

50376
1992
278

61306

50378
1992
278

N° d'ordre : 1016

THESE

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

par

Patrick PENNEQUIN

Ingénieur E.N.S.C.L.



**CARBONYLATION OXYDANTE DES OLEFINES
PAR LES FORMIATES D'ALKYLE
CATALYSEE PAR DES COMPLEXES AU PALLADIUM**

soutenu le 4 décembre 1992 devant la commission d'examen :

MM. F. PETIT
F. NOELS
B. WAEGELL
Y. CASTANET
G. HECQUET
A. MORTREUX

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur



030 042862 0

A Isabelle

A ma mère

A mon frère

A toute ma famille

Et pour mon père

Ces travaux ont été effectués au Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Unité Associée au C.N.R.S. n° 402, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur Francis PETIT, Professeur à l'Université de Lille I.

Je lui adresse toute ma gratitude pour avoir inspiré et dirigé ce travail et pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

Je tiens beaucoup à remercier Monsieur André MORTREUX, Professeur à l'Université de Lille I, de m'avoir toujours conseillé et encouragé pendant ces trois ans par ses observations pertinentes et enrichissantes. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Yves CASTANET, Maître de Conférences à l'Université de Lille I, pour sa générosité et la constante disponibilité dont il fit preuve à mon égard. Sa compétence et ses qualités humaines m'ont été d'un grand secours pour mener à bien cette étude. Je suis heureux de lui témoigner toute ma sympathie.

Monsieur Freddy NOELS, Professeur à l'Université de Liège, a bien voulu juger ce travail. Je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Ma reconnaissance va de même à Monsieur Bernard WAEGELL, Professeur à l'Université de Marseille, qui m'a fait l'honneur de juger ce travail.

Je remercie Monsieur Gérard HECQUET, Directeur de Recherches à Elf ATOCHEM, d'avoir aimablement accepté de siéger à ce jury.

J'associe dans ces remerciements Madame C. MELIET pour l'aide matérielle qu'elle m'a apportée, ainsi que le personnel de l'E.N.S.C.L., et tout particulièrement M. BEAUMAREZ et P. LAMBOURG, qui par leur gentillesse m'ont permis d'effectuer mes travaux dans de bonnes conditions.

Enfin, j'exprime ma profonde gratitude à tous mes amis chercheurs du laboratoire et notamment C. LEGRAND, F. MATHE, X. OLONDE, J.F. PELLETIER et B. SEUILLET pour l'ambiance sympathique qui a toujours régné dans notre groupe.

Je remercie vivement la société Elf-ATOACHEM qui a assuré le financement de cette thèse.

GLOSSAIRE

S :	Sélectivité
C :	Conversion
h :	Heure
TTU :	Taux de Transformation Utile
L :	Ligand de type L
Me :	Méthyle
Et :	Ethyle
^tBu :	Tertiobutyle
Pd/C :	Palladium déposé sur charbon
acac :	Acétylacétonate
Ac :	Acétyle
Cp :	Cyclopentadiényle
THF :	Tétrahydrofuranne
DMF :	Diméthylformamide
DMSO :	Diméthylsulfoxyde
Salen :	N,N' -éthylidènebis(salicylidèneiminato)

SOMMAIRE

Introduction	9
Chapitre I : Etude bibliographique	11
A - Carbonylation oxydante	12
1 - Introduction	12
2 - La voie carbonate	14
3 - La voie oxalate	14
4 - Les voies "acrylates, alcoxypropionates et succinates"	16
4.1 - l'éthylène	
4.2 - le propène	
4.3 - le styrène	
4.4 - le butadiène	
4.5 - autres oléfines	
5 - Mécanismes de la carbonylation oxydante	24
5.1 - Formation des carbonates	
5.2 - Formation des oxalates	
5.3 - Formation des acrylates, succinates, alcoxypropionates	
6 - Oxycarbonylation catalysée par des sels de cuivre	29
B - Les formiates d'alkyle en carbonylation	32
1 - Activation des formiates d'alkyle	33
1.1 - Activation organométallique	
1.2 - Décarbonylation des formiates d'alkyle	
2 - Hydroestérification des oléfines par les formiates d'alkyle	35
C - Objectifs de notre étude	36
Chapitre II : Carbonylation oxydante du styrène par le formiate de méthyle	37
A - Essais préliminaires	38
1 - Test au méthanol / CO	38
2 - Tests au formiate de méthyle	39

B - Carbonylation oxydante du styrène par le formiate de méthyle	41
1 - Introduction	41
2 - Etude des produits secondaires	42
3 - Influence de la température	43
4 - Influence des promoteurs	44
4.1 - Influence de la quantité de NaOAc	
4.2 - Influence de la quantité de NaHCOO	
5 - Influence du catalyseur	46
5.1 - Influence de la nature du complexe palladié	
5.2 - Influence de la quantité de catalyseur	
6 - Influence de la réoxydation du palladium	48
6.1 - Influence de la nature du sel associé à l'oxygène	
6.2 - Influence de la quantité de CuCl	
6.3 - Autres systèmes de réoxydation	
7 - Influence de la pression	52
8 - Discussion	54
8.1 - Rôle des ions acétates	
8.2 - Discussion sur la baisse de réactivité au cours du temps	
8.3 - Etude de la réactivité du formiate de méthyle	
8.4 - Bilan de la réaction	
C - Conclusion	63

Chapitre III : Carbonylation oxydante par décarbonylation du formiate de méthyle

64

A - Carbonylation oxydante par décarbonylation du formiate de méthyle	65
1 - Décarbonylation par des systèmes "amines"	65
2 - Décarbonylation par les alcoolates	66
2.1 - Emploi de NaOCH ₃	
2.2 - Emploi de LiOCH ₃	
3 - Etude du système PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ / CuCl / LiOCH ₃	70
3.1 - Influence de la quantité de formiate décarbonylée	
3.2 - Influence des ions acétates	
3.3 - Influence de la quantité de LiOCH ₃	
3.4 - Influence de la quantité de styrène	

3.5 - Mesures d'activités	
3.6 - Comparaison avec les brevets méthanol / CO	
4 - Décarbonylation par LiOCH ₃ associé à d'autres réoxydants	76
B - Extension aux formiates supérieurs	77
C - Extension à d'autres oléfines	77
D - Conclusions	79
Chapitre IV : Etude mécanistique	80
A - Le cycle catalytique	81
1 - Bibliographie	81
2 - Etude des étapes du mécanisme	83
3 - Conclusions	85
B - Etude de la réactivité du couple Pd / Cu	85
1 - Introduction	85
2 - Transfert d'unités alcoxycarbonyles	86
2.1 - Introduction	
2.2 - Emploi de Cu(OCH ₃)Cl	
2.3 - Emploi de PdCl(COOCH ₃)(PPh ₃) ₂	
3 - Synthèse d'alcoxycuivriques	91
C - Catalyse au cuivre	92
D - Conclusions	94
Chapitre V : Oxydation du styrène en benzaldéhyde	95
A - Bibliographie	96
1 - Introduction	96
2 - Les oxydations du styrène par l'oxygène	97

B - Oxydation du styrène par l'oxygène moléculaire	99
1 - Choix du système catalytique	99
2 - Influences des divers paramètres	100
2.1 - Influence du catalyseur	
2.2 - Influence du solvant	
2.3 - Influence de la quantité de $Fe(NO_3)_3$	
2.4 - Influence de la température	
2.5 - Influence de la pression d'air	
2.6 - Remarque	
3 - Etude mécanistique	104
 C - Conclusions	 106
 Chapitre VI : Partie expérimentale	 107
 A - Produits et réactifs	 108
1 - Les gaz	108
2 - Les réactifs et solvants	108
 B - Techniques de laboratoire	 109
1 - La rampe	109
2 - L'autoclave	109
3 - L'autoclave équipé d'un système de circulation des gaz	110
4 - L'autoclave muni d'une introduction de liquide en cours de réaction	112
 C - Protocole opératoire	 113
1 - Manipulations avec introduction de monoxyde de carbone	113
2 - Manipulations à circulation de gaz	113
3 - Manipulation par décarbonylation du formiate de méthyle	113
4 - Manipulations d'oxydation du styrène	114
 D - Méthodes d'analyses	 114
1 - Chromatographie en phase gazeuse	114
2 - Spectrométrie de masse	115
3 - Résonance magnétique nucléaire	115
4 - Infrarouge	115

E - Expression des résultats	116
1 - Taux de transformation Utile	116
2 - Sélectivité	116
3 - Vitesse de cycle ou activité	116
F - Synthèses de complexes	117
1 - Synthèse de Pd(COOCH ₃)Cl(PPh ₃) ₂	117
2 - Synthèse de [PdCl ₂ (PhCH = CH ₂)] ₂	117
3 - Synthèse de Cu(OCH ₃)Cl	118
4 - Synthèse de Cu(OEt) ₂	118
G - Réactions stoechiométriques	119
1 - Réaction de Pd(COOCH ₃)Cl(PPh ₃) ₂ avec le styrène	119
2 - Réaction de [PdCl ₂ (PhCH = CH ₂)] ₂ avec le méthanol et le CO	119
3 - Réaction de [PdCl ₂ (PhCH = CH ₂)] ₂ avec Cu(OCH ₃)Cl et le CO	119
4 - Réaction de [PdCl ₂ (PhCH = CH ₂)] ₂ et Pd(COOCH ₃)Cl(PPh ₃) ₂	120
Annexes	121
Conclusion générale	131
Références bibliographiques	134

Introduction

La chimie du monoxyde de carbone joue un rôle très important dans la synthèse des grands intermédiaires. Citons par exemple la synthèse du méthanol, de l'acide acétique (procédé Monsanto), d'aldéhydes (synthèse Oxo), d'anhydride acétique (procédé Eastman-Kodak)

Dans ce contexte, la carbonylation oxydante, méthode de bifonctionnalisation catalytique, représente un enjeu économique important. En effet, elle permet l'accès à des molécules "clés" dans la chimie industrielle telles que les carbonates, les oxalates, les acrylates, les succinates, les cinnamates, les hexènedioates (précurseurs de l'acide adipique) ...

La mise en oeuvre de ces réactions pose un certain nombre de problèmes car l'oxydant ultime est souvent l'oxygène moléculaire qui, associé au monoxyde de carbone, peut conduire à un mélange explosif.

Or depuis quelques années, plusieurs équipes, dont notre laboratoire, se sont intéressées à l'emploi du formiate de méthyle dans les réactions de carbonylation : en effet cette molécule constitue un vecteur potentiel du couple MeOH - CO. Il a même été montré qu'elle pouvait avantageusement remplacer le monoxyde de carbone et le méthanol dans divers types de réaction, par exemple l'hydroestérification des oléfines.

Il était donc intéressant de pouvoir remplacer le mélange alcool - CO par des formiates d'alkyle dans l'oxycarbonylation des oléfines : tel a été l'objectif de notre travail.

Bien que la carbonylation oxydante par les formiates d'alkyle n'ait jamais été étudiée, il nous est apparu nécessaire au préalable de faire le point sur les connaissances acquises avec le mélange alcool - CO et sur l'activation et l'emploi en catalyse des formiates d'alkyle.

Chapitre I

Etude bibliographique

A - CARBONYLATION OXYDANTE

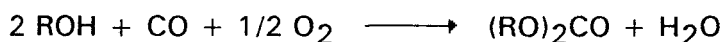
1 - Introduction

La carbonylation oxydante (ou oxycarbonylation) est une méthode très séduisante d'obtention de composés bifonctionnels en une seule étape : elle consiste à faire entrer en réaction un ou plusieurs substrats organiques, de l'oxyde de carbone (CO) et un agent oxydant.

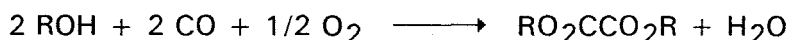
Une gamme assez variée de produits peut être obtenue selon les réactifs et les catalyseurs :

en présence d'alcools :

- les carbonates d'alkyle

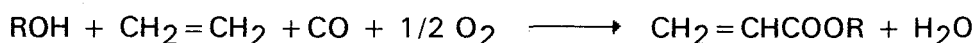


- les oxalates d'alkyle

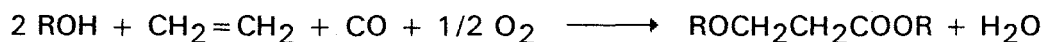


en présence d'alcools et d'oléfines (par exemple l'éthylène) :

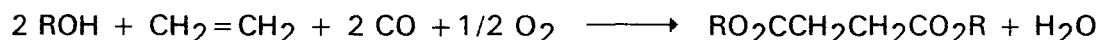
- les acrylates d'alkyle



- les alcoxypropionates d'alkyle

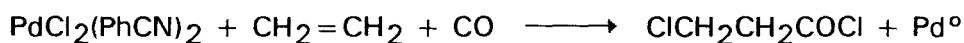


- les succinates d'alkyle

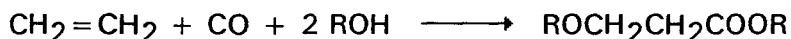


Ces réactions sont en général catalysées par des composés de métaux du groupe VIII, le palladium s'avérant le plus actif.

Blackham [1] a été le premier à décrire la carbonylation oxydante des oléfines. Dans son système l'éthylène réagit avec le monoxyde de carbone en présence du complexe $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ pour donner le chlorure de l'acide 3-chloro propanoïque :



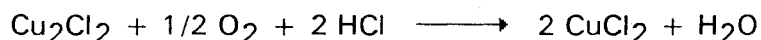
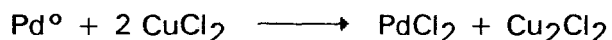
Ensuite il a été montré que les alcoxy s pouvaient se substituer aux chlorures [2], ce qui donne la réaction :



Le point important est que la réaction peut être rendue catalytique en palladium par l'ajout d'un co-oxydant (par analogie au procédé Wacker qui oxyde l'éthylène en acétaldéhyde).

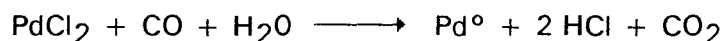
L'oxydant peut être par exemple une quantité stoechiométrique d'ions cuivriques [3], ou une quantité catalytique d'ions cuivriques associée à l'oxygène moléculaire en quantité stoechiométrique [4].

Dans la catalyse de type Wacker, le substrat est oxydé au détriment du palladium (II). Il faut ensuite réoxyder le palladium réduit qui est difficilement oxydable par l'oxygène moléculaire : on utilise donc des sels cuivriques selon le système suivant :



Cette réoxydation du palladium est donc possible pour la carbonylation oxydante. Fenton [4] a montré qu'en milieu alcoolique l'éthylène, le monoxyde de carbone et l'oxygène conduisent à la formation d'acrylate, d'alcoxypropionate et de succinate. En l'absence d'oléfine, la formation de carbonate et d'oxalate est observée.

Le principal sous-produit de l'oxycarbonylation est le CO_2 ; sa formation est liée à la réaction dite de Water Gas Shift (ou WGS) :



L'eau provient de la réaction d'oxycarbonylation, il a donc été proposé comme solution, pour limiter l'effet du WGS, d'ajouter un capteur d'eau: orthoformiate, acétal, anhydride acétique, tamis moléculaire ...

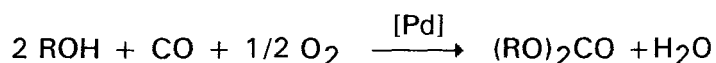
Le principe de cette réaction de carbonylation oxydante ayant été ainsi décrit, nous proposons d'exposer les travaux relevés dans la littérature mettant en oeuvre ce type de catalyse.

Remarque :

Un grand nombre de sociétés à travers le monde ont entrepris des recherches sur la carbonylation oxydante. C'est pourquoi la majorité des références que nous allons citer sont essentiellement sous forme de brevets.

2 - La voie "carbonate"

On peut obtenir des carbonates en réalisant la carbonylation d'un alcool :

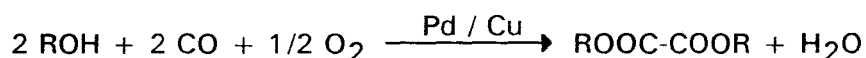


Cette méthode de synthèse des carbonates permet de s'affranchir de l'utilisation du phosgène (Cl_2CO) qui est très toxique et très difficile à manipuler.

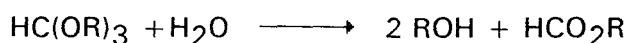
Graziani et coll. en 1971 [5a] et Fenton en 1974 [5b] ont effectué de nombreux travaux de recherches sur cette réaction, en utilisant des sels de palladium en tant que catalyseurs. Nous verrons par la suite que de récentes recherches ont permis de trouver un nouveau système ne faisant plus intervenir le palladium, mais le cuivre (cf I.A.6.1).

3 - La voie "oxalate"

La synthèse des esters oxaliques par carbonylation oxydante des alcools a été développée dans les années 1965 par Union Oil [5b,6] avec des catalyseurs redox à base de palladium analogues à ceux utilisés dans le procédé Wacker :



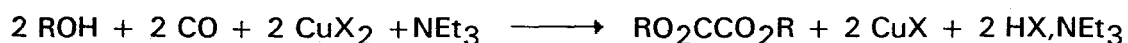
La réaction est effectuée en milieu anhydre à 125°C sous 70 bar. Un agent déshydratant (généralement un formiate d'alkyle) est ajouté pour piéger l'eau formée et éviter la formation de trop grandes quantités de CO_2 (par la réaction de Water Gas Shift).



Les activités sont faibles et les sélectivités sont de l'ordre de 70% à cause de la formation parallèle de carbonates.

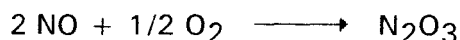
La société Roehm [7] a aussi travaillé sur cette synthèse. Leur originalité est de travailler à pH tamponné à 6,7 ce qui permet d'augmenter la sélectivité à plus de 90%.

Atlantic Richfield Company [8] a effectué des recherches sur la carbonylation sans oxygène, en présence de sels de cuivre de degré d'oxydation 2 utilisés stoechiométriquement en présence d'une amine :

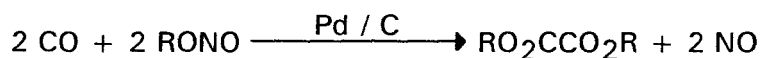


Les rendements et les sélectivités sont intéressantes mais les grandes quantités de cuivre à mettre en oeuvre, et la nécessité de réoxyder le cuivre dans un deuxième réacteur pour le recycler grèvent lourdement l'économie du procédé.

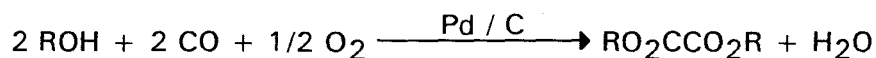
Les résultats les plus intéressants du point de vue industriel ont été obtenus par la firme Ube [9] en utilisant des nitrites d'alkyle pour réoxyder le palladium, le catalyseur étant du palladium sur charbon. Les nitrites sont préparés à partir d'alcool et du mélange NO/O₂ :



Bien que les réactions puissent se faire dans le même réacteur, on peut aussi dissocier la préparation des nitrites et leur carbonylation :

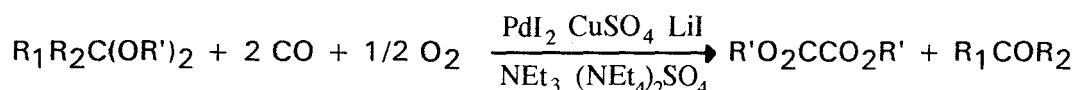


La réaction globale étant toujours :



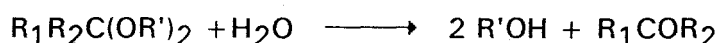
La sélectivité est très bonne (97 à 98%) et les conditions sont particulièrement douces (100°C et 2 à 3 bar de pression de CO). Ube a d'ores et déjà industrialisé cette synthèse.

D'autres voies d'accès plus originales ont été décrites : c'est ainsi que Zehner de chez Atlantic Richfield Company [10] a développé une carbonylation oxydante à partir d'acétals comme source d'alcoxys.

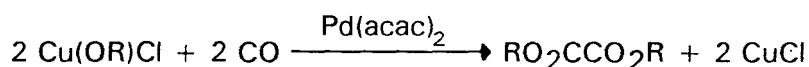


Le rendement en oxalate est élevé (consommation totale de l'acétal) mais il faut régénérer l'acétal à partir de la cétone (ou l'aldéhyde si $R_1 = H$).

En fait , les acétals ne sont pas la source directe d'alcoxys mais ils forment l'alcool $R'OH$ par réaction sur l'eau produite lors de la catalyse, ce qui permet de travailler en milieu anhydre.



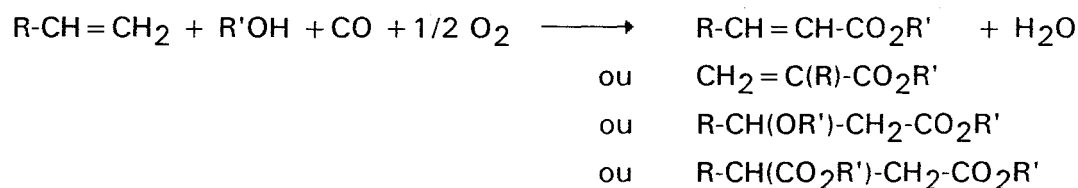
Basé sur le principe de la synthèse des carbonates, Agnès de chez Montédison [11] a publié un brevet concernant l'oxycarbonylation des alcoxychlorures de cuivre :



La conversion du sel de cuivre est très bonne et la sélectivité en oxalate est proche de 100%.

4 - Les voies "acrylates, alcoxypropionates et succinates"

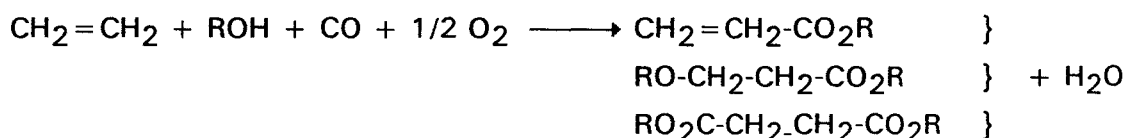
En ajoutant une oléfine dans une réaction de carbonylation oxydante des alcools, plusieurs produits peuvent se former :



Leurs existence ou coexistence dépendent souvent des conditions opératoires (pression-température), du système catalytique utilisé ou de l'oléfine. C'est la raison pour laquelle il nous a paru judicieux d'effectuer un classement par type d'oléfine.

4.1- L'éthylène

La réaction d'oxycarbonylation est la suivante :



Un grand nombre de travaux, surtout sous forme de brevets, ont été publiés [4,12-24].

La majorité utilise des catalyseurs à base de palladium. Deux brevets de Roehm [13,14] utilisent des sels de rhénium sans amélioration particulière de la sélectivité ou de l'activité par rapport à leurs analogues au palladium.

La différence entre tous ces travaux consistent souvent en l'emploi d'oxydants particuliers. On a relevé les types d'oxydants suivants :

- des sels de cuivre, dans la grande majorité des cas, utilisés soit en quantité stoechiométrique, soit en quantité catalytique en présence d'oxygène.
- des sels ferreux ou ferriques remplacent les sels cuivriques avec une perte assez sensible d'activité [4a,12].
- des sels de lanthane [16].
- des nitrites ou de l'acide nitrique [19,21,22].
- des quinones [18].

Pour faciliter la récupération du catalyseur en fin de réaction, des catalyseurs Pd/Cu supportés sur des polymères ont été testés en catalyse [20] : la réactivité ne s'en trouve aucunement modifiée.

Des promoteurs sont ajoutés afin d'activer le système catalytique : le plus souvent, on retrouve LiCl, LiOAc [4a,12,20], C₃H₇CO₂Na [23], HgCl₂ [17] ...

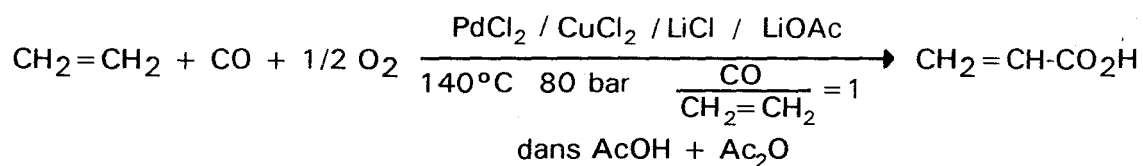
En règle générale un grand rapport C₂H₄/CO favorise la formation d'acrylate alors qu'un rapport C₂H₄/CO faible favorise la formation de succinate [4a].

La sélectivité en produits formés est sensible au pH du milieu : l'addition de NaOAc accroît le rapport succinate/CO₂, tandis que l'addition d'HCl produit un effet inverse.

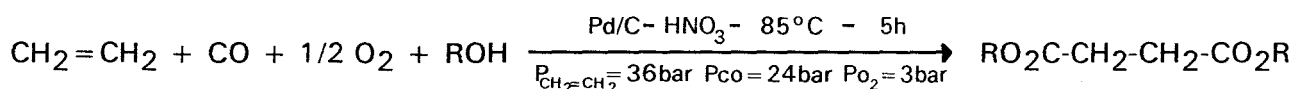
Les sélectivités en acrylates ou en succinates peuvent être excellentes (S > 90%). Les carbonates et les oxalates sont le plus souvent présents comme produits secondaires.

Nous pouvons illustrer ces réactions par quelques exemples :

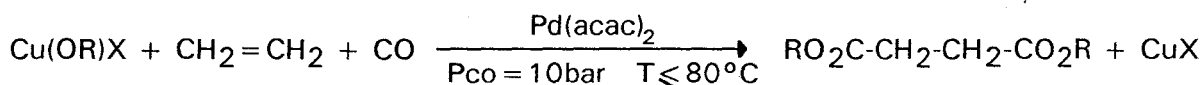
Fenton de chez Union Oil [4b] : (Sélectivité de 75 à 80% - productivité horaire de 4 à 5 moles.l⁻¹.h⁻¹)



Umemura de chez Ube Industries [21] : (Sélectivité en succinate de 83%)



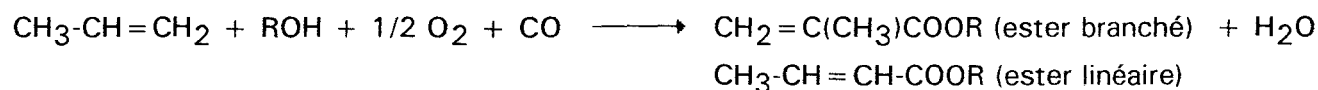
Une méthode originale est aussi décrite par Agnès de la société Montédison [24] qui utilise Cu(OR)X comme source d'alcoxy :



La conversion de Cu(OR)X est de 30% pour une sélectivité totale en succinate dans le cas où R = -CH₂CH₂OCH₃.

4.2 - Le propène

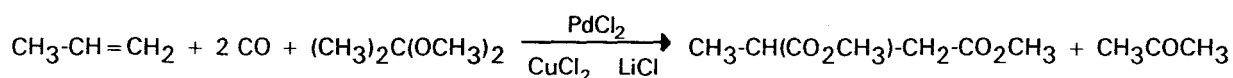
L'utilisation du propène en carbonylation oxydante représente une voie élégante d'obtention du motif méthacrylate.



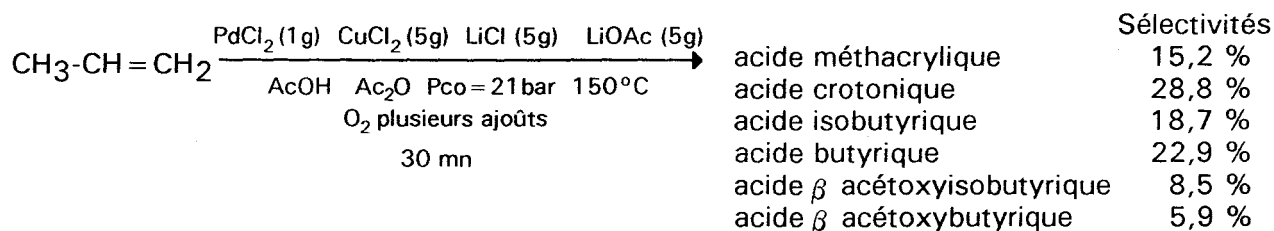
Malheureusement, la formation de son homologue linéaire, le crotonate, est beaucoup plus importante [23,25-28] et les sélectivités en méthacrylate sont toujours très faibles (< 15%).

En règle générale, les systèmes catalytiques sont identiques à ceux utilisés avec l'éthylène. Selon la pression en monoxyde de carbone employée, le produit majoritaire est le crotonate de méthyle (faibles pressions de CO) ou le méthyl-2 succinate de diméthyle (fortes pressions).

Lin (Texaco) [29] s'est aussi intéressé à l'oxycarbonylation du propène en présence d'acétals :



Le meilleur exemple de synthèse d'acide méthacrylique est donné par Olivier (Texaco) [25].



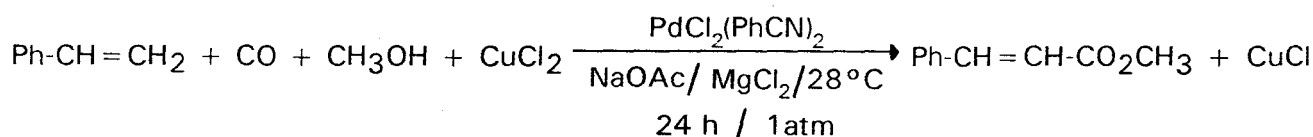
Conversion du propène de 25 %.

4.3 - Le styrène

La carbonylation oxydante du styrène a pour but l'obtention du cinnamate de méthyle utilisé dans l'élaboration de parfums et dans des synthèses organiques, telle que celle du cinnamaldéhyde ...

La littérature relative à cette réaction est assez abondante. Des entreprises japonaises (Mitsui Toatsu Chemicals, Mitsubishi Chemical Industries) se sont beaucoup intéressées à ce sujet [30-60].

Cometti et Chiusoli [50] ont été les premiers à reporter la carbonylation oxydante du styrène par une catalyse au palladium :



La conversion est dans ce cas de 50% pour une sélectivité de 80% en cinnamate de méthyle. Les sous-produits sont le 3-méthoxy 3-phényl propionate de méthyle ($\text{PhCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$) et le phénylsuccinate de diméthyle ($\text{PhCH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$).

La majorité des brevets japonais utilise le couple palladium-cuivre. On peut cependant tirer de ces brevets plusieurs enseignements :

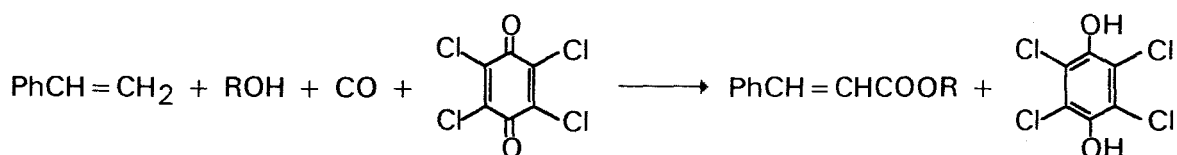
- un sel d'acide faible est ajouté au système pour améliorer les performances. Citons l'ajout de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ [34-39], $\text{Li}(\text{OAc})$ [40], $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ [49,54-57], $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ [47-48], $\text{Ce}(\text{OAc})_3$ [53], $\text{C}_3\text{H}_9\text{CO}_2\text{Na}$ [58] ...

- la réaction se déroule toujours en présence d'halogénures : ils sont introduits avec les sels cuivriques [39-44,46-48,50-52,54-57], ou par un autre sel, par exemple BaCl_2 [34-38,40] ou encore sous forme d'acide chlorhydrique [49,56].

Les sélectivités sont en général très bonnes (60 à 90%) ainsi que les activités (100 à 6400 h^{-1}).

Mitsui Toatsu Chemicals s'est beaucoup penché sur la régénération du catalyseur après la réaction [51, 55-57] : en règle générale la solution est filtrée. Le solide obtenu est traité par de l'oxygène en présence d'acide acétique à 90°C pendant plusieurs heures. Le solide résultant de ce traitement conserve les mêmes propriétés catalytiques que le catalyseur original.

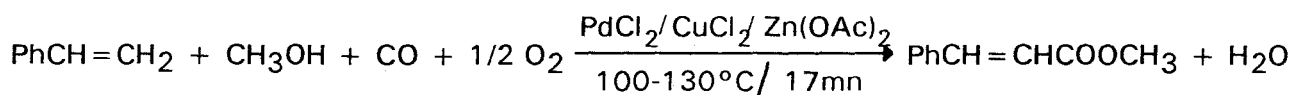
Shell a récemment déposé un brevet [60] où le réoxydant est une quinone, plus particulièrement le chloranil :



La conversion du styrène est dans ce cas proche de 50% pour une sélectivité en cinnamate d'environ 80%.

Les deux exemples suivants de synthèse de cinnamate de méthyle rendent bien compte des grandes sélectivités et activités observées pour cette réaction :

Mitsui Toatsu Chemicals [47] :

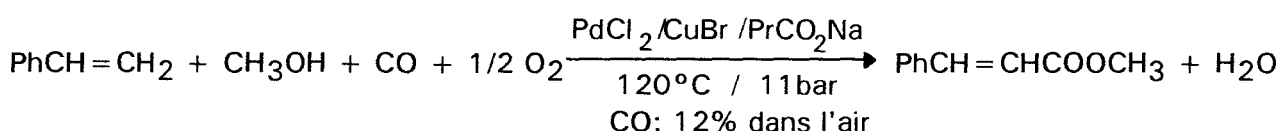


conversion du styrène : 54%

sélectivité : 66%

La vitesse de rotation du palladium est de 6400 h^{-1} .

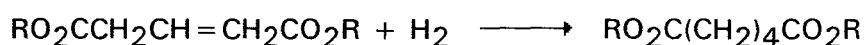
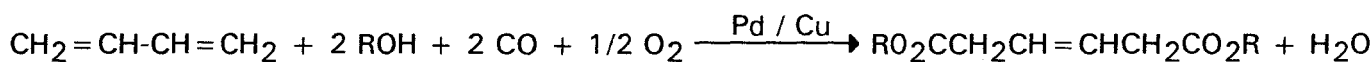
Sun Refining and Marketing Co [58] :



Une circulation des gaz est imposée : 500 ml/mn. La sélectivité est de 86,5% (conversion du styrène de 96,5%) au bout de 3h30. La vitesse de rotation du palladium est dans ce cas d'environ 40 h^{-1} .

4.4 - Le butadiène

La carbonylation oxydante du butadiène représente une voie de synthèse d'un précurseur de l'acide adipique (matière première dans la fabrication du nylon 6,6.).

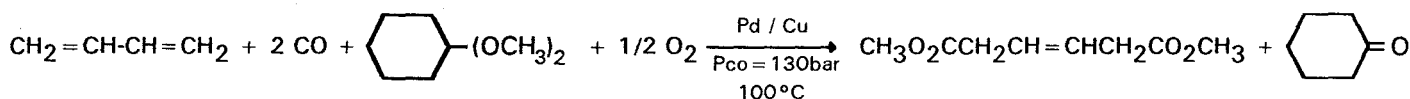


Les premières études datent de 1975 : un brevet japonais [61] décrit la préparation d'esters insaturés en faisant réagir un diène conjugué, du monoxyde de carbone, un excès de méthanol et de l'oxygène moléculaire en présence d'un métal du groupe VIII. Le produit

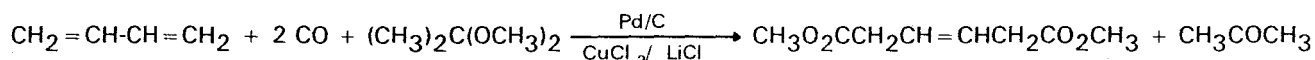
principal est le 4-méthoxy pent-2-èneoate de méthyle avec seulement quelques traces du précurseur de l'acide adipique désiré.

Quelques années plus tard, Stille et ses collaborateurs ont publié des travaux [23,62] sur la réaction d'oxycarbonylation appliquée au butadiène : le palladium est utilisé comme catalyseur et le chlorure cuivrique est employé comme agent réoxydant en quantité stoechiométrique. Bien que le produit désiré (hex-3-ènedioate) soit quasiment le seul produit, il n'est pas envisageable du point de vue technologique d'utiliser de si grandes quantités de cuivre. De plus, lorsque tout le cuivre (II) est consommé, le catalyseur se retrouve sous la forme d'agglomérats de polymères de palladium qui sont très difficiles à réoxyder sous une forme active.

Depuis, des progrès importants ont été réalisés. Par exemple, Kesling et ses collaborateurs [63,64] de chez Atlantic Richfield Company ont développé un système où l'hex-3-ènedioate est produit avec 80% de sélectivité pour une conversion de 30 % du butadiène. La source d'alcoxy est le 1,1 diméthoxycyclohexane qui a aussi le rôle d'agent déshydratant. Peu de dimères du butadiène sont observés.

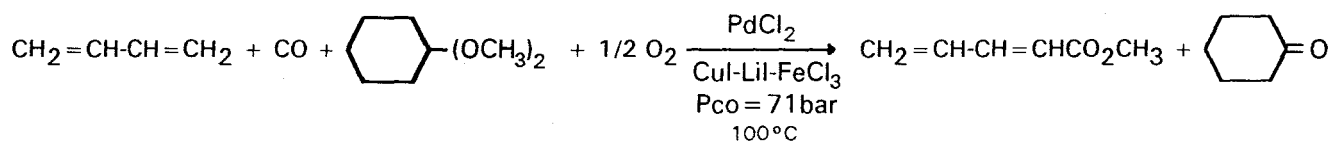


Un système analogue a été décrit par Lin et Knifton [65] de chez Texaco :



mais la sélectivité est beaucoup moins importante (30%) à cause de la formation annexe de vinyl-4-cyclohexène et d'oxalate.

Kesling de chez Arco a montré [63,64] que l'on pouvait orienter l'oxycarbonylation du butadiène vers la synthèse du dipenta-2,4-èneoate de méthyle qui est un précurseur des acides sébaciques et pèlargoniques (par dimérisation et hydrolyse) :



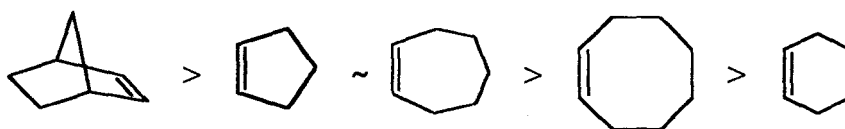
La conversion du butadiène est de 32% pour une sélectivité en dipentadièneoate de méthyle de 83%.

4.5 - Autres oléfines

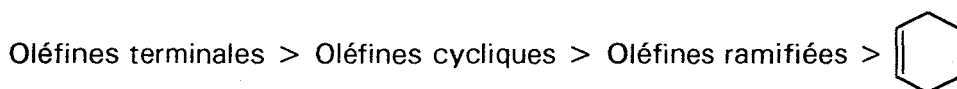
La différence de réactivité des différentes oléfines a été surtout étudiée par Stille [62]. Il a surtout eu comme souci de dégager des éléments fondamentaux. Il a opéré à pression et température ordinaires durant des temps de réaction longs en présence de quantités stoechiométriques de cuivre (II). Sans trop rentrer dans les détails, on peut tirer de ces travaux plusieurs enseignements :

- Les oléfines terminales réagissent bien, mais les oléfines terminales ramifiées sont moins réactives et surtout donnent lieu à isomérisation.

- Les oléfines cycliques réagissent relativement bien. Une nouvelle fois, une isomérisation est observée : en effet, on a la formation de diester 1,2 et 1,3. L'ordre de réactivité des oléfines cycliques est le suivant :

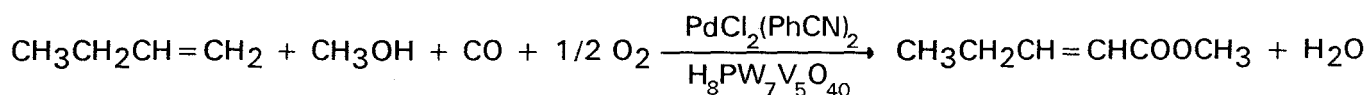


On peut résumer ainsi l'ordre de réactivité des oléfines :



L'utilisation du vinyl-4 cyclohexène comme substrat confirme ce classement [23], la fonction oléfinique du cycle n'est pas affectée, la double liaison vinylique étant totalement oxycarbonylée.

