

50376
1992
45

61304

50376
1992
45

N° d'ordre : 881

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

Par

Eric MONFLIER

Ingénieur E.N.S.C.L.

**Carbonylation de dérivés halogénés :
mise en œuvre de la synthèse de l'acide benzylpyruvique
et nouveau système catalytique pour la synthèse du
chlorure de trichloroacétyle**



Soutenu le 13 mars 1992 devant la commission d'examen :

MM. A. MORTREUX
F. PETIT
J. SOMMER
S. LECOLIER
D. VANHOVE

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur



075 035061 6

A tous ceux que j'aime

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Unité Associée au C.N.R.S. n°402, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

Que toutes les personnes qui, par leurs conseils, leurs remarques et leur patience, m'ont permis d'arriver au terme de ce travail, trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie particulièrement les personnes qui ont accepté de faire partie du jury.

Je tiens à remercier Monsieur A. MORTREUX, Professeur à l'Université de Lille I, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler pendant ces trois ans, d'avoir accepté de présider ce jury. Ses connaissances, son expérience, ses suggestions m'ont particulièrement facilité la tâche et je le remercie d'avoir accepté de juger ce travail.

Monsieur J. SOMMER, Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, a bien voulu juger ce travail. Je lui adresse mes plus sincères remerciements.

Monsieur D. VANHOVE, Professeur à Centrale Lille, a bien voulu examiner ce travail. Je l'en remercie vivement.

Je remercie Monsieur S. LECOLIER, Chef du département Chimie à la Société Nationale des Poudres et Explosifs, sans qui ce sujet n'aurait pu voir le jour, d'avoir accepté de siéger à ce jury.

Ma gratitude est acquise à Monsieur F. PETIT, Professeur à l'Université de Lille I et directeur du laboratoire, qui a accepté d'examiner ce travail et d'apporter à cette étude la caution de son autorité scientifique.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur B. MOUCHEL pour les précieux conseils qu'il m'a donnés lors des études de RMN.

Je ne saurais oublier dans ces remerciements le personnel de l'E.N.S.C.L. qui, par sa gentillesse, m'a toujours permis d'effectuer mes travaux dans de bonnes conditions.

A tous les joyeux ami(e)s chercheurs du Laboratoire et particulièrement aux compagnons de paillasse : J.F. Carpentier (le grincheux sérieux), S. Naili (le tombeur), S. Pellegrini (l'historien) et J.P. Thoret-Bauchet (le nutritionniste), j'adresse ici le témoignage de mon amitié pour l'ambiance enjouée et bon enfant qui a toujours régné au sein de notre groupe de recherches.

Je n'oublie pas dans ces remerciements Anouk Galtayries, Philippe Suisse et particulièrement Isabelle Margottin qui ont largement contribué et toujours avec beaucoup d'entrain, à la correction de ce manuscrit.

Je ne saurais terminer sans remercier la Société Nationale des Poudres et Explosifs qui a assuré le financement de cette thèse.

Sommaire

Introduction	7
Chapitre I	
1.1 <u>Le chlorure de trichloroacétyle : ses applications, ses synthèses</u>	11
1.1.1 Différentes applications du chlorure de trichloroacétyle	11
1.1.2 Les différentes synthèses du chlorure de trichloroacétyle	13
1.2.2.1 Synthèses à partir de l'acide trichloroacétique	13
1.1.2.2 Oxydation d'alcanes ou d'alcènes polychlorés	13
1.1.2.3. Procédés indirects	15
1.1.2.4 Carbonylation du tétrachlorure de carbone	15
1.1.2.5 Réflexions sur les différentes synthèses	17
1.2 <u>Les systèmes catalytiques employés pour la synthèse directe d'halogénures d'acide par carbonylation de dérivés halogénés</u>	18
1.2.1 Dérivés halogénés aréniques, benzyliques, vinyliques et allyliques	18
1.2.2 Dérivés halogénés aliphatiques saturés	20
1.2.3 Réflexions sur les données bibliographiques	23
Chapitre II	
2.1 <u>Carbonylation de CCl₄ en présence de AlCl₃</u>	25
2.2 <u>Interactions entre AlCl₃ et les différents éléments du système</u>	26
2.2.1 Interaction entre AlCl ₃ et CCl ₄	26
2.2.2 Interaction entre AlCl ₃ et CCl ₃ COCl	27
2.2.2.1 Etude par RMN ¹³ C de l'interaction entre AlCl ₃ et CCl ₃ COCl	27
2.2.2.2 Etude par RMN ¹⁷ O de l'interaction entre AlCl ₃ et CCl ₃ COCl	28
2.2.2.3 Etude par RMN ²⁷ Al de l'interaction entre AlCl ₃ et CCl ₃ COCl	30
2.2.2.4 Synthèse des résultats obtenus par RMN sur l'interaction entre AlCl ₃ et CCl ₃ COCl	32

2.3 <u>Cycle catalytique et réflexions</u>	33
--	----

Chapitre III

3.1 <u>Quelques résultats bibliographiques</u>	36
3.1.1 Milieu acide	36
3.1.2 Solvant organique complexant	37
3.2 <u>Carbonylation de CCl₄ en présence d'un mélange d'AlCl₃ et d'un sel métallique du groupe I B</u>	39
3.2.1 Mélange AlCl ₃ / CuCl	39
3.2.2 Mélange AlCl ₃ / sel métallique du groupe I B	41
3.3 <u>Approche mécanistique : interactions entre AlCl₃, CuCl et CO dans le CCl₄</u>	42
3.3.1 Degré d'oxydation du cuivre après réaction	42
3.3.2 Etude infra rouge du brut réactionnel	44
3.3.3 Etude de la formation des cuivres carbonyle dans le CCl ₄	46
3.3.3.1 Etude infra rouge	46
3.3.3.2 Etude par RMN de l'aluminium 27	48
3.3.3.3 Réflexions sur la formation des cuivres carbonyle	50
3.4 <u>Cycles catalytiques et réflexions</u>	52

