

50376
1991
88

66890

50376
1991
88

N° d'ordre 720

THESE

Présentée à

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

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

PAR

Jean-Pierre THORET-BAUCHET



Ingénieur ENSCL

**ISOMERISATION ET CARBONYLATION DES
ALCANES PAR LE TETRACHLOROALUMINATE DE
CUIVRE II ET COMBINAISONS APPARENTÉES**

Soutenue le 14 MAI 1991 devant la commission d'examen :

MM. F. PETIT	Président et rapporteur.
R. GALLO	Rapporteur.
A. MORTREUX	Examineur.
L. LECLERCQ	Examineur.
G. HECQUET	Examineur.

A ma famille.
A mon épouse.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie Organique appliquée UA CNRS 402 de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de M^r PETIT, professeur à l'Université de Lille I.

Je lui adresse toute ma reconnaissance pour avoir inspiré et dirigé ce travail, ainsi que pour l'aide efficace qu'il m'a toujours apportée.

M^r GALLO m'a fait l'honneur de bien vouloir accepter de juger ce travail, je l'en remercie vivement.

Que M^r MORTREUX soit assuré de ma reconnaissance pour les nombreux conseils et suggestions qu'il a su me prodiguer tout au long de ce travail.

M^r LECLERCQ a bien voulu siéger à ce jury, je lui adresse mes plus sincères remerciements.

Je suis très honoré de la présence de M^r HECQUET, qu'il trouve ici l'expression de ma plus vive reconnaissance.

Je remercie également M^r HUBAUT et M^r GENGEMBRE pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté dans l'étude du complexe.

Je ne saurais oublier toutes les personnes, chercheurs, techniciens et secrétaires, qui m'ont permis d'arriver au terme de ce travail. Je les remercie pour leur aide efficace.

Que mes camarades de laboratoire, et tout particulièrement M^r SAMAIN, qui fut mon initiateur, soient remerciés de l'ambiance amicale et des conversations constructives que nous avons pu avoir.

Je ne saurais terminer sans remercier les sociétés ORKEM puis ATOCHEM qui ont assuré le financement de cette thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

P 5

I. ISOMERISATION DES ALCANES

I.A. BIBLIOGRAPHIE

A.1. Le tétrachloroaluminate de cuivre II et l'isomérisation du n-pentane	P 9
A.2. Généralités sur les tétrachloroaluminates	
a) Eléments donnant lieu à la formation des tétrachloroaluminates	P 11
b) Thermodynamique de formation des tétrachloroaluminates	P 11
c) Structure générale	P 13
d) Cas du fer III	P 13
e) Cas du cuivre II	P 14
f) Cas du cuivre I	P 16
g) Conclusion	P 16
A.3. Constitution des milieux superacides "classiques"	
a) Définition et mesure de l'acidité	P 17
b) Constitution des milieux superacides	P 18
c) Gamme d'acidité des superacides	P 18
d) Les superacides solides	P 22
e) Conclusion	P 23
A.4. Les alcanes en milieu superacide	
a) Généralités	P 24
b) Le méthane, l'éthane et le propane	P 25
c) Les hexanes	P 29
d) Equilibre méthylcyclopentane-cyclohexane	P 35
e) Isomérisation de la décaline	P 37
f) Conclusion	P 37
A.5. Conclusion générale	P 38

I.B. PREPARATION DU COMPLEXE CuAl_2Cl_8	P 39
---	------

I.C. RESULTATS EXPERIMENTAUX DE L'ISOMERISATION DES ALCANES

C.1. Isomérisation du n-hexane	
a) Résultats	P 40
b) Discussion	P 44
c) Conclusion	P 44
C.2. Isomérisation cis/trans de la décaline	
a) Résultats	P 45
b) Discussion	P 47
C.3. Equilibre méthylcyclopentane-cyclohexane	
a) Résultats au départ du cyclohexane	P 48
b) Résultats au départ du méthylcyclopentane	P 50
c) Discussion	P 52

I.D. CONCLUSION GENERALE	P 53
--------------------------	------

II. ETUDE DU PROCESSUS D'ACTIVATION DU COMPLEXE

II.A. BIBLIOGRAPHIE

A.1. Mode d'action des superacides "classiques"	P 56
A.2. Réactions permettant un parallèle entre les superacides "classiques" et le complexe CuAl_2Cl_8	P 58
A.3. Conclusion	P 59

II.B. TESTS VISANT A DEMONTRER LE MODE D'ACTION DU COMPLEXE

B.1. Initiation au niveau du complexe. Résultats et discussion	P 60
B.2. Initiation au niveau de l'alcane. Résultats et discussion	P 61
B.3. Processus de propagation. Résultats et discussion	P 65
B.4. Processus de terminaison. Résultats et discussion	P 67

II.C.	PROPOSITION D'UN SCHEMA REACTIONNEL	P 70
II.D.	CONCLUSION	P 72
III. EFFET DE L'AJOUT DE CCl₄, POUVOIR OXYDANT INDIRECT DE CCl₄		
III.A.	BIBLIOGRAPHIE	P 74
III.B.	RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION	
B.1.	Introduction	P 75
B.2.	Action de CCl ₄ et CBr ₄ sur la réaction entre le cyclohexane et CuAl ₂ Cl ₈	
a)	Résultats	P 75
b)	Discussion	P 77
B.3.	Etude de l'influence de CCl ₄ sur la production de diméthyldécàlines à partir de méthylcyclopentane	
a)	Résultats	P 78
b)	Discussion	P 82
III.C.	PROPOSITION D'UN MODELE REACTIONNEL	P 83
III.D.	CONCLUSION	P 84
IV. REACTIVITE DES SELS MIXTES CHLORURE FERRIQUE-CHLORURE D'ALUMINIUM		
IV.A.	RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	P 86
IV.B.	RESULTATS EXPERIMENTAUX	P 87
IV.C.	DISCUSSION	P 90
IV.D.	CONCLUSION	P 91

V. CARBONYLATION DES ALCANES

V.A. BIBLIOGRAPHIE	P 93
V.B. RESULTATS EXPERIMENTAUX	
B.1. Carbonylation du cyclohexane	P 99
B.2. Carbonylation du propane	P 101
V.C. DISCUSSION	P 106
V.D. CONCLUSION	P 108
VI. CONCLUSION GENERALE	P 110
VII. PARTIE EXPERIMENTALE	
VII.A. ANALYSE DES PRODUITS	P 111
VII.B. PREPARATION DES COMPLEXES ET REACTIFS	P 112
VII.C. ISOMERISATION DES ALCANES	P 116
VII.D. CARBONYLATION DU PROPANE	P 117
VII.E. SYNTHÈSE DE L'ISOBUTYRATE DE BUTYLE	P 124
VII.F. SYNTHÈSE DU CARBONATE DE BUTYLE	P 125

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les crises pétrolières successives ont suscité un grand nombre de recherches sur l'activation des alcanes, avec pour objectif une meilleure valorisation des coupes légères, utilisées principalement en tant que combustible.

L'objectif à long terme serait d'arriver à la fonctionnalisation directe du méthane, principal constituant du gaz naturel.

En effet, les réserves mondiales prouvées de gaz naturel sont comparables à celles du pétrole mais avec une répartition géographique sensiblement différente, ce qui peut représenter un avantage au niveau de la diversification d'approvisionnement.

En cette fin de 20^{ème} siècle, seuls 14 % de la production de gaz naturel font l'objet d'échanges internationaux et le principal problème rencontré est celui du coût du transport.

Une conversion du méthane sur le site de production pourrait donc permettre une utilisation plus importante de ce produit.

A cet égard, les seuls procédés industrialisés actuellement (méthanol, ammoniac et dérivés) passent par la production de gaz de synthèse CO + H₂, procédés coûteux en énergie.

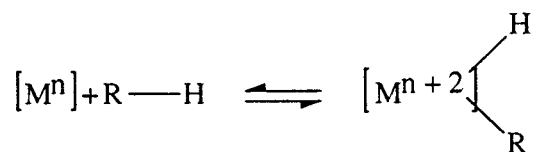
Or le méthane est le moins réactif de tous les alcanes et les problèmes techniques posés par sa manipulation sont importants : aussi est-il préférable de travailler avec des hydrocarbures plus lourds.

De nombreuses voies d'activation des alcanes ont été testées.

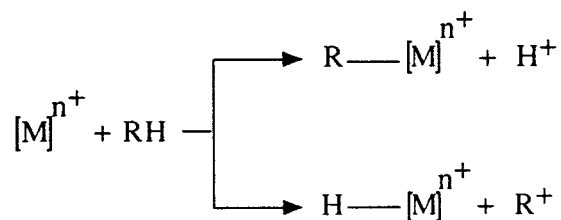
L'activation à l'acide de complexes organométalliques en catalyse homogène a donné lieu à de nombreux travaux.

La réaction peut procéder par deux voies :

- addition oxydante [1]



- activation électrophile [2]



Les expérimentations d'activation par catalyse hétérogène ont permis de découvrir quelques réactions intéressantes :

- aromatisation du cyclohexane [3]
- couplage du méthane en éthane ou éthylène [4]
- hydroxychloration du méthane où l'on produit des chlorométhanes à partir de méthane, chlorure d'hydrogène et d'oxygène sur un catalyseur à base de CuCl_2 supporté sur silice [5].

Une autre voie possible consiste en l'utilisation de superacides, qu'ils soient solides [6] ou liquides [7]. L'avantage de ce type d'activation est que l'étape clef consiste en la production de carbocations qui peuvent soit se réarranger soit réagir sur de nombreux nucléophiles et par conséquent donner lieu à la formation de produits de nature différente. Parmi ces réactions l'isomérisation des alcanes est intéressante d'un point de vue industriel. En effet, elle permet d'obtenir, à partir d'alcanes linéaires, des alcanes branchés qui présentent un indice d'octane plus élevé. Cet aspect est d'autant plus intéressant que, dans le contexte actuel, l'usage des plombs tétraalkyls est appelé à être supprimé pour limiter les émissions de plomb dans l'environnement.

Une autre réaction de valorisation potentielle des alcanes consiste en la carbonylation de ces derniers.

Tout particulièrement cette réaction permet, à partir de propane, (utilisé actuellement surtout comme combustible) d'aboutir au méthyl 2 propanoate de méthyle, intermédiaire dans la fabrication du méthacrylate de méthyle, matière première monomère du polyméthacrylate de méthyle.

C'est dans cette voie de type superacide que nous avons décidé d'orienter nos travaux en utilisant comme idée maîtresse le fait que des "superacides" pouvaient être obtenus par l'association de sels métalliques soit sous forme de mélange [8] soit encore par la synthèse de sels mixtes [9].

Afin d'étudier de manière plus approfondie à la fois la réactivité et le mode d'action de ces systèmes, nous avons généralisé cette propriété isomérisante à d'autres alcanes.

Ayant étudié et cerné le mécanisme d'action de ces complexes, nous avons poursuivi par l'étude de systèmes ayant un mode d'action voisin.

Par la suite nous avons appliqué ces complexes à la fonctionnalisation par le monoxyde de carbone, à savoir la carbonylation du propane.

Références bibliographiques de l'introduction

- [1] Mortreux A, Petit F, *Industrial applications of homogeneous catal*, D Riedel, 310.
Green MLH, Dermot O'hare, *Pure & Appl Chem*, 1985, **57n°12**, 1897.
Renneke R F, Craigh L H, *J Am Chem Soc*, 1986, **108**, 3528.
- [2] Sen A, Gretz E, Oliver T F, Jiang Z, *N J Chem*, 1985, **13**, 755.
kozhevnikov IV, kim VI, *J Chem Soc Chem Comm*, 85, 1392.
- [3] Pines H, Benoy G, *J Am Chem Soc*, 1960, **82**, 2483.
- [4] Ahmed S, Moffat J B, *J of Catal*, 1990, **121**, 408.
- [5] Garcia C L, Resasco D E, *appl catal*, 1987, **29**, 55.
- [6] Makoto H, Kazuschi A, *J Chem Soc Chem Comm*, 1988, 1259.
- [7] Olah G A, Surya Prakash G K, Sommer J, *Science*, 1979, **206**, 4419.
Olah G A, Sommer J, *La Recherche*, 1979, **101**, 624.
- [8] Ono Y, Tanabe T, Kitajima N, *J of Catal*, 1979, **56**, 47-51.
- [9] Kitajima N, Ono Y, *J Mol Catal*, 1981, **10**, 121-122.

CHAPITRE I
ISOMERISATION DES ALCANES

I. ISOMERISATION DES ALCANES

I. A. Bibliographie

A. 1. Le tétrachloroaluminate de cuivre II et l'isomérisation du n-pentane

En 1981 l'équipe du professeur Y. ONO a montré que le tétrachloroaluminate de cuivre II isomérisé le n-pentane avec une activité de 70 moles de pentane transformées par mole de complexe pur [1]. Cette réaction a été découverte suite à des études sur des mélanges de sels à base de chlorures ou de bromures d'aluminium. Lorsque le sel ajouté à l'acide de LEWIS est du sulfate de cuivre [2] [3], l'activité obtenue est fortement améliorée. De nombreux autres mélanges ont été testés [4] [5] [6] [7].

Tableaux I-1 : MELANGES DE SELS TESTES PRESENTANT UNE ACTIVITE DANS L'ISOMERISATION DU n-PENTANE

Acide de Lewis	Autre sel	Références
AlCl ₃	CuCl ₂	[6] [7]
AlCl ₃	CuSO ₄	[2] [3] [4]
AlBr ₃	CuSO ₄	[5]
GaBr ₃	CuSO ₄ ou CuCl ₂	[6]
AlBr ₃	NiSO ₄ ou TiCl ₃ ou Fe ₂ (SO ₄) ₃	[3]
AlCl ₃	MnSO ₄ ou NiSO ₄ ou Zr(SO ₄) ₂ ou PdSO ₄ ou SrSO ₄ etc...	[2]

Dans tous les cas une interaction de surface est supposée provoquer l'activité, mais l'espèce réellement active et donc son mode d'action restent inconnus.

Le grand intérêt de cette isomérisation est qu'elle s'effectue à basse température ce qui augmente la quantité d'isomère branché produite, par le fait que l'équilibre thermodynamique est plus favorable aux hydrocarbures branchés à basse température (Pour les C₆, on n'a que 22% de 2,2-diméthyl-butane à 250°C, pour 70 % à 25°C).

Le cas du tétrachloroaluminate de cuivre II nous est apparu comme le plus rationnel à étudier car le produit à la base de l'espèce active est une espèce définie et non pas un mélange. Il n'a malgré tout pas été formulé d'hypothèse quant au mode d'action du complexe.

Puisque cette étude portera essentiellement sur la synthèse et l'utilisation de tétrachloroaluminates formés à partir de mélange de sels du type $AlCl_3-MCl_n$ ($CuCl_2$ entre autres), nous proposons dans le paragraphe suivant les diverses informations relevées dans la littérature ayant trait aux tétrachloroaluminates.

A. 2. Généralités sur les tétrachloroaluminates

a) Éléments donnant lieu à la formation des tétrachloroaluminates

Les tétrachloroaluminates sont utilisés dans de nombreuses réactions d'isomérisation et de condensation de la chimie organique [8].

La formation de ces composés est connue de longue date. En 1923 J. KENDALL et coll. publiaient déjà un article synthétique sur les tétrachloroaluminates et tétrabromoaluminates [9].

En 1976 H. SCHÄFER publia une revue sur les homo et hétérocomplexes halopontés [10]. Les éléments du tableau périodique pouvant former des tétrachloroaluminates sont portés dans le tableau I-2.

Tableau I-2 : ELEMENTS DONT LES CHLORURES FORMENT DES COMPLEXES
AVEC $AlCl_3$

Li	Be											B	C	N	O	F
Na	Mg				Cr ^{III}		Fe ^{III}			Cu ^I		Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti ^{III}	V	Cr ^{II}	Mn	Fe ^{II}	Co	Ni	Cu ^{II}	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	(Zr)	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn ^{II}	Sb	Te	I
Cs	Ba	La	(Hf)	(Ta)	W	Re	Os	Ir	Pt	Au ^{III}	Hg ^{II}	Tl	Pb	Bi ^I	Po	At
														Bi ^{III}		
		Ce	Pr	Nd	Pm	(Sm)	Eu	Gd	Tb	Dy	(Ho)	(Er)	Tm	Yb	Lu	
		Th	Pa	U ^{III,IV,V}	Np	Pu	Am	Cm								

Les éléments portés en gras forment des complexes dont l'existence a été prouvée. Pour les éléments entre parenthèse l'existence est seulement supposée.

Nous voyons que les éléments formant de tels complexes ont généralement un caractère métallique.

b) Thermodynamique de formation des tétrachloroaluminates

Dans cet article, des données thermodynamiques sur la formation de ces complexes sont également présentées [10].

Tableau I-3 : DONNEES THERMODYNAMIQUES DE LA FORMATION DES COMPLEXES
GAZEUX ENTRE CHLORURES

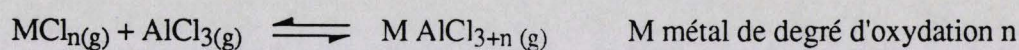
N°	Equilibre	$\Delta H^\circ(298)$	$\Delta S^\circ(298)$	ΔC_p	$\Delta H^\circ(f)^*$
		[Kcal mol ⁻¹]	[cal K ⁻¹ mol ⁻¹]	estimé [Kcal mol ⁻¹]	[Kcal mol ⁻¹]
1	MgCl _{2,s} + Al ₂ Cl _{6,g} ⇌ MgAl ₂ Cl _{8,g}	11	11	-1,5	10,3
2	CaCl _{2,s} + Al ₂ Cl _{6,g} ⇌ CaAl ₂ Cl _{8,g}	13	11	-1	6,8
3	CrCl _{2,s} + Al ₂ Cl _{6,g} ⇌ CrAl ₂ Cl _{8,g}	10	12	-1	7,7
4	MnCl _{2,s} + Al ₂ Cl _{6,g} ⇌ MnAl ₂ Cl _{8,g}	11	11	-1	9,0
5	CoCl _{2,s} + Al ₂ Cl _{6,g} ⇌ CoAl ₂ Cl _{8,g}	11	10	-1	14,1
6	NiCl _{2,s} + Al ₂ Cl _{6,g} ⇌ NiAl ₂ Cl _{8,g}	13	11	-1	18,5
7	CuCl _{2,s} + Al ₂ Cl _{6,g} ⇌ CuAl ₂ Cl _{8,g}	79	--		
8	PdCl _{2,s} + Al ₂ Cl _{6,g} ⇌ PdAl ₂ Cl _{8,g}	810	-1	11,5	
9	PtCl _{2,s} + Al ₂ Cl _{6,g} ⇌ PtAl ₂ Cl _{8,g}	78	-1	-	
10	MnCl _{2,s} + Fe ₂ Cl _{6,g} ⇌ MnFe ₂ Cl _{8,g}	13	10	-1	9,0
11	CoCl _{2,s} + Fe ₂ Cl _{6,g} ⇌ CoFe ₂ Cl _{8,g}	13	10	-1	14,1
12	NiCl _{2,s} + Fe ₂ Cl _{6,g} ⇌ NiFe ₂ Cl _{8,g}	15	10	-1	18,5
13	CdCl _{2,s} + Fe ₂ Cl _{6,g} ⇌ CdFe ₂ Cl _{8,g}	13	10	-1	7,2

* $\Delta H^\circ(f)$ se réfère aux réactifs solides à leur température de fusion

Le tableau I-3 nous montre que la formation des tétrachloroaluminates est défavorisée à 298 K.

Le mode de formation de ces complexes généralement admis est une interaction entre le trichlorure d'aluminium gazeux et le chlorure métallique solide pour former un complexe gazeux. Il est donc nécessaire d'avoir une tension de vapeur de trichlorure d'aluminium importante, d'où l'utilisation d'ampoules scellées.

Les études de spectroscopie RAMAN des phases gaz lors de la formation de ces complexes nous montrent que dans tous les cas nous avons des équilibres [11] [12].



c) Structure générale

Grâce aux études par rayons X les tétrachloroaluminates sont de plus en plus connus.

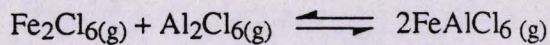
Selon WIGNACOURT et coll. lorsque les cations sont des alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) ou des pseudoalcalins (NO^+ , NH_4^+) la structure des tétraèdres AlCl_4^- est peu affectée par la nature du cation [13].

d) Cas du fer III

Le chlorure de fer III étant également un acide de LEWIS il peut, dans de nombreux cas, remplir le même rôle que le chlorure d'aluminium III [14].

Le cas du complexe $\text{FeCl}_3/\text{AlCl}_3$ est un peu particulier.

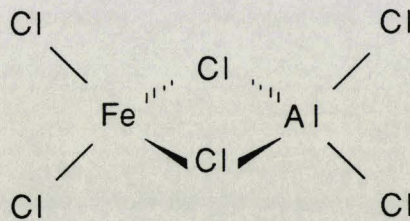
La réaction mise en jeu est la suivante :



La formation de ce complexe mixte a été mise en évidence par spectroscopie de masse [15] et par spectroscopie U. V. [16].

La structure de ce complexe a été déterminée par spectroscopie RAMAN [17].

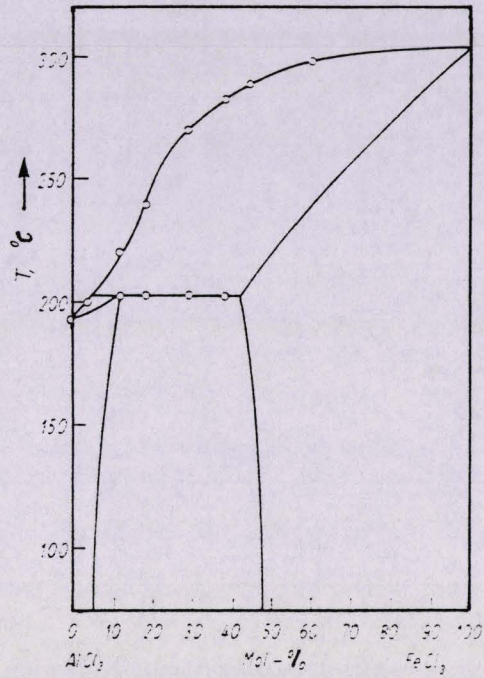
Figure I-1 STRUCTURE DE FeAlCl_6



La similitude de structure entre FeCl_3 et AlCl_3 et la faible énergie d'interaction mutuelle entre les "monomères" explique la formation de solutions solides, bien que l'on puisse former une espèce définie.

Le diagramme de phase nous est donné par SEMENKO [18].

Figure I-2 : DIAGRAMME DE PHASE DU SYSTEME $\text{FeCl}_3 / \text{AlCl}_3$



e) Cas du cuivre II

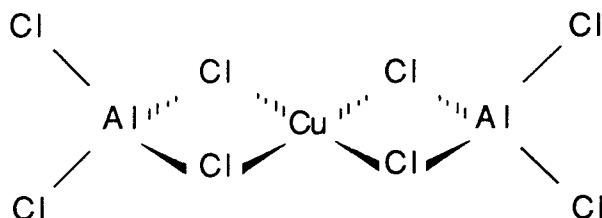
En 1964 BELT et coll. [19]. ont mis en évidence par spectrométrie R. X (apparition de raies nouvelles) la formation d'un complexe entre CuCl_2 et AlCl_3 après passage du mélange en ampoule scellée au four.

La structure exacte du tétrachloroaluminate de cuivre II a été publiée en 1980 par SCHÄFER [20] et affinée par la suite par Y. ONO et coll. [21].

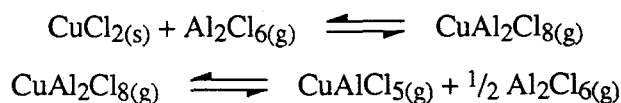
Tableau I-4 : PRINCIPALES DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DE CuAl_2Cl_8

Système cristallin	$\bar{P}1$
a/Å	6,582 (6)
b/Å	7,362 (5)
c/Å	12,265 (5)
α	89,99 (5)°
β	85,97 (6)°
γ	89,77 (6)°
$v/\text{Å}^3$	592,8

Figure I-3 : STRUCTURE DU TETRACHLOROALUMINATE DE CUIVRE II EN PHASE SOLIDE
BIS [DI- μ -CHLORO-DICHLOROALUMINATE III] CUIVRE II



Selon PAPTHERODOROU et coll. [12], qui ont étudié par spectroscopie RAMAN la formation de complexes entre CuCl_2 et AlCl_3 , il semblerait que l'on ait deux équilibres en concurrence à 550K.



Toutefois la molécule qui se forme de manière prépondérante est CuAl_2Cl_8 en phase gaz [22] [23].

La valeur de la constante de l'équilibre de formation du tétrachloroaluminate de cuivre II diffère quelque peu selon la méthode de mesure employée (Tableau I-5).

Tableau I-5 : CONSTANTES D'EQUILIBRE DE LA REACTION DE FORMATION DU
TETRACHLOROALUMINATE DE CUIVRE II EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Température	Méthode A	Méthode B
493		13 804
503	12 490	
523		3 950
553		1 360
555	1 759	
583		525
603	410	
617		232

méthode A : Mesure par entraînement

méthode B : Mesure par spectrophotométrie

Quelle que soit la méthode employée nous pouvons remarquer que la température idéale est proche de la température de sublimation de AlCl_3 (453 K).

Nous utiliserons la préparation décrite par ONO et coll. [1] en ampoule scellée à 493 K, en laissant le mélange refroidir doucement dans le four.

Cette méthode de préparation permet d'espérer la formation majoritaire du complexe. Nous travaillerons avec le solide obtenu broyé sans trier les cristaux les plus purs.

L'ampoule étant scellée sous vide il y a réduction d'une petite partie du cuivre^{II} en cuivre^I avec production de chlore. Cette réduction n'affecte qu'environ 1% du cuivre selon WÄCHTER et coll. [22].

f) Cas du cuivre I

Le chlorure de cuivre I forme également des complexes avec AlCl_3 [24] [25] qui ont été bien étudiés car ils constituent la base minérale des procédés COSORB. Là aussi, nous obtenons des équilibres et il est possible que l'on ait non pas CuAlCl_4 mais un dimère $\text{Cu}_2\text{Al}_2\text{Cl}_8$ en phase gaz. L'avis diffère selon les auteurs et les méthodes employées [4] [25].

g) Conclusion

Les tétrachloroaluminates sont aisément préparés par chauffage du mélange des chlorures des produits de départ. Dans tous les cas, il subsiste des produits de départ mais en travaillant à une température suffisamment proche de la température de sublimation de AlCl_3 nous pouvons obtenir la formation majoritaire de tétrachloroaluminate.

A. 3. Constitution des milieux superacides "classiques"

a) Définition et mesures de l'acidité

La définition d'un superacide est arbitraire car il n'y a pas à proprement parler de rupture de propriété lorsque l'on parcourt l'acidité du pH égal à 7 à un pH proche de - 25 (HF et SbF₅ équimolaires).

Selon GILLESPIE [26] un superacide est un acide plus fort que l'acide sulfurique à 100 %, et à ce titre les oléums H₂SO₄/SO₃ constituent déjà des superacides.

L'acidité de ces milieux n'étant pas liée à l'ion H₃O⁺ elle ne peut pas être mesurée par l'échelle de pH classique, elle est donc exprimée par la fonction de HAMMETT H₀. Cette fonction utilise la mesure du rapport d'ionisation BH⁺/B d'une base faible B qui joue le rôle d'indicateur. Dans ce cas, la fonction de HAMMETT est exprimée selon :

$H_0 = PK_{BH^+} - \log (BH^+ / B)$ où PK_{BH^+} est une constante représentative de la basicité de l'indicateur utilisé.

Le rapport BH⁺/B peut être mesuré par spectrophotométrie U. V. visible [27] ou RMN [28]. Ce système de mesure nécessite d'utiliser une gamme de bases indicatrices.

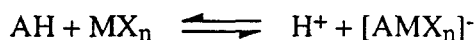
Tableau I-6 : EXEMPLE DE GAMME DE BASES INDICATRICES [27]

Indicateur	ϵ_B	ϵ_{BH^+}	PK_{BH^+}	$\lambda_{maxBH^+}(nm)$
p-chloro nitrobenzène	440	24 350	12,70	385
m-chloro nitrobenzène	440	14 380	13,16	348
Dinitro-2,4 toluène	1 700	13 900	13,75	340
Dinitro-2,4 fluorobenzène	920	12 100	14,52	330
Trinitro-2,4,6 toluène	960	10 600	15,60	323
Trinitro-2,4,6 chlorobenzène	700	11 600	16,12	339
(Dinitro-2,4 fluorobenzène)H ⁺		27 900	17,35	297
(Trinitro-2,4,6 toluène)H ⁺		24 750	18,36	298

ϵ_B et ϵ_{BH^+} sont les coefficients d'extinction molaires, PK_{BH^+} constante de basicité de la base, $\lambda_{max BH^+}$ (nm) longueur d'onde UV de la mesure.

b) Constitution des milieux superacides

Les milieux superacides sont généralement constitués d'un mélange d'acide de BRÖNSTED et d'acide de LEWIS [29] donnant lieu à une réaction équilibrée.



AH acide de BRÖNSTED

MX_n acide de LEWIS

La formation de complexes entre l'acide de BRÖNSTED et l'acide de LEWIS est à la base de l'augmentation d'acidité observée.

L'augmentation de la taille de l'anion ainsi obtenu diminue l'interaction entre le proton et son contre-anion. Cette diminution de solvatation augmente considérablement la réactivité des protons.

c) Gamme d'acidité des superacides

L'acidité d'un superacide dépend de :

- la nature de l'acide de BRÖNSTED
- la nature de l'acide de LEWIS
- la proportion de ces deux constituants.

Les acides de BRÖNSTED les plus utilisés sont les suivants [30] [31] :

- l'acide fluorhydrique, HF (H₀ = -11 pur)
- l'acide fluorosulfurique, HSO₃F (H₀ = -15,6 pur)
- l'acide trifluorométhane sulfurique CF₃SO₃H (H₀ = -14,6) et ses homologues supérieurs.

L'acide de LEWIS le plus utilisé est SbF₅ mais les possibilités sont nombreuses [32] [33] (tableau I-7).

Tableau I-7 : FORCE RELATIVE DES ACIDES DE LEWIS EN FONCTION DE LA METHODE UTILISEE [32]

	Solvant	Méthode
BF ₃ >TaF ₅ >NbF ₅ >TiF ₄ >PF ₅ >SbF ₅ >WF ₆ >SiF ₄ -CrF ₃	HF	extraction du xylène par le n-heptane
SbF ₅ >AsF ₅ ,BF ₃ >BiF ₅ >TaF ₅ >NbF ₅ >SbF ₃ -AlF ₃ -CrF ₃	HF	solubilité et formation de sels
SbF ₅ ,PF ₅ >BF ₃	HF	solubilité
SbF ₅ >TaF ₅ -NbF ₅	HF	conductivité et détermination de H ₀
SbF ₅ >AsF ₅ >PF ₅	HF	conductivité et cryoscopie
TaF ₅ >SbF ₅ >BF ₃ >TiF ₄ >HfF ₄	HF	réaction et paramètre de taux de sélectivité
OsF ₅ >ReF ₅ >TaF ₅ >MoF ₅ >NbF ₅ >MoOF ₄	HF	conductivité et spectre Raman
SbF ₅ >TaF ₅ >BF ₃ >SO ₃	HF	potentiométrie (quinones)
AsF ₅ >TaF ₅ >BF ₃ >NbF ₅ >PF ₅	HF	potentiométrie (électrodes à hydrogène)
SbF ₅ >BF ₃	HF	spectre I. R.
SbF ₅ >AsF ₅ >SO ₃	HSO ₃ F	détermination de H ₀
SbF ₅ >BiF ₅ ,AsF ₅ -TiF ₄ >NbF ₅ -PF ₅	HSO ₃ F	conductivité
SbF ₅ >AsF ₅ >BF ₃ >PF ₅	HSO ₃ F	spectres I. R. et Raman
AsF ₅ >BF ₃ >PF ₅ >SF ₄ ,SF ₅	CH ₂ Cl ₂	RMN ¹⁹ F
BF ₃ >TaF ₅	Toluène	RMN ¹⁹ F
SbF ₅ >AsF ₅ >TaF ₅ >NbF ₅ >BF ₃	Toluène	conductivité et cryoscopie de SeF ₄ -MF ₅
SbF ₅ >AsF ₅ >BF ₃ >SnF ₄ >TiF ₄	Toluène	conductivité et cryoscopie de SeF ₄ -MF ₅
SbF ₅ >AsF ₅ >BF ₃ >PF ₅	Phase gaz	
AsF ₅ >PF ₅ >BF ₃ >SiF ₄ >AsF ₃	Phase gaz	taux de réaction SF ₆ ⁻ + MF _n ⁻ → MF _{n+1} ⁻ + SF ₅
BF ₃ >SiF ₄ >PF ₅ >BF ₃	Phase gaz	mesures d'affinité pour F ⁻

Nous voyons que la force relative des acides de LEWIS dépend de la méthode employée.