Citons aussi les résultats spectaculaires de Ainbinder et Parshall de chez du Pont de Nemours [66] obtenus lors de l'oxycarbonylation du butène-1 en présence d'un hétéropolyacide où le nombre de rotations par rapport au palladium peut atteindre 14500 par heure.

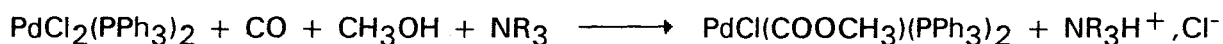


5 - Mécanismes de la carbonylation oxydante

Il y a de fortes présomptions pour que l'étape clé des réactions d'oxycarbonylation soit la formation d'un complexe alcoxycarbonyle de palladium :



De tels complexes ont été isolés et caractérisés : par exemple l'espèce $\text{PdCl}(\text{COOCH}_3)(\text{PPh}_3)_2$ a été synthétisé sélectivement par Hidaï et coll. [77] selon la réaction :

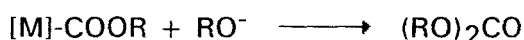


Ce complexe a aussi été synthétisé par Angelici en utilisant RO^- comme base [78].

Rivetti et Romano [79] ont caractérisé, par structure aux rayons X, une espèce de la même famille, le chlore ayant juste été remplacé par un groupe acétate.

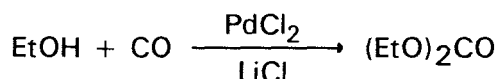
5.1 - Formation des carbonates

Il est souvent postulé que la formation de carbonates résulte de l'attaque nucléophile de RO^- sur le complexe alcoxycarbonyl :

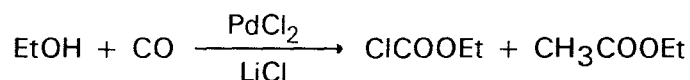


C'est en effet Graziani et coll. [80] qui ont suspecté pour la première fois le passage par une espèce alcoxycarbonylpalladium dans la synthèse de carbonate d'éthyle à partir d'éthanol et de quantités stoechiométriques de palladium. Leur étude a montré que la réaction pouvait être orientée vers deux voies différentes selon que l'on opère en présence ou non d'une base :

en présence de NaCO_3 :



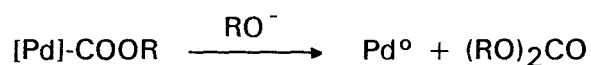
sans base :



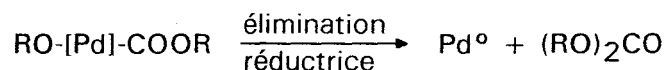
Ce résultat a été interprété par la compétition entre les deux nucléophiles Cl^- et EtO^- au niveau de l'espèce Pd-COOEt . En effet la réaction de Cl^- sur ce complexe conduit à ClCOOEt et celle de EtO^- à $(\text{EtO})_2\text{CO}$.

Romano et coll. [72] ont aussi expliqué la formation des carbonates par l'attaque nucléophile de RO^- sur une espèce $[\text{Cu}]\text{-COOR}$ (Cf. § I.A.6.1.).

Bien qu'il soit à peu près sûr que le mécanisme passe par une espèce alcoxycarbonyle, une ambiguïté persiste au niveau de l'étape finale : on peut avoir soit une attaque nucléophile de l'alcoxy, soit une élimination réductrice au niveau de l'intermédiaire $\text{RO-}[\text{Pd}]\text{-COOR}$ provenant d'une attaque nucléophile sur le palladium :



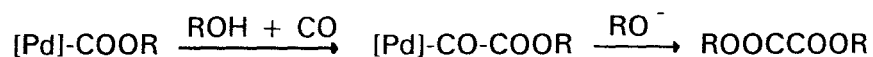
ou



5.2 - Formation des oxalates

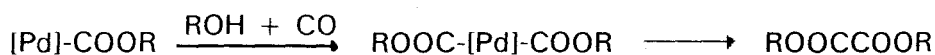
Deux voies peuvent être envisagées pour le mécanisme qui rend compte de la formation des oxalates :

voie A :



Insertion d'une molécule de monoxyde de carbone qui, par attaque nucléophile de RO^- , conduit à l'oxalate.

voie B :



Elimination réductrice de deux groupements alcoxycarbonyls pour donner l'oxalate.

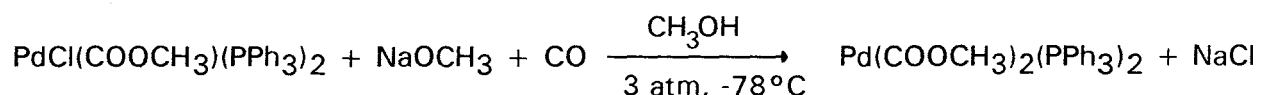
Bien qu'aucune preuve irréfutable n'ait été apportée, il semble que la voie B soit plus proche de la réalité. En effet il a été montré, dans l'étude du mécanisme de la double carbonylation, que l'insertion d'une molécule de CO dans la liaison Pd-COR est un processus défavorisé [82]. De plus les complexes du type (ArCOCO)PdL₂X (L : phosphine de type PMe₃) synthétisés par addition oxydante de Cl-COCOAr sur un palladium zérovalent, se décarbonylent spontanément à température ambiante [83,84].

Des complexes PdCl(COCO₂CH₃)(PPh₃)₂ ont été synthétisés par Angelici [78] en faisant une addition oxydante de Cl-COCO₂CH₃ sur Pd(PPh₃)₄. Ces complexes se décarbonylent à température ambiante et sont stables à -20°C. Angelici a aussi réalisé une insertion de CO dans le complexe PdCl(COOR)L₂ avec la triéthylphosphine, mais les résultats ne sont pas reproductibles et il n'a pas constaté d'insertion lorsque la triphénylphosphine est employée.

Compte tenu de leur instabilité, ces complexes ont été peu étudiés. On ne peut quand même pas écarter cette voie comme hypothèse de mécanisme.

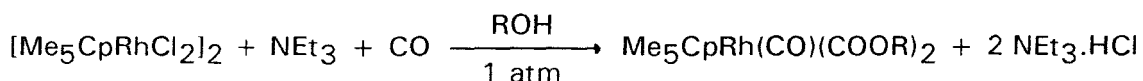
En ce qui concerne la voie B les résultats sont plus probants :

Rivetti et Romano [79] ont réussi la synthèse du complexe Pd(COOCH₃)₂(PPh₃)₂ :



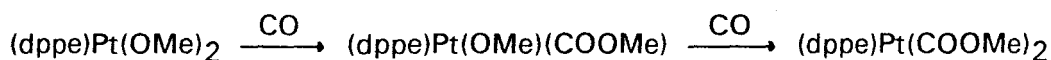
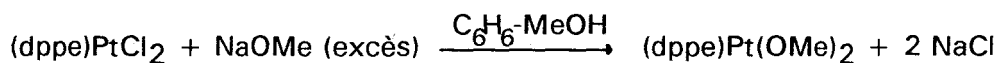
Ce complexe se décompose dès 50°C pour donner de l'oxalate. Mais ceci ne constitue pas une preuve que cette espèce soit un intermédiaire actif en catalyse.

Des résultats analogues ont été obtenus en utilisant des complexes du rhodium [85] :



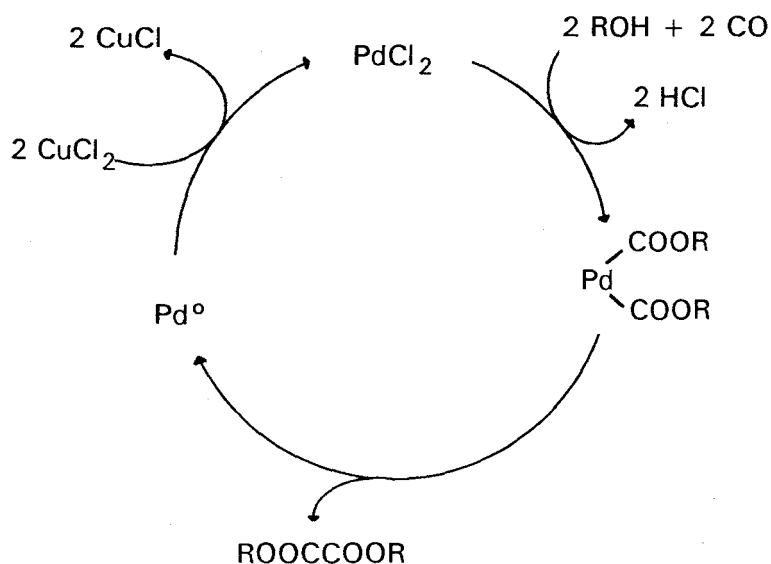
Ce complexe se décompose à température ambiante en présence d'iode pour donner de l'oxalate (40%).

Des complexes de la même famille ont été synthétisés par Bryndza [86], mais cette fois-ci avec le platine :



Ce complexe se décompose dans des conditions sévères de température (160°C) sous 12 bar de CO en carbonate, méthanol, CO₂... Mais il est réduit très rapidement à 25°C, en présence de quantités catalytiques de NaPF₆, AgBF₄ ou AgPF₆ pour donner de nombreux produits (oxalate, carbonate, formiate, CO₂, ...).

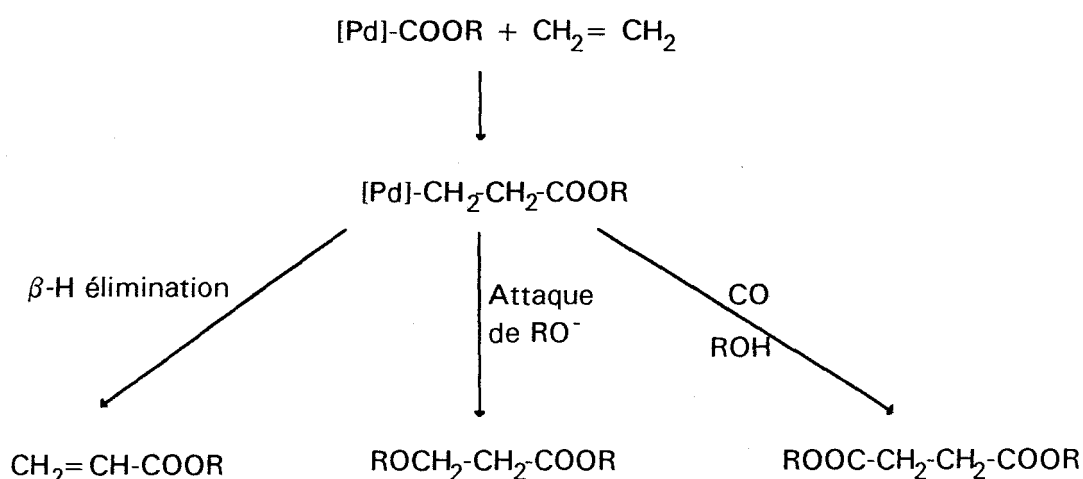
Le cycle catalytique le plus probable est donc :



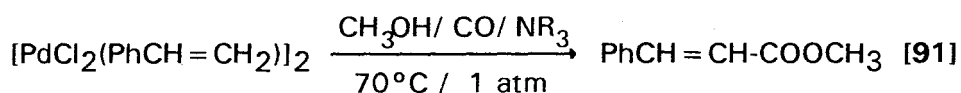
5.3 - Formation des acrylates, succinates, alcoxypropionates

Une fois de plus, l'espèce intermédiaire alcoxycarbonylpalladium est "pressentie" comme l'étape clé du mécanisme. Heck [88-90] a été le premier à jeter les bases des mécanismes de la mono et dicarbonylation des oléfines. Il a en effet étudié la réactivité de multiples oléfines lors de leur oxycarbonylation en milieu alcoolique, le précurseur étant formé in-situ par addition de ClHgCOOCH_3 qui sert d'agent de transfert de carboalcoxy sur le palladium qui se retrouve présent sous la forme Cl[Pd]COOCH_3 .

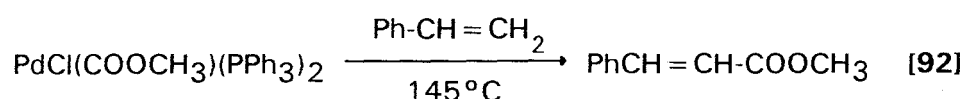
Il propose un mécanisme où l'insertion de l'oléfine dans la liaison Pd-COOR rend compte de la formation des produits observés :



D'autres études ont été entreprises pour essayer de confirmer ce mécanisme. Citons deux exemples qui montrent le passage par une espèce alcoxycarbonyle :

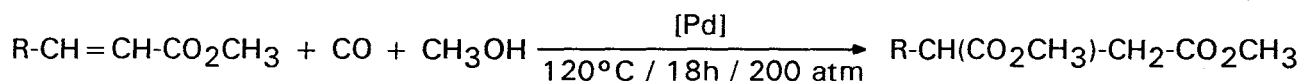


Dans ce cas l'espèce alcoxycarbonyle est formée par le mélange $\text{CH}_3\text{OH-CO}$ en présence de NEt_3 . Le rendement en cinnamate de méthyle est de 41 %.



Cette réaction démontre que l'espèce alcoxycarbonyle est capable d'engendrer le cinnamate de méthyle en présence de styrène. Le rendement en cinnamate de méthyle est dans ce cas de 11 %.

Il faut aussi noter que le succinate n'est pas formé par hydroestérification de l'acrylate selon la réaction :



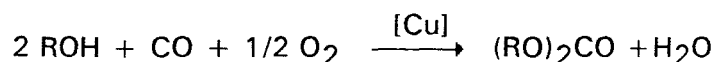
puisque cette réaction nécessite en effet des conditions sévères de pression (200 atm de CO) [87]. De plus on aurait la présence de composés du type R-CH₂-CH(COOCH₃)₂ qui ne sont jamais observés.

6 - Oxycarbonylation catalysée par des sels de cuivre

Bien que l'immense majorité des brevets et publications de la littérature utilisent des catalyseurs à base de palladium, plusieurs auteurs semblent être capables de catalyser des réactions de carbonylation oxydante des alcools, avec ou sans oléfines, par des sels de cuivre.

6.1 La voie carbonate

La réaction est la suivante :

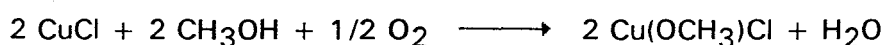


Cette réaction a d'abord été catalysée par des composés du palladium [5]. Puis il a été montré que des composés du cuivre pouvaient être utilisés en tant que catalyseur. Un des premiers exemples de catalyse par le cuivre (société SNAM Progetti S.p.A. en 1974) est la synthèse du carbonate de méthyle en présence de pyridine [68] à faible pression de CO et d'O₂ (P_{totale} = 4 bar CO/O₂ = 2/1), CuCl étant le catalyseur. La sélectivité est proche de 100% mais l'activité est assez faible.

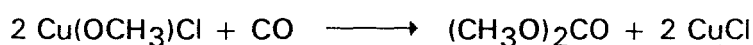
En même temps, un brevet de Rohm [69] étudie des catalyseurs de type CuX_nL_m (X : ion halogénure et L : oxyde d'alkyle ou d'aryle phosphines) obtenus à partir de l'ion

métallique CuCl_2 et des oxydes de phosphines. Deux ans plus tard cette société dépose un autre brevet [70] qui met en oeuvre cette fois-ci des composés bimétalliques du type $\text{Cu}(\text{AlCl}_4)$. Dans les deux cas la sélectivité est très bonne (96-100%) mais la conversion de l'alcool reste faible.

Beaucoup de travaux ont été depuis effectués [71]. Une publication de Romano [72] parue en 1980 donne beaucoup d'indications sur le mécanisme de cette réaction. Romano rapporte aussi que cette synthèse peut se dérouler en deux étapes indépendantes. La première est la formation de l'espèce $\text{Cu}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$:

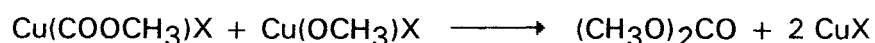
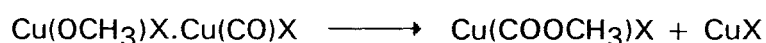


La seconde est la réduction de $\text{Cu}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$ par le monoxyde de carbone pour former du diméthylcarbonate et régénérer le chlorure cuivreux :



L'avantage de scinder la réaction en deux étapes est de ne pas manipuler de mélanges $\text{O}_2 + \text{CO}$, d'où une suppression des risques d'explosion. Le seul sous-produit est le CO_2 , qui comme l'eau n'affecte pas l'activité et la stabilité du catalyseur au cours du temps.

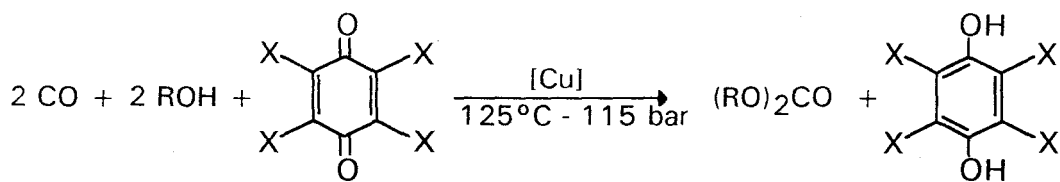
Une étude cinétique a permis de dégager un mécanisme :



L'espèce active $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)\text{X}$ va conduire au carbonate après attaque nucléophile de CH_3O^- .

Cette catalyse au cuivre a été industrialisée par Enichem en 1983 en Italie.

Des exemples de réoxydation du cuivre par des quinones ont aussi été étudiés par Zehner de la société Atlantic Richfield Company [67] :



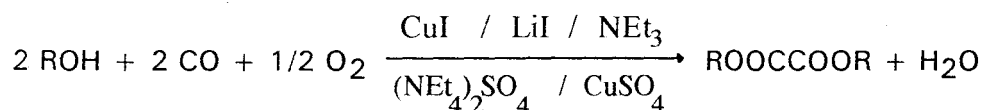
(X étant un halogène)

L'avantage d'utiliser des quinones est que l'on évite les mélanges explosifs $\text{O}_2 + \text{CO}$ et aussi la formation d'eau. La conversion par rapport à la quinone est convenable mais la sélectivité en carbonate est faible à cause de la formation parallèle d'oxalate. Nous reviendrons sur cette synthèse d'oxalate dans une partie réservée à la catalyse au cuivre en oxycarbonylation.

6.2 - Autres carbonylations oxydantes

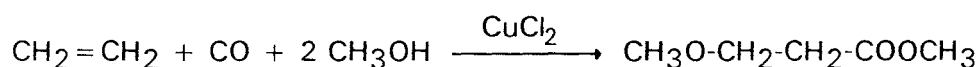
Des résultats troublants font apparaître des synthèses d'oxalates sans palladium. Ainsi plusieurs brevets de Zehner (Atlantic Richfield Company) [8,10,67] font mention d'obtention d'oxalate d'alkyle à partir d'alcool et de CO avec des sels cuivriques en tant que catalyseurs.

Par exemple le test suivant a été réalisé par Zehner [8] à partir d'isopropanol et de monoxyde de carbone :

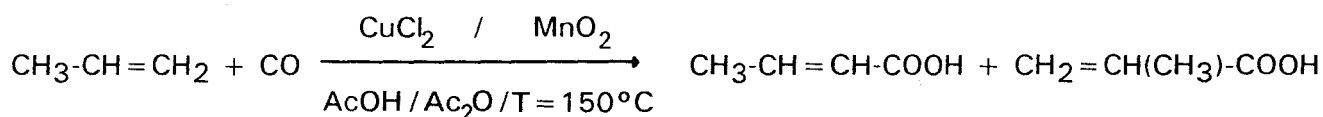


La conversion de l'isopropanol est de 8% et 60 millimoles d'oxalate d'isopropyle sont obtenus.

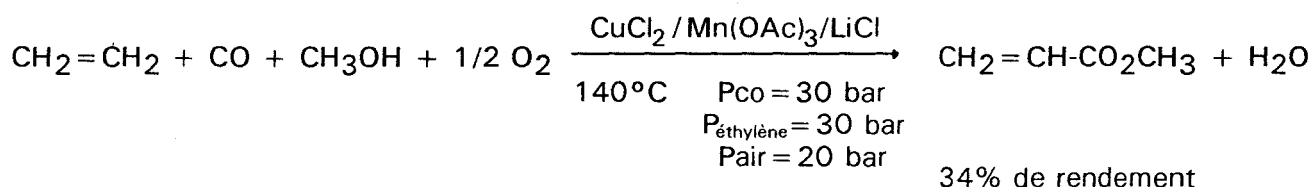
En présence d'oléfines, il semblerait que les catalyseurs au cuivre puissent aussi induire une carbonylation oxydante : en 1973 Nefedov et coll. [73] ont remarqué qu'à 170°C sous 40 bar de monoxyde de carbone, l'éthylène (25 bar) pouvait réagir en présence de CuCl_2 (stoechiométrique dans le méthanol) pour donner le 3-méthoxy propionate de méthyle.



L'année suivante, Schroeder et coll. [74] de chez Roehm ont testé la réaction du propène et du monoxyde de carbone en présence d'acide acétique, d'anhydride acétique, de chlorure cuivrique et d'oxyde de manganèse. La réaction donne 16,3 g d'acide crotonique et 0,25 g d'acide méthacrylique.



Plus tard un système analogue est décrit par Lapidus [75] :



Une publication récente fait état de la production de nonylsuccinate de méthyle à partir de 1-undécène par catalyse au palladium [76]. Les auteurs affirment que 2 % de produit sont obtenus avec CuCl seul, c'est à dire sans palladium.

Tous ces résultats, bien qu'hétéroclites et souvent isolés, montrent que le cuivre joue un rôle ambigu et que parfois il ne se limite pas au simple rôle de réoxydant du palladium.

B - LES FORMIATES D'ALKYLE EN CARBONYLATION

Les formiates d'alkyle sont souvent considérés comme un moyen de stocker du monoxyde de carbone en solution dans un alcool. il serait trop long et surtout hors sujet de passer en revue toutes les possibilités chimiques qu'offrent les formiates d'alkyle. Pour le lecteur qui souhaiterait avoir toute la gamme de réactions possibles avec ces composés, des mises au point ont été récemment publiées [93,94]. Nous allons par contre décrire plus en détail les modes d'activation du formiate de méthyle, soit par un processus organométallique, soit par transformation directe en méthanol et CO. Ensuite, nous nous intéresserons aux résultats obtenus en hydroestérification des oléfines par les formiates

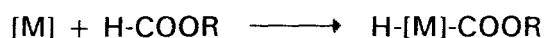
d'alkyle. En effet cette réaction fait entrer en jeu, comme dans notre cas, une oléfine et un formiate d'alkyle.

1 - Activation des formiates d'alkyle

1.1 - Activation organométallique

Les formiates d'alkyle peuvent réagir avec des complexes de métaux de transition selon 2 types d'activation :

- La première est l'activation de la liaison C-H :

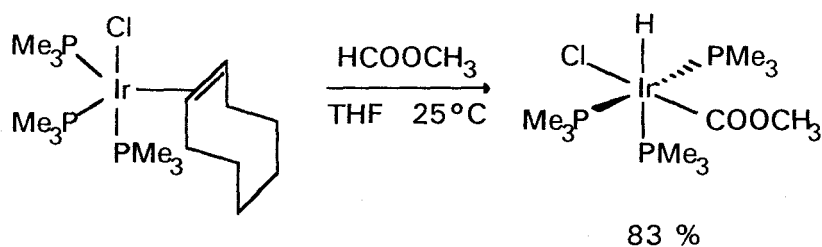


- La deuxième est l'activation de la liaison C-O :

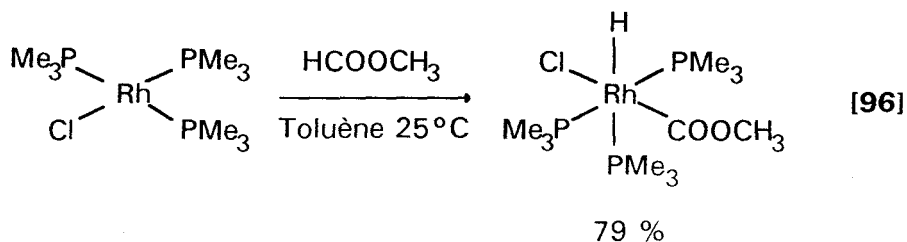


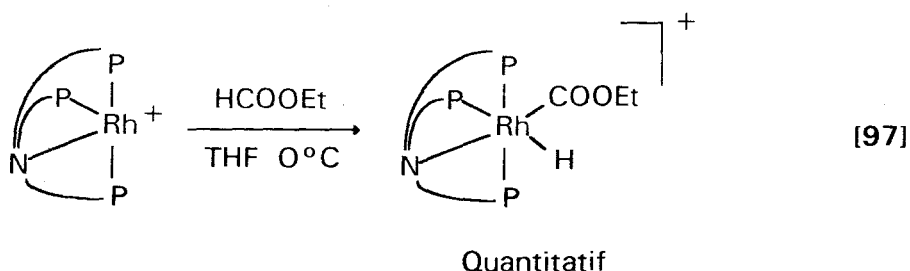
Il n'existe que très peu de cas où l'activation du formiate a été formellement identifiée.

La première activation décrite a été réalisée avec un complexe à base d'iridium [95] :



Certains complexes du rhodium peuvent réagir de la même façon sur le formiate de méthyle :

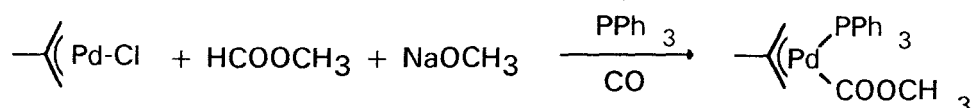




Il est intéressant de remarquer que l'activation de la liaison C-H des formiates d'alkyle n'a lieu qu'avec des complexes à bas degré d'oxydation et contenant des phosphines très basiques.

D'autres auteurs ont aussi publié des résultats sur l'activation du formiate, mais leurs résultats sont peu significatifs.

Par exemple la réaction suivante se déroule en présence d'un excès de CO et de NaOCH₃ [98] qui suffisent à eux seuls à expliquer l'espèce formée :



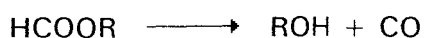
De même, il a été reporté sans détail une addition oxydante de H-COOR sur des complexes tels que Pd(PPh₃)₄ [99] mais il paraît difficile d'y porter crédit, d'autant plus qu'une partie de ces résultats n'a pas été confirmée par la suite [100].

Des complexes du nickel [101], du molybdène [102] et du fer [103] réagissent avec les formiates d'alkyle pour donner l'alcool correspondant et un complexe carbonyle. Mais, comme aucun intermédiaire n'a été isolé, il est difficile de choisir lequel des deux modes d'activation intervient dans ces réactions.

Notons que l'activation du formiate de méthyle par sa liaison HCO-OR est invoquée dans les mécanismes d'homologation en acétate de méthyle [104].

1.2 - Décarbonylation des formiates d'alkyle

La décarbonylation des formiates d'alkyle en monoxyde de carbone et l'alcool correspondant a beaucoup été étudiée depuis plusieurs années :



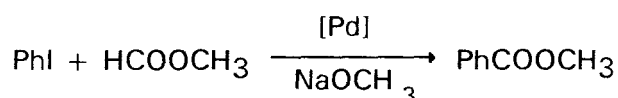
Cette réaction peut être rendue sélective par l'emploi de catalyseurs.

La première gamme de catalyseurs est représentée par des composés organiques, souvent basiques tels que les alcoolates [105], les dérivés d'amidines [106], ... qui s'avèrent être aussi très efficaces pour la synthèse des formiates à partir de l'alcool et du monoxyde de carbone.

La deuxième gamme de catalyseurs est cette fois-ci représentée par des sels de métaux de transition. Leur activité commence souvent à de plus hautes températures (> 150°C). De plus, l'ajout de promoteurs (phosphines [107], pyridine [108] ...) est parfois nécessaire. Les catalyseurs sont des métaux du groupe VIII, comme le ruthénium [107,109], le rhodium [108], l'iridium [110], le fer [107], l'osmium [111], le palladium [112]...

La grande majorité des auteurs postulent un mécanisme pour cette réaction faisant intervenir une activation de la liaison H-COOR, mais aucune preuve n'a cependant été apportée à ce jour.

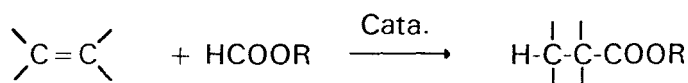
Des décompositions du formiate de méthyle in-situ ont été utilisées dans plusieurs systèmes catalytiques. Par exemple, il a été montré que dans la réaction d'alcoycarbonylation de dérivés halogénés, le formiate de méthyle pouvait se substituer au mélange CH₃OH/CO par décarbonylation in-situ grâce à des alcoolates [113] :



Dans ce cas, le formiate de méthyle joue pleinement le rôle de vecteur du couple CO/MeOH.

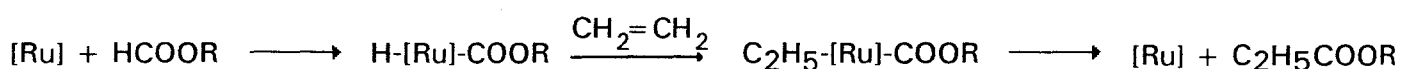
2 -Hydroestérification des oléfines par les formiates d'alkyles

L'hydroestérification des oléfines par les formiates d'alkyle a fait l'objet de nombreux travaux depuis plusieurs années.



Cette réaction est principalement catalysée par des complexes du ruthénium [103,114-119] et du palladium [98,119-121]. D'autres métaux comme l'iridium [122], le rhénium [119], le cobalt [119] ont été également utilisés. Si en général l'hydroestérification est très performante avec l'éthylène, l'extension aux oléfines plus lourdes (propène notamment) se caractérise par une baisse importante de l'activité [114].

Le mécanisme le plus souvent évoqué est l'activation C-H du formiate de méthyle [114] :

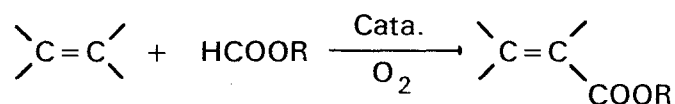


Il est très important de remarquer que seuls les catalyseurs au ruthénium sont capables d'engendrer une hydroestérification sans ajout de monoxyde de carbone. Dans le cas du palladium, une pression de CO est nécessaire à la catalyse.

C - OBJECTIFS DE NOTRE ETUDE

La réaction d'oxycarbonylation est à ce jour, comme nous le venons de le voir, bien connue avec un mélange alcool/CO. Les meilleures performances ont été en général obtenues avec des catalyseurs au palladium associés à des sels de cuivre sous atmosphère d'oxygène ou d'air comprimé. Pourtant cette réaction n'a pas connu beaucoup de développement industriels. La principale raison est qu'elle se déroule sous une atmosphère composée de monoxyde de carbone et d'oxygène qui présente de réels risques d'explosion.

Or l'utilisation des formiates d'alkyle pourrait remédier à ce problème en ôtant la nécessité de travailler en présence de monoxyde de carbone :



Nous avons donc entrepris d'étudier la carbonylation oxydante des oléfines par les formiates d'alkyle.

Chapitre II

Carbonylation oxydante du styrène par le formiate de méthyle

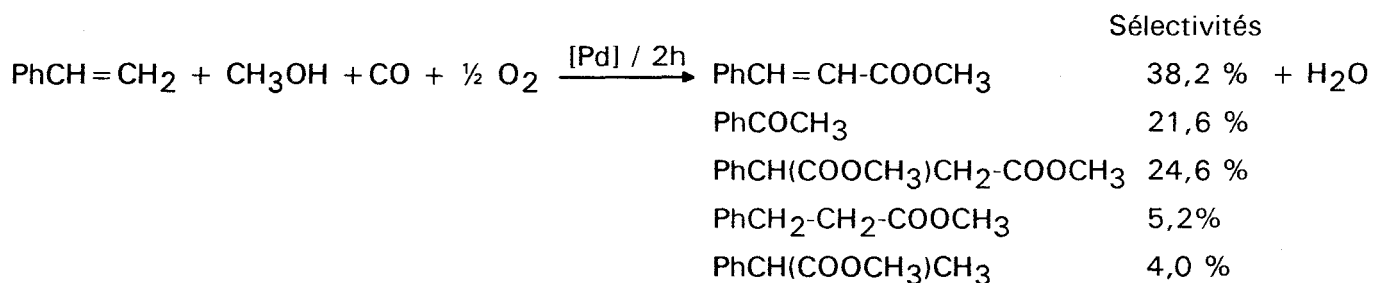
A - ESSAIS PRELIMINAIRES

Comme nous venons de le voir dans l'étude bibliographique, le formiate de méthyle n'a jamais été utilisé en carbonylation oxydante des oléfines. Pour commencer notre recherche, nous avons choisi le styrène comme oléfine modèle. Ce composé a été très largement utilisé en oxycarbonylation avec le mélange CH₃OH/CO, le produit obtenu (le cinnamate de méthyle) est potentiellement intéressant et cette oléfine a l'avantage d'être liquide, ce qui facilitera notre expérimentation.

Nous avons en premier lieu réalisé un test avec le mélange méthanol/CO pour nous familiariser avec la réaction.

1 - Test au méthanol/CO

Sans chercher à être dans les conditions optimales, un test a été effectué en présence de styrène (8 ml - 70 mmol), de méthanol (40 ml), de chlorure de palladium (26 mg - 0,15 mmol), de chlorure cuivrique (1 g - 7,47 mmol) sous une pression de monoxyde de carbone de 30 bar et d'air de 50 bar à 110°C.



Le taux de transformation global par rapport au styrène est de 57,7 %.

Plusieurs enseignement peuvent être tirés de cet essai :

- le milieu réactionnel est très corrosif : nous observons en effet des traces de corrosion par piqûres sur les parois de l'autoclave.

- plusieurs produits secondaires sont formés conjointement au cinnamate de méthyle :

- * l'acétophénone (PhCOCH₃) qui est un produit d'oxydation du styrène formé par un mécanisme de type Wacker, ce qui n'est pas une surprise puisque nous sommes dans des conditions similaires.

- * le phényl succinate de méthyle (PhCH(COOCH₃)CH₂COOCH₃) qui est un produit classique, comme nous l'avons vu, d'oxycarbonylation.

* le carbonate de méthyle $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$ qui est un produit classique en oxycarbonylation formé par catalyse au cuivre, est ici formé en grande quantité (23 mmol). Il faut noter qu'elle n'intervient pas dans le calcul des sélectivités des produits (calculées par rapport au styrène). Si on en tenait compte, la sélectivité en cinnamate de méthyle chuterait à 21,5 %.

En fait, on retrouve les résultats publiés dans la littérature. Nous allons donc essayer de transposer ce système au formiate de méthyle.

2 - Tests au formiate de méthyle

Notre but est de réussir l'activation de la liaison H-COOMe du formiate de méthyle pour former des complexes alcoxycarbonyles $[\text{M}]\text{-COOR}$ qui peuvent ensuite donner des produits d'oxycarbonylation par insertion d'oléfines (Cf § I.A.5.3).

Nous avons vu que le palladium était l'un des seuls catalyseurs d'oxycarbonylation des oléfines (à part quelques rares cas au cuivre). En effet ce catalyseur a l'avantage de présenter toutes les caractéristiques requises pour l'oxycarbonylation : il est connu pour donner facilement des β H-éliminations et former aisément des espèces alcoxycarbonyles. Il nous paraît donc difficile d'avoir recours à un autre type de catalyseur.

Malheureusement, le palladium n'est pas connu pour engendrer une activation de la liaison C-H du formiate de méthyle. Bien que des résultats aient été obtenus par Alper [120-121] en hydroestérification des oléfines par des formiates d'alkyle, il semble qu'une pression de monoxyde de carbone soit nécessaire. De plus ces manipulations sont réalisées en présence de grandes quantités de formiate : or nous savons que les formiates d'alkyle ont généralement comme impuretés leur alcool correspondant (par exemple le formiate de méthyle présente 4% de méthanol sous sa forme commerciale). Il n'est pas interdit de penser que dans ces résultats ce soit cet alcool qui réagisse avec le monoxyde de carbone et non pas le formiate. La quantité de produits formés étant souvent inférieure à celle de l'alcool susceptible d'être présent, il nous paraît donc judicieux de se méfier de ce genre de résultats.

Sachant que le palladium est sans doute le seul catalyseur pouvant être utilisé dans notre réaction, notre sujet apparaît comme étant un défi digne d'intérêt puisqu'il faut activer le formiate par un catalyseur au palladium tout en étant sous atmosphère d'oxygène, ce qui

complicque le problème puisque les phosphines basiques connues pour faciliter cette activation sont sensibles à la présence d'oxygène.

Nous avons donc choisi de commencer par réaliser quelques tests en reprenant le système classique Pd/Cu en présence de formiate de méthyle sans pression de monoxyde de carbone pour voir s'il y a réaction. Ces résultats sont regroupés dans le tableau II-1.

Tableau II-1
Carbonylation oxydante du styrène par le formiate sans pression de CO ^a

Test	Système catalytique	Température (°C)	Conversion du styrène (%)	TTU en cinnamate (%)
1	PdCl ₂	110	23,3	1,7
2	PdCl ₂	130	31,8	1,3
3	PdCl ₂	150	33,8	1,7
4	Pd/C	130	31,3	2,0
5	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	130	25,4	1,8
6	Pd(OAc) ₂	130	28,7	1,7
7	PdCl ₂ + AcONa ^b	130	19,4	1,1
8	PdCl ₂ + AcOH ^c	130	42,8	2,7
9 ^d	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ + AcOH ^c	130	40,0	3,3

^a Styrène : 45 mmol Formiate de méthyle : 35 ml Palladium 0,1 mmol CuCl₂ : 2 mmol
Pair = 80 bar Durée 2 heures.

^b AcONa : 1 mmol

^c AcOH : 1 ml

^d CuCl au lieu de CuCl₂

Nous observons une faible production du produit désiré, mais par contre la formation des produits d'oxydation du styrène (benzaldéhyde, acétophénone) est très importante.

La formation de cinnamate de méthyle peut aussi provenir d'une légère décarbonylation du formiate de méthyle en méthanol et monoxyde de carbone qui réagissent alors de manière classique.

Alper [120,121] et Watanabe [117] avaient constaté l'influence bénéfique d'une pression de monoxyde de carbone lors de l'hydroestérification des oléfines. Nous allons

donc regarder si un phénomène similaire se produit dans notre réaction, ce qui est illustré par le tableau II-2.

Tableau II-2
Influence d'une pression de monoxyde de carbone ^a

Test	Pression de CO (en bar)	Conversion du styrène (%)	Sélectivité en cinnamate (%)	TTU en cinnamate (%)
9	0	40,0	8,2	3,3
10	5	30,4	29,6	9,0
11	15	31,1	64,6	20,0
12	30	31,5	59,6	18,6

^a Styrène : 45 mmol Formiate de méthyle : 35 ml PdCl₂(PPh₃)₂ : 0,1 mmol CuCl : 2 mmol
AcOH : 1 ml Pair = 80 bar Durée : 2 heures.

Une pression de monoxyde de carbone semble donc nécessaire à la carbonylation oxydante du styrène par le formiate de méthyle : en effet la formation de cinnamate de méthyle passe de 1,48 mmol (sans CO) à 9,04 mmol (en présence de 15 bar de CO) pour une période de 2 heures.

Cette réaction, non connue, consiste donc en la réaction du styrène avec le formiate de méthyle en présence de monoxyde de carbone. Elle mérite d'être plus approfondie, ce qui pourrait peut être nous conduire à trouver un moyen de palier le manque d'activité du formiate de méthyle, soit en trouvant un système qui l'active, soit en le décarbonylant.

B - CARBONYLATION OXYDANTE DU STYRENE PAR LE FORMIATE DE METHYLE EN PRESENCE DE CO

1 - Introduction

Nous venons de voir que le styrène pouvait réagir sur le formiate de méthyle en présence d'une pression de monoxyde de carbone.