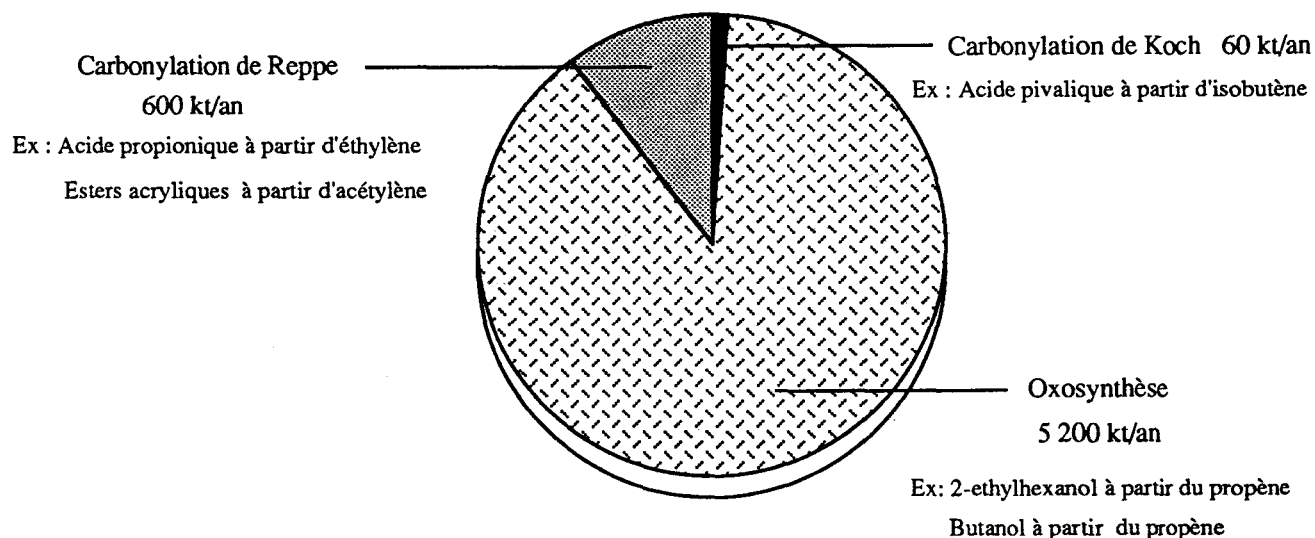
Chapitre IV

4.1 <u>Carbonylation de CCl₄ en présence d'un système catalytique ternaire à base d'un acide de Lewis, d'un sel métallique et d'un composé du groupe I B</u>	56
4.1.1 Présentation du système	56
4.1.2 Etude cinétique	57
4.1.3 Etude thermodynamique	58
4.1.4 Influence de la pression et de la température	62
4.1.5 Nature du troisième sel métallique	65

4.2 <u>Approche mécanistique</u>	66
4.2.1 Degré d'oxydation des sels après réaction de carbonylation .	66
4.2.2 Etude RMN multi-noyaux	68
4.2.2.1 Etude par RMN du carbone	68
4.2.2.2 Etude par RMN de l'aluminium	69
4.2.2.3 Etude par RMN de l'oxygène	74
4.2.2.4 Etude par RMN du cadmium	76
4.3 <u>Cycle catalytique global</u>	77
Conclusion	80
Partie expérimentale	84
Bibliographie	92
Annexes	97
-1- <u>Synthèse de l'acide benzylpyruvique par double carbonylation du bromure de phénéthyle</u>	98
1 Introduction	98
2 Double carbonylation de dérivés halogénés	98
3 Double carbonylation du bromure de phénéthyle avec $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et CoCl_2	102
4 Essais pilotes	107
5 Double carbonylation du bromure de phénéthyle avec $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$	111
6 Références	116
-2- <u>Réseaux Dœhlert - programme informatique</u>	117

Introduction générale

Le monoxyde de carbone est un élément de synthèse d'un très grand intérêt économique (1). Il peut être utilisé en mélange avec l'hydrogène (gaz de synthèse, gaz "oxo") ou pur. Il intervient d'une part dans des procédés industriels spécifiques comme la fabrication du méthanol (13 000 kt / an), de l'acide acétique (procédé Monsanto, 1 000 kt / an) (2), de l'anhydride acétique (procédé Eastman-Kodak 240 kt / an) (3), de l'oxalate de butyle (procédé Ube, 7 kt / an) (4) et d'autre part dans des procédés généraux tels que l'hydroformylation, les carbonylations de Reppe et de Koch (5). L'importance relative de ces procédés généraux est illustrée par la figure suivante (6) :



Ces réactions nécessitent l'utilisation de catalyseurs. Les réactions d'hydroformylation ou de Reppe font appel à des catalyseurs de type métal carbonyle (Ni, Co, Fe, Rh, Ru, Pd carbonyles), celles de Koch à des catalyseurs acides de Brönsted (H_2SO_4 , HF, H_3PO_4 etc ..) (5).

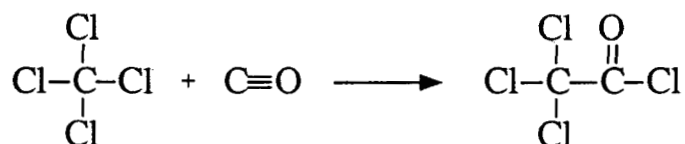
Le monoxyde de carbone permet ainsi par carbonylation des alcools, des amines, des oléfines, des alcynes ou des dérivés halogénés de synthétiser directement des composés aussi divers que des alcools, des amides, des urées, des esters, des carbonates, des oxalates, des acides, des aldéhydes et des halogénures d'acide (7).

Le monoxyde de carbone permet aussi par réaction de double carbonylation de synthétiser des α -cétoacides. Ce type de réaction ayant fait l'objet de travaux fructueux au cours de notre thèse, nous leur avons consacré quelques pages en annexe.

Toutes ces réactions où le monoxyde de carbone est impliqué ont été plus ou moins étudiées. S'il existe une multitude de références relatives à la synthèse d'esters, d'acides, d'amides, on ne peut pas en dire autant pour la synthèse directe de chlorures d'acide (*cf.* bibliographie).

Les chlorures d'acide sont pourtant des composés extrêmement intéressants car leur forte réactivité ouvre de nombreuses perspectives de synthèses et donc d'applications. Par exemple, les chlorures d'acide produits par la Société Nationale des Poudres et Explosifs (S.N.P.E.) sont utilisés comme intermédiaires en agrochimie (herbicides, pesticides), en pharmacie (pénicilline) ou dans l'industrie des matières plastiques (monomères, initiateurs radicalaires).

Le sujet qui m'a été confié par la Société Nationale des Poudres et Explosifs porte sur la synthèse directe d'halogénures d'acide (CF_3COCl , CCl_2HCOCl , $\text{CCl}_3\text{CClHCOCl}$ etc..) par carbonylation de substrats polyhalogénés (CF_3Cl , CCl_3H , $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{H}$ etc..) **et tout particulièrement sur l'étude de la faisabilité de la synthèse directe du chlorure de trichloroacétyle par carbonylation du tétrachlorure de carbone.**



Après une étude bibliographique sur les synthèses, les applications du chlorure de trichloroacétyle et sur les systèmes catalytiques utilisés lors de la carbonylation de dérivés halogénés en halogénures d'acide, nous avons développé et étudié des catalyseurs à base de sels métalliques pour la carbonylation directe de CCl_4 en CCl_3COCl .