Le mélange d'un acide de LEWIS et d'un acide de BRÖNSTED ne donne pas une gamme d'acidité linéaire en fonction des proportions des constituants.

Par exemple, si l'on ajoute 4 % en moles de SbF₅ à HF pur (H₀ = -11) nous arrivons à une valeur de H₀ égale à -21 et certaines estimations sur des bases de cinétiques d'isomérisation donnent des valeurs de H₀ de -28 pour un mélange équimolaire [30] [31].

Figure I-4 :EVOLUTION DE L'ACIDITE DES MELANGES HF/SbF₅ ET HSO₃F/SbF₅ EN FONCTION DE LA QUANTITE DE SbF₅ [32]

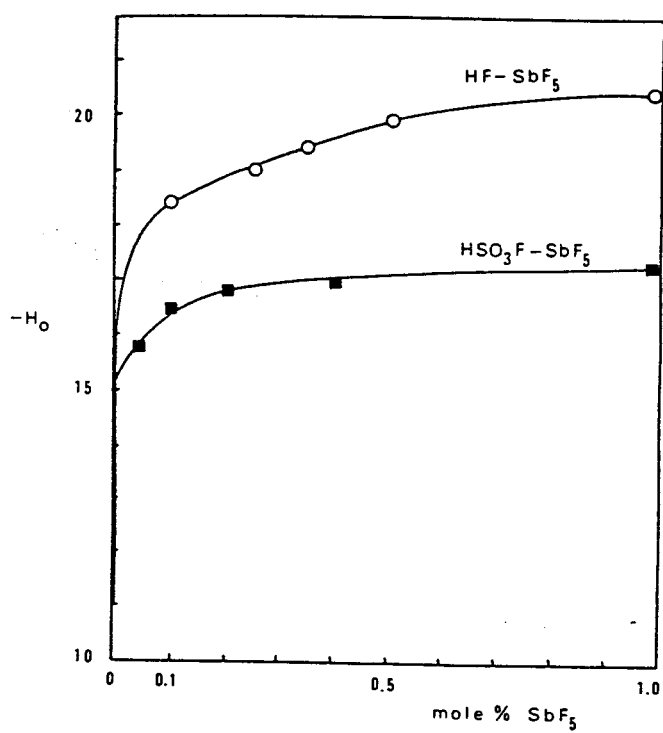
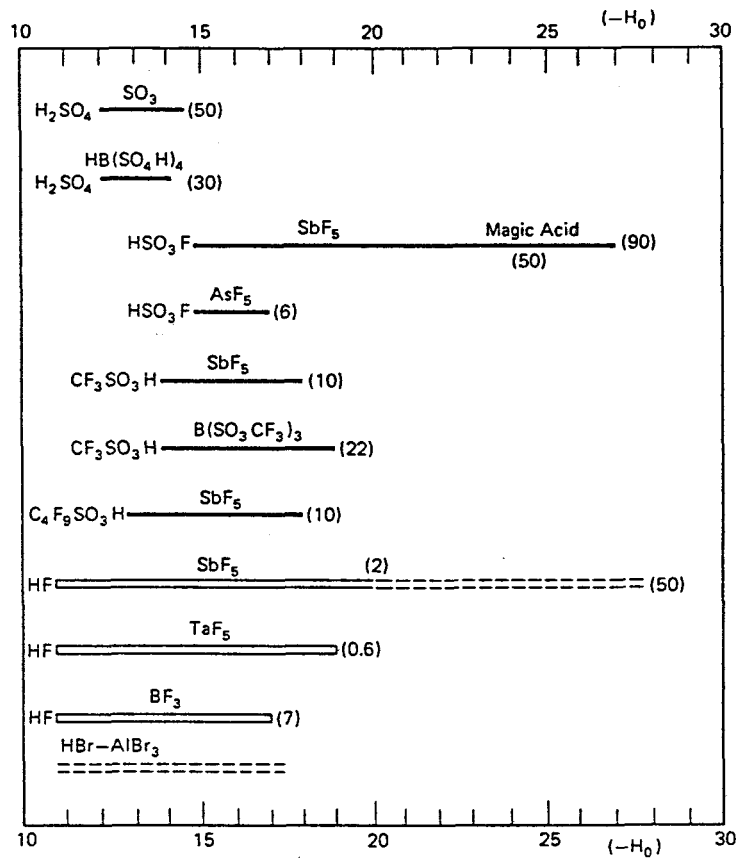


Figure I-5 : GAMME D'ACIDITE DES MELANGES SUPERACIDES LES PLUS COURANTS [32]



Les barres vides ou pleines indiquent des mesures basées sur l'emploi d'indicateurs.
Les pointillés indiquent des estimations issues d'études cinétiques.

Entre parenthèse sont portés les pourcentages molaires d'acides de LEWIS.

d) Les solides superacides

Il existe une gamme importante de solides présentant une activité de type superacide. Ces solides peuvent être naturels ou synthétiques.

Tableau I-8 : LES SOLIDES SUPERACIDES [32]

1. <u>Minéraux naturels</u> : Kaolin, bentonite, zéolite...
2. <u>Oxydes et sulfures métalliques</u> : ZnO, CdO, Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , ThO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂ , SnO ₂ PbO, As ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₅ , V ₂ O ₅ , Cr ₂ O ₃ , MoO ₃ , WO ₃ , CdS, ZnS
3. <u>Sels métalliques</u> : MgSO ₄ , CaSO ₄ , SrSO ₄ , BaSO ₄ , CuSO ₄ , ZnSO ₄ , CdSO ₄ , Al ₂ (SO ₄) ₃ , FeSO ₄ , Fe(SO ₄) ₃ , CoSO ₄ , NiSO ₄ , Cr ₂ (SO ₄) ₃ , KHSO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , Zn(NO ₃) ₂ , Ca(NO ₃) ₂ , K ₂ SO ₄ , Bi(NO ₃) ₃ , Fe(NO ₃) ₃ , CaCO ₃ , BPO ₄ , AiPO ₄ , CrPO ₄ , FePO ₄ , Cu ₃ (PO ₄) ₂ , Zn ₃ (PO ₄) ₂ , Mg ₃ (PO ₄) ₂ , Ti ₃ (PO ₄) ₄ , Zr ₃ (PO ₄) ₄ , Ni ₃ (PO ₄) ₂ , AgCl, CuCl, CaCl ₂ , AlCl ₃ , TiCl ₃ , SnCl ₂ , CaF ₂ , BaF ₂ , AgClO ₄ , Mg(ClO ₄) ₂ ,
4. <u>Oxydes mixtes</u> : SiO ₂ : Al ₂ O ₃ , SiO ₂ : TiO ₂ , SiO ₂ : SnO ₂ , SiO ₂ : ZrO ₂ , SiO ₂ : BeO, SiO ₂ : MgO, SiO ₂ : CaO, SiO ₂ : SrO, SiO ₂ : ZnO, SiO ₂ : Ga ₂ O ₃ , SiO ₂ : Y ₂ O ₃ , SiO ₂ : La ₂ O ₃ , SiO ₂ : MoO ₃ , SiO ₂ : WO ₃ , SiO ₂ : V ₂ O ₅ , SiO ₂ : ThO ₂ , Al ₂ O ₃ : MgO, Al ₂ O ₃ : ZnO, Al ₂ O ₃ : CdO, Al ₂ O ₃ : B ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ : ThO ₂ , Al ₂ O ₃ : TiO ₂ , Al ₂ O ₃ : ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ : V ₂ O ₅ , Al ₂ O ₃ : MoO ₃ , Al ₂ O ₃ : WO ₃ , Al ₂ O ₃ : Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ : Mn ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ : Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ : Co ₃ O ₄ , Al ₂ O ₃ : NiO, TiO ₂ : CuO, TiO ₂ : MgO, TiO ₂ : ZnO, TiO ₂ : CdO, TiO ₂ : ZrO ₂ , TiO ₂ : SnO ₂ , TiO ₂ : Bi ₂ O ₃ , TiO ₂ : Sb ₂ O ₅ , TiO ₂ : V ₂ O ₅ , TiO ₂ : Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ : MoO ₃ , TiO ₂ : WO ₃ , TiO ₂ : Mn ₂ O ₃ , TiO ₂ : Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ : Co ₃ O ₄ , TiO ₂ : NiO, ZrO ₂ , : CdO, ZnO : MgO, ZnO : Fe ₂ O ₃ , MoO ₃ : CoO : Al ₂ O ₃ , MoO ₃ : Al ₂ O ₃ , TiO ₂ : SiO ₂ : MgO, MoO ₃ : Al ₂ O ₃ , MgO
5. <u>Résines échangeuses de cations, résines sulfoniques perfluorées.</u>

L'acidité des superacides solides est difficilement mesurable directement. La méthode généralement employée est une estimation de l'acidité en fonction des réaction observées [34].

Tableau I-9 : ESTIMATION DE LA FONCTION DE HAMMETT D'UN SUPERACIDE SOLIDE REAGISSANT AVEC LE n-HEXANE

Ho > -2	aucune réaction
-2 > Ho > -6	isomérisation
-6 > Ho > -8,2	isomérisation et craquage
-8,2 > Ho	craquage important et isomérisation

e) Conclusion

Nous avons vu qu'il existe une grande diversité de superacides et que la gamme des acidités que l'on peut obtenir est très variable.

Mais s'il existe de nombreuses manières d'obtenir un milieu réactionnel superacide, les alcanes réagissent toujours avec ces milieux pour former des carbocations.

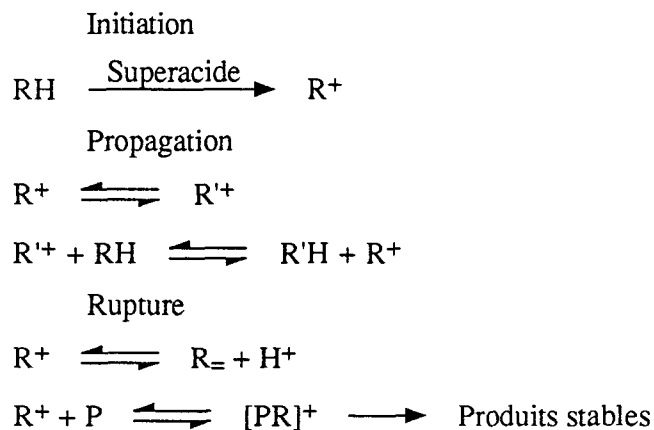
A. 4. Les alcanes en milieu superacide

a) Généralités

L'avantage des milieux superacides classiques tels que HF/SbF₅ est qu'ils permettent d'obtenir des carbocations ayant une grande durée de vie grâce à la stabilisation apportée par le milieu [35].

C'est ainsi que les déplacements chimiques de différents cations ont pu être mesurés en RMN [36] [37].

Une fois ces carbocations formés, ils évoluent par isomérisation selon un processus de réaction en chaîne:



Légende :

- RH alcane de départ
- R⁺ cation de départ
- R'⁺ cation isomérisé
- R'H alcane isomère
- R₌ alcène
- P poison nucléophile

Le mélange d'alcanes obtenu dépend du nombre de carbones de l'alcane de départ.

Tableau I-10 EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE DE L'ISOMERISATION DES BUTANES, PENTANES, HEXANES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, POURCENTAGE DES DIFFERENTS ISOMERES

Alcanes	Température °C			
	- 6	38	66	93
Butanes				
Isobutane	85	75	65	57
n-Butane	15	25	35	43
Pentanes				
Isopentane	95	85	78	71
n-Pentane	5	15	22	29
Diméthyl-2,2-propane	0	0	0	0
Hexanes				
Diméthyl-2,2-butane	57	38	28	21
Diméthyl-2,3-butane	11	10	9	9
Méthyl-2-pentane	20	28	34	36
Méthyl-3-pentane	8	13	15	17
n-hexane	4	11	14	17

Les carbocations les plus stables étant les carbocations tertiaires, il est normal que les alcanes ramifiés soient plus réactifs avec les superacides.

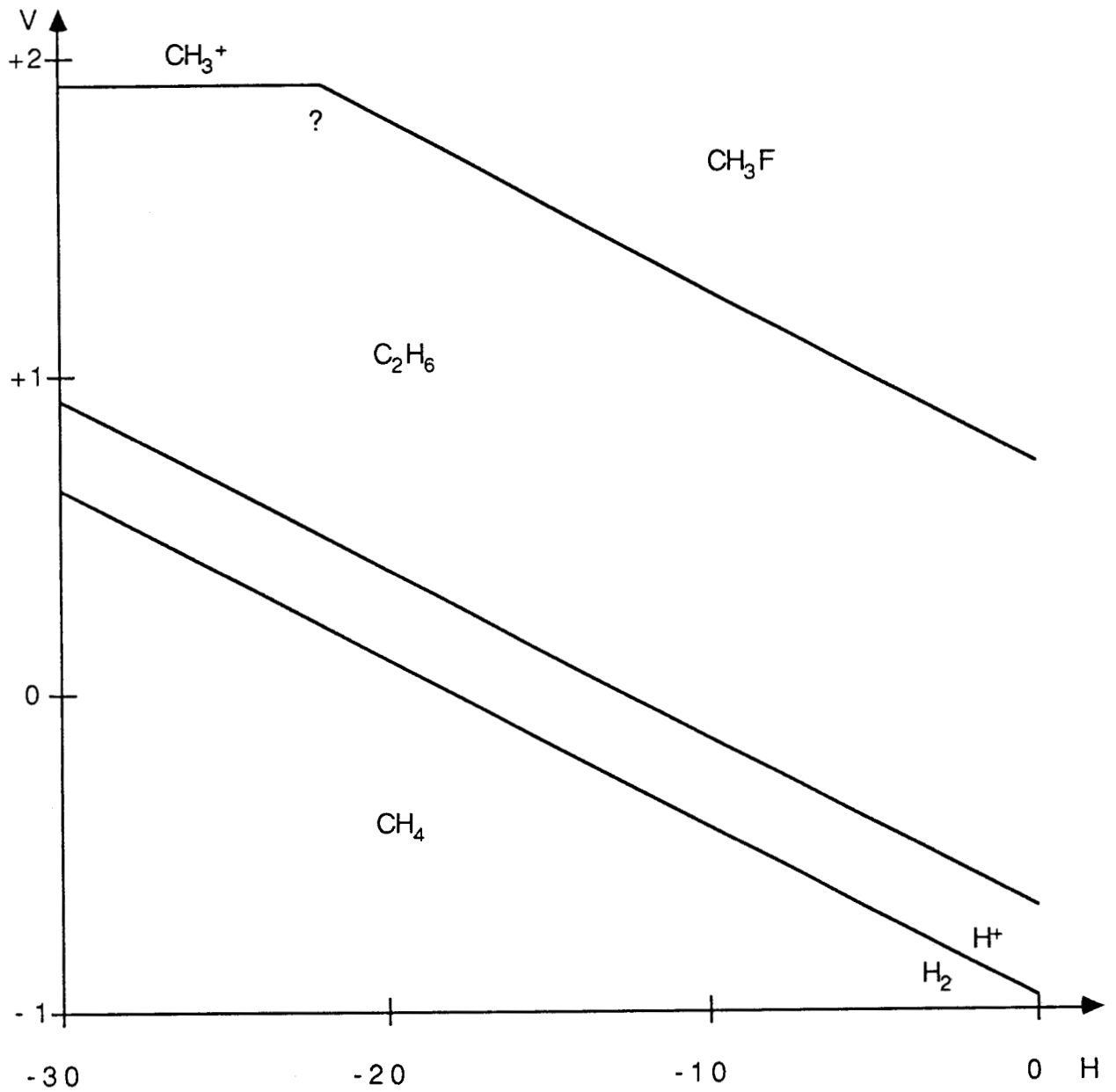
Ceci a amené TREMILLON et coll. à tracer les diagrammes potentiel/acidité pour différents alcanes (diagrammes de POURBAIX) [38]. Ces diagrammes sont tracés par rapport à l'électrode H_3O^+ / H_2 dans des conditions standard. Les ions H^+ n'étant pas sous forme H_3O^+ en milieu superacide leur potentiel n'est pas nul et varie en fonction de leur concentration, donc de H_0 .

b) Le méthane, l'éthane et le propane

Sur ces diagrammes nous voyons que le potentiel nécessaire pour observer la formation de carbocations à partir de l'alcane va dans l'ordre suivant :

méthane >> éthane > propane

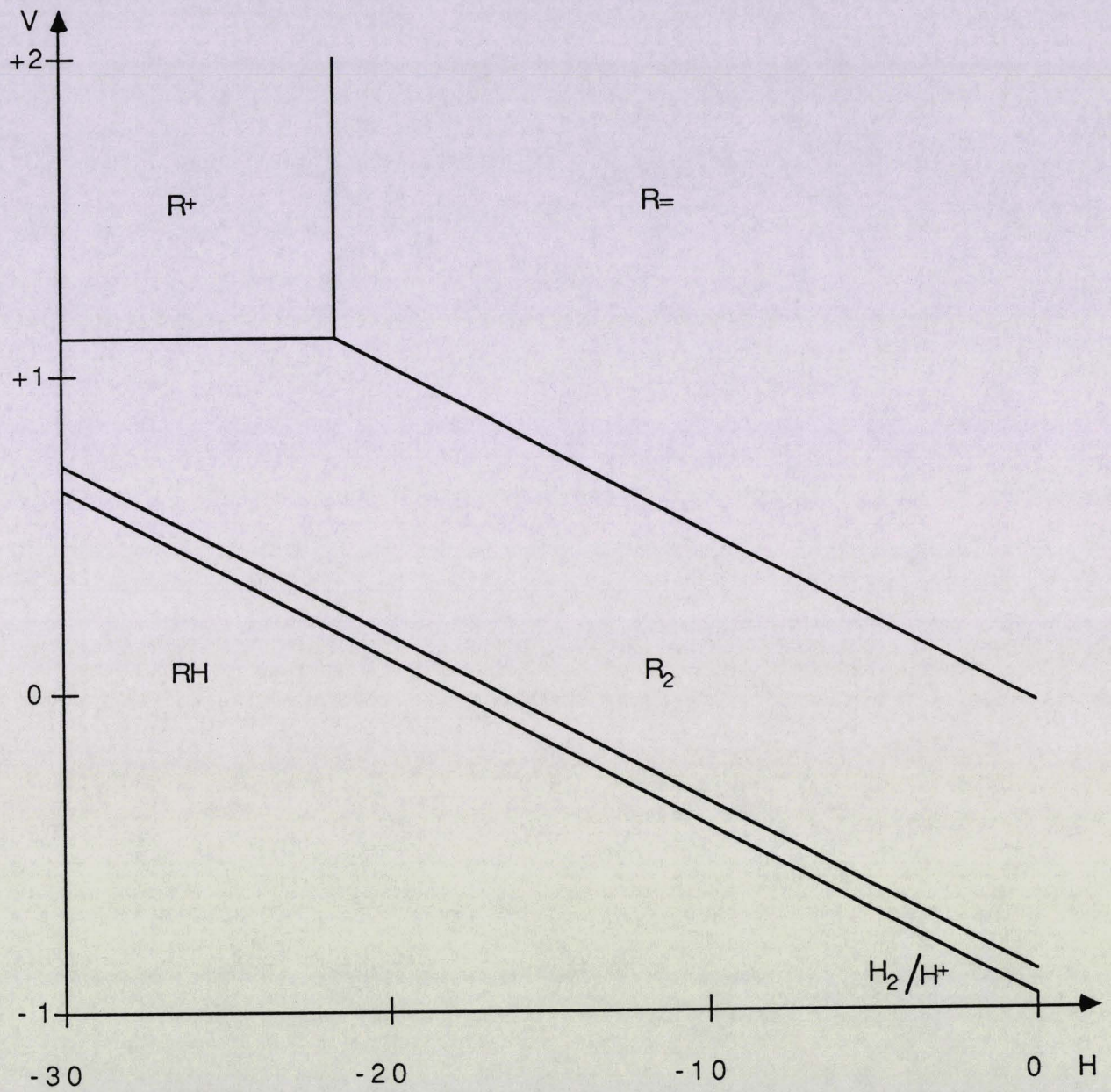
Figure I-6: DIAGRAMME POTENTIEL/ACIDITE DU METHANE [38]



Potentiel de référence $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$.

La jonction entre les domaines de CH_3^+ et CH_3F n'est pas connue avec précision.

Figure I-7: DIAGRAMME POTENTIEL/ACIDITE DE L'ETHANE [38]

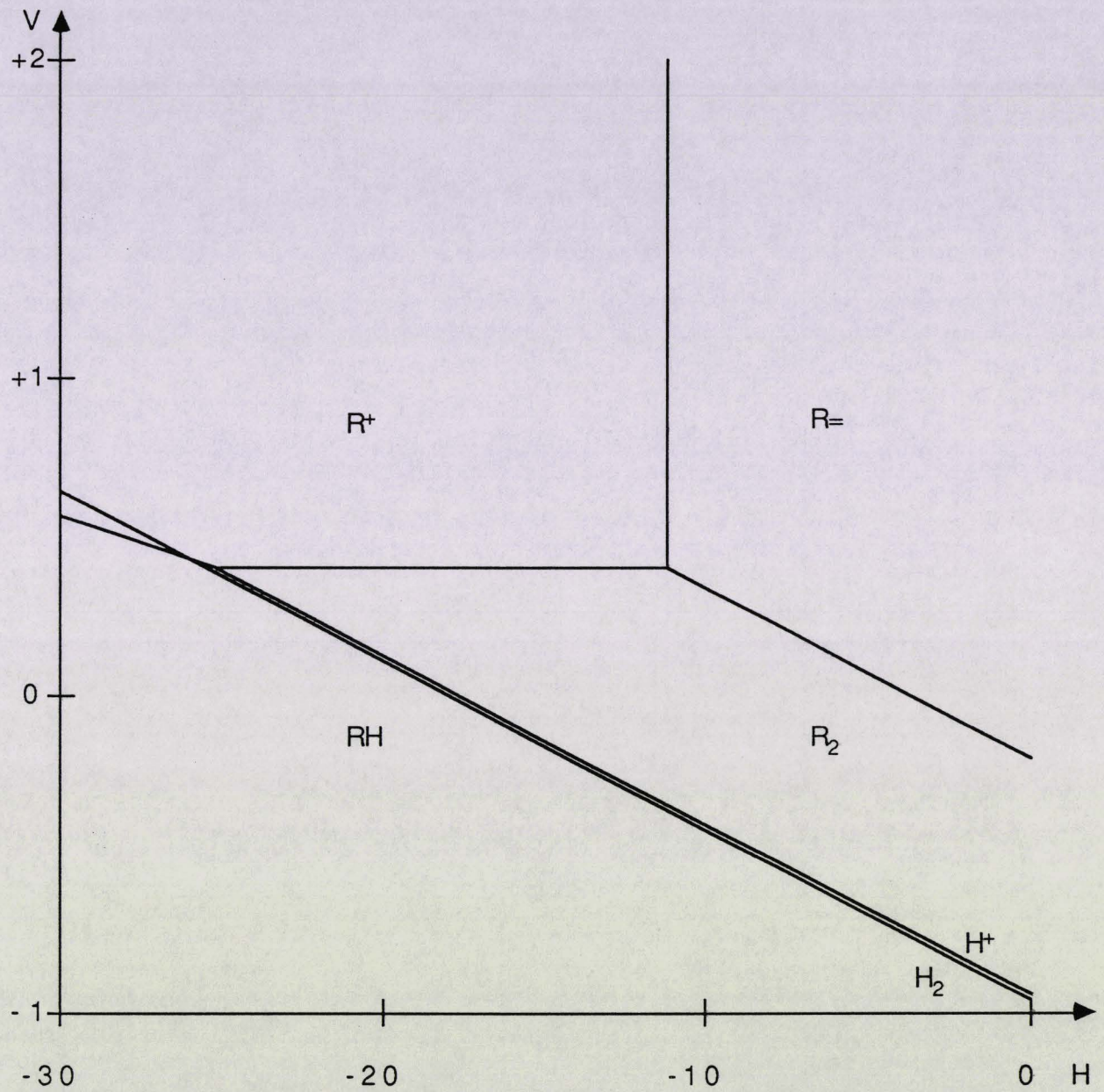


Potentiel de référence $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$.

Légendes :

R^+	: C_2H_5^+	R_2	: C_4H_{10}
R	: C_2H_4	RH	: C_2H_6

Figure I-8: DIAGRAMME POTENTIEL/ACIDITE DU PROPANE [38]



Potentiel de référence $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$.

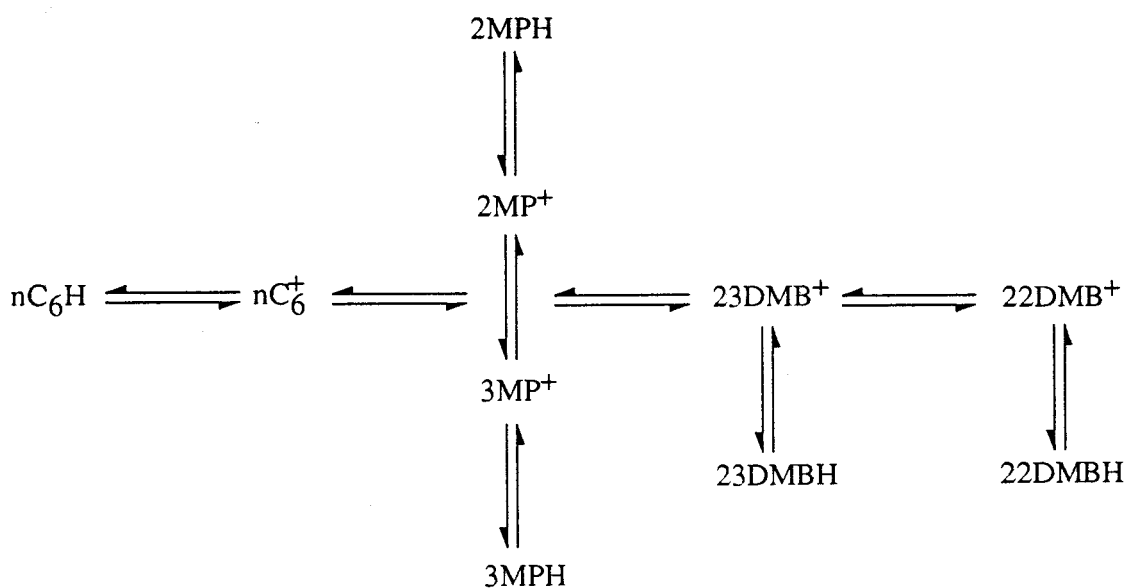
Légende :

RH	: C ₃ H ₈	R =	: C ₃ H ₆
R ⁺	: C ₃ H ₇ ⁺	R ₂	: C ₆ H ₁₄

c) Les hexanes

Le n-hexane évolue en milieu superacide pour donner différents isomères. Son évolution est donnée sur la figure I-9 [38][39].

Figure I-9 : EVOLUTION DU n-HEXANE EN MILIEU SUPERACIDE



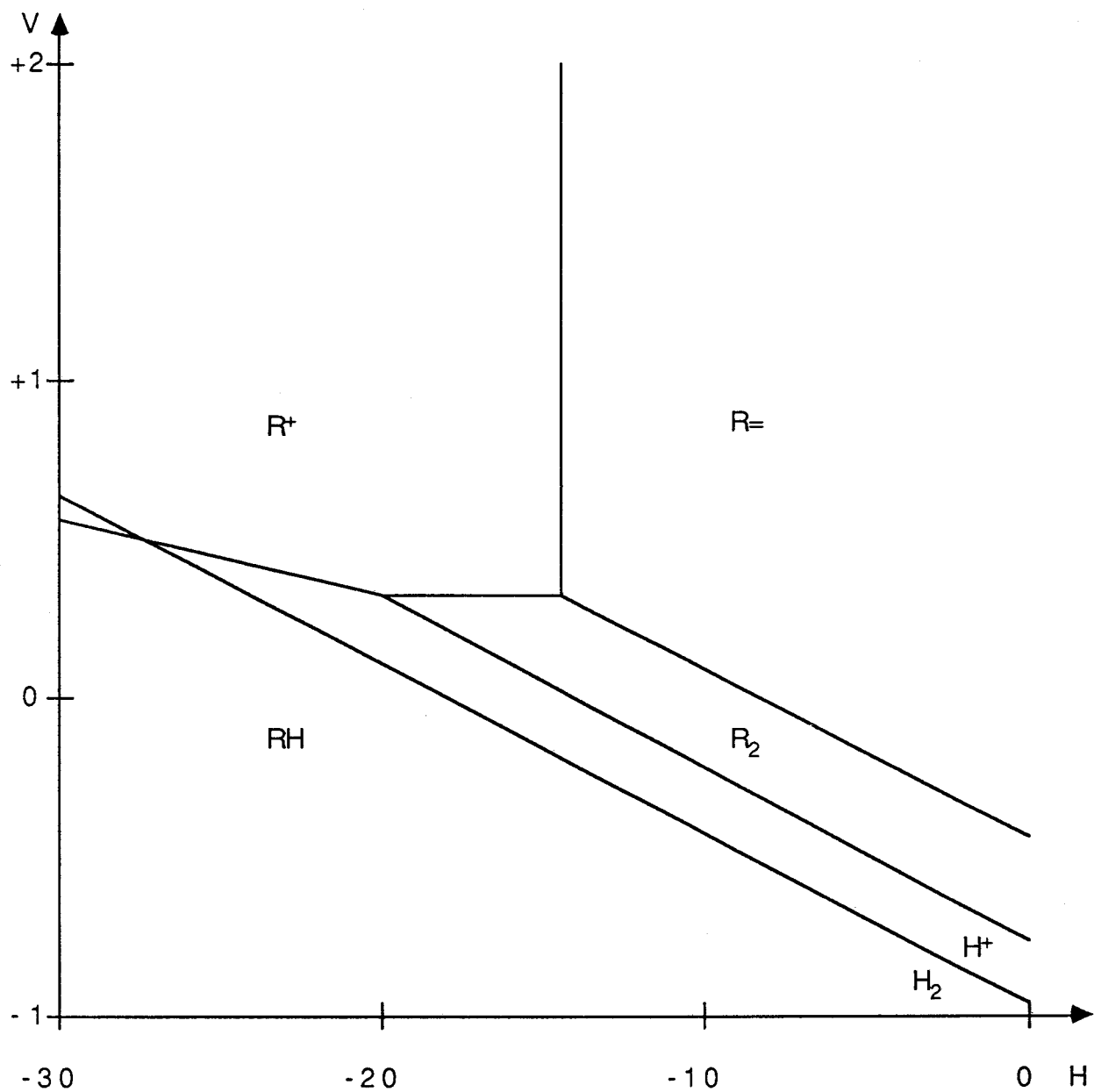
Symbole :	Nom :	Cation correspondant :
2MPH	méthyl-2-pentane	2MP ⁺
3MPH	méthyl-3-pentane	3MP ⁺
22DMBH	diméthyl-2,2-butane	22DMB ⁺
23DMBH	diméthyl-2,3-butane	23DMB ⁺
nC ₆ H	n-hexane	nC ₆ ⁺

Sur cette figure il est fait abstraction des anions.

De plus le n hexane, comme tous les alcanes dont le nombre d'atomes de carbone est supérieur à 4, donne naissance à de nombreuses réactions de craquage qui augmentent avec l'acidité du milieu [40].