Plusieurs questions se posent :

- Quelles différences existent entre cette réaction et celle classique obtenue avec le mélange alcool-monoxyde de carbone ?

- Est-ce le formiate de méthyle qui réagit ou le méthanol contenu initialement dans le formiate (environ 30 mmoles pour 35 ml de formiate) ?

- La pression de monoxyde de carbone est elle vraiment nécessaire ?

Pour répondre à ces questions, nous avons étudié plus en détails divers paramètres influençant sur la nature des produits, leur sélectivité et l'activité globale des systèmes mis en oeuvre.

2 - Etude des produits secondaires

Nous avons vu que les produits secondaires dans la réaction classique (MeOH-CO) sont principalement l'acétophénone et le phénylsuccinate de méthyle (Cf § II.A.1).

Lorsque nous analysons les produits de la carbonylation oxydante au formiate de méthyle, nous constatons que les produits secondaires principaux sont le benzaldéhyde, l'acétophénone, les esters saturés correspondants, le phénylsuccinate de méthyle. De tous ces produits, le majoritaire est le benzaldéhyde qui n'était produit qu'à l'état de trace dans la réaction dite classique (MeOH-CO).

Par exemple, dans le test 11, nous obtenons les sélectivités suivantes :

cinnamate de méthyle :	64,6 %
phénylsuccinate de méthyle :	3,8 %
benzaldéhyde :	21,2 %
acétophénone :	2,8 %
ester saturé linéaire :	1,9 %
ester saturé branché :	1,6 %

Le cinnamate de méthyle qui est produit lors de la carbonylation oxydante est toujours sous la forme *trans*. Le *cis*-cinnamate de méthyle n'a été détecté que sous forme de trace avec une sélectivité inférieure à 0,2 %.

Une multitude de produits secondaires sont formés à l'état de traces (< 0.1 mmol) et sont indétectables par couplage chromatographie et spectrométrie de masse, mais la somme de leurs différentes sélectivités peut approcher au total 5 %.

Le carbonate de méthyle n'est cette fois produit qu'à l'état de trace (< 1 mmol), contrairement à la réaction classique.

Le benzaldéhyde, comme nous le verrons plus en détail dans le chapitre V est , comme l'acétophénone, un produit d'oxydation du styrène.

Une remarque importante est que la réaction avec le formiate de méthyle rend la réaction d'oxycarbonylation beaucoup moins corrosive que son homologue au méthanol.

3 - Influence de la température

La température a souvent une grande influence sur une réaction catalysée par des complexes. En effet, on peut former différentes espèces selon la température à laquelle on opère ou même détruire le complexe actif. Outre le phénomène d'activation thermique, on peut parfois observer des changements de sélectivité selon la valeur des énergies d'activation de formation de chaque produit.

Nous avons donc réalisé une étude sur une large gamme de température comprise entre 80 et 170°C. Les différents résultats sont reportés dans le tableau II-3.

Tableau II-3
Influence de la température ^a

Test	Température (°C)	Conversion du styrène (%)	Sélectivités en (%)				TTU cinnamate (%)
			Benzaldéhyde	Acétophénone	Cinnamate	Succinate	
13	80	20,6	15,1	7,7	56,2	1,5	11,6
14	100	26,2	13,5	2,3	73,0	0,8	19,1
15	130	36,3	20,6	2,9	63,1	2,0	22,9
16	150 ^b	64,5	27,4	2,0	59,3	0,5	38,2
17	170 ^b	65,8	32,8	2,1	48,5	0,6	31,9

^a Styrène : 45 mmol Formiate de méthyle : 35 ml CuCl : 1 mmol AcOH : 1 ml
PdCl₂(PPh₃)₂ : 0.01 mmol P_{co} = 15 bar P_{air} = 85 bar Durée : 3 heures.

^b Une légère polymérisation du styrène (<5%) est observée.

Une température comprise entre 130°C et 150°C semble donner les meilleurs résultats. Pour la suite de notre étude, nous travaillerons à 130°C qui représente un bon compromis entre activité et sélectivité , et qui évite tout risque de polymérisation du styrène.

4 - Influence de promoteurs

La réaction d'oxycarbonylation en présence d'alcool et de CO est influencée par la présence ou non de base telle que les ions acétates (Cf § I.A.4).

Nous avons testés différents promoteurs : des ions carboxylates, alcoolates ou des acides, des phosphines, des amines... Ces résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II-4
Influence de promoteurs ^a

Test	Promoteur	Conversion du styrène (%)	Sélectivités en (%)				TTU cinnamate (%)
			Benzaldéhyde	Acétophénone	Cinnamate	Succinate	
18	-	21,1	18,2	3,2	45,8	3,7	9,7 ^f
15	AcOH ^b	36,3	20,6	2,9	63,1	2,0	28,9
19	CH ₃ ONa	46,3	10,5	1,4	71,9	8,8	33,3
20	HCOONa	40,4	9,4	0,9	75,4	11	30,7
21	CH ₃ COONa	40,6	9,2	1,0	80,3	4,3	32,6
22	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COONa	23,1	7,9	1,6	83,9	1,9	19,3
23	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH ^b	43,4	25,7	1,6	60,1	3,0	26,1
24	HCl ^c	73,0	24,2	4,7	27,5	5,6	20,1
25	PPh ₃ ^d	18,3	51,5	3,6	6,0	0	1,1
26	NEt ₃ ^e	21,4	58,4	4,2	3,5	0	0,9

^a Styrène : 45 mmol Formiate de méthyle : 35 ml CuCl : 1 mmol Promoteur : 0.5 mmol
PdCl₂(PPh₃)₂ : 0.01 mmol P_{co}=15bar P_{air}=85 bar T=130°C Durée : 3 heures.

^b 1 ml d'acide.

^c 0,25 ml.

^d 0,2 g.

^e 1 ml.

^f Une sélectivité de 20% en esters saturés est observée avec un rapport iso/n de 2,9.

Dans nos conditions, les meilleurs promoteurs sont des bases du type carboxylates ou alcoolates. Leurs effets se caractérisent par une augmentation de la réactivité et une baisse de la formation des esters saturés, donc d'une meilleure sélectivité en cinnamate de méthyle.

Il est intéressant de constater que plus l'ion carboxylate est stériquement important, plus la sélectivité augmente, mais plus l'activité diminue.

Nous utiliserons en général l'acétate de sodium pour les prochains tests catalytiques, mais il faut cependant étudier l'influence de la quantité ajoutée.

4.1 - Influence de la quantité de NaOAc

Nous avons fait varier le rapport NaOAc/CuCl entre 0 et 6. Les tests correspondants sont regroupés dans le tableau II-5.

Tableau II-5
Influence de la quantité de NaOAc ^a

Test	Rapport NaOAc/CuCl	Conversion du styrène (%)	Sélectivités en (%)				TTU cinnamate (%)
			Benzaldéhyde	Acétophénone	Cinnamate	Succinate	
18	0	21,1	18,2	3,2	45,8	3,7	9,7
21	0,5	40,6	9,2	1,0	80,3	4,3	32,6
27	1	32,2	7,9	1,9	83,6	1,6	26,9
28	1,5	40,0	17,3	8,3	65,6	1,2	26,2
29	6	3,1	44,9	35,5	0	0	0

^a Styrène : 45 mmol Formiate de méthyle : 35 ml CuCl : 1 mmol PdCl₂(PPh₃)₂ : 0,01 mmol
P_{co} = 15 bar P_{air} = 85 bar T = 130°C Durée : 3 heures.

Nous remarquons que la meilleure sélectivité et le meilleur rendement sont obtenus lorsque le rapport NaOAc/CuCl est voisin de 0,5 mmol.

Pour nous assurer que cela ne dépend pas de l'ion carboxylate employé, nous avons effectué la même étude en utilisant cette fois-ci HCOONa.

4.2 - Influence de la quantité de HCOONa

Nous avons repris la même gamme de valeurs pour le rapport HCOONa/CuCl. Le tableau II-6 rassemble ces résultats.

Tableau II-6
Influence de la quantité de HCOONa ^a

Test	Rapport HCOONa/CuCl	Conversion du styrène (%)	Sélectivités en (%)				TTU cinnamate (%)
			Benzaldéhyde	Acétophénone	Cinnamate	Succinate	
18	0	21,1	18,2	3,2	45,8	3,7	9,7
30	0,25	44,8	6,6	2,2	73,5	8,1	32,9
20	0,5	40,4	9,4	0,9	75,4	1,1	30,7
31	1	35,8	9,4	1,7	57,4	20,4	20,5
32	3	5,2	38,8	26,2	10,5	2,5	0,5
33	6	3,2	46,8	35,2	0	0	0

^a Styrène : 45 mmol Formiate de méthyle : 35 ml CuCl : 1 mmol PdCl₂(PPh₃)₂ : 0,01 mmol
P_{co} = 15 bar P_{air} = 85 bar T = 130°C Durée : 3 heures.

La même remarque peut être faite : un rapport HCOONa/CuCl proche de 0,5 semble être la meilleure condition pour la production de cinnamate de méthyle.

5 - Influence du catalyseur

5.1 - Influence de la nature du complexe palladié

La nature et la structure d'un complexe utilisé en catalyse homogène a souvent une influence primordiale sur la réaction. Sachant que les complexes du palladium semblaient les plus aptes à engendrer une carbonylation oxydante, nous avons testé différents précurseurs palladiés (Cf tableau II-7).

Tableau II-7

Influence de la nature du complexe palladié ^a

Test	Nature du complexe palladié	Conversion du styrène (%)	Sélectivités en (%)				TTU cinnamate (%)
			Benzaldéhyde	Acétophénone	Cinnamate	Succinate	
34	sans	12,3	83,5	10,2	0	0	0
35	PdCl ₂	20,3	5,1	2,2	82,8	6,6	16,8
36	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	30,5	7,1	1,3	81,6	5,1	21,9
37	Pd(OAc) ₂	24,6	6,5	2,4	72,1	15,3	17,7
38	Pd(acac) ₂	23,8	5,9	2,2	75,4	8,0	18,0
39	Pd/C	18,4	6,8	2,8	79,0	5,0	14,5
40	Pd(dba) ₂	24,5	6,1	2,2	71,4	10,2	17,5
41	PdCl ₂ (PhCN) ₂	27,7	6,8	2,5	75,4	8,3	20,9

^a Styrène : 45 mmol Formiate de méthyle : 35 ml CuCl : 1 mmol NaOAc : 0,5 mmol catalyseur : 0,01 mmol p/r au Pd P_{co} = 15 bar P_{air} = 85 bar T = 130°C Durée : 2 heures.

Bien que tous les sels de palladium soient des catalyseurs de notre réaction, PdCl₂(PPh₃)₂ semble être celui qui donne les meilleurs résultats. Nous l'utiliserons donc en général dans nos futures manipulations.

5.2 - Influence de la quantité de catalyseur

Le test 34, où la carbonylation oxydante est effectuée en absence de complexes de palladium a été réalisé avec beaucoup de difficultés. En effet, comme le catalyseur n'est pas sensible à l'oxygène, il ne se détruit pas lorsque l'autoclave est démonté. Même en effectuant un nettoyage méticuleux, il peut encore y avoir réaction sans ajouter un quelconque catalyseur : il reste donc des traces de palladium. Plus de 30 tests catalytiques, sans ajout de palladium, présentent encore une activité notable si un nettoyage prolongé par un acide n'est pas effectué.

De cette constatation, on peut dire que le palladium présente certainement une grande activité en terme de nombre de rotations. De plus, pour la mesurer, il sera donc nécessaire d'effectuer 2 "rinçages" à l'aide d'acide acétique entre 2 mesures.

Nous avons effectué différents tests en faisant varier la quantité de PdCl₂(PPh₃)₂ utilisée. Les résultats de ces mesures sont donnés dans le tableau II-8.

Tableau II-8
Influence de la quantité de catalyseur ^a

Test	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ (mmol)	Conversion du styrène (%)	Sélectivités en (%)				TTU (%)	Activité (h ⁻¹)
			Benzaldéhyde	Acétophénone	Cinnamate	Succinate		
42	0	18,1	78,4	12,4	0	0	0	0
43	0,5 10 ⁻³	14,3	11,5	3,9	74,1	2,8	10,6	3180
44	1,0 10 ⁻³	31,0	7,8	3,3	76,8	2,3	23,8	3571
45	1,5 10 ⁻³	38,2	7,9	1,9	83,6	1,6	26,9	3193
21	10 10 ⁻³	40,6	9,2	1,0	80,3	4,3	32,6	489

^a Styrène : 45 mmol Formiate de méthyle : 35 ml CuCl : 1 mmol NaOAc : 0.5 mmol
P_{co}=15 bar P_{air}=85 bar T=130°C Durée : 3 heures.

Dans nos conditions le palladium est très actif. La quantité de cinnamate formée est directement dépendante de la quantité de catalyseur introduite jusqu'à 1.5 10⁻³ mmol. Dans ce domaine, la cinétique est limitée par la quantité de catalyseur.

Puis au delà de 1,5 10⁻³ mmol, ce n'est plus le facteur limitant. D'autres explications peuvent être envisagées comme la réoxydation du palladium, la réoxydation du cuivre, la diffusion des gaz vers les réactifs ...

Nous avons prouvé que le palladium était très actif et donc qu'une quantité infime pouvait donner une catalyse notable. C'est pourquoi pour chaque test de mesure d'activité, le réacteur doit être exempt de catalyseur pour que la valeur soit correcte.

Nous continuerons à utiliser 10⁻² mmol de catalyseur dans nos futures études.

6 - Influence de la réoxydation du palladium

6.1 - Influence de la nature du sel associé à l'oxygène

Notre étude bibliographique a montré que des sels de cuivre ou de fer pouvaient être employés pour réoxyder le palladium en présence d'oxygène.

Nous avons testé plusieurs de ces composés et leurs performances respectives sont données dans le tableau II-9.

Tableau II-9
Influence de la nature du sel réoxydant ^a

Test	Sel réoxydant	Conversion du styrène (%)	Sélectivités en (%)				TTU cinnamate (%)
			Benzaldéhyde	Acétophénone	Cinnamate	Succinate	
47	CuCl ₂	56,3	12,3	1,6	66,7	7,6	37,6
21	CuCl	40,6	9,2	1,0	80,3	4,3	32,6
48	CuBr	26,6	21,1	6,7	60,7	1,6	16,1
49	CuCl + CuCl ₂ ^b	55,0	13,0	1,2	73,3	4,8	40,3
50	CuI	4,5	44,1	14,8	22,3	2,9	1,0
51	Cu(OAc)	12,4	19,8	2,9	56,4	1,8	7,0
52	Cu(OAc) ₂	2,8	32,3	52,0	4,0	0	0,1
53	Cu ₂ S	1,9	57,1	26,2	6,0	0	0,1
54	CuSCN	0,6	50,0	37,5	0	0	0
55	FeCl ₂	29,8	22,6	1,0	52,4	6,6	15,6
56	FeCl ₃ ^c	28,6	21,3	2,0	46,3	1,8	13,2
57	Fe(NO) ₂ Cl	65,9	59,3	0,8	11,5	0	7,6

^a Styrène : 45 mmol Formiate de méthyle : 35 ml CuCl : 1 mmol NaOAc : 0,5 mmol
PdCl₂(PPh₃)₂ : 0,01 mmol P_{co} = 15 bar P_{air} = 85 bar T = 130°C Durée : 3 heures

^b CuCl : 0,5 mmol + CuCl₂ : 0,5 mmol

^c Une sélectivité de 20 % est observée pour les esters saturés avec un rapport iso/n de 0,83.

Nous pouvons déduire de ces manipulations des résultats intéressants :

- La présence d'un halogène semble une condition nécessaire. L'ordre de réactivité est
Cl⁻ > Br⁻ >> I⁻

- Les sels cuivreux ou cuivriques sont de meilleurs réoxydants que les sels ferreux ou ferriques.

- La présence de sels de fer s'accompagne d'une formation plus importante de benzaldéhyde, surtout dans le cas de Fe(NO)₂Cl. Ce résultat intéressant sera développé dans le chapitre V.

Les deux meilleurs réoxydants sont donc CuCl et CuCl₂, le premier donnant la meilleure sélectivité (> 80%) et le deuxième donnant la meilleure réactivité (37% de TTU en 3 heures).

Le mélange de ces deux sels confère au système une bonne activité (TTU de 40% en 3 heures) associée à une sélectivité correcte (73%).

6.2 - Influence de la quantité de CuCl

A priori, le chlorure cuivrique n'intervient pas dans le cycle catalytique lui-même : il joue le rôle de réoxydant du palladium. Nous avons vu que la cinétique de la réaction ne varie plus lorsque l'on ajoute $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ à notre système à partir de 10^{-2} mmol. Or si l'on suppose que l'étape limitante est la réoxydation du palladium, la concentration en ion cuivrique devrait influencer la cinétique de la réaction. De même la pression d'air, qui permet l'oxydation des ions cuivreux en ions cuivriques, devrait avoir aussi une action sur la cinétique.

Pour vérifier ces hypothèses nous avons fait varier la quantité de cuivre ajoutée à notre système. Les résultats sont reportés dans le tableau II-10.

Tableau II-10
Influence de la quantité de cuivre ^a

Test	CuCl (mmol)	Conversion du styrène (%)	Sélectivités en (%)				TTU cinnamate (%)
			Benzaldéhyde	Acétophénone	Cinnamate	Succinate	
58	0,2	21,7	9,3	0,9	81,4	3,5	17,7
21	1	40,6	9,2	1,0	80,3	4,3	32,6
59	2	48,2	11,2	1,1	78,4	4,1	37,8
60	4	51,4	12,3	1,1	78,2	4,2	40,2

^a Styrène : 45 mmol Formiate de méthyle : 35 ml NaOAc : 0,5 mmol $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$: 0,01 mmol
Pco=15 bar Pair=85 bar T=130°C Durée : 3 heures.

Entre 0 et 2 mmol, la quantité de cuivre influe directement sur la production de cinnamate de méthyle. Mais entre 2 et 4 mmoles la réactivité reste pratiquement inchangée : dans ces concentrations, ce n'est plus l'étape limitante de la réaction. Il faut aussi préciser qu'à ces concentrations, la corrosion devient assez conséquente.

En ce qui concerne la pression d'air, il est difficile de la faire varier de façon significative : en effet pour une faible pression l'oxygène serait en défaut par rapport à la stoechiométrie, et pour des considérations techniques il nous est impossible de travailler à des pressions plus élevées en air. Nous étudierons l'effet de la pression d'oxygène plus loin dans notre discussion lors de la description de manipulations à circulation de gaz.

6.3 - Autres systèmes de réoxydation

Beaucoup de chercheurs ont travaillé sur la réoxydation du palladium dans les réactions catalytiques [60, 124-133]. Différents systèmes ont été élaborés :

- des quinones [60, 124-127, 129-133] utilisées stoechiométriquement ou en combinaison avec d'autres oxydants pour limiter leur quantité (MnO₂, porphyrines, Cu(OAc)₂, électrochimie ...)

- des systèmes de type UBE (NO en tant que réoxydant du palladium) [9, 128].

- des oxydants plus classiques : NaNO₃, KNO₃, K₂S₂O₈, HNO₃, MnO₂, TeO₂ / ^tBuOOH, ...

Nous avons testé quelques composés en catalyse dans notre système styrène/ formiate/ CO. Le tableau II-11 réunit l'ensemble des test effectués sur ces différents oxydants.

Tableau II-11
Etude de différents systèmes d'oxydation ^a

Test	Système d'oxydation	Conversion du styrène (%)	Sélectivités en (%)						TTU cinnamate (%)
			Benz.	Acétop.	Cinnamate	Succin.	saturé linéaire	saturé branché	
61	CuCl/O ₂ ^b	24,2	21,1	3,5	45,6	3,9	5,1	15,0	11,0
62	Benzoquinone ^c	5,6	3,2	0	73,4	6,7	1,2	12,7	4,1
63	Chloranil ^c	58,4	0,4	0	50,2	8,5	14,9	24,0	29,3
64	NaNO ₃ ^c	0,8	43,2	8,1	18,9	0	0	0	0,1
65	K ₂ S ₂ O ₈ ^c	1,4	14,5	0	45,2	65,0	0	0	0,6
66	Chloranil/MnCl ₂ /O ₂ ^{b,d}	34,1	6,8	0,6	57,4	3,1	16,9	14,3	19,6
67	idem + NaOAc ^e	28,4	9,5	1,5	49,2	16,4	4,3	14,4	14,0

^a Styrène : 45 mmol Formiate de méthyle : 35 ml PdCl₂(PPh₃)₂ : 0,01 mmol P_{co} = 15 bar T = 130°C
Durée : 3 heures.

^b P_{o2} = 85 bar.

^c stoechiométrique par rapport au styrène.

^d Chloranil : 1 mmol MnCl₂ : 3 mmol

^e NaOAc : 1 mmol

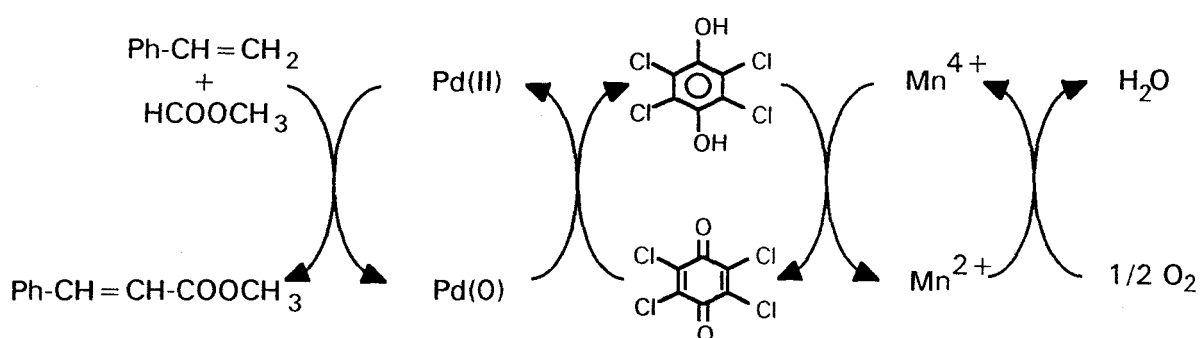
Comme dans la bibliographie, les systèmes performants permettant une carbonylation oxydante des oléfines sont caractérisés par des sels de cuivre ou des quinones. Le chloranil donne de bons résultats : la sélectivité en esters (saturés, insaturés et succinates) est supérieure à 97%.

Notons que nous avons développé un système constitué d'une triple catalyse (test 66) dont les performances sont assez satisfaisantes. Le mécanisme de cette réaction peut être schématisée comme suit : l'oxygène oxyde le manganèse qui oxyde le chloranil qui oxyde lui-même le palladium (cf schéma II-1).

Ce système original n'a jamais été décrit, à notre connaissance dans la littérature : en effet l'oxydation d'une quinone par MnO_2 est connue mais pas la réoxydation de Mn^{2+} par l'oxygène dans la même réaction catalytique.

Schéma II-1

Triple catalyse du système Chloranil/ $MnCl_2/O_2$



Les principaux sous-produits sont les esters saturés correspondants. nous avons tenté de diminuer leur formation pour augmenter la sélectivité en cinnamate de méthyle par des ajouts d'acétates mais le résultat n'est pas convaincant (test 67).

7 - Influence de la pression

Dans le but de déterminer l'influence des pressions partielles en oxygène et en monoxyde de carbone, nous avons réalisé des tests dans un autoclave muni d'un système à circulation de gaz. En effet, pour de faibles pressions, il ne faut pas que les quantités de monoxyde de carbone ou d'oxygène puissent limiter la réaction. Grâce cette circulation, les

pressions partielles vont rester constantes tout au long de la réaction. Les résultats concernant les variations de pression sont reportés dans le tableau II-12.

Le schéma relatif à l'appareillage de la circulation des gaz dans l'autoclave est donné dans la partie expérimentale.

Tableau II-12
Influence de la pression ^a

Test	Pression ^b totale (bar)	Conversion du styrène (%)	Sélectivités en (%)				TTU cinnamate (%)
			Benzaldéhyde	Acétophénone	Cinnamate	Succinate	
68	20	3,1	9,4	2,9	84,8	0	2,6
69	40	28,7	5,7	1,2	90,3	0,5	25,9
70	100	42,4	9,3	1,2	78,8	4,5	33,4
71	80 ^c	36,5	9,4	1,4	80,2	0,4	29,3
72	85	37,3	9,2	1,2	79,0	4,2	29,5

^a Styrène : 45 mmol Formiate de méthyle : 35 ml PdCl₂(PPh₃)₂ : 1 10⁻² CuCl : 1 mmol
NaOAc : 0,5 mmol T = 130°C Durée : 3 heures.

^b Circulation des gaz : débit de 50 ml/mn. Composition : CO 17% dans l'air.

^c Composition : CO 8,5% dans l'air.

Une faible pression de CO semble être suffisante (test 69 - P_{CO} ~6-7 bar) pour générer des produits d'oxycarbonylation.

Par contre la pression partielle en oxygène influe directement sur la formation de benzaldéhyde, qui est, rappelons le, le principal sous-produit de notre réaction.

Il est difficile de dire si c'est la pression en monoxyde de carbone ou celle en oxygène qui augmente la réactivité du système. Pour répondre à cette question, nous avons entrepris de faire varier la pression partielle d'oxygène, tout en gardant la pression de CO constante (tests 69 et 71). Il en ressort manifestement que la pression d'oxygène influe directement sur l'activité, ce qui rejoint les résultats précédents (cf § II.6.2), c'est à dire que dans ces conditions, l'étape limitante est la réoxydation du palladium.

En revanche, la pression de monoxyde de carbone a une faible influence à partir de 6 à 7 bar : en effet entre les tests 71 et 72, la pression de monoxyde de carbone a doublé alors que celle d'oxygène est restée pratiquement constante. La production de cinnamate de

méthyle est identique, la seule différence étant l'apparition d'une quantité plus importante de succinate de méthyle.

8 - Discussion

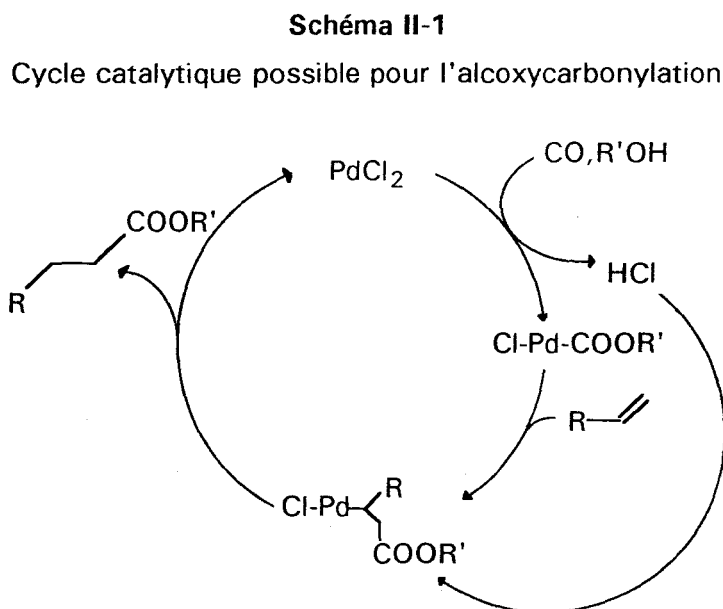
Nous allons tenter de d'expliquer les phénomènes observés dans les tests précédents.

8.1 - Rôle des ions acétates

Nous avons vu que les ions acétates avaient un effet bénéfique sur la production de cinnamate de méthyle (cf § II.B.4) :

- au niveau de la sélectivité : la formation des esters saturés est diminuée.
- au niveau de la réactivité : la quantité d'esters (saturés et insaturés) est doublée lorsque l'on ajoute des acétates (tests 18 et 21).

Plusieurs cycles catalytiques ont été proposés pour rendre compte de la formation des esters saturés. Il est ainsi possible de former initialement une espèce alcoxycarbonyle [123] (schéma II-1)

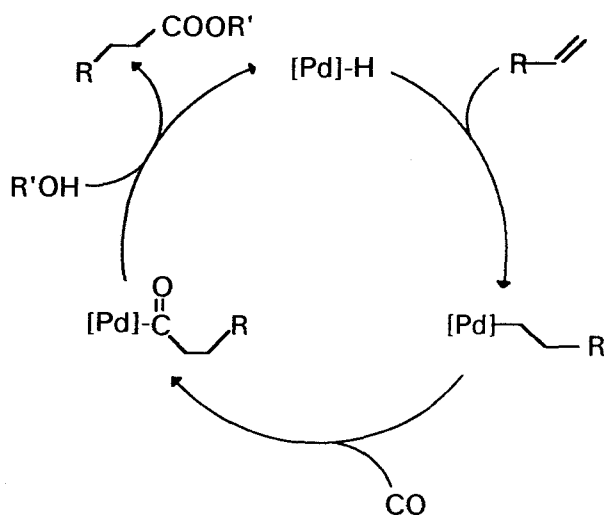


L'acide chlorhydrique provoquerait dans ce cas la rupture de la liaison Pd-C avant la βH -élimination. Les ions acétates, en tamponnant le milieu, limiteraient ce phénomène, et donc laisseraient la βH -élimination se produire.

Cependant le cycle catalytique considéré comme le plus vraisemblable dans la littérature [134,135], pour l'alcoxy-carbonylation des oléfines, est représenté par le schéma II-2.

Schéma II-2

Cycle catalytique le plus vraisemblable pour l'alcoxy-carbonylation



Dans ce mécanisme, il n'y a pas de formation d'espèces alcoxy-carbonylés. C'est pourquoi tout phénomène qui privilégie l'apparition d'espèces palladium alcoxy-carbonylés défavorise ce mécanisme.

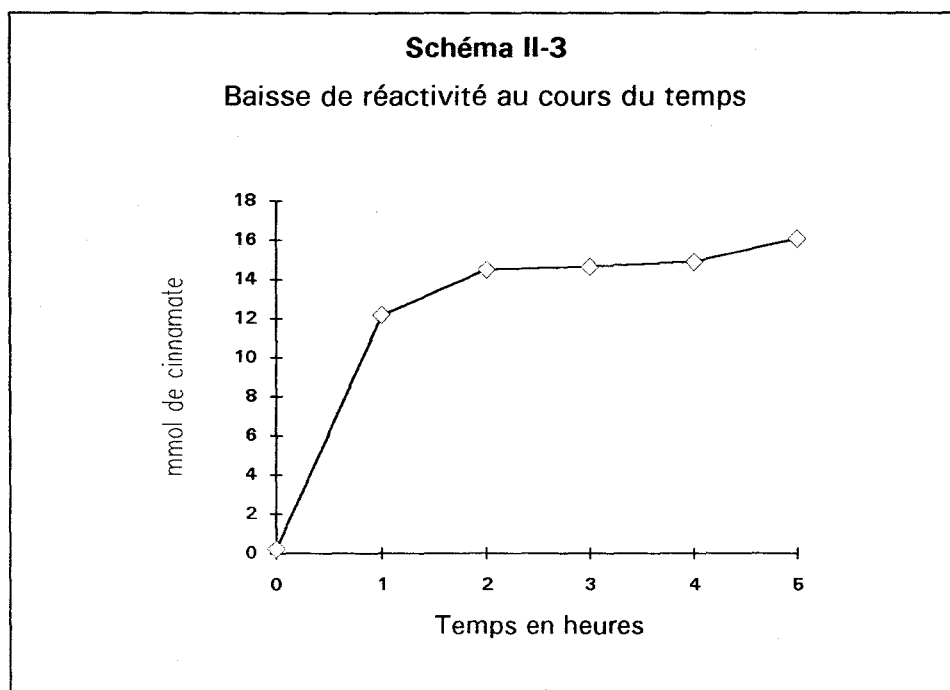
Or, on sait que pour former ces espèces, une base est nécessaire [77]. C'est donc encore le caractère basique des ions acétates qui peut fournir une explication.

Mais, nous l'avons vu, même s'il est moins performant que l'ion acétate, l'acide acétique est aussi un bon promoteur (test 15). Et cette fois on ne peut plus invoquer la basicité. En fait un effet de ligand doit aussi intervenir dans le mécanisme : AcO^- peut se complexer sur le palladium pour changer la réactivité du catalyseur. Ceci est confirmé par l'emploi de $PdCl_2$ et $Pd(OAc)_2$ qui donnent des résultats différents au niveau des sélectivités en produits carbonylés (tests 35 et 37) : la quantité de phénylsuccinate de méthyle est pratiquement 3 fois plus importante avec $Pd(OAc)_2$ en tant que catalyseur. Les résultats obtenus à l'aide de différents ions carboxylates utilisés comme promoteurs vont aussi dans le même sens (tests 20,21 et 22) : on ne peut envisager qu'un effet stérique des ligands carboxylates et non pas leur différence de basicité pour expliquer la baisse de réactivité observée lorsque l'on augmente leur taille.

En résumé de par sa basicité et sa possibilité à complexer le catalyseur, l'ion acétate se révèle être un promoteur approprié.

8.2 - Discussion sur la baisse de réactivité au cours du temps

Nous avons remarqué une baisse importante de la réactivité au cours du temps, qui est schématisée par la courbe suivante :



Les consommations du styrène (~50% en 5 heures), du monoxyde de carbone et de l'oxygène ne peuvent à eux seuls justifier ce phénomène.

Nous savons que les ions chlorures sont indispensables à la réaction. Or nous produisons à l'état de traces des sous-produits du type : $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{PhCHClCH}_2\text{COOCH}_3$, ... qui peuvent consommer les ions chlorures au cours du temps. Nous avons donc réalisé un test en augmentant volontairement la quantité initiale de Cl^- . La comparaison entre ces 2 tests est présentée dans le tableau II-13.

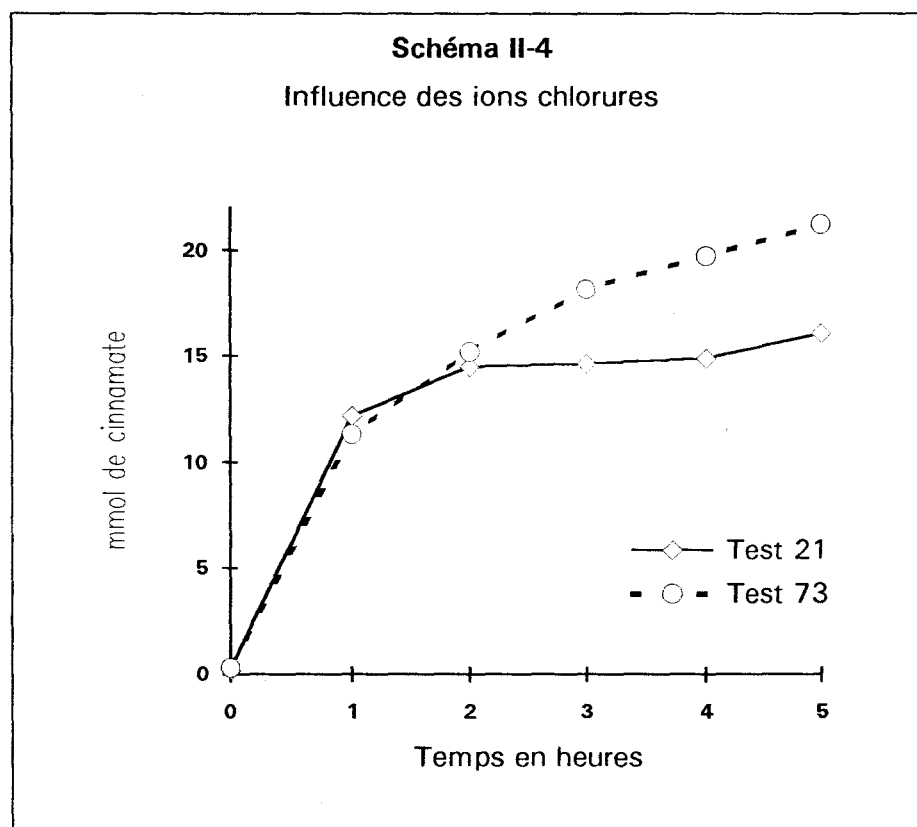
Tableau II-13
Influence des ions chlorures a

Test	Ions Cl ⁻ initiaux	Conversion du styrène (%)	Sélectivités en (%)				TTU cinnamate (%)
			Benzaldéhyde	Acétophénone	Cinnamate	Succinate	
21	CuCl	45,5	11,5	1,1	78,5	3,7	35,7
73	CuCl + ZnCl ₂ ^b	67,7	18,1	1,3	74,0	1,0	47,2

^a Styrène : 45 mmol Formiate de méthyle : 35 ml PdCl₂(PPh₃)₂ : 1 10⁻² CuCl : 1 mmol
NaOAc : 0,5 mmol Pco = 15 bar Pair = 85 bar T = 130°C Durée : 3 heures.

^b ZnCl₂ : 3 mmol

Le schéma suivant donne une comparaison de ces 2 tests au cours du temps :



Cette fois-ci nous n'avons plus une chute brutale de réactivité, mais une baisse progressive, classique en cinétique, qui peut être due à la consommation des réactifs.

Pour être tout à fait sûr que le catalyseur ne se désactivait pas en cours de réaction, il fallait travailler avec de grandes quantités de substrats. Nous avons mis en oeuvre un test satisfaisant ces conditions.

La quantité de styrène a été triplée. Une circulation des gaz est imposée avec un débit de 50 ml/mn avec une pression totale de 50 bar. La quantité de cuivre a été augmentée

pour accélérer la cinétique afin de faire un suivi chromatographique sur une période inférieure à 9 heures (tests 74 et 75).

Ces résultats sont rassemblés dans le tableau II-14.

Tableau II-14
Cinétique avec de grandes quantités de substrats ^a

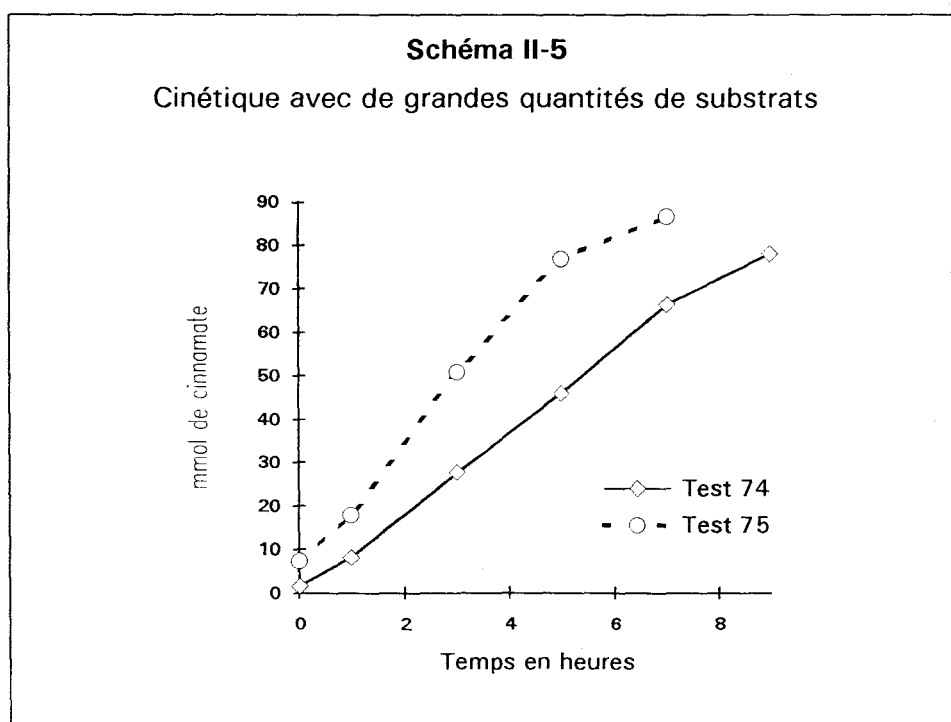
Test		Temps en heures						sélectivité en cinnamate ^c (%)
		0	1	3	5	7	9	
74	mmol de cinnamate	1,55	8,22	27,69	46,00	66,56	78,13	65
	conversion du styrène	2,6	9,5	31,1	52,6	76,8	89,0	
75 ^b	mmol de cinnamate	7,27	17,81	50,84	76,89	86,64	-	65
	conversion du styrène	7,80	20,2	57,6	86,5	97,1	-	

^a Styrène : 135 mmol Formiate de méthyle : 35 ml CuCl : 2,5 mmol NaOAc : 1,25 mmol
ZnCl₂ : ,3,75 mmol PdCl₂(PPh₃)₂ : 0,01 mmol T = 130°C
Circulation des gaz (CO 15% dans l'air) : 50 ml/mn Pression totale = 50 bar.

