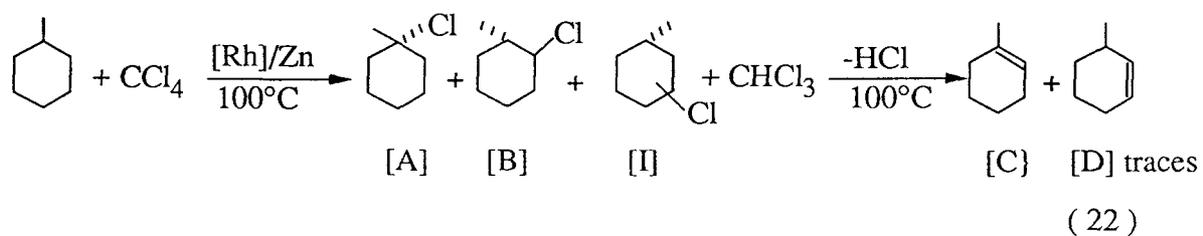
fig 21: analyse spectroscopique de dibrométhylcyclohexane:
 a) chromatogramme
 b) spectre de masse

fig 22 Spectre de RMN¹H du 1-2 dibromométhylcyclohexane réalisé dans CDCl₃ / TMS à 25°C.

* Le quadruplet entre 3 et 4 ppm est celui de l'éther éthylique (solvant d'extraction)



En conclusion, le composé bromé est le 1-2 dibromométhylcyclohexane et donc l'oléfine est le 1-méthylcyclohexène et le produit [B] est le 2-chlorométhylcyclohexane. On peut donc schématiser cette réaction, selon l'équation 22 :



IV.B - ETUDE COMPARATIVE DE LA REACTIVITE DES ALCANES PRECITES

Les résultats obtenus avec le méthylcyclohexane, cyclohexane et le n-hexane à 60°C dans un réacteur type tube de Schlenk avec le catalyseur RhCl(dppe)₂ activé par la poudre de zinc, sont reportés dans le tableau 5.

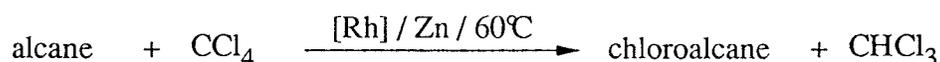


Tableau 5: résultats comparatifs de la réactivité du méthylcyclohexane, cyclohexane et n-hexane en présence du système [Rh] / Zn / CCl₄

Temps (h)	Chlorométhylcyclohexane*		Chlorocyclohexane		2-chlorohexane	
	mmol	NR	mmol	NR	mmol	NR
15	5,4	18	9,3	62	3,6	24
24	8,6	29	12,9	86	3,7	25
40	15,7	52	19,5	130	4,6	31

* : méthylcyclohexane : 80 ml sans solvant RhCl(dppe)₂ = 0,3 mmol.

Conditions : solvant : benzonitrile = 30 ml, alcane = 20 ml, CCl₄ = 3ml (31 mmol)

RhCl(dppe)₂ = 0,15 mmol, T = 60°C, Zn = 31 mmol.

On constate que la réactivité de n-hexane est plus faible que celle observée sur les deux autres alcanes, cette remarque a été déjà notée par R.DAVIS [93] lors de la chloration des cycloalcanes (C₅ à C₈) par le tétrachlorure de carbone en présence des complexes métaux carbonyle. La meilleure activité catalytique est celle notée avec le cyclohexane. Dans le cas du méthylcyclohexane, la réactivité intermédiaire, du carbone tertiaire, ainsi observée peut être attribuée aux gênes stériques entre le catalyseur et le groupe méthyle [57a]. Toutefois, une étude comparative de la réactivité intramoléculaire, réalisée avec les systèmes [Rh] et peroxyde (cf ci-dessous), montre que ce carbone est le site préférentiellement attaqué.

IV.C - ETUDE COMPARATIVE [Rh]/Peroxyde

De nombreuses études ont été consacrées à la détermination des sites préférentiels d'attaque d'un catalyseur donné, et par suite plusieurs propositions basées sur la règle de $18 e^-$ de ces complexes ont été invoquées pour établir le processus réactionnel mis en jeu [10c, 27, 64, 67]. Cependant, par définition de haute énergie et de courte durée de vie, ces entités actives ne peuvent être connues avec précision. De ce point de vue, il nous a paru que le recours à une étude comparative avec les systèmes déjà maîtrisés (peroxydes) est la méthode la plus adéquate pour interpréter nos résultats et par suite prédire le site préférentiel d'attaque du catalyseur $RhCl(dppe)_2$.

Les résultats d'étude comparative [Rh] / peroxyde, obtenus dans le cas de n-hexane et de méthylcyclohexane sont reportés dans les tableaux 6 et 7.

-Cas du méthylcyclohexane

L'examen de ce tableau 6, montre que, dans un premier temps de la réaction (24h), la sélectivité en produit [A] obtenue avec le rhodium est relativement plus importante que celle observée avec le peroxyde de benzoyle, à savoir que le rapport molaire [Rh] / peroxyde = 0,1.

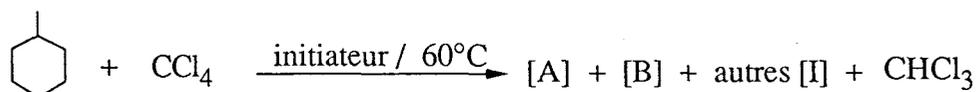


Tableau 6 Distribution des produits de la réaction du méthyl-cyclohexane avec le tétrachlorure de carbone en présence de deux initiateurs a) [Rh] b) peroxyde de benzoyle

Initiateur	temps heures	Sélectivité %		
				
		[A]	[B]	autres [I]
$RhCl(dppe)_2$	24	71	-	29
	48	56,7	6,7	36,6
$(C_6H_5CO_2)_2$	24	60,8	5,6	33,6
	48	61,5	5,5	33

Conditions : $CH_3-C_6H_{11} = 80$ ml, $CCl_4 = 3$ ml (31 mmol), (Rh) = 0,28 g (0,3 mmol),
 $(C_6H_5CO_2)_2 = 3$ mmol, T = $60^\circ C$, Zn = 31 mmol.

- Cas du n-hexane

Avec le système [Rh]/Zn, le n-hexane présente une faible réactivité, et par suite une simple analyse chromatographique (Fig.24) ne permet pas d'évaluer la proportion en 1-chlorohexane ainsi formée. Toutefois, après avoir débarrassé la solution du zinc et du rhodium, par passage sur colonne d'alumine neutre, puis évaporée à moitié, nous avons pu évaluer les proportions relatives en chacun des produits chlorés ainsi formés. La comparaison des deux systèmes [Rh] / Zn et peroxyde de benzoyle sont reportés dans le tableau 7.

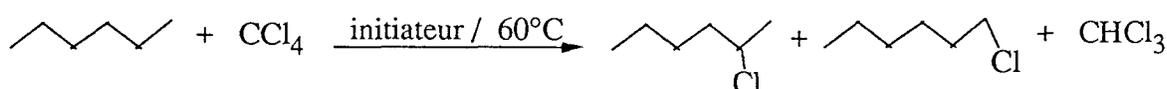


Tableau 7 Distribution des produits de la réaction du n-hexane avec le CCl₄ en présence de deux initiateurs a) Rhodium ; b) peroxyde de benzoyle.

Initiateur	2-chlorohexane	1-chlorohexane
RhCl(dppe) ₂	96,3%	3,7%
(C ₆ H ₅ CO ₂) ₂	98,3%	1,7%

Conditions : hexane = 20 ml, CCl₄ = 3 ml (31 mmol), RhCl(dppe)₂ = 0,24g (0,26 mmol), Zn = 1,96g (30 mmol) peroxyde ((C₆H₅CO₂)₂) = 15 mmol, T = 60°C.

L'examen de ce tableau montre que le peroxyde de benzoyle et le rhodium ont pratiquement la même sélectivité. Toutefois, avec ce dernier système, l'initiateur [Rh]⁰ a l'avantage d'être régénéré continuellement, tandis que le peroxyde se dégrade irréversiblement et donne des produits secondaires.

Par ailleurs, avec ces 2 systèmes et en présence du cyclohexane, nous avons observé un effet isotopique très important. Ceci indique que la liaison C-H est rompue dans l'étape cinétiquement déterminante. Les résultats d'étude comparative sont donnés par le tableau 8.

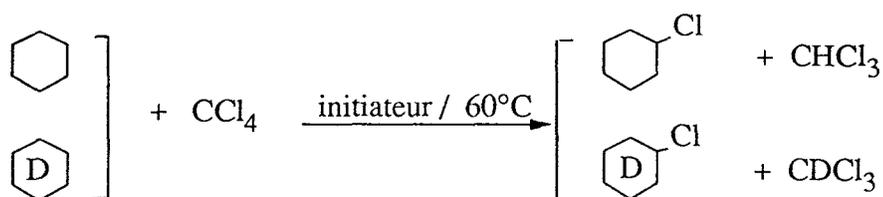


Tableau 8 Distribution des produits des réactions précitées avec les 2 initiateurs [Rh] / peroxyde

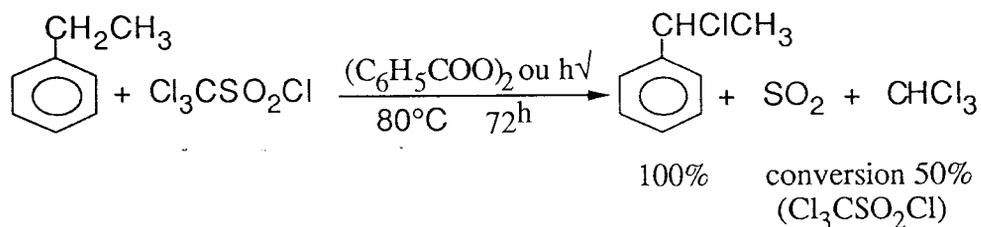
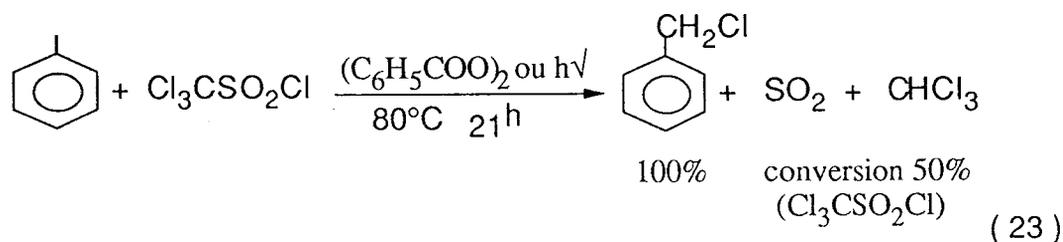
Initiateur	temps (h)	Produits en mmol		Effet isotopique kH/kD
				
RhCl(dppe) ₂	25	0,6	2,6	4,3
	48	1	3	3
(C ₆ H ₅ CO ₂) ₂	25	0,03	0,12	4
	48	0,14	0,56	4

Conditions : rapport molaire: C₆H₁₂ / C₆D₁₂ = 1 (1,5 ml, 14 mmol), (Rh) = 0,18 mmol, Zn = 30 mmol, T = 60°C, CCl₄ = 3 ml (31 mmol) benzonitrile = 30 ml, peroxyde (C₆H₅CO₂)₂ = 1,8 mmol

Le peroxyde de benzoyle est moins réactif (en terme de rendement) que le système [Rh]/Zn. En présence de ce dernier, l'effet isotopique, exprimé par le rapport molaire : chlorocyclohexane/chlorocyclohexane deutéré, diminue légèrement en fonction du temps, alors qu'il est constant en présence de peroxyde

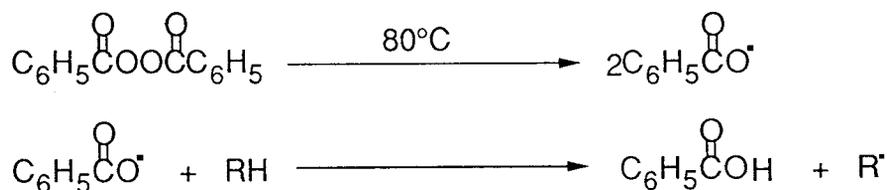
En conclusion, bien que la sélectivité de ces 2 systèmes soit pratiquement la même, cette étude comparative permet de confirmer le processus en chaîne radicalaire amorcé par l'espèce active [Rh] (17 e⁻), et l'effet isotopique ainsi déterminé montre que la liaison C-H est rompue dans l'étape cinétiquement déterminante.

Par ailleurs, nous verrons ci-dessous que le système [Rh]/Zn est également susceptible d'activer catalytiquement la liaison C-H dans les hydrocarbures aromatiques.

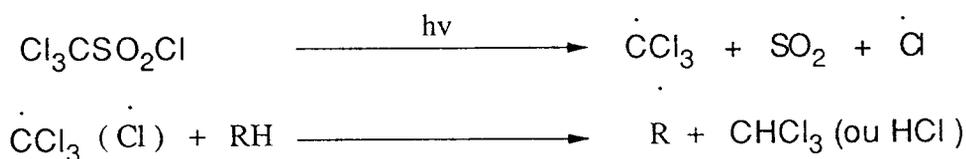


La réaction radicalaire précitée peut être amorcée de deux manières différentes :

- thermiquement par production de radicaux libres à partir d'un peroxyde:



- photochimiquement:

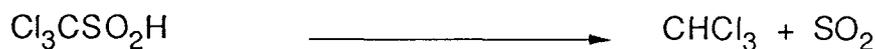
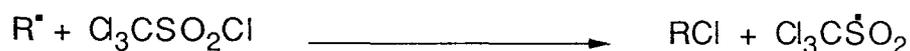


Toutefois, dans la phase de propagation, le mode d'abstraction de l'hydrogène de la chaîne latérale peut être effectué selon deux processus différents :

- Processus A

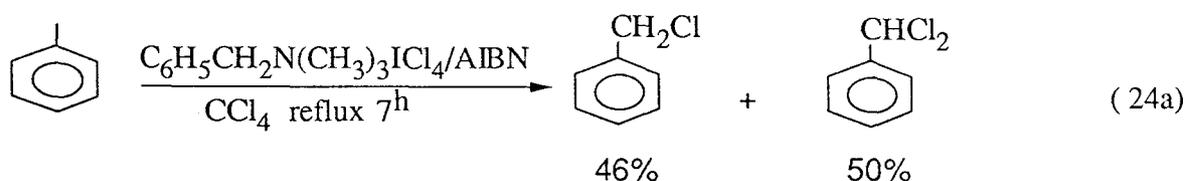


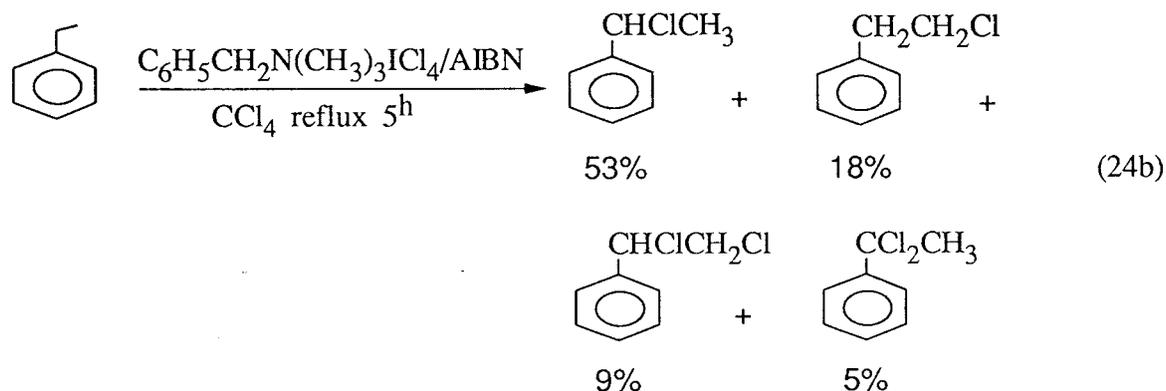
- Processus B



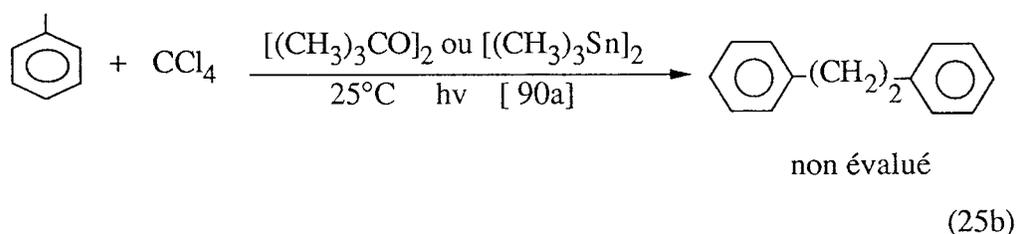
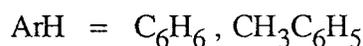
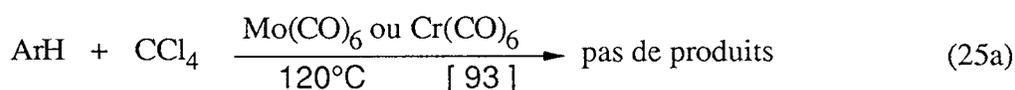
Dans le premier cas (processus A), l'activation benzylique est accomplie par $C^{\circ}Cl_3$ issu de la dissociation du radical trichlorométhane sulfinyle $Cl_3CS^{\circ}O_2$. Dans le processus B, l'abstraction d'hydrogène est réalisée par le radical $Cl_3CS^{\circ}O_2$ donnant ainsi de l'acide trichlorométhane sulfinique, lequel reconnu instable, se décompose donc en chloroforme et en dioxyde de soufre [96b].

Le système $(n-Bu)_4NCl_4/h\nu$ a permis également de réaliser la chloration de triphénylméthane, toluène et le dibenzyle en milieu 1,2 dichloroéthane [95]. Dans le même ordre d'idée, le système $PhCH_2N(CH_3)_3ICl_4/AIBN$ a été utilisé pour fonctionnaliser certains hydrocarbures aromatiques [90b] (éq. 24).

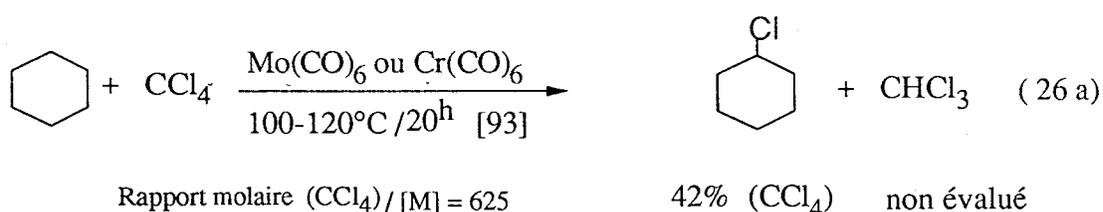


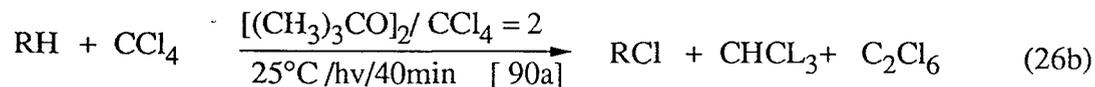


Par ailleurs, l'utilisation de CCl_4 , en tant qu'agent chlorant, dans ces réactions des aromatiques, voire en présence d'initiateur, n'a jamais encore donné de résultat positif [90a-93] (éq. 25).



Il est à noter que dans le cas des cycloalcanes (C_5 , C_6 , C_7), les systèmes précités permettent d'aboutir aux chloro-cycloalcanes correspondants, chloroforme et hexachloroéthane (éq 26a-b). Ce dernier n'a pas été détecté en présence des aromatiques (éq 25b).





Le mécanisme proposé lors de chloration de cyclo-alcanes (éq 26a) par le tétrachlorure de carbone en présence des métaux carbonyle est donné par les schémas A et B et dans lesquels ces derniers peuvent être à la fois initiateurs et médiateurs.

Schéma A : le complexe est un initiateur

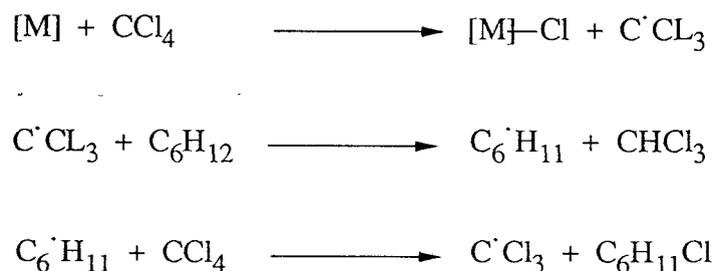
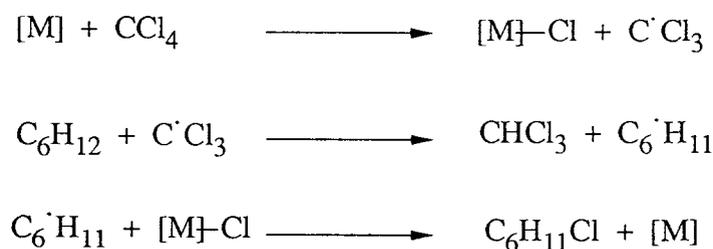
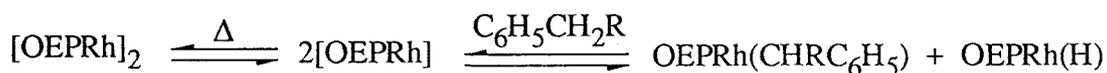


Schéma B: le complexe est un médiateur



Plus récemment [94], il a été montré qu'une activation CH benzylique, selon un processus radicalaire, est également réalisable en utilisant [OEPRh]₂ dont la dissociation fournit le radical [OEPRh]^o capable de s'insérer dans la liaison CH de certains aromatiques (éq.27).