Figure I-10 : DIAGRAMMES POTENTIEL/ACIDITE DES HEXANES [38]

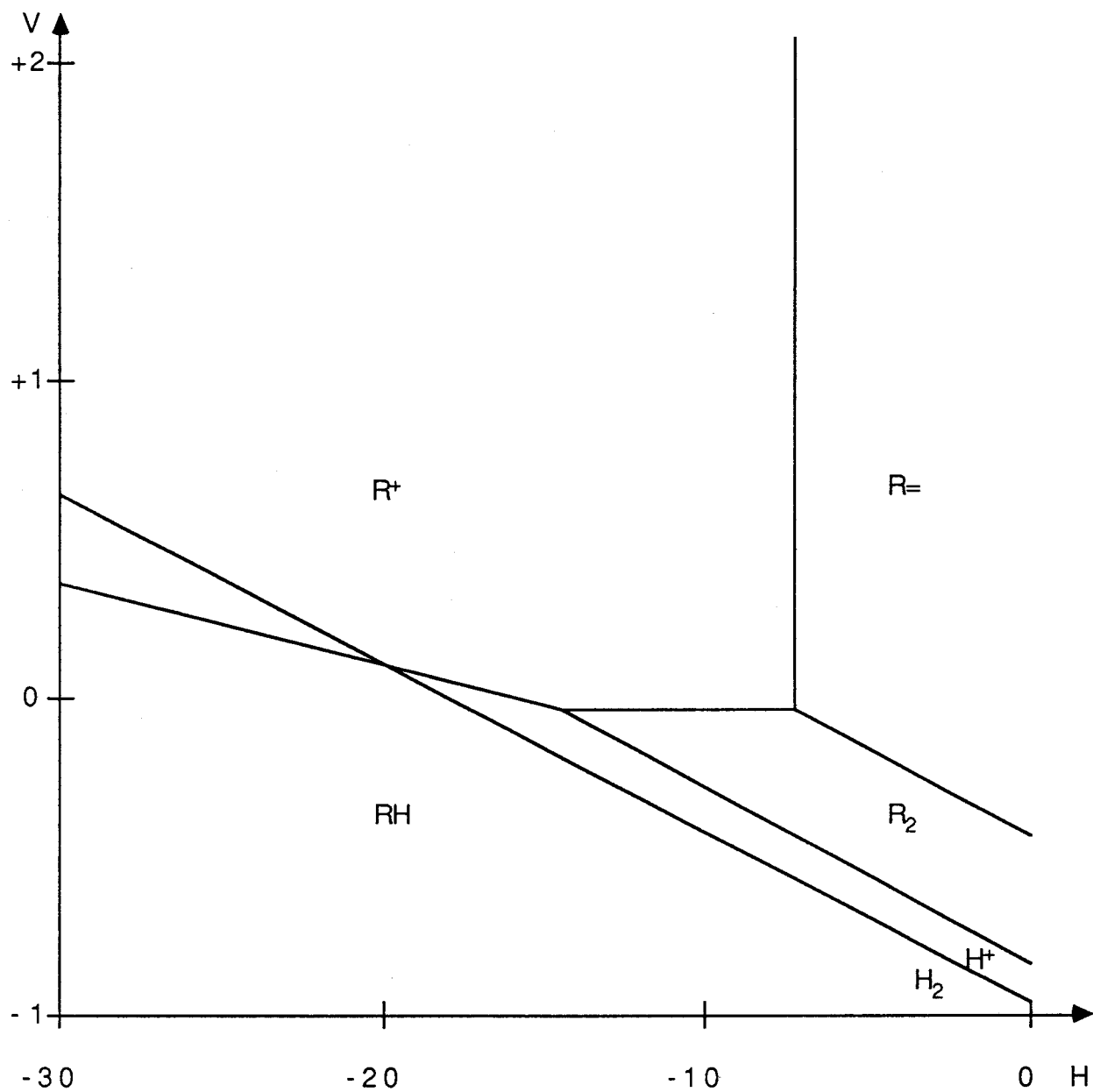
Diagramme du n-hexane

Potentiel de référence H_3O^+ / H_2 .

Légende :

RH : C_6H_{14} R^+ : C_6H_{13} R_2 : $C_{12}H_{26}$ $R=$: C_6H_{12} alcène

Diagramme du méthyl-2-pentane



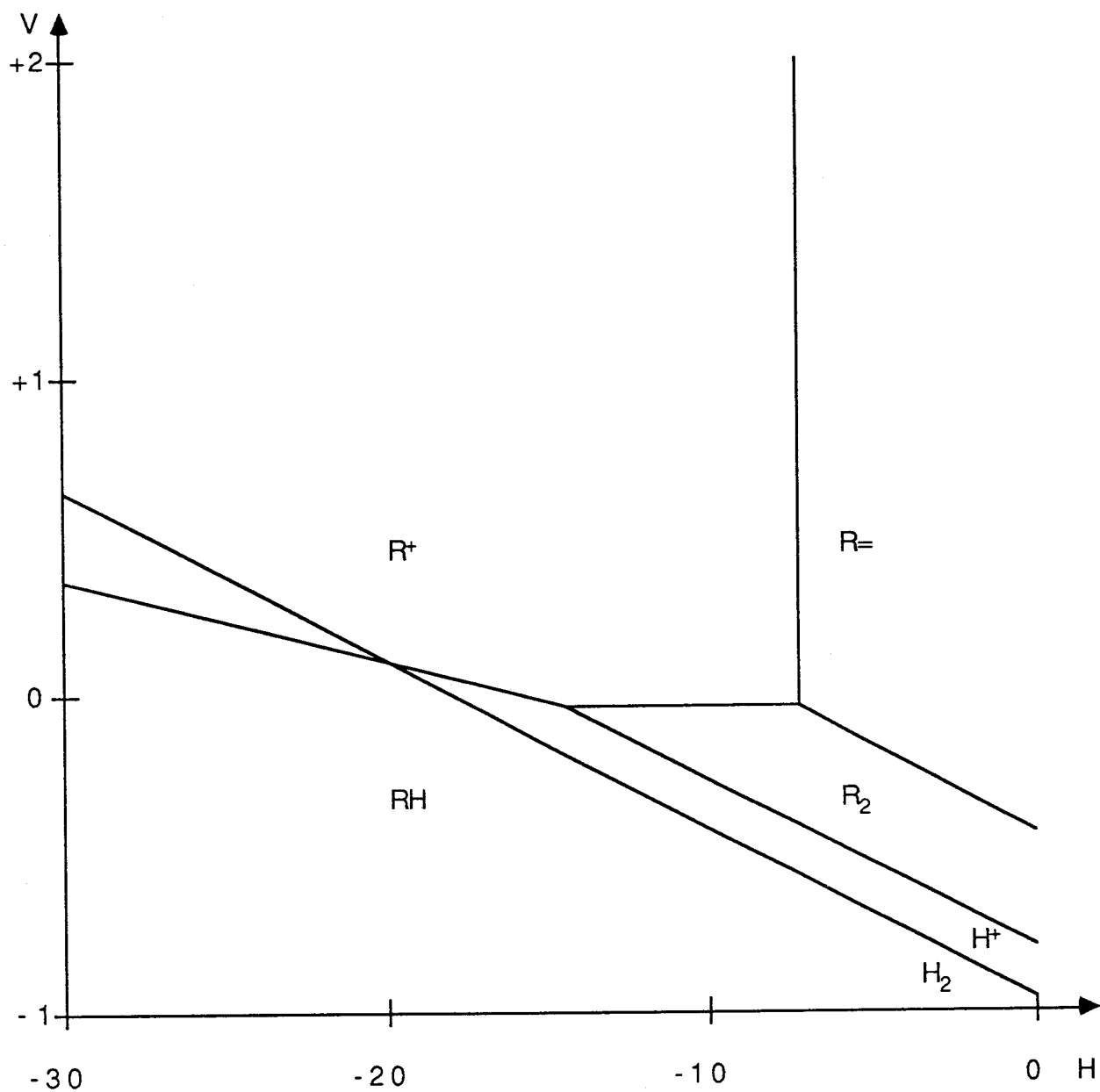
Potentiel de référence H_3O^+ / H_2 .

Légende :

$RH : C_6H_{14}$ $R^+ : C_6H_{13}$

$R_2 : C_{12}H_{26}$ $R= : C_6H_{12}$ alcène

Diagramme du méthyl-3-pentane



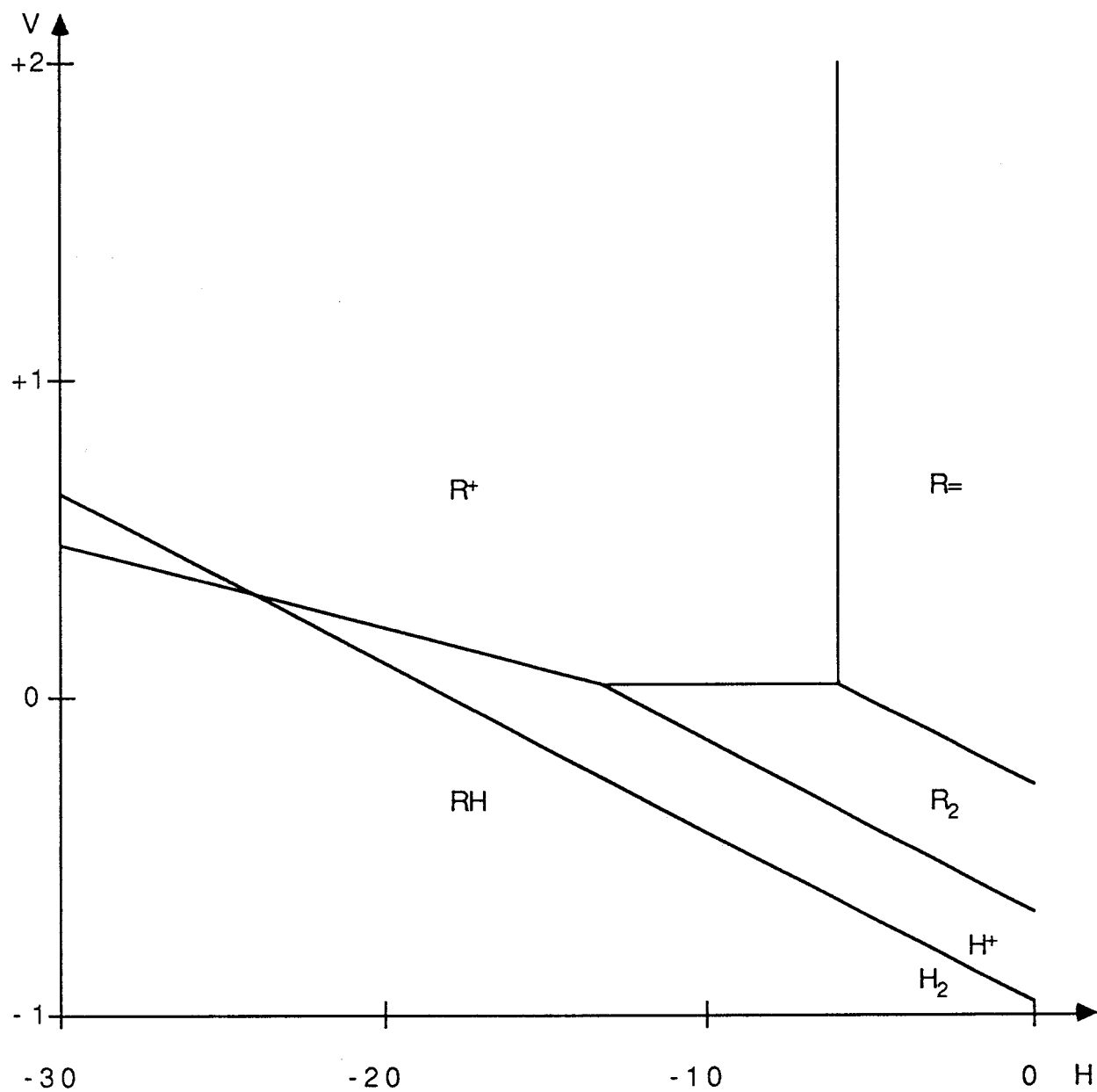
Potentiel de référence $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$.

Légende :

RH : C_6H_{14} R⁺ : C_6H_{13}

R₂ : $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ R= : C_6H_{12} alcène

Diagramme du diméthyl-2,2-butane



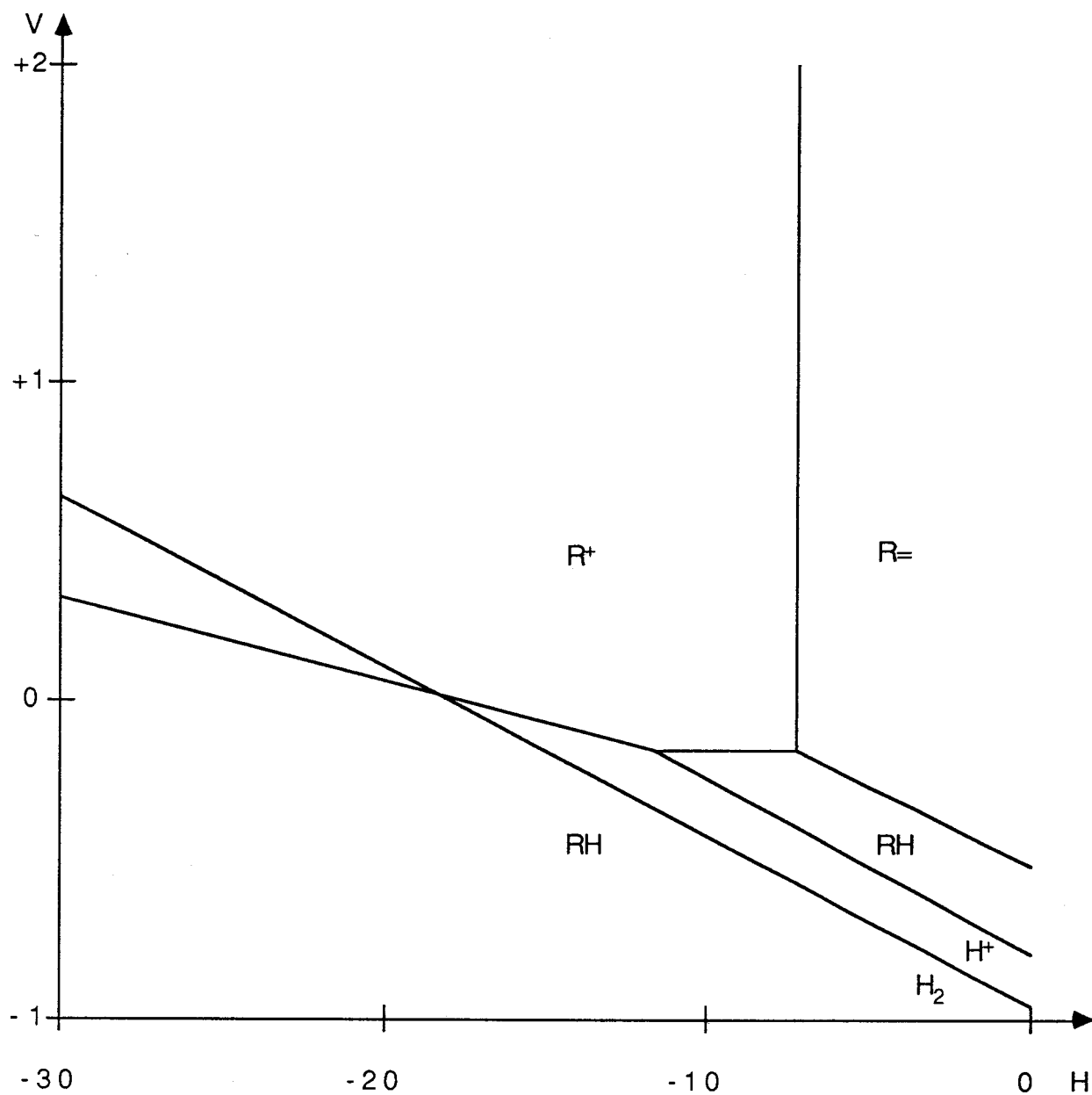
Potentiel de référence $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$.

Légende :

RH : C_6H_{14} R⁺ : C_6H_{13}

R₂ : $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ R₌ : C_6H_{12} alcène

Diagramme du diméthyl-2,3-butane



Potentiel de référence $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$.

Légende :

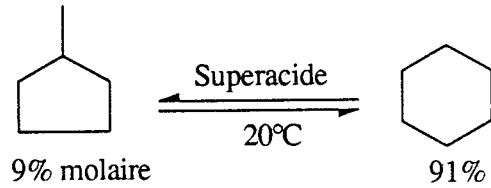
RH : C_6H_{14} R^+ : C_6H_{13}

R_2 : $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ $\text{R}=\text{}$: C_6H_{12} alcène

Les différences de potentiel observables expliquent les processus d'isomérisation.

d) L'équilibre méthylcyclopentane-cyclohexane

La constante d'équilibre entre le méthylcyclopentane et le cyclohexane est fixée par la thermodynamique.



Le carbocation méthylcyclopentyle est très stable et les voies d'accès sont nombreuses [A20] (figure I-11).

Figure I-11 : VOIES D'ACCÈS AU CARBOCATION METHYLCYCLOPENTYLE

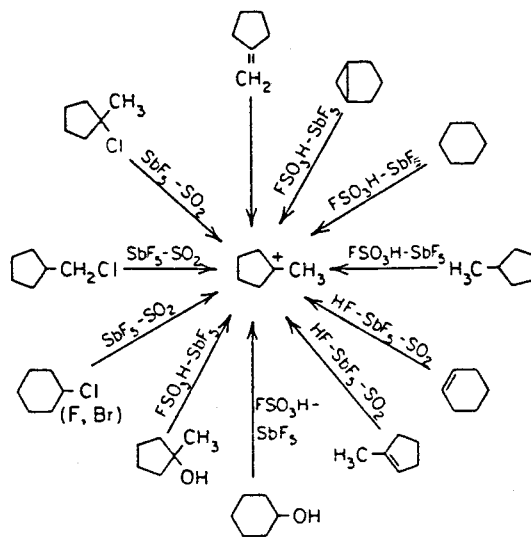
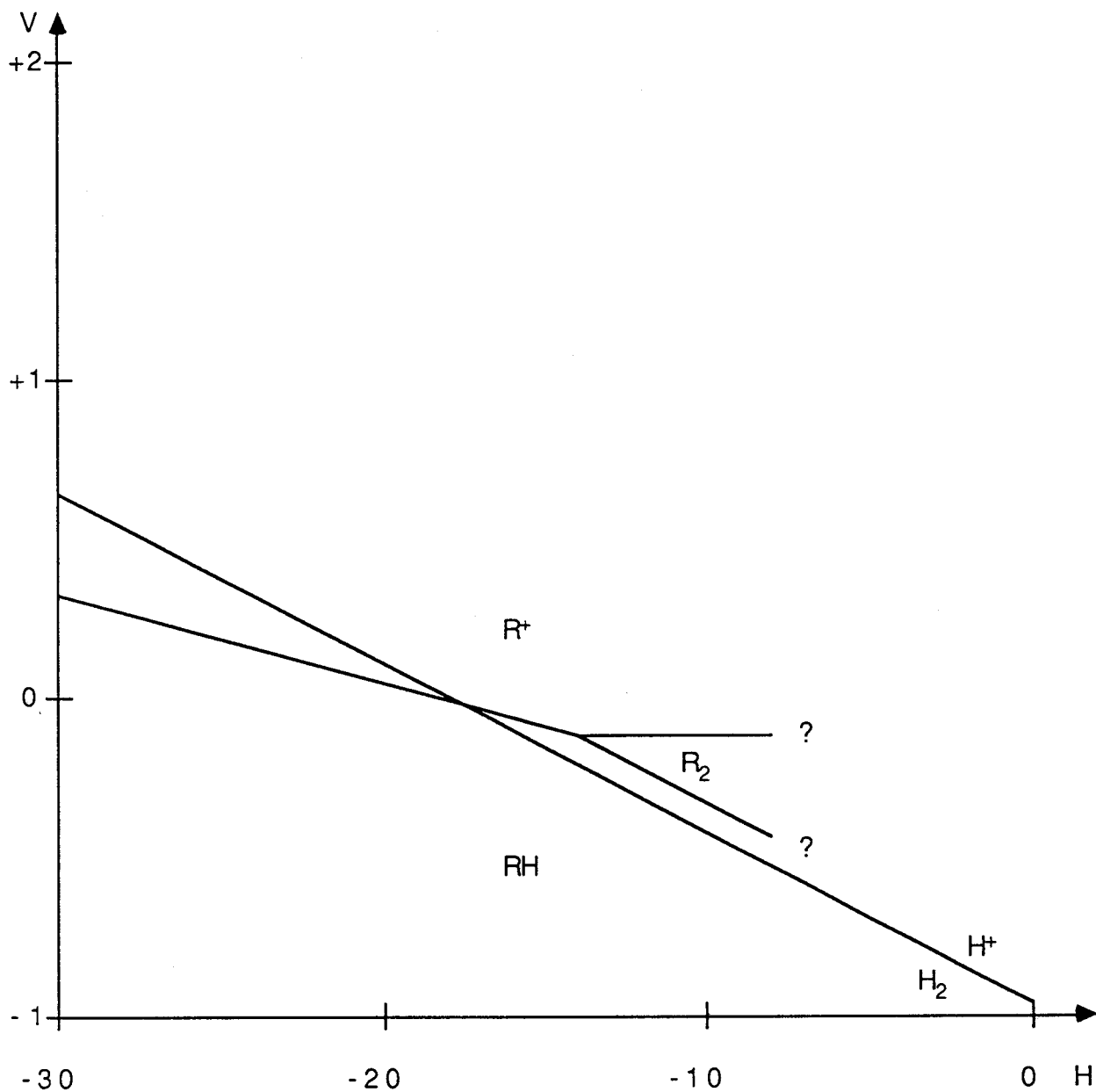


Figure I-12 : DIAGRAMME POTENTIEL/ACIDITE DU METHYLCYCLOPENTANE [41]



Potentiel de référence H_3O^+ / H_2 .

Légende :

$RH : C_6H_{12}$ $R^+ : C_6H_{11}^+$

$R_2 : C_{12}H_{22}$

Le diagramme est inconnu au delà de $H_0 > -8,4$.

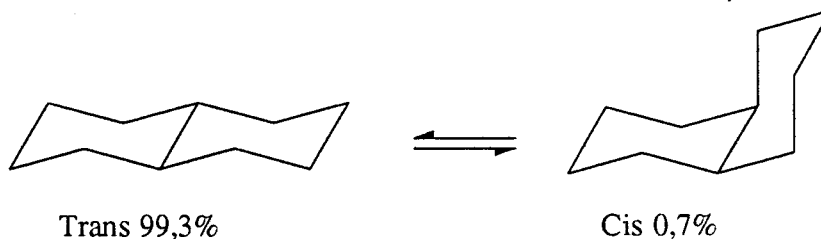
Le faible potentiel nécessaire pour oxyder le méthylcyclopentane explique son utilisation en tant que donneur d'hydrure.

Bien que la réaction d'isomérisation méthylcyclopentane/cyclohexane ait été mise en oeuvre avant 1945 [42] à l'aide du couple HCl/AlCl₃ il faut attendre 1950 et les travaux de H. PINES et V.N. IPATIEFF pour avoir une étude précise des facteurs influençant la réaction.

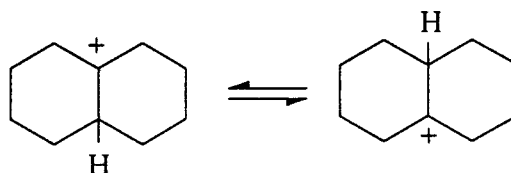
Le benzène, en piégeant les carbocations formés et les lacunes de l'acide de LEWIS, est un poison de la réaction [43]. Il ressort de ces travaux que, pour le couple HBr/AlBr₃ si les produits sont très purs il n'y a pas, ou très peu, d'isomérisation. La présence d'alcène [44] ou de dérivé halogéné semble indispensable à l'initiation de la réaction. La formation d'une trace de dérivé halogéné peut être induite soit par les U.V. [45], soit par des rayons γ [46] ou des rayons X [47].

e) Isomérisation de la décaline

L'isomérisie cis/trans de la décaline peut être réalisée en milieu superacide [32][48].



Cet équilibre peut être atteint en passant par le carbocation suivant :



pour lequel l'échange d'hydrogène est très rapide [49].

f) Conclusion

L'isomérisation des alcanes est un processus en chaîne qui n'est limité que par la thermodynamique, ainsi que par la présence d'éventuels poisons qui piègent les carbocations formés et par les processus de terminaison.

A. 5. Conclusion générale

Nous avons vu que le tétrachloroaluminate de cuivre II présentait la propriété d'isomériser le n-pentane.

Son activité étant présentée par Y. ONO et coll. comme de type superacide, nous avons vu la constitution des superacides classiques et le comportement des alcanes dans ces milieux.

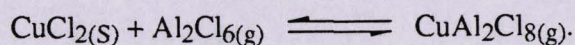
A la vue de toutes ces données de la littérature nous avons décidé d'étudier plus précisément le comportement du complexe CuAl_2Cl_8 vis à vis des alcanes.

Dans un premier temps nous étudierons l'isomérisation des alcanes, processus globalement catalytique vis à vis de CuAl_2Cl_8 .

I. B. Préparation du complexe CuAl_2Cl_8

Ayant décidé d'étudier le comportement du complexe CuAl_2Cl_8 vis à vis des alcanes, la première étape a consisté en la mise au point de la synthèse du complexe.

Comme nous l'avons vu ce complexe se forme par action de chlorure d'aluminium gazeux sur le chlorure de cuivre II à l'état solide :



Le CuCl_2 est déshydraté par chauffage sous vide et le chlorure d'aluminium est purifié par sublimation dans un appareillage spécialement conçu décrit dans la partie expérimentale (Figure VII-1).

Des tentatives de préparation en tube de Schlenk nous ont démontré qu'il était indispensable d'avoir une température homogène dans tout le volume du récipient de préparation pour éviter une séparation des constituants par sublimation du chlorure d'aluminium.

De ce fait la préparation en ampoule scellée est incontournable.

Le complexe étant détruit très facilement par l'eau se posait alors le problème de l'ouverture de cette ampoule scellée.

Nous avons dû, pour conserver les propriétés du complexe, procéder à une ouverture en sac à gants sous atmosphère d'azote.

De plus, le problème de la pesée de quantité précises du complexe se posait. Nous avons dû avoir recours à l'utilisation d'un tube coudé muni de deux rodage mâles pour transvaser le complexe d'un tube de Schlenk à un autre.

La quantité transvasée étant pesée avec précision, la quantité des autres produits (alcanes, CCl_4 ...) entrant en réaction est ajustée.

I. C. Résultats expérimentaux de l'isomérisation des alcanes

Ayant mis au point la préparation et la manipulation du complexe CuAl_2Cl_8 nous l'avons testé en isomérisation du n-hexane, de la décaline, du cyclohexane et du méthylcyclopentane.

Le n-hexane a été utilisé plutôt que le n-pentane pour des raisons de commodité : son point d'ébullition et celui des produits de réaction sont plus élevés.

Les autres alcanes ont été choisis pour le faible nombre d'isomères qu'ils offrent.

L'isomérisation de ces alcanes a été mise en oeuvre dans différentes conditions :

- pour comparer l'augmentation de conversion nous allons tester le complexe et le mélange simple de CuCl_2 et AlCl_3 ;
- nous allons également tester l'influence d'une atmosphère de chlorure d'hydrogène sur cette conversion.

C. 1. Isomérisation du n-hexane

a) Résultats

Le tétrachloroaluminate de cuivre II permet de réaliser l'isomérisation du n-hexane à 20°C en tube de Schlenk.

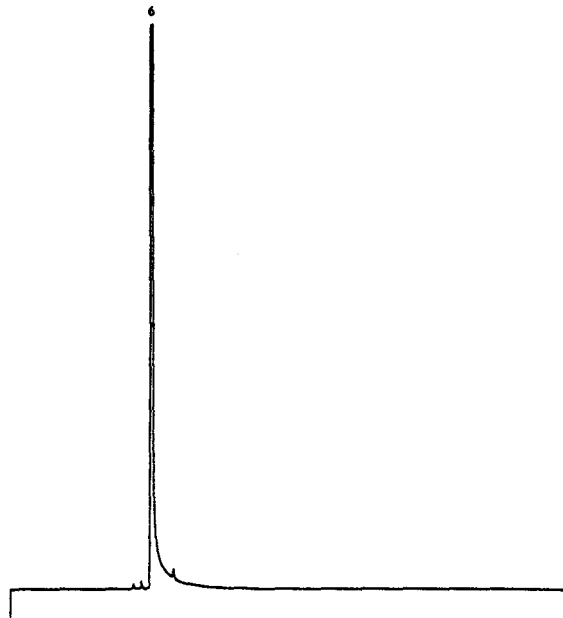
Après pesée précise d'environ 1g de CuAl_2Cl_8 , la quantité de n-hexane ajoutée est ajustée pour obtenir le rapport molaire désiré.

La suspension du complexe CuAl_2Cl_8 dans le n hexane est agitée en tube de Schlenk à température ambiante.

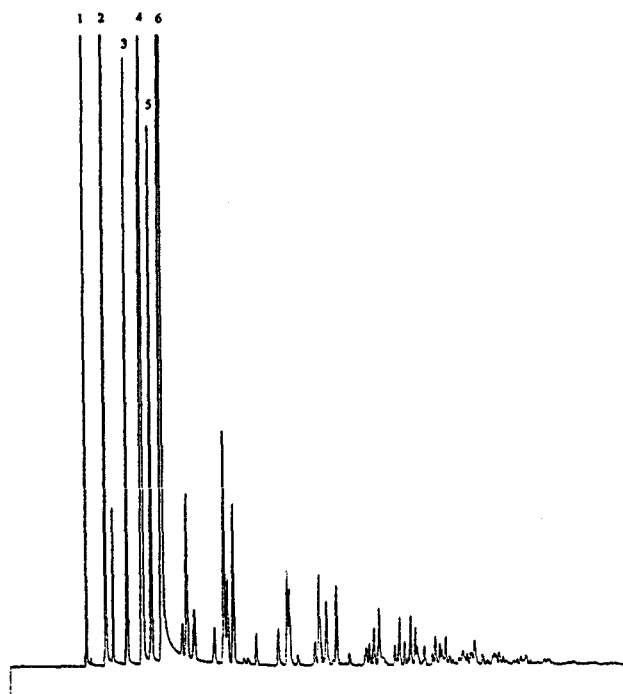
Au bout de 20H le mélange d'alcanes obtenus est complexe : plus de 50 produits sont séparés par chromatographie en phase gazeuse.

Figure I-1: CHROMATOGRAMME DE L'ISOMERISATION DU n-HEXANE

Produit initial



Milieu réactionnel au bout de 20 heures



Conditions : Isotherme à 60°C pendant 100 s puis montée de 10°C/min jusque 250°C

Colonne : CP Sil5, 25 m; P = 0,5 b; Volume injecté 0,03 µl

n-hexane / CuAl₂Cl₈ = 30

Pic N°	Nom du produit	Temps de rétention (s)
1	méthyl-2-butane	137
2	n-pentane	170
3	diméthyl-2,2-butane	208
4	diméthyl-2,3-butane méthyl-2-pentane	236
5	méthyl-3-pentane	252
6	n-hexane	270

Tableau I-1 : PROPORTION DES PRINCIPAUX ALCANES FORMES PAR ISOMERISATION
DU n-HEXANE

Alcane	Pourcentage molaire
Méthyl-2-butane	11,8
n-pentane	5,0
Diméthyl-2,2-butane	3,7
Diméthyl-2,3-butane	2,2
Méthyl-2-pentane	8,1
Méthyl-3-pentane	4,3
n-hexane	56,6
C ₄ H ₁₀ (1 produit)	1,5
C ₇ H ₁₆ (5 produits)	4,3
C ₈ H ₁₈ (7 produits)	2,5
C ₉ H ₂₀	traces
C ₁₀ H ₂₂	traces

Conditions expérimentales : 20°C; n-hexane/CuAl₂Cl₈ = 30; 20 heures

Les points d'ébullition des produits étant très proches, ils sont identifiés par spectroscopie de masse couplée à une chromatographie en phase gaz. Le spectre de masse obtenu est comparé avec les spectres publiés.

L'atmosphère présente en fin de réaction entre CuAl₂Cl₈ et le n-hexane contient du chlorure d'hydrogène.

Pour les deux séries d'expériences suivantes l'atmosphère de chlorure d'hydrogène est établie de la manière suivante : nous avons barbotage de HCl dans le milieu pendant une heure puis l'arrivée de HCl est coupée et le milieu réactionnel laissé tel quel.

Pour toutes ces expériences sous atmosphère de HCl, il se peut que l'on ait des traces d'eau.

Tableau I-2 : ISOMERISATION DU n-HEXANE PAR DIVERS ACTIVATEURS

Activateur	atmosphère au départ	n-hexane converti (% mol)
CuAl ₂ Cl ₈	N ₂	29
2AlCl ₃ /CuCl ₂	N ₂	< 1
AlCl ₃	N ₂	< 1
AlCl ₃	HCl	< 1

Conditions expérimentales : 20°C; 20 heures.

n-hexane/AlCl₃ = 25/2

Tableau I-3 : ISOMERISATION DU n-HEXANE PAR DIVERS ACTIVATEURS A 50°C

Activateur	atmosphère au départ	n-hexane converti (% mol)
CuAl ₂ Cl ₈	N ₂	25
CuAl ₂ Cl ₈	HCl	29
AlCl ₃	N ₂	0
AlCl ₃	HCl	48

Conditions expérimentales 50°C; 20 heures

n-hexane / AlCl₃ = 23/2

Dans tous les cas, nous observons environ 40% d'isomérisation pour 60% de craquage. De plus des temps d'induction de plusieurs heures ont été observés pour CuAl₂Cl₈. La conversion maximale obtenue est de 21 moles de n-hexane transformées par mole de complexe (20 heures, 20°C, n-hexane/CuAl₂Cl₈ = 90) ; au bout de 20 heures la composition est stable.

b) Discussion

Les réactions d'isomérisation étant des réactions en chaîne, les taux de conversion ne peuvent que nous donner une idée de la quantité relative des carbocations formés.

Y. ONO et coll. ont obtenu une augmentation de conversion d'un facteur 20 lorsque l'on passe du simple mélange au complexe, facteur que l'on retrouve avec le n-hexane.