^b CuCl : 5 mmol NaOAc : 2,5 mmol ZnCl₂ : 7,5 mmol.

^c La sélectivité reste constante à 1 % près au cours du temps.

Le schéma II-5 permet de se rendre compte que la production de cinnamate de méthyle ne fléchit pas au cours du temps.



Ceci démontre que le catalyseur ne subit pas de désactivation au cours du temps à condition d'avoir un apport d'ions chlorures qui sont indispensables à la réaction. Cet ajout se justifie par la formation à l'état de traces de produits chlorés qui consomment petit à petit les chlorures présents.

8.3 - Etude de la réactivité du formiate de méthyle

La quantité de formiate que l'on a généralement utilisé est de 35 ml soit environ 570 millimoles. Celui-ci est directement issu de sources commerciales. Il contient environ 4 % de méthanol, soit 28 millimoles. Or on sait que dans nos conditions cet alcool peut réagir. Une question est donc primordiale : est-ce le formiate qui réagit ou le méthanol ?

Nous nous sommes donc intéressés au pic chromatographique du méthanol dans tous nos tests précédents :

Tableau II-15
Quantité de méthanol au cours du temps ^a

Test	Réoxydant	mmol de méthanol au cours du temps								
		0	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	7 h	9 h	17 h
21	CuCl	28	19,8	24,1	27,6	30,9	32,3			
51	Cu(OAc) ₂	28		25,6	28,7					
63	chloranil	28	21,3	8,9		2,6				
66	chloranil/MnO ₂	27	26,9	21,8	25,3	31,6				58,1
74	CuCl	26	19,0		11,7		10,5	12,0	15,4	
75	CuCl	23	16,3		14,0		15,0	17,8		

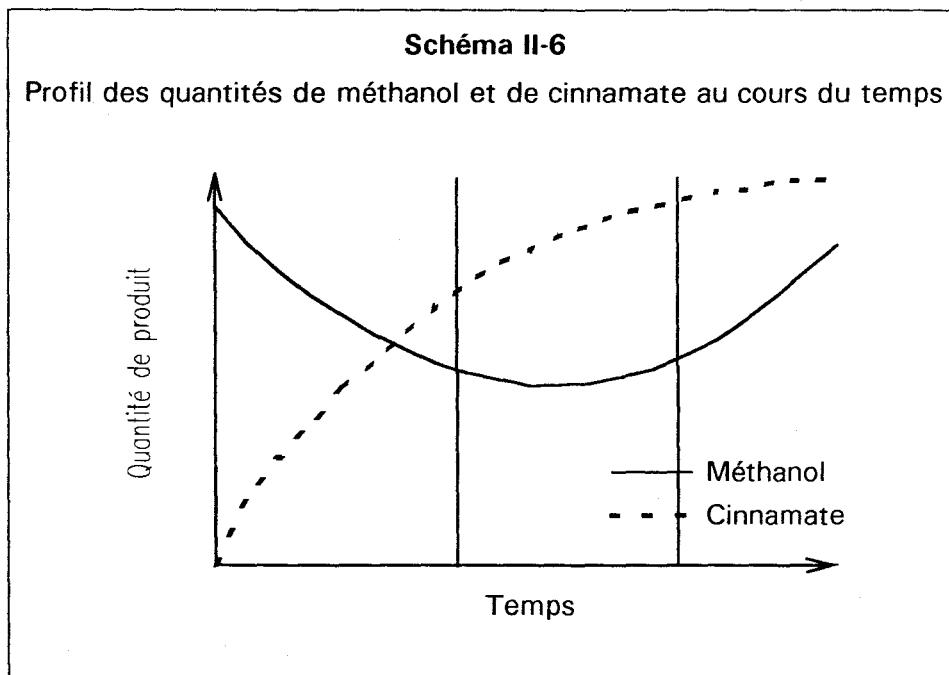
^a Se reporter aux conditions opératoires déjà décrites pour ces tests.

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces résultats :

- Le méthanol présent initialement (28 mmol) n'est pas uniquement la cause de la production de cinnamate de méthyle : par exemple dans le test 75, 86 mmoles de cinnamate sont produits. *Le formiate de méthyle est donc à l'origine de la formation du cinnamate de méthyle.*

- Dans le cas du chloranil (test 63), le méthanol consommé se retrouve sous la forme d'esters (saturés et insaturés). Dans ce cas il n'y a pas réaction du formiate de méthyle.

- Le profil des concentrations en méthanol et en cinnamate de méthyle, dans une réaction classique, sont représentés dans le schéma II-6.



Trois zones apparaissent dans ce diagramme :

- zone 1 : il y a consommation du méthanol initialement présent.
- zone 2 : la quantité de méthanol reste pratiquement constante.
- zone 3 : du méthanol est formé.

La production de méthanol ne peut s'expliquer que par une décarbonylation du formiate de méthyle.

En admettant que le formiate de méthyle se décarbonyle de façon régulière au cours du temps, on peut facilement expliquer ces courbes :

- zone 1 : la décarbonylation n'est pas aussi rapide que la production de cinnamate de méthyle : la réaction puise le méthanol nécessaire dans celui contenu initialement.
- zone 2 : la vitesse de la réaction d'oxycarbonylation devient égale à la décarbonylation du formiate de méthyle.
- zone 3 : La cinétique de formation du cinnamate diminue et la décarbonylation devient alors plus rapide : il y a formation de méthanol.

Le formiate de méthyle semble réagir par décarbonylation en méthanol et CO, qui réagissent ensuite pour donner le produit attendu.

Des conclusions analogues peuvent être tirées des tests relatifs à l'étude de la température : en effet ils ont été réalisés en présence d'acide acétique qui réagit en partie avec le méthanol pour donner de l'acétate de méthyle par estérification. Dans ces tests, en moins de 2 heures le méthanol a disparu totalement du milieu réactionnel et pourtant la réaction ralentit mais ne s'arrête pas : la seule source de groupements méthoxys provient donc dans ce cas du formiate de méthyle, ce qui prouve sa réaction dans le milieu.

Une autre confirmation de la réaction du formiate et de l'importance du méthanol peut être apportée en faisant varier la quantité de méthanol contenu initialement dans le formiate de méthyle. Nous avons choisi d'ajouter 2 ml de CH₃OH (50 mmol) au milieu réactionnel de départ (test 77), ce qui représente un formiate de départ présentant 14% de méthanol. D'autre part, une distillation du formiate de méthyle sur anhydride acétique permet d'obtenir un produit contenant moins de 0,1% de méthanol. Les résultats des tests relatifs à ces différentes teneurs en CH₃OH sont reportés dans le tableau II-16.

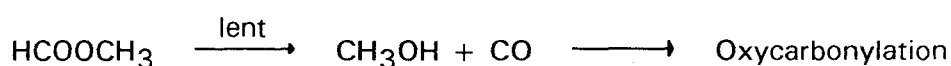
Tableau II-16
Influence de la teneur en méthanol ^a

Test	Teneur en CH ₃ OH dans le formiate (%)	Conversion du styrène (%)	Sélectivités en (%)				TTU cinnamate (%)
			Benzaldéhyde	Acétophénone	Cinnamate	Succinate	
76	0,1	28,1	13,4	0,7	74,2	5,2	20,8
21	4	41,5	10,6	0,8	79,8	4,1	33,1
77	14	56,1	8,4	4,3	65,5	9,1	36,7

^a Styrène : 45 mmol HCOOCH₃ + CH₃OH : 35 ml PdCl₂(PPh₃)₂ : 1 10⁻² mmol CuCl : 1 mmol NaOAc : 0,5 mmol P_{co}=15 bar P_{air}=85 bar T=130°C Durée : 4 heures.

Le test 76 prouve encore une fois que le formiate réagit dans notre réaction. Mais le méthanol présent initialement peut bien entendu participer et sa teneur a une influence sur la cinétique de la réaction.

La dépendance de la pression de monoxyde de carbone et l'influence du méthanol laissent à penser que le formiate de méthyle réagit par décarbonylation :



Une dernière preuve de la réaction du formiate de méthyle est apportée par des tests dits stoechiométriques, c'est à dire que le formiate de méthyle est utilisé dans des quantités

semblables à celles de l'oléfine. Pour éviter des problèmes de polymérisation, un solvant est employé. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II-17.

Tableau II-17
Utilisation du formiate de méthyle en quantité stoechiométrique ^a

Test	Solvant	Conversion du styrène (%)	Sélectivités en (%)				TTU cinnamate (%)
			Benzaldéhyde	Acétophénone	Cinnamate	Succinate	
78	Diglyme	64,9	11,9	3,8	66,8	0	43,3
79	CH ₂ Cl ₂	69,3	27,0	3,0	43,0	0,4	29,8
80	γ-butyrolactone	71,3	14,2	1,7	65,1	0,2	46,4
75	Formiate de méthyle	86,5	17,5	1,7	65,9	0,2	57,0

^a Styrène : 135 mmol Formiate de méthyle : 135 mmol PdCl₂(PPh₃)₂ : 1 10⁻² mmol CuCl : 5 mmol
NaOAc : 2,5 mmol ZnCl₂ : 7,5 mmol Solvant : 30 ml T = 130°C Durée : 5 heures.
Circulation des gaz (CO 15 % dans l'air) : 50 ml/mn Pression totale de 50 bar

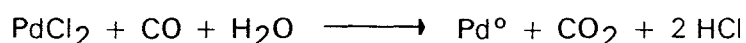
Le formiate de méthyle peut donc être utilisé de manière stoechiométrique par rapport à l'oléfine, ce qui démontre qu'il est source de méthoxys, mais il reste cependant le meilleur solvant de la réaction. Des solvants de type DMF, NMP, amine ... inhibent totalement la réaction d'oxycarbonylation.

8.4 - Bilan de la réaction

Une étude des gaz (décrite dans la partie expérimentale) a montré que l'oxygène introduit était consommé au cours du temps. Par contre la consommation de monoxyde de carbone est beaucoup plus faible que la stoechiométrie de la réaction. Le fait que la concentration de CO soit maintenue pratiquement constante peut encore être expliqué par la décarbonylation du formiate de méthyle.

Un suivi de la quantité d'eau présente dans le mélange réactionnel a révélé que pour chaque molécule de produit formé, une molécule d'eau apparaissait ce qui est conforme à la stoechiométrie théorique.

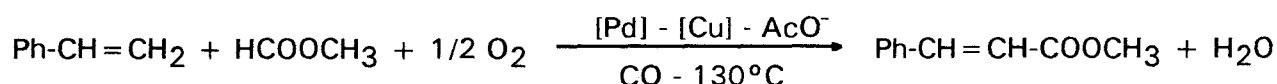
La présence de CO₂ détectée dans le mélange gazeux après réaction s'explique par une réaction dite de "Water Gas Shift" :



La formation d'eau dans le milieu favorise cette réaction. Nous avons testé un capteur d'eau, l'orthoformiate de méthyle $\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$, que l'on a mis dans notre mélange réactionnel. Une étude chromatographique nous a révélé qu'il était consommé conjointement à la formation de cinnamate de méthyle, ce qui démontre une fois de plus qu'une molécule d'eau est formée par molécule de cinnamate de méthyle. Mais, bien que les quantités d'eau et de CO_2 diminuent notablement, son emploi ne modifie en rien la production de cinnamate de méthyle : son utilisation a donc peu d'intérêt.

La réaction de Water Gas Shift semble ainsi être responsable de la faible consommation de CO observée dans notre réaction.

En résumé, le bilan global de la réaction s'écrit :



C - CONCLUSIONS

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces manipulations :

- une pression de monoxyde de carbone est nécessaire.
- les groupements carboxylate ou alcoolate sont de bons promoteurs.
- les ions chlorures ou bromures sont indispensables à la réaction.
- le formiate de méthyle réagit très certainement par décarbonylation.
- il n'y a pas consommation du monoxyde de carbone initialement introduit.

Bien que cette réaction soit nouvelle, elle présente encore le désavantage de nécessiter de travailler sous atmosphère de CO et d' O_2 , donc le problème des risques d'explosion n'est pas résolu.

Nous venons de montrer qu'il existait un grand nombre de présomptions pour que le formiate réagisse d'abord par une décarbonylation sous la forme $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}$. Etant donné que nous ne disposions que peu d'éléments de référence pour chercher un système au palladium capable d'activer le formiate par sa liaison C-H, nous avons pensé favoriser sa décarbonylation : cette étude constitue le thème de notre prochain chapitre.

Chapitre III

Carbonylation oxydante par décarbonylation du formiate de méthyle

A - CARBONYLATION OXYDANTE PAR DECARBONYLATION DU FORMIATE DE METHYLE

Dans le cadre de l'étude de formation d'esters insaturés par carbonylation oxydante d'oléfines utilisant les formiates d'alkyle comme source de l'entité "COOR", nous venons de voir que les catalyseurs palladiés ne semblaient pas activer les formiates par leur liaison C-H mais plutôt par une lente décarbonylation.

L'étude bibliographique de l'activation C-H par les complexes de métaux de transition ne nous a pas permis de dégager suffisamment d'éléments pour cerner la structure que devrait avoir un complexe du palladium pour éventuellement activer les formiates et qui plus est sous atmosphère d'oxygène.

Il est alors apparu nécessaire de scinder le problème en effectuant la réaction en deux temps :

- une activation de H-COOR par décarbonylation.
- suivie d'une catalyse organométallique classique de carbonylation oxydante.

En effet, puisque le formiate semble réagir par décarbonylation, il est tout à fait envisageable de la favoriser, dans le but de s'affranchir de l'introduction de monoxyde de carbone.

1 - Décarbonylation par des systèmes "amines"

D'après la littérature ou l'expérience acquise au laboratoire [111] concernant les formiates d'alkyle, nous connaissons plusieurs systèmes capables d'engendrer une décarbonylation :

- RuCl₃ / PPh₃.
- FeCl₃ / NEt₃ ou FeCl₃ dans le diméthyl formamide.
- OsCl₃ / NEt₃ ou OsCl₃ dans le diméthyl formamide.
- NEt₃ seul

Or dans toutes nos précédentes manipulations, nous avons remarqué que les amines, ou composés comportant un atome d'azote, inhibaient totalement la réaction d'oxycarbonylation avec le couple Pd/Cu. Par exemple, la triéthylamine en faible quantité ou le diméthyl formamide en tant que solvant étaient des inhibiteurs pour notre réaction.

De même, une quantité importante de phosphines réduit considérablement la carbonylation oxydante.

Il est donc évident que ces systèmes, même s'ils donnent lieu à une décarbonylation, seront incompatibles avec notre système Pd/Cu.

On peut imaginer que les amines puissent former, avec le cuivre, des complexes qui seraient incapables de réoxyder le palladium. Dans ce cas, si elles ne généraient pas la catalyse au palladium, l'emploi de quinones pourraient palier ce problème de réoxydation. Nous avons donc examiné l'influence de la triéthylamine sur notre système PdCl₂(PPh₃)₂ / Chloranil :

Tableau III-1
Influence de NEt₃ sur le système Pd/chloranil ^a

Test	Quantité de NEt ₃	Conversion du styrène (%)	Sélectivités en (%)				TTU cinnamate (%)
			Benzaldéhyde	Acétophénone	Cinnamate	Succinate	
63	0	58,4	0,4	0	50,2	8,5	29,3
81	10 µl (0,07 mmol)	38,2	0,8	0	52,4	7,8	20,0
82	230 µl (1,65 mmol)	16,9	2,4	0	47,3	4,0	8,0

^a Styrène : 45 mmol Formiate de méthyle : 35 ml PdCl₂(PPh₃)₂ : 1 10⁻² mmol Chloranil : 45 mmol
Pco = 15 bar T = 130°C Durée : 4 heures.

Malheureusement, NEt₃ a une influence néfaste sur la réaction (tests 81 et 82), ce qui laisse à penser que NEt₃ agit sur le catalyseur au palladium en formant des espèces [Pd]-NEt₃ peu actives en carbonylation oxydante.

Tous ces systèmes, bien qu'ils décarbonylent plus ou moins efficacement le formiate de méthyle, n'engendrent pas de carbonylation oxydante par la suite. Malgré tous nos efforts, la présence d'amines ou de phosphines en grandes quantités semble inhiber l'oxycarbonylation.

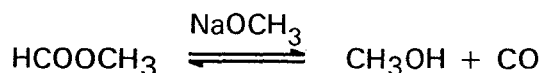
Nous nous sommes donc naturellement orientés vers l'emploi d'alcoolates connus pour catalyser la réaction de synthèse des formiates et donc, à fortiori, leur réaction de décomposition.

2 - Décarbonylation par les alcoolates

2.1 - Emploi de NaOCH₃

L'utilisation d'alcoolates pour la synthèse des formiates d'alkyle est bien connue [105].

Cette réaction étant en fait équilibrée, les alcoolates peuvent donc être aussi catalyseurs de la décarbonylation des formiates.



Le méthylate de sodium est parmi les alcoolates un très bon catalyseur de décarbonylation : en effet à partir d'environ 30°C, la réaction est rapide.

Nous avons utilisé ce catalyseur de décarbonylation dans notre réaction d'oxycarbonylation. Les différents résultats sont reportés dans le tableau III-2.

Tableau III-2
Utilisation de NaOCH₃ en oxycarbonylation ^a

Test	Système employé	Décarbonylation	Ajout d'air avant ou après la décarbonylation ^b	TTU cinnamate (%)	Sélectivité cinnamate (%)
83	NaOCH ₃ (1 mmol)	NON	Après	0	0
84	NaOCH ₃ (3 mmol)	NON	Après	0	0
85	NaOCH ₃ (6 mmol)	OUI	Après	0	0
86	NaOCH ₃ (6 mmol)	NON	Avant	0	0
87	NaOCH ₃ (12 mmol)	NON	Avant	0	0
88	NaOCH ₃ + NaCl ^c (6 mmol) (6 mmol)	OUI	Après	0	0
89	NaOCH ₃ + LiCl ^c (6 mmol) (6 mmol)	OUI	Après	18,8	50

^a Styrene : 45 mmol Formiate de méthyle : 35 ml PdCl₂(PPh₃)₂ : 0,01 mmol CuCl : 1 mmol
T = 130°C pour la réaction de carbonylation.

^b La pression d'air est de 70 bar. Elle est soit introduite avant la décarbonylation (tests 86 et 87), soit introduite lorsqu'une pression de CO de 20 bar est obtenue par la décarbonylation. Si celle-ci n'a pas lieu, la pression d'air est quand même introduite.

^c LiCl et NaCl sont additionnés au mélange réactionnel, après la décarbonylation, sous forme de suspension dans 4 ml de formiate de méthyle à l'aide d'un système de ballast.

La première question que nous nous sommes posée a été de savoir quelle quantité minimale de méthylate de sodium était nécessaire. Les tests 83 à 85 indiquent

clairement qu'une teneur de 6 mmol en NaOCH₃ est suffisante pour permettre une décarbonylation.

En revanche l'ajout d'air inhibe la décarbonylation : en effet quelle que soit la quantité de méthylate utilisée, celle-ci ne se produit pas (tests 86 et 87) : il faut donc impérativement introduire l'oxygène nécessaire à la carbonylation oxydante après la décarbonylation.

Un autre problème est venu se greffer : dans le test 85 la décarbonylation a eu lieu, l'air a été ajouté mais aucune carbonylation n'est observée ! Et pourtant tous les réactifs semblent présents : CO, alcool, catalyseur (Pd), réoxydant (CuCl + O₂), chlorures (CuCl). Quelle est la raison de ce blocage ?

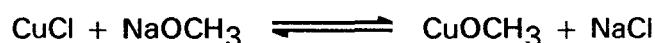
La seule explication ne peut provenir que de l'insuffisante quantité d'ions chlorures présents dans le milieu réactionnel par rapport aux ions méthylates.

Pour confirmer ces suppositions, nous avons ajouté des ions chlorures. Nous avons choisi NaCl et LiCl comme source de Cl⁻ (tests 88 et 89). L'utilisation de LiCl prouve que notre raisonnement était correct : en effet, dès qu'il est introduit, la carbonylation oxydante démarre.

Mais en revanche l'ajout de NaCl ne produit pas du tout le même effet : il n'a aucune influence bénéfique. Le contre-ion associé aux chlorures joue donc un rôle primordial. Il est donc logique de penser qu'il pouvait en être de même pour le méthylate et que l'emploi de LiOCH₃ pouvait donner de bons résultats.

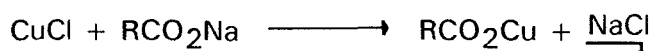
2.2 - Emploi de LiOCH₃

Il semble que la solubilité de NaCl soit à l'origine des phénomènes que nous avons observés : il peut en effet avoir des échanges du type :



C'est en effet une méthode pour synthétiser des alcoolates de cuivre [139].

Or si NaCl n'est que peu soluble dans notre milieu, l'équilibre est déplacé vers la droite et tous les chlorures se retrouvent sous forme de précipité de NaCl et ne sont plus disponibles pour la carbonylation oxydante. Ce phénomène s'est rencontré dans les tests 29, 32 et 33 où il devait se passer une réaction similaire :



On comprend mieux maintenant pourquoi, dès que le rapport $\text{RCO}_2\text{Na} / \text{CuCl}$ devenait supérieur à 1, la carbonylation était inhibée.

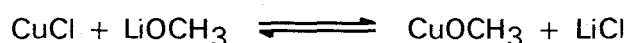
Par contre LiCl est plus soluble, donc plus actif. De plus l'emploi de LiOCH_3 par rapport à NaOCH_3 devrait permettre de s'affranchir de l'ajout de chlorures après la décarbonylation. C'est ce que nous avons montré en réalisant le test 90 (tableau III-3) :

Tableau III-3
Emploi d'alcoolates pour la décarbonylation ^a

Test	Système employé	Décarbonylation	TTU Cinnamate (%)	Sélectivité Cinnamate (%)
85	NaOCH_3	OUI	0	0
90	LiOCH_3	OUI	64	87

^a Styène : 45 mmol Formiate de méthyle : 35 ml $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$: $1 \cdot 10^{-2}$ mmol CuCl : 1 mmol
Alcoolate : 6 mmol $T = 130^\circ\text{C}$ Durée : 3 heures.
La pression d'air est de 70 bar. Elle est introduite lorsqu'une pression de CO de 20 bar est obtenue par la décarbonylation.

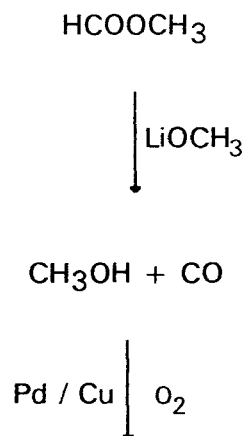
L'utilisation de LiOCH_3 est donc avantageuse : la réaction suivante semble être un équilibre :



Le chlorure de lithium est assez soluble pour permettre de garder des ions chlorures en solution.

Une constatation importante concernant la décarbonylation est qu'elle s'effectue dès 30°C pour le méthylate de sodium mais à partir de 130°C pour le méthylate de lithium.

Nous avons donc abouti au système suivant :



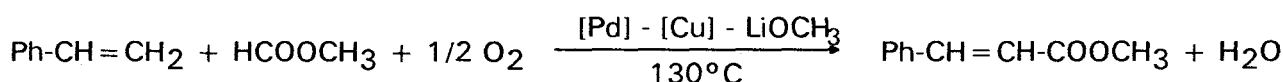
Carbonylation oxydante

- L'alcoolate est utilisé en *quantité catalytique*.
- L'oxygène est introduit après la décarbonylation : c'est donc un procédé en 2 étapes successives

- La pression d'oxygène stoppe la décarbonylation donc on peut choisir la quantité de formiate de méthyle décarbonylée par ce biais.

- Bien que les pressions de CO et le CO consommé proviennent entièrement du formiate de méthyle, il reste cependant un mélange de monoxyde de carbone et d'oxygène, donc ce système ne résout pas le problème lié aux risques d'explosivité. Il présente toutefois l'avantage de ne plus nécessiter une pression préalable de CO.

- Le bilan de la réaction est toujours :



Cette réaction semble assez performante du point de vue sélectivité et activité et nous allons l'étudier plus en détails.

3 - Etude du système PdCl₂(PPh₃)₂/ CuCl / LiOCH₃

3.1 - Influence de la quantité de formiate décarbonylée

La quantité de formiate décarbonylée peut être facilement contrôlée : l'ajout de l'air stoppe la décarbonylation et permet donc de choisir aisément la pression en CO.

Nous avons réalisé 3 tests où la pression à 130°C obtenue par décarbonylation est respectivement 11, 20 et 25 bar.

Tableau III-4

Influence de la quantité de formiate décarbonylée ^a

Test	Pression		Conversion du styrène (%)	Sélectivités en (%)				TTU cinnamate (%)
	de CO à 130°C	% formiate décarbonylé		Benzaldéhyde	Acétophénone	Cinnamate	Succinate	
91	11	1,9	33,2	7,8	8,6	62,0	1,0	20,6
92	20	6,6	74,0	7,8	1,0	86,7	1,2	64,2
93	25	12,7	78,5	6,4	1,1	86,5	1,2	67,9

^a Styrène : 45 mmol Formiate de méthyle : 35 ml PdCl₂(PPh₃)₂ : 1 10⁻² mmol CuCl : 1 mmol
LiOCH₃ : 11 mmol T = 130°C Durée : 2 heures.
La décarbonylation est effectuée à 130°C jusqu'à la pression désirée de CO où l'air (60 bar) est
immédiatement introduit.

Comme le montre ces résultats, on peut arrêter la décarbonylation entre 20 et 25 bar à 130°C. En dessous de ces pressions, la quantité de monoxyde de carbone est trop faible ce qui implique un rendement peu important en cinnamate de méthyle et une baisse de sa sélectivité.

3.2 - Influence des ions acétates

Nous avons vu que les ions acétates étaient des bons promoteurs de la réaction d'oxycarbonylation. Nous avons réalisé un test en leur présence afin de constater s'il en était de même pour ce système. Le résultat est présenté dans le tableau III-5.

Tableau III-5

Influence des ions acétates ^a

Test	Acétates	Conversion du styrène (%)	Sélectivités en (%)				TTU cinnamate (%)
			Benzaldéhyde	Acétophénone	Cinnamate	Succinate	
93	0	78,5	6,4	1,1	86,5	1,2	67,9
94	LiOAc (3 mmol)	79,0	9,3	3,0	70,9	10,7	56,0

^a Styrène : 45 mmol Formiate de méthyle : 35 ml PdCl₂(PPh₃)₂ : 1 10⁻² mmol CuCl : 1 mmol
LiOCH₃ : 11 mmol T = 130°C Durée : 2 heures.
La décarbonylation est effectuée jusqu'à une pression totale de 25 bar (à 130°C) puis l'air (60 bar)
est ajouté.

Cette fois-ci, il est inutile d'ajouter des promoteurs de type carboxylate. La réactivité n'est pas modifiée mais en revanche la sélectivité en cinnamate de méthyle diminue à cause de la plus grande production de succinate de méthyle. Ce phénomène a déjà été décrit précédemment : la formation des succinates est favorisée par l'ajout de bases telles que les carboxylates (cf § II.8.1).

Nous avons en outre vu que NaOCH_3 était un promoteur équivalent à NaCO_2R (cf test 19 § II.4). LiOCH_3 joue aussi le rôle de promoteur dans notre réaction de carbonylation oxydante.

3.3 - Influence de la quantité de LiOCH_3

Tant que LiOCH_3 est utilisé en quantité suffisante pour que la décarbonylation ait lieu (≥ 5 mmol), le tableau III-6 montre que la teneur en LiOCH_3 n'a pas d'influence sur la sélectivité.

Tableau III-6
Influence de la quantité de LiOCH_3 ^a

Test	LiOCH_3 (mmol)	Conversion du styrène (%)	Sélectivités en (%)				TTU cinnamate (%)
			Benzaldéhyde	Acétophénone	Cinnamate	Succinate	
93	11	78,5	6,4	1,1	86,5	1,2	67,9
95	5	76,7	6,7	3,9	84,8	0,3	65,0

^a Styrène : 45 mmol Formiate de méthyle : 35 ml $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$: $1 \cdot 10^{-2}$ mmol CuCl : 1 mmol
T = 130°C Durée : 2 heures.
La décarbonylation est effectuée jusqu'à une pression totale de 25 bar (à 130°C) puis l'air (60 bar) est ajouté.

3.4 - Influence de la quantité de styrène

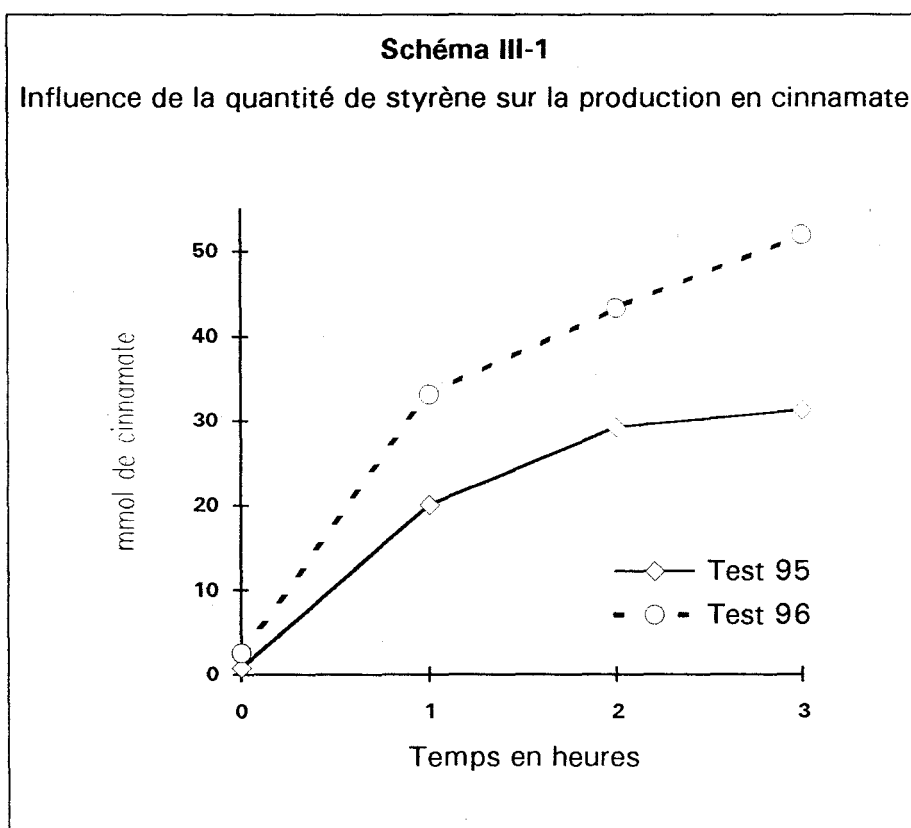
Notre système est assez performant pour pouvoir déterminer l'influence du styrène sur l'activité. Nous avons donc doublé sa quantité. Le résultat est donné dans le tableau III-7.

Tableau III-7
Influence de la quantité de styrène ^a

Test	Styrène (mmol)	Conversion du styrène (%)	Sélectivités en (%)				TTU cinnamate (%)
			Benzaldéhyde	Acétophénone	Cinnamate	Succinate	
95	45	76,7	6,7	3,9	84,8	0,3	65,0
96	90	57,1	8,1	3,1	84,2	0,2	48,1

^a Formiate de méthyle : 35 ml PdCl₂(PPh₃)₂ : 1 10⁻² mmol CuCl : 1 mmol
LiOCH₃ : 5 mmol T=130°C Durée : 2 heures.
La décarbonylation est effectuée jusqu'à une pression totale de 25 bar (à 130°C) puis l'air (60 bar) est ajouté.

On peut de même représenter la formation du cinnamate de méthyle en fonction du temps :



La cinétique semble refléter un ordre 1 en styrène, c'est à dire qu'elle dépend directement de la concentration en styrène.

Augmenter encore la quantité de styrène conduit à un début de polymérisation.

3.5 - Mesures d'activités

Notre système est très performant puisqu'il induit une conversion de 50 à 80 % du styrène en 2 heures selon la quantité de styrène utilisée avec une sélectivité en cinnamate de méthyle de 84 %.

Pour le situer par rapport aux brevets existants relatifs au mélange méthanol / CO, il faut connaître l'activité de notre catalyseur, en l'occurrence le palladium.

Afin d'avoir des valeurs exactes et reproductibles, il a fallu nettoyer plusieurs fois à l'acide acétique notre autoclave et vérifier entre chaque mesure que l'activité était nulle sans catalyseur.

Nous avons fait varier la quantité de catalyseur ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) de 0 à 0,01 mmol. les différents résultats sont rassemblés dans le tableau III-8.

Tableau III-8
Mesures d'activités a

Test	Quantité de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (μmol)	Cinnamate de méthyle (mmol)	Sélectivité cinnamate (%)	Activité du palladium (h^{-1})
97	0	0	0	0
98	0,1	0,11	4,1	1400
99	1	2,86	31,4	2860
100	3,1	8,68	61,8	2800
101	4,1	23,20	74,7	5660
102	5,1	33,69	78,7	6600
103	10,0	33,15	86,3	3315

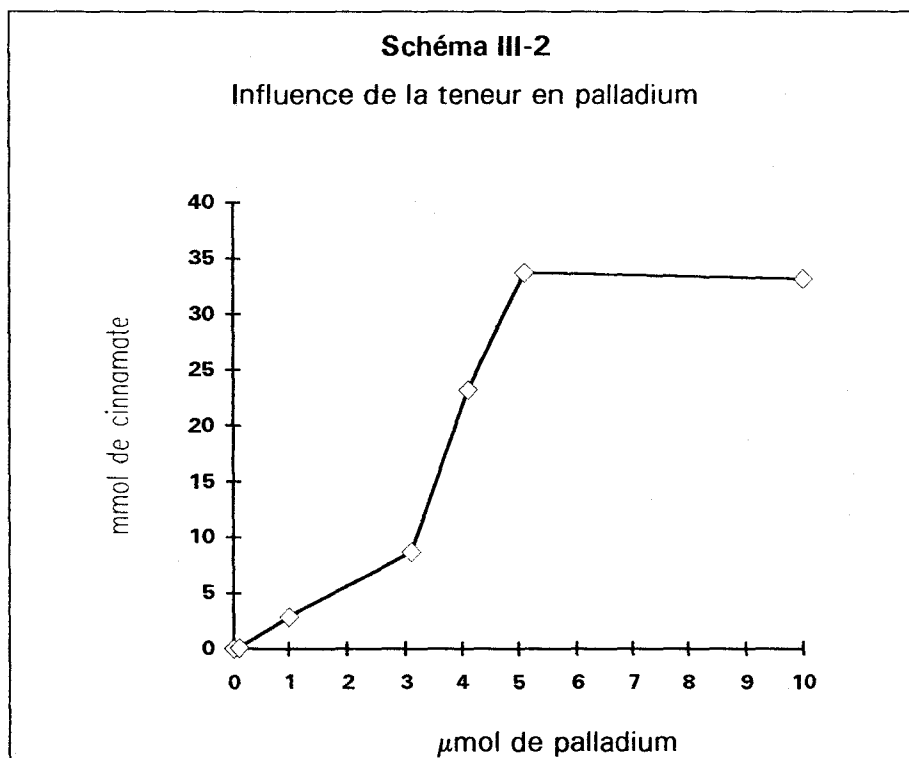
a Styrène : 90 mmol Formiate de méthyle : 50 ml CuCl : 1 mmol LiOCH_3 : 5 mmol
 $T=130^\circ\text{C}$ Durée 1 heure.
Décarbonylation jusqu'à une pression de 25 bar (à 130°C) puis ajout de 75 bar d'air

Notre système est donc très actif.: l'activité du palladium dépasse 6000 h^{-1} .

Entre 0 et 5 μmol , la production de cinnamate de méthyle dépend fortement de la quantité de catalyseur : l'étape limitante est la carbonylation oxydante au niveau du palladium.

Dès 5 μmol , une autre réaction devient limitante (certainement la réoxydation du palladium) donc la cinétique ne dépend plus de la teneur en catalyseur.

Ces résultats sont bien illustrés par le schéma suivant :



3.6 - Comparaison avec les brevets méthanol / CO

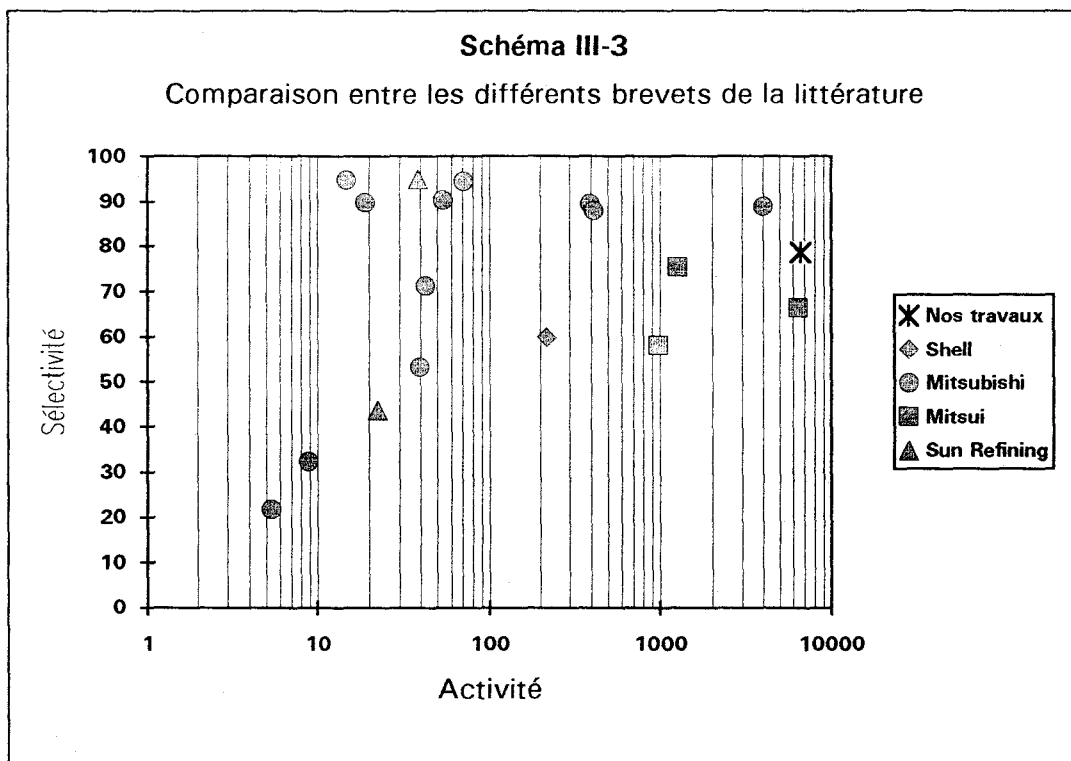
Pour comparer notre système aux brevets existants, nous avons répertorié pour chacun d'entre eux la meilleure activité et sélectivité qu'ils présentaient.

Nous avons représenté dans un diagramme la sélectivité en fonction de l'activité; comme les activités sont très inégales (entre 50 et 6600 h⁻¹), une échelle logarithmique a été nécessaire.

Les résultats respectifs à chaque société sont reportés dans le schéma III-3.

Les meilleurs résultats se situent en haut (meilleure sélectivité) et à droite (meilleure activité).

A la lecture du schéma III-3, on peut dire que notre système représente l'un des meilleurs pour réaliser la carbonylation oxydante du styrène en cinnamate de méthyle.



4 - Décarbonylation par LiOCH_3 associé à d'autres réoxydants

Bien que nous soyons arrivés à mettre en oeuvre un système ne nécessitant plus une source de CO, le problème relatif aux risques d'explosion n'est pas résolu.