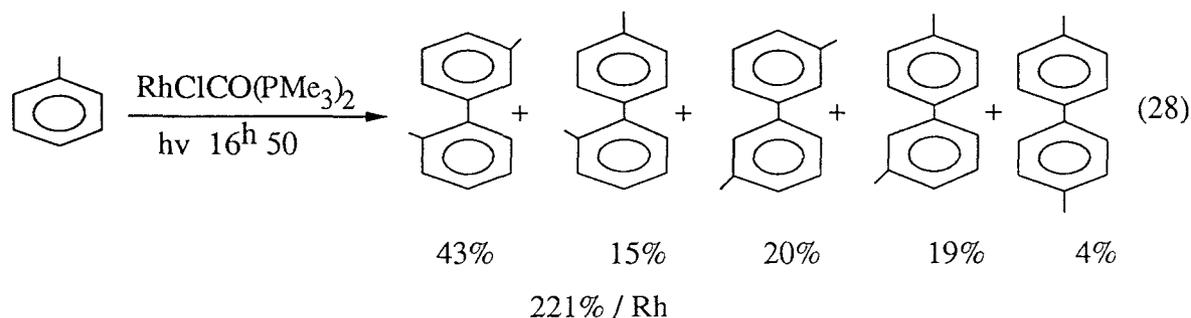
OEPRh = Octaethylporphyrinato rhodium (II) (27)

R = H, CH₃, CH₂CH₃

Ce mode d'activation par voie radicalaire au moyen des complexes de rhodium a permis aussi de réaliser la dimérisation catalytique de certains hydrocarbures aromatiques.

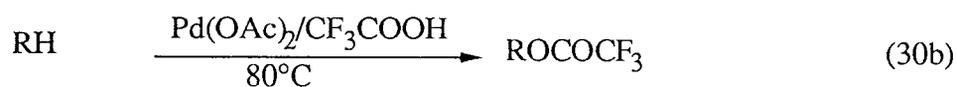
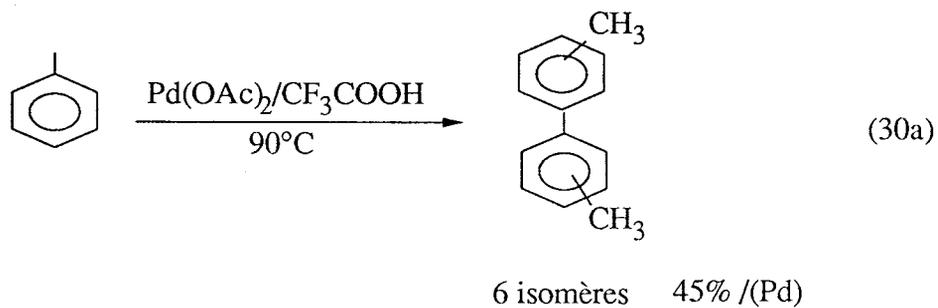
- Dimérisation oxydante des aromatiques

La dimérisation oxydante catalytique du benzène et du toluène au moyen du complexe RhClCO(PMe₃)₂ activé photochimiquement, a fait récemment l'objet des travaux de TANAKA [91a]. Dans le cas du toluène (éq.28), la nature des produits ainsi obtenus suggère la succession de deux étapes : addition oxydante suivie d'un processus radicalaire [91b] (schéma 29).



Le mécanisme proposé pour cette réaction, met en œuvre une addition oxydante du toluène sur l'entité active [RhCl(PMe₃)₂] (14e⁻), obtenue à partir de son précurseur par déplacement photochimique de CO, ensuite la rupture homolytique de la liaison tolyl-rhodium, probablement par action de la lumière, donne ainsi lieu à la production de radicaux tolyle (schéma 29).

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe II-D., ces résultats obtenus avec le rhodium, vont dans le même sens que ceux notés avec le système Pd(OAc)₂/CF₃COOH (éq.30 a b) lors de la réaction d'acétoxylation et de couplage oxydant de certains hydrocarbures, [48-49]



R = 1-adamantyle, méthyle, phényle, tolyle, p-xylyle

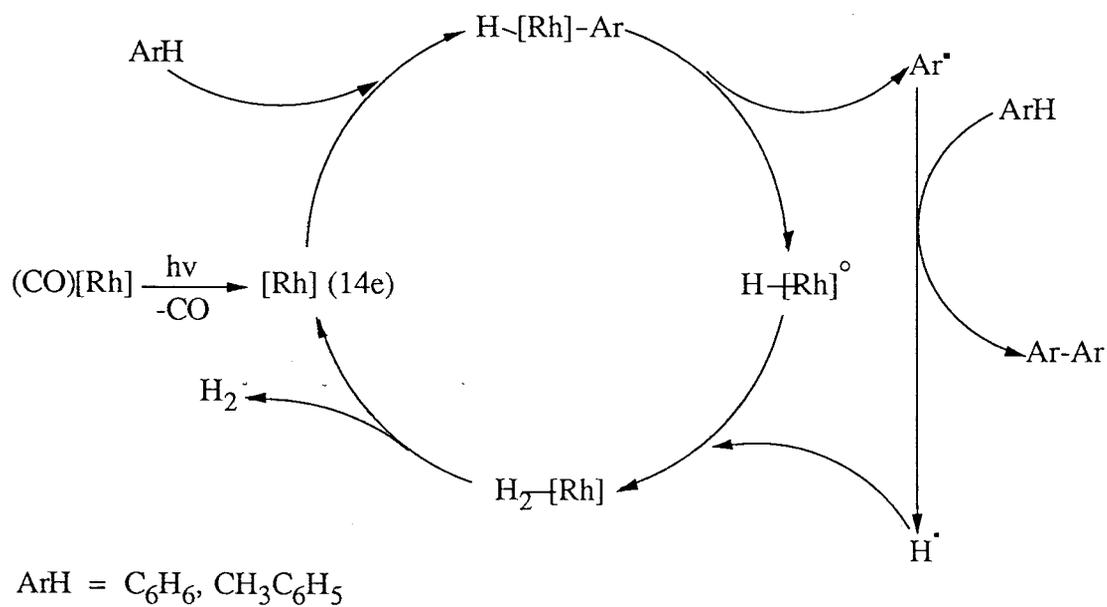


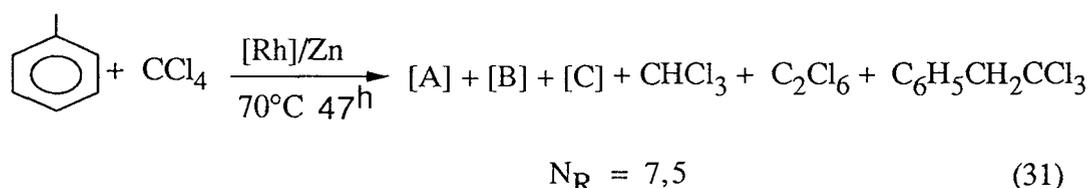
Schéma 29: Mécanisme proposé lors de la dimérisation oxydante des arènes [91a]

Pour notre part, au moyen du système [Rh]/Zn/CCl₄, nous avons procédé à l'activation du toluène et de l'éthylbenzène.

V.B - ACTIVATION DU TOLUENE

-Résultats

Avec le système [Rh]/Zn/CCl₄ aucune activation du benzène n'a été observée. Toutefois, le toluène donne des produits de couplage. Les résultats de cette étude sont consignés dans le tableau 9, où nous avons reporté la sélectivité en chacun des produits obtenus (éq31) (fig32).



Le dibenzyle [A] a été identifié par comparaison avec un échantillon authentique (CPV.SM). Quant aux deux autres isomères [B] et [C], la littérature prévoit le 2-méthylbiphenylméthane et le 4-méthylbiphenylméthane respectivement [98,100] (Annexe V.B)

Tableau 9 Distribution des produits obtenus dans la réaction du toluène avec CCl₄.

Produits	[A]	[B]	[C]
mmoles	0,32	0,47	0,28
sélectivité %	30	44	26

Conditions : Rh[dppe]₂Cl = 0,28 g (0,3 mmol), Zn = 2,2 g (33,6 mmol), T = 70°C
PhMe = 40 ml (337 mmol), CCl₄ = 10 ml (103 mmol), t = 47h.

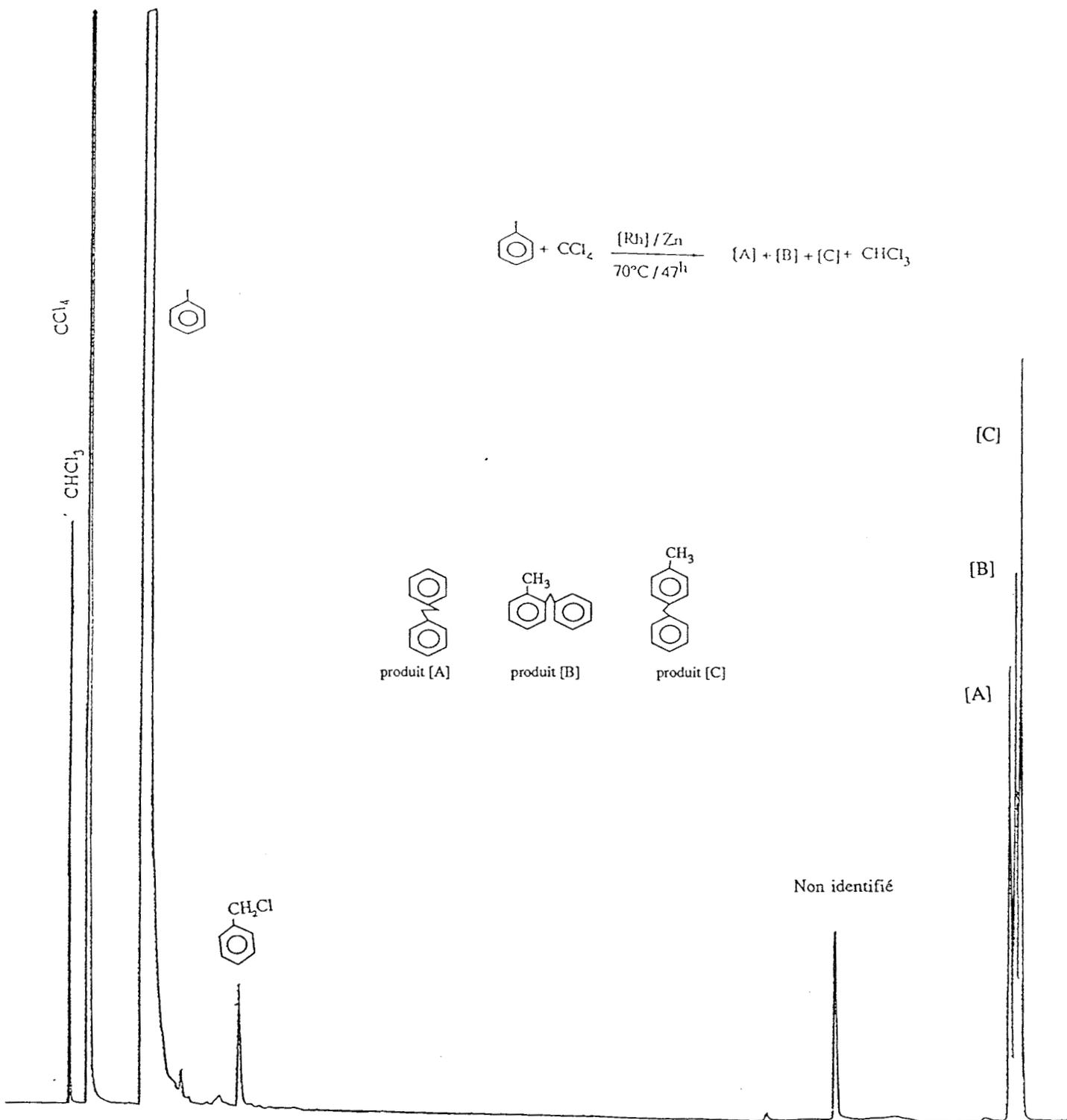


fig32: analyse chromatographique réalisé après 47 heure de la réaction entre le toluène et le tétrachlorure de carbone en présence du système [Rh] / Zn

V.B.2 - DISCUSSION

La réaction précitée est catalytique par rapport au rhodium (47^h, 7.5 rotations). Par ailleurs, la faible énergie de la liaison C-H benzylique, 87 kcal/mol contre 110 kcal/mol dans les aromatiques [94], indique que l'attaque de l'entité active s'effectue à ce niveau et par suite la nature des produits ainsi obtenus suggère deux processus parallèles :

- couplage des radicaux benzyliques issus d'un mécanisme amorcé par [Rh]^o (Fig.32 produit [A]).

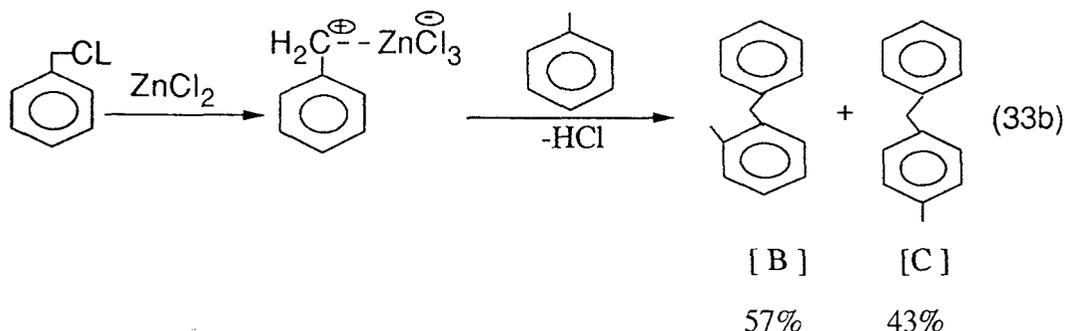
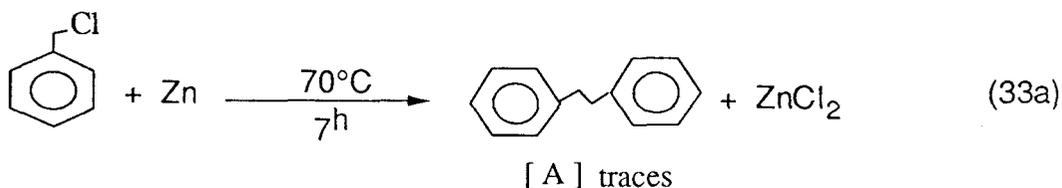
- alkylation du type Wurtz ou Friedel-Crafts, par action du zinc ou ZnCl₂ sur l'espèce PhCH₂Cl donnant ainsi les produits [B] et [C] (Fig.32).

Dans le but de confirmer ces deux hypothèses aussi bien que la structure des produits [A], [B] et [C] obtenus lors de la réaction précitée, nous avons procédé à la synthèse de ces derniers en ayant recours à des réactions d'alkylation.

- Réaction d'alkylation

A partir de PhCH₂Cl / Zn :

A 70°C, le chlorure de benzyle (10 ml, 87 mmol) réagit sur le zinc (0,163 g, 2,5 mmol) pour donner du toluène et les produits [A], [B] et [C] que nous avons observés avec le système [Rh]/Zn (Fig.33a) (éq.33a-b).



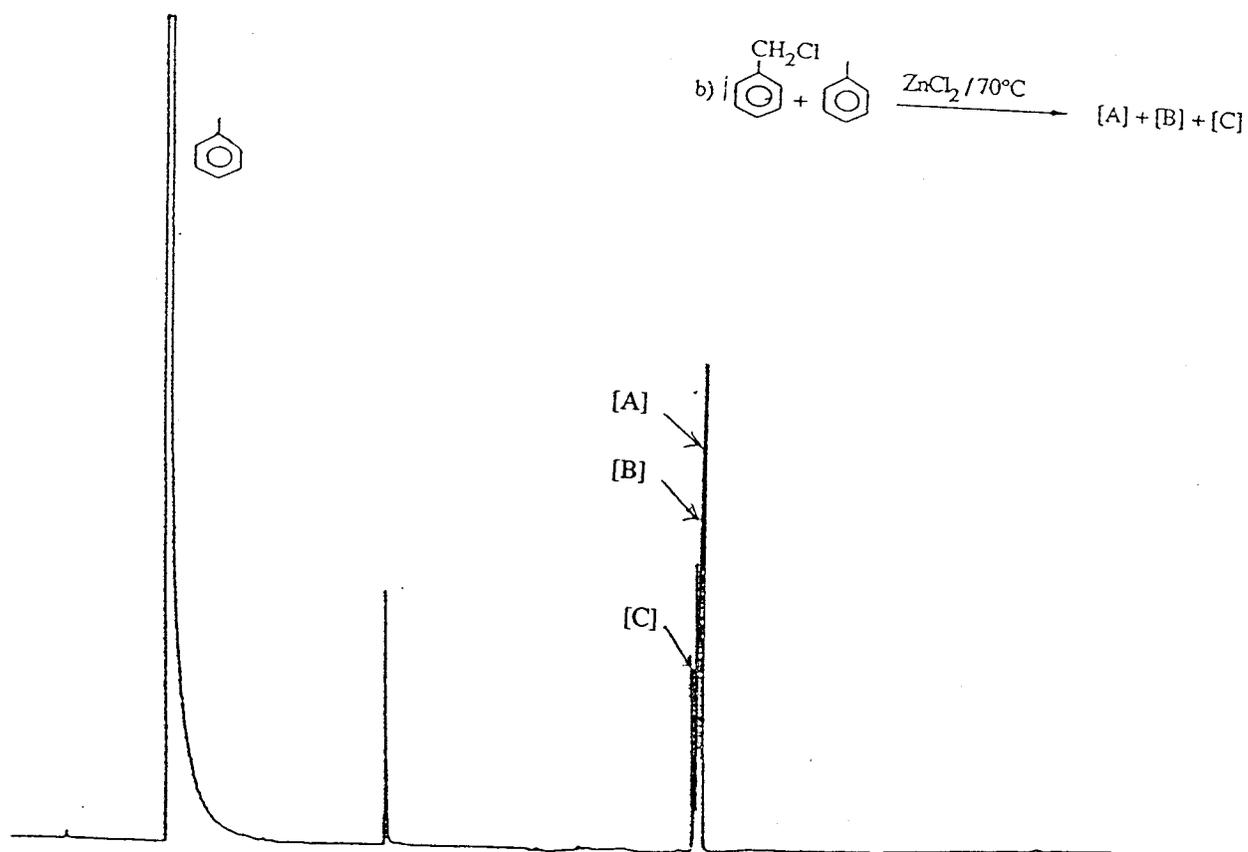
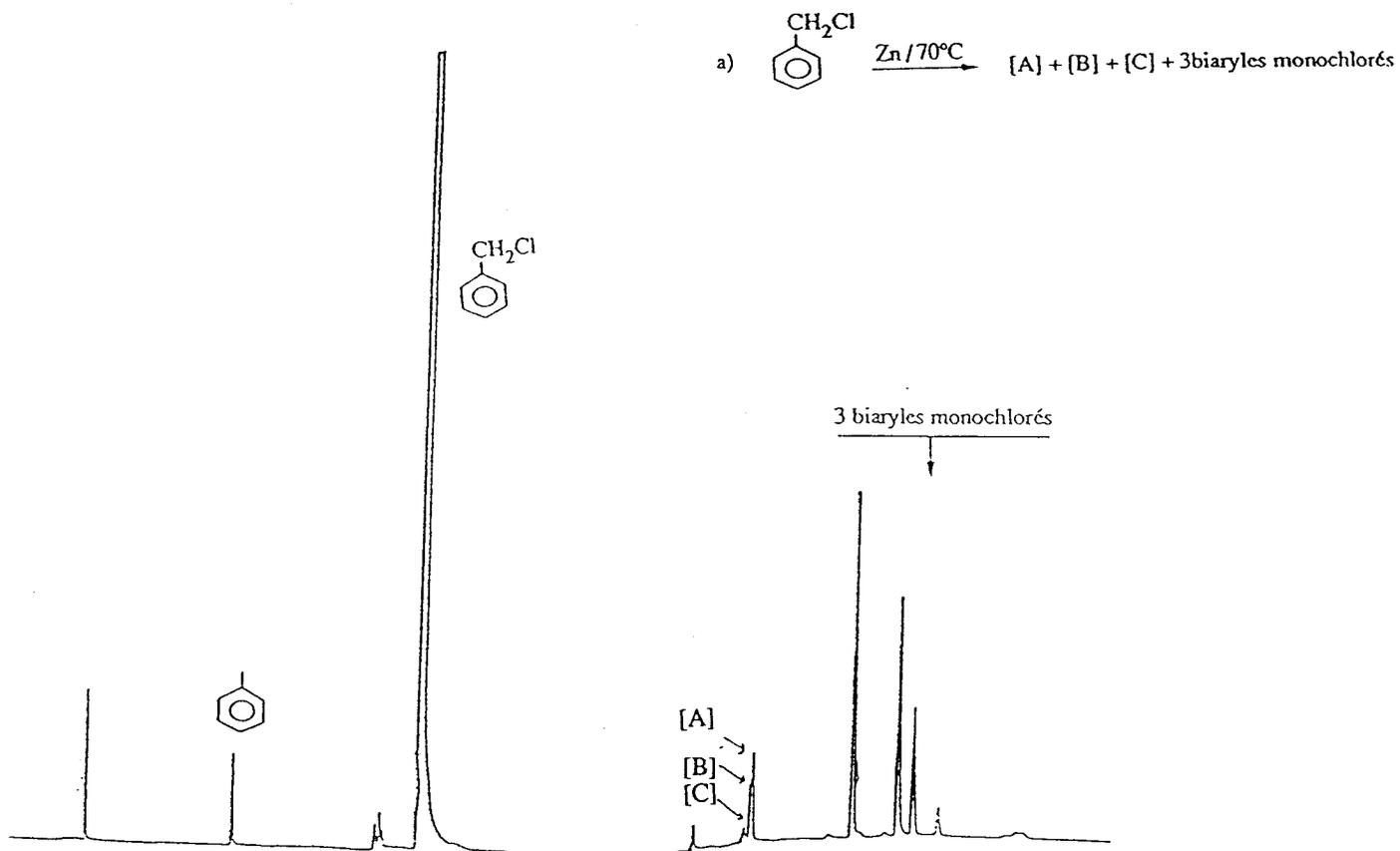
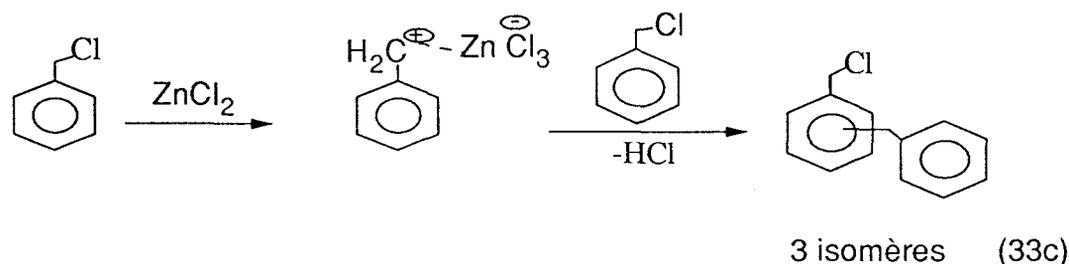