De cette première série d'expériences nous observons que :

- en regard des problèmes de reproductibilité, la conversion obtenue grâce à l'action du complexe CuAl_2Cl_8 ne semble pas modifiée par une atmosphère de HCl ;
- le couple AlCl_3/HCl nécessite une activation thermique puisqu'il apparaît plus actif à 50°C ;
- observant un processus de craquage non négligeable nous pouvons en déduire que l'acidité H_0 du complexe est inférieure à -8,2.

c) Conclusion

Le complexe CuAl_2Cl_8 provoque l'isomérisation et le craquage du n-hexane.

Les deux problèmes posés par cette réaction sont sa faible reproductibilité et l'impossibilité de chiffrer la quantité de carbocations produits.

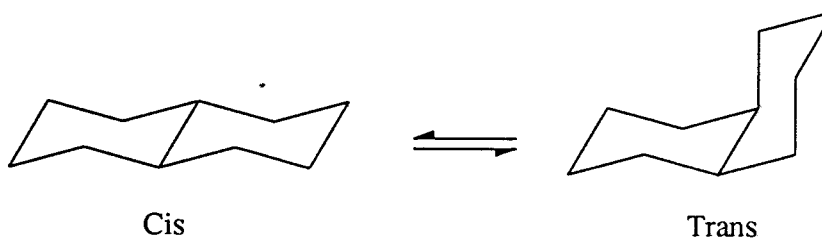
Nous retrouvons l'augmentation de la conversion décrite dans la littérature lorsque l'on passe du simple mélange au complexe CuAl_2Cl_8 .

La complexité du mélange obtenu limitant les possibilités d'interprétation, nous avons décidé d'étudier l'isomérisation de cycloalcanes dont les possibilités d'isomères sont moins nombreuses.

C.2. Isomérisie Cis/Trans de la décaline

a) Résultats

Le complexe CuAl_2Cl_8 provoque à 20°C l'isomérisie cis/trans de la décaline.



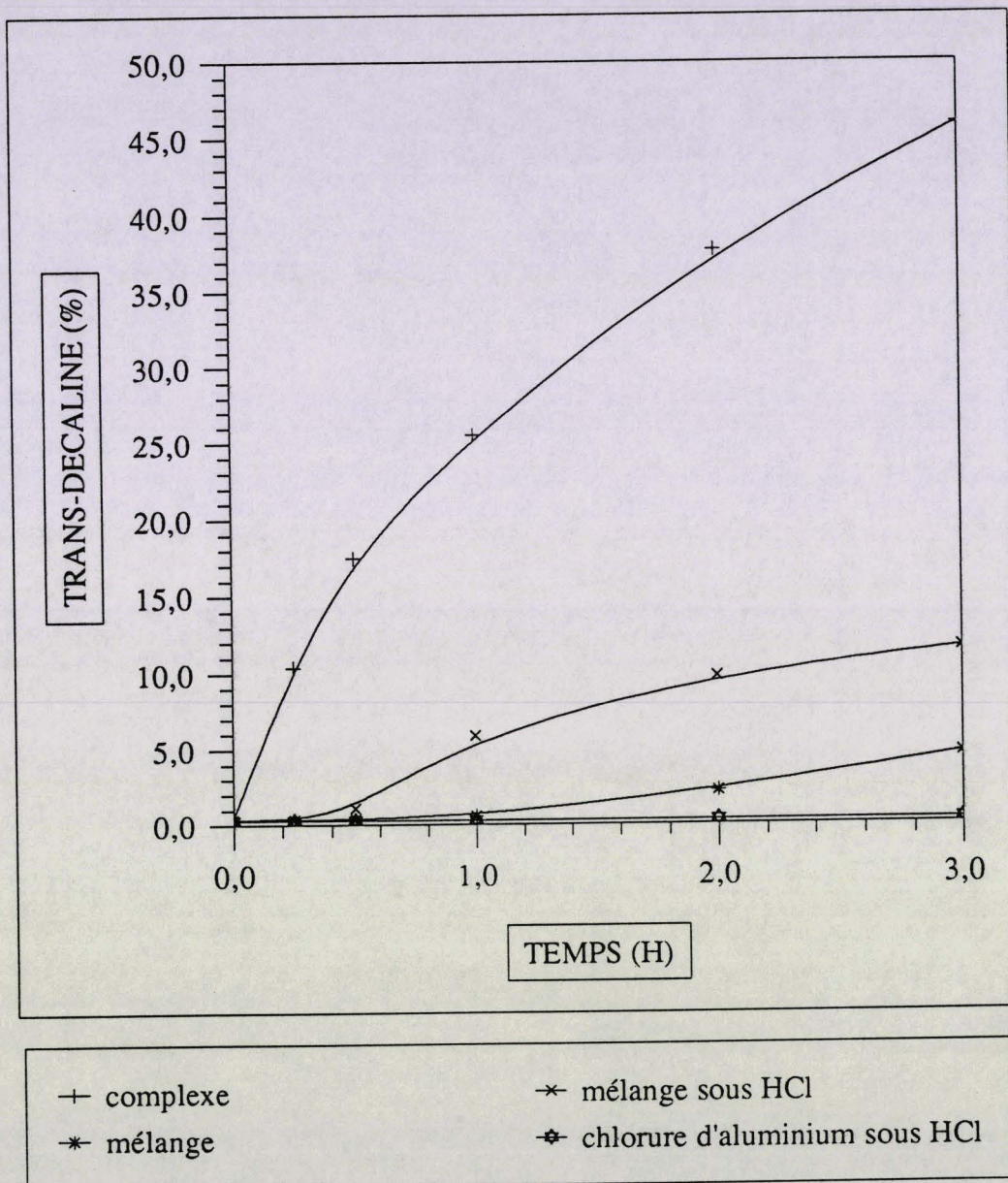
Dans ce cas également la reproductibilité n'est pas excellente car l'activité du complexe est bloquée plus ou moins rapidement par la formation de polymères qui prennent en masse avec les sels minéraux. Cette perturbation de l'activité devient importante au delà de 3 heures.

Tableau I-15 : ISOMERIE CIS/TRANS DE LA DECALINE

temps (h)	CuAl_2Cl_8		$\text{CuCl}_2/2\text{AlCl}_3/\text{N}_2$		$\text{CuCl}_2/2\text{AlCl}_3/\text{HCl}$		AlCl_3/HCl	
	% mol décaline		% mol décaline		% mol décaline		% mol décaline	
	trans	cis	trans	cis	trans	cis	trans	cis
0	0,4	99,6	0,4	99,6	0,4	99,6	0,3	99,7
1/4	10,4	89,6	0,4	99,6	0,4	99,6	0,3	99,7
1/2	17,5	82,5	0,4	99,6	1,1	98,9	0,3	99,7
1	25,5	74,5	0,6	99,4	5,9	94,1	0,3	99,7
2	37,7	62,3	2,2	97,8	9,8	90,2	0,3	99,7
3	45,9	54,1	4,7	95,3	11,6	88,4	0,3	99,7
22	70,2	29,8	38,1	61,9	30,7	69,3	9,6	90,4

Conditions : 20°C; décaline / $\text{AlCl}_3 = 26$

Figure I-1 : EVOLUTION DU TAUX DE TRANS DECALINE EN FONCTION DU TEMPS



Conditions expérimentales

mélange et mélange sous HCl :

décaline/ $\text{AlCl}_3 = 26$ $\text{AlCl}_3/\text{CuCl}_2 = 2$

complexe : décaline/ $\text{CuAl}_2\text{Cl}_8 = 13$

chlorure d'aluminium sous HCl :

décaline/ $\text{AlCl}_3 = 26$; 20°C

L'atmosphère de HCl est établie sans barbotage.

b) Discussion

Nous constatons là encore la nette supériorité du complexe CuAl_2Cl_8 dans l'isomérisation cis/trans de la décaline.

Parallèlement à cette isomérisation cis/trans, nous observons la formation de produits non identifiés dont les temps de rétention sont proches des décalines (jusqu'à 2% de la réponse totale à l'intégration du chromatogramme). L'évolution du taux de ces produits est parallèle aux taux de trans décaline.

C. 3. Equilibre méthylcyclopentane / cyclohexane

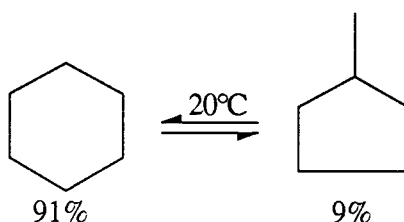
Suite aux problèmes de polymérisation rencontrés dans le cas de l'isomérisation de la décaline nous avons décidé d'étudier l'équilibre méthylcyclopentane/cyclohexane.

L'étude de cette réaction peut être effectuée à partir de deux produits :

- le méthylcyclopentane, qui est l'alcane défavorisé thermodynamiquement forme directement la carbocation méthylcyclopentyle qui, lui, est favorisé par rapport au carbocation cyclohexyle ;

- le cyclohexane dont les caractéristiques sont exactement opposées à celles du méthylcyclopentane.

L'équilibre thermodynamique est :



a) Résultats de l'étude en partant du cyclohexane

L'étude est effectuée en tube de Schlenk à 20°C et la quantité d'alcane introduite est ajustée en fonction de la quantité de complexe pesée (toujours environ 1g).

L'atmosphère de HCl est établie après barbotage pendant une heure du chlorure d'hydrogène. A l'arrêt du bullage, le tube est laissé tel quel.

Tableau I-16 RESULTATS DE L'ISOMERISATION DU CYCLOHEXANE

	CuAl ₂ Cl ₈ /N ₂	CuAl ₂ Cl ₈ /HCl	CuCl ₂ /2AlCl ₃ /N ₂	CuCl ₂ /2AlCl ₃ /HCl
Conversion % mol	1	8,7	0	1
Sélectivité en MCP %	100	92	0	100
Sélectivité en DMD %	0	8	0	0
Rapport DMD/Cu	0	0,26	0	0

Conditions expérimentales : 20°C; 20 heures de réaction

AlCl₃/CuCl₂ = 2; cyclohexane/AlCl₃ = 37/2

MCP méthylcyclopentane

DMD diméthyldécàlines

Parallèlement à la réaction d'isomérisation nous observons la formation de petites quantités de diméthyldécàlines identifiées par spectroscopie de masse (m/e = 166).

b) Résultats de l'étude en partant du méthylcyclopentane

La thermodynamique étant plus favorable à l'évolution du milieu, nous avons observé une variation de composition plus nette en fonction du temps.

Tableau I-17 : RESULTATS DE L'ISOMERISATION DU METHYLCYCLOPENTANE

(t= 2 heures)

	CuAl ₂ Cl ₈ /N ₂	CuAl ₂ Cl ₈ /HCl	CuCl ₂ /2AlCl ₃ /N ₂	CuCl ₂ /2AlCl ₃ /HCl
Conversion % mol	35,4	85,4	3,4	12,2
Sélectivité en cyclohexane%	98,6	99	100	100
Sélectivité en DMD %	1,4	1	0	0
Rapport DMD/Cu	0,185	0,285	0	0

Conditions expérimentales : 20°C; 2 heures de réaction

AlCl₃/CuCl₂ = 2; Méthylcyclopentane/AlCl₃ = 37/2; 1 atm de HCl après bullage de 1 heure; pour les conversions < 10% l'erreur relative est de 20% pour le cyclohexane

DMD diméthyldécàlines

Tableau I-18 : RESULTATS DE L'ISOMERISATION DU METHYLCYCLOPENTANE

(t = 4 heures)

	CuAl ₂ Cl ₈ /N ₂	CuAl ₂ Cl ₈ /HCl	CuCl ₂ /2AlCl ₃ /N ₂	CuCl ₂ /2AlCl ₃ /HCl
Conversion % mol	41,6	89,1	4,8	22,9
Sélectivité en cyclohexane%	98,5	99	100	99,1
Sélectivité en DMD %	1,5	1	0	0,9
Rapport DMD/Cu	0,26	0,33	0	0,075

Conditions expérimentales : 20°C; 4 heures de réaction

AlCl₃/CuCl₂ = 2 Méthylcyclopentane/AlCl₃ = 37/2

1 atm de HCl après bullage de 1 heure

DMD : diméthyldécàlines

Tableau I-19 : RESULTATS DE L'ISOMERISATION DU METHYLCYCLOPENTANE

(t = 22 heures)

	CuAl ₂ Cl ₈ /N ₂	CuAl ₂ Cl ₈ /HCl	CuCl ₂ /2AlCl ₃ /N ₂	CuCl ₂ /2AlCl ₃ /HCl
Conversion % mol	83,2	91,5	7	69,8
Sélectivité en cyclohexane%	97,8	98,8	95,7	98,7
Sélectivité en DMD %	2,2	1,2	4,3	1,3
Rapport DMD/Cu	0,62	0,74	0,11	0,37

Condition expérimentales : 20°C; 22 heures de réaction

AlCl₃/CuCl₂ = 2 Méthylcyclopentane/AlCl₃ = 37/2

1 atm de HCl établi après bullage de 1 heure

DMD diméthyldécàlines

Dans le cas des réactions de CuAl_2Cl_8 nous observons la présence de chlorure d'hydrogène en phase gaz.

Les 5 isomères des diméthyl-décaldines sont dans les proportions décrites par VOL'PIN [50] : 5 / 2 / 1 / 1 / 1.

c) Discussion

Dans tous les cas nous voyons qu'avec le complexe CuAl_2Cl_8 nous obtenons une conversion plus importante qu'avec le simple mélange $\text{CuCl}_2/\text{AlCl}_3$.

La présence d'une atmosphère de chlorure d'hydrogène sur le complexe en réaction avec le méthylcyclopentane diminue le temps d'induction de la réaction.

La réaction de formation des diméthyl-décaldines est une réaction secondaire : sa sélectivité est toujours inférieure à 5% quelque soit le taux de conversion.

Le taux de formation des diméthyl-décaldines est reproductible lors du doublement des réactions.

I. D. Conclusion générale

Nous avons vu que l'augmentation de conversion en passant du simple mélange $\text{CuCl}_2/2\text{AlCl}_3$ au complexe CuAl_2Cl_8 est reproduite pour les alcanes testés.

Dans le cas du méthylcyclopentane nous avons la formation de diméthyldécailles conjointement à l'isomérisation en cyclohexane.

Le mode d'action du complexe reste néanmoins inconnu et nous allons essayer d'apporter des éléments de réponse à ce problème.

Références Bibliographiques du chapitre I

- [1] Kitajima N, Ono Y, *J mol Catal*, 1981, **10**, 121-122.
- [2] Ono Y, Tanabe T, Kitajima N, *chem Lett*, 1978, **6**, 625.
- [3] Ono Y, Sakuma S, Tanabe T, Kitajima N, *Chem Lett*, 1978, **10**, 1061.
- [4] Ono Y, Yamaguchi K, Kitajima N, *J Catal*, 1980, **64**, 13.
- [5] Kitajima N, Sakuma S, Ono Y, *J chem Soc PerkinII*, 1980, **8**, 1201.
- [6] Ono Y, Kitajima N, Nakajima T, Keii T, *Stud Surf Sci Catal*, 1981, **7**, 1006.
- [7] Ono Y, Tanabe T, Kitajima N, *J of catal*, 1979, **56**, 47-51.
- [8] Loyd Jones H, Osteryoung R A, *Adv Moll Salt chem*, 1975, **3**, 121.
- [9] Kendall J, Grittenden E D, Miller H K, *J Am Chem Soc*, 1923, **45**, 963-996.
- [10] Schäfer H, *Angenwandte Chimie*, 1976, **15**, 713.
- [11] Schäfer C W, Rohrbasser C, *Inorg Chem*, 1978, **17**, 1626.
- [12] Papatheodorou G N, Capote M A, *J Chem phys*, 1978, **69**, 2067.
Papatheodorou G N, *Curr Top Mater Sci*, 1982, **10**, 249.
- [13] Mairesse G, Barbier P, Winacourt J P, *Act Cryst*, 1979, **35**, 1573.
- [14] Dewing E W, *Metall Trans*, 1970, **I**, 2169.
Dewing E W, *Nature*, 1967, **214**, 483.
- [15] Fowler R M, Melford S S, *Inorg Chem*, 1976, **15**, 473.
- [16] Chyi-Feng Shieh, Gregory N W, *J Phys Chem*, 1975, **79**, 828.
- [17] Nalbadian L, Papatheodorou G N, *Spectr Lett*, 1989, **22**, 1.
- [18] Semenenko K N, Naumova T N, Gorokhov L N, Semenova G A, Novoselova A V, *Dokl Akad Nauk SSSR*, 1964, **154**, 169.
- [19] Belt R F, Scott H, *Inorg Chem*, 1964, **3**, 1785.
- [20] Schäfer H, Binnevies M, Laumnans R, Wächter H, *Z Inorg Allg chem*, 1980, **461**, 31-34.
- [21] Kitajima N, Shimanouchi H, Ono Y, Sasada Y, *Bull Chem Soc Jpn*, 1982, **55**, 2064-2067.
- [22] Schäfer H, Wächter H, *Z Anorg Allg Chem*, 1980, **471**, 38-58.
- [23] Bennevies M, Schäfer H, *Z Anorg Allg Chem*, 1974, **407**, 327-344.
- [24] Laughlin W C, Gregory N W, *J of Phys Chem*, 1976, **80**, 127.
Hildebrandt K, Jones P G, Schwartzman E, Sheldrick G M, *Z Naturforsch*, 1982, **37**, 1129.
Fichtner W, Weiss A, *Z naturforsch*, 1980, **35**, 170.
- [25] Schäfer H, Rabeneck H, *Z Anorg Allg chem*, 1978, **443**, 28.
- [26] Gillespie R J, *acc chem Res*, 1968, **1**, 202.
- [27] Grondin J, Sagnes R, Commeyras A, *Bull soc Chim Fr*, 1976, **11-12**, 1779.
- [28] Sommer J, Canivet P, Schwartz S, Rimmelin P, *N J Chem*, 1981, **5**, 45.
- [29] Herlem M, *Pure & Appl Chem*, 1977, **49**, 107.
- [30] Olah G A, Surya Prakash G K, Sommer J, *Science*, 1979, **206**, 4414.
- [31] Olah G A, Sommer J, *La recherche*, 1979, **101**, 624.
- [32] Olah G A, Surya Prakash G K, Sommer J, *Superacides* Wiley, 1985.
- [33] Satchell D P N, Satchell R S, *Chem rev*, 1969, **69**, 251-278.
Pearson R G, *J Am chem Soc*, 1963, **85**, 3533.
Ito O, Hatano M, *Chem Lett*, 1973, **6**, 567.
- [34] Hashimoto K, Takao m, Makoto A, *Actane*, 1990, **16**, 3.
- [35] Bonifay R, Torch B Hellin M, *Soc Chim Fr*, 1977, **9-10**, 808.
- [36] Olah G A, *Chim Scripta*, 1981, **18**, 97-125.
- [37] Olah G A, *Pure & Appl chem*, 1981, **53**, 201.
- [38] Fabre P L Devynck J, Tremillon B, *Chem rev*, 1982, **82**, 591.
- [39] Bonifay R, Torch B, Hellin M, *Bull Soc Chim Fr*, 1977, **11-12**, 1057.
- [40] Kitajima N, Hakone Y Ono Y, *Chem Lett*, 1982, 871.
- [41] Fabre P L, Devynck J, Tremillon B, *J Electro Anal Chem*, 1980, **113**, 251.
- [42] Elis C, *The Chemistry of Petroleum Derivatives*, Reinhold Publisher, 1945, **II 6**, 195
- [43] Pines H, Aristoff E, Ipatieff V N, *J Am Chem Soc*, 1949, **71**, 749.
- [44] Pines H, Abraham B M, Ipatieff V N, *J Am Chem Soc*, 1948, **70**, 1742.

- [45] Pines H, Aristoff E, Ipatieff V N, *J Am Chem Soc*, 1953, **75**, 4775.
Pines H, Aristoff E, Ipatieff V N, *J Am Chem Soc*, 1950, **72**, 4304.
Pines H, Aristoff E, Ipatieff V N, *J Am Chem Soc*, 1950, **72**, 4055
- [46] Pines H, Myerholtz R W, Neumann H M, *J Am Chem Soc*, 1955, **77**, 3399.
- [47] Lucchesi P J, Heath C E, Baeder D L, *J Am Chem Soc*, 1960, **82**, 4530.
- [48] Laali K, Muller M, Sommer J, *J Chem Soc Chem Comm*, 1980, 1088.
- [49] Olah G A, Luckas J, *J Am Chem Soc*, 1968, **90**, 933.
- [50] Vol'pin M, Akhrem I, Orlinkov A, *N J Chem*, 1989, **13**, 771.

CHAPITRE II

ETUDE DU PROCESSUS D'ACTIVATION DU COMPLEXE

II ETUDE DU PROCESSUS D'ACTION DU COMPLEXE

II. A. Bibliographie

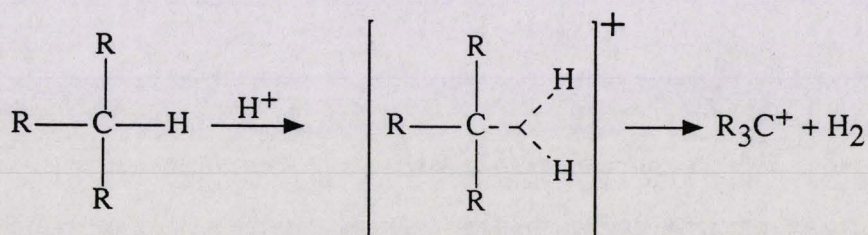
A. 1. Mode d'action des superacides "classiques"

Le mécanisme de l'action des superacides classiques fait actuellement l'objet d'un débat d'idées [8].

En effet les alcanes peuvent réagir par deux voies vis à vis des superacides classiques :

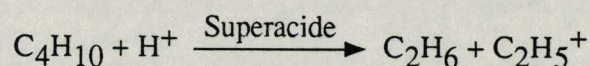
- en tant que base, grâce à la basicité des liaisons σ_{C-C} et σ_{C-H} ;
- en tant que réducteur.

Selon OLAH et coll.[1] la réaction des alcanes en tant que base est majoritaire et passe par un ion carbonium pentacoordiné possédant une liaison à 3 centres et deux électrons.



Ce type d'intermédiaire est calqué sur les ions H_3^+ intermédiaires de réaction d'échange d'hydrogène entre HF/SbF_5 et H_2 [2].

De même les réactions de protolyse de la liaison carbone-carbone proviennent de la basicité de cette liaison [3] par exemple :



L'établissement d'une pression d'hydrogène au dessus d'un alcane en réaction avec un superacide inhibe partiellement la formation des carbocations [4].

Parallèlement aux carbocations il se forme des quantités variables de SbF_3 issues de la réduction de l'antimoine V.

Cette réduction ne peut pas être expliquée par l'hydrogène présent car l'hydrogène mis en réaction avec un milieu superacide dans les mêmes conditions ne réduit que très peu l'antimoine V [5]. Le taux de réduction de l'antimoine V est en fait lié à l'alcane mis en réaction.

Tableau II-1 : TAUX DE REDUCTION DE L'ANTIMOINE EN FONCTION DE L'ALCANE [5]

alcane	Taux de réduction de SbF ₅ (% molaire)
propane	2,1
n butane	1,7
isobutane	8,8

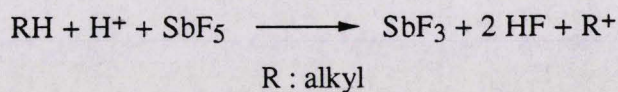
Conditions opératoires : 50°C; 30 mn; 5,8 atm d'hydrogène.

HF = 37g (1,85 mol); SbF₅ = 39g (0,18 mol)

alcane = 76g

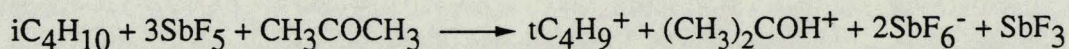
Selon M. HERLEM [6] l'oxydation directe des alcanes par SbF₅ est tout à fait plausible car SbF₅ est théoriquement un oxydant plus puissant que H⁺ en milieu très acide.

Cette possibilité est malgré tout réfutée par J.W. LARSEN et coll. [7] qui préconisent l'intervention nécessaire d'un proton.



Mais les données thermodynamiques incomplètes ne permettent pas de trancher de façon certaine entre ces deux situations.

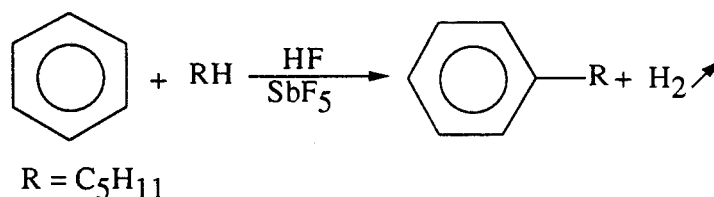
J. SOMMER et coll.[8] ont testé l'oxydation des alcanes par SbF₅ en présence d'acétone.



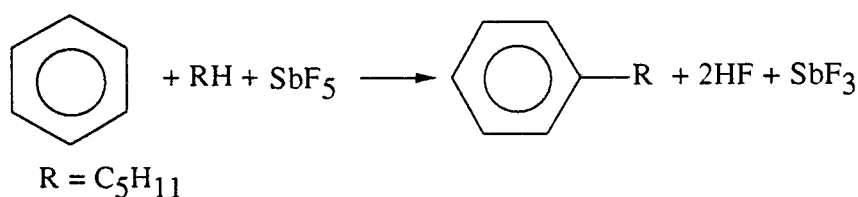
Dans cette réaction l'acétone, qui complexe SbF₅ au départ [9] sert de piège à proton ce qui, à priori, exclut une réaction entre les alcanes et les protons.

A. 2. Réactions pouvant permettre un parallèle entre les superacides "classiques" et le complexe CuAl_2Cl_8

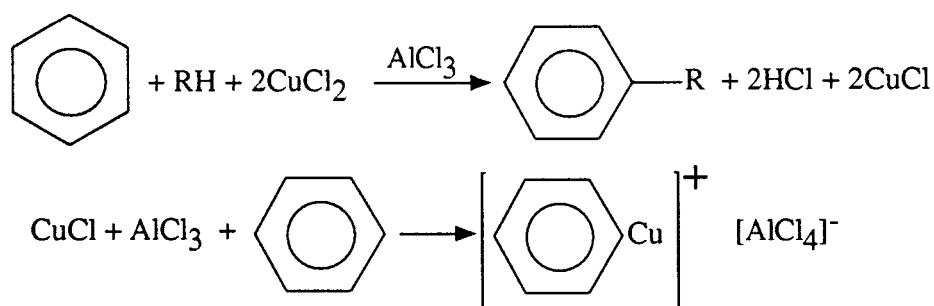
OLAH et coll. ont mis en oeuvre une réaction d'alkylation du benzène à l'aide d'alcane [10].



Lors de cette réaction la quantité d'hydrogène dégagée est sous-stoechiométrique par rapport à la quantité d'alkylbenzène. On observe conjointement la réduction d'une partie de l'antimoine V.



Cette réaction a également été mise en oeuvre grâce à des mélanges binaires constitués d'un acide de LEWIS et d'un halogénure métallique oxydant. Parmi ces mélanges, le mélange $\text{CuCl}_2/\text{AlCl}_3$ est le plus efficace [11].



Nous pouvons constater que CuCl_2 joue un rôle d'oxydant. Le CuCl formé réagit avec les cycles benzéniques et le AlCl_3 présents pour former le complexe COSORB.

A. 3. Conclusion

Nous avons vu que le processus exact de l'action des superacides sur les alcanes est complexe car deux phénomènes sont en compétition :

- attaque acide de l'alcane par H^+ ;
- oxydation de l'alcane par SbF_5 .

Devant cette dualité nous avons essayé de savoir quel était le mode d'action du complexe $CuAl_2Cl_8$. De plus, l'isomérisation des alcanes étant un processus en chaîne nous avons essayé de comprendre quelles étaient les étapes d'initiation et de rupture.

Pour cela nous nous pencherons sur le devenir du complexe et de l'alcane mais aussi sur la formation de produits issus de processus de terminaison.

II. B. Test visant à démontrer le mode d'action du complexe

B. 1. Initiation au niveau du complexe. Résultats et discussion

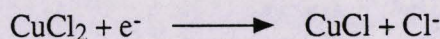
Dans un premier temps nous avons voulu voir si nous avions réduction du complexe.

Nous avons pu mettre en évidence que lors des réactions d'isomérisation par le complexe CuAl_2Cl_8 nous avons réduction du cuivre II en cuivre I. En effet le précipité de CuCl formé lors de la neutralisation du milieu réactionnel forme avec la néocuproïne un précipité rouge.

Les spectres X P.S. ont également mis en évidence ce changement de degré d'oxydation.

Le complexe de départ qui présente une bande Cu^{2+} à 545,5 eV avec un pic satellite, ne présente plus qu'un pic Cu^+ à 549 eV en fin de réaction.

Nous avons donc comme réaction :



L'absence de réaction des alcanes en présence des complexes CuAlCl_4 et NaAlCl_4 , même en présence de chlorure d'hydrogène, nous confirme que l'activité se situe au niveau du cuivre II.

Nous avons également essayé de synthétiser un homologue bromé du complexe CuAl_2Cl_8 . Après passage en ampoule scellée du mélange $\text{CuBr}_2/2\text{AlBr}_3$ à 240°C nous obtenons un produit qui se décompose spontanément en donnant des vapeurs de brome.

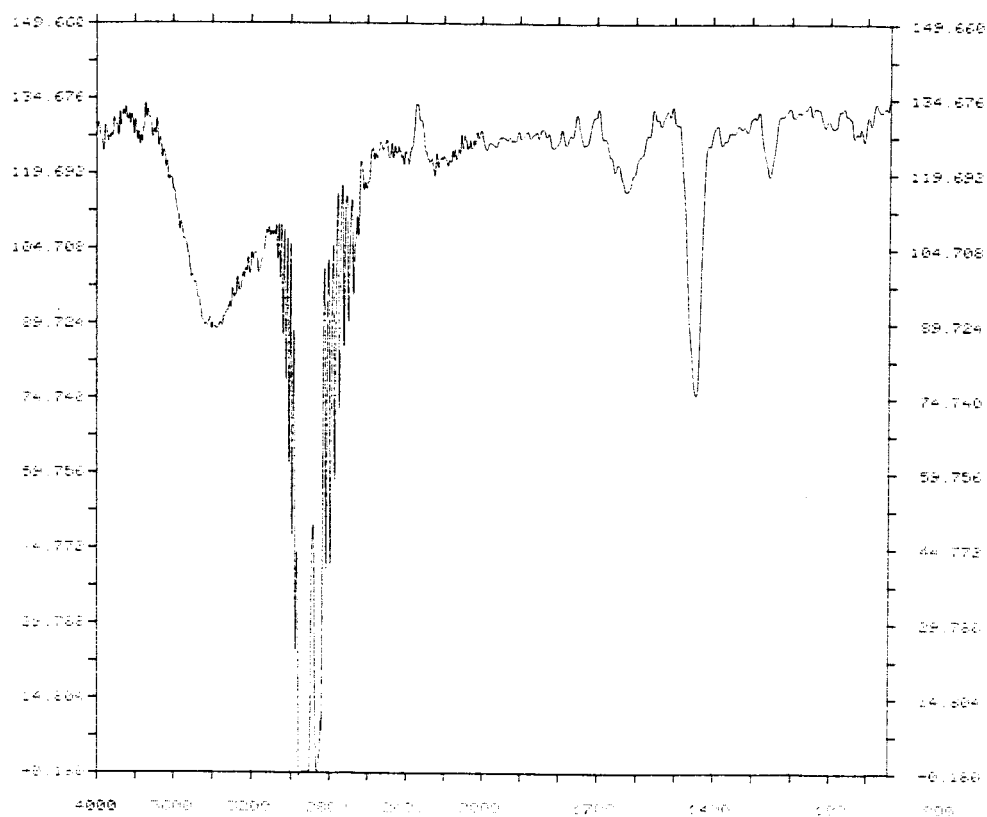
B. 2. Initiation au niveau de l'alcane . Résultats et Discussion

L'atmosphère présente au dessus d'un milieu réactionnel cyclohexane/complexe CuAl_2Cl_8 contient :

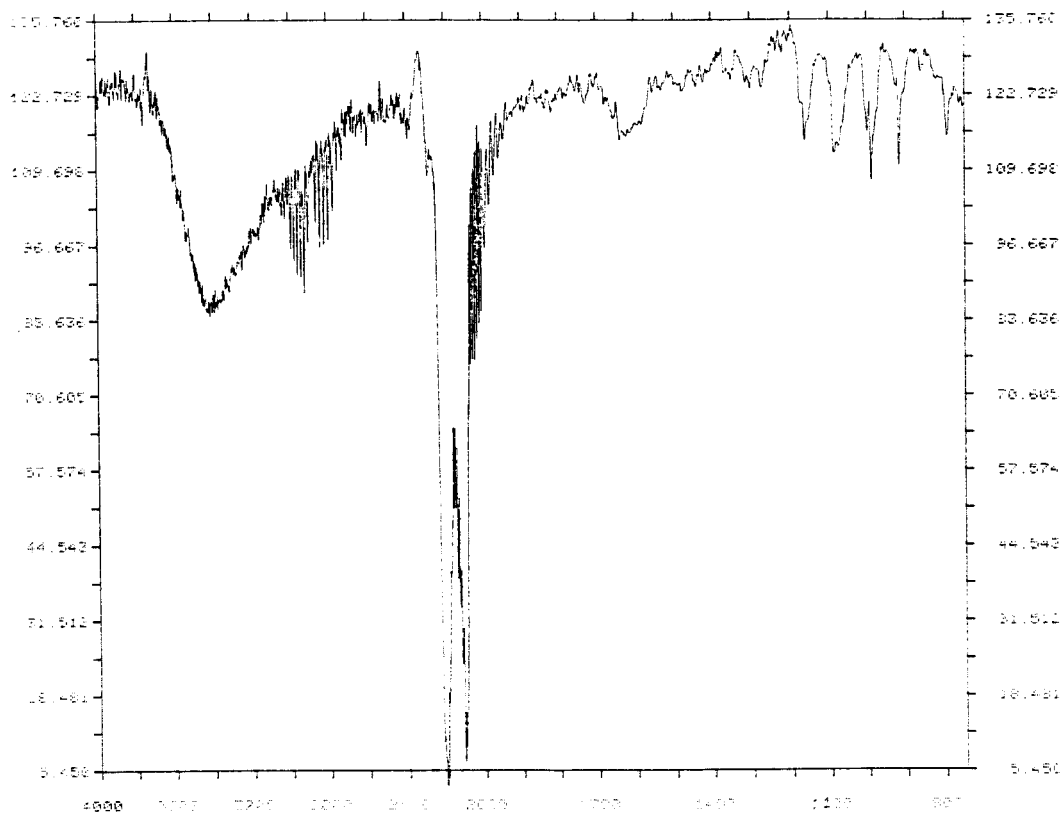
- de l'hydrogène dont la quantité n'a pas pu être dosée pour des problèmes d'appareillage ;
- du chlorure d'hydrogène.