Chapitre I

- 1.1 Le chlorure de trichloroacétyle : ses applications, ses synthèses
- 1.2 Les systèmes catalytiques employés pour la synthèse d'halogénures d'acide par carbonylation de dérivés halogénés

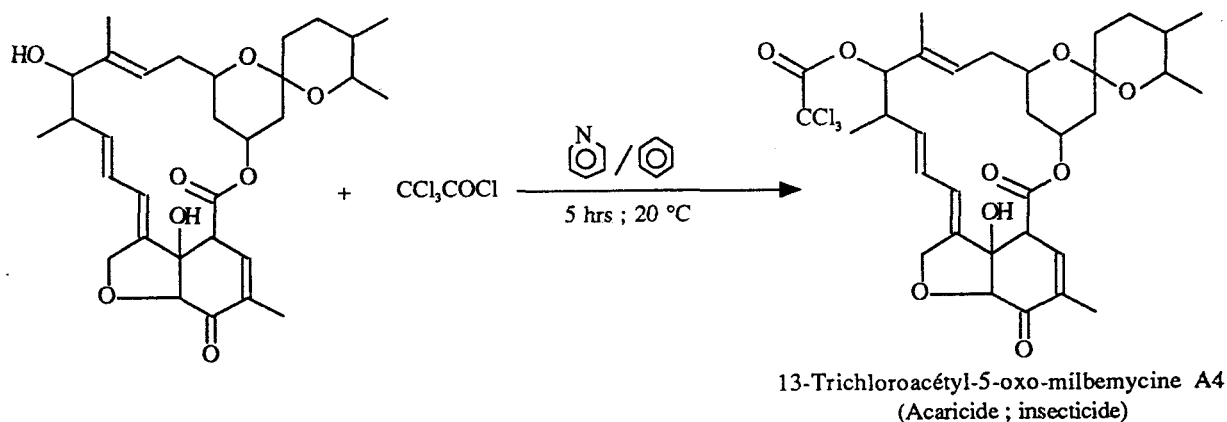
1.1 Le chlorure de trichloroacétyle: ses applications, ses synthèses

1.1.1 Différentes applications du chlorure de trichloroacétyle

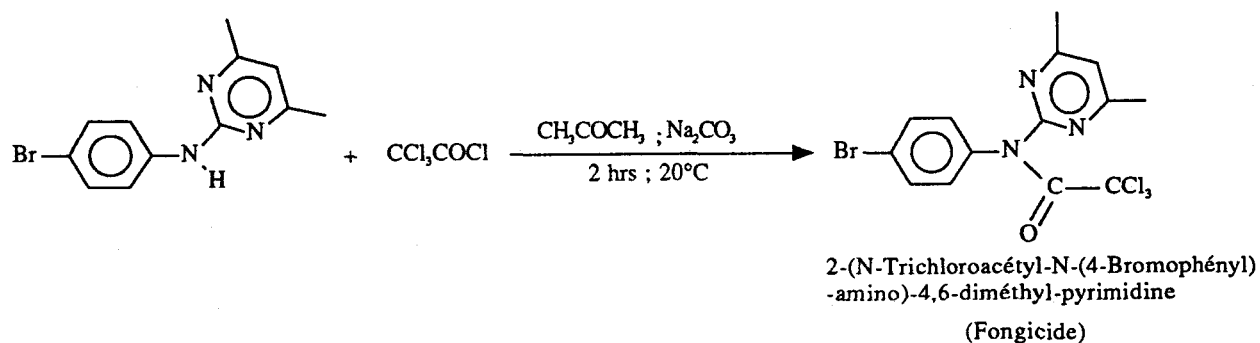
Le chlorure de trichloroacétyle est potentiellement riche en applications industrielles. Il existe en effet de très nombreux brevets le mentionnant comme un important intermédiaire de synthèse de pesticides (8), de matières actives en pharmacie (9), mais aussi de monomères (10) ou de polymères spéciaux, qui sont utilisés dans des domaines aussi pointus que la micro-électronique (11). La diversité de ces applications repose évidemment sur la présence d'une fonction chlorure d'acide, mais aussi sur celle du groupe trichlorométhyle.

La fonction chlorure d'acide permet d'obtenir facilement des esters (12), des amides (13) mais aussi des cétones (14) par réaction d'acylation de Friedel et Crafts. Les exemples suivants illustrent ces trois types de réactions:

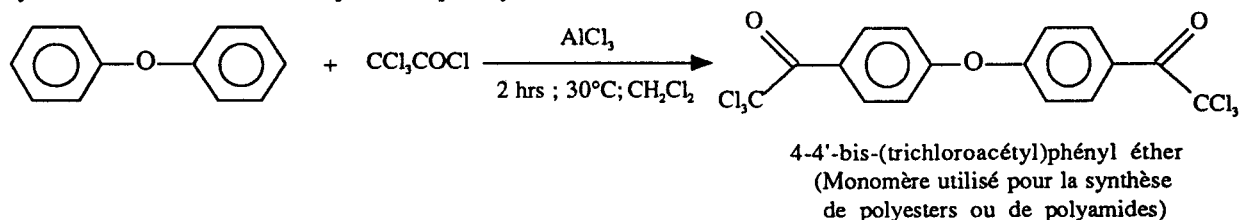
Estérification de la 13-Hydroxy-5-oxo-milbemycine A4 :



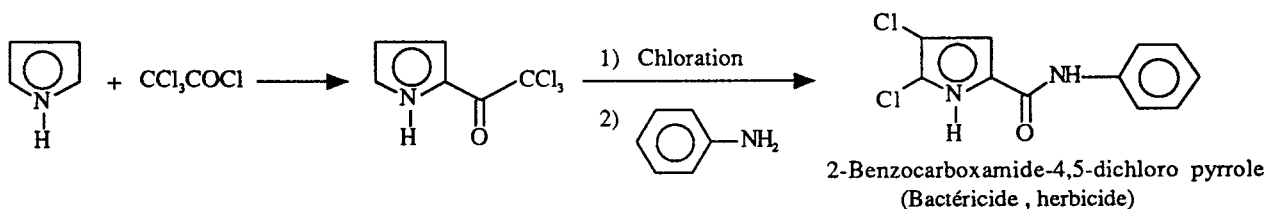
Amidation de la 2-(N-(4-bromophényl)-amino)-4,6-diméthyl-pyrimidine :