fig 33: analyse chromatographique de la réaction des systèmes

a) PhCH2Cl / Zn b) PhCH2Cl / PhCH3 / ZnCl2

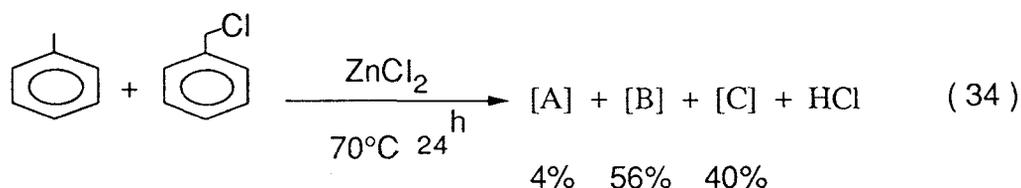


Il est à noter qu'avec ce système $\text{PhCH}_2\text{Cl}/\text{Zn}$, 3 biaryles monochlorés (obtenus probablement par autoalkylation de PhCH_2Cl) ont été également détectés (Fig 33a) et semblent être à l'origine de la polyalkylation ainsi observée. Cet effet a été éliminé en opérant avec un excès de toluène (rapport molaire toluène/ PhCH_2Cl = 200/3). Dans ces conditions, seuls les produits [A], [B] et [C] sont détectés ce qui peut s'expliquer par l'équation décrite ci-dessus (éq.33a-b).

A partir de $\text{PhCH}_2\text{Cl} / \text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5 / \text{ZnCl}_2$:

en vue de mettre en évidence l'effet de ZnCl_2 , produit par action de $[\text{Rh}]^+$ sur Zn , le système $\text{PhCH}_2\text{Cl} / \text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5 / \text{ZnCl}_2$ a été également examiné dans des conditions identiques à celles adoptées pour $\text{PhCH}_2\text{Cl} / \text{Zn}$.

L'analyse chromatographique (Fig 33b) réalisée après 24^h fait apparaître les mêmes produits que ceux observés avec $[\text{Rh}] / \text{Zn}$ (éq.34).



Avec les 3 systèmes qui viennent d'être cités, nous remarquons que les produits majoritairement obtenus [B] et [C] résultent d'une alkylation sur le noyau aromatique. Toutefois, pour justifier du couplage radicalaire au niveau du carbone benzylique, les initiateurs $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$ et $[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2$ ont été également testés dans la réaction du toluène avec le tétrachlorure de carbone. Dans ces conditions le produit [A], le chlorure de benzyle et le chloroforme sont détectés (éq 35, fig 36). L'addition du zinc dans le milieu réactionnel fait apparaître les produits [B] et [C] (Fig. 36b).

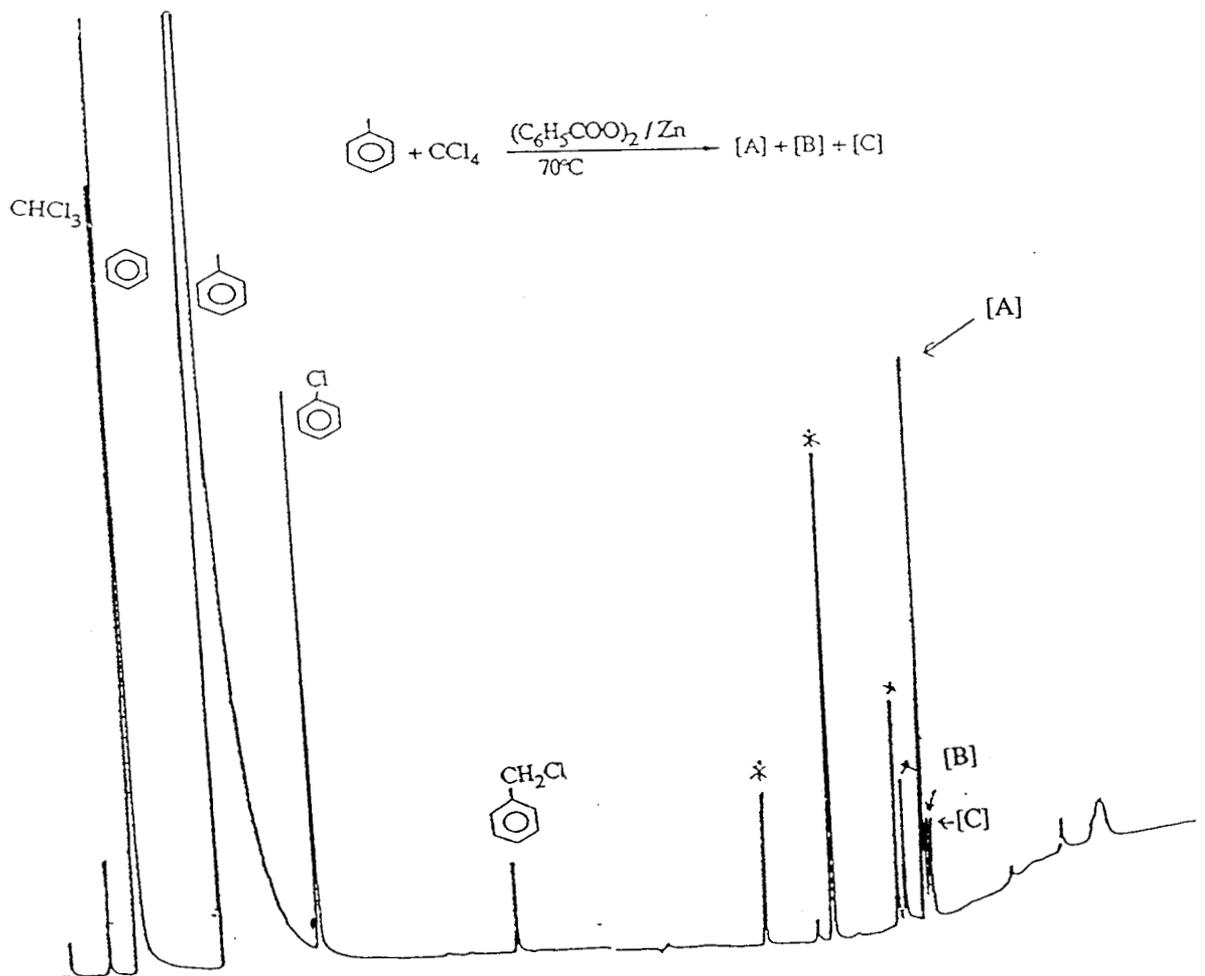
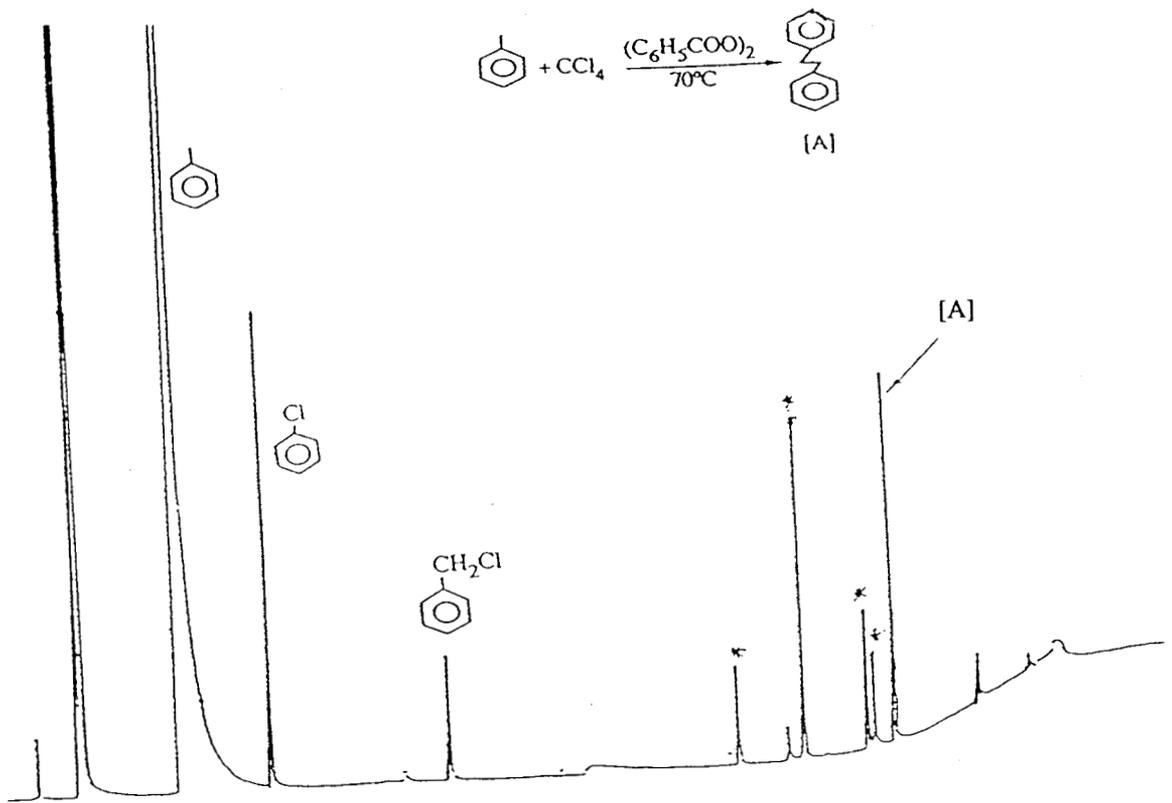
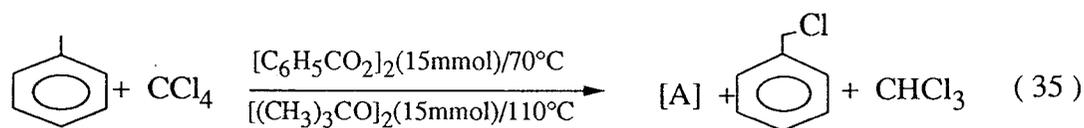


fig 36: analyse chromatographique des produits de la réaction entre le toluène et le tétrachlorure de carbone
 * produits de dégradation du peroxyde de benzoyle



En conclusion,, par comparaison avec l'échantillon authentique (CPV, SM) et d'après les données rapportées dans la littérature [90a]: le produit [A] ainsi obtenu, en presence de ces radicaux libres aussi bien qu'avec le système [Rh] / Zn, est le dibenzyle, issu du couplage des radicaux benzyliques, alors que les autres produits ([B] et [C]), dont la structure sera étudiée ci-dessous, sont issus d'une alkylation.ionique.

-IDENTIFICATION DES PRODUITS [B]ET [C].

Préparation (Cf Annexe V.B)

Analyse CPV et SM

L'analyse chromatographique suivie de la spectroscopie de masse (cf annexe.VB) montrent que les produits [B] et [C] sont des dimères de toluène, obtenus dans un rapport molaire égal à 1,7, ce résultat va dans le même sens que ceux rapportés dans la littérature [97-100]

Analyse RMN

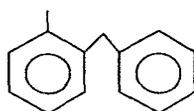
Après être séparés du mélange réactionnel au moyen d'un chromatographe équipé d'une colonne remplie type SE 30 ou CW, les produits [B] et [C] sont analysés par RMN 400 MHz.

Le spectre de RMN ^{13}C , réalisé dans CDCl_3/TMS , ainsi obtenu (cf annexe VB) montre deux singulets à 19,6 ppm et à 21 ppm, valeurs caractéristiques du groupe méthyle situé respectivement en position 2 et 4 dans le diphenylméthane, et dont les carbones benzyliques (CH_2) qui leur sont associés apparaissent à 39,5 ppm et 41,5 ppm. Par ailleurs, une analyse sous-spectrale "dept" de ces mêmes produits confirme l'existence du groupe méthyle et méthylène. Ces résultats vont parfaitement dans le même sens que ceux rapportés dans la littérature [98-99].

En conclusion le produit [A] est le dibenzyle, [B] est le 2-méthylbiphenylméthane et [C] est le 4-méthyl-biphenylméthane (ces 2 derniers produits sont obtenus dans un rapport molaire [B] [C] égal à 1,69, résultat parfaitement compatible avec ceux rapportés dans la littérature [97-100]).



[A] = bibenzyle



[B] = 2-méthylbiphenylméthane



[C] = 4-méthylbiphenylméthane

V.C - ACTIVATION DE L'ETHYLBENZENE

Par rapport au toluène, l'éthylbenzène présente cette fois une réaction plus complexe en ce sens qu'avec CCl_4 en présence du système $[\text{Rh}]/\text{Zn}$ celui-ci donne du chloroéthylbenzène (A), du chloroforme et 5 produits de couplage, notés: (1), (2), (3), (4) et (5). (fig 37). Leur identification structurale (cf.ci-dessous) donne:

-(A) : α chloroéthylbenzène.

-(1) et (2): sont des diastérisomères du 2-3 biphenylbutane.

-(3) et (4): dimères de l'éthylbenzène non identifiés.

-(5): mélange de o.o'diéthyl 1.1'biphenyle et p.p'diéthyl 1.1'biphenyle.

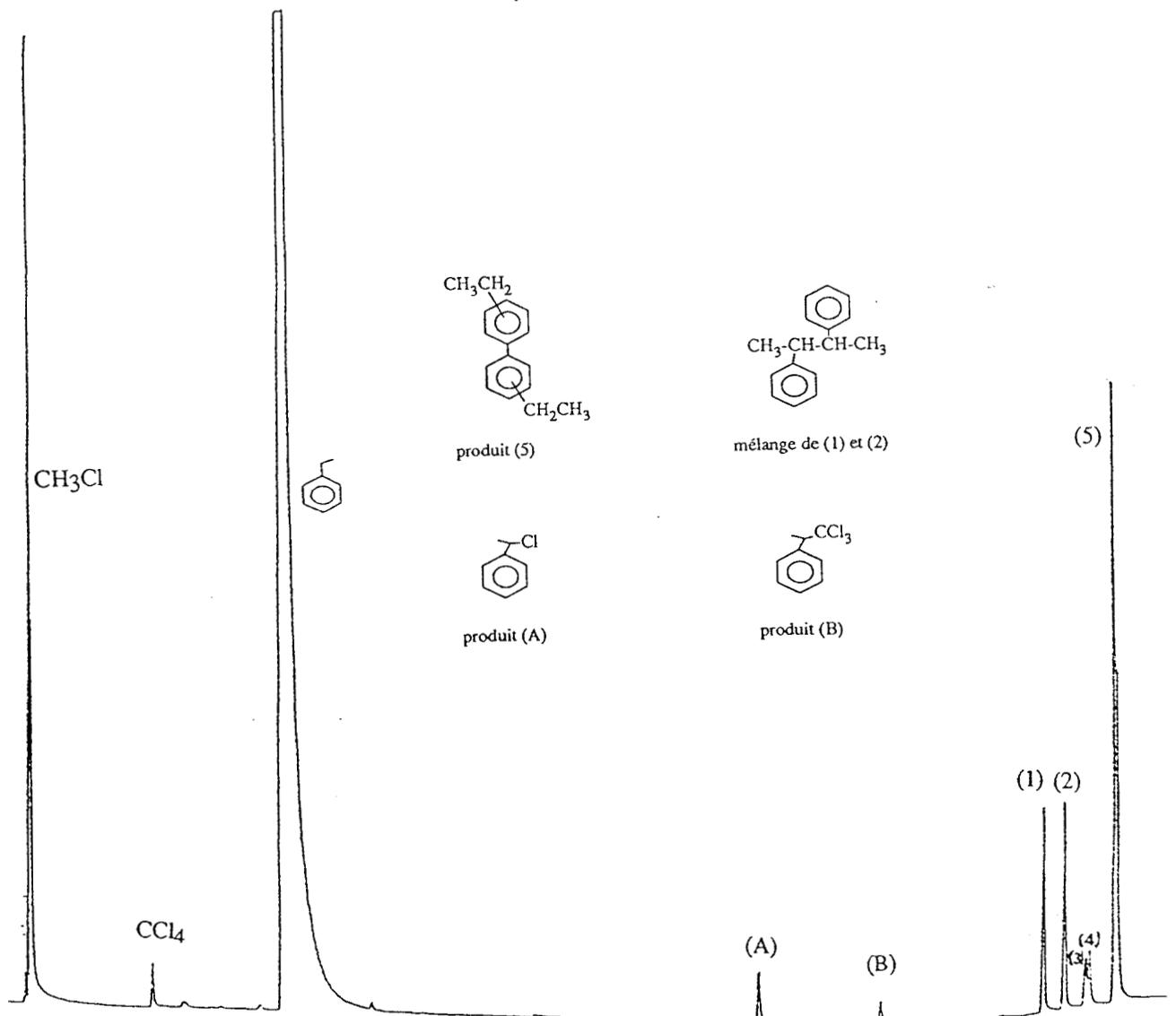
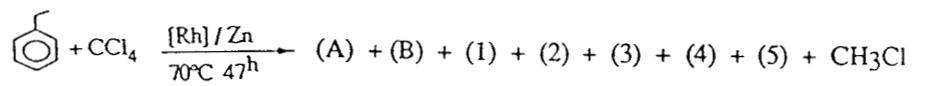
Les résultats de cette réaction effectuée à 70°C , sans solvant à partir de 40 ml (328,3 mmol) de l'éthylbenzène, 10 ml (103 mmol) de CCl_4 , 2,2 g (33,6 mmol) Zinc et 0,19 g (0,2 mmol) de $\text{Rh}(\text{dppe})_2\text{Cl}$, sont reportés dans le tableau 10 (fig 37).