Il y a peu de chance pour que nous arrivions à nous passer de la présence de monoxyde de carbone puisqu'il faudrait activer le formiate de méthyle par sa liaison H-COOMe et ce problème semble à l'heure actuelle insurmontable pour des complexes au palladium.

Une solution serait donc de ne pas utiliser l'oxygène comme réoxydant mais par exemple des quinones qui éviteraient d'employer des mélanges présentant des risques d'explosion.

Nous avons réalisé quelques tests en cherchant à décarbonyler le formiate de méthyle par LiOCH_3 tout en étant en présence de quinones, ce qui permettrait de faire une carbonylation oxydante en continu. Malheureusement nous n'avons jamais réussi à décarbonyler le formiate de méthyle !

Ceci est sans doute dû au fait que l'ion méthylate est un réducteur. Or dès que nous l'avons associé à un oxydant (O_2 , quinones ...), la décarbonylation ne se produisait pas, le méthylate réagit donc sans doute avec l'oxydant et il ne peut plus décarbonyler le

formiate de méthyle, aussi il serait vain de chercher à associer l'étape de décarbonylation avec celle de la carbonylation oxydante.

B - Extension aux formiates supérieurs

Nous avons, pour l'instant, toujours travaillé avec le formiate de méthyle. Il nous a paru intéressant d'étudier le comportement des formiates d'alkyle plus lourds avec notre système $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2 / \text{CuCl} / \text{LiOCH}_3$. Ces résultats sont répertoriés dans le tableau III-9.

Tableau III-9
Carbonylation oxydante du styrène par des formiates d'alkyles ^a

Test	Formiate d'alkyle	Conversion du styrène (%)	Sélectivités en (%)				TTU cinnamate (%)
			Benzaldéhyde	Acétophénone	Cinnamate	Succinate	
104	HCOOCH_3	68,3	8,3	2,4	84,6	0,3	57,8
105	HCOOC_2H_5	54,1	21,3	3,0	58,7	5,8	31,8
106	HCOOC_3H_7	54,3	14,8	2,6	56,4	8,3	30,6
107	HCOOC_4H_9	53,9	12,9	2,3	49,0	15,6	26,4


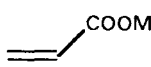
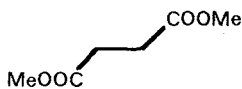

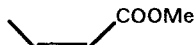
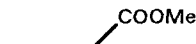

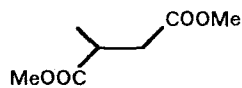


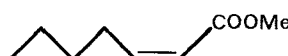


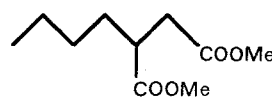

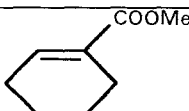
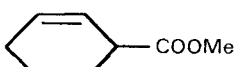
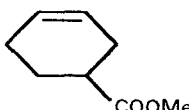
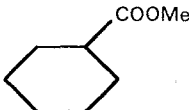
^a Styrène : 90 mmol Formiate d'alkyle : 35 ml $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$: $1 \cdot 10^{-2}$ mmol CuCl : 1 mmol LiOCH₃ : 5 mmol T = 130°C Durée : 3 heures.
La décarbonylation est effectuée jusqu'à une pression totale de 25 bar (à 130°C) puis l'air (60 bar) est ajouté.

Lorsque l'on augmente la longueur de la chaîne alkyle des formiates, on peut affirmer que la carbonylation oxydante reste performante, même si le taux de transformation utile baisse légèrement.

C - Extension à d'autres oléfines

Toujours dans le but d'étendre notre système $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2 / \text{CuCl} / \text{LiOCH}_3$ à un grand champ d'action, nous avons réalisé des carbonylations oxydantes de plusieurs oléfines. Ces résultats ont été rassemblés dans le tableau III-10.

Tableau III-10
 Carbonylation oxydante de différentes oléfines ^a

Oléfine (quantité)	Esters insaturés formés	Sous-produits formés (sélectivité en %)	Sélectivité en esters insaturés (%)	TTU esters insaturés (%)
 (20 bar)		 (10 %)	85	80
 (9 bar)	  	 (40 %)	50	10
 (80 mmol)	   	isomérisation de l'héx-1-ène en héx-2-ène  (10 %)	85	27,5
 (100 mmol)	  	 (20%)	75	16

^a Formiate d'alkyle : 35 ml PdCl₂(PPh₃)₂ : 1 10⁻² mmol CuCl : 1 mmol LiOCH₃ : 5 mmol
 T = 130°C Durée : 1 heures. La décarbonylation est effectuée jusqu'à une pression totale de 25 bar
 (à 130°C) puis l'air (60 bar) est ajouté.

De ces tests on peut dire que la plupart des oléfines donnent des résultats corrects en carbonylation oxydante. Mais dès que les produits formés sont susceptibles de subir une isomérisation, celle-ci est observée. Les meilleurs résultats sont donc obtenus avec des oléfines ne présentant pas cette particularité, c'est à dire l'éthylène et le styrène.

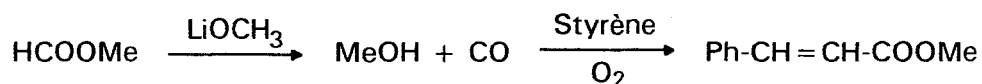
Nous avons aussi réalisé des tests sur le butadiène, mais des réactions de dimérisation sont apparues et se caractérisent par une brusque montée en pression et en température (80 bar et 100°C en 2 minutes !). Ces réactions secondaires donnent une

sélectivité en produits carbonylés très faibles (< 5%). Le seul produit d'oxycarbonylation détecté était le pentadiénoate de méthyle ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOMe}$).

D - CONCLUSIONS

Nous avons mis au point un système qui ne nécessite plus l'introduction de monoxyde de carbone mais celui-ci est produit par décarbonylation du formiate de méthyle.

L'originalité de notre système catalytique est sa compatibilité entre l'étape de décarbonylation et l'étape de carbonylation oxydante : il suffit d'ajouter l'air lorsque l'on souhaite démarrer l'oxycarbonylation et aucun promoteur ou catalyseur.



Ce système ne résout pas le problème du mélange CO / O_2 .

Il se situe parmi les plus performants parmi ceux décrits pour la synthèse de cinnamate de méthyle par carbonylation oxydante du styrène.

Notre système catalytique permet aussi l'oxycarbonylation d'autres oléfines (éthylène, propène, ...). L'utilisation de formiates d'alkyle plus lourds (éthyle, propyle, butyle, ...) ne réduit pratiquement pas les performances du système.

Chapitre IV

Etude mécanistique

A - LE CYCLE CATALYTIQUE

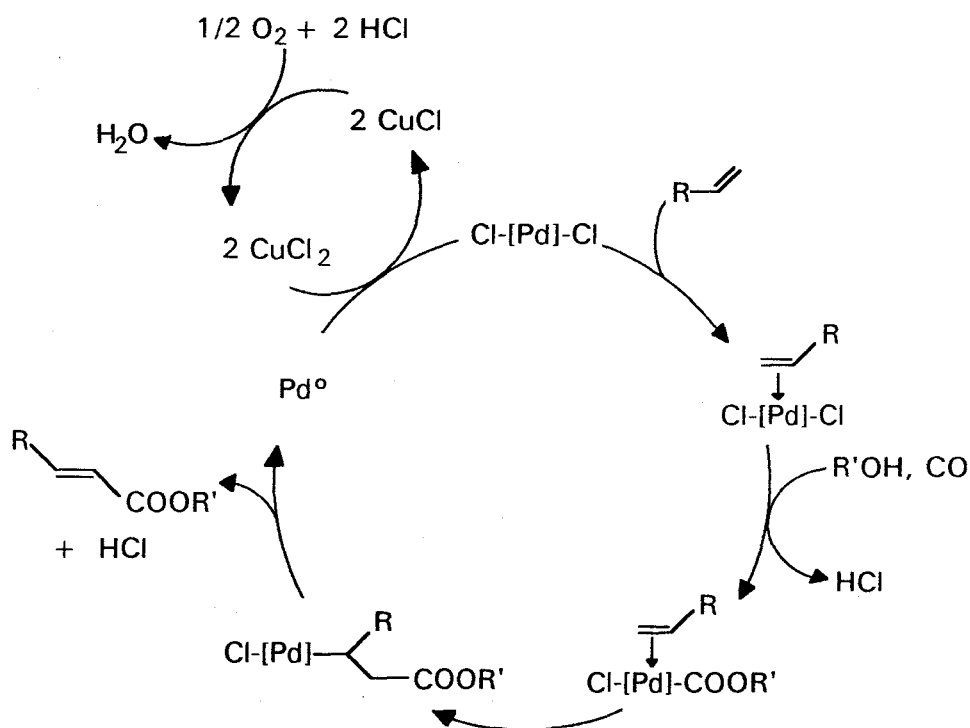
1 - Bibliographie

Le formiate de méthyle réagissant vraisemblablement par décarbonylation (cf § II.B.8.3), nous allons donc nous intéresser au mécanisme de la carbonylation oxydante en prenant comme source d'alcoxy directement l'alcool.

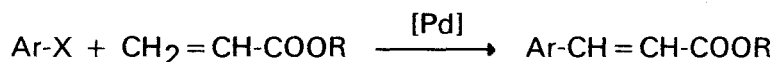
Nous avons vu que l'espèce clé du mécanisme de la carbonylation oxydante est un complexe alcoxycarbonyle de palladium (cf § I.A.5.3). De notre étude bibliographique, nous pouvons dégager un cycle catalytique pour cette réaction :

Schéma IV-1

Cycle catalytique possible pour la carbonylation oxydante des oléfines

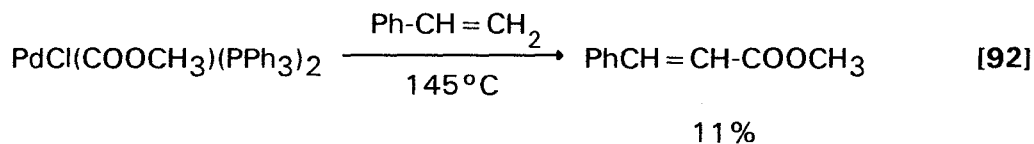


L'étape conduisant à la double liaison consiste en une β H-élimination bien connue pour s'effectuer sur le palladium, par exemple dans la réaction dite de Heck [136].

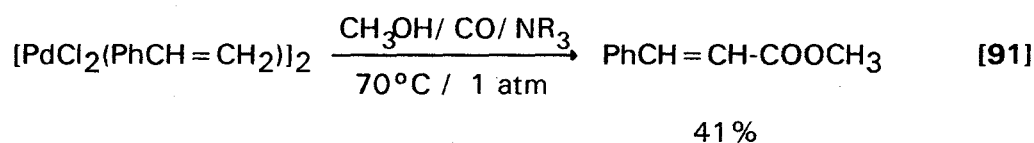


Plusieurs études ont été menées au sujet des étapes du cycle catalytique :

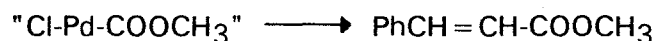
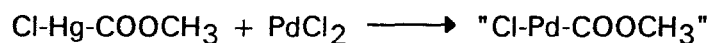
- la première montre qu'un complexe alcoxycarbonyle peut donner un produit d'oxycarbonylation par réaction avec une oléfine :



- la deuxième faisant intervenir un complexe π -oléfinique du palladium qui réagit sur un alcool et du monoxyde carbone en présence de triéthylamine (donc capable de générer des espèces alcoxycarbonyles) :

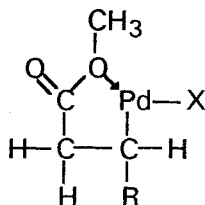


Heck [89] a étudié la régiosélectivité de l'étape conduisant à l'ester insaturé :



Il a montré en particulier qu'un effet stérique régit cette réaction, c'est à dire que le groupement organique s'additionne sur le moins substitué des carbones de la double liaison et le groupement palladium sur le plus substitué.

Il a aussi expliqué la formation de l'ester sous sa forme trans par un effet de chélation du groupement ester :



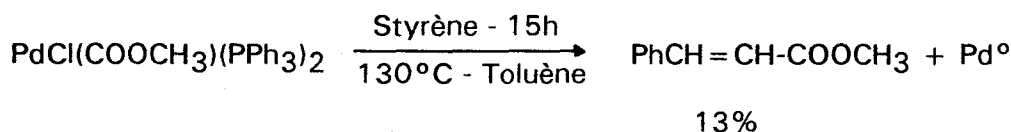
De ces résultats, on peut affirmer qu'un complexe alcoxycarbonyle est capable de générer, en présence de styrène, une molécule de cinnamate. Vu l'importance que présentent ces réactions, nous nous sommes attachés à les reproduire.

2 - Etude des étapes du mécanisme

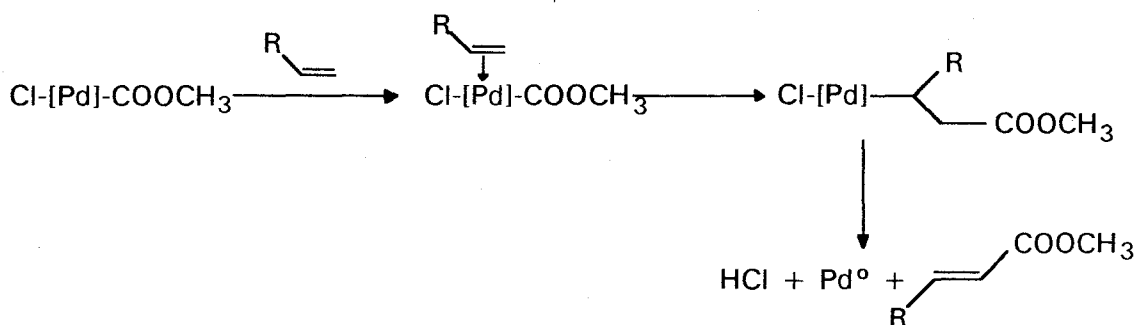
$\text{PdCl}(\text{COOCH}_3)(\text{PPh}_3)_2$ a été synthétisé selon la méthode décrite par Hidaï [77] (cf partie expérimentale).

Lorsque ce complexe a été porté à 145°C en présence de styrène, comme indiqué dans la publication de référence [92], nous avons observé une polymérisation de l'oléfine en moins de 2 heures. Il nous a donc semblé nécessaire d'utiliser un solvant, par exemple le toluène, pour travailler en solution moins concentrée.

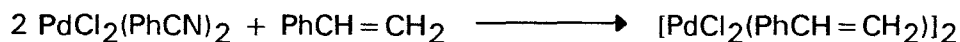
L'ajout de phosphine (PPh_3) préconisé dans cet article, ne s'est pas avéré utile. En 15 heures à 130°C dans le toluène, le complexe alcoxycarbonyle réagit avec le styrène pour donner 13% de cinnamate de méthyle comme produit majoritaire et un dépôt de palladium métallique. Nous retrouverons donc un résultat analogue à celui de la littérature :



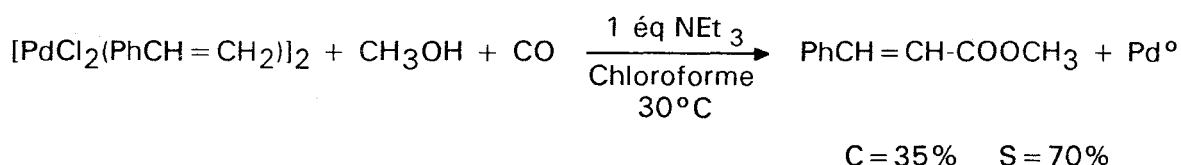
Cela confirme que l'étape ci-après est possible :



Dans le même but, nous avons synthétisé $[\text{PdCl}_2(\text{PhCH}=\text{CH}_2)]_2$ selon la méthode décrite par Kharasch et collaborateurs [137] :



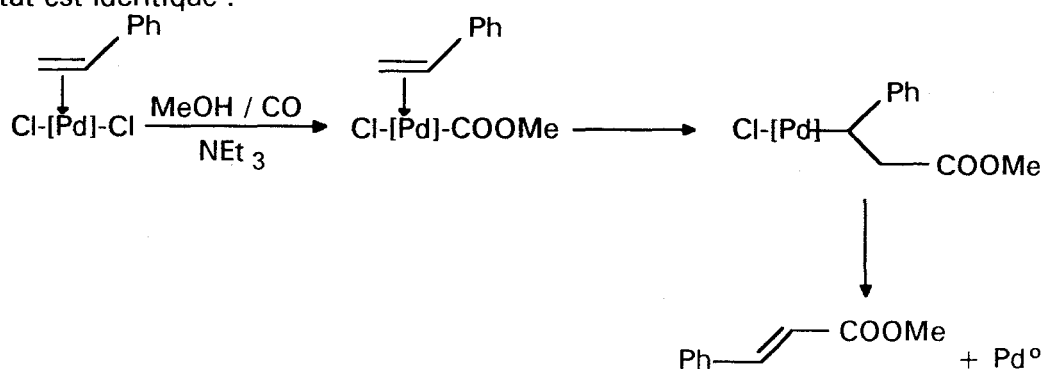
La réaction de ce dimère avec le méthanol, en présence de CO et un équivalent de triéthylamine conduit au cinnamate de méthyle. Cette fois encore nous retrouvons un résultat analogue à celui décrit par la littérature [91] :



Notons que la r\u00e9action provoque la formation d'un miroir de palladium sur les parois du tube de Schlenk.

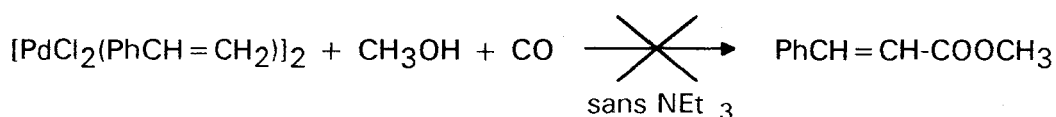
Cette r\u00e9action concerne aussi l'\u00e9tape faisant intervenir un complexe alcoxycarbonyle : en effet le m\u00e9thanol et le monoxyde de carbone en pr\u00e9sence de tri\u00e9thylamine est en fait la m\u00e9thode d\u00e9crite par Hida\u00ef pour former ce type de compos\u00e9.

Le chemin menant au cinnamate de m\u00e9thyle est toutefois diff\u00e9rent puisque l'ol\u00e9fine est d'abord complex\u00e9e au palladium avant la formation du groupement -COOCH₃, mais le r\u00e9sultat est identique :

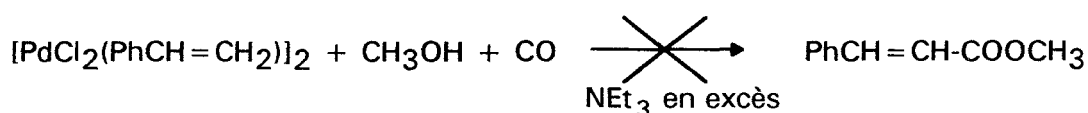


Les produits secondaires associ\u00e9s au cinnamate de m\u00e9thyle sont dans ce cas les deux esters satur\u00e9s (lin\u00e9aires et branch\u00e9s) ainsi qu'une trace de ph\u00e9nylsuccinate de m\u00e9thyle, ce qui s'apparente plus aux r\u00e9sultats des tests catalytiques. De plus le rendement de 35% en cinnamate de m\u00e9thyle est meilleur que celui observ\u00e9 dans la r\u00e9action du styr\u00e8ne sur PdCl(COOMe)(PPh₃)₂. Il semble donc plus probable que le styr\u00e8ne se complexe sur le catalyseur avant la formation de l'entit\u00e9 alcoxycarbonyle, c'est \u00e0 dire comme nous l'avons d\u00e9crit dans notre cycle catalytique pr\u00e9c\u00e9dent.

La base, en l'occurrence la tri\u00e9thylamine, est n\u00e9cessaire pour avoir une r\u00e9action : si elle est absente, aucune formation de cinnamate n'est d\u00e9tect\u00e9e, le styr\u00e8ne \u00e9tant d\u00e9complex\u00e9 et le palladium est r\u00e9duit (certainement par le CO) sous forme de miroir d\u00e8s que le monoxyde de carbone est introduit.



Il est impératif que cette base soit ajoutée en quantité stoechiométrique : un excès de triéthylamine (> 2 éq) est néfaste à la réaction. On observe le même résultat qu'en son absence, c'est à dire une réduction du complexe palladié et aucune formation de produits. Cela se rapproche des tests catalytiques où les amines et les solvants comportant un atome d'azote inhibaient la réaction d'oxycarbonylation (cf § III.A.1). La même conclusion s'impose : la présence d'amine en excès doit former des complexes du type [Pd]-(NR₃)_x qui gênent la complexation de l'oléfine sur le catalyseur.



3 - Conclusions

La βH-élimination est une étape difficile à cerner, le complexe $\text{Cl}-[\text{Pd}]-\begin{array}{l} \text{Ph} \\ | \\ \text{---} \\ | \\ \text{COOR} \end{array}$ n'ayant pas été isolé. En effet il doit être si réactif qu'il donne spontanément du cinnamate de méthyle et du palladium zéro.

La dernière étape à étudier est l'intervention du cuivre dans le cycle catalytique. Nous avons vu que ce réoxydant était le meilleur, tant du point de vue de l'activité que de la sélectivité. Nous allons donc essayer de proposer des explications à ce phénomène.

B - ETUDE DE LA REACTIVITE DU COUPLE Pd /Cu

1 - Introduction

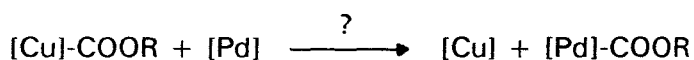
Le cuivre est le réoxydant de prédilection du palladium dans bien des cas, comme l'a montré notre étude bibliographique. En effet, et nous l'avons aussi remarqué lors de nos manipulations, le cuivre procure au palladium une grande activité. Nous allons essayer d'expliquer cette "synergie".

2 - Transfert d'unités alcoxycarbonyles

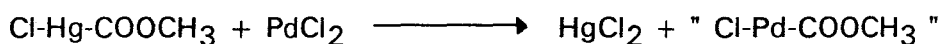
2.1 - Introduction

Le cuivre est introduit dans le but d'oxyder le palladium au cours de la catalyse. Or, nous l'avons vu dans notre étude bibliographique, il a été montré que des complexes du type [Cu]-COOR étaient susceptibles de se former dans des conditions similaires aux nôtres

(cf § A.I.2 - synthèse de carbonates). En admettant que ces espèces existent dans notre milieu, il n'est pas interdit de penser que le cuivre puisse transférer son unité alcoxycarbonyle au palladium :



Des transferts analogues ont été réalisés par Heck [88-90], mais entre des complexes à base de mercure et de palladium :



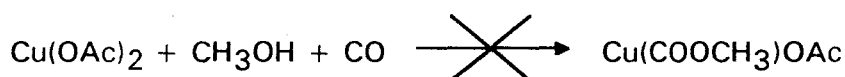
Bien que ces complexes alcoxycarbonyles au palladium n'aient pas été formellement identifiés dans ce cas, c'est pourtant la seule explication plausible pour la formation d'esters lorsque l'on mélange ClHgCOOCH_3 , PdCl_2 et une oléfine.

Nous avons tenté de synthétiser des complexes du type $[\text{Cu}]\text{-COOR}$ par les 2 méthodes que nous connaissions :

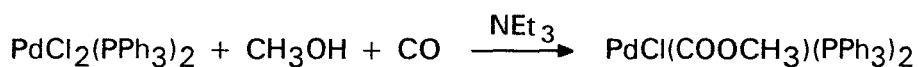
- méthode analogue à la synthèse de $\text{Hg}(\text{COOCH}_3)\text{OAc}$ [138] :



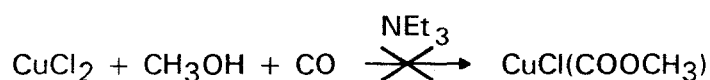
En adaptant ce système à l'acétate de cuivre ou au chlorure cuivrique, même à hautes températures et pressions, nous n'avons pas observé la formation du complexe recherché.



- méthode analogue à la synthèse de $\text{PdCl}(\text{COOCH}_3)(\text{PPh}_3)_2$ [77] :

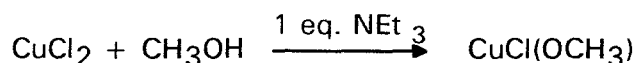


Une nouvelle fois, ce protocole n'a pas permis de réaliser la synthèse de l'alcoxycarbonyle de cuivre.



Par contre nous avons observé la formation quasi-instantanée d'un complexe vert dès que nous ajoutons la triéthylamine au mélange $\text{CuCl}_2 / \text{CH}_3\text{OH}$. L'analyse de ce produit

nous a révélé qu'il s'agissait du complexe $\text{CuCl}(\text{OCH}_3)$ lorsqu'un équivalent de triéthylamine était utilisé :

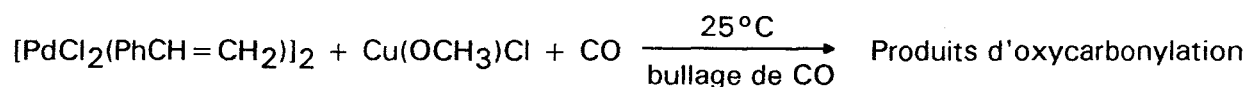


Ce complexe $\text{CuCl}(\text{OCH}_3)$, en présence de CO, donne du carbonate de méthyle et du chlorure cuivreux. Cette réaction a été bien étudiée par Romano et collaborateurs [72] qui ont suggéré le passage par une espèce $\text{CuCl}(\text{COOCH}_3)$ (cf § A.1.2). Nous allons donc étudier l'action de $\text{CuCl}(\text{OCH}_3)$ sur le complexe $[\text{PdCl}_2(\text{PhCH}=\text{CH}_2)]_2$ en présence de monoxyde de carbone.

Une autre possibilité de montrer un transfert d'alcoxycarbonyle est de se servir du seul complexe alcoxycarbonyle que nous possédons, c'est à dire $\text{PdCl}(\text{COOCH}_3)(\text{PPh}_3)_2$ que nous ferons réagir sur le complexe $[\text{PdCl}_2(\text{PhCH}=\text{CH}_2)]_2$.

2.2 - Emploi de $\text{Cu}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$

$\text{Cu}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$ a été utilisé comme source d'alcoxys lors de la réaction du dimère $[\text{PdCl}_2(\text{PhCH}=\text{CH}_2)]_2$ avec le monoxyde de carbone. Il y a formation de produits d'oxycarbonylation :



	Rendement
cinamate de méthyle	10,5 %
phénylsuccinate de méthyle	23,7 %
PhCHClCH_3	9,2 %
$\text{Ph-CH}(\text{Cl})\text{-CH}_2\text{COOCH}_3$	19,7 %
Styrène complexé ou décomplexé	37 %

Plusieurs conclusions peuvent être tirées :

- $\text{Cu}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$ peut être une source d'alcoxys.

- Comme la quantité de chlorure est importante par rapport aux alcoxys et au styrène, la proportion de produits chlorés est élevée. Nous pouvons rappeler que la formation de ce type de produits est une cause de désactivation du système par consommation des chlorures (cf § II.B.8.2). La formation de $\text{PhCHClCH}_2\text{COOCH}_3$ est due à une élimination

réductrice à la place de la β H-élimination au niveau de l'espèce $\text{Cl-[Pd]} \begin{array}{l} \text{Ph} \\ \text{COOR} \end{array}$, ce qui explique pourquoi $\text{PhCH}_2\text{CHClCOOCH}_3$ n'est pas détecté.

Il n'est pas prouvé que l'alcoxycarbone se forme sur le cuivre et qu'il puisse ensuite être transféré sur le palladium. On ne peut donc tirer aucune conclusion sur la possibilité de transfert de cette entité.

Dans cette réaction stoechiométrique, nous n'avons pratiquement pas observé de précipitation de palladium métallique : le cuivre peut en effet réoxyder immédiatement le palladium après la formation d'un produit. En revanche il y a précipitation d'un composé marron qui a été analysé par spectrométrie infrarouge et par analyse centésimale. Aucune étude R.M.N. n'a pu être effectuée à cause de son insolubilité dans les solvants usuels (chloroforme, benzène, DMSO, Toluène, dichlorométhane ...).

Le spectre infrarouge (cf partie expérimentale) révèle l'existence de bandes carbonyles (1971 et 1916 cm^{-1}), de bandes attribuées à des groupements méthoxys ($[\text{M}]-\text{O}$ 613 cm^{-1} et $\text{O}-\text{C}$ $1014-1092 \text{ cm}^{-1}$).

L'analyse centésimale (en pourcentage massique) donne pour chaque élément présent :

	C	H	O	Cl	Cu	Pd
%	5,31	0,96	8,20	32,00	36,30	17,21

En ramenant par atome, on peut dire que pour chaque atome de palladium nous avons :

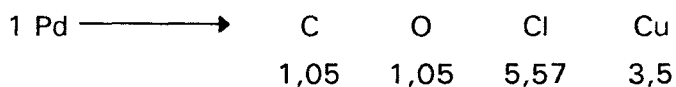
1 Pd \longrightarrow	C	H	O	Cl	Cu
	2,73	5,93	3,17	5,57	3,50

Sachant que les groupements comportant des carbones susceptibles de se trouver sur le palladium ou le cuivre sont $-\text{CO}$ ou $-\text{OCH}_3$ (l'infrarouge permet de montrer qu'il n'a plus complexation de styrène), il est envisageable d'affirmer qu'il y a autant de carbone que d'oxygène dans notre composé. Il y a donc un excédent de 0,44 oxygène qui peut provenir de molécules d'eau.

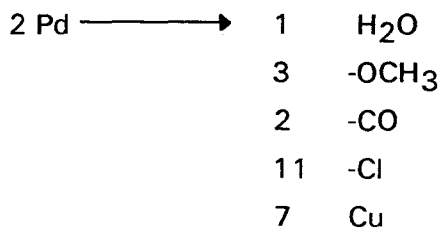
En retirant 0,44 molécule d'eau pour 1 palladium, il reste

1 Pd \longrightarrow	C	H	O	Cl	Cu
	2,73	5,05	2,73	5,57	3,50

En fait, les hydrogènes restants ne peuvent plus provenir que de $-OCH_3$, il y a donc 1,68 $-OCH_3$ par atome de Pd et il reste :



En résumé, en ramenant à 2 atomes de palladium et en arrondissant, la composition peut s'écrire :

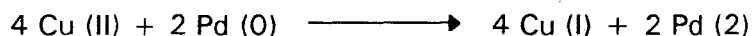


On peut comparer les pourcentages de cette distribution à ceux obtenus en analyse :

	C	H	O	Cl	Cu	Pd
analyse centésimale	5,31	0,96	8,20	32,00	36,30	17,21
distribution supposée	4,93	0,90	7,90	32,15	36,59	17,52

Le nombre de groupements Cl, $-OCH_3$ et $-CO$ est donc proche de la réalité.

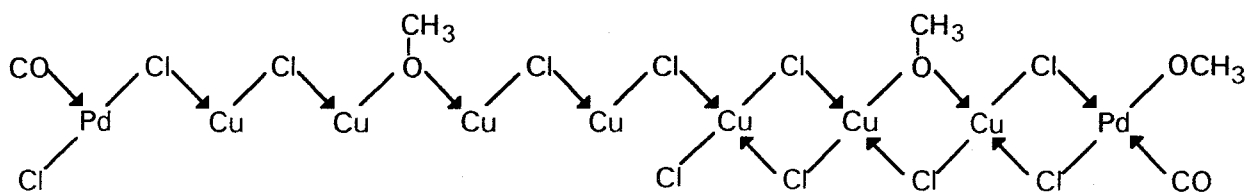
Nous savons qu'il faut 4 atomes de cuivre pour réoxyder 2 atomes de palladium :



En considérant qu'il y a 4 atomes de cuivre de degré d'oxydation 1, on peut établir comme exemple une structure du type du schéma IV-2. On sait que les groupements $-CO$ sont terminaux (déterminé par infrarouge).

Schéma IV-2

Exemple de formule possible pour le complexe mixte Pd/Cu



De cette analyse on peut dire que :

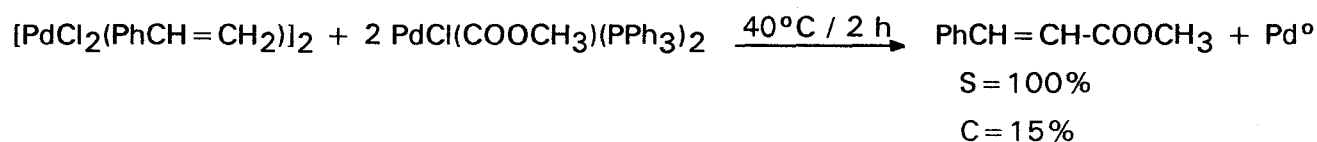
- le cuivre réoxyde facilement le palladium (30°C sans oxygène).
- en réoxydant le palladium, le cuivre peut former un "polymère" bi-métallique comportant des groupements carbonyles.

De par la proximité des atomes, il n'est pas interdit de penser que cette structure puisse faciliter les transferts de ligands entre le cuivre et le palladium.

2.3 - Emploi de PdCl(COOCH₃)(PPh₃)₂

Le seul complexe alcoxycarbonyle que l'on avait à notre disposition était donc PdCl(COOCH₃)(PPh₃)₂.

Pour vérifier les possibilités de transfert de cet alcoxycarbonyle, nous l'avons mis en présence du dimère [PdCl₂(PhCH=CH₂)]₂ dans le chloroforme (cf partie expérimentale) à la température de 40°C. Nous avons observé une formation sélective de cinnamate de méthyle avec un rendement de 15%.



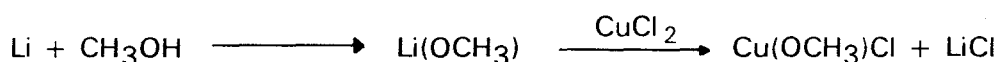
Il y a donc transfert de ligands entre ces 2 complexes. Il est peu probable que ce soit le styrène qui soit transféré car ceci supposerait une décomplexation qui donnerait du styrène libre pour ensuite se recomplexer sur PdCl(COOCH₃)(PPh₃)₂. Mais nous avons vu qu'il fallait une température élevée pour avoir la réaction du styrène sur ce complexe. Il y a donc probablement transfert du groupement alcoxycarbonyle vers le dimère. Le seul cas de transfert de ce type de groupement est, à notre connaissance, celui décrit par Heck entre Cl-Hg-COOCH₃ et PdCl₂ [90].

Le même type de transfert pourrait donc se produire avec des complexes du cuivre et donc expliquer les bonnes performances du système palladium- cuivre. Malheureusement comme nous n'avons pas réussi à synthétiser des complexes du type [Cu]-COOR, l'existence de tels transferts n'est pas démontrée.

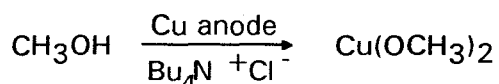
3 - Synthèse d'alcoxcuivriques

Nous avons trouvé 3 synthèses d'alcoxcuivriques ou cuivreux dans la littérature :

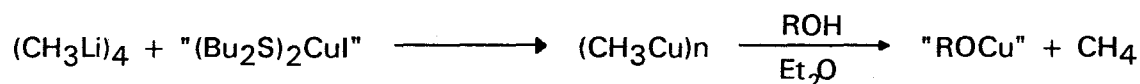
- à partir de méthylate de sodium [139] :



- par électrochimie [140] :



- à partir de complexes alkyles [141] :



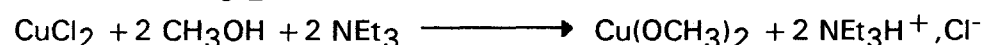
Ces synthèses sont en général assez peu aisées à réaliser : présence de lithium métallique, appareillage électrochimique ou manipulation d'alkyles de lithium.

Notre nouvelle synthèse semble donc beaucoup plus simple que celles décrites dans la littérature :



Il suffit d'ajouter 1 équivalent de triéthylamine à une solution alcoolique de chlorure cuivrique pour obtenir le précipité $\text{Cu}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$ pratiquement pur, puisque le sel d'ammonium conjointement formé reste soluble dans l'alcool.

De même, en ajoutant 2 équivalents de triéthylamine, il est possible de réaliser la synthèse de $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$:



Nous avons aussi dans ce cas précipitation de $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ sous la forme d'une poudre bleue pratiquement pure.

L'ajout d'une amine ou d'ammoniaque à un mélange d'alcool et de MCl_x est un procédé bien connu de synthèse de métaux alcoxys. Ainsi on peut rencontrer dans la littérature des synthèses s'effectuant selon cette méthode pour le silicium [142], le titane [143], le zirconium [144], le fer [145], le vanadium [146], l'uranium [147]... mais nous n'avons rencontré aucune publication relatant la synthèse d'alcoolates de cuivre selon cette technique.

C - CATALYSE AU CUIVRE

Nous avons déjà signalé le rôle ambigu du cuivre dans notre étude bibliographique (cf § I.A.6) : en effet des produits d'oxycarbonylation peuvent être formés sans avoir recours aux catalyseurs de palladium.

Pour vérifier ces résultats, nous avons accompli quelques tests en prenant uniquement des sels de cuivre comme catalyseurs.

La température à laquelle la carbonylation oxydante des complexes du cuivre a été observée est plus élevée que dans le cas du palladium : $140^{\circ}\text{C} < T < 170^{\circ}\text{C}$ (cf § I.A.6)

Nous avons donc réalisé un test où le catalyseur est CuCl_2 à une température de 170°C en présence de méthanol, de styrène, de monoxyde de carbone et d'air : une formation de produit de carbonylation oxydante est détectée selon les proportions suivantes :

CuCl_2	: 1 mmol		
CH_3OH	: 40 ml		carbonate de méthyle : 53 mmol
Styrène	: 90 mmol	→ 2 heures	cinnamate de méthyle : 3,9 mmol
Pco	: 25 bar		esters saturés : 1,6 mmol
Pair	: 75 bar		benzaldéhyde : 8,1 mmol
Température	: 170°C		

Comme dans le cas du palladium, cette réaction en solution alcoolique est très corrosive.

La conclusion est évidente : le cuivre est capable d'engendrer la formation de produits d'oxycarbonylation avec une oléfine, mais le rendement est faible (TTU = 4,3 %). On retrouve aussi la production importante de carbonate de méthyle décrite par Romano et collaborateurs [73].

Pour voir si le phénomène peut se transposer au formiate de méthyle, nous avons effectué une manipulation similaire en remplaçant le méthanol par le formiate de méthyle. Le cinnamate de méthyle devient alors le produit majoritaire :

CuCl_2	: 1 mmol		
HCOOCH_3	: 40 ml		carbonate de méthyle : 2 mmol
Styrène	: 90 mmol	→ 2 heures	cinnamate de méthyle : 16 mmol
Pco	: 25 bar		esters saturés : 3 mmol
Pair	: 75 bar		benzaldéhyde : 13,7 mmol
Température	: 170°C		

La réaction n'est plus corrosive. Sans la présence de grandes quantités de méthanol, la formation de carbonates est très faible, comme dans le cas de la catalyse au palladium. La sélectivité du cinnamate de méthyle est d'environ 40% pour un TTU de 17,8%.

Avec le formiate de méthyle, le cuivre est encore capable de former des groupements alcoxycarbonyles. Nous avons aussi observé une lente décarbonylation du formiate de méthyle en méthanol et monoxyde de carbone : seul le cuivre est capable de jouer ce rôle de catalyseur de décarbonylation. Cela explique pourquoi celle-ci ne se faisait pas avec des oxydants de type quinones lorsque le cuivre était absent (cf test 63 § II.B.8.3).

La catalyse au cuivre diffère cependant de celle au palladium dans de nombreux cas :

- Des tests effectués avec CuCl montrent qu'il n'est pas actif en tant que catalyseur, alors que c'était le meilleur réoxydant du palladium dans notre étude.

- L'ajout d'acétates inhibe la réaction.

- En dessous de 160°C, la réaction d'oxycarbonylation des oléfines est inexistante.

- En oxycarbonylant de l'éthylène, le succinate de méthyle est majoritaire (S = 80% - 11 mmoles de succinate produites en 4 heures) alors que l'acrylate de méthyle était majoritaire dans la catalyse au palladium.