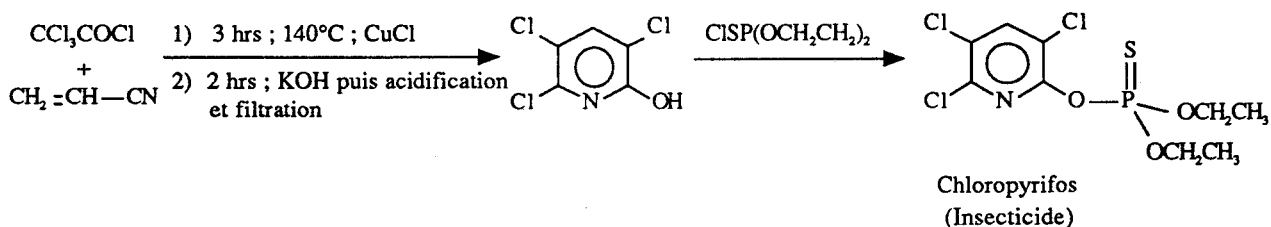
Acylation de Friedel et Crafts du diphenyl éther :



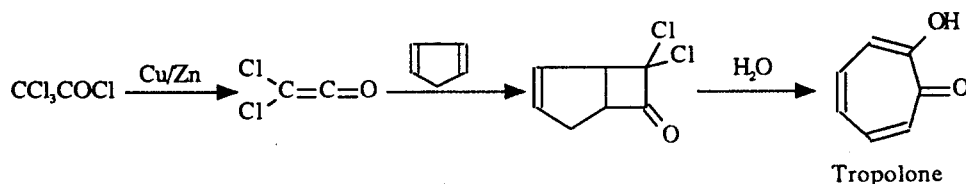
Le groupe trichlorométhyle permet d'envisager des réactions de type haloforme (15). Ces dernières, effectuées après l'acylation d'un substrat convenablement choisi, constituent une voie de synthèse originale d'urées, de carbamates, d'esters et d'amides.



Il permet aussi de nombreuses réactions de cycloadditions qui peuvent être suivies de réarrangements complexes (16). A titre d'exemple, on peut citer une synthèse très élégante de la chloropyrifos:



Il faut enfin savoir que le dichlorocétène ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$) est obtenu par déchloration du chlorure de trichloroacétyle, en présence de zinc et de cuivre. Le dichlorocétène réagit très facilement par une réaction de cycloaddition soit avec des cétones pour donner des 3,3-dichloro-2-oxétanones (17), soit avec des oléfines ou des alcynes pour donner respectivement des 2,2-dichloro-cyclobutanones et des 2,2-dichloro-cyclobuténones (18). La tropolone est ainsi obtenue après réaction de cycloaddition du dichlorocétène sur le cyclopentadiène et hydrolyse:



Vu les richesses qu'offre la chimie du chlorure de trichloroacétyle, on conçoit facilement que de nombreux chimistes aient cherché à le synthétiser de façon de plus en plus efficace et de moins en moins onéreuse. Les pages suivantes résument les différentes méthodes recensées dans la littérature.

1.1.2 Les différentes synthèses du chlorure de trichloroacétyle

La méthode la plus classique pour obtenir le chlorure de trichloroacétyle consiste à partir de l'acide trichloroacétique ou de l'un de ses sels, mais des méthodes aussi différentes que l'oxydation d'alcanes ou d'alcènes polychlorés, la chloration de l'éthanol ou de l'éther, la carbonylation du tétrachlorure de carbone ont aussi été mise en œuvre pour le synthétiser.

1.2.2.1 Synthèses à partir de l'acide trichloroacétique

Deux voies de synthèse ont été développées à partir de l'acide trichloroacétique :

La première consiste à chlorer l'acide trichloroacétique par un agent chlorant. Ce dernier peut être l'oxychlorure de phosphore, le trichlorure, le pentachlorure de phosphore⁽¹⁹⁾ et leurs mélanges, mais également le chlorure de thionyle⁽²⁰⁾ et le phosgène⁽²¹⁾. Certains auteurs mentionnent aussi l'utilisation de trichlorobenzène⁽²²⁾, de dichlorométhyl-méthyl-éther⁽²³⁾ ou d'hexachloropropène⁽²⁴⁾, en présence de dichlorure de zinc. Certains de ces agents chlorants permettent d'obtenir le chlorure de trichloroacétyle avec des rendements proches de 90 - 100 % et présentent l'avantage d'être faciles à mettre en œuvre au laboratoire.

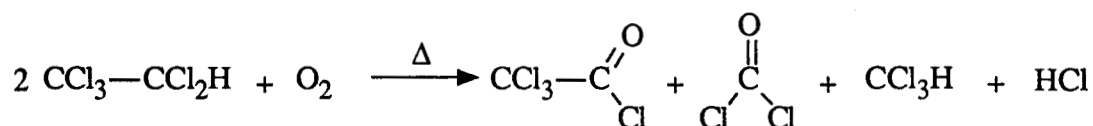
La deuxième consiste à décomposer l'acide trichloroacétique en présence de chlorures alcalins, de chlorures alcalino-terreux⁽²⁵⁾ ou de sels d'ammonium du type $C_6H_5CH_2N^+R_3Cl^-$ ⁽²⁶⁾. Les rendements maximaux sont de 40 %. La réaction procède par l'insertion d'un dichlorocarbène dans la liaison CO-OH de l'acide trichloroacétique et par élimination d'acide chlorhydrique et de monoxyde de carbone. Ce type de décomposition peut être réalisé à partir d'un sel de l'acide trichloroacétique à 200°C en autoclave, sans catalyseur ⁽²⁷⁾.

1.1.2.2 Oxydation d'alcanes ou d'alcènes polychlorés

1.1.2.2.1 Oxydation d'alcanes en C₂ polychlorés

Les agents oxydants, couramment utilisés, sont l'acide sulfurique⁽²⁸⁾ et l'oxygène, en présence ou non de chlore⁽²⁹⁾. Ces réactions, très souvent photo-initiées, ne permettent pas d'obtenir le chlorure de trichloroacétyle de façon sélective. En effet, de très nombreux produits d'oxydation et de décomposition comme HCl, CCl₄, CO, COCl₂, CH₃COCl, CH₂ClCOCl,

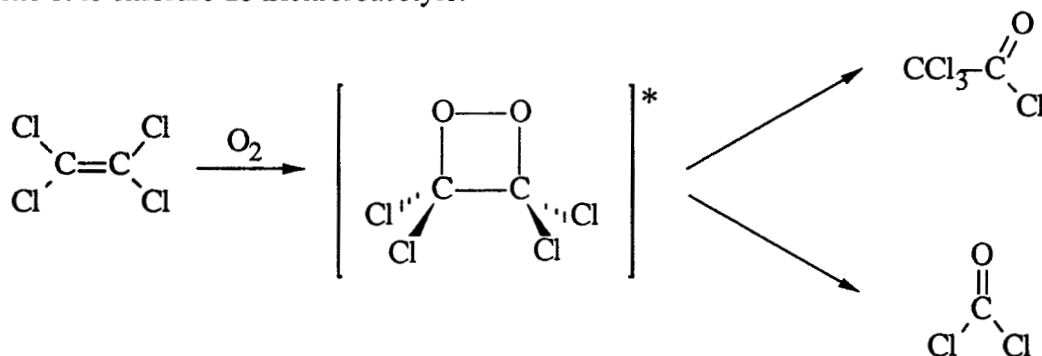
CHCl_2COCl se forment en même temps que le chlorure de trichloroacétyle. La réaction du pentachloroéthane avec l'oxygène peut illustrer ce type de réaction :