Tableau 10 Les proportions relatives des produits (5) et (I) = (1)+(2)+(3)+(4) obtenus lors de la réaction de l'éthylbenzène avec le système $[\text{Rh}]/\text{Zn}/\text{CCl}_4$

Produits	(5)	(I)
mmol	0,44	0,54
sélectivité (%)	45	55

Conditions : $\text{RhCl}(\text{dppe})_2 = 0,19 \text{ g (0,2 mmol)}$; $\text{Zn} = 2,2 \text{ g (33,6 mmol)}$;
 $\text{CCl}_4 = 10 \text{ ml (103 mmol)}$; $\text{EtPh} = 40 \text{ ml (328,3 mmol)}$; $T = 70^\circ\text{C}$, $t = 48\text{h}$

fig 37: analyse chromatographique des produits de la réaction entre l'éthylbenzène et le tétrachlorure de carbone en présence du système [Rh] / Zn



V.D - IDENTIFICATION DES PRODUITS DE LA REACTION PRECITEE

- Analyse CPV, SM

L'analyse chromatographique (Fig.37) suivie de la spectroscopie de masse, réalisées après 48^h, montrent que les produits (5), (1), (2), (3) et (4) sont des dimères de l'éthylbenzène, et (A) est un chloroéthylbenzène. Toutefois, ces deux techniques d'analyse ne permettent pas de connaître avec exactitude la structure de ces produits, c'est ainsi qu'une analyse RMN¹H est réalisée.

- Produits (A) et (5)

-Analyse RMN¹H :

Après être séparés du mélange réactionnel par distillation fractionnée, les produits en question sont analysés par RMN¹H 400 MHz.

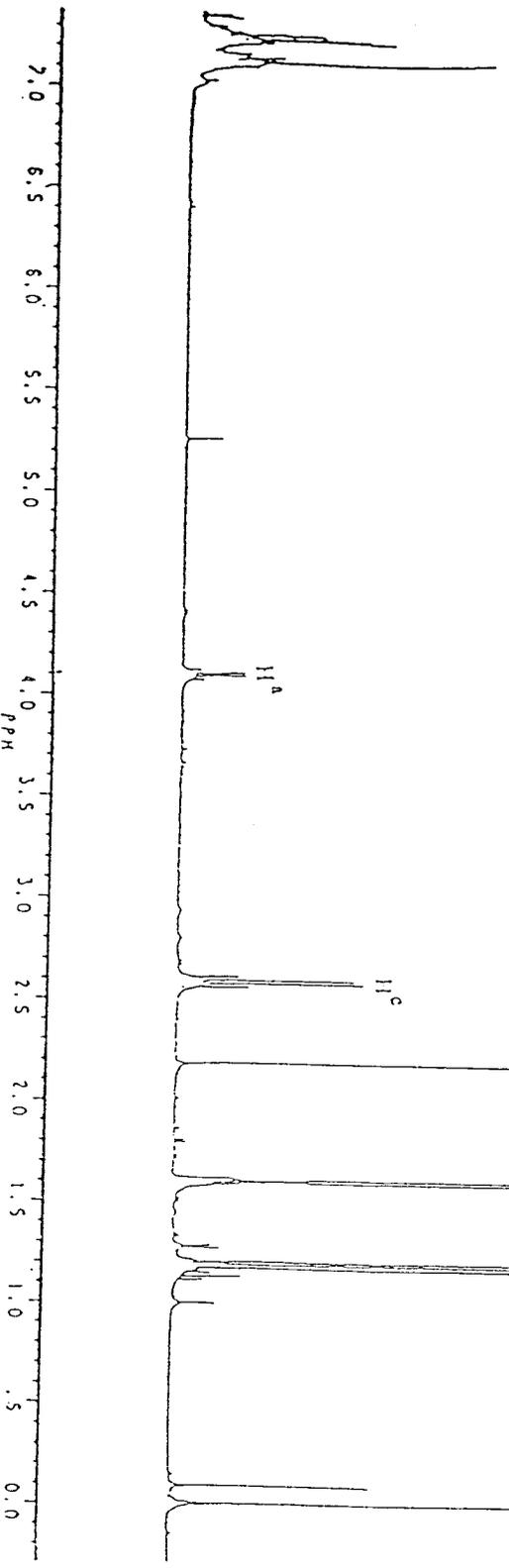
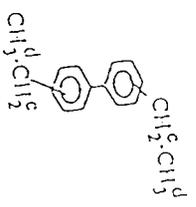
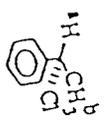
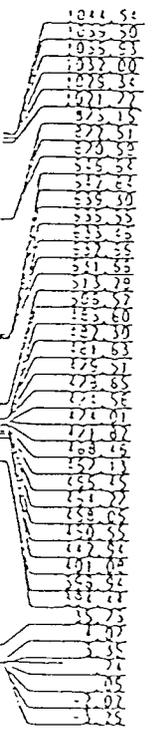
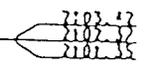
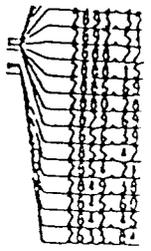
Le spectre RMN¹H ainsi obtenu (Fig.38) fait apparaître un quadruplet centré sur 4,1 ppm qui correspond au H^a benzylique en α du chlore, couplé avec les 3H^b du groupe méthyle adjacents (en β du Cl) lesquels apparaissent sous forme d'un doublet à 1,6 ppm ($J_{ab} = 7,2$ Hz).

Ensuite on reconnaît le spectre du groupe éthyle lié au noyau aromatique : le quadruplet à 2,6 ppm est celui des 2H^c benzyliques équivalents et couplés avec les 3 H^d du groupe méthyle qui apparaissent sous forme d'un triplet à 1,2 ppm ($J_{cd} = 7,6$ Hz).

En conclusion : le produit (A) est l' α -chloro-éthylbenzène et le produit (5) est probablement un mélange de o-o' diéthyl 1.1'biphenyle et p.p' diéthyl 1.1' biphenyle [97]

- Produits (1) et (2)

Pour ces deux produits, vu les proportions relatives dans lesquelles ils se forment leur identification structurale n'a pu être réalisée directement sur les quantités obtenues avec le système rhodium. Toutefois, en ayant recours à leur préparation par d'autres méthodes, nous avons obtenu des informations complémentaires sur leur mode de formation aussi bien que sur leur structure.

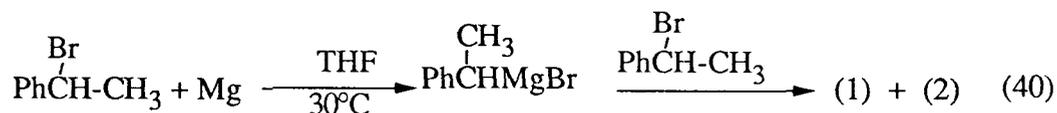


H0XR0630.D01
 DATE 6-3-01
 SF 400.135
 SFO 400.130
 O1 2002.112
 S1 32203
 T0 32250
 SV 4201.601
 HZ/P1 .256
 PV 4.0
 RO 0.0
 NO 2.099
 RC 20
 MS 37
 TE 290
 DE 151.3
 OR 12
 OV 119
 FV 5300
 OZ 0.0
 DP 10L 20
 LO 0.0
 CO 0.100
 CX 30.00
 CI 0.0
 F1 2.904P
 F2 -.289P
 H1 00
 HZ/CH 109.410
 PFA/CH 225
 SR 5194.55

Fig 38 Spectre de RMN¹H des produits (A) et (5) réalisé dans CDCl₃ / TMS à 25°C

-Méthode des organomagnésiens [70b]

Nous avons procédé à la préparation des produits (1) et (2), en ayant recours à la synthèse de l' α -bromure phényle magnésien et puis sa réaction sur l' α -bromo-éthylbenzène (éq.40).



L'obtention de (1) et (2) selon la réaction précitée indique qu'un couplage au niveau des carbones benzyliques a lieu et par suite on peut conclure qu'avec le système [Rh] / Zn / CCl₄, l' α -chloroéthylbenzène ainsi détecté se transforme en dimère par son action sur Zn ou sur ZnCl₂ pour donner (1) et (2).

- Méthode de synthèse par réaction radicalaire

-Peroxyde de benzoyle :

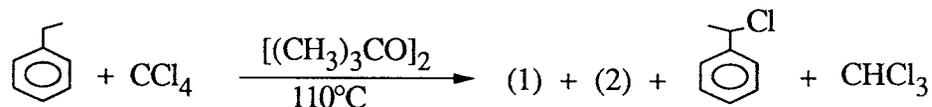
dans les conditions identiques à celles adoptées pour le système [Rh] / Zn, la réaction de l'éthylbenzène avec le tétrachlorure de carbone en présence de peroxyde de benzoyle comme initiateur, donne les produits (1) et (2), lesquels ne peuvent s'expliquer que par couplage des radicaux benzyliques [97].

Dans le but de réaliser une identification structurale de ces produits, la réaction (40) est reconduite en prenant le peroxyde de tert-butyle comme initiateur, au lieu de peroxyde de benzoyle, car ce dernier donne, par dégradation, des produits lourds [92] dont les temps de rétention chromatographiques sont très proches de ceux des produits (1) et (2).

-Peroxyde de tertibutyle :

les résultats de cette réaction, effectuée à 110°C à partir de 40 ml (328 mmol) d'éthylbenzène et 10 ml (103 mmol) de CCl₄ en présence de 7,7 ml (42,5 mmol) du peroxyde de

tert-butyle sont reportés dans le tableau ci-dessous, où nous avons porté, en fonction du temps, les mmoles des produits (1) et (2).



Evolution des produits (1) et (2) dans la réaction précitée

temps (jours)	(1) mmol	(2) mmol
2	3,5	3,4
6	10,6	9,3

Conditions : $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 = 40 \text{ ml}$; $\text{CCl}_4 = 10 \text{ ml}$ (103 mmol)
 $[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2 = 7,7 \text{ ml}$ (42,5 mmol) ; $T = 110^\circ\text{C}$

Remarquons que ces 2 produits se forment dans un rapport quasi-équimolaire

- Identification de (1) et (2)

Après avoir éliminé le peroxyde de tert-butyle, par passage sur colonne d'alumine neutre, les produits (1) et (2) sont séparés en partie du mélange réactionnel par distillation fractionnée. Ainsi, nous avons obtenu une phase surnageante qui est éliminée par décantation et un précipité riche en (1) et (2) qui est traité comme suit :

-Analyse et traitement chromatographique :

L'analyse CPV suivie de la spectroscopie de masse (Cf annexe V.C) montrent que les produits en question sont des dimères de l'éthylbenzène. Leur purification a été réalisée selon deux

méthodes différentes : 1) sur colonne remplie type SE 30 qui a permis d'obtenir (1) et (2) en mélange pur, et la deuxième méthode consiste à laver le précipité avec de l'eau distillée (10 x10 ml) sur un verre fritté de porosité 5. Le produit (2) est ainsi recueilli sous forme de cristaux blancs de haute pureté (Fig.annexe V.C). Le produit (1) quant à lui est entraîné dans la phase aqueuse. Grâce à ces deux méthodes, nous avons ainsi pu réaliser une étude spectrale (RMN) du mélange (1) + (2) d'une part et d'autre part de (2) pur.

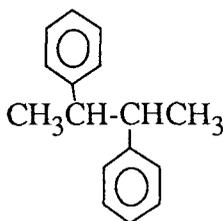
-Analyse RMN¹H (400 MHz)

Le spectre RMN¹H du produit (2) pur réalisé dans CDCl₃ est représenté par la figure 39. On distingue un quadruplet à 2,8 ppm attribué à des H benzyliques couplés avec les H du groupe méthyle situés en β du noyau aromatique (J = 4,5 Hz) lesquels apparaissent sous forme d'un doublet à environ 1 ppm.

Le doublet et le quadruplet en question sont sensiblement dédoublés, on peut penser qu'un léger couplage d'ordre 4 est l'origine de ce dédoublement et dont la constante de couplage vaut : J₄ = 2,1 Hz..

Le spectre RMN¹³C de ce même produit(cf.annexe.V.C) confirme également l'existence de CH₃ (20 ppm), de CH (45 ppm), des carbones aromatiques non substitués, qui apparaissent sous forme d'un multiplet, à environ 130 ppm et enfin un singulet à 145 ppm attribué au carbone aromatique quaternaire. En effet, une analyse sous-spectrale "dept" confirme l'existence de ce dernier aussi bien que la monosubstitution aromatique.

En conclusion, on peut proposer pour le produit (2) la formule du 2-3 diphenyl-butane

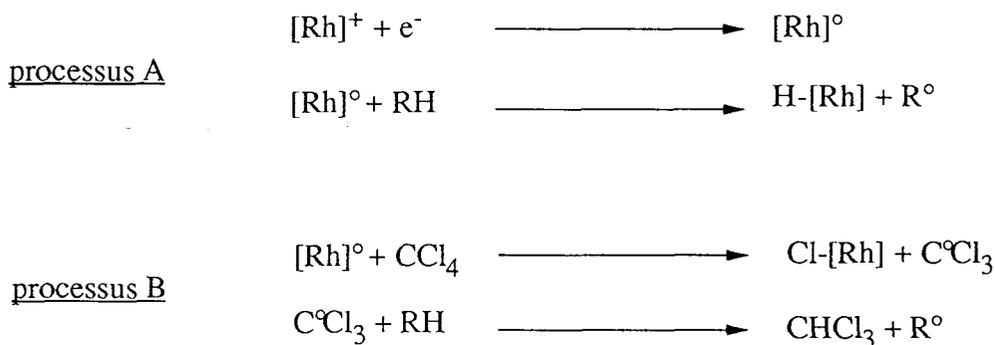


produits (1) + (2)

Par ailleurs, un même traitement spectral a été réalisé sur le mélange (1) + (2) et permet d'aboutir à la conclusion que ces 2 produits sont des diastéréoisomères (Fig.annexe V.C).

V.E - DIMERISATION OXYDANTE DE L'ETHYLBENZENE

A ce stade, nous n'avons toujours pas discuté de laquelle des liaisons (C-H ou C-Cl) est activée en premier par l'entité active $[\text{Rh}]^\circ$. En effet, deux processus (A et B) sont envisageables et entre lesquels, il est impossible de faire la distinction.



En absence de CCl_4 , seul le processus A peut avoir lieu. La production du radical R° étant réalisée, il convient donc de rechercher d'autres agents permettant de transformer l'hydruire $\text{H-}[\text{Rh}]$ en $[\text{Rh}]^+$. Une transformation de $\text{H-}[\text{Rh}]$ en son sel correspondant est également réalisable au moyen de divers acides (HCl , HClO_4) [80-83]



Nous avons donc cherché à réaliser cette transformation à l'aide de divers acides réputés pour donner lieu à cette réaction [80], tels que HCl en solution aqueuse, HCl gazeux $\text{HBF}_4 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{HBF}_4 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$ et CF_3COOH , seul ce dernier a donné des résultats concluants.

Ainsi la réaction de dimérisation de l'éthylbenzène, réalisée à 100°C sans solvant, à partir de 40 ml (328,3 mmol) de PhEt, 0,1 g (0,11 mmol) de $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$, 2 g (30,6 mmol) du zinc et 2,5 cm^3 (32,5 mmol) de CF_3COOH , donne essentiellement le produit (5). Les résultats sont reportés dans le tableau 11(fig40b).

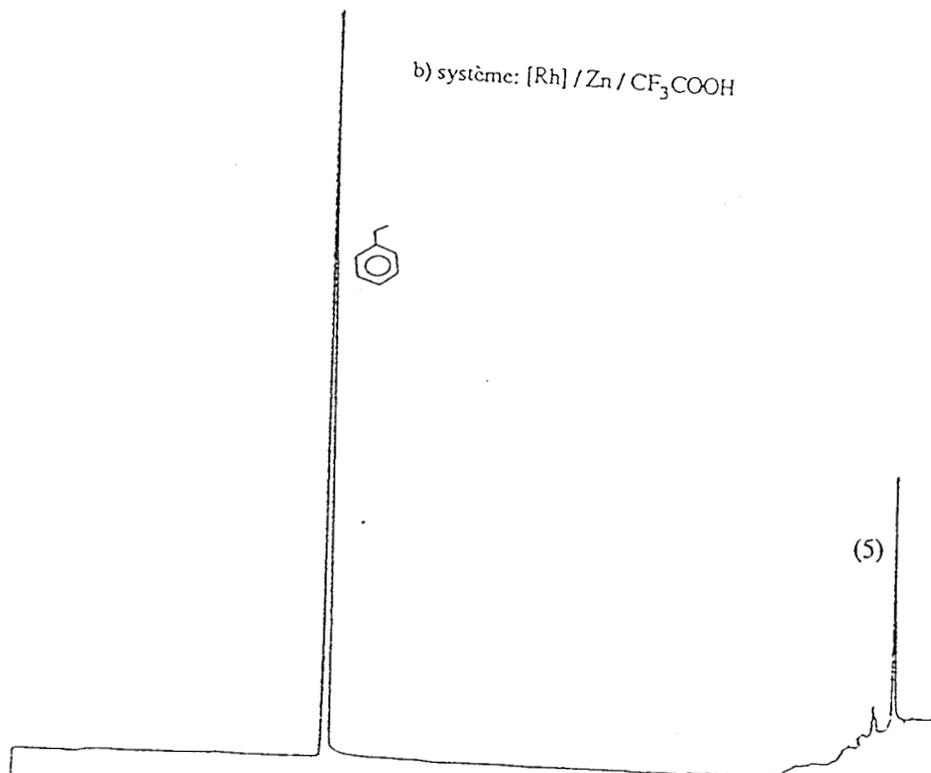
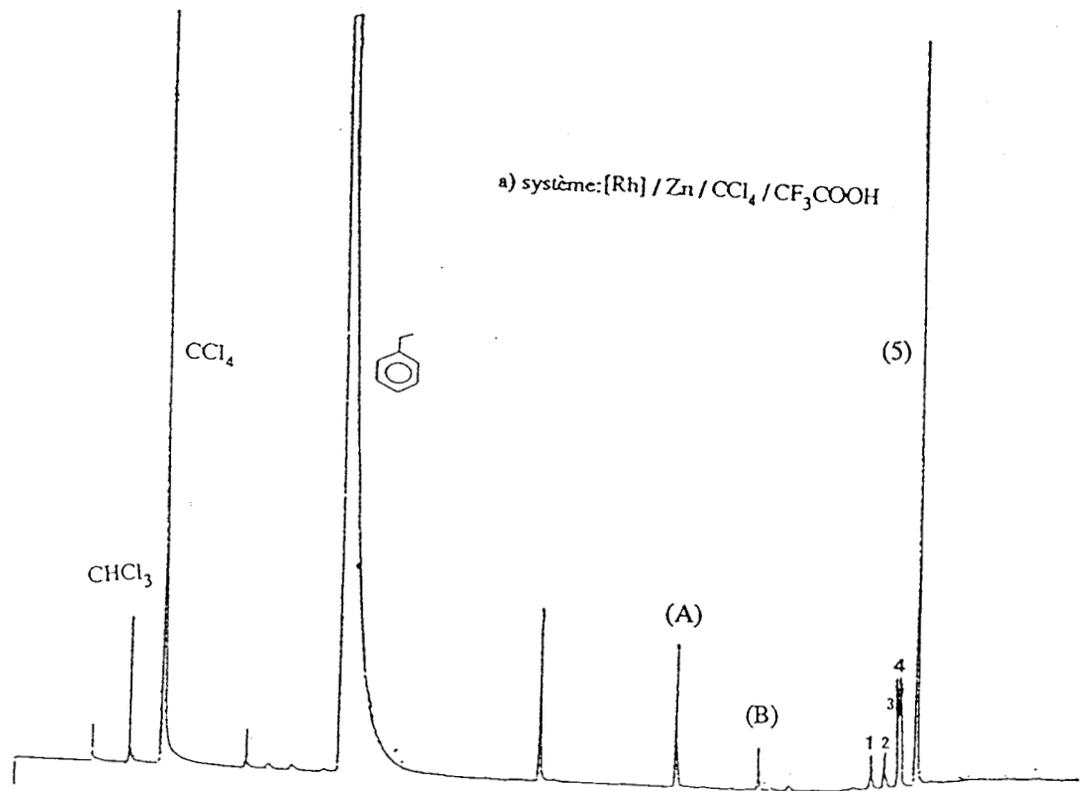


fig40: analyse chromatographique des produits de la réaction de l'éthylbenzène:

a) en présence de tétrachlorure de carbone b) sans tétrachlorure de carbone

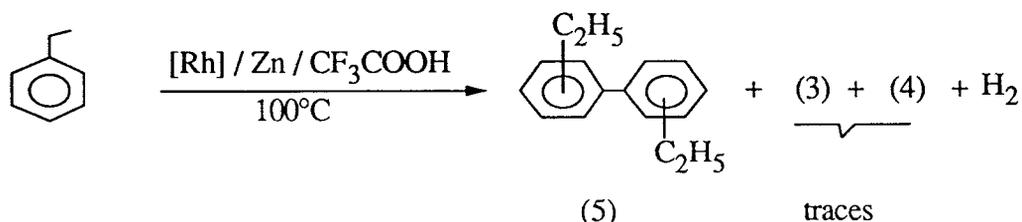


Tableau 11 Evolution du nombre de rotation (NR) du catalyseur dans la réaction précitée.

temps (h)	24	30,5	46	71	96	168
mmol	0,109	0,113	0,147	0,211	0,255	0,258
NR	1,9	2	2,7	3,9	4,8	4,8

Conditions EtPh = 40 ml (328,3 mmol), Rh(dppe)₂Cl = 0,10 g (0,11 mmol), Zn* = 2 g (30,6 mmol), CF₃COOH = 2,5 cm³ (32,5 mmol), T = 100°C.