Lorsque l'on prend du cyclohexane deutérié, nous obtenons un dégagement de chlorure de deutérium identifié par spectroscopie infra rouge.

Figure II-1 :SPECTRE INFRAROUGE DE L'ATMOSPHERE DES MILIEUX REACTIONNELS

Réaction cyclohexane/ CuAl_2Cl_8 

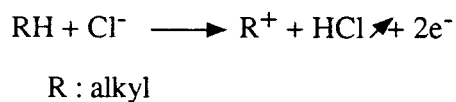
ν (cm^{-1})	Transmission (%)	attribution
3067	101,93	ν (H-Cl)
3054	98,16	
3040	86,87	
3025	77,94	
3009	61,41	
2993	47,02	
2975	23,71	ν (C-H) et ν (H-Cl)
2957	-1,19	
2860	-0,33	
2817	40,09	ν (H-Cl)
2794	41,20	
2771	58,04	
2747	72,33	
2723	84,79	
2698	89,63	
2672	94,95	
1444	74,99	δ (C-H)

Réaction cyclohexane deutérié/ CuAl_2Cl_8 

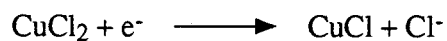
ν (cm^{-1})	Transmission(%)	attribution
3025	100,91	
2993	95,63	
2976	93,50	
2959	91,07	
2941	90,80	
2922	88,06	
2902	96,78	ν (H-Cl) *
2861	100,17	
2840	96,00	
2818	96,49	
2795	97,20	
2772	102,33	
2749	109,27	
2204	0,06	ν (C-D)
2158	50,53	
2149	50,64	ν (D-Cl)
2140	38,31	
2128	33,37	
2120	23,59	ν (C-D) et ν (D-Cl)
2109	6,63	
2067	75,56	
2056	76,61	
2045	76,45	
2033	80,14	
2021	82,98	
2009	64,88	ν (D-Cl)
1995	95,89	
1983	103,47	
1971	108,60	
1957	111,41	

*Remarque : les bandes HCl observées proviennent de traces d'eau présentes dans la cellule infrarouge

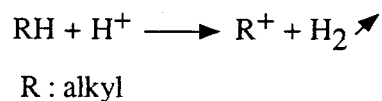
Nous avons donc la réaction suivante :



Cette réaction est couplée à la réaction de réduction du cuivre :



La présence d'hydrogène nous indique que nous avons également la réaction



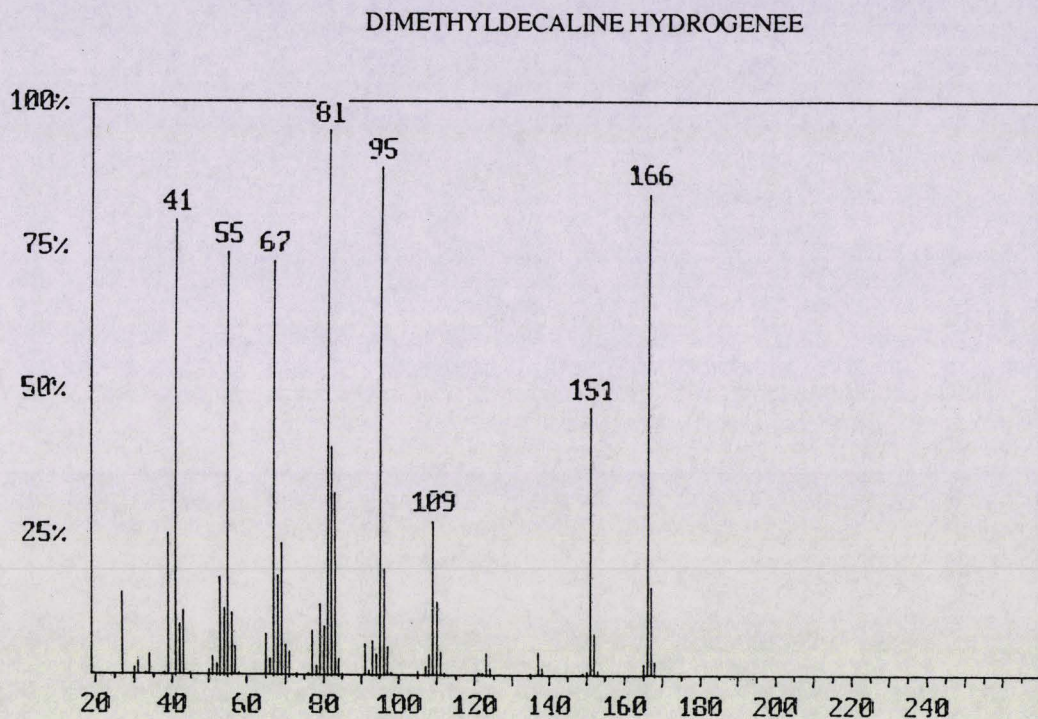
Il est malgré tout intéressant de constater que le couple AlCl_3/HCl est faiblement réactif avec le méthylcyclopentane.

De plus, nous n'avons pas pu détecter de produit hydrogéné après avoir soumis du cyclohexane deutérié à l'action du couple HCl/AlCl_3 . Il semblerait donc que dans notre cas la formation d'hydrogène ne procède pas par une interaction HCl/AlCl_3 .

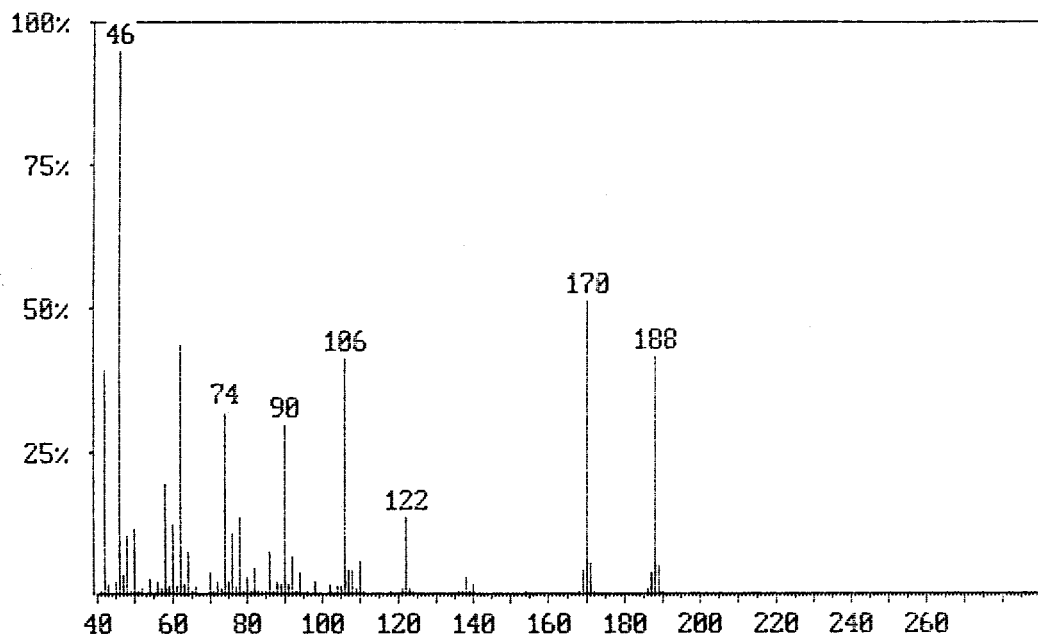
B. 3. Processus de propagation. Résultats et discussion

Lorsque l'on soumet un mélange de cyclohexane normal et de cyclohexane deutérié à l'action du complexe CuAl_2Cl_8 , les diméthyldécailles formées présentent un échange H/D très important au regard des spectres de masse obtenus.

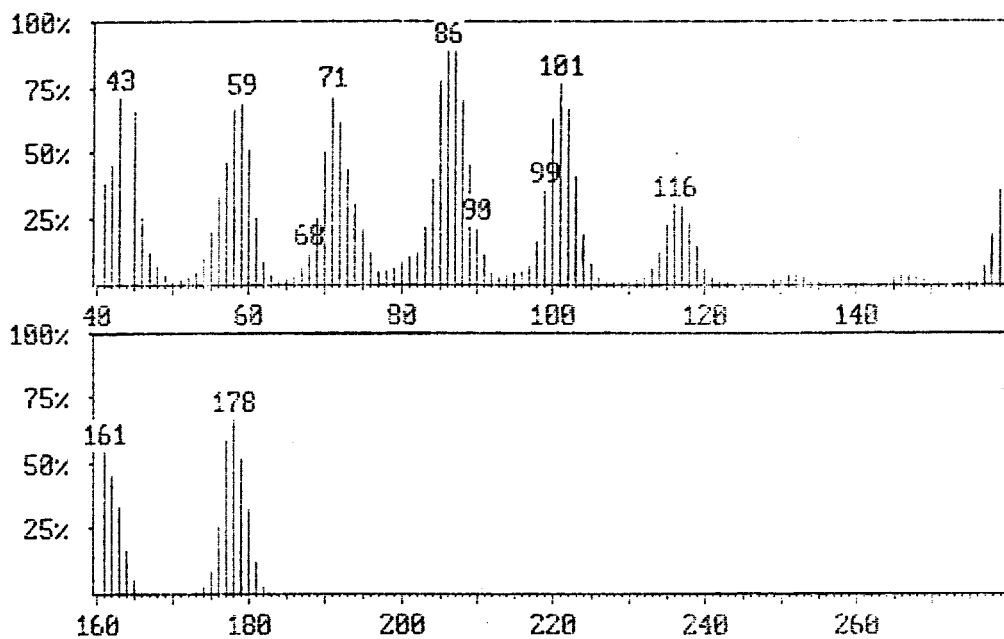
Figure II-2 : SPECTRE DE MASSE DES DIFFERENTES DIMETHYLDECALINES.



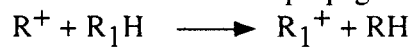
DIMETHYLDECALINE TOTALEMENT DEUTERIEE



DIMETHYLDECALINE PARTIELLEMENT DEUTERIEE



Nous pouvons donc penser avoir une réaction de propagation du type :



R et R_1 : alkyls

B. 4. Processus de terminaison. Résultats et discussion

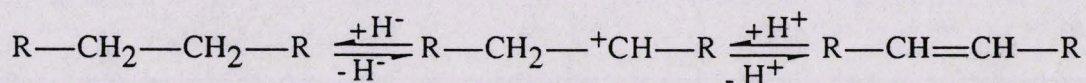
Nous avons constaté qu'au bout de 20 heures la composition du milieu réactionnel n'évolue plus, ce qui nous démontre l'existence d'un processus de terminaison.

Lorsque l'on extrait à l'éther les produits présents sur les sels métalliques après isomérisation du n-hexane par CuAl_2Cl_8 , la spectrométrie de masse nous permet de constater que nous avons des hydrocarbures insaturés.

Certains produits seraient :

- tétraméthyl-2,3,4,5 hexadiène-1,4 ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, $m/e = 138$, 85% de concordance avec le spectre de masse dans la bibliothèque de l'ordinateur) ;
- tétraméthyl-1,2,3,4 benzène ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, $m/e = 134$, 80% de concordance) ;
- $\text{C}_{14}\text{H}_{26}$ masse 194, deux insaturations et trois isomères présents en grande quantité.

La formation de ces produits insaturés résulte vraisemblablement de la déprotonation d'un carbocation :

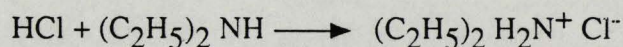


Le cas du méthylcyclopentane (ou du cyclohexane) est différent : en effet nous observons seulement la formation de diméthyl-décaldines.

Les diméthyl-décaldines étant des dimères il faut noter que si nous avons formation de produits plus lourds nous ne pourrions pas détecter leur présence en chromatographie en phase gazeuse.

Afin d'avoir une idée de la quantité de diméthyl-décaldines formées nous en avons effectué le dosage par chromatographie en phase gazeuse.

Ayant conjointement un dégagement de chlorure d'hydrogène nous l'avons dosé après piégeage à la diéthylamine.



Le chlorure d'amine est pesé après évaporation de la diéthylamine en excès.

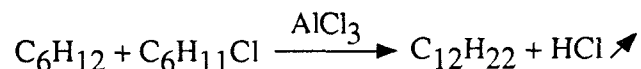
Tableau II-2 : RESULTATS DU DOSAGE DES DIMETHYLDECALINES ET DU CHLORURE D'HYDROGENE DEGAGE PAR REACTION DU METHYLCYCLOPENTANE SUR LE COMPLEXE CuAl_2Cl_8

	Complexe	Diméthyldécailles	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{H}_2\text{Cl}$
mmoles	8,7	2,6	7,8
rendements %	---	60	90

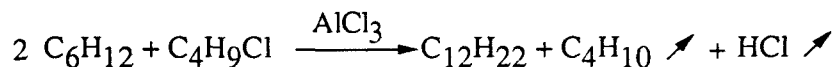
Méthylcyclopentane/ $\text{CuAl}_2\text{Cl}_8 = 20$

Nous avons considéré qu'une mole de CuAl_2Cl_8 donnait une mole de chlorure d'hydrogène et une demi mole de diméthyldécaille pour établir le rendement.

Pour avoir une idée de la voie par laquelle ces diméthyldécailles se forment nous en avons cherché les réactions de synthèse connues dans la littérature. La première réaction de synthèse des diméthyldécailles a été décrite en 1931 par NENITZESCU et coll. [12].



Une autre réaction du même type a été décrite par CONN et coll. en 1954 [13].



Dans ces deux réactions nous pouvons constater que AlCl_3 est utilisé en tant que catalyseur et qu'un dérivé halogéné est consommé pour produire les diméthyldécailles.

les réactions catalytiques suivantes font toutes l'objet de brevets.

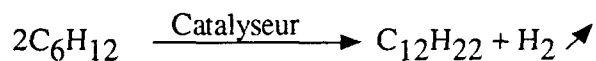
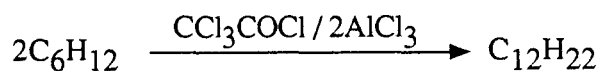


Tableau II-3 : CATALYSEURS EMPLOYES POUR LA SYNTHÈSE DES DIMETHYLDECALINES A PARTIR DE CYCLOHEXANE

Catalyseur	référence
AlBr ₃ / HBr	[14]
HF / BF ₃ 70°C	[15]
HF / TaF ₅ ou HF / SbF ₅	[16]
HCl / AlCl ₃ 150°C 29H	[17] traces de diméthyldecàlines

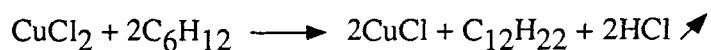
Une méthode de synthèse originale a été décrite par VOL'PIN et coll. [18], où là encore nous avons consommation d'un dérivé halogéné.



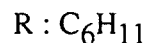
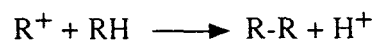
CCl₃COCl est réduit par l'alcane et échange ses halogènes avec AlBr₃ pour donner CBr₃CH₂OH.

De toutes ces réactions décrites dans la littérature il ressort que les diméthyldecàlines se forment lorsque l'on met le cyclohexane en présence d'un accepteur d'hydrogène fort.

Dans notre cas nous pouvons donc penser avoir la réaction :



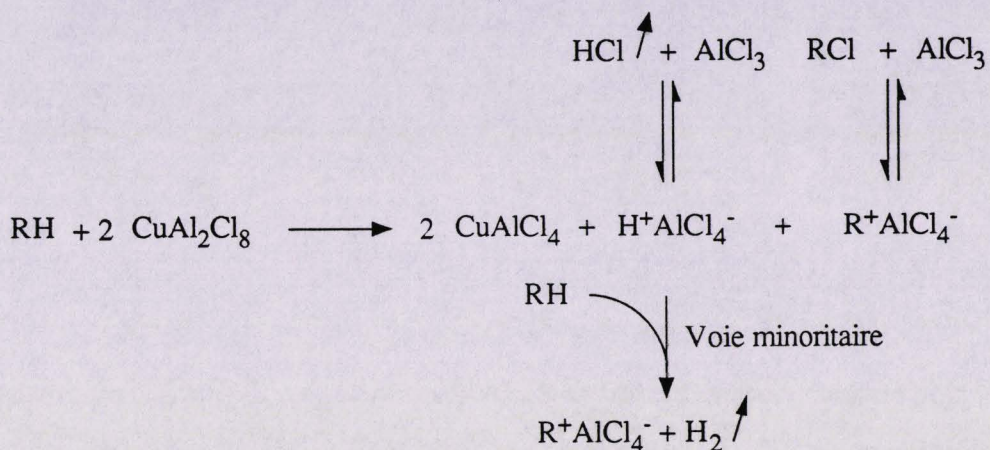
cette réaction résulte d'un processus de terminaison du type :



II. C Proposition d'un schéma réactionnel

Les études précédentes nous ont conduit à établir un schéma réactionnel global du complexe CuAl_2Cl_8 vis à vis des alcanes.

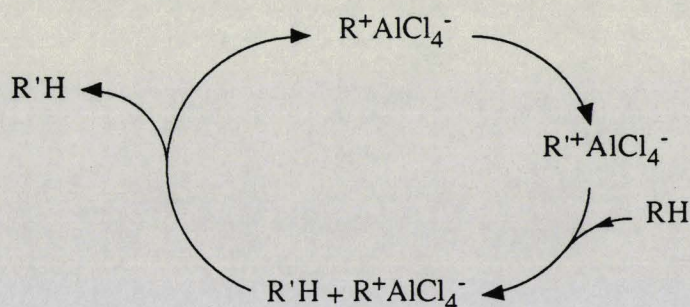
1^{ère} étape : INITIATION ET FORMATION DES CATIONS



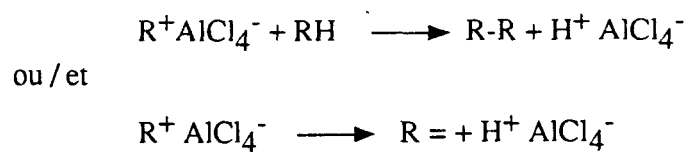
Il faut noter que nous n'avons jamais détecté de chlorure d'alkyle. Ceci veut dire que s'il s'en forme, la vitesse de formation est inférieure à la vitesse de consommation.

Nous pouvons noter que ce processus d'activation est essentiellement oxydatif. Si l'on prend le diagramme acidité/potentiel du méthylcyclopentane [19] nous constatons que pour former des carbocations nous avons besoin d'un potentiel d'au moins -0,1V potentiel que le complexe est capable de fournir, au moins localement vu que l'on a réaction.

2^{ème} étape : PROPAGATION ET ISOMERISATION DES ALCANES

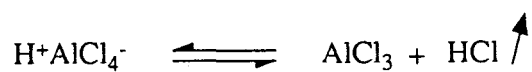


3^{ème} étape : PROCESSUS DE TERMINAISON



R : alkyl R = alcène correspondant à l'alkyl formé par déprotonation.

Ces deux réactions étant conjointes à l'équilibre :



Les choix de l'une de ces voies de désactivation dépend essentiellement de l'alcane considéré.

II. D. Conclusion

Le couple CuAl_2Cl_8 présente une réactivité vis à vis des alcanes qui est préférentiellement due à une réactivité d'oxydant plutôt que superacide.

Nous avons vu que ce complexe n'est pas un catalyseur mais un initiateur permettant de produire une quantité donnée de carbocations à partir d'alcanes.

Dans le cas du méthylcyclopentane (ou cyclohexane) le processus de terminaison donne lieu à la formation des diméthyldécals, ce qui permet d'avoir un ordre de grandeur de la quantité de carbocations formés.

Dans la suite de cette étude nous allons tester de nouvelles combinaisons à caractère oxydant et chercher une nouvelle application au complexe CuAl_2Cl_8 .

Références Bibliographiques du Chapitre II

- [1] Olah G A, Farooq O, Prakash G K S, Hill C L, "*Electrophilic chemistry of alkanes*", Wiley Interscience, 1989, **II**, 27-78.
Olah G A, Olah J A, *J Am Chem Soc*, 1971, **93**, 1251.
- [2] Olah G A, Halpern Y, Shen, J Mo Y K, *J Am Chem Soc*, 1973, **95**, 4960.
Olah G A, Shen J, Schlosberg R H, *J Am Chem Soc*, 1973, **95**, 4957.
- [3] Olah GA, Halpern Y, Shen J, Mo Y K, *J Am Chem Soc*, 1973, **95**, 4960.
Olah GA, Halpern Y, Shen J, Mo Y K, *J Am Chem Soc*, 1971, **93**, 1251.
- [4] Bassir M, Torck B, Hellin M, *Bull Soc Chem Fr*, 1987, **4**, 554
Bassir M, Torck B, Hellin M, *N J Chem*, 1987, **11-5**, 437.
- [5] Ledford T H, *J Am Chem Soc*, 1979, **44**, 23.
- [6] Herlem M, *Pure & Appl Chem*, 1977, **49**, 107.
Thiebault A, Herlem M, *J Electroanal Chem*, 1977, **85**, 107.
- [7] Larsen J W, *J Am Chem Soc*, 1977, **99**, 4379.
- [8] Culmann J C, Sommer J, *J Am Chem Soc*, 1990, **112**, 4057.
- [9] Kessler J E, Knight C T G, Merbach A E, *Inorg Chim Acta*, 1986, **115**, 85.
Kessler J E, Knight C T G, Merbach A E, *Inorg Chim Acta*, 1986, **115**, 75.
- [10] Olah G A, Schilling P, Staral J S, Halpern Y, Olah J A, *J Am Chem Soc*, 1975, **97-23**, 6807.
- [11] Schmerling L, Vesely J A, *J Org Chem*, 1973, **38-2**, 312.
- [12] Nenitzescu C D, Ionescu C N, *Ann*, 1931, **491**, 189.
- [13] Conn W K, Schneider A, *J Am Chem Soc*, 1954, **76**, 4578.
- [14] Schneider A, *U S Patent*, 1967, **3 346 656**.
Schneider A, *D Patent*, 1967, **2 059 780**.
- [15] Omae I, Urasaki T, Shima T, *Chemicals Abstracts*, 1974, **80**, 145591 et 145592
- [16] Mc Caulay, *U S Patent*, 1981, **4 300 008**.
- [17] Ipatieff V N, Komarewsky V I, *J Am Chem Soc*, 1934, **56**, 1926.
- [18] Vol'pin M, Akhrem I, Orlinkov A, *N J Chem*, 1989, **13**, 771.
- [19] Fabre P L, Devynck J, Tremillon B, *J Electroanal chem*, 1980, **113**, 251.

CHAPITRE III

EFFET DE L'AJOUT DE CCL₄, POUVOIR OXYDANT INDIRECT DE CCL₄

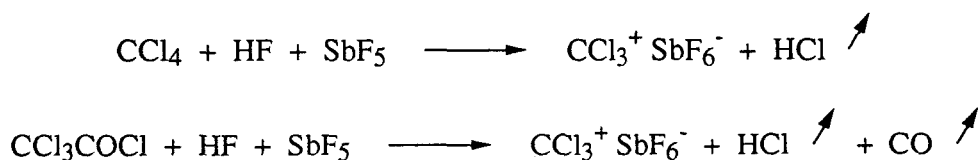
III EFFET DE L'AJOUT DE CCl₄, POUVOIR OXYDANT INDIRECT DE CCl₄

La modification de la réactivité et la réaction globale observée avec CCl₄ sont intéressantes car, comme nous allons le voir, il existe des phénomènes parallèles à ceux observés avec le complexe CuAl₂Cl₈.

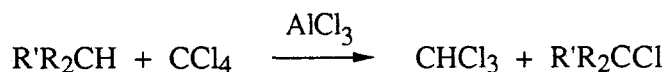
III. A. Bibliographie

L'interaction entre CCl₄ et AlCl₃ a été étudiée par WILLARD et coll. [1] qui ont mis en évidence des échanges de chlore radioactif ³⁶Cl. Il ressort de ces expériences que l'interaction a lieu entre CCl₄ et AlCl₃ solide et non pas en phase liquide.

Malgré tout il est possible de synthétiser l'espèce CCl₃⁺ en milieu superacide [2].



Le chlorure d'aluminium peut catalyser des réactions d'échange hydrogène/chlore en phase homogène, préférentiellement si le carbone est tertiaire [3].



R : Alkyl R' : Méthyl ou Ethyl

III. B. Résultats expérimentaux et discussion

B. 1. Introduction

Dans tout ce chapitre nous ne nous intéressons qu'à la formation des diméthyldécals, étant donné que par cette réaction nous pouvons avoir un chiffrage indirect de la quantité de carbocations formés dans le milieu. Mais, partant soit de cyclohexane soit de méthylcyclopentane, nous observons toujours la réaction d'isomérisation.

Nous exprimerons toujours cette quantité de diméthyldécals sous forme d'un nombre de rotations N_R qui est le nombre de moles de cyclohexane transformées en diméthyldécals par mole de chlorure d'aluminium.

B. 2. Action de CCl_4 et CBr_4 sur la réaction entre le cyclohexane et $CuAl_2Cl_8$

L'incidence de CCl_4 et CBr_4 sur la cinétique et le rendement de la réaction entre $CuAl_2Cl_8$ et le cyclohexane a été testée.

a) Résultats

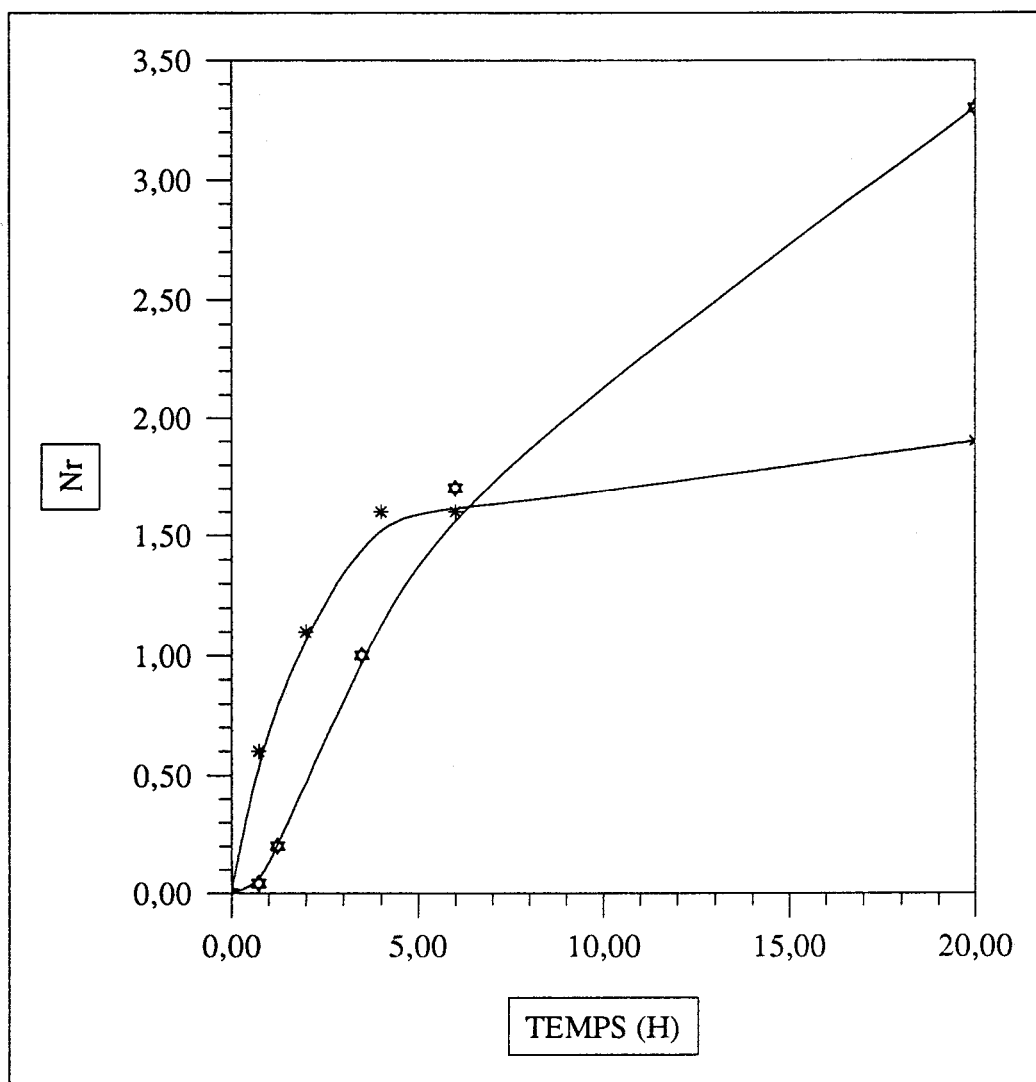
Dans le cas de CCl_4 nous avons un grand dégagement de HCl , tandis qu'avec CBr_4 nous avons un mélange de HCl (2/3 molaire) et HBr (1/3 molaire).

Dans le cas de CCl_4 nous observons formation de $CHCl_3$ mais pas de C_2Cl_6 .

Tableau III-1 : ACTION DES TETRAHALOGENURES DE CARBONE SUR LA REACTION
 $CuAl_2Cl_8$ / CYCLOHEXANE

Temps (h)	sans tétrahalogénure N_R	Temps (h)	CCl_4 N_R	Temps (h)	CBr_4 N_R
--	--	3/4	0	3/4	0,6
--	--	5/4	0,2	2	1,1
--	--	3,5	1,0	4	1,6
--	--	6	1,7	6	1,6
20	0,1	20	3,3	20	1,9

Conditions : cyclohexane / $CuAl_2Cl_8$ = 37
 CBr_4 / $CuAl_2Cl_8$ = 10; CCl_4 / $CuAl_2Cl_8$ = 10; 20°C

Figure III-1 EVOLUTION DU NOMBRE DE ROTATIONS N_R EN FONCTION DU TEMPS A 20°C

* Nr tétrachlorure de carbone * Nr tétrabromure de carbone

Conditions : cyclohexane / $\text{CuAl}_2\text{Cl}_8 = 37$
 20°C $\text{CBr}_4 / \text{CuAl}_2\text{Cl}_8 = 10$ $\text{CCl}_4 / \text{CuAl}_2\text{Cl}_8 = 10$

b) Discussion

L'absence de C_2Cl_6 contredit toute possibilité de réaction radicalaire car sinon dans ce cas nous ne manquerions pas d'avoir un couplage entre deux CCl_3^\bullet [4].

Nous voyons que l'ajout d'un tétrahalogénure de carbone dans le milieu réactionnel augmente nettement la quantité de diméthyldécàlines produites.

La réaction avec CBr_4 démarre plus vite que la réaction du CCl_4 du fait de la plus grande polarisabilité de la liaison C-Br par rapport à la liaison C-Cl.

Dans le cas de CBr_4 elle s'arrête plus vite qu'avec CCl_4 car le complexe est détruit par échange Cl^- / Br^- , échange confirmé par la composition des gaz.

La réaction mettant en jeu un mélange complexe, il a été décidé de tester toute une série de mélanges.

Le problème est de savoir si l'on a seulement une interaction $AlCl_3 / CCl_4$ ou si l'on a une participation quelconque du cuivre, autre que l'interaction complexe $CuAl_2Cl_8$ / alcane déjà décrite.