1.1.2.2.2. Oxydation d'alcènes polychlorés

Le tétrachloroéthylène est le plus utilisé des alcènes polychlorés. Il peut être oxydé par le monoxyde d'azote⁽³⁰⁾, l'acide sulfurique, en présence ou non de chlore⁽³¹⁾, par l'eau en présence de métaux⁽³²⁾ et enfin par l'oxygène⁽³³⁾.

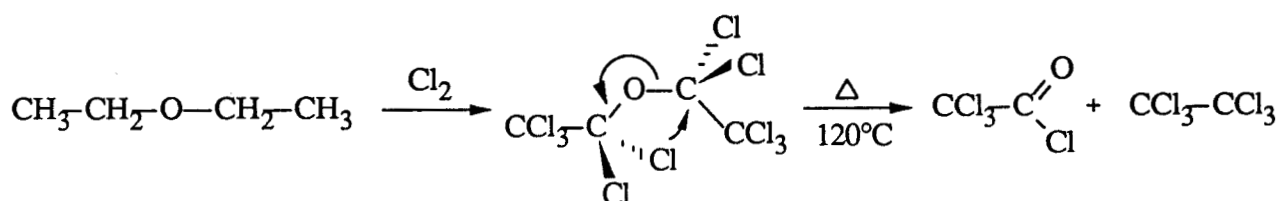
La réaction d'oxydation du tétrachloroéthylène par l'oxygène a fait l'objet de très nombreux développements. La littérature décrit même des réacteurs de type industriel⁽³⁴⁾. Cette réaction est intéressante pour plusieurs raisons : le tétrachloroéthylène est une matière première peu onéreuse et sa réaction avec l'oxygène ne donne que deux produits de réarrangement, le phosgène et le chlorure de trichloroacétyle.



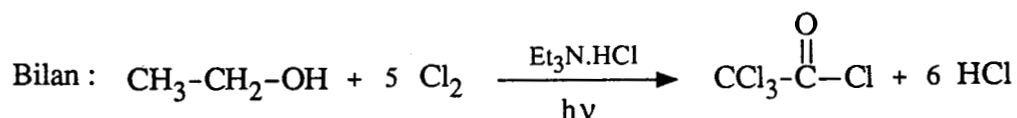
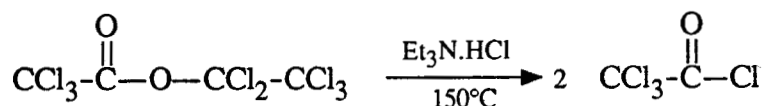
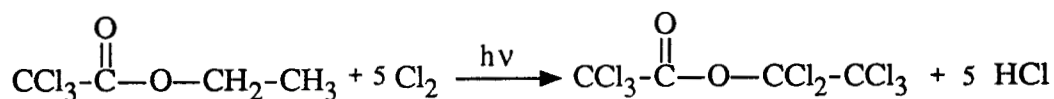
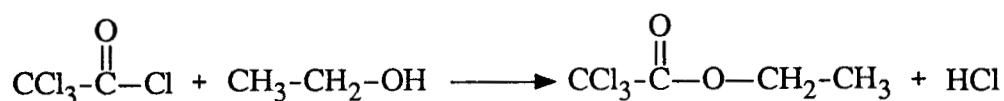
Le rapport chlorure de trichloroacétyle sur phosgène dépend fortement des conditions opératoires. Ainsi la photooxydation sous une pression de 0,2 bar d'oxygène et sous une intensité supérieure à $8,5 \cdot 10^{-13}$ einstein par seconde⁽³⁵⁾ conduit à un rapport voisin de 1, tandis qu'une oxydation sous une pression de 55 bar d'oxygène, sans catalyseur et sans U.V. donne un rapport de 9⁽³⁶⁾.

1.1.2.3. Procédés indirects

Ces procédés consistent à chlorer un substrat du type R-O-CH₂-CH₃ qui subit ensuite en présence ou non de catalyseurs, un réarrangement pour donner le chlorure de trichloroacétyle et RCl⁽³⁷⁾. A titre d'exemple, la chloration de l'éther en perchloroéter, suivie d'une distillation, donne le chlorure de trichloroacétyle :



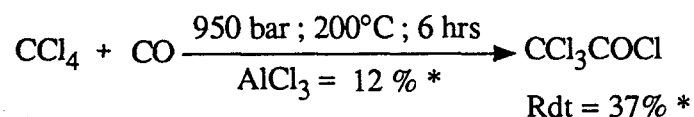
Mais le procédé le plus imaginatif reste le procédé Rhône-Poulenc⁽³⁸⁾ qui consiste en une chloration indirecte de l'éthanol grâce au chlorure de trichloroacétyle ! Les réactions impliquées sont les suivantes :



1.1.2.4 Carbonylation du tétrachlorure de carbone

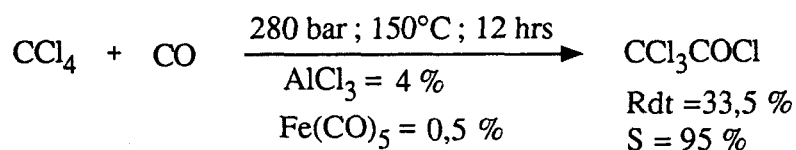
Il n'existe dans la littérature que deux brevets et une publication⁽³⁹⁾ sur ce type de réaction. Le premier brevet ⁽⁴⁰⁾ a été déposé par Du Pont de Nemours en juin 1945. Il revendique la synthèse du chlorure de trichloroacétyle par carbonylation du tétrachlorure de carbone en utilisant comme catalyseur un acide de Lewis (BF₃, ZrCl₄, AlCl₃, FeCl₃ etc...)

avec une préférence pour le trichlorure d'aluminium. La formation de chlorure de trichloroacétyle s'accompagne de très faibles quantités de phosgène et d'hexachloroéthane. Ce procédé nécessite des conditions expérimentales sévères :



Le rendement en chlorure de trichloroacétyle varie considérablement selon la pression de monoxyde de carbone, la température et la concentration en catalyseur (39). Ainsi, une baisse de pression provoque une diminution importante du rendement ; celui-ci chute à 7 %* pour une pression en monoxyde de carbone de 50 bar ($\text{AlCl}_3 = 15 \%*$, temps = 8 hrs et $T = 150^\circ\text{C}$). L'augmentation de température défavorise la réaction ; à conditions expérimentales identiques, le rendement passe de 18 à 10 %, lorsque la température passe de 100 à 200 °C. L'augmentation de la concentration en catalyseur permet d'améliorer le rendement.