* Morceaux fins obtenus par découpage du zinc laminé, lavés à l'acide CF₃COOH séchés sous vide et puis conservés sous azote.

- Discussion

Avec le système [Rh] / Zn / CF₃COOH, la dimérisation de l'éthylbenzène est également catalytique (480% / [Rh]). Ceci indique que l'acide CF₃COOH est capable de transformer l'hydrure en [Rh]⁺ qui ensuite se réduit en radical [Rh][°] (17 e⁻) par action du zinc (cf V.G approche mécanistique). Par ailleurs, dans la limite de détection chromatographique (Fig.40b), seuls le produit (5) et des traces de (3) et (4) sont obtenus.

Ce résultat particulièrement intéressant, (réaction de dimérisation de l'éthylbenzène au moyen du système [Rh] / Zn / CF₃COOH), nous a incité à reconduire la réaction du toluène et de l'éthylbenzène avec CCl₄ et en présence de ce même acide. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

V.F - INFLUENCE DE L'ACIDITE DU MILIEU SUR LA SELECTIVITE

Les réactions du toluène et de l'éthylbenzène avec le CCl_4 (V.B-V.C), sont réexaminées en présence de CF_3COOH . Dans ces conditions la sélectivité en certains produits s'est fortement améliorée.

- Résultats

Dimérisation du toluène

Les résultats de cette réaction réalisée à 70°C sans solvant à partir de 40 ml (377 mmol) de toluène, 10 ml (103 mmol) de CCl_4 , 0,22 g (0,24 mmol) de $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$, 2,2 g (33,6 mmol) de zinc et $2,5 \text{ cm}^3$ (32,6 mmol) de CF_3COOH , sont consignés dans le tableau 12 (fig 41b).

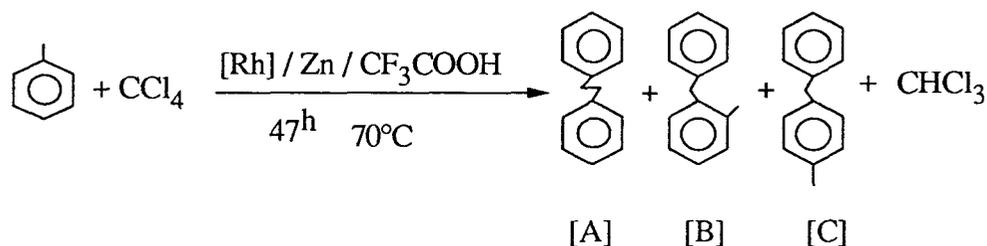


Tableau 12 Influence de l'acidité du milieu sur la sélectivité des produits de la réaction du toluène avec CCl_4 . en présence du système $[\text{Rh}] / \text{Zn}$.

Produits	sans acide			avec l'acide CF_3COOH		
	[A]	[B]	[C]	[A]	[B]	[C]
mmol	0,32	0,47	0,28	0,11	0,3	0,43
sélectivité %	30	44	<u>26</u>	13,1	35,7	<u>51,2</u>

Conditions : PhMe = 40 ml (377 mmol), CCl_4 = 10 ml (103 mmol), $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$ = 0,21 g (0,22 mmol), Zn = 2,2 g (33,6 mmol), CF_3COOH = $2,5 \text{ cm}^3$ (32,6 mmol), $T = 70^\circ\text{C}$.

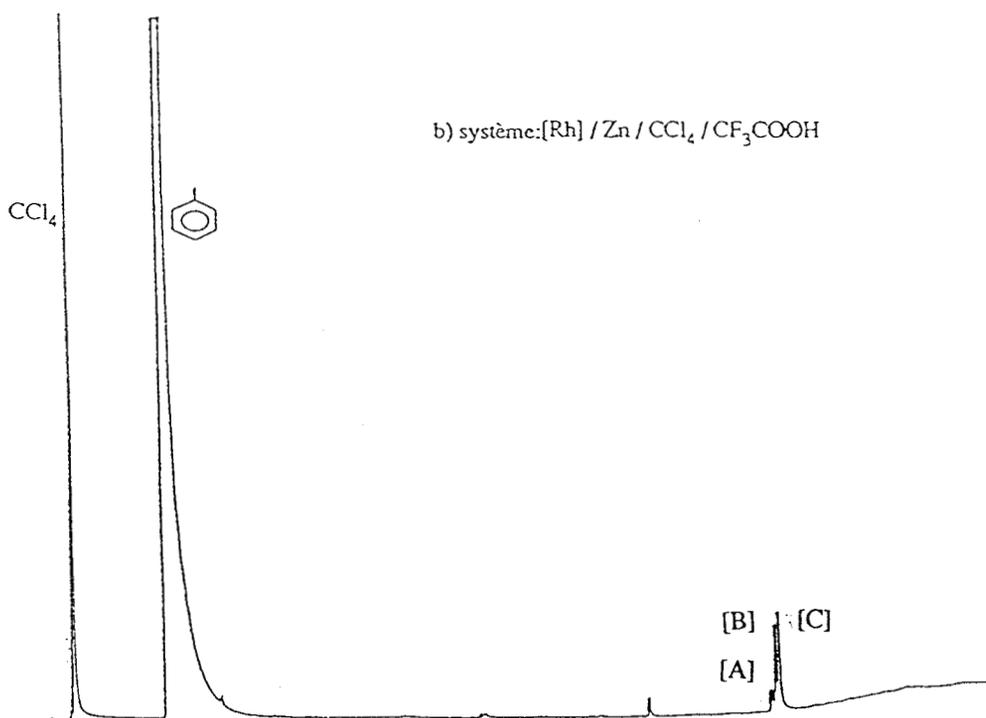
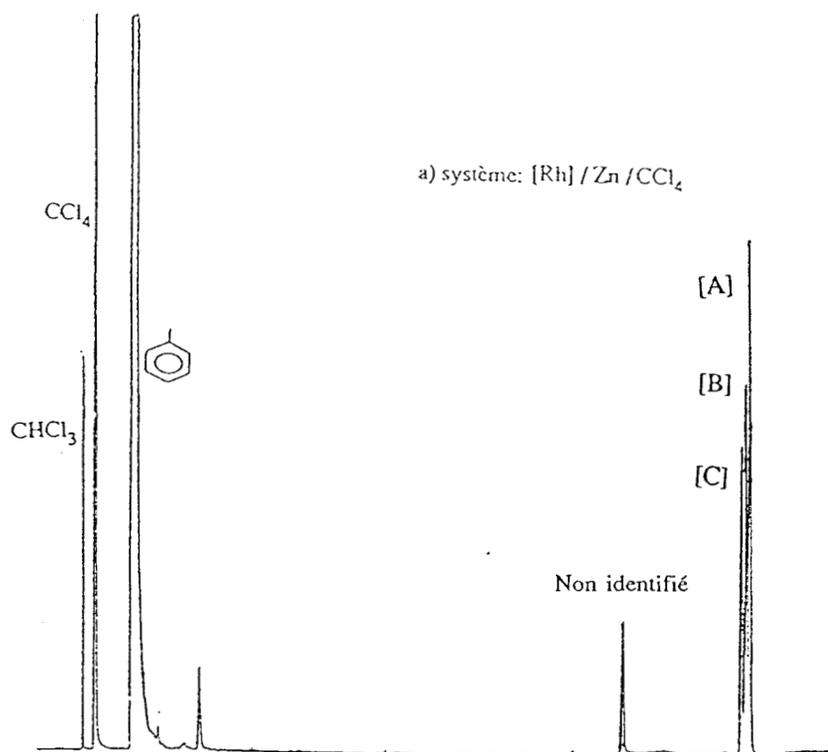


fig41: analyse chromatographique des produits de la réaction entre le toluène le tétrachlorure de carbone
 a) sans CF₃COOH b) en présence de CF₃COOH

Dimérisation de l'éthylbenzène

Les résultats de cette réaction réalisée dans des conditions identiques à celles adoptées en absence de CF_3COOH , sont reportés dans le tableau 13.(fig 42 b).

Tableau 13 Influence de l'acidité du milieu sur la sélectivité des produits de la réaction de l'éthylbenzène avec le CCl_4 en présence du système $[\text{Rh}]/\text{Zn}$.

Produits	en absence d'acide CF_3COOH		avec l'acide CF_3COOH	
	(5)	(I)	(5)	(I)
mmol	0,44	0,54	3,7	0,96
sélectivité %	45	55	79,4	20,6

Conditions : $\text{PhEt} = 40 \text{ ml}$ (328,3 mmol), $\text{CCl}_4 = 10 \text{ ml}$ (130 mmol), $\text{RhCl}(\text{dppe})_2 = 0,2 \text{ mmol}$, $\text{Zn} = 33,6 \text{ mmol}$, $\text{CF}_3\text{COOH} = 2,5 \text{ cm}^3$ (32,5 mmol), $T = 70^\circ\text{C}$, $t = 48 \text{ h}$.

- Discussion

Dans le cas du toluène, en présence d'acide, les proportions en produit d'alkylation (2-méthyl-biphenylméthane et 4-méthylbiphenylméthane) se sont relativement améliorées.(fig 41) Pour justifier de cette sélectivité en milieu acide, le système $[\text{Rh}]/\text{Zn}/\text{CCl}_4/\text{CF}_3\text{COOH}$ a été remplacé par $(\text{PhCO}_2)_2 / \text{CCl}_4$, dans ces conditions, seuls le bibenzyle [A] et le chlorure de benzyle sont détectés (Fig.36a) et l'addition de CF_3COOH ou du zinc en poudre fait apparaître les produits en question (Fig.36b).

Par contre, dans le cas de l'éthylbenzène, c'est la proportion en produit qui résulte du couplage radicalaire,(5), qui s'est améliorée d'une manière significative (Tableau 13). En outre, le nombre de rotation passe de 10 à 47 en milieu acide (Fig.42).

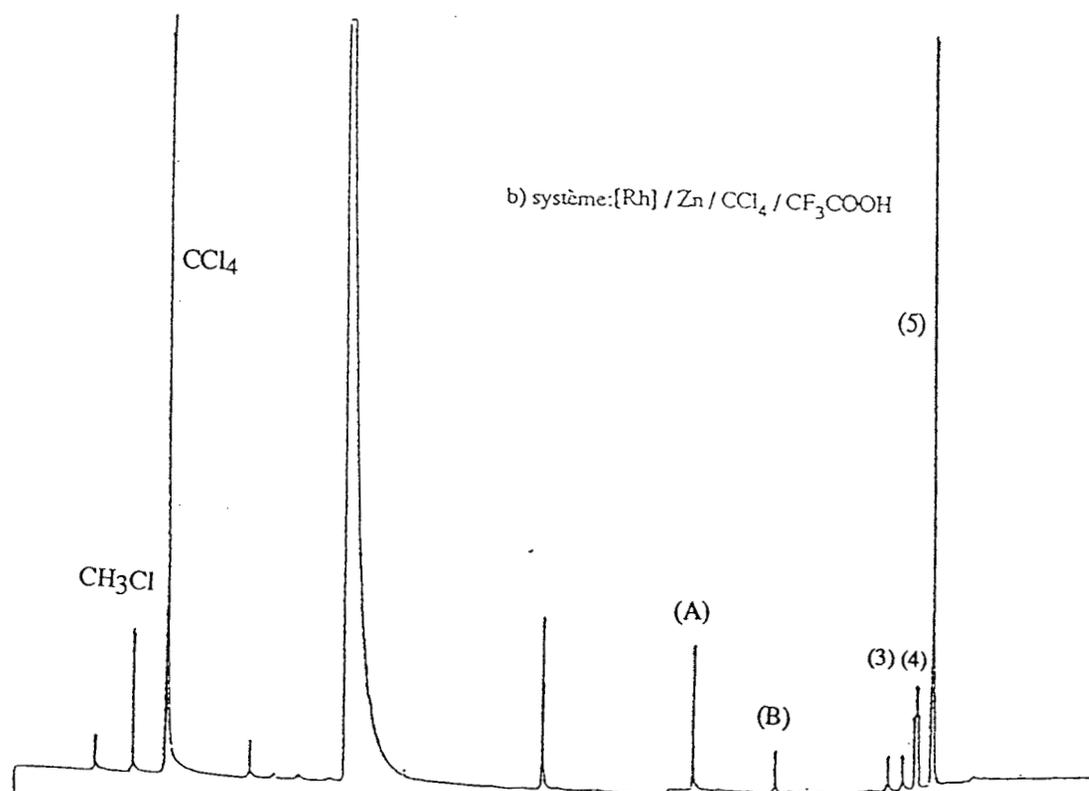
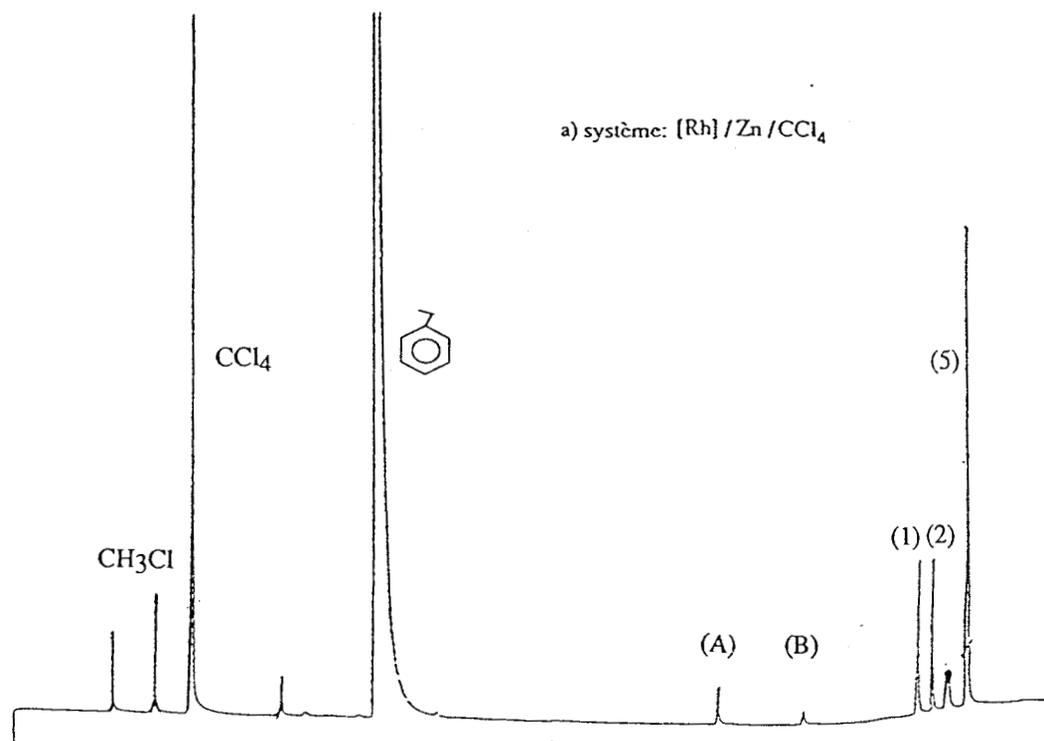


fig42: analyse chromatographique des produits de la réaction entre l'éthylbenzène le tétrachlorure de carbone
 a) sans CF₃COOH b) en présence de CF₃COOH

- Conclusion

Avec le système [Rh]/Zn/CCl₄, le toluène et l'éthylbenzène donnent des produits de couplage, dont les proportions relatives sont fortement influencées par la présence d'acide trifluoroacétique, lequel favorise le couplage oxydant sur le noyau aromatique plutôt que sur la chaîne latérale. Cette observation a été également notée avec le système Pd(OAc)₂/CF₃COOH dans la réaction d'acétoxylation et de dimérisation des certains hydrocarbures [48-49].

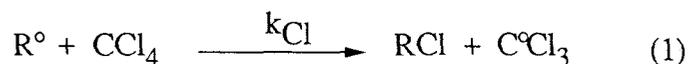
En résumé, ces produits de couplage au niveau du carbone aromatique peuvent être formés simultanément par voie radicalaire et ionique [97-100], mais la part relative revenant à chacun n'est pas facile à déterminer.

Par ailleurs, la dimérisation oxydante de l'éthylbenzène ainsi obtenue avec le système [Rh]/Zn/CF₃COOH, en absence de tout composé chloré, montre l'action directe de l'entité [Rh]⁰ (17 e⁻) sur la liaison C-H benzylique

A partir de ce résultat et de ceux rapportés dans la littérature [83], nous proposons le mécanisme présenté dans le paragraphe suivant .

V.G - APPROCHE MECANISTIQUE

Plusieurs travaux ont été réalisés pour étudier le mécanisme de la réaction de transfert d'un chlore à un alcane, lequel se montre plus réactif que les halogénure d'alkyle [90a-92-93] :



Dans la réaction (1), les valeurs de k_{Cl} sont de l'ordre de 10^4 à $10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour un radical tertiaire ou primaire et de $10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour un radical très réactif tel que le phényle [101]. Dans le cas du cyclohexyle elle passe de $4,9 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 37°C à $1,9 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 60°C [90a].

Contrairement à k_{Cl} , la constante de vitesse k_H ($60 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) est très faible, ceci indique que la cinétique de la réaction (2) est fortement conditionnée par les facteurs thermodynamiques. En effet l'énergie de la liaison C-H d'un alcane est très élevée pour en faire un donneur d'un radical H⁰ en présence d'une liaison C-Cl.

Ainsi il a été montré, dans la réaction du cyclopentane et cyclohexane avec CCl_4 en présence de peroxyde de tert-butyle comme initiateur, que le seul produit de la phase de terminaison est C_2Cl_6 qui se forme en quantité relativement importante. Cette observation montre que la réaction (2) est l'étape cinétiquement déterminante de la réaction globale.

Dans notre cas, la difficulté se situe principalement au niveau de la phase d'initiation après la production du radical $[\text{Rh}(\text{dppe})_2]^\circ$ qui initie la première étape du mécanisme:



En présence de CCl_4 , deux voies d'initiation sont envisageables: la première, dans laquelle l'entité $[\text{Rh}]^\circ$ agit sur la liaison C-H:

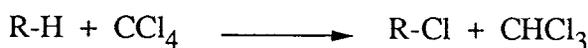


et la deuxième, l'entité en question produit des radicaux trichlorméthyle^o.

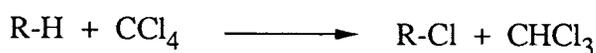
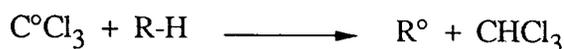


et par suite deux processus de propagations A et B respectivement sont ainsi possibles

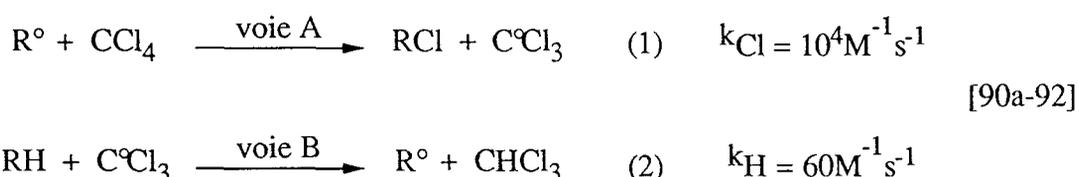
processus A associé à la phase qui consiste à produire le radical alkyle en premier



processus B associé à la phase qui consiste à produire le radical $\text{C}^\circ\text{Cl}_3$ en premier



Dans le processus A, associé à la première phase d'initiation l'abstraction de l'hydrogène se fait par action de l'entité active $[\text{Rh}]^\circ$ (17e-) sur la liaison C-H, donnant ainsi l'hydrure H-[Rh] et le radical R° , lequel réagit sur le tétrachlorure de carbone pour donner R-Cl et le radical trichlorométhyle avec une constante de vitesse de l'ordre de 10^4 à $10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ légèrement dépendante de la nature du radical alkyle (éq 1) [90a-92]



Cette cinétique importante de transfert du Cl vers le radical R° pourrait être à l'origine de l'absence des produits de couplage ou de dismutation de R° . Dans le but de mettre ce dernier en évidence, nous avons testé sans succès, en présence de CCl_4 à 60°C , la réaction de cy- C_6H_{12} (185 mmol) avec l'espèce $[\text{Rh}]^\circ$ provenant de RhCl_2 (0,25 mmol) réduit par la poudre de zinc (30,6 mmol) en milieu benzonitrile (30 ml)



Dans ces conditions opératoires la réaction suivante n'a pas eu lieu:

cy- $\text{C}_6\text{H}_{12} + [\text{Rh}]^\circ \longrightarrow$ pas de produits. Cependant celle-ci a déjà fait l'objet des travaux de Eisenberg (cf.paragraphe III).