Pour la suite de cette étude nous utiliserons le méthylcyclopentane qui donne directement accès au carbocation et augmente ainsi la vitesse de formation des diméthyldécàlines.

B. 3. Etude de l'influence du tétrachlorure de carbone sur la production de diméthyl-décaldines à partir de méthylcyclopentane

a) Résultats

Afin de déterminer si l'on a une interaction entre le cuivre I (obtenu après réaction entre CuAl_2Cl_8 et l'alcane) et le tétrachlorure de carbone nous avons préparé selon la méthode en ampoule scellée le complexe CuAlCl_4 . En effet ayant émis l'hypothèse qu'après réduction le cuivre restait sous forme de complexe avec AlCl_3 il nous a paru intéressant de partir de ce complexe.

Toutes les réactions sont effectuées en tube de Schlenk, les sels métalliques sont pesés et les liquides sont ajoutés de manière à conserver les proportions ; la pression de HCl est établie sans bullage dans le milieu.

Pour les réactions avec le complexe CuAl_2Cl_8 nous avons :

- Méthylcyclopentane / $\text{CuAl}_2\text{Cl}_8 = 35$


$N_R = 0,4$ au bout de 22 heures

- Méthylcyclopentane / $\text{CuAl}_2\text{Cl}_8 = 35$ CCl_4 / $\text{CuAl}_2\text{Cl}_8 = 10$

$N_R = 2,7$ au bout de 22 heures


Les mélanges portés dans le tableau III-2 n'ont donné aucune conversion au bout de 22 heures.



Tableau III-2 : MELANGES N'AYANT DONNE AUCUNE CONVERSION (t = 22 heures)

	AlCl ₃	CCl ₄	HCl	CuAlCl ₄
mmoles	mmoles	mmoles	P(atm)	mmoles
140	4	---	---	4
140	8	---	---	---
140	---	40	1	8
140	---	40	1	---
140	---	---	---	8
140	---	---	---	---
140	---	---	1	8
140	---	---	1	---
140	---	40	---	8
140	---	40	---	---

Conditions expérimentales : 20°C valeurs en mmoles approximatives mais proportions exactes.

Tableau III-3 : MELANGES AYANT DONNE UNE CONVERSION (t = 22 heures)

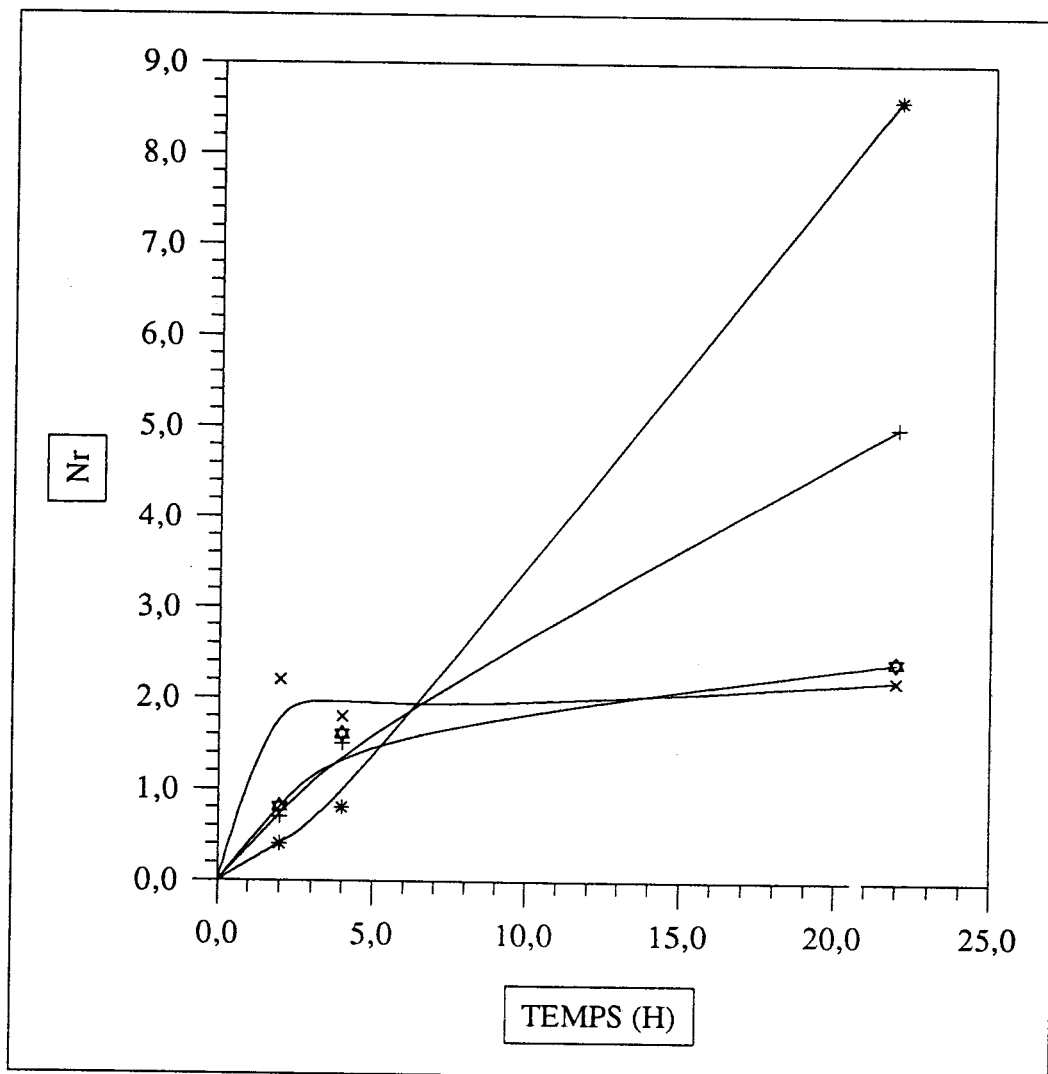
N°	 mmoles	AlCl ₃ mmoles	CCl ₄ mmoles	HCl mmoles	CuAlCl ₄ mmoles	N _R 2 h	N _R 4 h	N _R 22 h
1	140	4	40	1	4	2,2	1,8*	2,2*
2	140	8	40	1	---	0,7*	1,5*	5*
3	140	4	40	---	4	0,8	1,6*	2,4*
4	140	8	40	---	---	0,4	0,8*	8,6*
5	140	4	---	1	4	0	0	0,2
6	140	8	---	1	---	0	0	0

* Valeurs thermodynamiques de l'équilibre  \rightleftharpoons  établies

Précision des N_R + ou - 0,5


Conditions expérimentales : 20°C; valeurs en mmoles, approximatives mais proportions exactes.

Figure III-2 : RESULTAT DES EXPERIENCES AYANT DONNE UNE CONVERSION INTERESSANTE N_R EN FONCTION DU TEMPS



× Nr réaction 1 ⊛ Nr réaction 3
 + Nr réaction 2 * Nr réaction 4

Conditions expérimentales : 20°C.

Réaction N°	AlCl ₃ mmoles	CCl ₄ mmoles	HCl atm	CuAlCl ₄ mmoles	 mmoles
1	4	40	1	4	140
2	8	40	1	--	140
3	4	40	--	4	140
4	8	40	--	--	140


La réaction la plus efficace étant la réaction entre AlCl_3 , CCl_4 et le méthylcyclopentane nous avons repris ces conditions pour doser les produits obtenus. L'atmosphère au dessus du milieu réactionnel contient de l'hydrogène.

Tableau III-4 : DOSAGE DES PRODUITS FINAUX D'UNE REACTION
 $\text{CCl}_4/\text{AlCl}_3/\text{METHYLCYCLOPENTANE}$

	CHCl_3	HCl	Diméthyldécailles
mmoles	21	29	23
$\frac{\text{mmoles}}{\text{mmoles } \text{CCl}_4 \text{ départ}}$	0,72	1	0,79

Conditions : 40°C ; 2 heures; 29 mmoles de CCl_4 au départ; $\text{AlCl}_3=5,8$ mmoles; méthylcyclopentane=101 mmoles.

Si l'on met en réaction à 20°C :

AlCl_3 8 mmoles CCl_4 70 mmoles  140 mmoles au bout de 22 heures nous avons $N_R=7,5$.

Si l'on remplace CCl_4 par CHCl_3 nous n'obtenons aucune conversion du méthylcyclopentane.

b) Discussion


Dans le tableau nous voyons que :

- les expériences avec AlCl_3 libre et CCl_4 (Tableau III-3 N° 2 et 4) présentent la plus forte activité ;

- La faible conversion obtenue lors de l'expérience N° 5 (Tableau III-3) est vraisemblablement due à une légère oxydation du cuivre I en présence de HCl et de traces d'oxygène ;

- la conversion obtenue lors des expériences contenant CuAlCl_4 (Tableau III-3 N°1 et 3) est environ moitié moindre de celle des expériences avec AlCl_3 seul (Tableau III-3 N° 2 et 4) ce qui nous montre que le seul rôle du cuivre I est de bloquer AlCl_3 ;

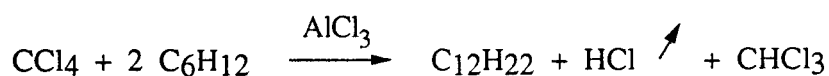
- La conversion obtenue lors de ces expériences N° 1 et 3 (Tableau III-2) est proche de

celle que l'on obtient avec $\text{CuAl}_2\text{Cl}_8 / \text{CCl}_4 /$  ce qui nous indique que la aussi le cuivre I en fin de réaction bloque la moitié du chlorure d'aluminium.

La comparaison entre les expériences 1 et 2 sur la figure III-2 nous montre que si le chlorure d'hydrogène semble diminuer le temps d'induction nous avons par la suite inhibition de la réaction.

Tout cela nous indique que l'interaction productive est due à l'interaction $\text{CCl}_4 / \text{AlCl}_3$.

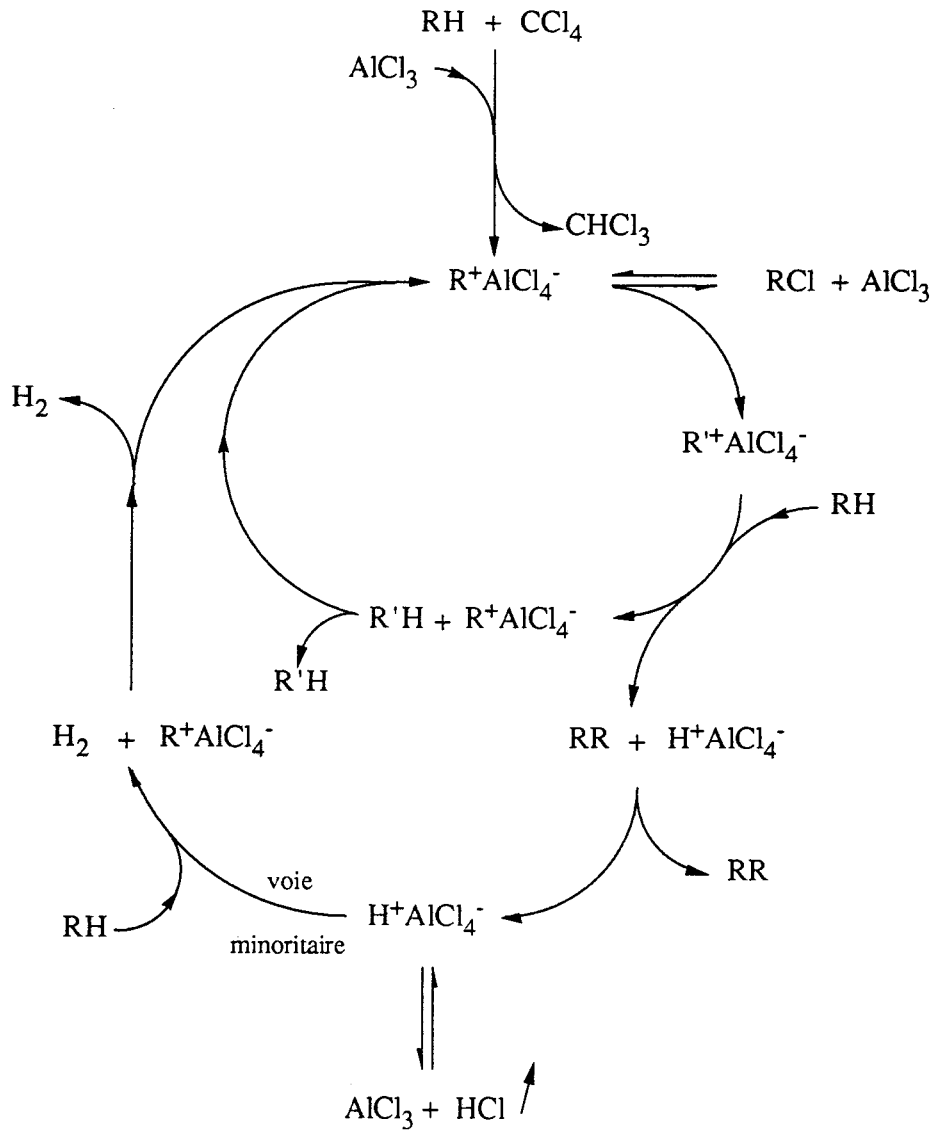
Par le dosage des produits de réaction nous pouvons établir que la réaction est :



Nous voyons malgré tout que la conversion est limitée, vraisemblablement par des échanges hydrogène / chlore entre CCl_4 et CHCl_3 ; l'hydrogène du chloroforme formé étant plus réactif que les hydrogènes des alcanes.

III. C. Proposition d'un modèle réactionnel

Toutes ces données nous ont conduit à établir le schéma réactionnel suivant :



R méthylcyclopentane

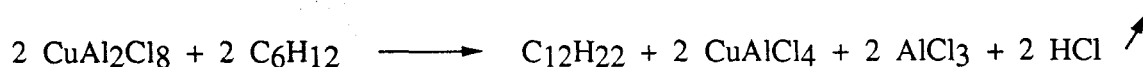
R' cyclohexane

RR diméthyldécàlines

III. D. Conclusion

Nous avons vu que le couple $\text{CCl}_4 / \text{AlCl}_3$ était capable d'activer les alcanes.

Il est intéressant de regarder le parallèle entre $\text{CCl}_4 / \text{AlCl}_3$ et CuAl_2Cl_8 , par exemple pour la réaction globale de formation des diméthyldécàlines.



Nous voyons que le cuivre II et CCl_4 y jouent un rôle parallèle d'oxydant.

Malgré tout, dans ce cas le couple $\text{AlCl}_3/\text{CCl}_4$ est plus intéressant :

- AlCl_3 joue dans un premier temps un rôle de catalyseur ;
- Pour une mole de CCl_4 nous formons une mole de diméthyldécàlines soit deux fois plus que pour une mole de cuivre II.

Dans la suite de cette étude nous allons essayer de voir si nous pouvons avoir la même réactivité en utilisant FeCl_3 comme oxydant.

Références Bibliographiques du chapitre III

- [1] Satchell D P N, Satchell R S, *Chem Rev*, 1969, **69**n°3, 251-278
Blau M, Willard J E, *J Am Chem Soc*, 1951, **73**, 442
- [2] Olah G A, Heiliger L, Prakash G K S, *J Am Chem Soc*, 1989, **111**, 8020
- [3] Sun Oil Cie, *F Patent*, **70 44013**
- [4] Fossey J, Sorba J, Lefort D, *L'Actualité Chimique*, 1990, Mars Avril, 71

CHAPITRE IV

REACTIVITE DES SELS MIXTES CHLORURE FERRIQUE-CHLORURE D'ALUMINIUM

IV. REACTIVITE DES SELS MIXTES CHLORURE FERRIQUE-CHLORURE D'ALUMINIUM

IV. A. Rappels bibliographiques

Le chlorure ferrique et le chlorure d'aluminium forment des complexes mixtes à partir de 50°C [1].

Le diagramme de phases [2] nous montre que, bien qu'ayant la possibilité de former des espèces définies du type FeAlCl_6 , nous avons différentes phases en fonction de la composition du mélange.

Le couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ayant un potentiel oxydant supérieur au couple $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ dans les conditions standard il nous a semblé intéressant de voir si les complexes mixtes avec AlCl_3 possédaient une activité du même type vis à vis des alcanes.

IV. B. Résultats expérimentaux

Dans une premier temps nous avons testé les produits obtenus après passage en ampoule scellée au four à 240°C d'une gamme de compositions $\text{FeCl}_3/\text{AlCl}_3$.

Il est important de noter que, ces produits présentant des cristaux de coloration variable, ils ont été broyés finement avant utilisation.

La première réaction testée a été l'isomérisation du n-hexane, avec tous les problèmes de reproductibilité qui ont précédemment été décrits.

Tableau IV-1 : TAUX DE n-HEXANE TRANSFORME A 20°C

Composition	AlCl_3	CuAl_2Cl_8	$\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{Cl}_3$	$\text{Fe}_{0,33}\text{Al}_{0,67}\text{Cl}_3$	FeCl_3
Proportion/n-hexane	1 AlCl_3 /25	1 AlCl_3 /25	1 AlCl_3 /25	1 AlCl_3 /25	1 FeCl_3 /25
n-hexane transformé% ($\pm 5\%$)	3,5	29	47	44	2

Conditions expérimentales : 20°C ; 21h

Tableau IV-2 : TAUX DE n-HEXANE TRANSFORME A 50°C

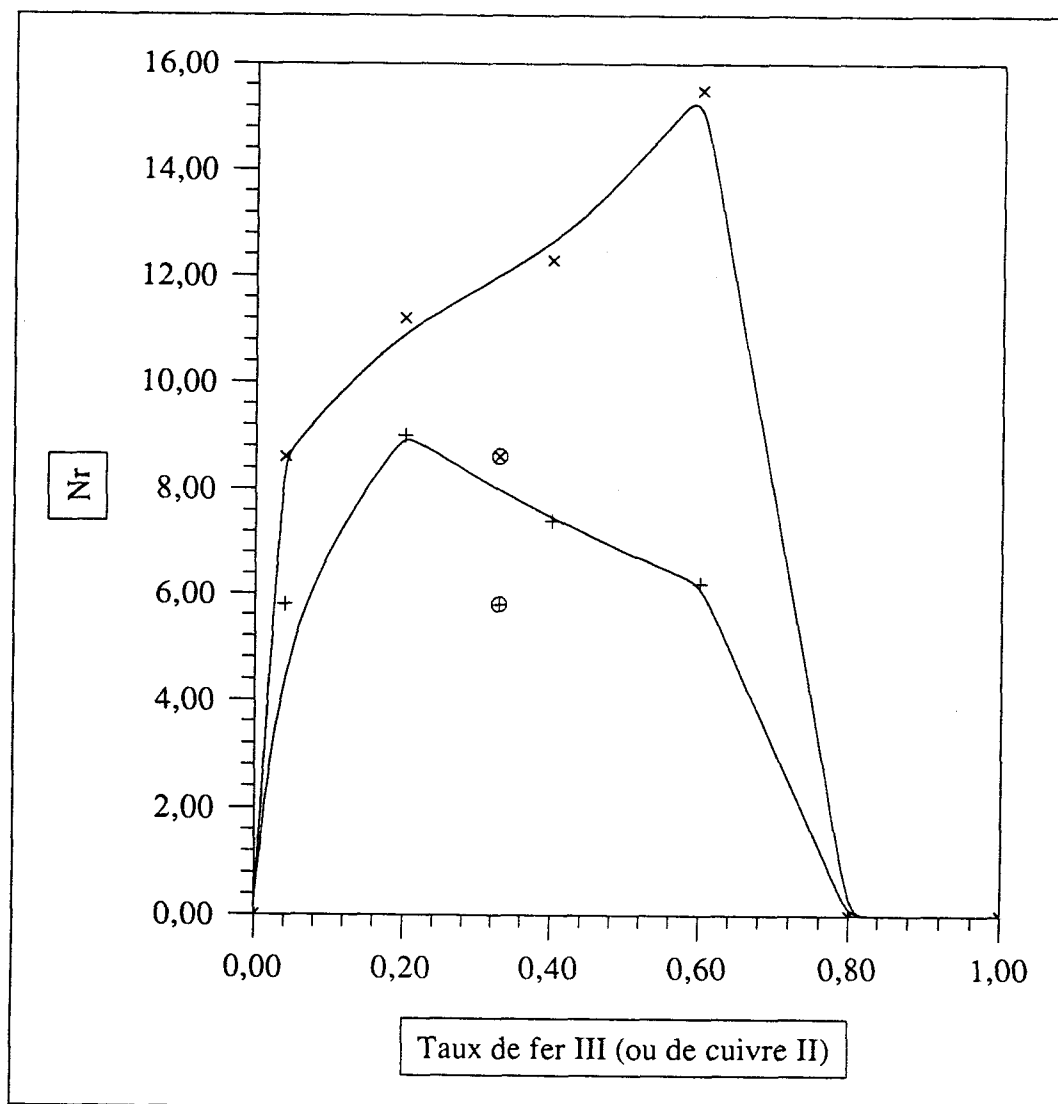
$\frac{\text{FeCl}_3}{\text{FeCl}_3 + \text{AlCl}_3}$	0	0,04	0,2	0,4	0,6	0,8	1	CuAl_2Cl_8
n-hexane converti %	0	25	39	32	27	0	0	25
N_R^{Al}	0	8,6	11,2	12,3	15,5	0	0	8,6
N_R^{T}	0	5,8	9,0	7,4	6,2	0	0	5,8

Conditions expérimentales n-hexane/ AlCl_3 = 25 ; 50°C ; 20h

N_R^{Al} : nombre de moles de n-hexane transformées par mole de chlorure d'aluminium

N_R^{T} : nombre de moles de n-hexane transformées par mole de chlorure métallique

Figure IV-1 : ISOMERISATION DU n-HEXANE A 50°C



* NrAl	⊗ NrAl cuivre II
+ NrT	⊕ NrT cuivre II

Conditions expérimentales : n-hexane/ $\text{AlCl}_3 = 25$, 50°C

N_{R}^{AL} : nombre de moles de n-hexane transformées par mole de AlCl_3 en 20 heures.

N_{R}^{T} : nombre de moles de n-hexane transformées par mole d'atome métallique en 20 heures.

N_{R}^{AL} cuivre II : nombre de moles de n-hexane transformées par mole de AlCl_3 en 20 heures pour CuAl_2Cl_8 .

N_{R}^{T} cuivre II : nombre de moles de n-hexane transformées par mole d'atome métallique en 20 heures pour CuAl_2Cl_8 .

L'avantage de travailler à 50°C est qu'un simple mélange de chlorure ferrique et chlorure d'aluminium présente une activité comparable à une composition préalablement passée en ampoule scellée.

Nous avons également testé l'activité de ces sels mixtes avec le méthylcyclopentane.

On obtient 5% de conversion en cyclohexane au bout de 24 heures pour $\text{Fe}_{0,5} \text{Al}_{0,5} \text{Cl}_3$ (Méthylcyclo-pentane/complexe = 50, 20°C) mais aucune formation de diméthyldécane quantifiable comme avec AlCl_3 .

IV. C Discussion

Dans les tableaux IV-1 et IV-2 nous voyons que les compositions $\text{FeCl}_3/\text{AlCl}_3$ semblent plus actives que CuAl_2Cl_8 . Mais il ne faut pas oublier que l'isomérisation est un processus en chaîne qui ne permet pas de dénombrer les carbocations formés.

Les sels métalliques étant différents leur réaction vis à vis de divers "poisons" peut être différente.

Sur les courbes de la figure IV-1 nous voyons que :

- les compositions qui provoquent une conversion ont un taux de fer compris entre 0,2 et 0,6 ce qui correspond environ à la phase intermédiaire du diagramme binaire $\text{FeCl}_3/\text{AlCl}_3$ (voir Figure I-2 chapitre I) ;

- la courbe N_{R^T} en fonction du taux de fer a une pente négative car l'acidité de LEWIS globale diminue et par là même, la stabilité du contre anion au carbocation, ce qui diminue la durée de vie des carbocations ;

- la pente positive de $N_{R^{Al}}$ en fonction du taux de fer nous montre que nous avons une participation de FeCl_3 , participation dont la nature ne peut être précisée car elle peut être soit oxydative soit en tant qu'acide de LEWIS.

La faible réactivité de ces complexes vis à vis du méthylcyclopentane ne nous permet pas de quantifier leur réactivité. En effet, nous ne pouvons dire si nous avons un potentiel d'oxydation trop faible ou une très petite quantité de carbocations produite.

Il faut considérer que FeAlCl_6 est beaucoup plus stable que CuAl_2Cl_8 ce qui semble nous indiquer que la quantité de carbocations produite est très faible.

L'effet au niveau du n-hexane serait donc simplement une augmentation de la durée de vie des carbocations.

IV. D. Conclusion

Nous voyons que, bien que paraissant prometteuse au départ, l'utilisation de complexes $\text{FeCl}_3/\text{AlCl}_3$ n'a pas donné les résultats escomptés ; la différence des potentiels d'oxydoréduction standard n'étant pas transposable à nos milieux.

Références Bibliographiques du chapitre IV

- [1] Fowler R M, Melford S S, *Inorg Chem*, 1976, **15n°2**, 473
- [2] Semenenko K N, Naumova T N, Gorokhov L N, Semenova G A, Novoselova A V, *Dokl Akad Nauk SSSR*, 1964, **154n°1**, 169

CHAPITRE V

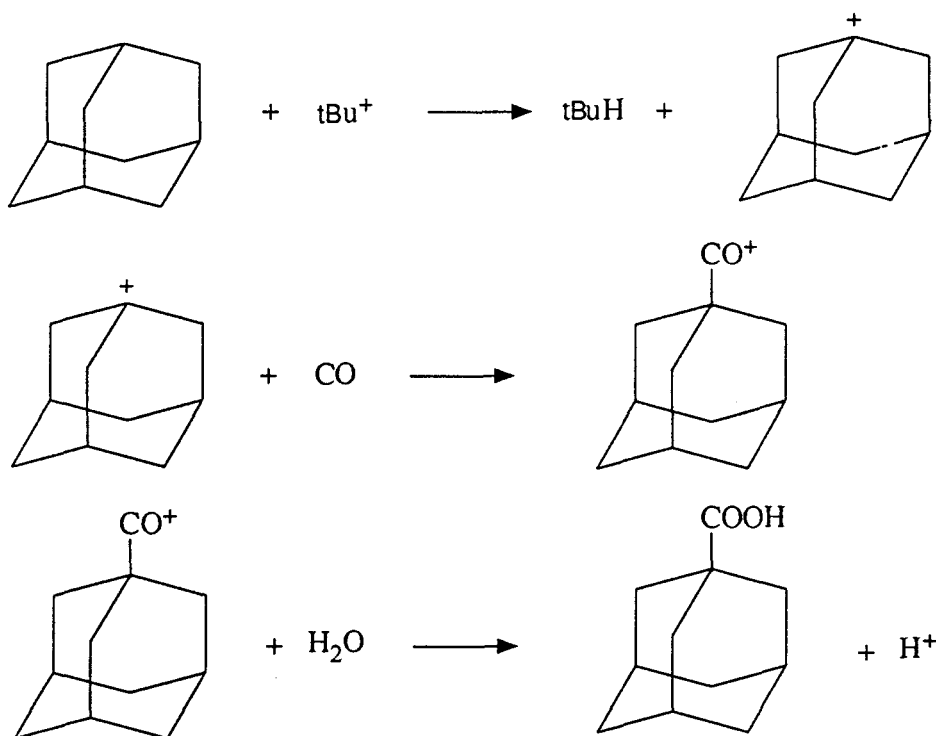
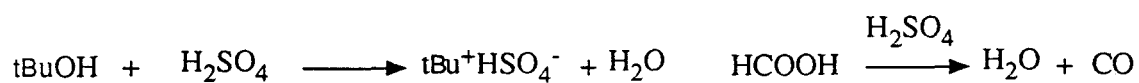
CARBONYLATION DES ALCANES

V. CARBONYLATION DES ALCANES

V. A. Bibliographie

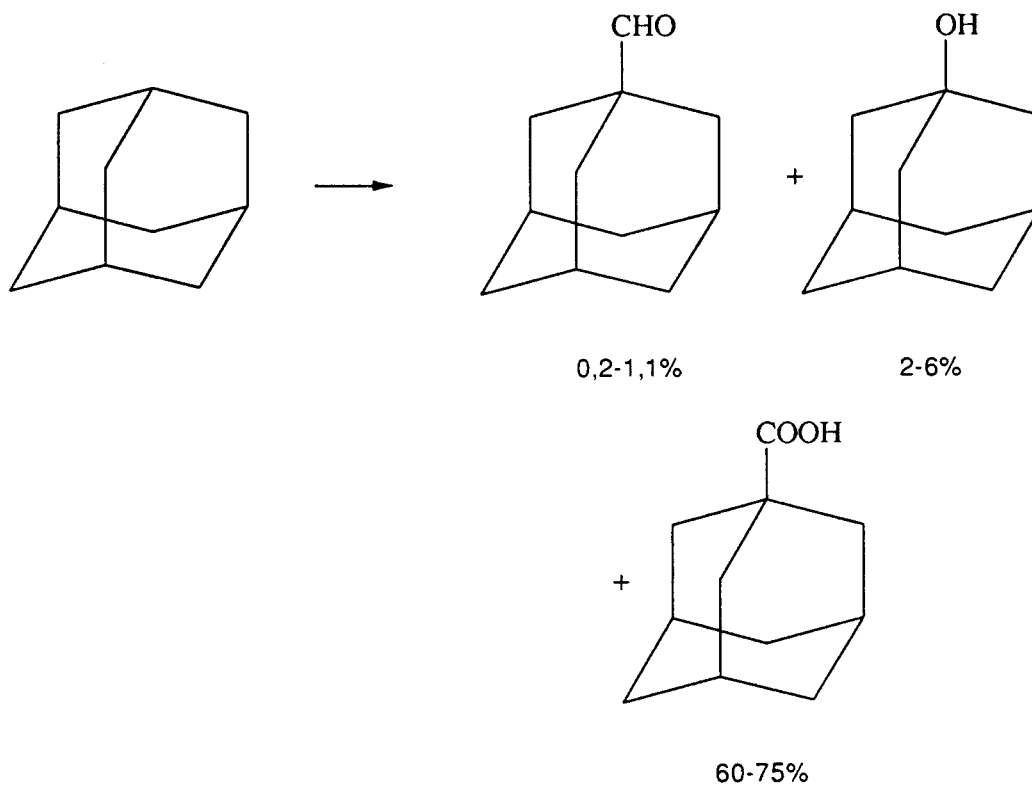
Le complexe CuAl_2Cl_8 permet de produire des carbocations à partir d'alcanes ; la suite de cette étude va consister à faire réagir ces carbocations avec le monoxyde de carbone afin de fonctionnaliser ces alcanes par carbonylation.

Historiquement cette réaction entre les carbocations et le monoxyde de carbone a été mise au point par H. KOCH et W. HAAF [1]. La réaction décrite est la synthèse de l'acide adamantane-1-carboxylique, par l'intermédiaire de carbocations tertibutyle :



Le catalyseur employé est l'acide sulfurique à 96%, mais il n'y a pas activation directe de la liaison C-H.

La carbonylation de l'adamantane a également été mise en oeuvre en milieu superacide à base de HSO_3F par OLAH et coll. [2].



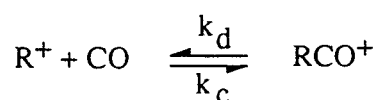
Conditions expérimentales : 1) $\text{SbF}_5 / \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} = 1$; $\text{SbF}_5 / \text{adamantane} = 3$;
 $P_{\text{CO}} = 82 \text{ atm}$; 20°C
2) H_2O

La réaction entre les carbocations et le monoxyde de carbone est équilibrée [3].

La valeur de la constante d'équilibre dépend de la nature de l'alcane (tableau V-1).

Tableau V-1 : RENDEMENT ET CONSTANCE DE L'EQUILIBRE ENTRE CARBOCATION ET MONOXYDE DE CARBONE ET ION ACYLIUM

R ⁺	10 ⁻⁴ k _c litre mole ⁻¹ s ⁻¹	k _d s ⁻¹	K=k _c /k _d litre mole ⁻¹
t-butyl	3	43	700
t-butyl	0,3 ^a	43 ^a	70 ^a
t-pentyl	3 ^b	43 ^b	700
t-adamantyl	22	11	20000



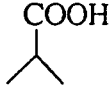
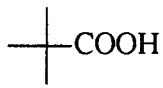
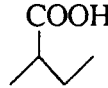
20°C dans FSO₃H/SbF₅ = 1

^a dans HF/SbF₅ = 1

^b valeurs approximatives. Une détermination précise dans une gamme de température pour déterminer les paramètres d'activation n'a pas été possible à cause de réactions concurrentes.