- La réaction du propène donne des diesters majoritairement alors que les esters insaturés étaient prédominants dans le cas du palladium.

Il semble donc que la β H-élimination se fasse moins facilement avec le complexe du cuivre qu'avec ceux du palladium.

Ces résultats montrent une fois de plus que le cuivre est capable, non seulement de former des espèces alcoxycarbonyles, mais aussi de catalyser une réaction d'oxycarbonylation des oléfines qui reste néanmoins beaucoup moins performante que celle catalysée par des complexes du palladium.

Cette différence de réactivité peut aussi être expliquée par la difficulté qu'à l'oléfine à se complexer au niveau du cuivre : c'est pourquoi il est peut être nécessaire d'avoir une température élevée pour faciliter cette complexation.

D - CONCLUSIONS

Notre étude mécanistique de la carbonylation oxydante des oléfines a permis de confirmer le passage par des complexes alcoxycarbonyles qui se forment, selon nos observations, après la complexation de l'oléfine.

Nous avons montré que le cuivre était susceptible de jouer plusieurs rôles dans notre réaction de carbonylation oxydante des oléfines par le formiate de méthyle :

- il réoxyde le palladium très facilement et peut former des "polymères" bimétalliques comportant des groupements carbonyles.

- il est capable de former des groupements alcoxycarbonyles. Il est probable que ceux-ci puissent ensuite être transférés au complexe palladié.

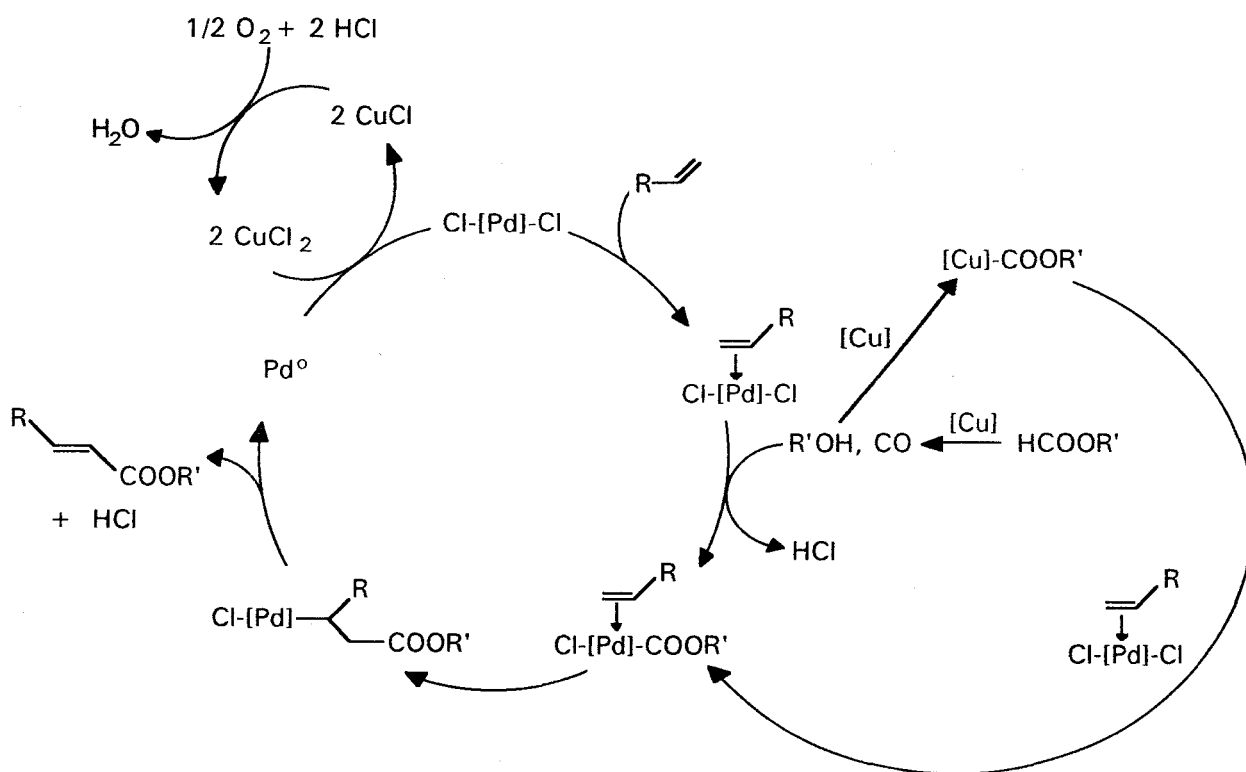
- il est aussi responsable de la lente décarbonylation du formiate de méthyle dans notre réaction d'oxycarbonylation.

Ces conclusions permettent de mieux comprendre pourquoi le cuivre est le réoxydant le mieux adaptée à notre oxycarbonylation.

On peut, grâce à cette discussion, apporter quelques compléments au niveau du cycle catalytique :

Schéma IV-3

Cycle catalytique possible pour la carbonylation oxydante des oléfines par les formiates.



CHAPITRE V

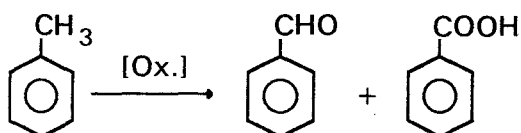
Oxydation du styrène en benzaldéhyde

A - BIBLIOGRAPHIE

1 - Introduction

Le benzaldéhyde est le principal sous-produit obtenu dans l'oxycarbonylation du styrène par le formiate de méthyle. Il nous a donc paru intéressant de comprendre sa formation dans le but de pouvoir la limiter.

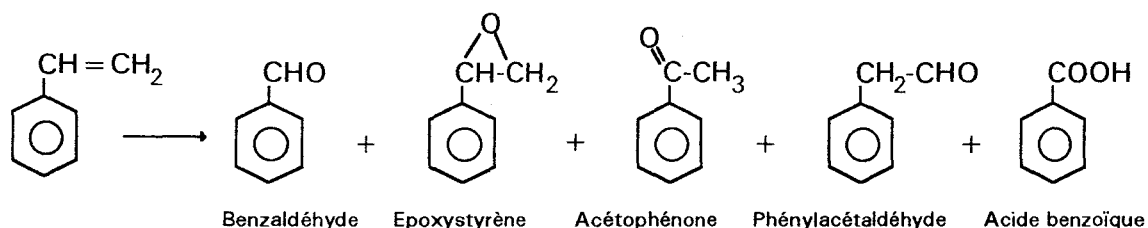
De plus, le benzaldéhyde est produit industriellement par oxydation du toluène. Mais il est difficile de s'arrêter à ce seul produit, l'oxydation se poursuivant jusqu'à l'acide benzoïque :



Dans les unités industrielles, le benzaldéhyde est donc obtenu comme sous-produit, ce qui implique une fluctuation importante de son prix.

Il serait donc avantageux de produire sélectivement du benzaldéhyde de façon simple et économique.

De nombreux travaux ont été entrepris sur l'oxydation du styrène depuis plus de 20 ans. Cette oxydation peut donner plusieurs produits différents :

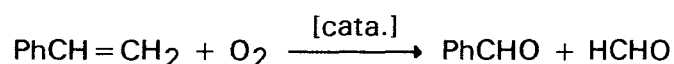


Nous parlerons peu des réactions où l'oxydant est différent de l'oxygène moléculaire, puisque ce n'est pas ce qui nous préoccupe, et que ces oxydants sont souvent bien plus coûteux que l'oxygène dans un procédé industriel.

Citons cependant les oxydants pouvant être utilisés : PhIO [148], H₂O₂ [149], HClO₄ [150], NaNO₂ [151], NaIO₄ [152]...

2 - Les oxydations du styrène par l'oxygène

L'autoxydation du styrène par l'oxygène moléculaire en benzaldéhyde se traduit par la réaction suivante :



Quelques travaux ont été réalisés pour étudier les espèces actives impliquées dans les réactions du cytochrome P-450 [161-163] (une mono-oxygénase). Mais la production en benzaldéhyde est toujours faible puisqu'en général le produit visé est l'époxystyrène. De plus, les catalyseurs sont souvent des métalloporphyrines, donc d'un accès assez peu aisé.

En revanche, d'autres recherches donnent des résultats plus significatifs sur la production de benzaldéhyde. Ces travaux sont schématisés dans le tableau V-1.

Nous pouvons remarquer que beaucoup de métaux catalysent cette réaction : Rh, Ir, Pd, Cr, Co, Bi, Sb, Te, ... Certains résultats sont très intéressants, par exemple les travaux sur le complexe de Wilkinson greffé sur un support hétérogène [157], où la conversion du styrène en benzaldéhyde est pratiquement quantitative.

Plusieurs enseignements peuvent être tirés de cette étude bibliographique :

- effet de la température : en dessous de 75°C [157], la formation de benzaldéhyde est prédominante, mais en chauffant il y a formation d'acide benzoïque.

- nature du solvant : l'oxydation du styrène a été réalisée dans des solvants variés [153]. La nature des produits d'oxydation obtenus dépend de la polarité du solvant utilisé. Dans un solvant tel que le dioxane, le benzaldéhyde est le produit principal, alors que dans un solvant de type alcool c'est l'acétophénone. Dans le toluène, il y a prépondérance à la fois du benzaldéhyde et de l'acétophénone.

Une étude mécanistique a montré que le benzaldéhyde est produit par un mécanisme radicalaire. En effet l'ajout d'initiateurs de radicaux [154,155] favorise sa production, alors que les inhibiteurs de radicaux la défavorise considérablement. Par contre la production d'acétophénone n'est aucunement affectée par ces ajouts, ce qui voudrait dire que ces produits sont formés par des mécanismes différents.

Il faut préciser que l'acétophénone est le produit d'oxydation de type "Wacker" et que les mécanismes invoqués dans sa formation font souvent appel à ce procédé [159,164].

Réf.	Système catalytique	Solvant	Oxydant	Durée (en heures)	Température (°C)	Quantité de Styène	Conversion du styrène (%)	Benzaldéhyde (Sélectivité) (%)	Acétophénone (Sélectivité) (%)	Epoxystyrène (Sélectivité) (%)	Polymères (%)
153	RhCl(PPh ₃) ₃	Dioxane	O ₂ : bullage	8	80	15 g	16	73	6,5	19,5	
154	IrCl(CO)(PPh ₃) ₂	Toluène	O ₂	6	75	6 ml	60	66,6	3,3	5	25
155	(RhCl(C ₂ H ₄) ₂) ₂	Tétralin	O ₂ 1atm	2	110	2,3 g	6-7	54	46		
156	Cata. hétérogène (Bi, Sb, Te, Pd)	AcOH	air 10kg/cm ²	2	90	93 mmol	21,5	68,2			
157	RhCl(PPh ₃) ₃ sur cata. hétéro.	Toluène	O ₂ : bullage (60 l/h)		75		~100	~100			
151	[Cr(Salen)(ONO)]	CH ₃ OH	O ₂ 1atm	7	26	8 mmol	6	97		3	
158	Réacteur muni de disques perforés en fer		O ₂ (100 l/h)	temps de contact : 55 mn	110		33-40	43-45		42-46	
159	Li ₂ PdCl ₄		O ₂ 1,1 atm		75			85			
160	Co(OAc) ₂	CH ₃ COOH	O ₂	8	70-85	100g	100	91			2

Différents systèmes d'oxydation du styrène en benzaldéhyde

Tableau n° V-1

Tableau V-1
Oxydation du styrène par $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}$ ^a

Essai	Catalyseur	Conversion du styrène (%)	Benzaldéhyde (mmol)	Acétophénone (mmol)	Sélectivité en benzaldéhyde (%)
108	$\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}$	32	12,1	1,7	84,0
109	-	1	0,8	0,1	88,9

^a $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}$: 0,5 mmol Styrène : 45 mmol Toluène : 40 ml $P_{\text{air}} = 100\text{bar}$
T = 100°C Durée : 2 heures

Nous allons donc étudier maintenant l'influence de la pression d'air, de la température, de la nature du solvant, du catalyseur employé...

2 - Influences des divers paramètres

2.1- Influence du catalyseur

Différents catalyseurs ont été testés : des sels ferriques, cuivriques et des complexes du rhodium qui donnaient de bons résultats dans la bibliographie.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau V-2
Influence de la nature du catalyseur ^a

Essai	Catalyseur	Conversion du styrène (%)	Benzaldéhyde formé (mmol)	Acétophénone formée (mmol)	Sélectivité en benzaldéhyde (%)
108	$\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}$	32	12,1	1,7	84
110	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	30,7	10,9	1,4	79
111	FeCl_3	10,9	4,2	0,3	85,7
112	CuCl_2	9,3	3,5	0,3	83,3
113	RhCl_3	13,3	5,0	0,4	83,3
114	$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	24,7	10,3	0,5	92,8

^a Catalyseur : 0,5 mmol Styrène : 45 mmol Toluène : 40 ml T = 100°C $P_{\text{air}} = 100\text{ bar}$
Durée : 2 heures

Les conclusions que l'on peut tirer sont :

- les catalyseurs à base de fer sont aussi performants que ceux décrits dans la littérature.
- un ligand NO ou NO₃ sur un complexe du fer augmente la réactivité.

Pour les prochains tests, nous utiliserons systématiquement Fe(NO₃)₃, car ce catalyseur est facile d'accès et est stable à l'air (ce qui n'est pas le cas de Fe(NO)₂Cl), donc plus facile à manipuler.

2.2 - Influence du solvant

Différents solvants ont été testés dans la réaction d'oxydation du styrène. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau V-3
Influence du solvant ^a

Essai	Solvant	Conversion du styrène (%)	Benzaldéhyde formé (mmol)	Acétophénone formée (mmol)	Sélectivité en benzaldéhyde (%)
115	sans	polymérisation			
110	Toluène	30,7	10,9	1,4	79,0
116	Ethanol	4,7	2,0	0,1	95,0
117	Acétone	68,4	20,0	2,6	64,9
118	Formiate de méthyle	49,1	17,6	2,6	79,7
119	Acétate d'éthyle	58,4	21,5	2,9	81,7
120	DMF	16,7	5,3	1,1	70,7

^a Fe(NO₃)₃ : 0,5 mmol Styrène : 45 mmol Solvant : 40 ml P_{air} = 100 bar T = 100°C
Durée : 2 heures

Nous nous apercevons que la nature du solvant a une grande importance.

Dans les solvants de type alcool, la réaction est inhibée. On retrouve les résultats observés dans le cas de la carbonylation oxydante du styrène dans le méthanol : en effet nous n'avions pas de benzaldéhyde, mais de l'acétophénone comme produit secondaire du cinnamate de méthyle. Par contre, lors des tests d'oxydation du styrène dans ces solvants, il n'y a pratiquement pas de formation d'acétophénone, ce qui diffère de la littérature [153] pour des catalyseurs au rhodium où ce produit était majoritaire.

En absence de solvant, nous observons une polymérisation du styrène. Il faut donc le "diluer" pour limiter ce phénomène.

Les meilleurs résultats sont donc obtenus dans les solvants de type esters, par exemple le formiate de méthyle ou l'acétate d'éthyle. L'acétone présente une bonne activité mais l'apparition de produits d'aldolisation grèvent lourdement la sélectivité en benzaldéhyde.

Nous retiendrons donc comme solvant usuel pour les tests suivants, l'acétate d'éthyle.

2.3 - Influence de la quantité de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Il nous a paru intéressant de regarder l'influence de la quantité de catalyseur utilisée :

Tableau V-4
Influence de la quantité de catalyseur ^a

Essai	Quantité de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (mmol)	Conversion du styrène (%)	Benzaldéhyde formé (mmol)	Acétophénone formée (mmol)	Sélectivité en benzaldéhyde (%)
121	0	0,5	0,2	0,05	80,0
122	0,03	14,2	5,3	0,9	82,8
123	0,12	43,1	15,9	2,8	82,0
124	0,25	52,2	19,3	2,8	82,1
119	0,50	58,4	21,5	2,9	81,7

^a Styrène : 45 mmol Acétate d'éthyle : 40 ml $P_{\text{air}}=100$ bar $T=100^\circ\text{C}$ Durée : 2 heures

On retrouve un processus classique en catalyse, c'est à dire que la quantité de produit formé dépend de la quantité de catalyseur introduite jusqu'à un certain point où ce n'est plus la quantité de catalyseur qui limite la réaction.

2.4 - Influence de la température

La température, nous l'avons vu dans la bibliographie, influe beaucoup sur la sélectivité en benzaldéhyde.

Nous avons testé notre système dans une gamme de température comprise entre 75°C et 160°C.

Tableau V-5
Influence de la température ^a

Essai	Température (°C)	Conversion du styrène (%)	Benzaldéhyde formé (mmol)	Acétophénone formée (mmol)	Sélectivité en benzaldéhyde (%)
125	75	2,8	1,2	0,05	96,0
126	100	22,9	8,7	1,2	84,5
127	130	73,1	17,9	9,9	54,4
128	160	73,7	18,1	7,0	54,5

^a Fe(NO₃)₃ : 0,12 mmol Styrène : 45 mmol Acétate d'éthyle : 40 ml Pair = 100 bar
Durée 1 heure

Comme on pouvait s'y attendre, le fait d'augmenter la température améliore l'activité du catalyseur.

Mais, chose plus surprenante, la sélectivité diminue de manière significative. Ce phénomène est dû à l'augmentation de la quantité d'acétophénone, et d'un autre produit le phénylacétaldéhyde et en revanche on n'observe pas d'acide benzoïque, contrairement à la bibliographie [157] qui affirme qu'une augmentation de température entraîne la production d'acide benzoïque.

Une température de 100°C semble un bon compromis entre l'activité et la sélectivité.

2.5 - Influence de la pression d'air

Pour évaluer l'influence de la pression d'air, il a fallu travailler dans un autoclave pourvu d'un système à circulation de gaz. En effet, aux faibles pressions, l'oxygène est consommé rapidement, et sa pression partielle devient infime.

Les tests ont donc été effectués à différentes pression avec un débit d'air de 50 ml/mn dans l'autoclave.

Tableau V-6
Influence de la pression d'air ^a

Essai	Pression d'air comprimé (bar)	Conversion du styrène (%)	Benzaldéhyde formé (mmol)	Acétophénone formé (mmol)	Sélectivité en benzaldéhyde (%)
129	30	25,3	9,5	1,2	83,3
130	60	40,0	14,9	2,0	82,8
119	100	58,4	21,5	2,9	81,7

^a Fe(NO₃)₃ : 0,5 mmol Styrène : 45 mmol Acétate d'éthyle : 40 ml T=100°C
Durée : 2 heures

Comme nous l'avions remarqué en carbonylation oxydante du styrène, la pression d'air influe directement sur la formation du benzaldéhyde.

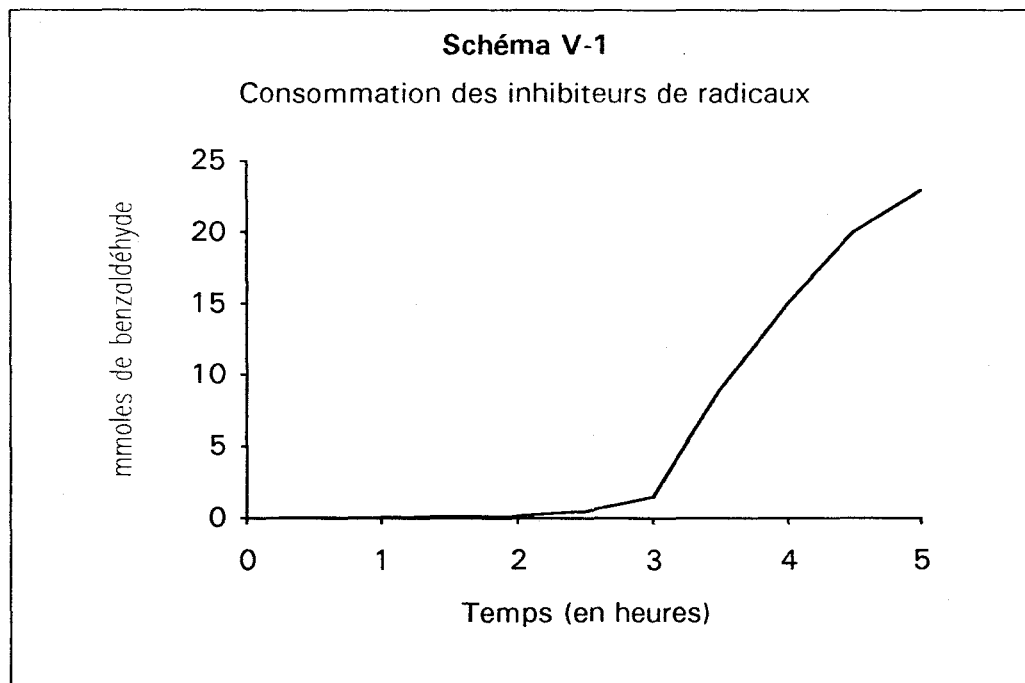
2.6 - Remarque

Lorsque le taux de conversion du styrène augmente, la concentration en benzaldéhyde, acétophénone et formaldéhyde augmentent. Des réactions d'aldolisation entre ces produits s'effectuent, c'est pourquoi nous avons comparé les tests à des conversion du styrène inférieures à 50% où la formation de ces produits reste négligeable.

3 - Etude mécanistique

La majorité des auteurs est en général unanime sur le fait que la production de benzaldéhyde relève d'un mécanisme radicalaire. Pour tenter de déterminer si notre système agissait selon un même mode d'activation de l'oxygène, nous avons réalisé un test en présence d'inhibiteurs de radicaux; Nous avons choisi le 2,6 ditertiobutyl 4 méthyl phénol (connu aussi sous le nom d'ionol).

En présence d'inhibiteur de radicaux, la réaction ne démarre pas. Un suivi chromatographique nous révèle que l'ionol est consommé. Au bout de 3 heures, il a totalement disparu et la réaction démarre (voir schéma suivant).

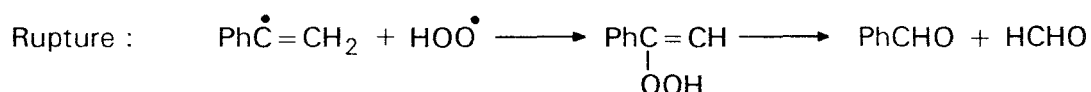
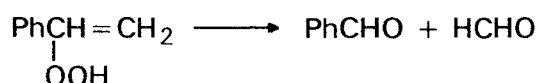
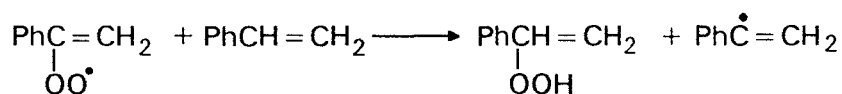
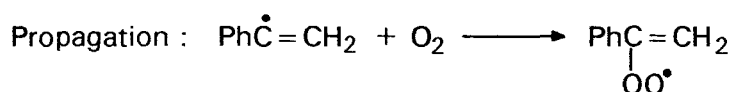
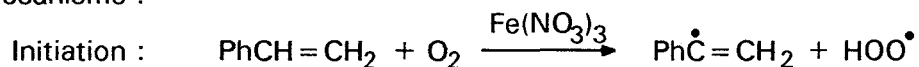


Dans notre cas, nous avons aussi passage par un mécanisme radicalaire.

Pour nous assurer que l'ion ferrique de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ avait un rôle dans la catalyse, nous avons réalisé une oxydation du styrène en présence de NaNO_3 : nous n'avons observé aucune formation de benzaldéhyde.

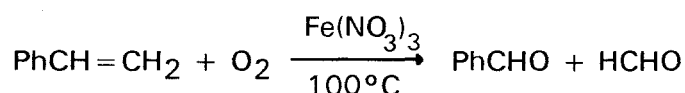
Nous pensons que le nitrate de fer est capable, en présence de styrène et d'oxygène, de générer des radicaux qui peuvent réaliser la coupure de la double liaison en 2 produits carbonylés.

Des études bibliographiques et de nos constatations, on peut établir une proposition de mécanisme :



C - CONCLUSION

Nous avons mis au point un système catalytique permettant l'oxydation sélective du styrène en benzaldéhyde par l'oxygène moléculaire.



Ce système présente un mécanisme radicalaire.

Il est important de travailler à faibles concentrations en styrène pour éviter des problèmes de polymérisation et d'aldolisation.

Enfin, c'est un système très simple, où l'oxydant et le catalyseur sont peu onéreux (air comprimé / nitrate de fer).

Nous venons de voir que pour limiter la formation du benzaldéhyde, il fallait soit diminuer la température, soit diminuer la pression d'air, soit travailler dans des solvants de type DMF ou alcools ou soit utiliser des inhibiteurs de radicaux.

Pour notre réaction d'oxycarbonylation, nous ne retiendrons que les inhibiteurs de radicaux, puisque les autres techniques diminuent aussi la production en cinnamate de méthyle. Toutefois, l'utilisation d'inhibiteurs en grande quantité n'est pas envisageable dans notre cas.

La formation de benzaldéhyde dans l'oxycarbonylation du styrène par le formiate de méthyle semble donc être incontournable. On peut cependant prendre des précautions en évitant le contact d'éléments susceptibles de donner des ions ferriques. L'usage d'un autoclave en Hastelloy est donc indiqué.

Chapitre VI

Partie expérimentale

A - PRODUITS ET REACTIFS

1 - Les gaz

Le monoxyde de carbone (N₂O), l'air comprimé et l'azote (U) proviennent de la société ALPHAGAZ et sont utilisés sans purification.

2 - Les réactifs et solvants

2.1 - Pour les réactions catalytiques

Nous avons vu que la réaction se déroulait sous atmosphère d'air et qu'elle produisait de l'eau : il était donc superflu de dépéroxyder sur alumine basique et de sécher les solvants ou les réactifs. Tous les produits et les solvants ont été utilisés sans purification préalable.

2.2 - pour les synthèses de complexes

Il est important dans les synthèses de complexes de travailler avec des solvants et des réactifs séchés et exempts d'oxygène .

Le méthanol et l'éthanol sont obtenus par distillation magnésienne sous courant d'azote et conservés en tube de Schlenk.

La triéthylamine, séchée sur des pastilles de soude, est ensuite distillée sous courant d'azote à partir d'une solution à 2% d'isocyanate de phényle.

Après un pré-séchage sur CaCl₂, le toluène et le benzène sont distillés sous courant d'azote en présence de sodium. Ils sont préalablement dépéroxydés par passage sur alumine basique WOELM super activée.

Le chloroforme est séché sur CaCl₂, distillé sur CaCl₂ et conservé en tube de Schlenk.

Le styrène est lavé par la soude pour retirer les inhibiteurs (tert-butanol), puis avec de l'eau, et séché plusieurs heures sur MgSO₄ et distillé à 25°C sous pression réduite en présence d'inhibiteurs de radicaux (0,005% p-tertbutylcathécol).

CuCl₂ s'hydrate facilement, il est donc recommandé de le conserver dans une étuve à 80°C minimum.

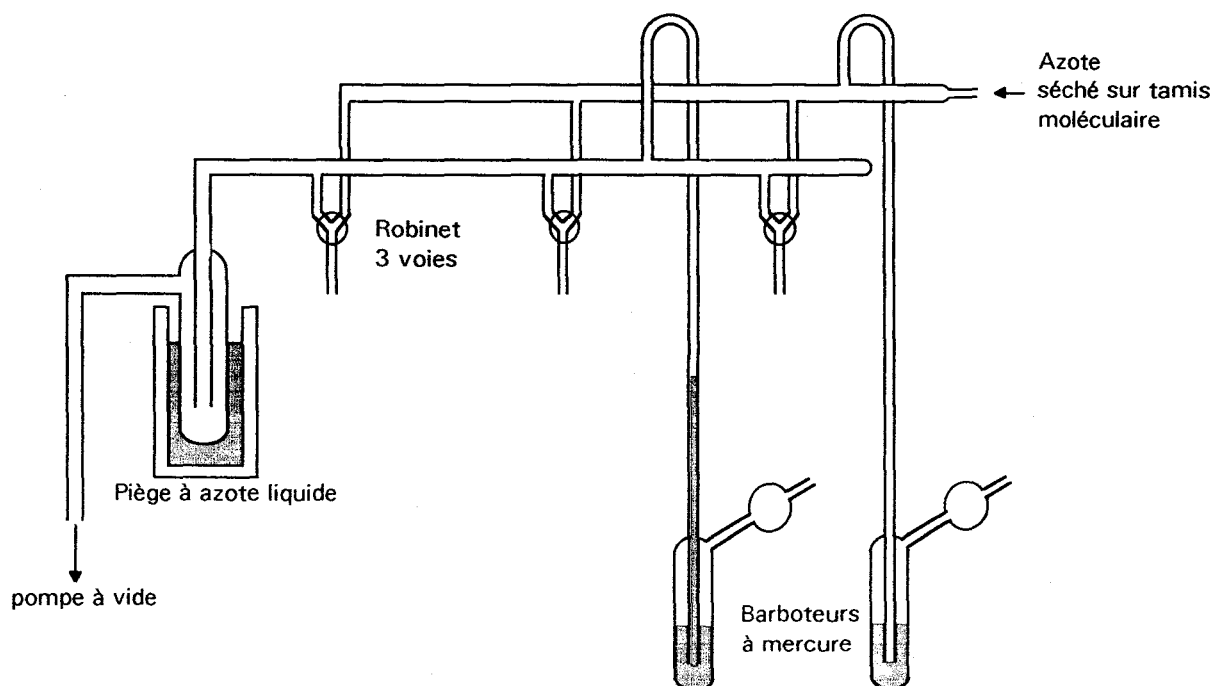
B - TECHNIQUES DE LABORATOIRE

1 - La rampe

Les produits sensibles à l'air et à l'eau sont manipulés sous atmosphère inerte à l'aide d'une rampe mixte comprenant une ligne à vide et une ligne à azote (schéma VI-1).

Schéma VI-1

Rampe mixte vide-azote



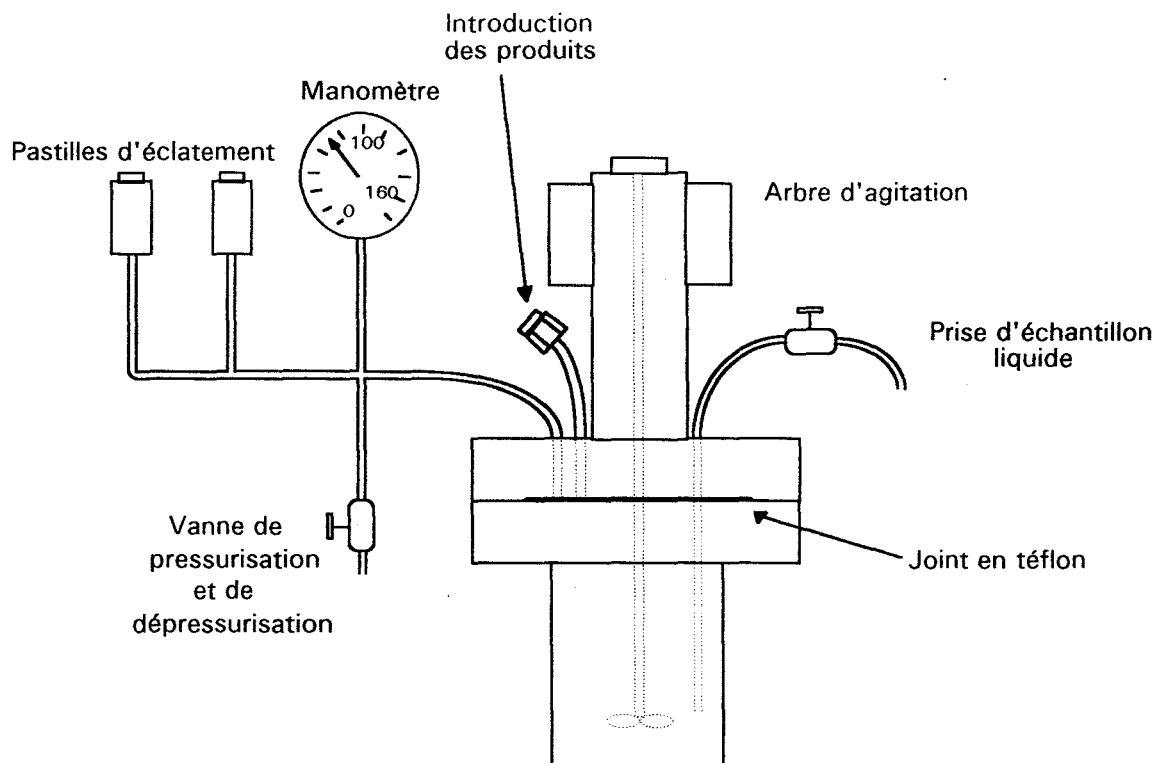
2 - L'autoclave

La majorité des réactions d'oxycarbonylation a été effectuée dans un autoclave en HASTELLOY d'une capacité de 100 ml (schéma VI-2), pouvant supporter des pressions de 250 bar et des températures de l'ordre de 300°C. Ce réacteur est équipé d'un manomètre 0-160 bar, de deux pastilles d'éclatement (prévues pour des pressions inférieures à 250 bar), d'une prise de température, d'une prise d'échantillon liquide, d'une vanne pour l'introduction des gaz, d'un orifice permettant l'introduction des produits et d'une agitation mécanique.

Le chauffage est assuré par un four électrique relié à un boîtier contenant 2 régulateurs en série pour la sécurité.

Schéma VI-2

Autoclave



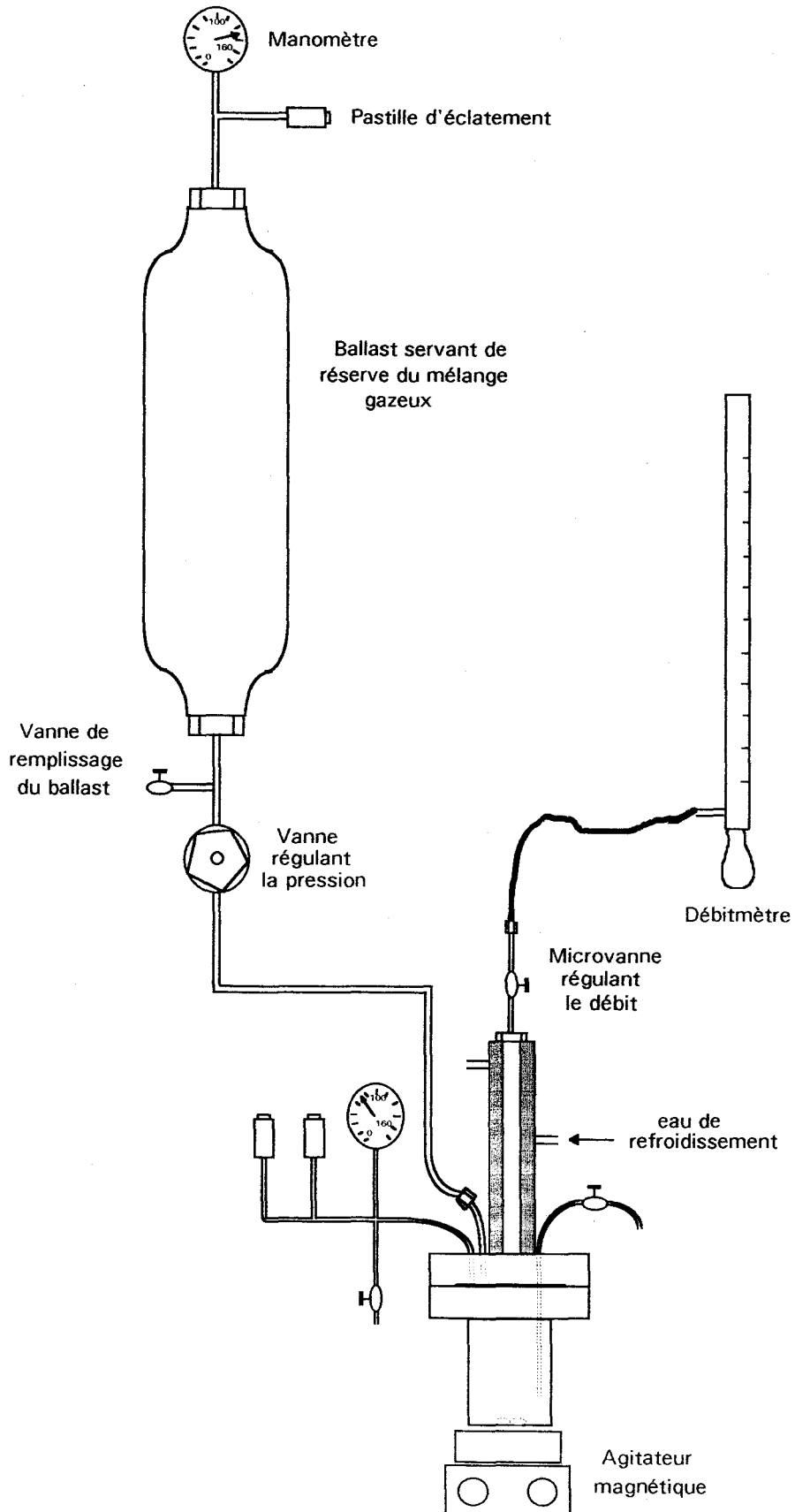
3 - L'autoclave équipé d'un système de circulation des gaz

Ce système permet d'avoir dans l'autoclave des pressions partielles constantes pour tous les gaz présents.

Le mélange gazeux est effectué à l'intérieur du ballast qui constitue une réserve de gaz (schéma VI-3) dont la pression finale doit être supérieure à celle du réacteur. La vanne de régulation de pression permet de choisir la pression de travail. La micro vanne permet de faire une "fuite" de gaz dans l'autoclave pour réaliser une circulation. Le débit de gaz à la sortie du réacteur est mesuré par un débitmètre à bulle de savon. Pour éviter des pertes de liquide par cette circulation, les gaz sont refroidis à la sortie, à l'aide d'un réfrigérant métallique supportant la pression, ce qui permet de condenser les liquides. Cette fois il n'y a plus de place pour un système d'agitation mécanique, on utilise donc un barreau aimanté et un agitateur magnétique.

Schéma VI-3

Autoclave muni du système de circulation des gaz



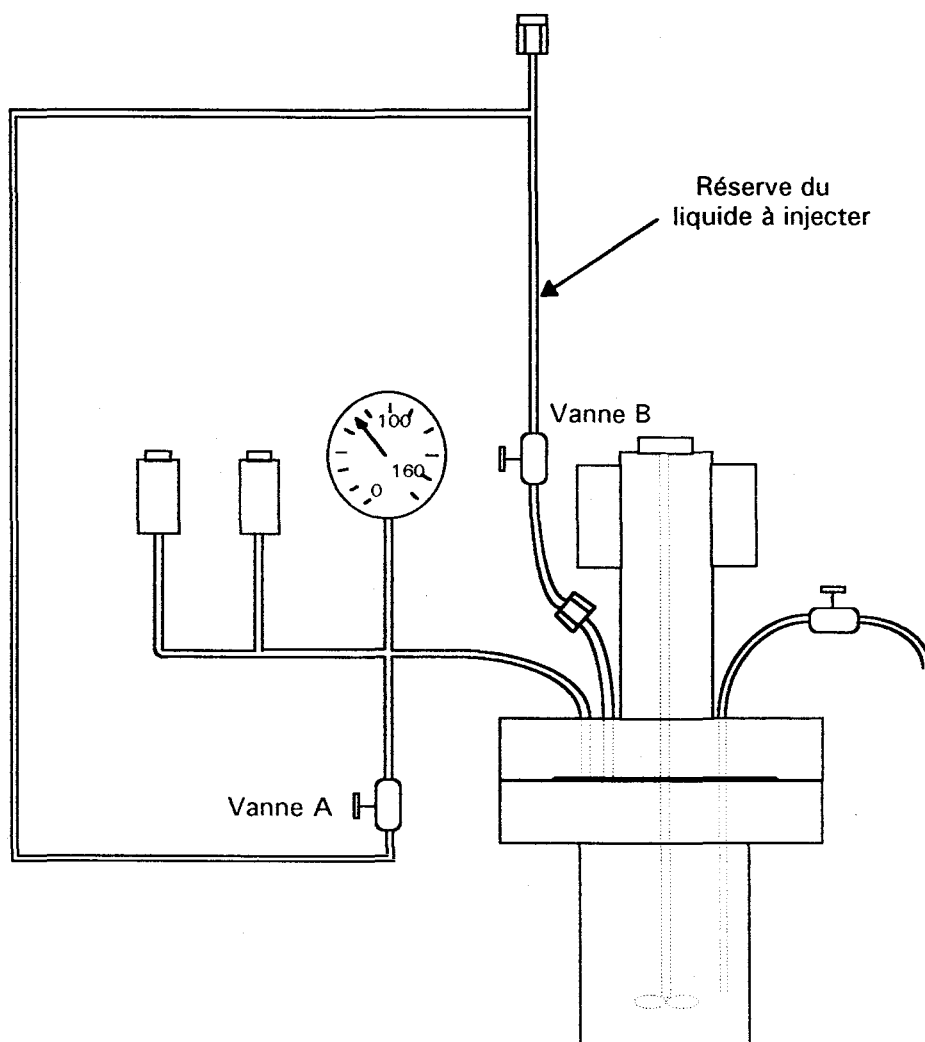
4 - L' autoclave muni d'une introduction de liquide en cours de réaction

Cet appareillage permet d'introduire un liquide ou un solide solubilisé dans un liquide en cours de réaction (tests 88 et 89).