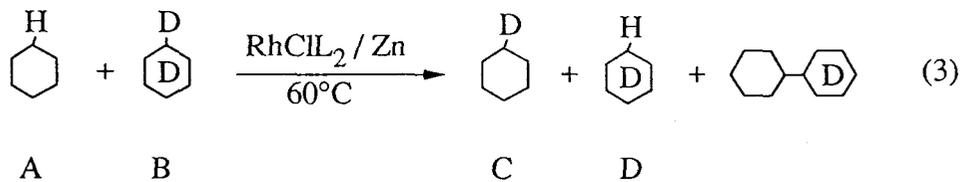
Par contre, en absence de toute liaison C-H, et à partir de 3ml (31 mmol) de CCl_4 et 0,15 mmol de RhCl_2 réduit par la poudre de zinc (30,6mmol) à 60°C en milieu benzonitrile (30 ml), nous avons observé C_2Cl_6 issu de la réaction suivante



En effet le radical $\text{C}^\circ\text{Cl}_3$ ainsi produit, reconnu stable et peu réactif (propriété corrélative de la faible énergie de la liaison C-Cl), ne peut réagir que sur lui même pour donner le dimère : $2\text{C}^\circ\text{Cl}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6$, processus dont l'énergie d'activation est très faible.

Par ailleurs, il est possible que le radical R° réalise un échange avec R-H pour redonner l'alcane dont il est issu. Pour vérifier cette hypothèse nous avons conduit la réaction d'échange

H/D entre cy-C₆H₁₂ et cy-C₆D₁₂ (14mmol /14mmol) dans 30 ml de benzonitrile à 60°C en présence de 0,5g (0,54 mmol) de RhClL₂ réduit par le zinc (30,6mmol)



L'analyse spectrale (S.M) a été exploitée en calculant les rapports des intensités relatives: C/A et D/B en fonction du temps (tableau 14) .

Tableau 14 analyse spectrale des intensités relatives (I %) de la réaction (3)

temps	Intensité (%)					
	A cy-C ₆ H ₁₂	B cy-C ₆ D ₁₂	C cy-C ₆ H ₁₁ D	D cy-C ₆ D ₁₁ H	C/A	D/B
0	58,57	59,94	3,88	2,81	0,066	0,047
46 h 62,67	60,24	4,23	2,87	0,067	0,047	
8 jours	68,96	53,76	4,29	2,48	0,062	0,046

Conditions: PhCN = 30 ml, cy-C₆H₁₂ = 1,5 ml (14mmol), cy-C₆D₁₂ = 1,5 ml (14 mmol),
RhCl(dppe)₂ = 0,5 g (0,54 mmol), Zn = 2g (30,6 mmol), T = 60°C

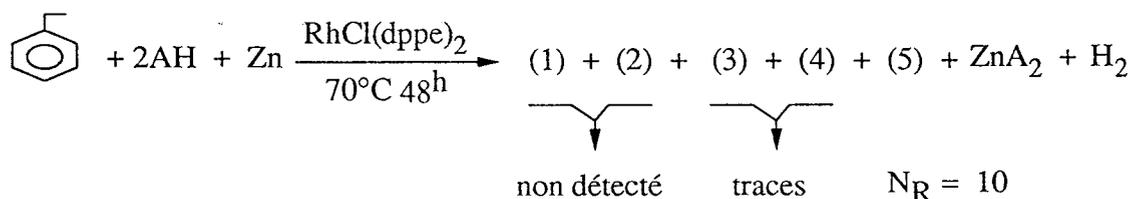
On n'observe pas de variations significatives des rapports C/A et D/B, aux erreurs expérimentales près (liées à l'appareil), ils peuvent donc être considérés constants et cette expérience montre que le radical cyclohexyle n'est quasiment pas formé par interaction avec le [Rh]^o.

En conclusion, la réaction d'un alcane avec CCl₄ est contrôlée par les facteurs thermodynamiques induits essentiellement par l'énergie élevée de la liaison C-H. La détection de C₂Cl₆ provenant de la dimérisation de C^oCl₃ d'une part et l'absence des produits de couplage ou de dismutation d'autre part, prouvent que l'étape d'abstraction de l'hydrogène est cinétiquement déterminante pour la réaction globale entre le CCl₄ et l'alcane .

La présence conjointe de R-Cl et de CHCl_3 , que ce soit dans le processus A ou B constitue une des meilleures preuves du caractère radicalaire de la réaction d'un alcane avec le tétrachlorure de carbone par le biais de l'entité active $[\text{RhCl}(\text{dppe})_2]^\circ$ (17e-), qui est régénérée continuellement dans le milieu. En effet le nombre de rotation N_R du catalyseur serait fonction de la longueur de la chaîne uniquement si le complexe rhodié réoxydé en bis-1-2(diphénylphosphino)éthane chloro-rhodium n'était réduit à nouveau par électrolyse ou réaction directe avec le zinc:



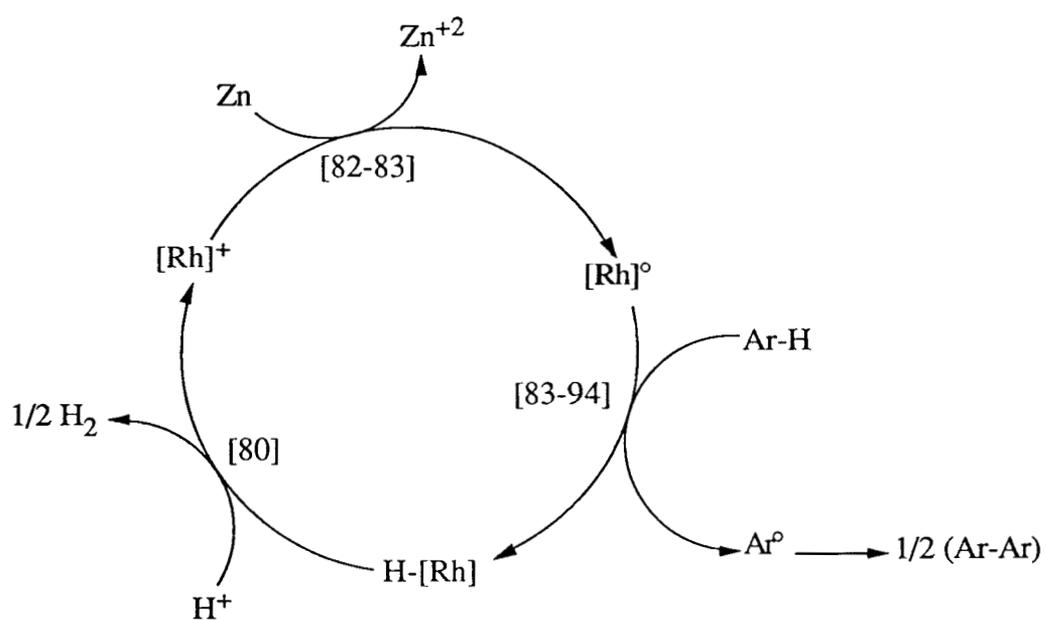
Par ailleurs, lors de la dimérisation oxydante de l'éthylbenzène, en absence de CCl_4 , et par le biais du système $[\text{Rh}] / \text{Zn} / \text{CF}_3\text{COOH}$ (cf. V.E), le cycle catalytique ci-dessous peut être envisagé. Le processus commence par la réduction monoélectronique de l'espèce cationique $[\text{Rh}]^+$ en espèce active $[\text{Rh}]^\circ$ [82-83] laquelle réagit sur le composé aromatique pour donner le radical aryle et l'hydruire H- $[\text{Rh}]$. Ce dernier, par action de l'acide trifluoroacétique, se transforme à nouveau en espèce cationique $[\text{Rh}]^+$ [80]. Le radical aryle quant à lui, se dimérise pour donner les produits (1), (2), (3) (4) et (5) précédemment identifiés.



(5) = o.o'diéthyl 1.1'biphényle ou p.p'diéthyl 1.1'biphényle

(1) et (2) = diastéréoisomères de 2-3 diphényl butane

$\text{AH} = \text{CF}_3\text{COOH}$



Mécanisme proposé lors de la dimérisation oxydante de l'éthylbenzène par le biais du système $[\text{Rh}] / \text{Zn} / \text{CF}_3\text{COOH}$

CONCLUSION:

Par suite de leur inertie chimique et de la thermodynamique peu favorable, la transformation des alcanes en composés fonctionnalisés représente une perte d'énergie importante. Le développement de la chimie organométallique a pu, dans certains cas, réduire la barrière de potentiel et rendre le bilan thermodynamique globalement favorable.

Ainsi, les réactions d'addition oxydante, sur un complexe de métaux de transition généralement de type $CpML_nL'_m$ ($L' = H, CO$ et $M = Rh, Ir, W.$), ont abouti à des résultats remarquables en activation de la liaison C-H. Toutefois, la difficulté rencontrée avec ces complexes, activés chimiquement ou photochimiquement, se situe dans:

-le fait que celle-ci demeure stœchiométrique.

-l'effet de proximité, induit généralement par les ligands, qui favorise la cycloméallation et donc désactive le métal.

-le caractère synergique de la liaison métal-agent fonctionnalisant défavorise la fonctionnalisation de celle de l'alcane déjà coordonné, et redonne dans la plupart des cas l'hydrocarbure de départ par élimination réductrice.

C'est justement pour surmonter cette dernière difficulté que des recherches sur des catalyseurs efficaces ont été développées. Les catalyseurs ainsi mis au point (système de Crabtree, polyhydrure de Felkin...) ont permis la déshydrogénation catalytique des alcanes, en utilisant justement une autre oléfine pour piéger l'hydrogène venant de ces derniers.

Néanmoins, ces réactions de transfert de l'hydrogène sont loin d'avoir une application pratique du fait qu'un alcane est déshydrogéné au détriment de l'hydrogénation irréversible d'un autre alcène.

La voie radicalaire permet également de fonctionnaliser catalytiquement certains alcanes par le biais du système $RhCIL_2 / CCl_4 / Zn$ ($L =$ dialkylphosphine chélatée) activé électrochimiquement à $60^\circ C$ en milieu benzonitrile sans sel de fond. Son potentiel de réduction:

$RhCIL_2 + e^- \longrightarrow [RhL_2]^\circ + Cl^-$, est fixé à $-2 V/Ag$ déterminé par une étude voltampérométrique réalisée au préalable. Différents matériaux ont été testés en tant qu'anode soluble, seuls Sn, Al et Zn ont donné lieu à des résultats positifs. Avec ce dernier métal, nous avons noté des performances tout à fait remarquables en terme de conversion de l'alcane et du rendement faradique. Cette observation nous a amené à constater qu'une réaction d'oxydo-réduction a lieu entre l'anode du zinc et le précurseur $RhCIL_2$, sans qu'il soit nécessaire d'imposer de potentiel de réduction à la solution .



Ce résultat intéressant nous a incité à reconduire la réaction de chloration des alcanes en utilisant la poudre du zinc comme réducteur pour générer le radical $[\text{RhL}_2]^\circ$ réputé être actif vis à vis de la liaison C-H. Les résultats ainsi obtenus sont relativement plus importants que ceux notés par la voie électrochimique (cf.chap IV tableau 3).

Le système ainsi obtenu $[\text{Rh}] / \text{Zn}$ n'a aucune affinité vis à vis des réactions d'échange H/D dans les alcanes, toutefois il montre une sélectivité comparable à celle observée avec les initiateurs chimiques

En présence de CCl_4 , la fonctionnalisation de la liaison C-H ne constitue pas en soi un processus chimique difficile, mais la difficulté se situait dans la phase d'initiation pour laquelle il était nécessaire d'établir si l'espèce réduite $[\text{Rh}]^\circ$ activait la liaison C-H ou la liaison C-Cl. D'après nos résultats, il apparaît que C-Cl de faible énergie est la plus facilement activable.

Les aromatiques sont également activés par ce même système. Les produits ainsi obtenus sont des chloroaryles et des dimères. Ces derniers sont en quantité relativement plus importante et peuvent être issus de deux voies différentes:

-couplage radicalaire Ar-Ar.

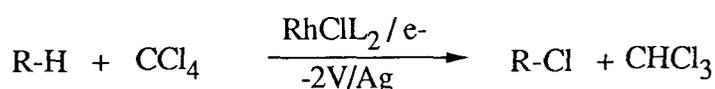
-alkylation ionique de type Friedel-Crafts au moyen de ZnCl_2 formé dans le milieu, ou de type Wurtz par action de zinc destiné, a priori, pour réduire le rhodium(I) en rhodium(0). La présence de CF_3COOH dans le milieu favorise le couplage au niveau du noyau aromatique plutôt que sur la chaîne latérale.

Le système $[\text{Rh}] / \text{Zn} / \text{CF}_3\text{COOH}$ a permis également la dimérisation catalytique de l'éthylbenzène (480% /Rh). Associé à CCl_4 , il devient beaucoup plus actif ($N_R = 47$ contre 10 en milieu non acide).



RESUME

Certains alcanes peuvent être fonctionnalisés catalytiquement par le biais du complexe RhClL_2 (L = diphosphine chélatée), réduit électrochimiquement à $-2\text{V}/\text{Ag}$ en milieu benzonitrile sans sel de fond, sur cathode de platine, en présence d'une anode d'étain, d'aluminium ou de zinc:



Nous avons noté des résultats tout à fait remarquables en terme de conversion de l'alcane et du rendement faradique à la suite d'une réaction d'oxydo-réduction se produisant entre l'anode de zinc et le précurseur catalytique RhClL_2 , sans qu'il soit nécessaire d'imposer de potentiel de réduction à la solution,

Le système ainsi obtenu $\text{RhClL}_2/\text{Zn}/\text{CCl}_4$ est plus actif que le système électrochimique et montre une sélectivité comparable à celle observée avec les initiateurs chimiques, et un effet isotopique très important. Toutefois, ce système ne catalyse pas les réactions d'échange H/D en milieu hydrocarboné.

La réaction de transfert d'un Cl de CCl_4 vers l'alcane s'effectue selon un processus radicalaire. Ce dernier est initié par l'entité $[\text{RhL}_2]^\circ$ à $17e^-$ obtenue à partir de son précurseur catalytique RhClL_2 par réduction cathodique, ou chimiquement par la poudre de zinc.

Les expériences ont montré que l'espèce $[\text{RhL}_2]^\circ$ activait préférentiellement la liaison C-Cl par rapport à la liaison C-H.

Les aromatiques sont aussi dimérisés catalytiquement par ce même système chimique. Les produits ainsi obtenus sont issus d'un couplage radicalaire Ar-Ar, ou ionique (type Friedel et Crafts).

Le système $\text{RhClL}_2/\text{Zn}/\text{CF}_3\text{COOH}$ a permis également la dimérisation catalytique de l'éthylbenzène en o.o'diéthyl 1.1'biphényle (nombre de rotations: 4,8), résultat qui a pu être nettement amélioré en présence de CCl_4 (nombre de rotations 47).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. CHATT and J.M. DAVIDSON
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1965, 843.
- [2] H.D. EMPSALL, E.M. HYDE, B. WEEK
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1977, 589.
- [3] a) R. DICOSIMO, S.S. MOORE, A.F. SOWINSKI, G.M. WHITESIDES
J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 124.
- b) R. DICOSIMO, P. POWLEY, A.F. SOWINSKI, G.M. WHITESIDES
J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 6713.
- c) R. DICOSIMO, G.M. WHITESIDES
Organometallics, 1982, 1, 13.
- [4] H.A. JAVOWICZ and R.G. BERGMAN
J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 352.
- [5] a) S.J. McLAIN, R.R. SCHROCK, P.R. SHARP, M.R. CHURCHILL, W.J. YOUNG
J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 263
b) *ibid* Inorg. Chem., 1979, 18, 1697.
- [6] L. BUCHWALD, B.T. WATSON, J.C. HUFFMAN
J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 7411.
- [7] G. ERKER J. Organomet. Chem., 1977, 134, 189.
- [8] P.J. FAGAN, J.M. MANRIQUEZ, E.A. MAALTA, A.M. SEYAM, T.J. MARKS
J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 6650.
- [9] a) C.M. FENDRICK, T.J. MARKS
J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 425
b) *ibid* 1984, 106, 2214.
c) J.W. BRUNO, M.R. DUTTERA, C.M. FENDRICK, T.J. MARKS
Inorg. Chem. Ada., 1984, 94, 271.
- [10] a) R.H. CRABTREE, F.M. LELLEA, J.M. MIHELIC and J.M. QUIVK
J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 107.
b) *ibid* J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 7738.

- c) H. FELKIN, T. FILLEBEEN-KHAN, Y. GAULT
Tetrah. Lett, 1984, 25, 1279.
H. FELKIN, T. FILLEBEEN-KHAN, Y. GAULT
Tetrah. Lett, 1985, 26, 1999.
- d) M.J. BURK, R.H. GRABTREE, C.P. PARNELL, R.J. URIATRE
J. Organomet., 1984, 3, 816.
- e) M.J. BURK, R.H. GRABTREE, C.P. PARNELL, R.J. URIATRE
J. Organomet., 1987, 7, 696.
- [11] a) P.A. STOUTLAND, R.G. BERGMAN
J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 4581.
b) ibid 1988, 110, 5732.
- [12] J.K. HOYANO, W.A.G. GRAHAM
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1984, 624.
- [13] a) M.L.H. GREEN
Pure. Appl. Chem., 1978, 50, 27.
b) M.L.H. GREEN
J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 1979, 1157.
c) M.L.H. GREEN
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1972, 1114.
- [14] W.D. JONES and F.J. FEHER
J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 1650.
- [15] a) J. HALPERN
Acc. Chem. Res., 1982, 15, 332.
b) J. HALPERN
Inorganic. Chem. Acta., 1985, 100, 41.
- [16] J.K. HOYANO, W.A.G. GRAHAM
J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 3723.
- [17] M. BERRY, M.L.H. GREEN
J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 1979, 1950.
- [18] J.M. BUCHAMAN, A.C. KOVAC, R.G. BERGMAN
J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 1121.

- [19] a) M.B. TAYKIN, A.E. SHILOV
A. Zh. Fiz. Klein, 1969, 43, 2174.
b) R.J. HODGES, D.E. WEBSTER, P.B. WELLS
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1971, 462.
- [20] R.A. PERIANA, R.G. BERGMAN
Organomet, 1984, 3, 508.
- [21] a) W.D. JONES, F.J. FEHER
Organomet, 1983, 2, 562.
b) W.D. JONES, V.L. CHAUDLER, F.J. FEHER
Organomet, 1990, 9, 164.
- [22] J.K. HOYANO, A.D. Mc MASTER, W.A.G. GRAHAM
J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 7190.
- [23] a) B.J. FISHER, R. EISENBERG
Organomet, 1983, 2, 764.
b) R.T. PRICE, R.A. ANDERSEN, E.L. MUETTERTIES
J. Organomet. Chem., 1989, 376, 407.
- [24] A.J. KUMIEN, R. EISENBERG
J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 535.
- [25] a) T. SAKAKURA, M. TANAKA
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1987, 758.
b) T. SAKAKURA, M. TANAKA
Chem. Lett, 1987, 249
c) T. SAKAKURA, T. HAYASHI, M. TANAKA
Chem. Lett, 1987, 859.
- [26] T. SAKAKURA, K. SASAKI, M. TANAKA
Chem. Lett, 1988, 155.
- [27] E.M. GORDON, R. EISENBERG
J. Mol. Catal., 1988, 45, 57.
- [28] C.T. SPILLETT and P.C. FORD

- J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 1933.
- [29] R. PERIANA and R.G. BERGMAN
J. Am. Chem. Soc., 1989, 108, 7332-7355.
- [30] H. MORRISON, R. BRANIARD and D. RICHARDSON
Chem. Comm., 1968, 1653.
- [31] Handbook of chemistry and physics "62ed" : CRC Press Coca Raton, FL. 1981
Benson-S-W. "Thermochemical Kinetics" Wiley - Interscience : New-York, 1976.
- [32] S.W. JOHSON, R. EISENBERG
J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 3148.
- [33] D. WINK, P.C. FORD
J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 1794.
- [34] T. SAKAKURA, M. TANAKA
Chem. Lett., 1988, 263.
- [35] K. NORNIVA and Y. SAITO
J. Mol. Catal., 1989, 54, 57.
- [36] a) C.K. GHOSH, J.K. HOYANO, R. KRENTZ, W.A.G. GRAHAM
J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 5480.
b) C.K. GHOSH, W.A.G. GRAHAM
J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 4726.
c) C.K. GHOSH, W.A.G. GRAHAM
J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 375.
- [37] J. POWELL, B.L. CHAW
J. Chem. Soc.,A 1968, 211.
- [38] M. BERRY, N.J. COOPER, M.L.H. GREEN, S.J. SIMPSON
J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 1980, 29.
- [39] F.G.N. CLOCK, J.G. GREEN, M.L.H. GREEN, C.P. MORLEY
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1985, 945.