Le deuxième brevet a été déposé par Hoechst A.G. en avril 1978 (41). Le système catalytique employé nécessite la présence d'un acide de Lewis comme dans le brevet Du Pont, mais également un métal carbonyle (Groupe VI à VIII) ou un précurseur de métal carbonyle. L'ajout de ces derniers permet d'obtenir des rendements comparables au brevet Du Pont tout en travaillant à des pressions de monoxyde de carbone plus faibles : 280 bar.



Les sous-produits de la réaction sont le phosgène (1,5 %) et l'hexachloroéthane (0,3 %). Le brevet décrit l'influence de divers métaux carbonyles sur le rendement en chlorure de trichloroacétyle. Celui-ci est de 35,5, 27,9, 20,3 % lorsqu'on utilise respectivement $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ et $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Les conditions expérimentales sont celles décrites précédemment. L'influence de la concentration en fer pentacarbonyle, du temps de réaction et de divers précurseurs de métaux carbonyles (ReCl_5 , RhCl_3 , PdCl_2 etc...) a aussi été étudiée.

* Pourcentage molaire par rapport au tétrachlorure de carbone introduit initialement.

1.1.2.5 Réflexions sur les différentes synthèses

Parmi les synthèses décrites précédemment, il n'en existe que très peu qui peuvent envisager de dépasser le stade du laboratoire. En effet, la synthèse à partir de l'acide trichloroacétique nécessite des agents chlorants trop coûteux. L'oxydation des alcanes polychlorés n'est pas assez sélective. L'oxydation du tétrachloroéthylène présente l'avantage de faire intervenir une matière première et des réactifs peu onéreux, mais le désavantage d'obtenir comme sous-produit des quantités plus ou moins importantes de phosgène dont la toxicité n'est plus à prouver (*cf.* partie expérimentale).

La carbonylation du tétrachlorure de carbone en chlorure de trichloroacétyle se démarque des autres méthodes. La réaction est très sélective et les quantités de phosgène formé très faibles. Le tétrachlorure de carbone et le monoxyde de carbone sont des matières premières bon marché. Rappelons, à titre indicatif, que le tétrachlorure de carbone vaut environ 3 frs / kilo contre 30 frs / kilo pour l'acide trichloroacétique (Marketing Reporter). Ce procédé requiert néanmoins l'utilisation de températures élevées et de fortes pressions.

Outre son aspect économique intéressant, la synthèse directe de CCl_3COCl par insertion d'une molécule de CO dans la liaison C-Cl du CCl_4 constitue, du point de vue fondamental, un véritable défi : la liaison C-Cl avec une énergie de 80 kcal / mol est très difficile à activer. Nous avons donc décidé de focaliser notre recherche sur l'activation catalytique de cette réaction.

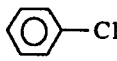
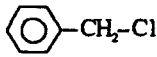

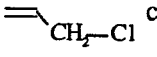
Le choix du catalyseur a été déterminé en fonction de l'étude bibliographique. Nous avons recensé tous les systèmes catalytiques décrits dans la littérature pour synthétiser des halogénures d'acide par carbonylation de dérivés halogénés ; ces derniers pouvant être "activés" (dérivés halogénés allyliques, vinyliques, benzyliques etc...) ou "non activés" (dérivés halogénés aliphatiques saturés).

1.2 Les systèmes catalytiques employés pour la synthèse directe d'halogénures d'acide par carbonylation de dérivés halogénés

1.2.1 Dérivés halogénés aréniques, benzyliques, vinyliques et allyliques

La littérature relative à l'halocarbonylation de tels substrats est essentiellement composée de brevets. Les différents systèmes catalytiques ont été présentés par souci de clarté sous forme d'un tableau :

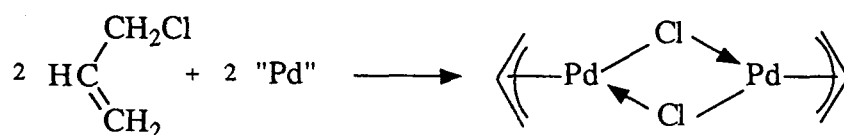
Tableau 1 : systèmes catalytiques pour la carbonylation en chlorures d'acide de dérivés halogénés "activés".

Substrat	Catalyseur	Conditions opératoires typiques				Rdt	références
		Cata % ^a	CO / bar	θ / °C	t / hrs	% ^a	
	PdCl ₂	1,8	80	160	32	80	42-43-44-45
	PtCl ₂	1	101	175	18	N.C. ^g	42-43-45
	Rh(CO)[P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ Cl	0,4	150	150	17	32	46-47
	PdCl(N-benzylideneaniline)	0,6	85	200	5	N.C. ^g	44
	Ru / Al ₂ O ₃	5	100	150	12	N.C. ^g	48
	Rh / Al ₂ O ₃	5	100	150	12	N.C. ^g	48
	Pd / Al ₂ O ₃	4	41	180	170 ^e	26 ^d	49-48
	Pd / C	5	100	150	3,5	90	49-48
	Pt / Al ₂ O ₃	5	100	150	35	90	48
		Ni(CO) ₄	54	2	20	5	40
	((η ³ -allyl) ₂ RhCl) ₂ ^f						53
	PdCl ₂	1,7	90	60	32	60	54-49-55
	Pd/Al ₂ O ₃	3	102	115	4 ^e	24 ^d	56
	PdO ; H ₂	6,5	500	125	2	28	55
	(η ³ -allyl-PdCl) ₂	1,2	85	90	1,5	90	53-55-57
	PdCl(azobenzène)	0,4	100	95	3	73	44

^a Pourcentage molaire par rapport au dérivé halogéné introduit initialement. ^b Les systèmes catalytiques utilisés pour le chlorure de vinyle ont été testés avec succès sur d'autres substrats vinyliques tels que le 1,1-dichloroéthylène et le 2-chloro-2-méthyléthylène. Il doit être noté qu'aucune réaction n'a été observée avec le 1-2-dichloroéthylène, le trichloro et le tétrachloroéthylène (49). ^c Les systèmes catalytiques à base de palladium ont été testés avec succès sur d'autres dérivés allyliques tels que le 1-chloro-2-méthyl-2-propène, le 1-chloro-2-butène, le 3-chloro-1-butène, le 1-3-dichloro-propène et le 2-3-dichloro-propène (55-49-53). ^d Rendement en gh⁻¹(litre de catalyseur)⁻¹. ^e temps de contact en seconde. ^f Les conditions opératoires et le rendement ne sont pas communiqués. L'activité est toutefois plus faible qu'avec le palladium car le complexe stable (Rh(CO)₂Cl)₂ peut se former. ^g Non communiqué par les auteurs.