Il est introduit dans le ballast qui est isolé de l'autoclave, puis la vanne A (schéma VI-4) est ouverte pour permettre l'équilibre des pressions. La vanne B est ouverte au moment choisi pour permettre l'introduction du mélange qui s'écoule par gravitation.

Schéma VI-4

Autoclave équipé d'une introduction de liquide en cours de manipulation



C - PROTOCOLE OPERATOIRE

1 - Manipulations avec introduction de monoxyde carbone

Nous allons décrire un test type (test 21) pour expliquer cette procédure.

Il n'est pas nécessaire d'introduire les constituants sous atmosphère inerte puisque nous allons ensuite pressuriser l'autoclave avec de l'air.

Le styrène (4,6 g - 45 mmol), le formiate de méthyle (35 ml), le chlorure cuivreux (1 mmol), l'acétate de sodium (0,4 g - 0,5 mmol) et le catalyseur $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (7 mg - 0,01 mmol) sont introduits dans la cuve du réacteur qui est ensuite boulonnée à la tête de l'autoclave. On pressurise alors avec 15 bar de monoxyde de carbone et 85 bar d'air. L'agitation est mise en marche et le tout est porté à 130°C. Le temps initial ($t=0$) a été choisi quand la température arrive à 125°C. Des prélèvements liquides sont ensuite effectués et analysés.

2 - Manipulations à circulation de gaz

La procédure est identique à la précédente décrite avec une pressurisation effectuée à l'aide du mélange gazeux du ballast (schéma VI-3). Une pression de 10 bar est ajoutée à froid pour permettre un chauffage plus rapide (cela évite au formiate de méthyle de se vaporiser dans l'autoclave). Puis la pression est portée à la valeur désirée (en général 50 bar) dès que la température atteint 130°C, ce qui détermine le temps $t=0$. On règle ensuite le débit gazeux de sortie (en général 50 ml/mn) à l'aide de la microvanne. On effectue des prélèvements liquides à des temps réguliers (par exemple une heure) et on surveille fréquemment le débit pour qu'il reste constant.

3 - Manipulations par décarbonylation du formiate de méthyle

Pour décrire cette procédure, nous allons expliquer comment nous avons réalisé le test 96.

Le styrène (9,3 g - 90 mmol), le formiate de méthyle (35 ml), le chlorure cuivreux, le méthylate de lithium (0,19 g - 5 mmol) et le catalyseur $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (7 mg - 0,01 mmol) sont introduits dans la cuve du réacteur qui est ensuite boulonnée à la tête de l'autoclave. Le tout est porté à 130°C sous agitation. Lorsque la température arrive à 130°C, le formiate de méthyle commence à se décarbonyler : on surveille la pression pour que, dès qu'elle atteint 25 bar, on puisse ajouter 60 bar d'air ce qui marque le temps initial. Des prélèvements sont ensuite effectués toutes les heures jusqu'à la fin de la réaction.

4 - Manipulations d'oxydation du styrène

Nous allons décrire le test 119 qui fait figure de référence : le styrène (4,6 g - 45 mmol), l'acétate d'éthyle (40 ml) et le nitrate de fer (0,2 g - 0,5 mmol) sont introduits dans la cuve du réacteur qui est ensuite boulonnée à la tête de l'autoclave. Une pression de 10 bar d'air est alors ajoutée et l'agitation est mise en marche. On porte le tout à 100°C. Dès que la température atteint 95°C la pression d'air est ajustée à 100 bar, ce qui détermine le temps $t = 0$. Des prélèvements liquides sont effectués à des temps réguliers.

D - METHODES D'ANALYSES

1 - Chromatographie en phase gazeuse

1.1 - Analyse de la phase gazeuse d'une réaction

L'analyse des gaz d'une réaction est effectuée à l'aide d'un chromatographe CHROMPACK CP 9000 équipé de 2 colonnes :

- une colonne capillaire poraplot Q en silice (longueur : 25 m, diamètre : 0,53 mm, température du four : 30°C) permettant de doser le CO et le CO₂.

- une colonne capillaire plot tamis moléculaire en silice (longueur : 25 m, diamètre : 0,53 mm, température du four : 30°C) permettant de doser le CO, le CH₄, l'O₂ et le N₂.

Le chromatographe est équipé d'un détecteur à microcatharomètre et le gaz vecteur utilisé est l'hélium (débit : 4 ml/mn).

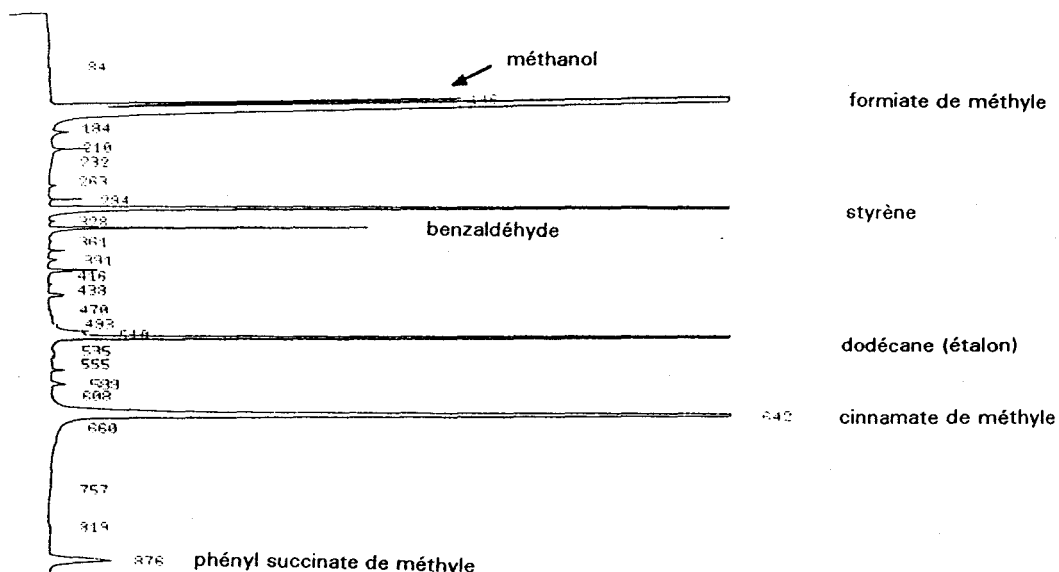
1.2 - Analyse de la phase liquide de la réaction

Le dosage de l'eau formée est effectué sur le chromatographe CHROMPACK CP 9000 décrit précédemment en utilisant la colonne capillaire poraplot Q en silice à une température de 185°C.

Le dosage des produits de la réaction est effectué sur un chromatographe GIRDEL série 30 équipé d'une colonne capillaire CP Sil 5 CB. La détection est à ionisation de flamme. Le gaz vecteur est l'azote. Dans la majorité des cas, le mélange liquide (0,2 μ l) est injecté à 40°C et à 0,2 bar. Cela permet d'avoir une séparation correcte entre le formiate de méthyle et le méthanol. Au bout de 200 secondes, la pression est portée à 1 bar et une programmation de température de 40°C à 140°C (15°C/mn) est appliquée. Un exemple de chromatogramme est donné dans le schéma VI-5. L'étalon fréquemment utilisé est le dodécane choisi pour ses qualités (inerte dans le milieu, temps de rétention voisin des produits).

Schéma VI-5

Exemple de chromatogramme



2 - Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre RIBERMAG R10-10B quadripolaire couplé à un chromatographe phase gazeuse (gaz vecteur hélium) de type GIRDEL série 30 lui-même équipé d'une colonne capillaire CP Sil 5 CB.

3 - Résonance magnétique nucléaire

Les études R.M.N. ^1H et ^{13}C ont été réalisées sur un spectromètre BRUKER AM400 ou BRUKER WP 60

Les spectres ^{31}P ont été obtenus sur un spectromètre BRUKER WP 80.

4 - Infra-rouge

Les spectres infra-rouges des solides ont été enregistrés par échantillonnage sous forme de pastilles dans le Csl.

L'appareil utilisé est un spectromètre NICOLET série 510 FT à transformée de Fourier permettant une gamme de nombre d'onde comprise entre 200 et 4000 cm^{-1} .

E - EXPRESSION DES RESULTATS

1 - Taux de Transformation Utile

On définit le taux de transformation utile en produit A comme étant le rapport du nombre de moles de substrat qui s'est transformé en produit A sur le nombre de moles de substrat initial.

$$\text{TTU} = \frac{\text{Nombre de moles de substrat ayant donné du produit A}}{\text{Nombre de moles de substrat initial}} \times 100$$

Le TTU est exprimé en pourcentage.

Le substrat est représenté par l'oléfine dans nos calculs (le formiate de méthyle est en général utilisé en excès).

2 - Sélectivité

La sélectivité en produit A représente le rapport du nombre de moles de substrat qui s'est transformé en produit A sur le nombre de moles de substrat ayant réagi. La sélectivité est donc égale au rapport du TTU sur le taux de conversion du substrat.

$$S = \frac{\text{Nombre de moles de substrat ayant donné du produit A}}{\text{Nombre de moles de substrat ayant réagi}} \times 100$$

La sélectivité est exprimée en pourcentage par rapport à un substrat donné. Comme dans le cas du TTU, nous avons choisi l'oléfine comme base substrat.

3 - Vitesse de cycle ou activité

On définit la vitesse de cycle du catalyseur, exprimée en h^{-1} , comme étant le nombre de substrat transformé en produit A par mole de catalyseur et par heure :

$$a(\text{h}^{-1}) = \frac{\text{Nombre de moles de substrat ayant donné du produit A}}{\text{Nombre de moles de catalyseur} \times \text{durée de la réaction (h)}}$$

F - SYNTHÈSES DE COMPLEXES

1 - Synthèse de $\text{Pd}(\text{COOCH}_3)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$

Une suspension de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (1,1 g - 1,56 mmol) dans 30 ml de méthanol et 20 ml de triéthylamine est agitée à température ambiante sous bullage de monoxyde de carbone.

La couleur jaune initiale du précipité passe à l'orange, puis au rose pâle, au bout de deux heures. Pour être sûrs d'avoir une réaction totale, nous laissons l'agitation et le bullage de CO pendant 6 heures.

Le précipité est filtré sous atmosphère inerte et lavé cinq fois par 15 ml de méthanol. On obtient 1,11 g de $\text{Pd}(\text{COOCH}_3)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$, ce qui correspond à un rendement de 97%.

Le spectre I.R. de ce complexe possède les deux bandes carbonyles caractéristiques (1673 et 1656 cm^{-1}) et une liaison Pd-Cl (328 cm^{-1}) en accord avec la littérature [92].

Les spectres RMN ^1H et ^{31}P , effectués dans CDCl_3 , correspondent aussi aux valeurs relevées dans la bibliographie.

	CH_3	PPh_3
RMN ^1H	2,41(s)	7,2-7,8 (m)
RMN ^{31}P		18,16 (s)

2 - Synthèse de $[\text{PdCl}_2(\text{PhCH}=\text{CH}_2)]_2$

$\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (1,34 g - 3,51 mmol) est dissous sous azote dans 100 ml de benzène distillé. Nous remarquons qu'une partie du complexe reste insoluble, même en augmentant la quantité de solvant. La solution est ensuite filtrée sous atmosphère inerte. Un excès de styrène est alors ajouté. En cinq minutes un précipité apparaît. L'agitation est maintenue pendant une heure. Pour favoriser la précipitation, 20 ml de pentane distillé sont additionnés. Le précipité est ensuite filtré (toujours sous atmosphère inerte) et lavé au pentane (3 fois 10 ml). Nous obtenons 0,38 g de $[\text{PdCl}_2(\text{PhCH}=\text{CH}_2)]_2$.

Les rendements pour cette synthèse sont toujours de l'ordre de 40% à cause de la faible dissolution du produit de départ.

On retrouve les bandes Pd-Cl en I.R. décrites dans la littérature [165] : Pd-Cl terminale (353 cm^{-1}) et Pd-Cl pontée (302 et 283 cm^{-1}).

3 - Synthèses de $\text{Cu}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$

3.1 - Réaction de $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ et CuCl_2

$\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ (0,83g - 6,6 mmol) est mis en suspension dans 30 ml de méthanol distillé. Une solution de CuCl_2 (légèrement supérieure à la quantité stoechiométrique : 0,93g - 6,9 mmol) est ajoutée par un goutte à goutte. Une vive agitation est maintenue pendant la réaction. L'ajout de CuCl_2 est stoppé lorsque l'on ne distingue plus de précipité bleu de $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ dans la solution. Nous obtenons alors un précipité vert clair de $\text{Cu}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$ uniforme dont le rendement approche 100%. Cette synthèse est effectuée sous atmosphère inerte. Ce mode opératoire est tiré des travaux de Wicholas [139].

3.2 - Réaction de CuCl_2 et NEt_3 dans le méthanol

Du chlorure cuivrique (1 g - 7,4 mmol) est solubilisé dans 30 ml de méthanol. Un équivalent de triéthylamine (0,75g - 7,4 mmol) est ajouté à la solution par un goutte à goutte. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, un précipité vert de $\text{Cu}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$ se forme. Il est ensuite filtré sous atmosphère inerte et lavé par du méthanol (3 fois 10 ml).

Le rendement est proche de 100%.

Le spectre I.R. est identique à celui observé dans la première synthèse.

L'analyse centésimale est en accord avec la formule $\text{Cu}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$.

Il est important que la réaction se déroule en absence d'eau pour éviter la formation de complexes hydroxys.

4 - Synthèse de $\text{Cu}(\text{OEt})_2$

Du chlorure cuivrique (1 g - 7,4 mmol) est solubilisé dans 30 ml d'éthanol. Deux équivalents de triéthylamine (1,5g - 14,8 mmol) sont ajoutés à la solution par un goutte à goutte. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, un précipité bleu de $\text{Cu}(\text{OEt})_2$ se forme. Il est ensuite filtré sous atmosphère inerte et lavé par de l'éthanol (3 fois 10 ml).

Le rendement est proche de 100%.

Le spectre I.R. indique la présence de liaisons Cu-O (466 cm^{-1}) et C-O (1054 et 1102 cm^{-1}).

L'analyse centésimale est en accord avec la formule $\text{Cu}(\text{OEt})_2$.

Il est important que la réaction se déroule en absence d'eau pour éviter la formation de complexes hydroxys.

G - REACTIONS STOECHIOMETRIQUES

1 - Réaction de $\text{Pd}(\text{COOCH}_3)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ avec le styrène

$\text{Pd}(\text{COOCH}_3)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ (0,5 g - 0,69 mmol) est mis en suspension, sous atmosphère inerte, dans un mélange de 20 ml de toluène et 4 ml de styrène en présence d'une quantité connue de dodécane (étalon). Le tout est porté à 130°C sous agitation. Au bout de 15 heures, une analyse chromatographique révèle une transformation de 13% du complexe en cinnamate de méthyle, identifié en spectrométrie de masse. Cette réaction génère aussi un dépôt important de palladium métallique.

2 - Réaction de $[\text{PdCl}_2(\text{PhCH}=\text{CH}_2)]_2$ avec le méthanol et le monoxyde de carbone

Le complexe π -oléfinique de palladium (0,1079 g - 0,19 mmol) et du dodécane (étalon) sont introduits dans un tube Schlenk contenant 10 ml de chloroforme. Puis 53 μl (1 équivalent par rapport à l'oléfine) dans 5 ml de chloroforme ont été ajoutés lentement, sous agitation, au mélange réactionnel qui est ensuite porté à 30 °C. Le méthanol (0,4 ml) est additionné et suivi par un bullage de monoxyde de carbone. Au bout d'une heure de réaction, une analyse chromatographique révèle la formation de 35% de cinnamate de méthyle par rapport à l'oléfine, avec une sélectivité de 70%. Il y a aussi formation de 11% d'esters saturés et une trace de phénylsuccinate de méthyle. Cette réaction génère aussi un miroir de palladium métallique sur les parois du tube de Schlenk.

3 - Réaction de $[\text{PdCl}_2(\text{PhCH}=\text{CH}_2)]_2$ avec $\text{Cu}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$ et le monoxyde de carbone

Le complexe π -oléfinique de palladium (0,104 g - 0,18 mmol) et deux équivalents (par rapport à l'oléfine) de $\text{Cu}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$ (0,096 g - 0,36 mmol) sont mis en suspension, sous atmosphère inerte, dans 10 ml de chloroforme sous une forte agitation et en présence de dodécane comme étalon. Dès l'introduction d'un bullage de monoxyde carbone, il y a apparition d'un précipité marron. La chromatographie du mélange après une heure de réaction révèle la présence de produits d'oxycarbonylation selon les rendements suivants par rapport à l'oléfine du complexe initial :

	Rendement
cinnamate de méthyle	10,5 %
phénylsuccinate de méthyle	23,7 %
PhCHClCH ₃	9,2 %
Ph-CH(Cl)-CH ₂ COOCH ₃	19,7 %
Styrène complexé ou décomplexé	37 %

Les composés sont identifiés par comparaison des temps de rétention par rapport aux produits purs et par spectrométrie de masse.

Le spectre I.R. du précipité marron présente des bandes que l'on peut attribuer à des groupements carbonyles terminaux (1971 et 1916 cm⁻¹) et des groupements méthoxys ([M]-O 613 cm⁻¹ et O-C 1014-1092 cm⁻¹). Une analyse centésimale est réalisée (cf § IV.B.2.2).

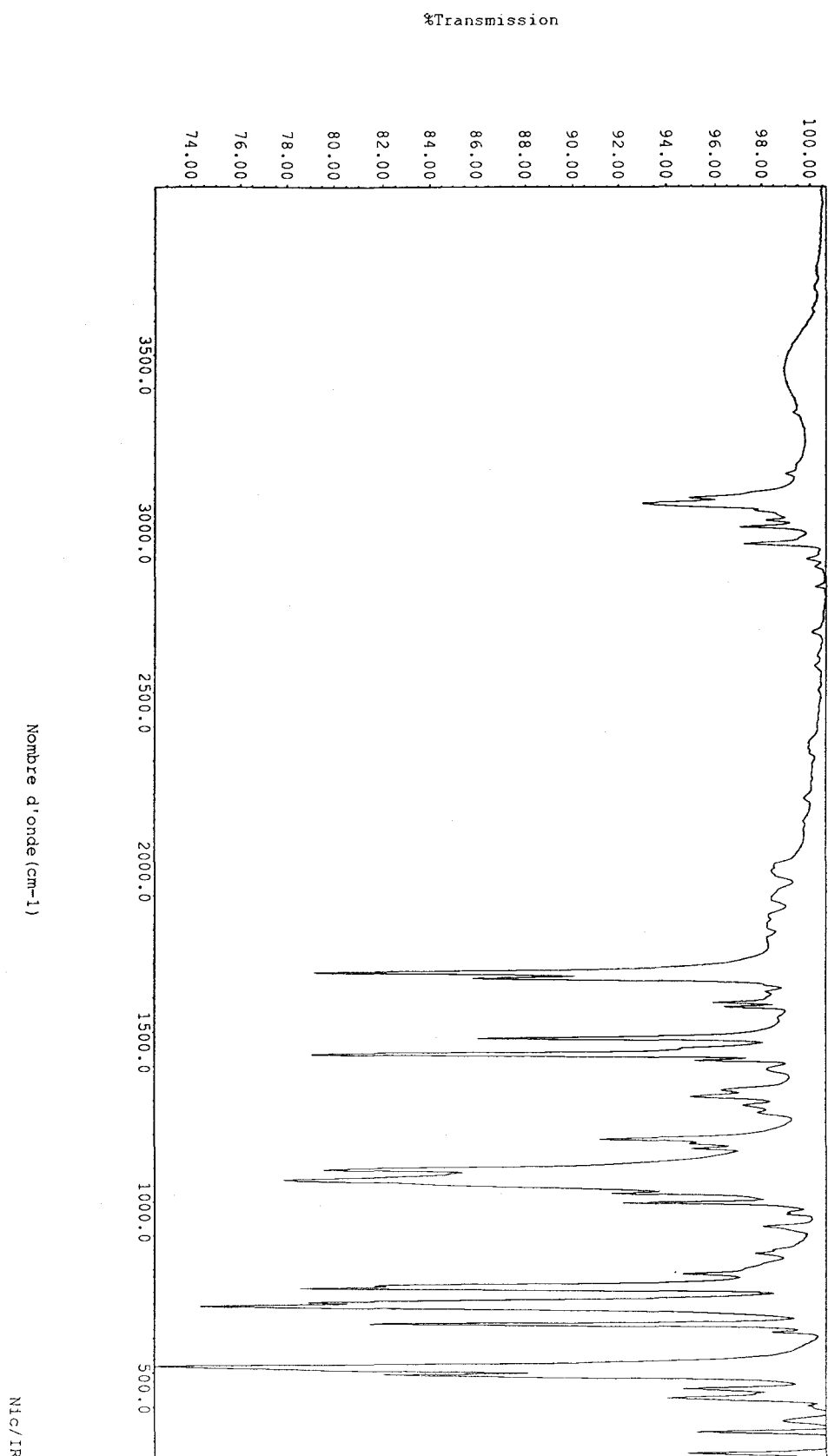
4 - Réaction de [PdCl₂(PhCH=CH₂)]₂ et Pd(COOCH₃)Cl(PPh₃)₂

Le complexe alcoxycarbonyle Pd(COOCH₃)Cl(PPh₃)₂ (0,158 g - 0,22 mmol) et le complexe π -oléfinique [PdCl₂(PhCH=CH₂)]₂ (0,066 g - 0,11 mmol) sont mis en solution, sous atmosphère inerte, dans 10 ml de chloroforme en présence de dodécane (étalon). Le mélange réactionnel est porté à 40°C pendant 2 heures. Une chromatographie du mélange après réaction nous révèle la formation de cinnamate de méthyle avec un rendement de 15% pour une sélectivité proche de 100%.

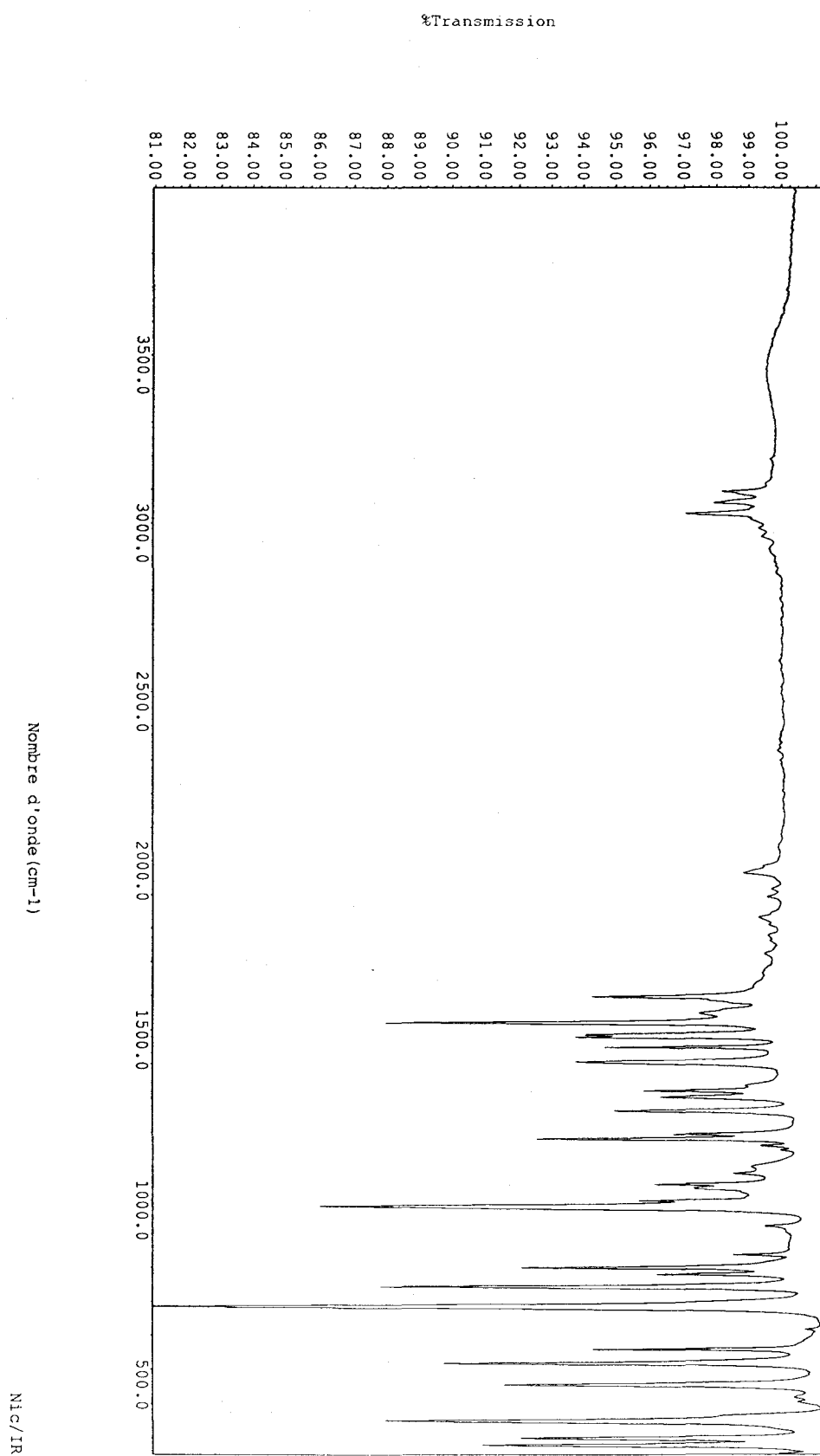
Le cinnamate de méthyle est identifié par comparaison des temps de rétention par rapport au produit pur et par spectrométrie de masse.

ANNEXES

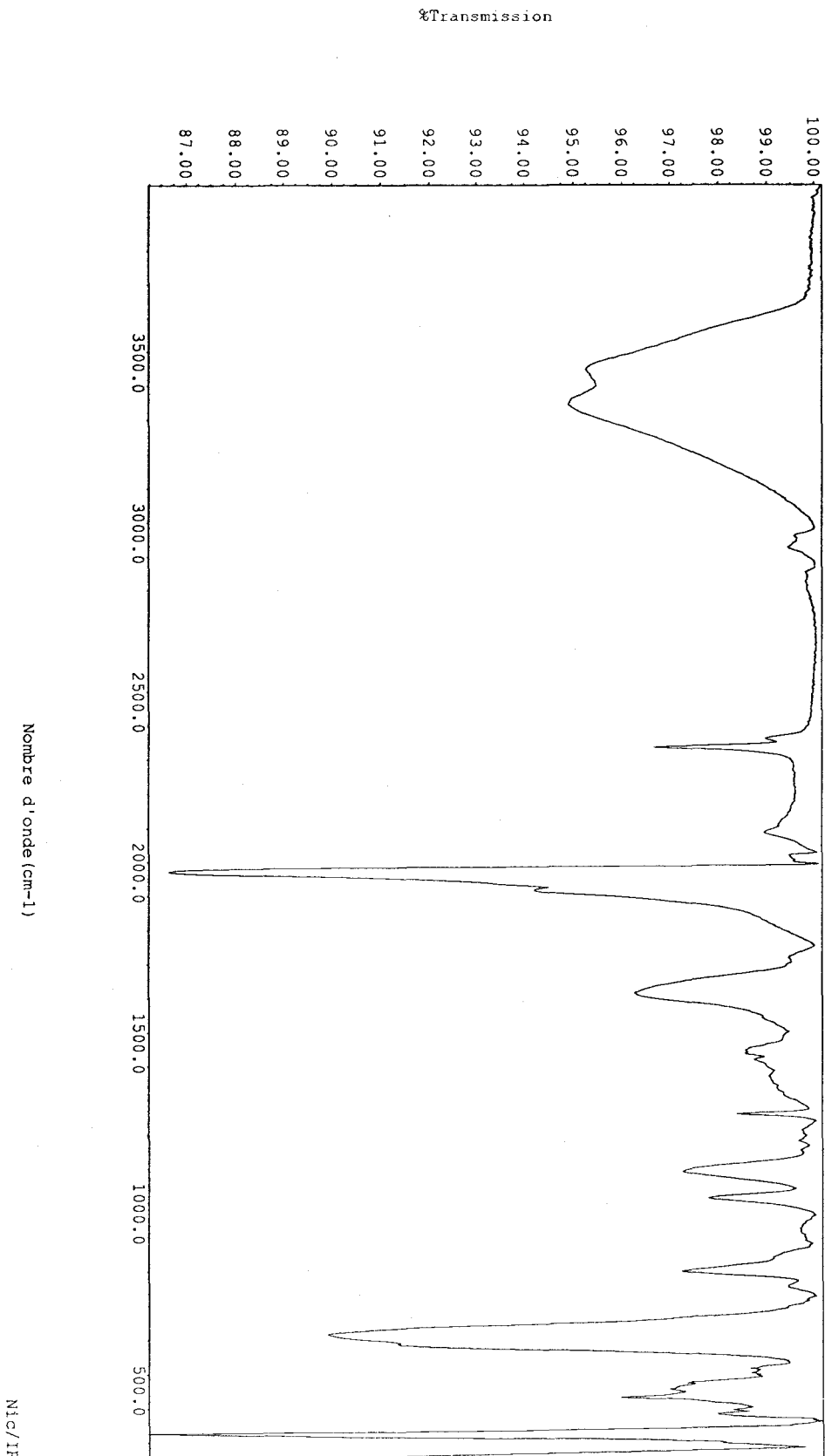
Spectre Infra-Rouge de Pd(COOCH₃)Cl(PPh₃)₂



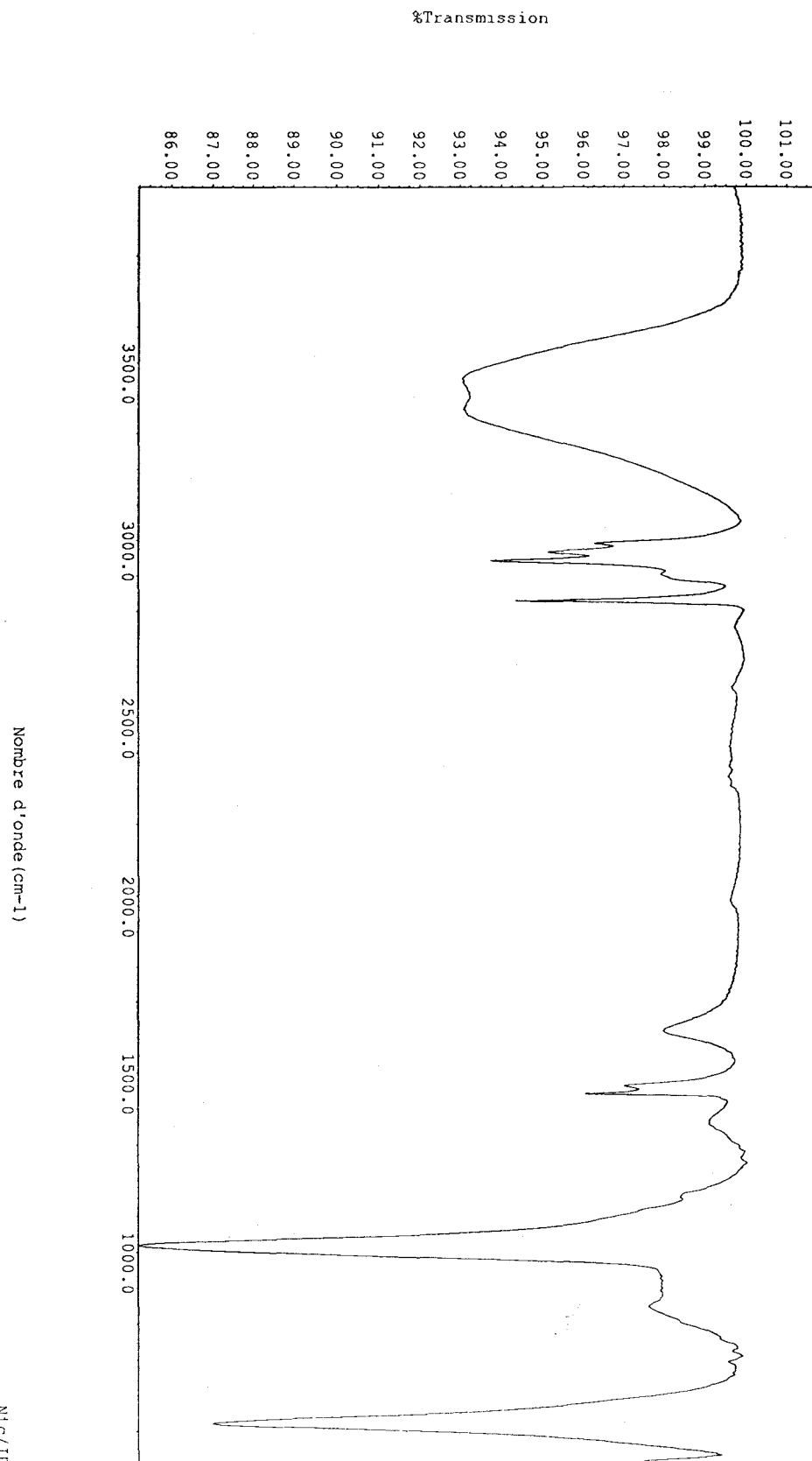
Spectre Infra-Rouge de $[\text{PdCl}_2(\text{PhCH}=\text{CH}_2)]_2$