- [40] R.G. BERGMAN, P.F. SEIDLER, T.T. WENZEL
J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 4358.
- [41] a) P.J. DESROSIER, R.S. SHINOMATO, T.C. FLOOD
J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 1346.
b) P.J. DESROSIER, R.S. SHINOMATO, T.C. FLOOD
J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 7964.
- [42] L.E. SCHOCK, C.P. BRUCK, T.J. MARKS
Organomet, 1987, 6, 232.
- [43] a) Y. FUJIWARA, T. KAWANCHI, H. TANIGUCHI
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1980, 220.
b) Y. FUJIWARA, I. MORITANI, S. DANNO, R. ASANO, S. TERANICHI
J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 7166.
O. MORUYAMA, M. YOSLUDOMI, Y. FUJIWARA, H. TANIGUCHI
Chem. Lett., 1979, 1229.
c) Y. FUJIWARA, I. KAVATA, T. KAWANCHI, H. TANIGUCHI
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1982, 132.
- [44] Y. FUJIWARA, I. KAWATA, H. SUGIMOTO, H. TANIGUCHI
J. Organomet. Chem., 1983, C35-C36, 256.
- [45] Y. FUJIWARA, I. KAWATA, H. SUGIMOTO, H. TANIGUCHI
J. Organomet. Chem., 1984, C44-C46, 266.
- [46] Y. FUJIWARA, T. JUITOKU, Y. UCHIDA
New. J. Chem., 1989, 13, 649.
- [47] M. YAMAMURA, I. MORITANI, A. SONODA, S. TERANICHI, Y. FUJIWARA
J. Chem. Soc. Perkin I, 1973, 203.
- [48] a) A. SEN, E. GRETZ, T.F. OLIVER, Z. JIANG
New. J. Chem., 1989, 13, 755.
b) A. SEN, E. GRETZ, T.F. OLIVER, Z. JIANG
J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 8109.
- [49] I.V. KOZHEVNIKOV, V.I. KIM, E.P. TALZI, V.N. SIDELNIKOV

J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1985, 1392.

- [50] a) A.E. SHILOV "Activation of saturated. Hydrocarbons by transition metal complex" D. REIDEL : Dordrecht 1984 ch. IV.(Reviews).
b) R.A. SHELDON, J.K. KOCHI "metal-catalyzed oxidation of organic compounds", Academic : New-York, 1981.
- [51] a) R. UGO and A. CHIESA
J. Chem. Soc. Perkin I, 1987, 2625.
b) R. UGO and A. CHIESA
J. Organomet. Chem., 1985, 279, 215.
- [52] G. GREGORY, A.R. ZOUMANIDIS, F.C. RAUCH
J. Mol. Catal., 1980, 2, 335.
- [53] D.D.M. WAYNER, F.W. HARTSTOCK
J. Mol. Catal., 1988, 48, 15.
- [54] J.P. KLIMAN, M. KUBECK
J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 1544.
- [55] F.A. COTTON, B.A. FRENZ, D.L. HUNDER
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1974, 755.
- [56] C. CROCHER, W.S. Mc DONALD, R.J. ODELL, B.L. CHAW, R.J. GOODFELLOW
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1979, 498
- [57] K.L.T. WANG, J.L. THOMAS, J.H. BRINTZINGER
J. Am. Chem. Soc., 1974, 96, 3694.
- [58] M.A. GREEN, J.C. HUFFMAN, K.G. CAULTAN
J. Organomet. Chem., 1981, C39, 218.
- [59] a) B. BAUDRY, M. EPHRITIKINE, H. FELKIN, R. HOLMES-SMITH
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1983, 788.
b) B. BAUDRY, M. EPHRITIKINE, H. FELKIN, R. HOLMES-SMITH
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1980, 1243.
ibid 1982, 1235 ibid, 1986, 801.

- [60] J. CHATT, R.S. COFFEY
J. Chem. Soc. A, 1969, 1963.
- [61] a) J.L. GARNETT and R.J. HODGES
J. Am. Chem. Soc., 1967, 87, 4546.
b) J.L. GARNETT and R.J. HODGES
J. Phys. Chem., 1968, 72, 1673.
- [62] V.V. ESKOVA, A.E. SHILOV, A.A. SHTEINMAN
Kinet. Katal., 1972, 13, 534.
- [63] G.W. PARSHALL
Acc. Chem. Res., 1975, 8, 113.
- [64] F.N. TEBBE, G.W. PARSHALL
J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 5234.
- [65] R.G. BERGMAN "Communication Personnel" (1984)
- [66] a) M.L.H. GREEN, D. OTTARE,
Pure 8, Appl. Chem. Vol. 57, 12, 1897, 1985.
b) H. MIMOUN
Laboratoire de cinétique IFP "92506 Rueil Malmaison France".
- [67] J.M. TEDDER
Tetrahedron Vol. 38, 1982, 3, 313.
- [68] R.S. JONES, J.M. MELLOR
J. Chem. Soc. Perkin II, 1977, 511.
- [69] a) A. ONOPCHENKO, G.D. SHULZ
J. Org. Chem., 1973, 38, 3729.
b) A. ONOPCHENKO, G.D. SHULZ
J. Org. Chem., 1975, 40, 3338.
c) A. ONOPCHENKO, G.D. SHULZ
J. Org. Chem., 1978, 38, 909.
d) J. HANOTIER, P. CAMERMAN
J. Chem. Soc. Perkin II, 1972, 2247.
e) A. JONES, W.T. MAGUIRE, A.S. GOLDMAN

- J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 7088.
- f) K. NOMURA, Y. SAITO
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1988, 161.
- g) T. YAMAKAWA, T. KATSURAO, S. SHINODA, Y. SAITO
J. Mol. Catal., 1987, 42, 183.
- [70] a) J.A. OSBORN, G. WILKUISAN, J.J. MROWCA
Inorg Syntheses, 14, 67 (1973).
b) VOGEL'S, Elementary Practical Organic Chemistry Préparations
Third Edition, 356, 1980.
- [71] G.PILLONI, G. ZETTI, S. ZECCHI
J. Organomet. Chem., 1983, 61, 246.
- [72] A. Van Der , A.L. ONDERDELINDEN
Inorg. Syntheses, 14-92, (1973).
- [73] a) J.A. Mc CLEVERTY, G. WILKUISAN
Inorg. Syntheses, 10-68 (1973).
b) G. PILLONI, G. ZETTI, M. MARTELLI
J. Electroanal. Chem., 1975, 63, 424.
- [74] G. ZETTI, G. PILLONI
J. Organomet. Chem., 1983, 246, 61.
- [75] P. LAHUERTA, J. SOTO
New J. Chem. Vol. 11, n° 5, 1987, 411.
- [76] G. PILLONI, S. VALCHER
J. Electroanalitiche, 63, 40, 1972.
- [77] a) J.P. COLLMAN, R. ROPER
J. Am. Chem. Soc., 90, 2282, 1968.
b) J.P. COLLMAN, R. ROPER
J. Am. Chem. Soc., 88-21, 5035, 1966.
- [78] D.C. OLSAN, W. KEIM
Inorg Chem, 9, 1969, 2028.

- [79] a) G. SCHIAVAN, S. ZECCHIN, G. PILLONI
J. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 39, 1977, 115.
b) L. VASKA, J. PEONE
J. Chem. Comm., 1971, 418.
- [80] A. SACCO, R. UGO
J. Chem. Soc., 1964, 3274.
- [81] B.R. JANES, D. MAHAJAN
Can. J. Chem. Vol. 57, 1979, 180.
- [82] A.J. KUNIN, E.J. NANNI, R. EISENBERG
Inorg. Chem., 24, 1985, 1852.
- [83] J.A. SOFRANKO, R. EISENBERG
J. Am. Chem. Soc., 102, 1980, 1163.
- [84] a) J.A. SOFRANKO, R. EISENBERG
J. Am. Chem. Soc., 101, 1979, 1042.
b) G. PILLONI, E. VECCHI, M. MARTELLI
J. Electroanal. Chem., 45, 1973, 147.
- [85] BOON-KENG. TEO, A.L. GISBERG
J. Am. Chem. Soc., 98, 1976, 3027.
- [86] a) A.J. KUNIN, R.W. KREILICK, R. EISENBERG
J. Am. Chem. Soc., 109, 1987, 6313.
b) B.R. JAMES, D. MAHAJAN, S.J. RETTIG, G.M. WILLIAMS
Organomet., 2, 1983, 1452.
- [87] J. CHATT, S.A. BUTTER
Chem. Comm., 1967, 501.
- [88] J. HALPERN, D.P. RILEY, A.S.C. CHAN, J.J. PLUTH
J. Am. Chem. Soc., 99, 1977, 8055.
- [89] M.J. BURK. Robert, H. CRALATREE, D.V. Mc GRATH
Anal. Chem., 1986, 58, 977.

- [90] a) J.A. HAWARI, S. DAVIS, B.C. GILBERT, P.S. ENGEL, D. GRILLER
J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 4721.
b) S. KAJIGAESHI, T. KAKINAMI, M. MOROWAKI
Tetrahedron. Lett., Vol. 29, n° 45, p. 5783.
- [91] a) T. SAKAKURA, T. SODYAMA, Y. TOKUNAGA, M. TANAKA
Chem. Lett., 2211, 1987.
b) M.T. EDMISON
c) Chem. Rev., 57, 77, 1957.
d) D.R. ANGOOD, G.H. WILLIAMS
ibid 57, 123, 1957.
- [92] F.D. KOPINKE, G. ZIMMERMANN, K. AUDER
J. Org. Chem., 1985, 54, 3571.
- [93] R. DAVIS, I.F. GROVES, C.C. ROWLAND
J. Organomet. Chem., 239, 1982, C9-C11.
- [94] a) K.J.D.R., B.B. WAYLAND
J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 7941
b) A.E. SHERRY, B.B. WAYLAND
J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 1259.
- [95] R.E. BUCKLES, D.F. KNAACK
J. Chem. Soc., 25, 20, 1960.
- [96] a) E.S. HUYSER, B. GIDDINGS
J. Chem. Soc., 27, 3391, 1962.
b) M. BATTEGAY, W. KERN
Bull. Soc. Chim., 41, 38, 1927.
- [97] H. LANGHALS, H. FISHER
Chem. Ber., 111, 543, 1978.
- [98] G.W. BUCHANAN, G. MONTANDO, P. FINOCCHIARO
Can. J. Chem., Vol. 52, 1974.3196.
- [99] G. MONTANDO, S. CACCAMES, P. FINOCCHIARO, F. BOTTINO

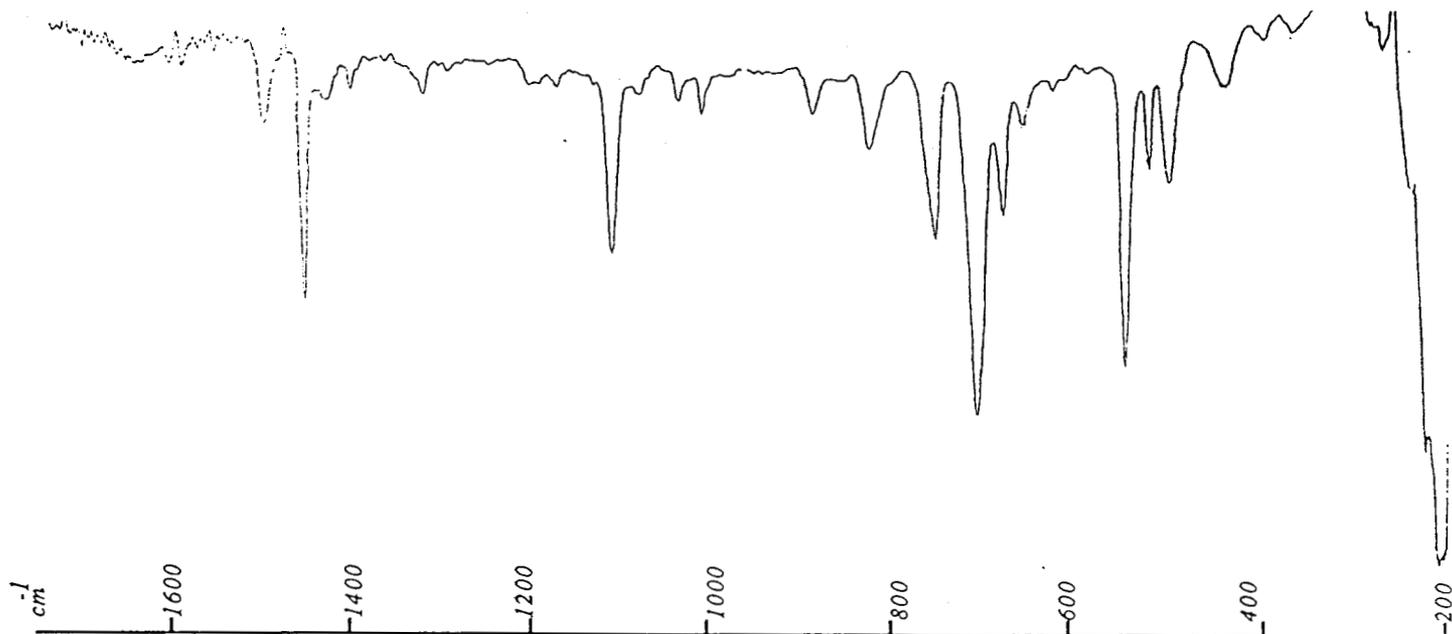
Bull. Chem. Soc. of Japan, Vol. 44, 1439, 1971.

- [100] T. ANDO, S. SUMI, T. KAWATE, J. ICHIHARA, T. HANAFUSA
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1984, 439.
- [101] J.FOSSEY.,J.SORBA ET D.LEFORD
Actualité Chimique, Mars-Avril.1990

ANNEXE. III.C

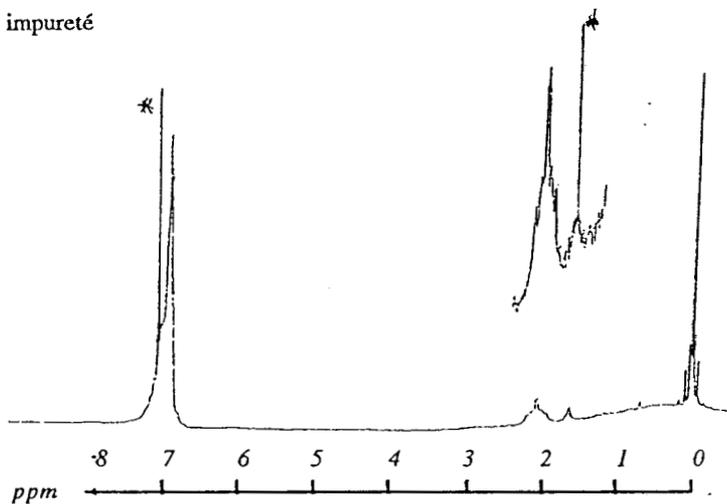
**Analyse spectrale du complexe $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$
Caractérisation.**

Spectre infrarouge du complexe $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$ réalisé dans KBr à 25°C .

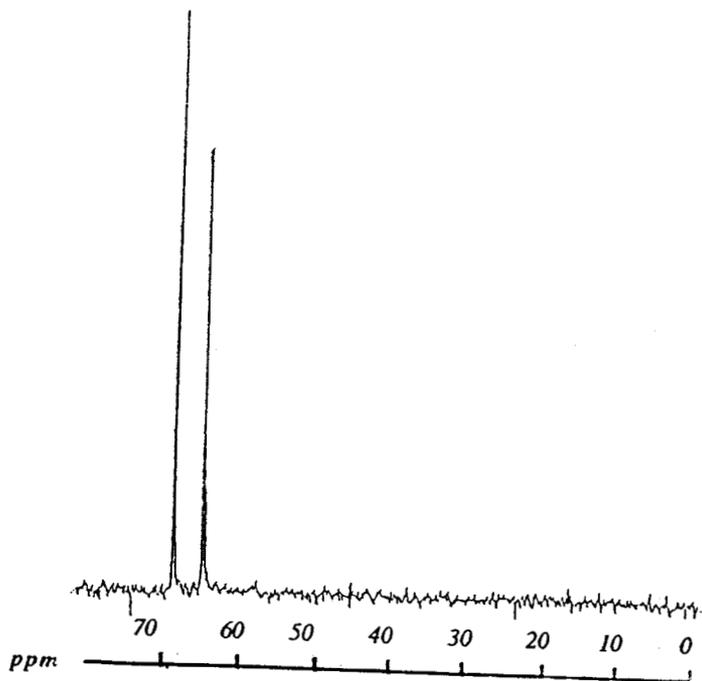


Spectre RMN^1H du complexe $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$ en solution dans $\text{CDCl}_3 + \text{TMS}$ à 25°C

* impureté



Spectre RMN^{31}P du complexe $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$ en solution dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5 + \text{TMS}$ à 25°C



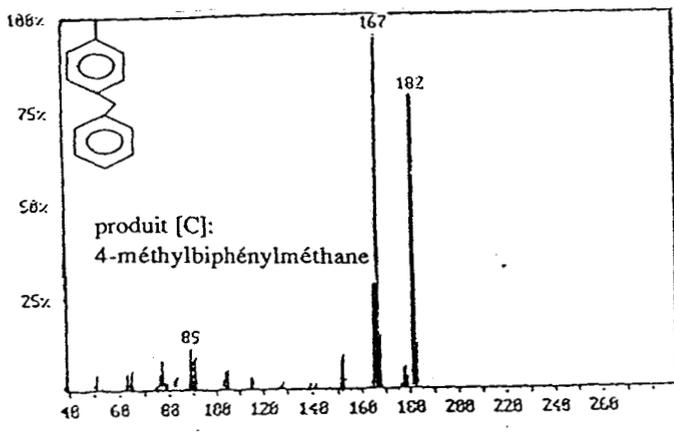
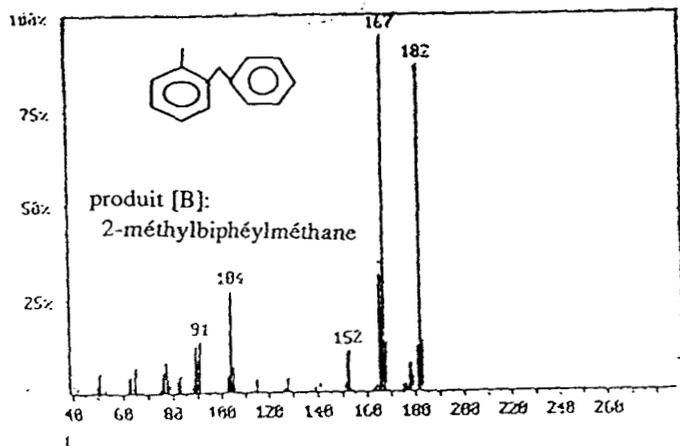
ANNEXE. V.B

Analyse structurale des produits de la réaction entre le toluène et le tétrachlorure de carbone: produits [B] et [C].

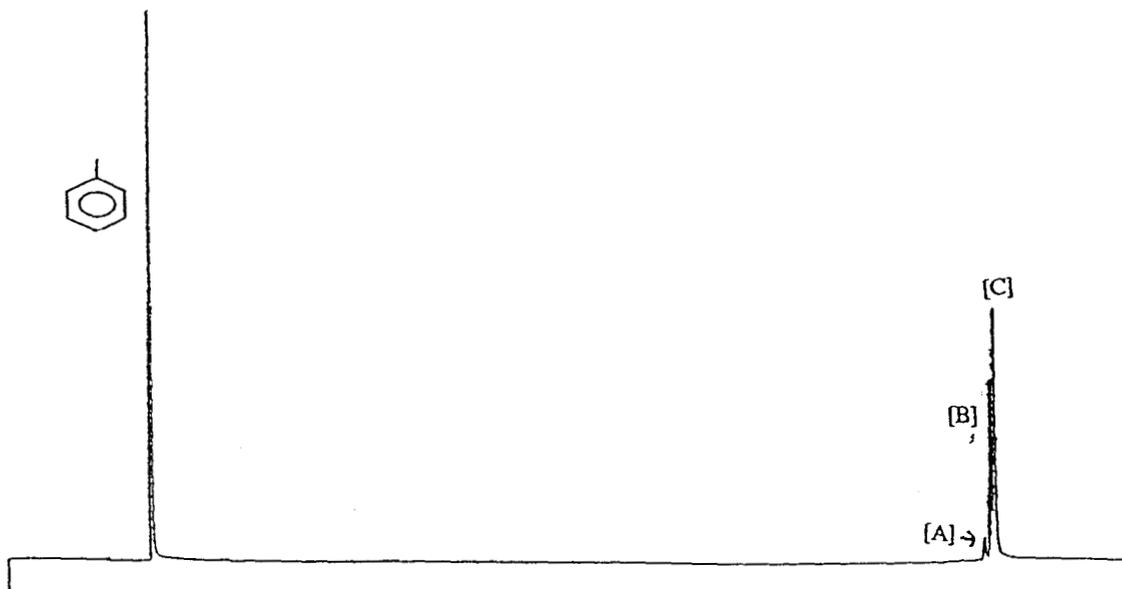
PREPARATION DES PRODUITS [B] ET [C]

Dans un tube de Schlenk surmonté d'un réfrigérant , maintenu à 110°C sous azote et sous agitation magnétique, on introduit 40 ml (377 mmol) de toluène , 10 ml (103 mmol) de CCl₄ , 15ml (82 mmol) de peroxyde de tert-butyle et 2 g(30,6mmol) de zinc en poudre.