Cette réactivité permet la synthèse d'acides carboxyliques à partir d'alcane et de monoxyde de carbone en milieu SbF₅ [4]. Dans ce cas, les alcanes linéaires à 5 et 6 atomes de carbone donnent des mélanges d'acides issus d'isomérisations et de craquage. Les alcanes à 7 et plus de 7 atomes de carbones donnent principalement des acides issus de processus de craquage (tableau V-2).

Tableau V-2 : CARBONYLATION DU n-HEPTANE

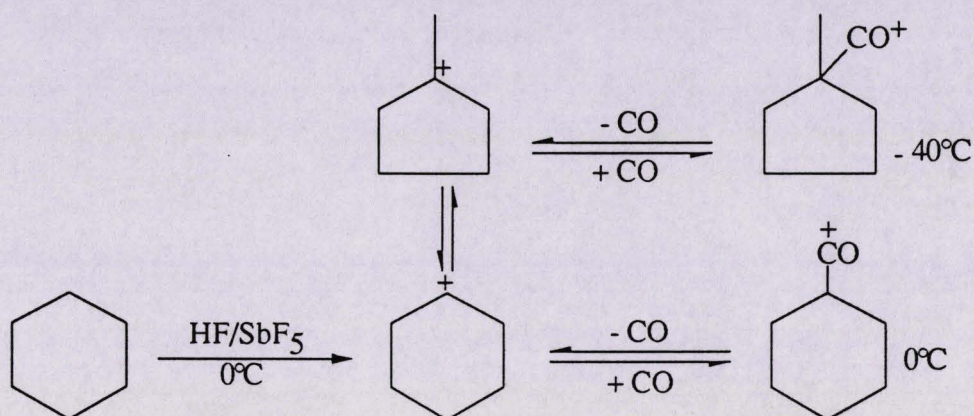
Produits				C ₅ H ₁₁ COOH
Sélectivité %	47	43,2	4,8	5

Conditions expérimentales : 30°C ; 1h ; 20 mmoles d'heptane

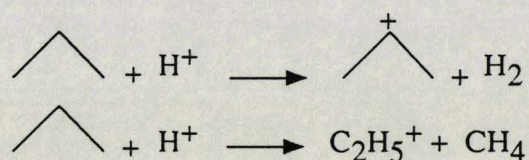
SbF₅/Alcane = 2 ; HF/SbF₅ = 5 conversion totale : 80%

J. SOMMER et coll. [5] ont démontré que les produits de carbonylation du cyclohexane en milieu HF/SbF₅ dépendent de la température de carbonylation : à -40°C nous avons préférentiellement formation d'acide méthyl-1-cyclopentyl-1-carboxylique et à 0°C préférentiellement l'acide cyclohexylcarboxylique (figure V-1).

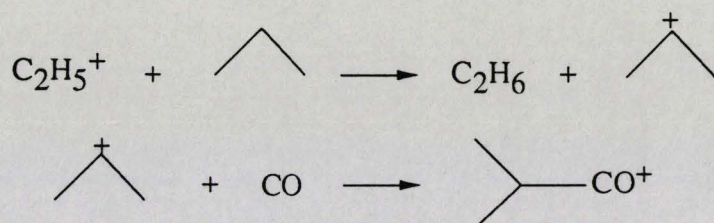
Figure V-1 : CARBONYLATION DU CYCLOHEXANE EN MILIEU HF/SBF₅



la sélectivité de la réaction de carbonylation du propane est liée aux conditions opératoires. En effet, parallèlement à la réaction d'arrachement d'hydrure, nous avons des possibilités de réactions de coupure du propane.



Les cations éthyl peuvent, si le propane est en large excès réagir avec le propane et ainsi augmenter les sélectivités en acide méthyl-2-propanoïque, l'autre produit formé étant l'acide propanoïque.



Divers réactifs peuvent également limiter ces réactions de coupure de liaisons carbone-carbone et augmenter ainsi la sélectivité.

Tableau V-3 : INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES SUR LA CARBONYLATION DU PROPANE

Conditions expérimentales	Sélectivité	Référence
CO/Propane=3	40 %	[6]
CO/Propane=0,1	97 %	[7]
CO/Propane=3 Br ⁻ /SbF ₅ =0,005	98 %	[6]
CO/propane=3 CCl ₄ /SbF ₅ =0,08	100 %	[8]

Sélectivité : $C_4H_8O_2 / (C_4H_8O_2 + C_3H_6O_2)$

HF/SbF₅ = 4 T = -10°C le mélange de gaz bulle pendant une heure dans 1,5 mL de superacide à raison de 220 mL/h.

H. PINES et V. N. IPATIEFF ont décrit une réaction de carbonylation du propane à l'acide du couple HCl/AlCl₃ [9].

Les conditions expérimentales sont :

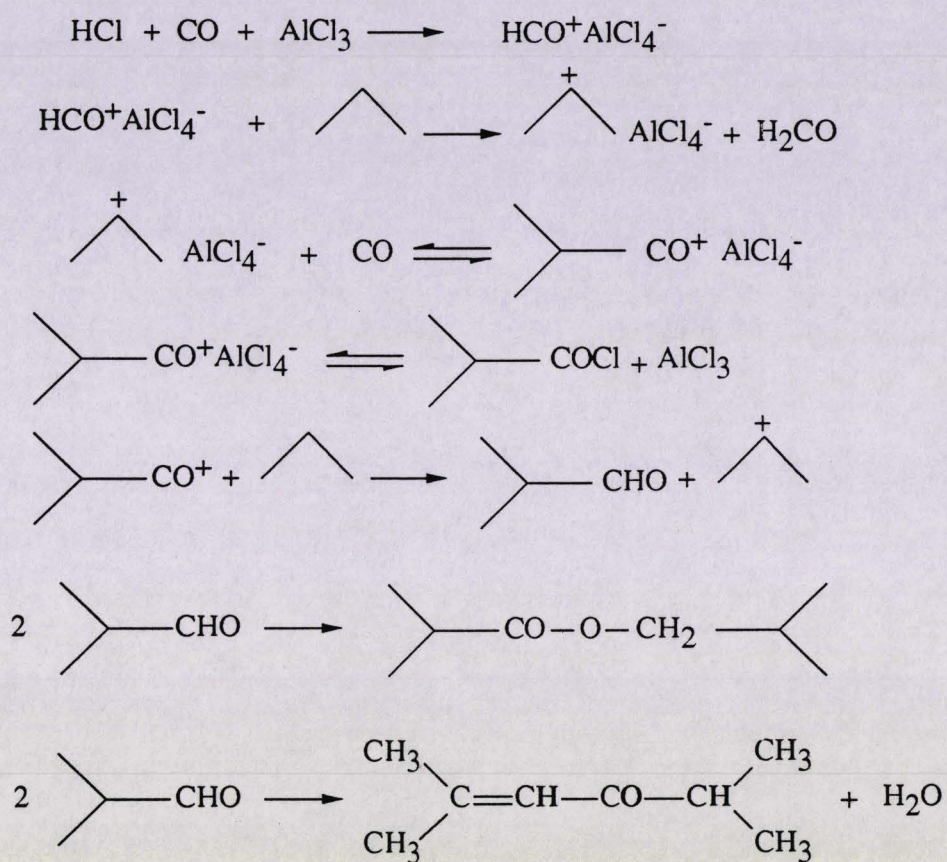
- 125 atm 80°C; Propane/AlCl₃=1,5; AlCl₃/HCl=2,4.

Les rendements sont par rapport à AlCl₃ après hydrolyse :

- isobutyrate d'isobutyle 44 %;
- 2,5-diméthyl-4-hexène-3-one 23 %;
- acide isobutyrique 5 %.

Dans cette réaction le propane n'est pas activé directement, le monoxyde de carbone est activé et réagit sur le propane.

Les réactions proposées par les auteurs sont :



V B Résultats expérimentaux de l'étude de la carbonylation des alcanes

B.1. Carbonylation du cyclohexane

En tant que réaction préliminaire nous avons testé la carbonylation du cyclohexane à l'aide du tétrachloroaluminate de cuivre^{II}.

Plusieurs tests ont été effectués, mais les résultats obtenus sont peu reproductibles.

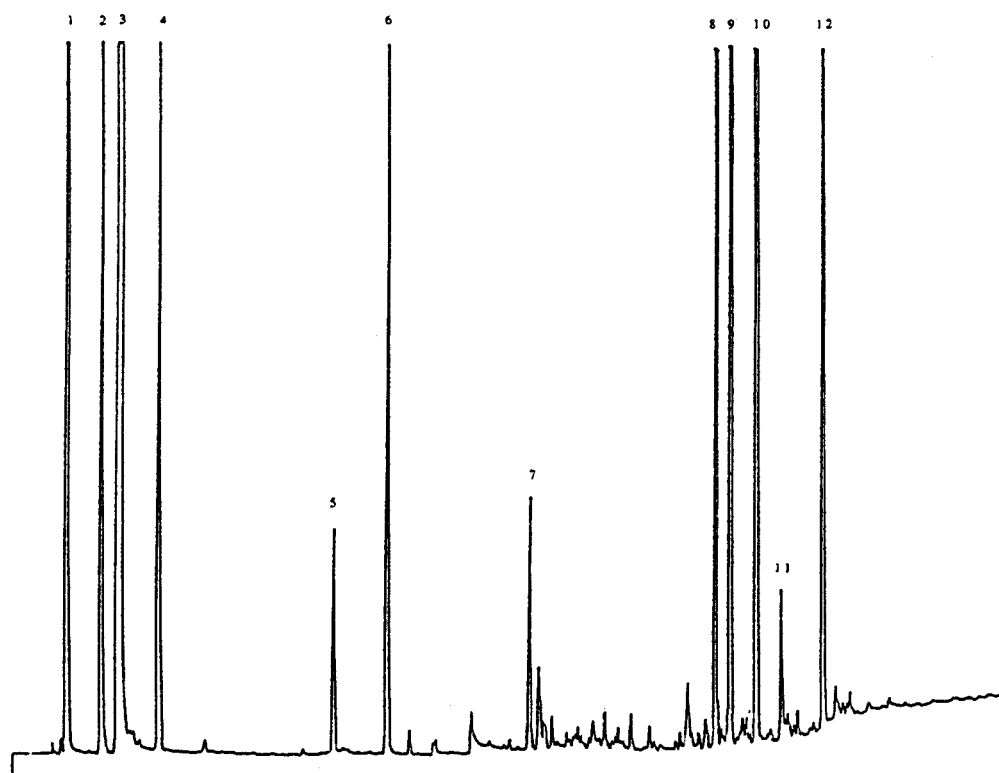
La réaction a été mise en oeuvre à température ambiante sous 28 bar de monoxyde de carbone après solubilisation avec un rapport cyclohexane/ $\text{CuAl}_2\text{Cl}_8=11$.

La baisse de pression observée est régulière et lente et montre une consommation de monoxyde de carbone.

En 20 heures la pression se stabilise à 8b. Après hydrolyse et extraction à l'éther la phase organique est analysée en chromatographie en phase gazeuse.

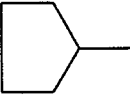

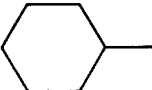
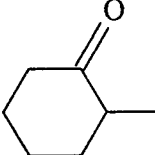
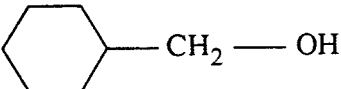
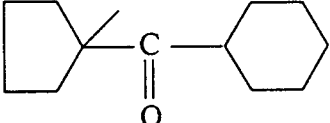
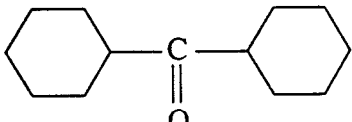
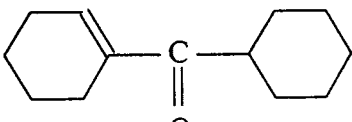
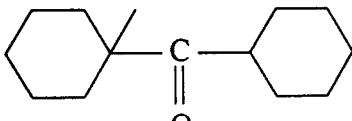
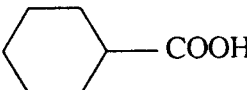
De nombreux produits sont présents. Il sont identifiés par spectrométrie de masse.

Figure V-2 : CHROMATOGRAMME DES PRODUITS OBTENUS APRES CARBONYLATION DU CYCLOHEXANE ET HYDROLYSE



Conditions opératoires :

0,5b; 60°C à 250°C à 10°C/mm; 0,1 µl injectés; CP Sil 5 25m.

N°	Produits	Temps de rétention (s)
1	$C_2H_5OC_2H_5$	86
2		142
3		168
4		234
5		514
6		599
7	diméthyldécaldines	826, 840, 846
8		1126
9		1150
10		1190
11		1229
12		1297

Les principaux problèmes rencontrés pour la carbonylation du cyclohexane sont :

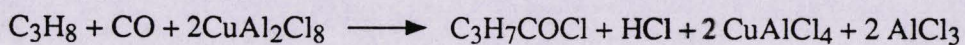
- l'impossibilité d'utiliser un étalon interne ;
- La neutralisation à l'eau du milieu réactionnel est problématique à cause des sels métalliques qui sont en quantité plus grandes que les produits de réactions ;
- la très faible reproductibilité ;
- la complexité du mélange obtenu.

Devant ces difficultés nous avons décidé de tester la carbonylation du propane.

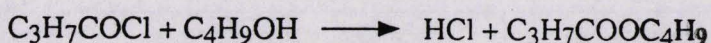
B.2. Carbonylation du propane

Pour obtenir une réaction plus "propre" nous avons testé la carbonylation du propane.

La réaction recherchée est :



La réaction de la neutralisation au butanol est :



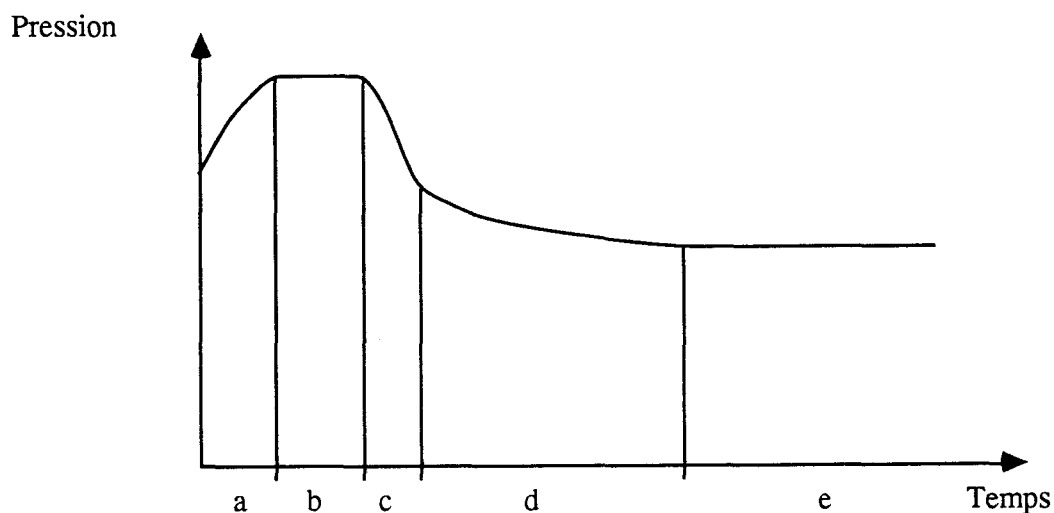
La neutralisation au butanol du milieu réactionnel sous pression a été nécessaire pour plusieurs raisons :

- à l'ouverture du réacteur les produits "moussent" énormément ce qui provoque de grosses pertes ;
- l'ester possède un meilleur coefficient de réponse en détection par ionisation de flamme que l'acide isobutyrique obtenu par hydrolyse.

Le butanol sert également de solvant pour introduire le dodécane (étalon interne).

Pour cette carbonylation du propane nous avons décidé de ne nous intéresser qu'à la formation du chlorure d'acide et pas celle de produits de réaction secondaire. Lors de la réaction entre le propane et le monoxyde de carbone nous observons une baisse de pression dans l'autoclave.

Figure V-3 : PROFIL DE L'EVOLUTION DE LA PRESSION EN FONCTION DU TEMPS



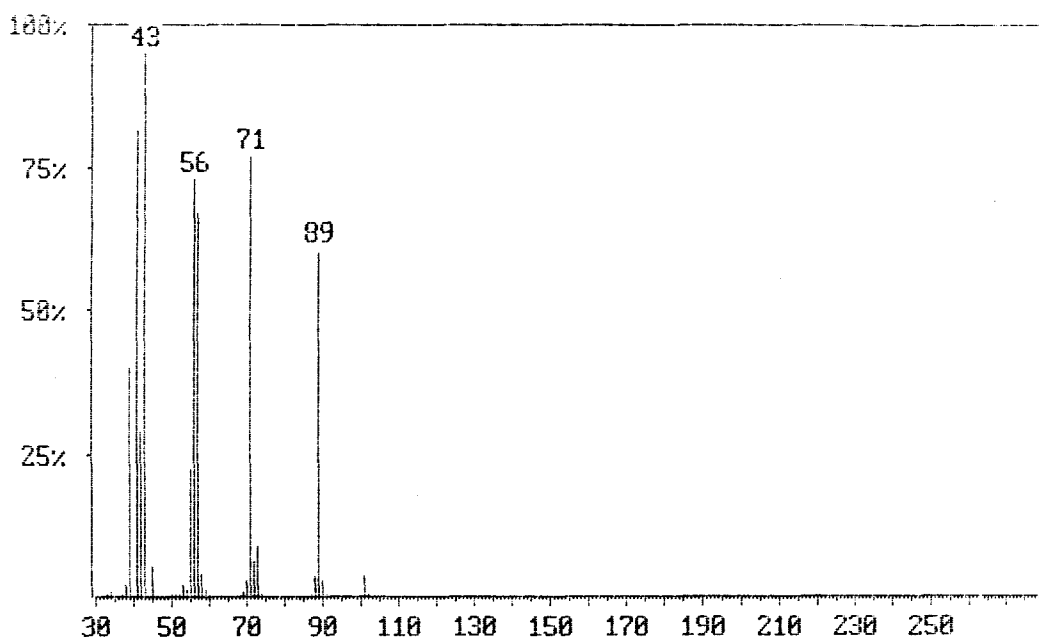
les différentes phases sont :

- a : montée en température
- b : stabilisation de la température et phase d'induction
- c : première phase réactionnelle très exothermique
- d : deuxième phase réactionnelle plus lente
- e : la réaction est terminée, la pression est stable.

Nous avons décidé d'arrêter les réactions à la fin de la première phase réactionnelle, la fin de la deuxième phase réactionnelle étant beaucoup moins nette.

En procédant de cette manière nous observons, après neutralisation au butanol, seulement la formation d'isobutyrate de butyle, identifié par spectroscopie de masse.

Figure V-4 : SPECTRE DE MASSE DE L'ISOBUTYRATE DE BUTYLE



Ceci n'exclut d'ailleurs pas la formation de produits très légers ou beaucoup plus lourds non détectés.

Nous n'observons pas de production d'isobutyrate d'isobutyle.

Nous avons repris la réaction de H. PINES et V.N. IPATIEFF en variant la quantité de HCl introduite.

L'écart de rendement observé en doublant les réactions est + ou - 1,5 % absolu.

Tableau V-4: REACTIONS DE CARBONYLATION DU PROPANE A L'AIDE DU COUPLE
HCl/AlCl₃

Quantité de HCl	Rendement molaire C ₃ H ₇ COOnBu/AlCl ₃	C ₃ H ₇ COOnBu/C ₃ H ₈	Temps d'induction	Temps de réaction
1,2 g* (9b)	0 %	0 %	--	--
5,2 g* (33b)	6,8 %	4,4 %	25 min.	2 heures
20 g** (33b)	7,9 %	5,1 %	30 min.	2 heures

Conditions expérimentales : 120 b CO, propane 5 g, AlCl₃/Propane=2/3, 80°C

* calculée d'après la pression

** masse réelle pesée

Nous avons testé d'autres systèmes d'activation en carbonylation du propane.

Pour les couples AlCl₃/FeCl₃ et AlCl₃/CCl₄ nous n'avons pas eu la courbe de pression caractéristique. La pression baissait lentement dans les deux cas.

Tableau V-5 : REACTION DE CARBONYLATION DU PROPANE A L'AIDE DE DIVERS
ACTIVATEURS

Rapports molaires Activateur/C ₃ H ₈	Température	Temps de réaction	Rendement molaire (%)* C ₃ H ₇ COOC ₄ H ₉ /AlCl ₃	Rendement molaire (%)* C ₃ H ₇ COOC ₄ H ₉ /C ₃ H ₈
AlCl ₃ (² / ₃) FeCl ₃ (¹ / ₃)	80°C	19 h	3,3	2,2
AlCl ₃ (² / ₃) CCl ₄ (¹ / ₃)	80°C	19 h	1,5	1
AlCl ₃ (² / ₃) CuCl(¹ / ₃)	120°C	19 h	0	0
CuAl ₂ Cl ₈ (¹ / ₃)	80°C 120°C**	3 h**	5,2	3,4
AlCl ₃ (⁴ / ₃) CuCl ₂ (0,9)	120°C	3 h***	3,7	5

Conditions expérimentales : 120 b CO propane 5 g

Le temps total de réaction comprend le temps de montée en température
montée de température 30 minutes pour 80°C et de 50 minutes pour 120°C

* La précision du dosage est de 10 % relatif et ne présume en rien de la précision que l'on peut obtenir en doublant les réactions.

** Montée à 80°C en 30 minutes Pas de réaction au bout de 1 h 30 montée progressive à 120°C en 30 minutes de réaction immédiate de 30 minutes de durée.

*** Temps d'induction : 30 minutes à 120°C

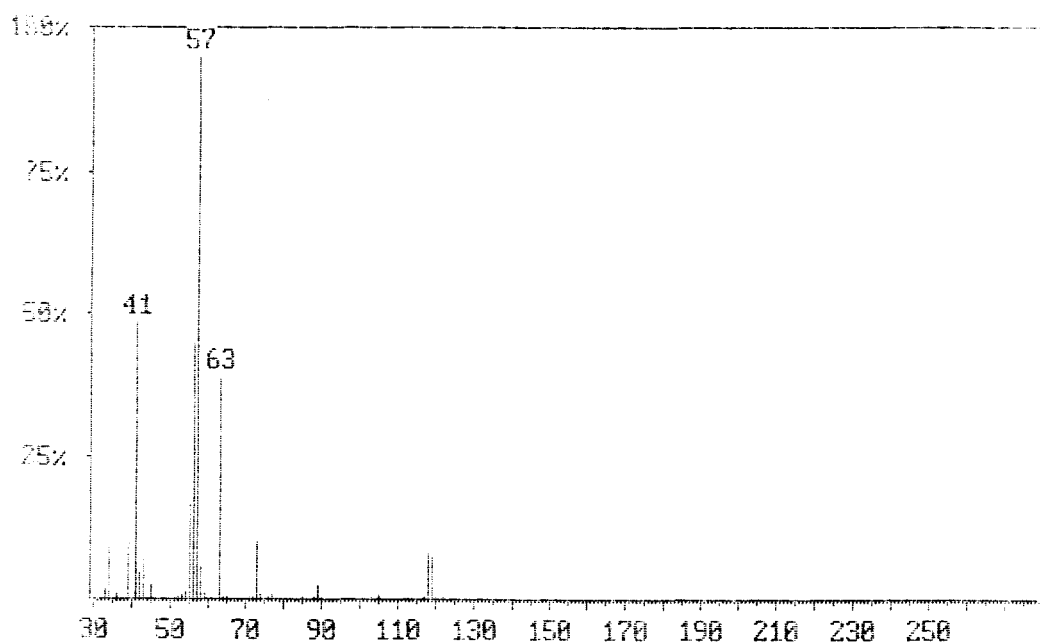
Pour obtenir une réaction avec les systèmes à base de cuivre II nous avons dû porter la température à 120°C.

Il est à noter que le complexe CuAl₂Cl₈ commence à se former avec CuCl₂/2AlCl₃ en simple mélange à cette température.

Remarque :

Lorsque l'on porte à 120°C un mélange de CuCl_2 et AlCl_3 sous 120b de CO, nous observons une consommation de monoxyde de carbone. Après neutralisation au butanol le produit formé majoritairement est du carbonate de butyle identifié par spectroscopie de masse.

Figure V-5 : SPECTRE DE MASSE DU CARBONATE DE BUTYLE



V. C. Discussion

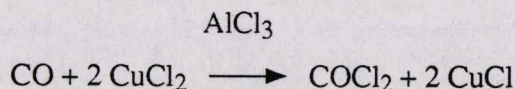
La variation du rapport HCl/AlCl₃ nous montre un effet de seuil : en dessous d'une pression partielle de 33 bars, HCl est gazeux. De ce fait la formation des espèce actives au contact de AlCl₃ n'est pas possible.

Nous voyons que le rendement en chlorure d'acide est lié à la quantité de AlCl₃ présente et que les rendements obtenus ne sont pas significativement différents du rendement de 5 % décrit dans la publication de H. PINES et V. N IPATIEFF [9]. Ceci nous indique qu'en fait seule une partie du chlorure d'acide est stable dans le milieu réactionnel.

Il est intéressant de constater que si le méthylcyclopentane (potentiel d'oxydation - 0,1V) formé par isomérisation du cyclohexane est réactif en carbonylation à température ambiante, le propane (potentiel d'oxydation +0,41V) n'est pas réactif à cette température.

Le résultat de l'expérience sans propane nous éclaire sur le déroulement probable de la réaction et nous indique que le propane n'est pas activé directement.

En effet la production de carbonate de butyle ne peut s'expliquer que par la formation initiale de phosgène dans le réacteur.

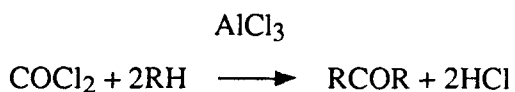


Cette réaction fait l'objet d'un brevet, dans lequel elle est décrite à 450°C sans AlCl₃ [10].

La réaction de neutralisation par le butanol donne plusieurs produits dans nos conditions, entre autres :



la réaction du phosgène sur les alcanes en présence de AlCl_3 est connue [11].



R : isopentyl, cyclohexyl, n-pentyl, méthyl
 $-10^\circ\text{C} < T < +5^\circ\text{C}$

Mettant en présence les mêmes réactifs, mais à une température beaucoup plus élevée, nous avons des polycondensations, phénomène décrit dans les brevets [11]. Les produits ainsi formés étant lourds, nous ne pouvons pas les détecter en chromatographie en phase gaz.

Seul subsiste en fin de réaction une petite quantité de chlorure d'acide formé selon



Nous voyons que les couples $\text{AlCl}_3/\text{CCl}_4$ et $\text{AlCl}_3/\text{FeCl}_3$ n'induisent qu'une très faible réaction à 80°C .

V D Conclusion

Pour la réaction de carbonylation des alcanes en vue d'obtenir des chlorures d'acide les complexes que nous avons utilisés ne semblent pas la solution adéquate.

En effet, dans tous les cas, le rendement est d'environ 5% par rapport à AlCl_3 et ce rendement est dicté par la stabilité du chlorure d'acide en présence d' AlCl_3 .

D'autre part la faible concentration de carbocations admise par le milieu nous a obligé à introduire tous les réactifs dès le départ dans le réacteur.

De là une autre limite est apparue : la faible réactivité du propane. En effet dans ces conditions de réaction le monoxyde de carbone est plus réactif que le propane ce qui a conduit à la formation de phosgène qui en présence de AlCl_3 réagit avec l'alcane.

L'activation directe du propane en vue de sa fonctionnalisation n'a pu être réalisée, en réacteur statique, bien que nous pensons avoir déterminé les diverses étapes réactionnelles mises en jeu dans cette réaction sur les système $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{CuCl}_2$ et apparentés.

Références Bibliographiques du Chapitre V

- [1] Koch H, Haaf W, *Organic Synthese*, 1964, **44**, 1.
- [2] Farooq O, Marcelli M, Prakash G K S, Olah G A, *J Am Chem Soc*, 1988, **110**, 864-867.
- [3] Hogeveen H, *Adv Phys Org Chem*, 1973, **10**, 29.
- [4] Yoneda N, Fukuhara T, Takahashi Y, Suzuki A, *Chem Lett Chem Soc Jpn*, 1983, 1718.
Yoneda N, Fukuhara T, Takahashi Y, Suzuki A, *Bul Chem Soc Jpn*, 1986, **59**, 2819-2825.
- [5] Culmann J C, Cherry G, Jost R, Sommer J, *Tet Lett*, 1989, **30** n°6, 701.
- [6] Delavarenne S, Simon M, Fauconnet M, Sommer J, *J Am Chem Soc*, 1989, **111**, 383-384.
- [7] Delavarenne S, Simon M, Fauconnet M, Sommer J, *J Chem Soc Chem Comm*, 1989, 1049.
- [8] Culmann J C, Simon M, Sommer J, *J Chem Soc Chem Comm*, 1990, 1098.
- [9] Pines H, Ipatieff V N, *J Am Chem Soc*, 1947, **69**, 1337-1339.
- [10] Gorin E, Miles C B, *U S Patent*, **2444289**.
- [11] Fohlen J L, *F Patent*, 1928, **680 586**.
Antares Trust, *Swiss Patent*, **165822**.
Schaarsschmidt A, *U S Patent*, **1995753**.

CHAPITRE VI
CONCLUSION GENERALE

VI. Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons vu que nous pouvions activer la liaison carbone hydrogène des alcanes à l'aide du tétrachloroaluminate de cuivre II.

Cette activation passe vraisemblablement par un processus d'oxydation par le cuivre II de l'alcane, nous avons vu que le potentiel oxydant du tétrachloroaluminate de cuivre II est compris entre $-0,1\text{V}$ et $+0,41\text{V}$. L'activité du complexe cesse dès que l'on a réduit le cuivre au degré d'oxydation I.

Le dosage de la quantité de diméthyl-décylines nous permet d'avoir un ordre de grandeur de la quantité de carbocations formés et nous avons pu mettre en évidence que le couple tétrachlorure de carbone/chlorure d'aluminium présente une activité oxydante similaire et par là même des réactivités comparables.

Par contre, nous avons vu que le tétrachloroaluminate de cuivre II ne permettait pas d'obtenir la carbonylation du propane de manière satisfaisante à cause de la faible réactivité du propane par rapport au monoxyde de carbone et de la faible stabilité du chlorure d'acide dans le milieu réactionnel.

CHAPITRE VII
PARTIE EXPERIMENTALE

VII.A. ANALYSE DES PRODUITS

Chromatographies en phase gaz

Les analyses chromatographiques sont effectuées sur un Girdel série 30, équipé d'une colonne CP Sil 5 (25m) et d'un détecteur à ionisation de flamme.

L'intégrateur est un ENICA 21.

spectroscopie de masse

L'appareil utilisé est un spectromètre NERMAG R 1010B couplé à une colonne chromatographique OB1 30 m.

Spectroscopie I. R.

L'appareil utilisé est un Perkin Elmer 882.

Spectroscopie X P.S.

L'appareil utilisé est un KRATOS AEI ES 200 B avec une anode d'aluminium.
Puissance 300 WW vide 10^{-8} torr.

VII.B. PREPARATION DES COMPLEXES ET REACTIFS

Les alcanes sont distillés sous azote sur CaH_2 .

Le CCl_4 est distillé sous azote sur P_2O_5 .

CuCl_2 est séché :

- par passage à 120°C à l'étuve ;
- puis sous vide à 100°C .

FeCl_3 est séché :

- par réaction avec SOCl_2 à 80°C
- puis il est purifié par tirage sous vide à 120°C .

CuCl est préparé :

- par réduction de CuCl_2 par SO_2 en phase aqueuse, le précipité de CuCl obtenu est lavé à l'eau dégazée puis à l'acétone ;
- Il est ensuite séché sous vide à 80°C .

AlCl_3 est purifié par sublimation sous courant d'azote dans l'appareil en verre spécialement conçu pour pouvoir sublimer 10 à 15 g de AlCl_3 et permettre sa récupération sous azote (Figure VII-1).

Les complexes sont préparés en ampoule scellée. La mise en ampoule scellée est effectuée à l'aide de l'appareillage de mise en ampoule scellée des produits de départ (Figure VII-2).

Pour les complexes CuAl_2Cl_8 ; CuAlCl_4 et les sels mixtes $\text{FeCl}_3/\text{AlCl}_3$, chaque ampoule permet de préparer environ 20 g de complexe. Les produits de départ sont simplement mis dans les proportions adéquates en ampoule :

- pour CuAl_2Cl_8 : 6,72 g de CuCl_2 pour 13,33 g de AlCl_3 ;
- pour CuAlCl_4 : 9,90 g de CuCl pour 13,33 g de AlCl_3 ;
- pour $\text{Fe}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{Cl}_3$: 6,79 g de FeCl_3 pour 8 g de AlCl_3 .

L'ampoule est scellée sous vide et mise au four à 240°C puis le tout est laissé à refroidir. L'ouverture de l'ampoule est faite en sac à gants. L'ampoule est cassée dans sa partie centrale.

Les solides obtenus lors de la préparation de CuAl_2Cl_8 et des sels mixtes $\text{FeCl}_3/\text{AlCl}_3$ n'étant pas homogènes, les produits sont broyés à l'aide d'une tige de verre dans un tube de Schlenk.