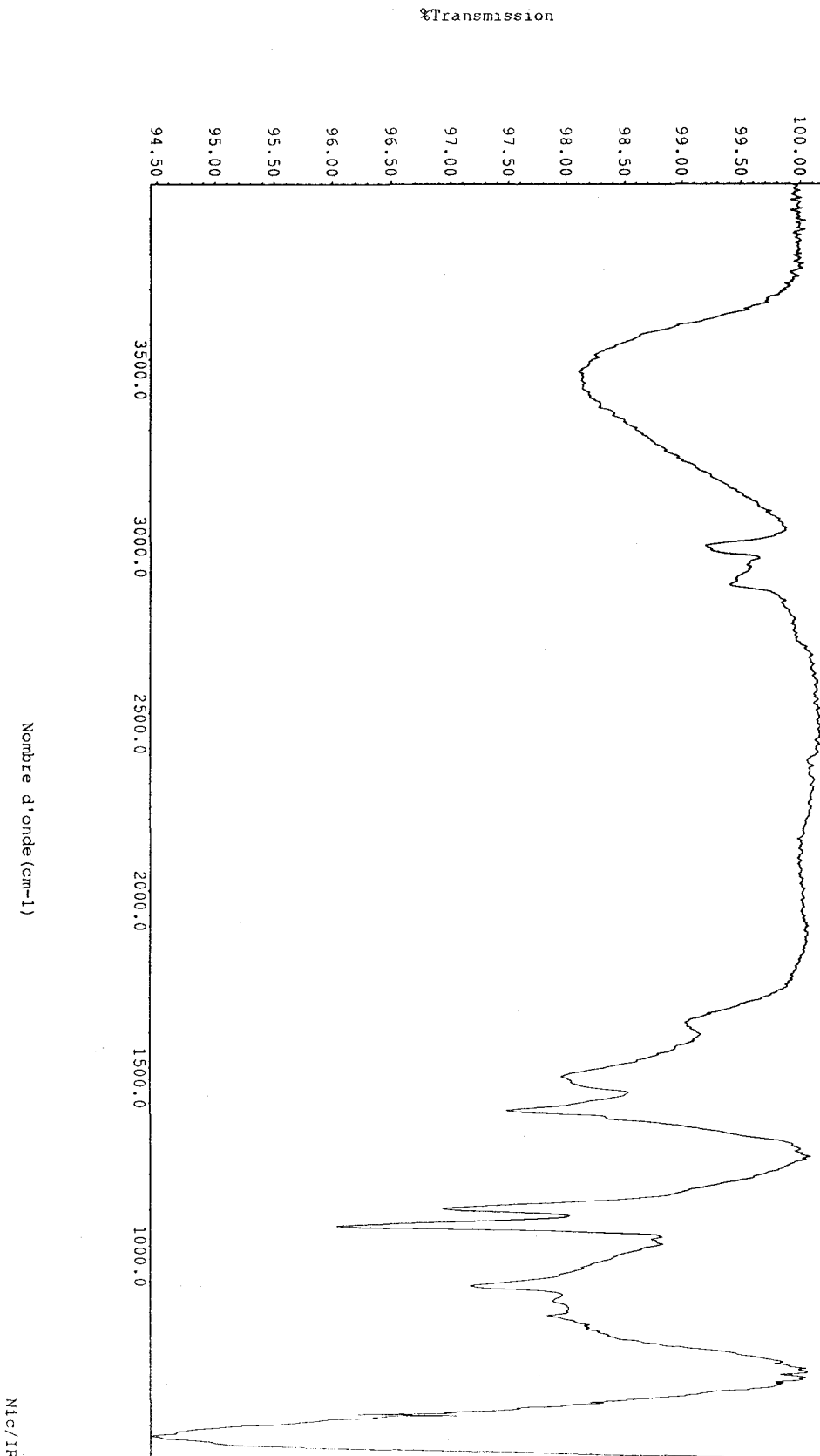
Spectre Infra-Rouge du polymère Pd / Cu



Spectre Infra-Rouge de Cu(OCH₃)Cl

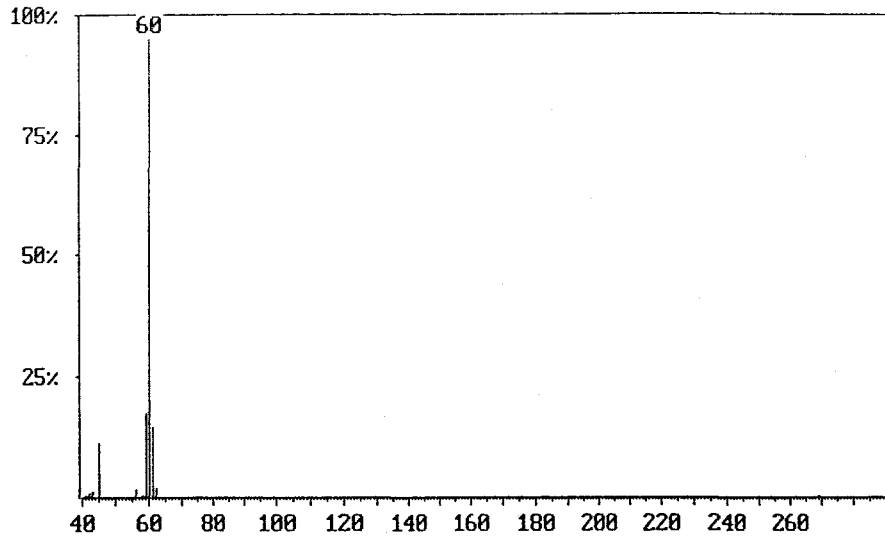


Spectre Infra-Rouge de Cu(OEt)₂

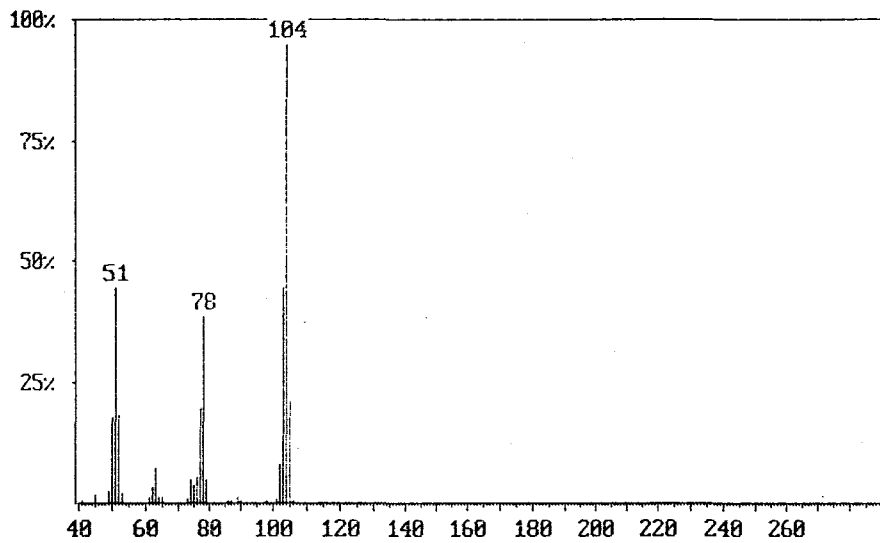


SPECTRES DE MASSE DES PRINCIPAUX PRODUITS

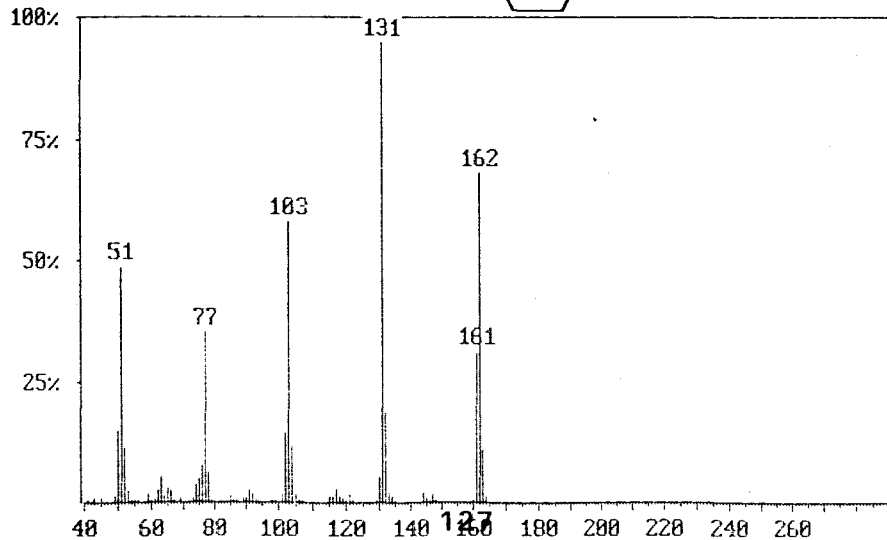
Formiate de méthyle : HCOOMe

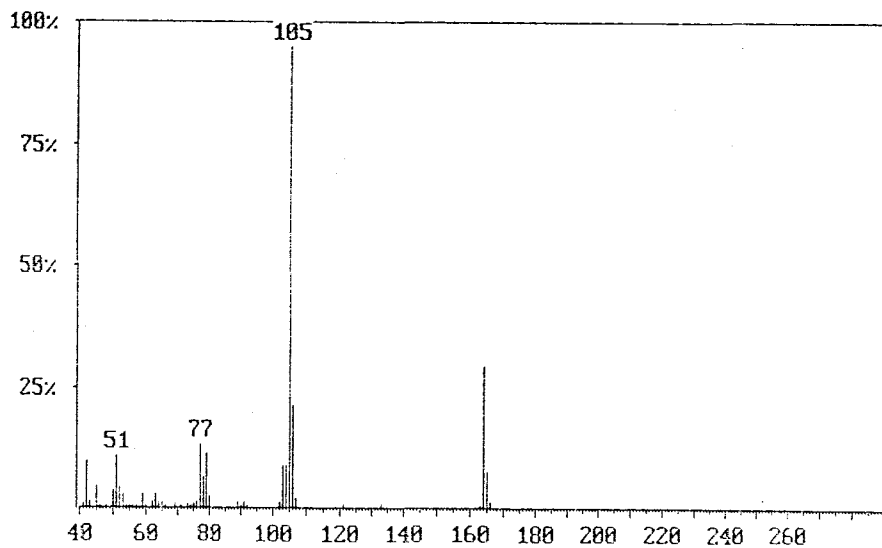
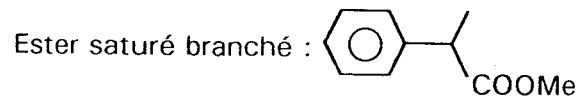
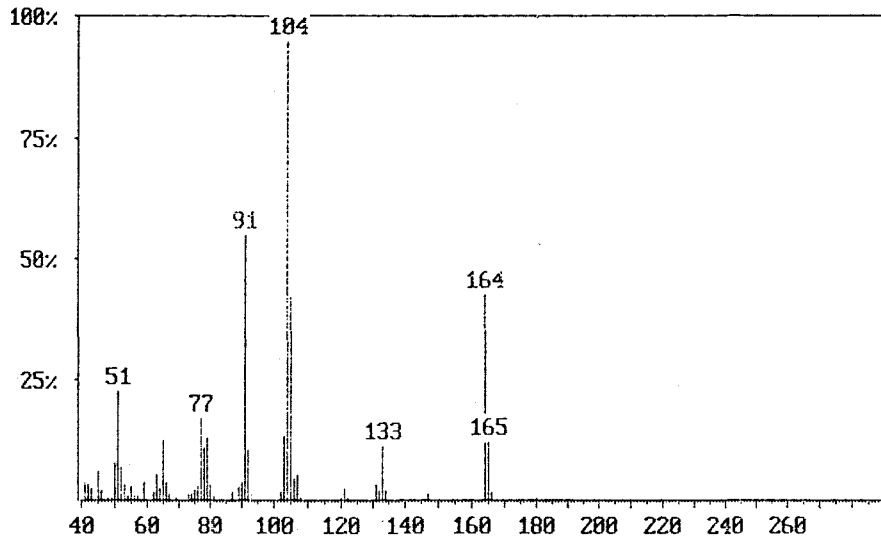
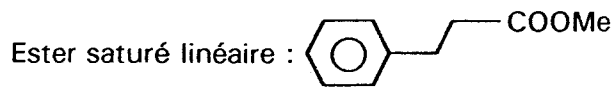
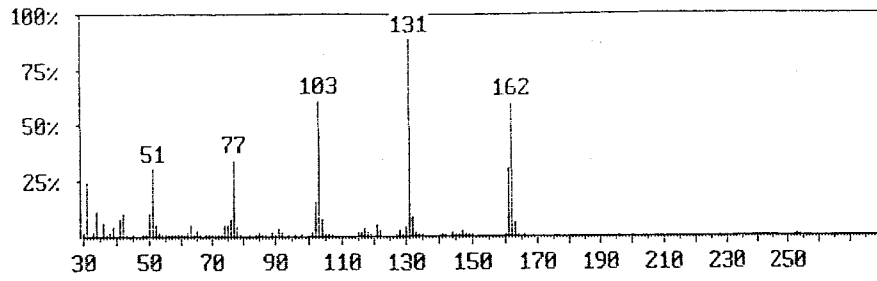
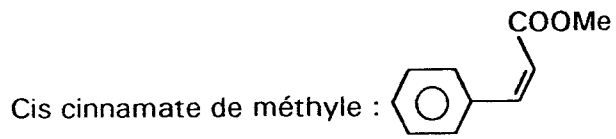


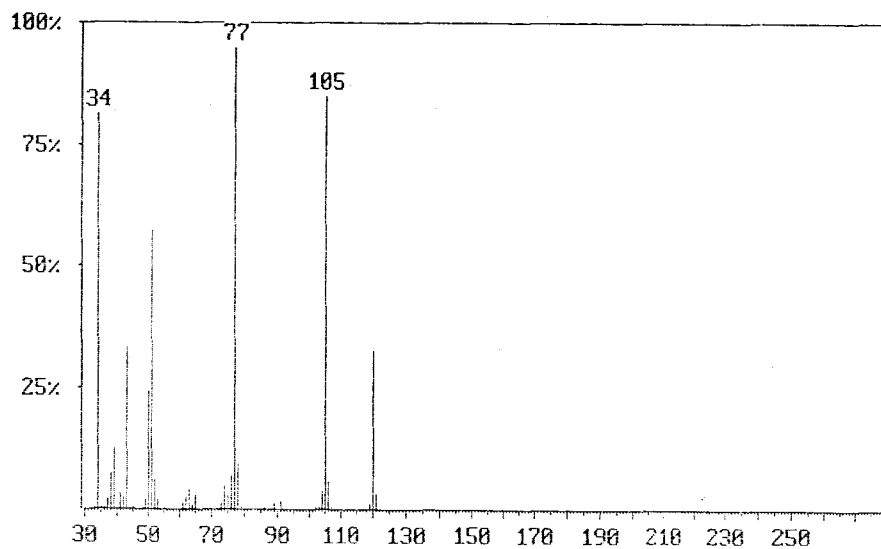
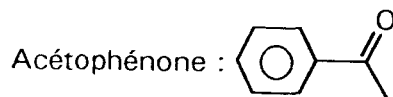
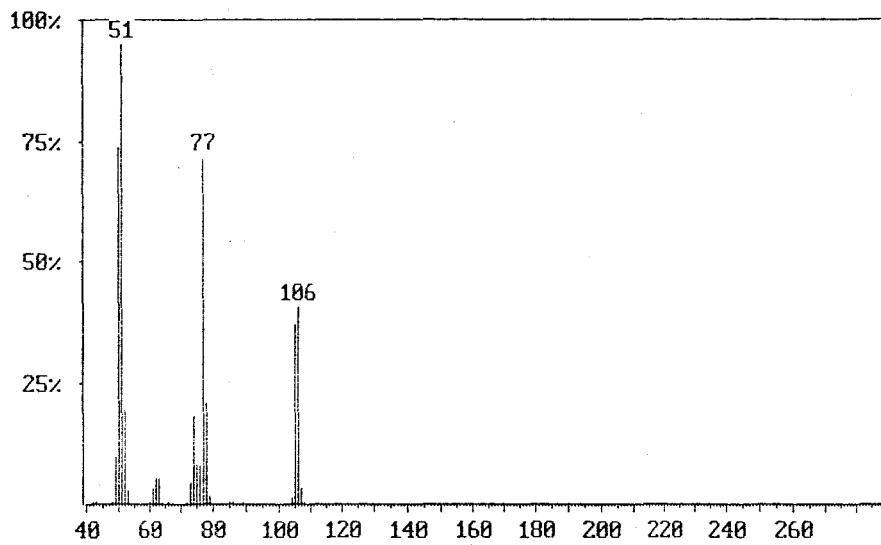
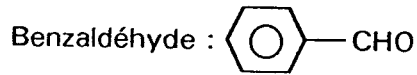
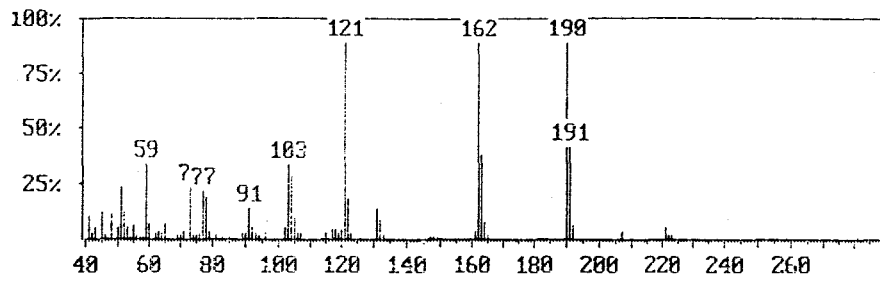
Styrène : C=Cc1ccccc1

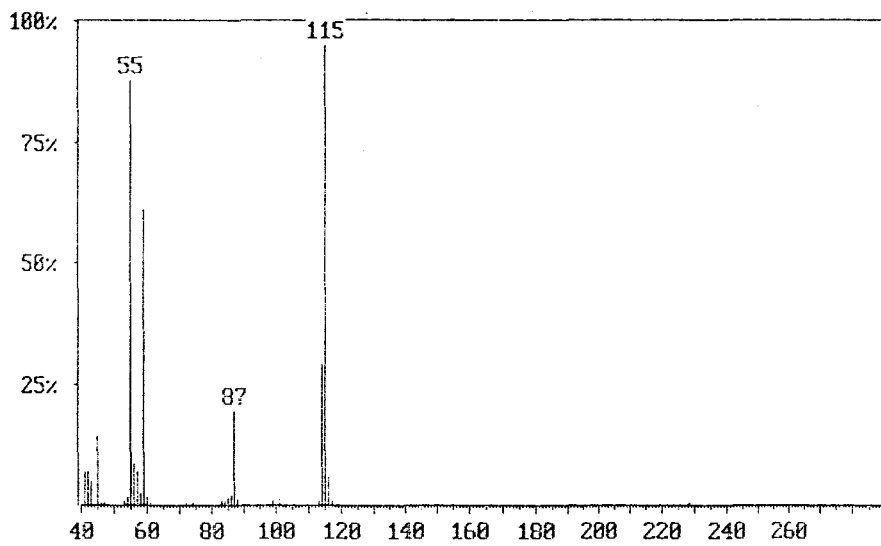
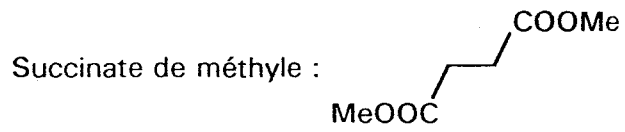
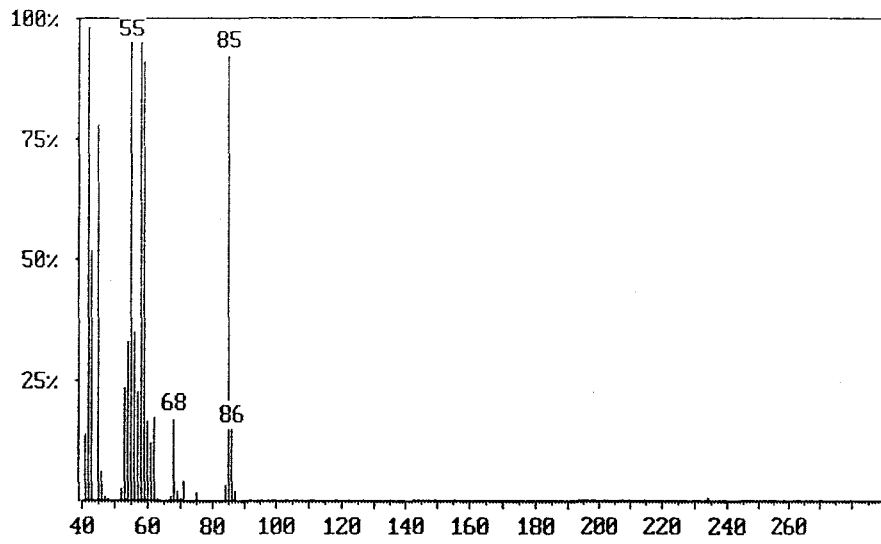
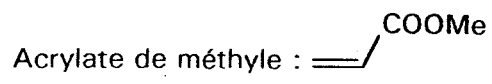


Trans cinnamate de méthyle : COC(=O)/C=C/c1ccccc1









CONCLUSION

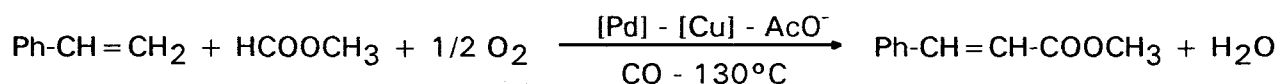
GENERALE

L'étude que nous venons de mener a permis, si c'était encore nécessaire, de montrer que la carbonylation oxydante est une méthode très efficace pour obtenir des esters insaturés à partir d'oléfines.

L'activation du formiate de méthyle par sa liaison H-COOME n'a pas été réalisée, d'une part par son manque de réactivité vis à vis des complexes du palladium nécessaires en tant que catalyseurs de notre réaction, et d'autre part à cause de la présence d'oxygène qui rend impossible l'emploi de phosphines basiques susceptibles de faciliter cette activation.

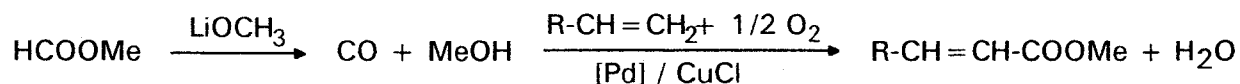
Nous avons néanmoins mis en application deux systèmes catalytiques permettant l'emploi du formiate de méthyle en carbonylation oxydante des oléfines :

- le premier nécessite une introduction de monoxyde de carbone :



Il a été montré que le formiate de méthyle réagissait par une lente décarbonylation, et que, même s'il n'était pas consommé, le monoxyde de carbone restait nécessaire à la réaction.

- le deuxième agit par une lente décarbonylation préalable du formiate de méthyle par un alcoolate :



La décarbonylation s'effectue en absence d'oxygène et permet de ne plus avoir recours à du monoxyde de carbone extérieur. Mais c'est une réaction en deux étapes qui ne peut donc pas se réaliser facilement en continu.

Les performances de ces deux systèmes sont très correctes : elles se situent en effet parmi les meilleures relevées pour la carbonylation du styrène en cinnamate de méthyle. Un des avantages de l'utilisation du formiate de méthyle est de diminuer considérablement la corrosion associée souvent à la carbonylation oxydante par les alcools.

Le principal produit secondaire est le benzaldéhyde. Nous avons montré que sa formation était d'origine radicalaire et que les sels ferriques sont de très bons catalyseurs pour cette synthèse.

Cette étude a aussi permis de trouver un nouveau système de réoxydation du palladium : chloranil / MnCl_2 / O_2 dont les performances sont proches de celles de Cu / O_2 .

Enfin, une étude mécanistique a montré que le cuivre pouvait jouer plusieurs rôles dans la catalyse : il est capable de former des complexes alcoxycarbonyles qui peuvent assister la catalyse au palladium, et lors de l'étape de réoxydation il forme des "polymères" palladium-cuivre portant des groupements carbonyles facilitant la formation de groupements alcoxycarbonyles et la réoxydation du palladium.

Nous avons aussi mis en évidence la possibilité de transfert d'unité alcoxycarbonyles entre deux complexes. Cela est peut être une solution à notre problème : en effet si nous arrivons un jour à maîtriser l'activation du formiate de méthyle en complexe $[\text{M}]\text{-COOMe}$ en présence d'oxygène et même avec d'autres métaux que le palladium, il est légitime de penser que cet alcoxycarbonyle pourra être transféré à un complexe capable de réaliser une carbonylation oxydante. Nous sommes en tout cas sûrs que seule une étude théorique sur des complexes permettra peut être un jour de résoudre l'activation du formiate de méthyle pour les réactions d'oxycarbonylation.

Références bibliographiques

- [1] A.Blackham, US Pat., 3.119.861 (1964)
- [2] D.M. Fenton, US Pat., 3.316.280 (1967)
- [3] D.M. Fenton, US Pat., 3.397.225 (1968)
- [4] (a) D.M. Fenton and P. Steinwand,
J. Org. Chem.,1972,37,2034
- (b) D.M. Fenton, K.L. Olivier and J. Biale,
Hydrocarbon Process,1972,95,
- (c) K.L. Olivier, US Pat. 478.426 (1972),
Union Oil of California - CA 77:19598g
- [5] (a) M. Graziani, P. Uguagliati,
J. Organomet. Chem.,1971,27,275
- (b) D.M. Fenton and P.J. Steinwand,
J. Org. Chem.,1974,39(5),701-704
- [6] US Pat. 3.393.136 (1968)
Union Oil
- [7] (a) W. Gaenzler, K. Kabs, G. Schroeder
Ger. Offen. 2.213.435 (1973)
Roehm G.m.b.H.
- (b) G. Schroeder, E. Baumgartner
Ger. Offen. DE 3.342.291 (1985)
Roehm G.m.b.H.
- [8] (a) L.R. Zehner, R.W. Sauer, J.J. Heffron
US Pat. 4.005.128 (1977)
Atlantic Richfield Company
- (b) L.R. Zehner
US Pat. 4.076.949 (1978)
Atlantic Richfield Company
- [9] Brevet français 2.359.812 (1976)
UBE industries
- [10] L.R. Zehner
US Patent 4.005.131 (1977)
Atlantic Richfield Company
- [11] G. Agnes, G. Bimbi, F. Guerrieri, G. Rucci
US Pat. 4.160.107 (1979)
Montedison
- [12] K.L. Olivier US Pat., 478.426 (1972)
Union Oil
- [13] W. Gaenzler, K. Kabs, G. Schroeder
Ger. Offen. 2.237.590 (1974)
Roehm G.m.b.H.
- [14] W. Gaenzler, K. Kabs, G. Schroeder
Ger. Offen. 2.232.088 (1974)
Roehm G.m.b.H.
- [15] W. Gaenzler, K. Kabs, G. Schroeder
Ger. Offen. 2.415.742 (1975)
Roehm G.m.b.H.
- [16] W. Funakoshi, T Urasaki, H. Fujimoto
Ger. Offen. 2.512.062 (1975)
Teijin Ltd
- [17] F.L. Slejko, J.S. Clovis
Ger. Offen. 2.546.741 (1976)
Rohm and Haas
- [18] D.M. Fenton, G. Biale
US Pat. 3.755.421 (1972)
Union Oil
- [19] S. Umemura, K. Matsui, Y. Ikeda,
K. Masunaga, T. Kadota
Ger. Offen. 2.853.178 (1979)
UBE Industries
- [20] J.J. Lin
US Pat. 4.667.053 (1987)
Texaco
- [21] S. Umemura, K. Matsui, Y. Ikeda,
K. Masunaga,
US Pat. 4.138.580 (1979)
UBE Industries
- [22] S. Umemura, K. Matsui, Y. Ikeda,
K. Masunaga, T. Kadota,
US Pat. 4.234.740 (1980)
UBE Industries

- [23] J.K. Stille and R. Divakaruni
J. Org. Chem, **1979**, *44*(20), 3474-3482
- [24] G. Agnes, G. Rucci, C. Santini
Eur. Pat. Appl. EP 70.200 (1983)
Montedison
- [25] K. Olivier US Pat. 3.621.054 (1971)
Union Oil
- [26] D.N. Brattesani US Pat. 3.625.995 (1971)
Union Oil
- [27] K. Kabs, G. Schroeder,
Ger. Offen. 2.238.837 (1974)
Roehm G.m.b.H.
- [28] J.J. Lin
US Pat. 4.554.374 (1985)
Texaco
- [29] J.J. Lin US Pat. 4.667.053 (1985)
Texaco
- [30] Jpn Pat. 81.71.039 (1981)
Mitsubishi Chemical Industries
CA 95:186892g
- [31] Jpn Pat. 82.21.343 (1982)
Mitsubishi Chemical Industries
CA 97:6000z
- [32] Jpn Pat. 82.21.342 (1982)
Mitsubishi Chemical Industries
CA 97:6001a
- [33] Jpn Pat. 85.109.545 (1985)
Mitsubishi Chemical Industries
CA 103:214995x
- [34] Jpn Pat. 85.126.245 (1985)
Mitsubishi Chemical Industries
CA 103:215002h
- [35] K. Wada, Y. Kobayashi, Y. Kasori
Eur. Pat. Appl. EP 152.075 (1985)
Mitsubishi Chemical Industries
CA 104:5645q
- [36] K. Wada, Y. Kobayashi, Y. Kasori
Jpn. Pat. 85.169.441 (1985)
Mitsubishi Chemical Industries
CA 104:109247c
- [37] K. Wada, Y. Kobayashi, Y. Kasori
Jpn. Pat. 85.231.630 (1985)
Mitsubishi Chemical Industries
CA 104:109252a
- [38] K. Wada, Y. Kobayashi, Y. Kasori
Jpn. Pat. 85.237.046 (1985)
Mitsubishi Chemical Industries
CA 104:129648n
- [39] Jpn Pat. 85.97.935 (1985)
Mitsubishi Chemical Industries
CA 104:186143t
- [40] K. Wada,
Jpn Pat. 86.21.730 (1986)
Mitsubishi Chemical Industries
CA 104:226706n
- [41] K. Wada
Jpn Pat. 86.33.144 (1986)
Mitsubishi Chemical Industries
CA 105:42500c
- [42] Jpn Pat. 85.92.242 (1985)
Mitsubishi Chemical Industries
CA 105:152721k
- [43] Jpn Pat. 85.92.243 (1985)
Mitsubishi Chemical Industries
CA 105:152772m
- [44] Jpn Pat. 85.94.940 (1985)
Mitsubishi Chemical Industries
CA 105:152723n
- [45] Wada K., Kobayashi Y., Kasori Y.
Res. and Dev. Rev. **1988**, *2*(2), 18-24
Mitsubishi Kasei Corp.
CA 110:134843a
- [46] Eur. Pat. Appl EP 177.354 (1986)
Mitsui Toatsu Chemicals
CA 105:62707f
- [47] Takagi U., Matsuhisa T., Sudo I.,
Eur. Pat. Appl EP 186.349 (1986)
Mitsui Toatsu Chemicals
CA 105:172059d

- [48] Takagi U., Sudo I., Matsuhisa T., Hara R.,
Jpn Pat. 87.77.352 (1987)
Mitsui Toatsu Chemicals
CA 107:103688n
- [49] Yamamoto Y., Aoki S., Takagi U.
Jpn Pat. 87.106.058 (1987)
Mitsui Toatsu Chemicals
CA 107:154079x
- [50] Cometti G., Chiusoli G. P.,
J. Organomet. Chem., 1979, 181, C14-C16
- [51] Yamamoto Y., Aoki S., Takagi U.
Jpn Pat. 87.81.350 (1987)
Mitsui Toatsu Chemicals
CA 107:178618y
- [52] Yamamoto Y., Aoki S., Takagi U.
Jpn Pat. 87.123.152 (1987)
Mitsui Toatsu Chemicals
CA 107:217251v
- [53] Takagi U., Sudo I., Yamamoto Y., Hara R.,
Jpn Pat.87.123.151 (1987)
Mitsui Toatsu Chemicals
CA 107:217252w
- [54] Yamamoto Y., Takagi U.,
Jpn Pat.87.126.152 (1987)
Mitsui Toatsu Chemicals
CA 108:21514j
- [55] Takagi U., Yamamoto Y., Matsuhisa T.,
Sudo I., Aoki S.,
Eur. Pat. Appl. EP 242.072 (1987)
Mitsui Toatsu Chemicals
CA 108:114672z
- [56] Matsuhisa T., Yamamoto Y., Takagi U.,
Jpn Pat.88.72.655 (1988)
Mitsui Toatsu Chemicals
CA 109:75740u
- [57] Yamamoto Y., Takagi U.,
Jpn Pat.88.238.040 (1988)
Mitsui Toatsu Chemicals
CA 111:23224a
- [58] Hsu C. Y.,
US Pat. 4.620.027 (1986)
Sun Refining and Marketing Co.
CA 106:66924t
- [59] Hsu C. Y.,
US Pat. 4.737.591 (1988)
Sun Refining and Marketing Co.
CA 109:190036f
- [60] Drent E.,
Eur. Pat. Appl. EP 279.474 (1988)
Shell
- [61] Jpn Pat. 75.120.714 (1975)
- [62] Stille J. K., James D. E.,
J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 1810
- [63] Belg. 870.745 (1979)
Atlantic Riechfield Co.
- [64] Kesling H. S.,
Industrial Chemicals via C1 processes,
Am. Chem. Soc., 1987, 77-95
- [65] Lin J. J., Knifton J. F.,
US Pat. 4.552.976 (1985)
Texaco
- [66] Ainbinder Z., Parshall G. W.,
US Pat. 4.386.217 (1983)
Du Pont de Nemours
- [67] Zehner L. R.,
US Pat. 4.005.130 (1977)
Atlantic Richfield Company,
- [68] US Pat. 3.846.468 (1974)
Snam Progetti S.p.A.
- [69] Brevet français 2.236.856 (1974)
Rohm G.m.b.H.
- [70] Brevet français 2.310.340 (1976)
Rohm G.m.b.H.
- [71] (a) US Pat. 4.370.275 (1983)
Bayer
- (b) US Pat. 4.426.331 (1984)
Shell

- [72] U. Romano, R. Tesei, M.M. Mauri, P. Rebora
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **1980**, *19*,
396-403
- [73] Nefedov B. K., Sergeeva N. S., Eidus Ya. T.,
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.,
1974, *4*, 808-10
- [74] Gaenzler W., Kabs K., Schroeder G.,
Ger Offen., 2.247.312 (1974)
Roehm G.m.b.H.
- [75] Lapidus A. L., Yang Y. P.,
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.,
1980, *5*, 1180-2
CA 93:72338j
- [76] Inomata K., Toda S., Kinoshita H.,
J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Lett., **1990**, 1567
- [77] Hidai M., Kokura M., Uchida Y.,
J. Organomet Chem., **1973**, *52*, 431-5
- [78] Dobrzynski E.D., Angelici R.J.,
Inorg. Chem., **1975**, *14(1)*, 59-63
- [79] Rivetti F., Romano U.,
J. Organomet. Chem., **1978**, *154*, 323-6
- [80] Graziani M., Ugnagliati P., Carturan G.,
J. Organomet. Chem., **1971**, *27*, 275
- [81] Rivetti F., Romano U.,
Chim. Ind., **1980**, *62*, 7-12
- [82] Sen A., Chen J. T., Vetter W. M.,
Whittle R. R.,
J. Am. Chem. Soc., **1987**, *109*, 148
- [83] Ozawa F., Sugimoto T., Yuasa Y.,
Santra M., Yamamoto T., Yamamoto A.,
Organometallics, **1984**, *3*, 683
- [84] Chen J. T., Sen A.,
J. Am. Chem. Soc., **1984**, *106*, 1506
- [85] Burk P. L., Engen D. V., Campo K. S.,
Organometallics, **1984**, *3*, 493-5
- [86] Bryndza H.E., Kretchmar S.A., Tulip T.H.,
J. Chem. Soc., Chem. Comm., **1985**, 977
- [87] Consiglio G., Nefkens S. C. A., Pisano C.,
Wenzinger F.,
Helv. Chim. Acta., **1991**, *74*, 323-5
- [88] Heck R. F.,
J. Am. Chem. Soc., **1969**, *91(24)*, 6707-14
- [89] Heck R. F.,
J. Am. Chem. Soc., **1971**, *93(25)*, 6896-901
- [90] Heck R. F.,
J. Am. Chem. Soc., **1972**, *94(8)*, 2712-16
- [91] Yukawa T, Tsutsumi S.,
J. Org. Chem., **1969**, *34(3)*, 738-740
- [92] Otsuka S., Nakamura A., Yoshida T.,
Namto M., Ataka K.,
J. Am. Chem. Soc., **1973**, *95(10)*, 3180-8
- [93] Hiratani T., Noziri S.,
Chem. Econ. Engl. Rev., **1985**, *17*, 21
- [94] Lee J. S., Kim J. C., Kim Y. G.,
Appl. Catal., **1990**, *57*, 1
- [95] Thorn D. L.,
Organometallics, **1982**, *1*, 197-204
- [96] Milstein D.,
J. Am. Chem. Soc., **1986**, *108*, 3525-6
- [97] Bianchini C., Peruzzini M., Vizza F.,
Zanobini F.,
J. Organometal. Chem., **1988**, *348*, C9-C11
- [98] Keim W., Becker J., Kraneburg P.,
Greven R.,
J. Mol. Catal., **1989**, *54*, 37-43
- [99] Volpin M. E., Kolomnikov,
Pure Appl. Chem. **1973**, *33*, 567
- [100] Keim W., Becker J., Trzeciak A. M.,
J. Organometal. Chem., **1989**, *372*, 447-51

- [101] Yamamoto T., J. Ishizu, Yamamoto A.,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 1982, 55, 623
- [102] Tatsumi T., Tominaga H., Hidai M.,
Uchida Y.,
J. Organomet. Chem., 1981, 215, 67
- [103] Felkin H., Lednor P. W., Mormant J. M.,
Smith R. A.,
J. Organomet. Chem., 1989, 372, 447
- [104] Seuillet B., Castanet Y., Petit F., Mortreux A.,
J. Mol. Catal., 1990, 60, L15
- [105] Tonner S. P., Trimm D. L., Waiwright M. S.,
N. W. Cant,
J. Mol. Catal., 1983, 18, 215
- [106] Eur. Pat. Appl. EP 0.115.387 (1987)
BP Chemicals
- [107] Jenner G., Nahmed E. M., Leismann,
J. Organomet. Chem., 1990, 387, 315
- [108] Zahalka H. A., Alper H.,
Tetrahedron Lett., 1987, 28, 2215
- [109] Jenner G., Nahmed E. M., Leismann H.,
Tetrahedron Lett., 1989, 60, 6501
- [110] Zahalka H. A., Alper H.,
Organometallics, 1986, 5, 2497
- [111] Legrand C., Castanet Y., Mortreux A.,
Petit F.,
Tetrahedron Lett., 1992, 33, 3753
- [112] Matthews J. S., Ketter D. C., Hall R. F.,
J. Org. Chem., 1970, 35(5), 1694
- [113] Carpentier J. F., Castanet Y., Brocard J.,
Mortreux A., Petit F.,
Tetrahedron Lett., 1991, 32, 4705
- [114] Legrand C., Castanet Y., Mortreux A.,
Petit F.,
Brevet français BF 90,03805 (1990)
- [115] Isnard P., Denide B., Sneed R. P.,
Cognion J. M., Durual P.,
J. Organomet. Chem., 1983, 256, 135
- [116] Ueda W., Yokoyama T., Morikawa Y.,
Moro-Oka Y., Ikawa T.,
J. Mol. Catal., 1988, 44, 197
- [117] Kondo T., Yoshii S., Tsuji Y., Watanabe Y.,
J. Mol. Catal., 1989, 50, 31
- [118] Nahmed E. M., Jenner G.,
J. Mol. Catal., 1990, 59, L15
- [119] Keim W., Becker J.,
J. Mol. Catal., 1989, 54, 95
- [120] Miekuz M., Joo F., Alper H.,
Organometallics, 1987, 6, 1591
- [121] Lin I., Alper H.,
J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1989, 248
- [122] Drudy D. J.,
Eur. Pat. Appl., EP 0.106.656 (1986)
BP Chemicals
- [123] Fenton D.M.,
J. Org. Chem., 1973, 38, 3192
- [124] Heumann A., Akermark B.,
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1984, 23(6), 453-4
- [125] Bäckvall J. E., Awasthi A. K., Renko Z. D.,
J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 4750-2
- [126] Byström S. E., Larsson E. M., Akermark B.,
J. Org. Chem., 1990, 55, 5674-5
- [127] Hansson S., Heumann, Rein T.,
Akermark B.,
J. Org. Chem., 1990, 55, 975-84
- [128] Cheng C. H., Sun K. S.,
Inorg. Chem., 1990, 29, 2547-8
- [129] Tsuji J., Minato M.,
Tetrahedron Lett., 1987, 28(32), 3683-6

- [130] Bäckvall J. E., Hopkins R. B.,
Tetraheron Lett., **1988**, 29(23), 2885-8
- [131] Bäckvall J. E., Gogoll A.,
J. Chem. Soc., Chem. Comm., **1987**, 1236
- [132] Ugo R., Chiesa A.,
J. chem. Soc., Perkin Trans. I, **1987**, 2625-9
- [133] Fujiwara Y., Takari K., Watanabe J.,
Uchida Y., Taniguchi H.,
J. Chem. Soc. Jpn, Chem. Lett., **1989**, 1687-9
- [134] Knifton J.F.,
J. Org. Chem., **1976**, 41(17), 2885-90
- [135] Knifton J.F.,
J. Org. Chem., **1976**, 41(5), 793-7
- [136] R.F. Heck,
Org. React., **1982**, 27, 345
- [137] M.S. Kharasch, R.C. Seyler, F.R. Mayo,
J. Am. Chem. Soc., **1938**, 60, 882
- [138] W. Schoeller, W. Schrauth, W. Essers,
Ber., **1913**, 46, 2864
- [139] C.H. Brubaker, M. Wicholas,
J. Inorg. Nucl. Chem., **1965**, 27, 59-62
- [140] J.S. Banait, P.K. Pahil,
Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem.
1986, 16(9), 1217
- [141] G.W. Whitesides, J.S. Sadowski, J. Lilburn,
J. Am. Chem. Soc., **1974**, 96, 2829-35
- [142] R.C. Mehrotra, B.C. Pant,
J. Indian. Chem. Soc., **1962**, 39, 65
- [143] D.F. Herman,
US Pat., 2.654.770 (1953)
CA 48:13710
- [144] K.S. Mazdiyasn, B.J. Spacher, L.M. Brown,
Inorg. Chem., **1971**, 10, 889
- [145] D.C. Bradley, R.K. Multain, W. Wardlaw,
J. Chem. Soc., **1958**, 126
- [146] H. Funk, W. Weiss,
Z. Anorg. Allgem. Chem., **1958**, 296, 36
- [147] D.C. Bradley, B.N. Chakravarti,
A.K. Chatterjee,
J. Inorg. Nucl. Chem., **1959**, 12, 71
- [148]a) M.Bressan, A. Morvillo,
Inorg. Chem., **1989**, 28, 950-3
- b) M. Bressan, A. Morvillo
J. Chem. Soc., Chem. Comm., **1988**, 650-1
- [149] G. Barak, Y. Sasson
J. Chem. Soc., Chem. Comm., **1987**, 1266-7
- [150] A. K. Bhattacharjee, M. K. Mahanti
Gazetta Chimica Italiana, **1984**, 114, 337-40
- [151] A. Pasini, A. Cozzi
Inorganica Acta, **1989**, 165, 31-33
- [152] R. Neumann, C. Abu-Gnim,
J. Am. Chem. Soc., **1990**, 112, 6025-31
- [153] K. Takao, M. Wayaku, Y. Fujiwara,
T. Imanaka, S. Teranishi
Bull. Chem. Soc. Jpn., **1970**, 43(12), 3898
- [154] J. E. Lyons, J. O. Turner,
Tetrahedron Letters, **1972**, 29, 2903-06
- [155] J. Farrar, D. Holland, D. J. Milner,
J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1975**, 815-21
- [156] H. Hideji, K. Koichi
Jpn Pat 62.121.645 (1987)
Showa Denko K. K.
- [157]a) K. Yogish, N. V. S. Sastri,
Ind. Eng., Chem. Res., **1988**, 27, 909-15
- b) K. Yogish, N. V. S. Sastri,
Ind. Eng., Chem. Res., **1988**, 27, 2214-17

- [158] E. Hoefl, L. I. Ryuffer, A. Schymalla,
DD 272.075 (1989)
Akademie der Wissenschaften der DDR
- [159] E. Van der Heide, J. Schenk, A. W. Gerritsen,
J. J. F. Scholten
Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 1990, 109, 93-6
- [160] I. Wizner,
Chemia Stosowana, 1981, 25(4), 547-558
- [161] S. Ozaki, T. Hamaguchi, K. Kimata,
M. Masui,
J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1989, 11, 951
- [162] J. P. Collman, T. Kodadek, J. J. Brauman,
J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 2588-94
- [163] T. G. Taylor, W. P. Fann, D. Bandyopadhyay
J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 8009-10
- [164] A. Nishinaga, T. Yamada, H. Fujisawa,
K. Ishizaki, H. Ihara, T. Matsuura,
J. Mol. Catal., 1988, 48, 249-64
- [165] Partheimer, Durham,
J. Am. Chem. Soc., 1974, 96(12), 3800