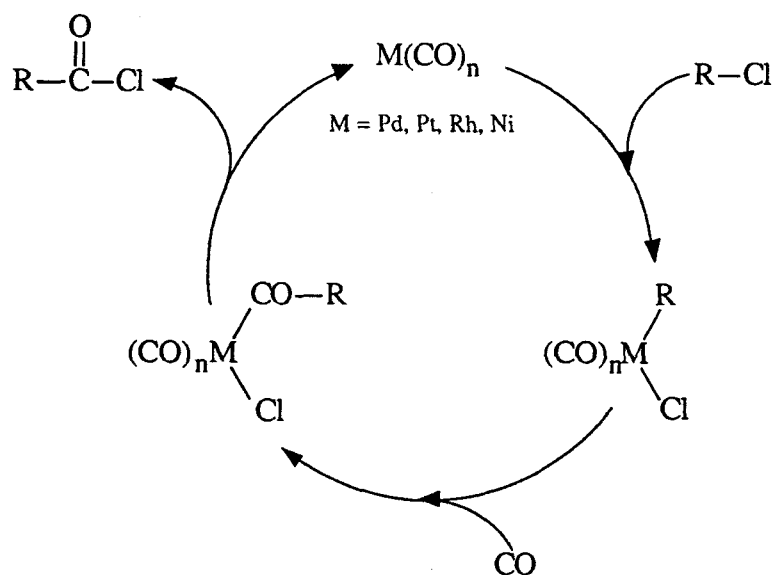
Il ressort très clairement que les catalyseurs les plus employés sont des métaux de transition, tout particulièrement le palladium et plus rarement le rhodium, le ruthénium, le platine et le nickel.

Si les conditions expérimentales ont été relativement bien optimisées (49), le mécanisme de ces réactions n'a vraiment été approfondi que pour les dérivés allyliques. L'espèce catalytique semble être un complexe η^3 -allylique du palladium qui se forme par addition oxydante de la liaison C-Cl du chlorure d'allyle sur un palladium à bas degré d'oxydation (57-55-49) :



Une espèce catalytique semblable a été proposée pour les réactions utilisant $\text{Ni}(\text{CO})_4$ comme précurseur catalytique (52). En ce qui concerne les autres dérivés halogénés "activés", les auteurs font aussi appel, sans aucune justification, à une addition oxydante de la liaison C-Cl du substrat sur le métal de transition (46-59-58).

Le chlorure d'acide est alors synthétisé par insertion du monoxyde de carbone dans la liaison M-R, suivie d'une élimination réductrice :



1.2.2 Dérivés halogénés aliphatiques saturés

Tous les systèmes catalytiques recensés sont décrits dans des brevets et sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 2 : systèmes catalytiques pour la carbonylation en chlorures d'acide de dérivés halogénés "non activés"

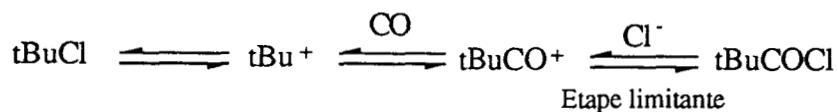
Substrat	Catalyseur(s)	Conditions opératoires typiques				Rdt % ^a	références
		Cata % ^a	CO / bar	θ / °C	t / hrs		
CH₃Cl							
	Métaphosphate de sodium sur pierre ponce	N.C. ^d	0,9	800	N.C. ^d	12	60-61
	Borate de sodium sur pierre ponce	50	100	400	1	2,5	62
	Tubes métalliques	N.C. ^d	1	860	0,29 ^c	74	63
	RhCl ₃ , CrCl ₃ , CH ₃ I PO Φ ₃ , I ⁻ P ⁺ CH ₃ Φ ₃	0,3 ; 1,7 ; 3,7 0,41 ; 10	75	180	1	50	64-65-66-67
CH₃CH₂Cl							
	AlCl ₃	73	50	50	5	35	68-69-70
(CH₃)₃CCl							
	CF ₃ SO ₃ H	50	50	-25	1	30	71-72
	AlCl ₃	5	140	0	0,25	82	73
	AlCl ₂ Et	2,2	300	5	3	82	74
	AlBr ₃ , CH ₃ COCl	0,11 ; 6,48	300	2	12	87	75
	BF ₃	100	700	0	1,25	49	76
CCl₄							
	AlCl ₃	12	950	200	6	37	77-40-39
	AlCl ₃ , Fe(CO) ₅	4 ; 0,5	280	150	12	33,5	41
CH₃CHClCH₂Cl^b							
	BF ₃ , HF	200 ; 200	600	0	2	53	78
CCl₃CCl₂H							
	AlCl ₃	30	950	125	8	18	79-80

^a Pourcentage molaire par rapport au dérivé halogéné introduit initialement. ^b L'halogénure d'acide correspondant est: CH₃CHCOFCH₂Cl. ^c Temps de contact en seconde. ^d Non communiqué par les auteurs.

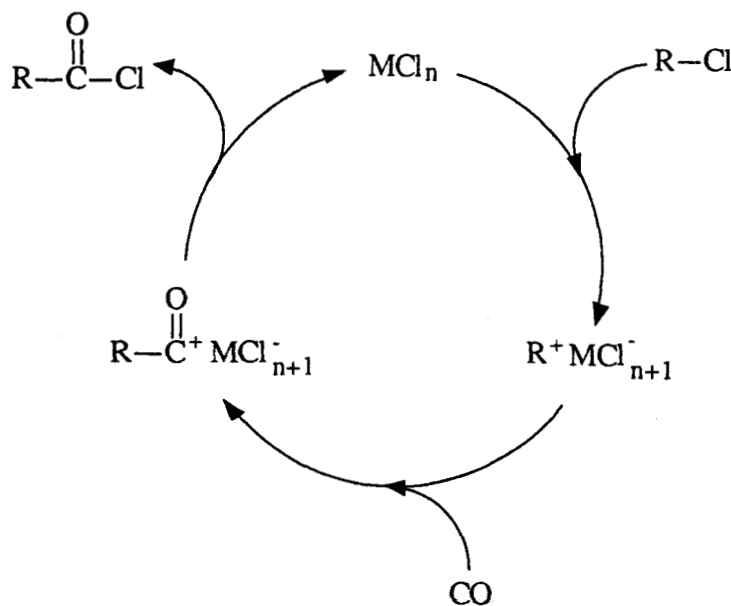
Les catalyseurs décrits précédemment, à l'exception de RhCl_3 dont nous reparlerons plus loin, sont tous des acides. Ils sont capables par leurs propriétés acides de générer des carbocations. Ces derniers se forment d'autant plus facilement qu'ils sont stables et que l'acide est fort. A part la carbonylation du chlorure de tertiobutyle (tBuCl) en chlorure de pivaloyle (tBuCOCl), aucune de ces réactions n'a fait l'objet d'une étude mécanistique sérieuse.