Les couleurs des produits sont :

- CuAl_2Cl_8 : cristaux jaune légèrement verts et une phase amorphe brune (masse molaire 401,11 g/mole) ;
- composés mixtes $\text{FeCl}_3/\text{AlCl}_3$: jaune pâle à brun foncé ;
- CuAlCl_4 : blanc (masse molaire 232,33 g-mole).

Les complexes métalliques étant très fragiles vis à vis de l'eau ou de l'oxygène ils sont transvasés d'un tube de schlenk à un autre à l'aide d'un tube coudé muni de deux rodages mâles.

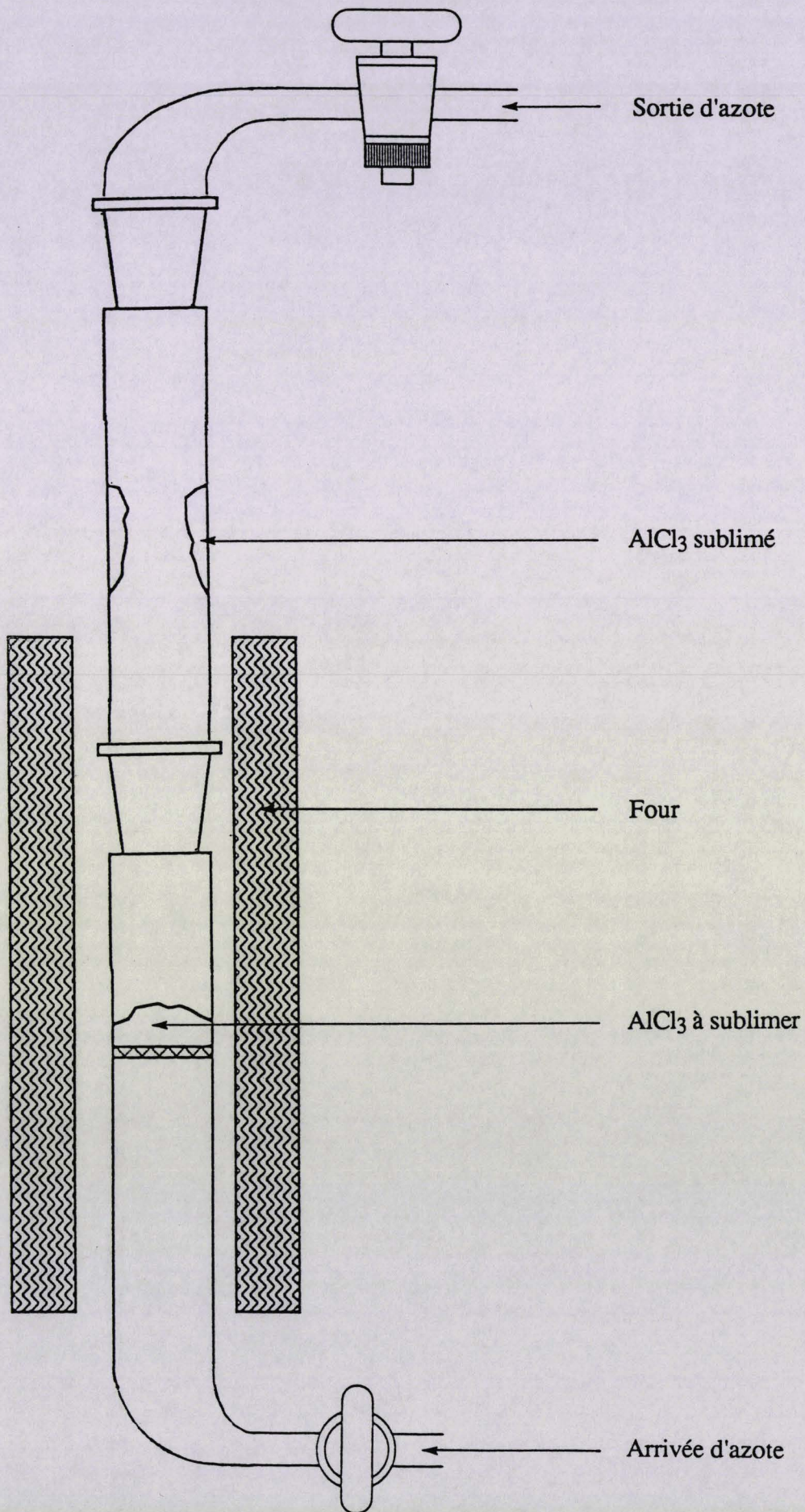
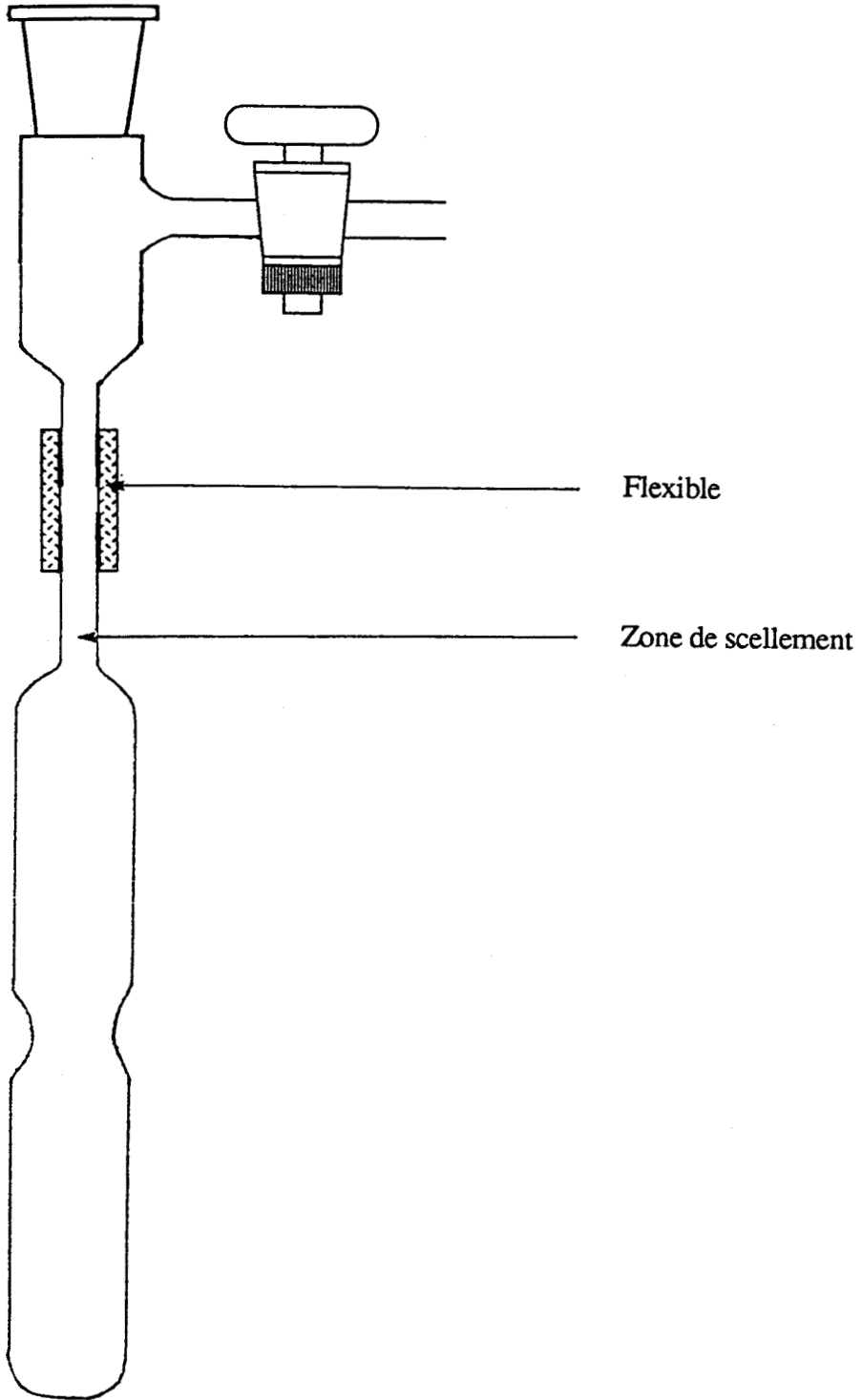
Figure VII-1 : APPAREILLAGE A SUBLIMER AlCl_3 

Figure VII-2 : APPAREILLAGE DE MISE EN AMPOULLE SCHELLEE
DES PRODUITS DE DEPART



VII. C ISOMERISATION DES ALCANES

Environ 1 g de complexe est pesé précisément en tube de schlenk sous azote.

La quantité d'alcane ajoutée à ce complexe est ajustée en fonction de la masse de complexe pesée pour obtenir le rapport molaire désiré.

Tableau VII-1 : PROPORTIONS TYPES UTILISEES POUR L'ISOMERISATION DES ALCANES

Rapport molaire alcane/complexe	Nom	Produit		Volume de l'alcane cm ³	Masse du complexe g
		Densité g/cm ³	Masse molaire g/mole		
30,75	n-hexane	0,6603	86,18	10	1
37,15	cyclohexane	0,7785	84,16	10	1
36,2	méthylcyclopentane	0,749	84,10	10	1
52	cis-décaline	0,896	138,25	20	1
10,4	CCl ₄	1,594	153,82	2,5	1

La suspension du complexe dans l'alcane est simplement agitée à l'aide d'un barreau aimanté. Lors d'une réaction au delà de la température ambiante, le tube de schlenk est immergé dans un bain d'huile.

Les réactions sous atmosphère de HCl ont été conduites de deux manières :

- bullage de HCl pendant 1h dans le milieu puis le tube est laissé sous atmosphère de HCl ;

- le tube est simplement mis sous atmosphère de HCl;

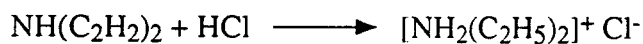
La méthode employée est précisée avec les résultats.

Mesure des résultats :

Les réponses molaires des alcanes au détecteur à ionisation de flamme sont calculées comme étant proportionnelles au nombre de carbones.

Les réponses molaires de CCl₄ et CHCl₃ ont été établies expérimentalement par rapport au cyclohexane.

Le chlorure d'hydrogène dégagé est dosé en pesant le chlorure de diéthylamine.



VII.D. CARBONYLATION DU PROPANE

Le propane est condensé en utilisant le montage de la figure VII-3. L'avantage de ce montage est qu'il permet de contrôler la quantité de propane condensée par la connaissance du débit et du temps de condensation. La quantité réellement transférée est contrôlée par pesée (généralement 5 g).

L'autoclave est dégazé à chaud sous vide. Lorsqu'il est refroidi, 10,13 g (0,076 mol) de AlCl_3 sont introduites sous azote dans l'autoclave à l'aide d'un tube de schlenk muni de l'embout spécial (Figure VII-5) par le boulon central de l'autoclave.

La "bombe" dans laquelle le propane a été condensé est reliée, robinet vers le bas, par un cordon au réacteur.

L'ensemble réacteur-cordon est mis sous vide. Le réacteur est refroidi dans la glace. Le branchement de vide est coupé et la bombe est mise en communication avec le réacteur.

Au bout de quelques minutes la bombe est séparée de l'autoclave et, toujours sous pression, est pesée pour confirmer la quantité de propane qui sera en réaction (généralement 5 g soit 0,114 mol).

On laisse le réacteur revenir à température ambiante, puis on établit la pression désirée de chlorure d'hydrogène puis de monoxyde de carbone (120 bars).

La chauffe et l'agitation sont mises puis la température est stabilisée à 80°C en 30 minutes environ.

Au bout d'un temps d'induction de 20 minutes environ la réaction démarre et l'on note une montée de température ainsi qu'une baisse de pression. Au bout de 30 minutes environ la baisse de pression s'arrête ; le réacteur est alors refroidi à la glace jusque 10°C puis dégazé jusque 15 bars environ.

La neutralisation au butanol est effectuée sous pression à l'aide d'une bombe (Figure VII-7). Cette bombe est munie d'une vanne de fond, son couvercle est muni d'un manomètre, d'une pastille de sécurité à éclatement et d'une vanne.

La réaction de neutralisation étant isothermique la température du brut réactionnel s'élève à 50°C. Cette neutralisation sous pression nous permet de chiffrer les rendements des réactions. En effet une neutralisation après dégazage n'est pas possible car lors de l'ouverture du réacteur les produits formés moussent abondamment produisant des pertes non chiffrables.

La neutralisation au butanol, plutôt qu'à l'eau, permet d'avoir en fin une phase organique homogène et un ester présentant en bon coefficient de réponse molaire au détecteur à ionisation de flamme.

L'étalonnage est obtenu à partir d'une série de solutions étalon dont le méthyl-2,propanoate de butanol est obtenu par synthèse à partir de produits commerciaux.

L'identité du produit de réaction est confirmée en injectant le mélange des produits de réaction et du produit commercial sur plusieurs colonnes chromatographiques en phase gaz. Les deux spectres de masse et les temps de rétention sont identiques.

Tableau VII-2 : TEMPS DE RETENTION

Produit	Temps (en s)
Ether	120
Butanol	131
Isobutyrate de butyle	251
Dodécane	470

Conditions expérimentales : 100°C à 250°C à 10°C/mn; P : 0,5b; CPSil 5 25m

Figure VII-3: APPAREILLAGE DE CONDENSATION DU PROPANE

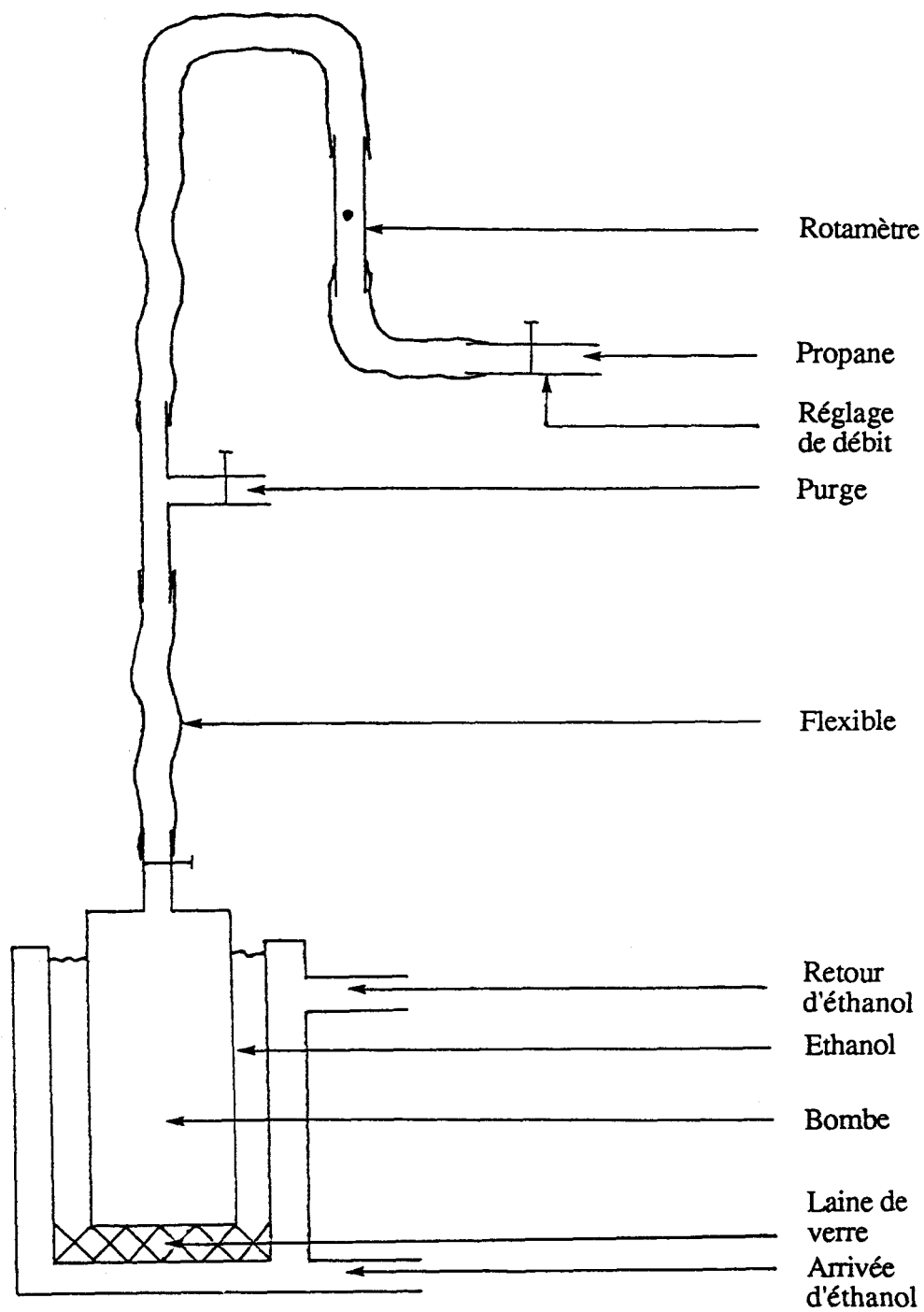
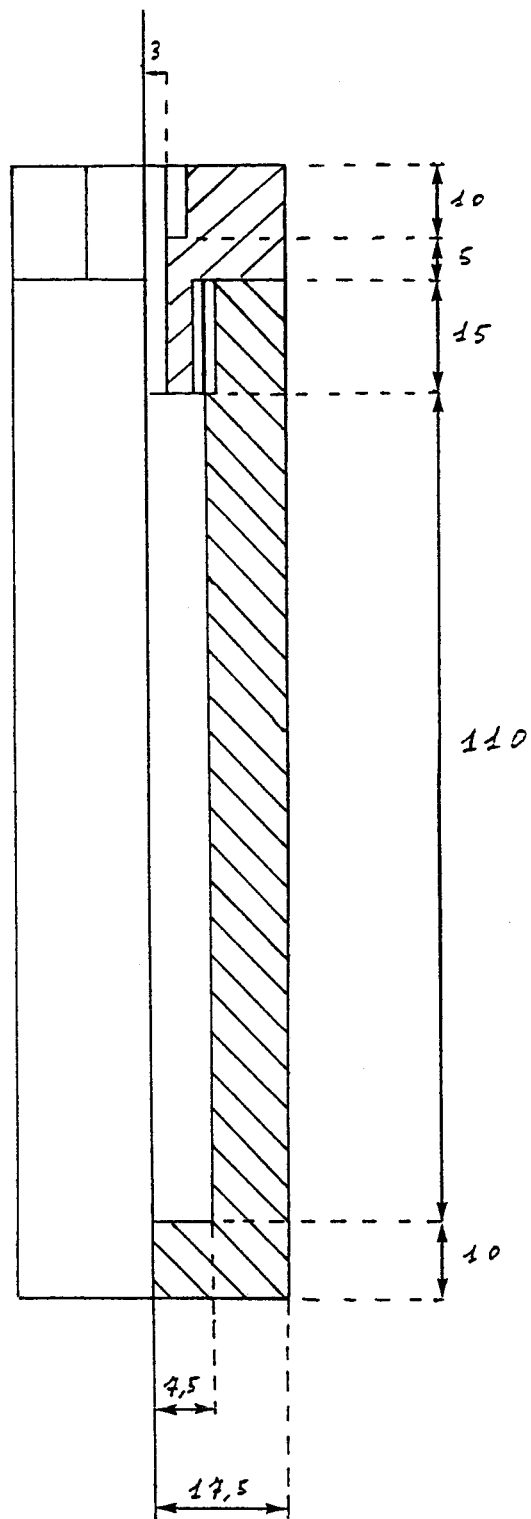


Figure VII-4 : PLAN DE LA BOMBE DANS LAQUELLE LE PROPANE EST CONDENSE



Echelle 1/1
Cotes en mm

Figure VII-5: EMBOUT SPECIAL POUR INTRODUIRE LES SOLIDES DANS
L'AUTOCLAVE

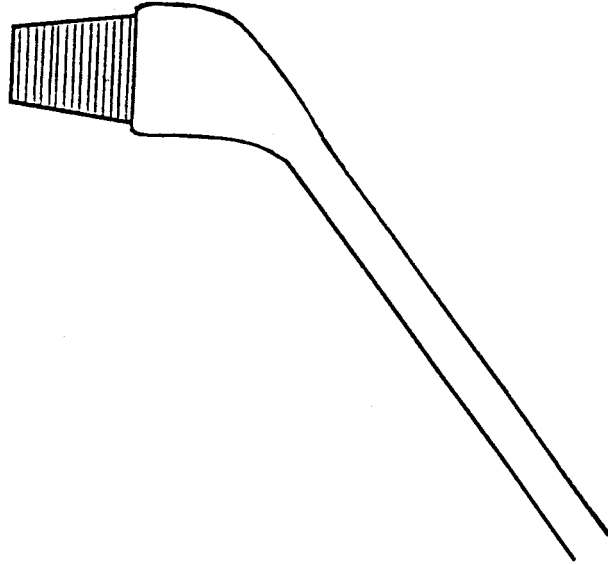


Figure VII-6: PLAN DE L'AUTOCLAVE

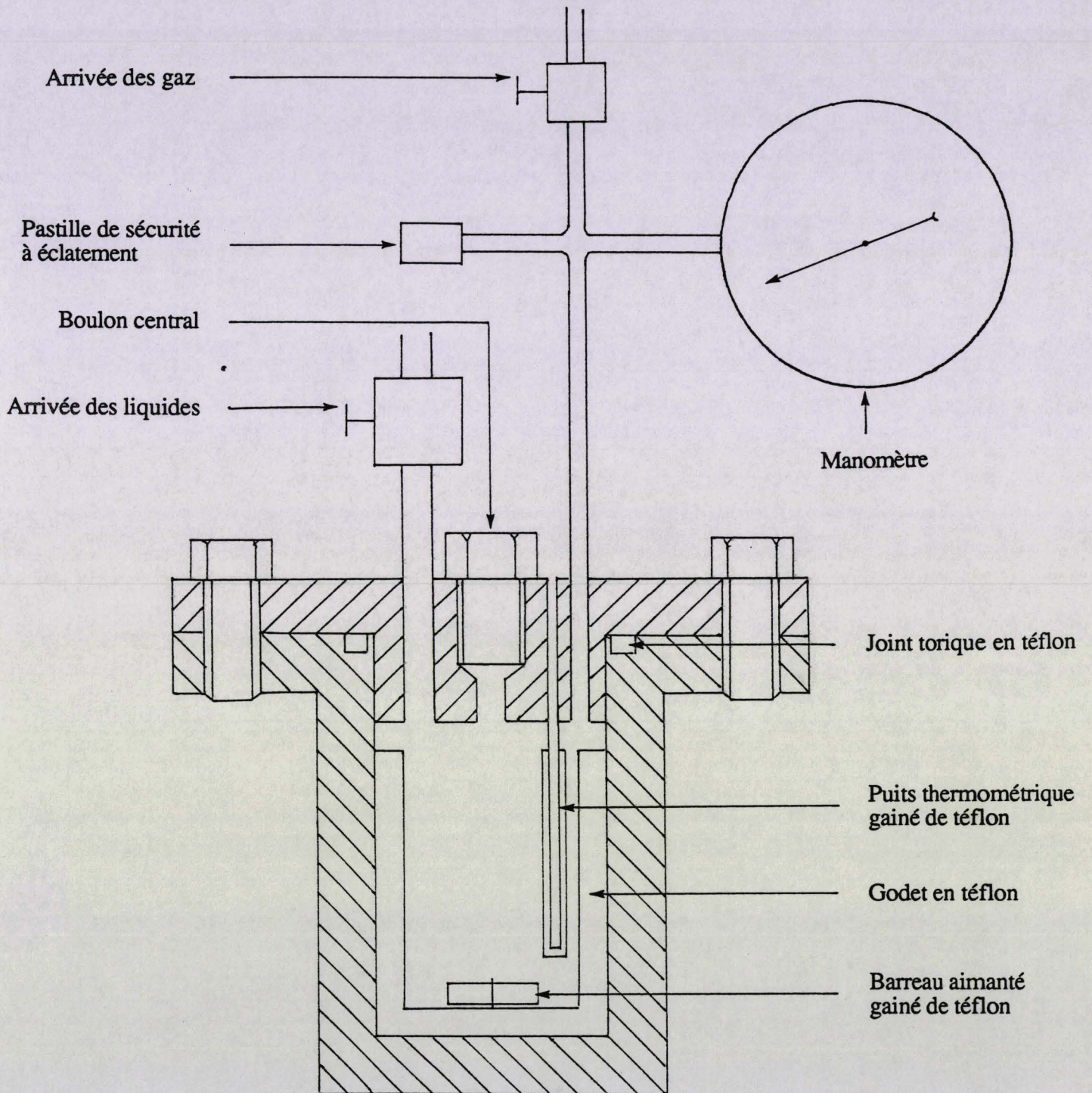
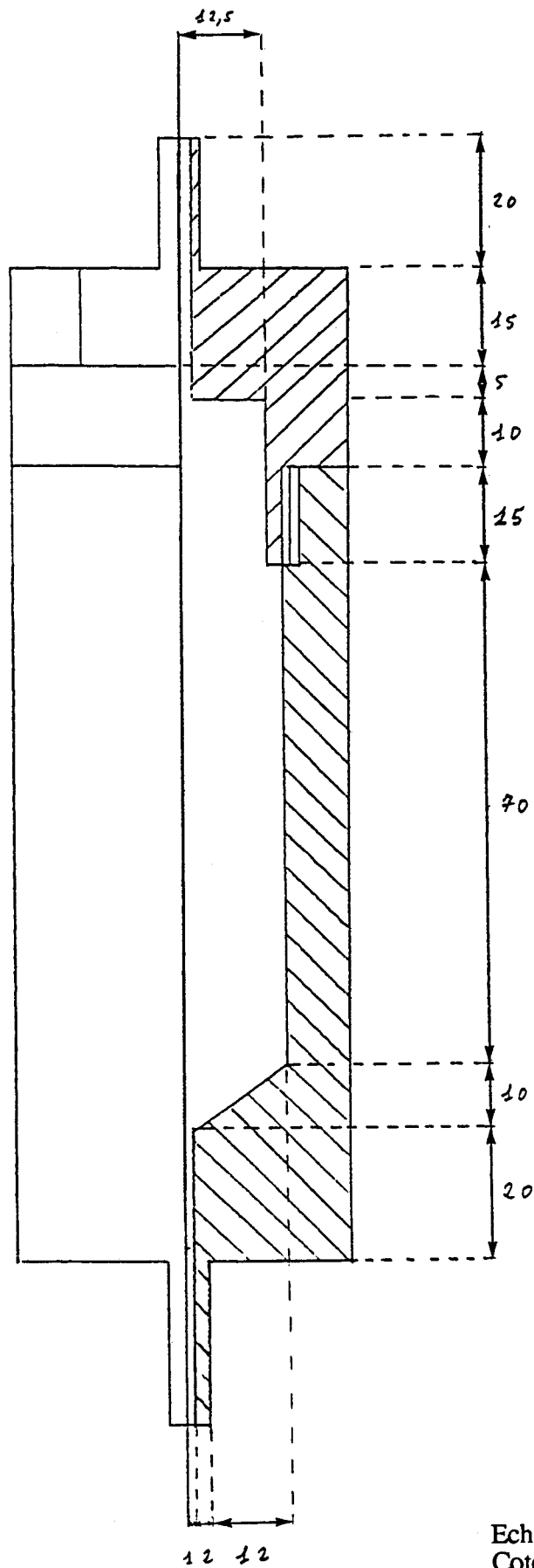


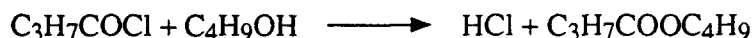
Figure VII-7: BOMBE A NEUTRALISATION



Echelle 1/1
Cotes en mm

VII.E. SYNTHÈSE DE L'ISOBUTYRATE DE BUTYLE

L'isobutyrate de butyle est synthétisé selon :



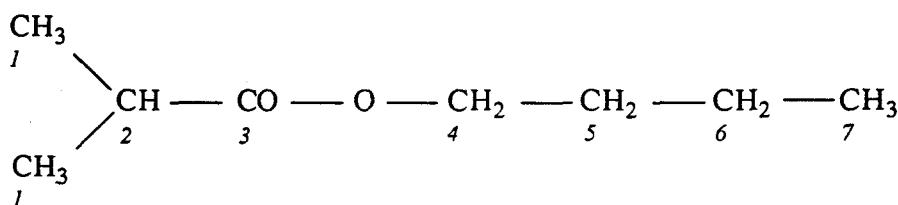
10,6 g (0,1 mole) de chlorure d'acide sont ajoutés goutte à goutte à 14,8 g (0,2 mole) de butanol contenus dans un ballon de 100 ml muni d'une agitation par barreau aimanté et refroidi dans la glace.

Nous avons caractérisé le produit par les spectres suivants :

- spectre de masse (identique au produit obtenu par carbonylation du propane);
- spectre de RMN ^{13}C (Tableau VII-3);
- spectre de RMN ^1H (Tableau VII-3).

Tableau VII-3 : RMN ^{13}C ET ^1H DE L'ISOBUTYRATE DE BUTYLE

position du ^1H ou ^{13}C	RMN ^{13}C	RMN ^1H			
	δ (ppm)	δ (ppm)	^1H couplé	^3J (Hz)	multiplicité
1	19,25	1,13	2	7,0	doublet
2	34,49	2,50	1	7,0	heptuplet
3	177,26				
4	64,40	54,03	5	6,6	triplet
5	31,29	1,59	4	6,6	octuplet
6	19,66	1,37	6	2,0	nonuplet
			7	7,4	
7	13,96	0,92	5	2,0	triplet
			6	7,4	



RMN 400 MHz à 20°C référence interne TMS

VII.F. SYNTHÈSE DU CARBONATE DE BUTYLE

Le carbonate de butyle est préparé selon



2 g (0,015 mole) de chloroformiate de butanol dilués dans 20 cm³ d'éther sont additionnés goutte à goutte dans 10 cm³ de butanol contenus dans un ballon de 100 ml muni d'une agitation par barreau aimanté et refroidi dans la glace.

Le produit est caractérisé par spectroscopie de masse (spectre identique au spectre de la figure V-5)



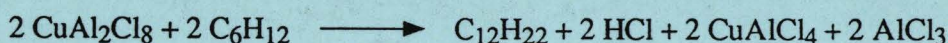
L'isomérisation du n-pentane par le tétrachloroaluminate de cuivre II (complexe [1]) a été décrite par Y.ONO et coll. en 1981.

Ayant mis au point la préparation de quantités importantes du complexe [1] (environ 20 grammes), nous avons testé l'action isomérisante de ce complexe sur le n-hexane, la cis décàline, le cyclohexane et le méthylcyclopentane. Les conversions obtenues avec le complexe [1] sont 20 fois plus importantes qu'avec le simple mélange $\text{CuCl}_2/\text{AlCl}_3$.

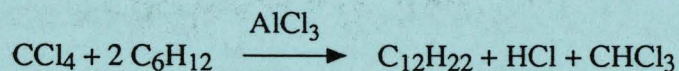
Dans le cas du méthylcyclopentane les carbocations formés évoluent en donnant des diméthyldécàlines qui permettent d'obtenir une approximation de la quantité de carbocations formés.

Nous avons mis en évidence que l'étape clef de la réactivité du complexe [1] avec les alcanes était la réduction du cuivre au degré d'oxydation I. Ce complexe est donc avant tout un initiateur de carbocations par oxydation.

Nous avons établi que la réaction de formation des diméthyldécàlines était :

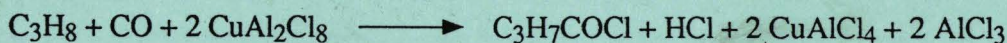


Lorsque l'on soumet le méthylcyclopentane à l'action du couple $\text{CCl}_4/\text{AlCl}_3$ nous obtenons une réactivité similaire.



Les sels mixtes $\text{FeCl}_3/\text{AlCl}_3$ s'ils sont actifs en isomérisation du n-hexane pour certaines combinaisons ne donnent pas de diméthyldécàlines avec le méthylcyclopentane.

Nous avons utilisé la capacité de production de carbocations du complexe [1] pour tester la carbonylation du propane. La réaction que l'on désire effectuer est :



Ayant résolu les problèmes techniques de la mise en oeuvre des réactifs et de la neutralisation du milieu, nous avons constaté que le propane n'était pas activé directement mais que la réaction passait par la production de phosgène par oxydation du monoxyde de carbone par le complexe [1]. Le rendement obtenu est très faible à cause de la faible stabilité du chlorure d'acide dans le milieu réactionnel.

Le complexe [1], s'il permet d'initier la formation de carbocations à partir d'alcanes, ne permet pas de réaliser efficacement la carbonylation du propane.

MOTS CLES :

Alcane
Carbocation
Diméthyldécàlines
Oxydation

Isomérisation
Superacide
Tétrachloroaluminate de cuivre II
Carbonylation