Après 6 jours , l'agitation et chauffage sont arrêtés et le mélange réactionnel est débarrassé du peroxyde et de la poudre du zinc par passage sur colonne d'alumine neutre.L'analyse CPV montre la formation des produits [B] et [C].Ensuite leur purification a été réalisée par traitement chromatographique sur une colonne type SE 30.



Spectre de masse des produits de la réaction entre $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ et CCl_4 .

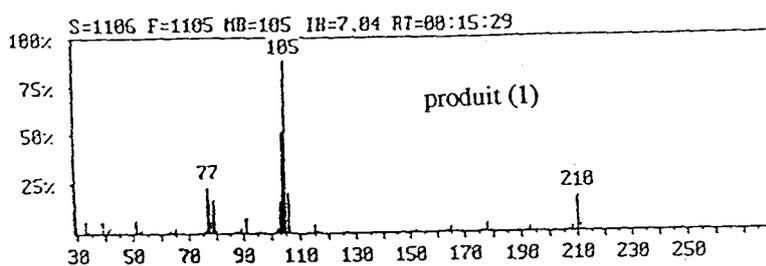
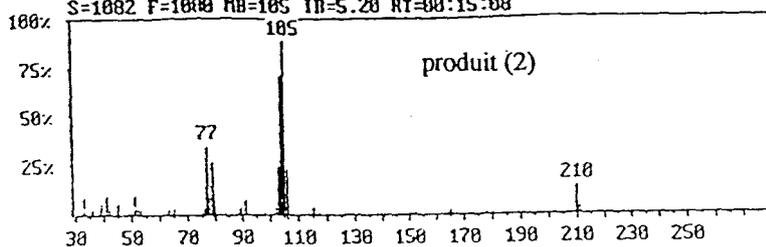


Analyse chromatographique des produits de la réaction entre $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ et CCl_4 .

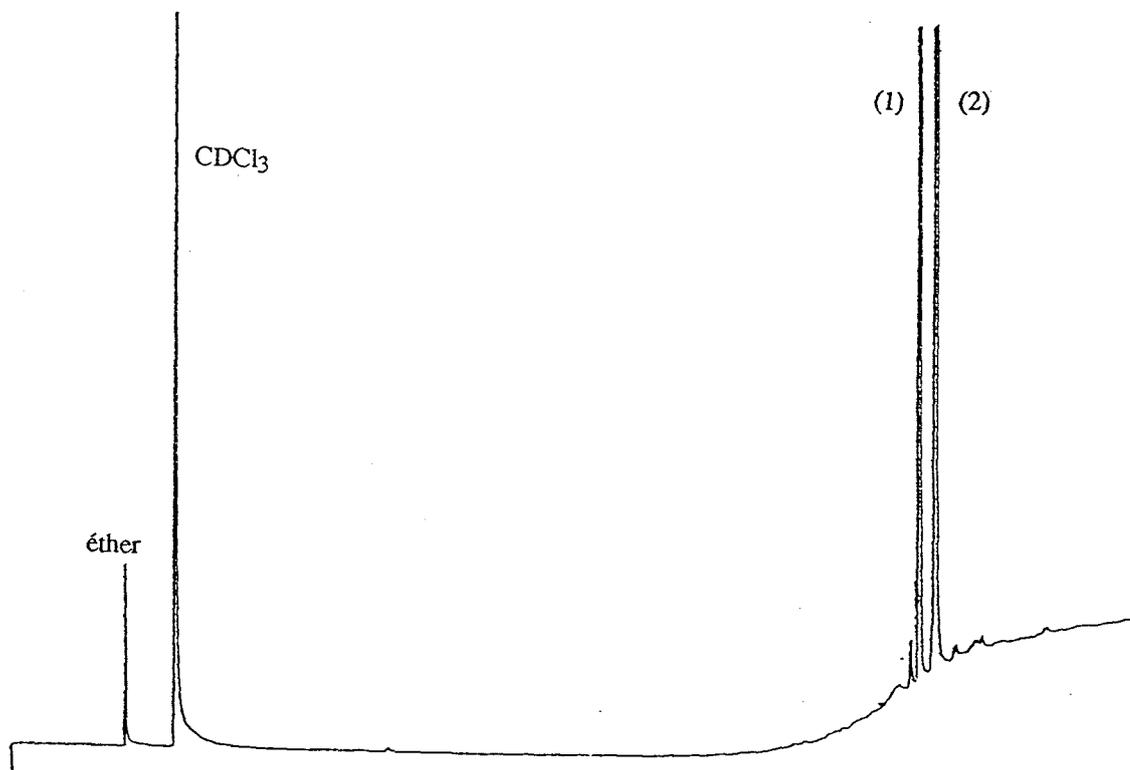
ANNEXE. V.C

**Analyse structurale des produits de la réaction entre le
l'éthylbenzène et le tétrachlorure de carbone: produits (1) et (2).**

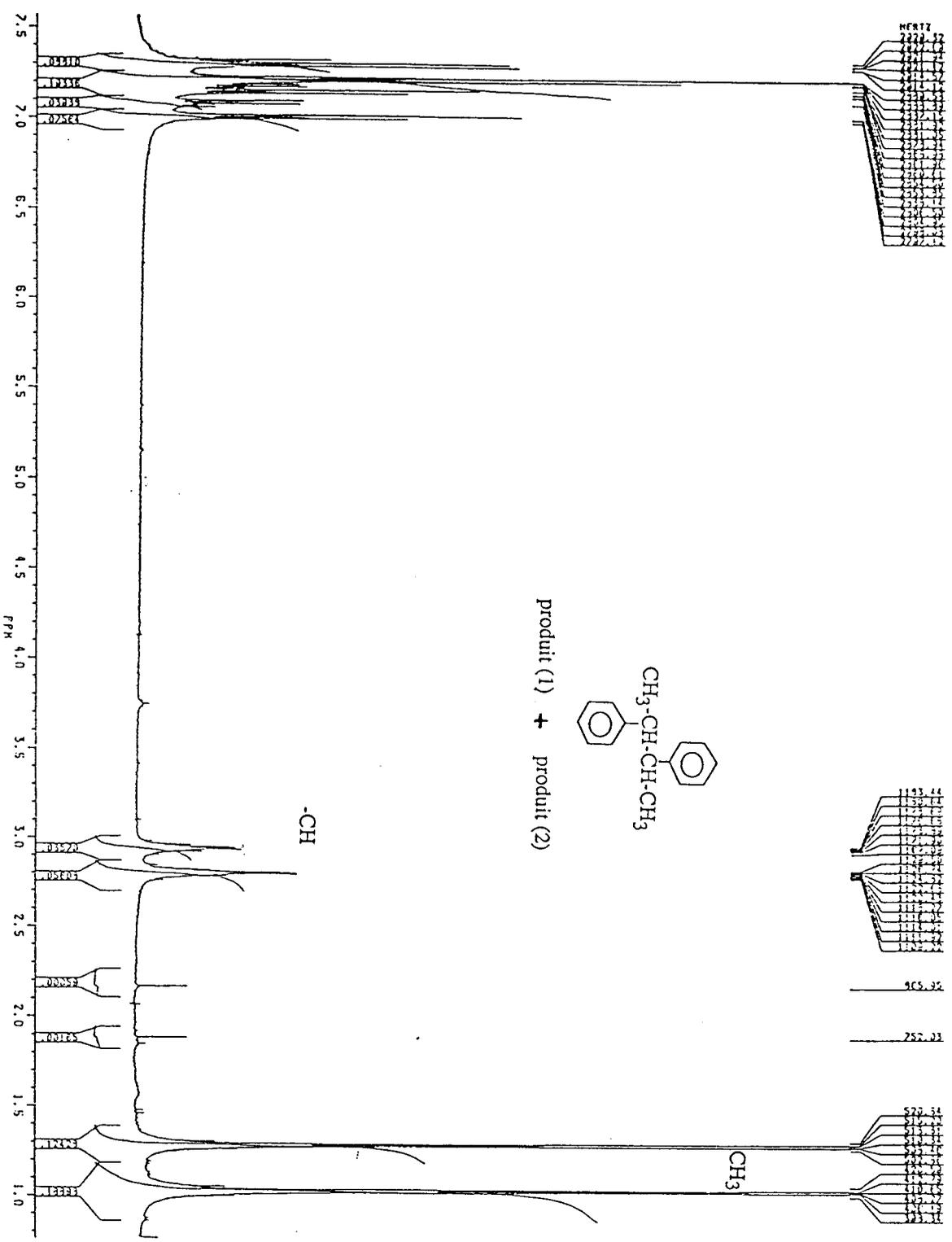
N°3 0,3µl ISOH.60°C 60/230/10⁵mm 0,3bar 12 JUIN 1998
Fichier: MOKRINI.DAT Date 06-12-98 Heure 14:14:42
S=1082 F=1000 MB=105 IH=5.28 RT=00:15:08



Spectre de masse des produits (1) et (2)

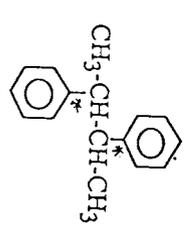
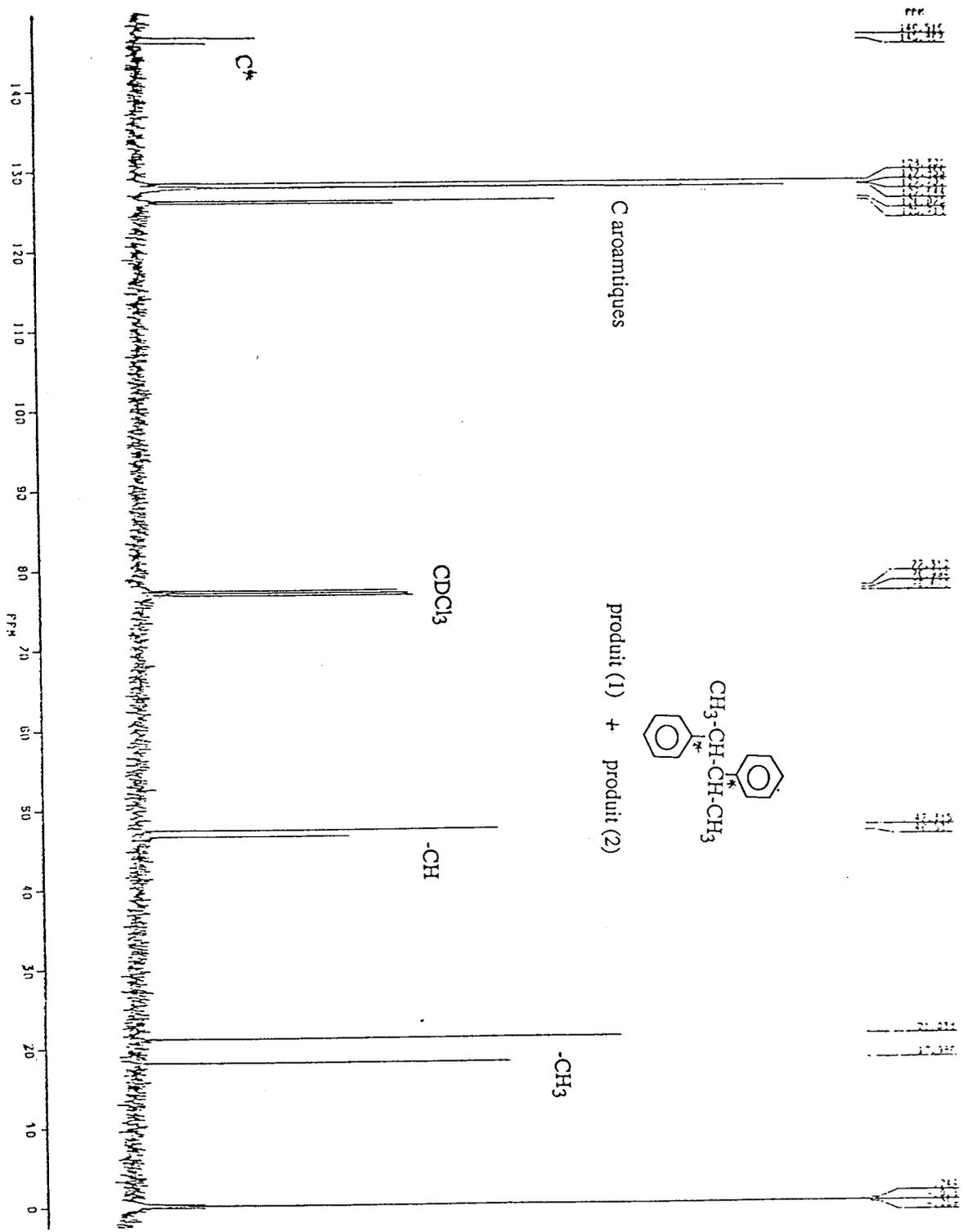


Analyse chromatographique du mélange (1) + (2) en solution dans CDCl₃



Specre de RMN¹H du mélange (1) + (2) en solution dans CDCl₃

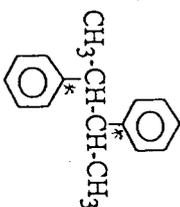
~~EXXON~~
 MDR1560.001
 DHC 15-S-80
 SF 400.134
 ST 133.0
 O1 6300.000
 S1 32268
 T0 32268
 S2/F1 4201.681
 S2/F2 .286
 FV 4.0
 RD 0.0
 RG 5.889
 NS 10
 TE 64
 TE 298
 FV 5300
 OZ 0.0
 OF 10L P0
 LB 0.0
 GR 0.0
 CX 30.00
 CY 0.0
 F1 2.569P
 F2/CH 90.809
 PPM/CH .227
 SR 4405.35



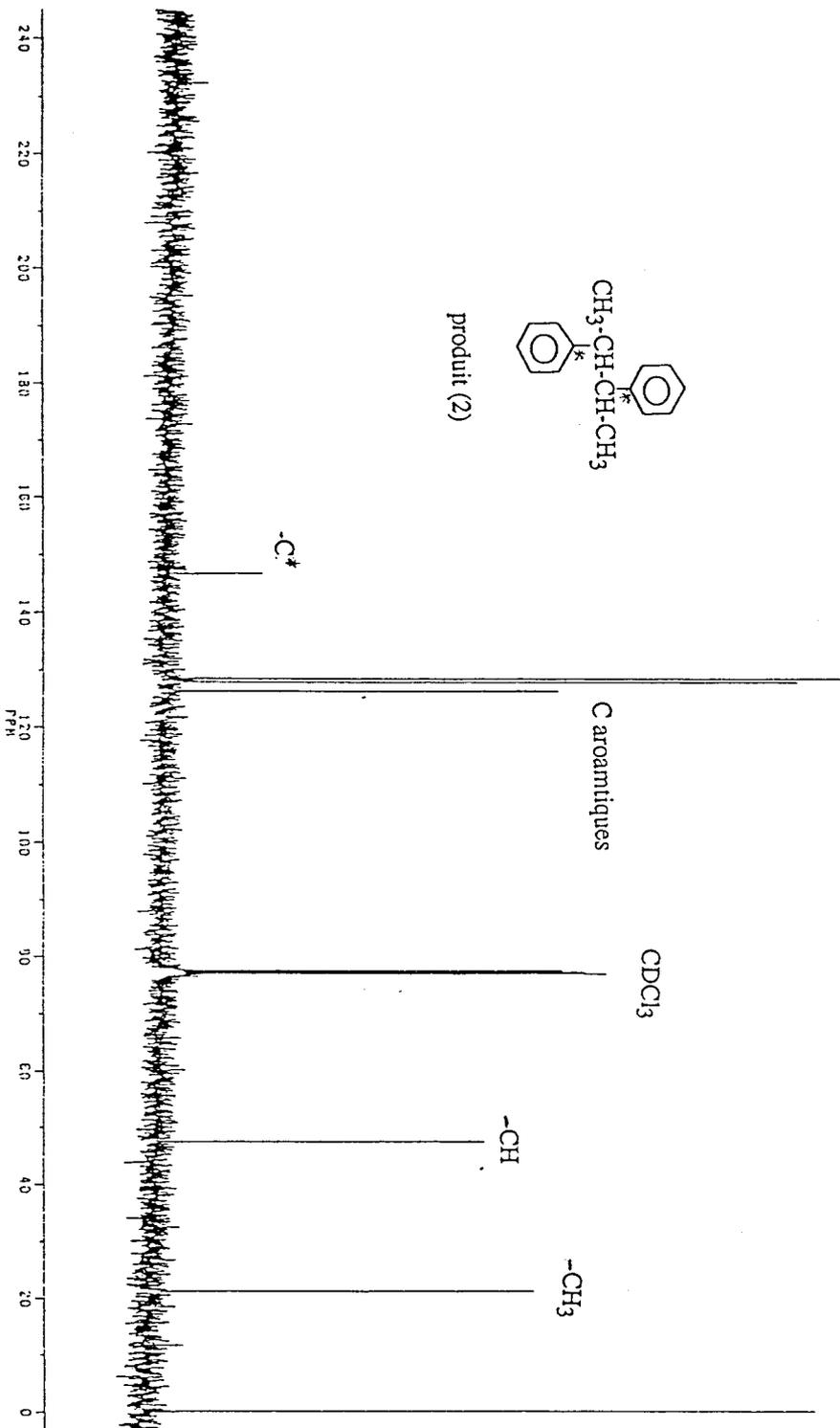
produit (1) + produit (2)

SI	100.614
SF0	100.620
SF0z	0.0
SFZ	100.614
SF	24.0900000
D1	56000.000
S1	32268
S4	25000.000
S4Z	15000.000
HZP1	1.026
VD	0.0
PV	2.5
RD	0.0
RG	.655
RG	200
N5	1000
TE	296
DE	22.5
DK	2
PV	3130
OP	5800.000
OP	16L CPM
LE	2.000
GE	.100
NC	6
CX	30.00
CT	0.0362
F1	142.6842
M	2.01
DC	1.000
HZ/CH	511.012
PPM/CM	5.079
IS	4
SR	4568.26
D1	1.0000000
P9	16H 90.00
S1	16H 90.0000000
O2	16H 0.0
R2	0.0
PV	2.50
DE	22.50
NS	1000
DS	0

Spectre de RMN¹³C du mélange (1) + (2) en solution dans CDCl₃



produit (2)



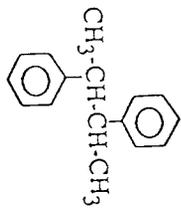
~~XXXX~~

MOKR1960.006
 AU PROG: .006
 PWDGRT: .AU
 DATE: 19-6-90
 TIME: 16:55

5F	100.514
SFD	100.570
SFD2	100.570
SF2	100.514
01	56000.000
01	56268
10	56268
54	25000.000
542	25000.000
42/P1	1.526
V0	0.0
PV	2.5
RD	0.0
RC	0.555
NS	200
NS	1600
TE	296
DE	27.5
DR	16
DX	20
DY	31300.000
DZ	18000.000
DZ	18000.000
LP	2.000
NC	4.100
CX	50.00
CY	0.0
F1	244.9562
F2	-5.5035
K1	1.05
OC	1.000
P2/CH	931.592
P2/CH	9.292
TS	43669.2E
SR	43669.2E
D1	1.0000000
P9	90.00
S1	16H
D2	1.0050000
S2	16H
RU	0.0
PW	22.50
DE	1200
DS	1600

Spectre de RMN¹³C du produit (2) pur en solution dans CDCl₃

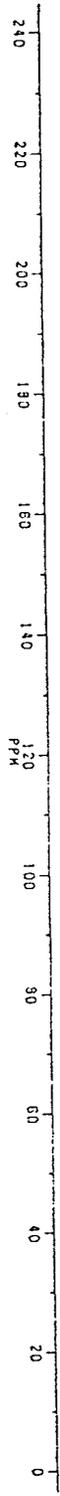
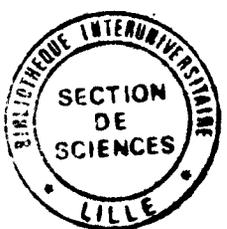
12.232



produit (2)

Caromatiques

-CH



Sous spectre de RMN¹³C du produit (2) en solution dans CDCl₃

SR	43869.26
IS	4
PPH/CM	9.2872
HZ/CM	353.2872
M1	1.000
F2	-3.503P
F1	243.935P
CY	0.0
CC	50.00
GE	2.100
LE	2.000
DP	16L 00
O2	6300.000
FV	31300
DU	20
OR	12
DE	22.5
TE	206
NS	531
RC	200
RD	0.0
FV	0.0
VO	0.0
S42	25000.000
TD	3253
S1	5273
ST	24.0000000
SF7	100.614
SF6	100.520
SF5	100.614
SF4	0.0
SF3	0.0
SF2	0.0
SF1	0.0
DE/PT	0.0
VO	0.0
NS	206
RC	200
RD	0.0
FV	0.0
VO	0.0



KORLAB, 10V,
FU PROG:
DEPT: FU
DATE: 13-6-90
TIME: 15:12

PPN 0440085 11

MOTS CLES

Fonctionnalisation d'alcanes.

Chloration catalytique-électrocatalytique

Réactions radicalaires

Réaction d'échange H/D-effet isotopique

Dimérisation oxydante-aromatiques.

Acide trifluoroacétique.

Tétrachlorure de carbone.

Rhodium-zinc.