L'étude cinétique de la carbonylation de tBuCl a montré que la consommation de monoxyde de carbone et de tBuCl était plus rapide que la formation de tBuCOCl . Les auteurs ont alors conclu que le cation pivaloyle tBuCO^+ se formait très facilement à partir de CO et tBuCl et que l'étape limitante de la réaction était la formation de tBuCOCl à partir de tBuCO^+ (71)

:



Pour les autres substrats halogénés, les auteurs proposent sans aucune justification un mécanisme similaire ; la première étape passe par la synthèse d'un carbocation qui en présence de monoxyde de carbone donne un cation acylium et enfin l'halogénure d'acide :



1.2.3 Réflexions sur les données bibliographiques

Cette étude bibliographique a montré que l'halocarbonylation de dérivés halogénés a été relativement peu étudiée et que les références les plus significatives sont des brevets déposés par d'importantes sociétés. Il ressort néanmoins que :

- le catalyseur utilisé est un métal de transition lorsqu'une addition oxydante de la liaison C-Cl est possible sur le centre métallique. C'est le cas des dérivés aréniques, benzyliques, allyliques, vinyliques.
- la carbonylation de CH_3Cl en CH_3COCl avec RhCl_3 comme catalyseur constitue un cas particulier. En effet, des rendements importants en CH_3COCl ne peuvent être obtenus qu'en présence de quantités importantes de promoteurs iodés tels que CH_3I et $\text{I}^-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}_3^+$. Ce résultat suggère que l'halogénure de méthyle intervenant dans le cycle n'est pas CH_3Cl mais CH_3I . Il y a alors addition oxydante de CH_3I sur un rhodium de bas degré d'oxydation ⁽⁴⁶⁾. La carbonylation de cette espèce conduit à un complexe acyl-rhodium : $[\text{Rh}]\text{-COCH}_3$ qui donne CH_3COI par élimination réductrice. Ce dernier donne le chlorure d'acétyle par réaction d'échange.
- une catalyse acide est développée lorsqu'une addition oxydante du substrat halogéné sur le métal n'est que très difficilement envisageable (Energie de liaison trop élevée, processus de coordination très difficile, voire impossible). C'est le cas des dérivés polyhalogénés saturés (CCl_4 , CCl_3H , $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{H}$ etc ..), des dérivés halogénés secondaires et tertiaires.

Comme l'addition oxydante de CCl_4 sur un métal de transition ne nous paraissait pas facile à mettre en oeuvre, nous avons décidé de développer une catalyse acide pour la carbonylation de CCl_4 en CCl_3COCl . Pour ceci, nous avons choisi comme catalyseur modèle, le catalyseur de Du Pont de Nemours : AlCl_3 . Après quelques tests catalytiques, nous nous sommes attachés à étudier les interactions entre les différents composants du système et à proposer un cycle catalytique.

Chapitre II

- 2.1 Carbonylation de CCl_4 en présence de AlCl_3
- 2.2 Interactions entre les différents éléments du système
- 2.3 Cycle catalytique et réflexions

2.1 Carbonylation de CCl_4 en présence de AlCl_3

Afin de nous assurer de la validité du brevet de Du Pont de Nemours nous avons effectué quelques tests catalytiques avec AlCl_3 , dans des conditions beaucoup plus douces (100 bar). En effet, l'accès aux hautes pressions (900 bar) n'est pas possible dans notre laboratoire. Aucune optimisation sur la température, sur la pression, sur le temps de réaction n'a été réalisée.

Tableau 3 : carbonylation de CCl_4 en présence de AlCl_3

Manipulation	Concentration en catalyseur / % ^a	CO / bar	T /°C	t / h	Rendement en CCl_3COCl / % ^a
1	26	100	120	5	7
2	26	100	120	19	20
3	26	100	60	19	1
4	26	20	120	19	1
5	11	100	140	19	18
6 ^b	11	950	200	5	35
7	11	100	120	5	10
8	3	100	135	19	9
9	3	100	120	5	1

^a pourcentage par rapport au tétrachlorure de carbone initialement introduit. ^b exemple du brevet Du Pont de Nemours.

Il ressort de ce tableau que la carbonylation de CCl_4 en CCl_3COCl peut être réalisée avec AlCl_3 dans des conditions relativement douces mais les rendements restent faibles (20 %). L'augmentation du temps de réaction, de la pression, de la concentration en catalyseur favorisent la réaction de carbonylation.

Afin de proposer un cycle catalytique nous nous sommes intéressés aux interactions qui pouvaient exister entre AlCl_3 et les différents éléments du système.

2.2 Interactions entre AlCl_3 et les différents éléments du système

2.2.1 Interaction entre AlCl_3 et CCl_4

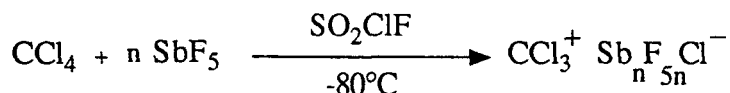
Cette interaction a déjà été étudiée et trois références sont significatives :

- C. Herrmann et J. E. Willard ont obtenu du CCl_4 marqué au chlore 36 en mélangeant du CCl_4 non marqué avec de l' AlCl_3 marqué au chlore 36. Cet échange est total au bout de 25 minutes à 50°C (Concentration en $\text{AlCl}_3 = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$).

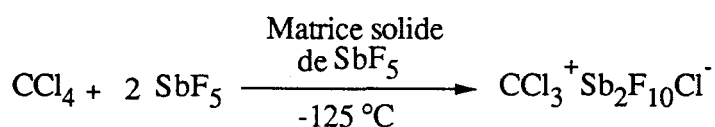


Les auteurs interprètent cet échange de chlores en considérant qu' AlCl_3 complexe CCl_4 en polarisant la liaison C-Cl grâce à sa lacune électronique. Lors de la décomplexation, un échange de chlores peut alors se produire. Aucun intermédiaire n'a toutefois été isolé⁽⁸¹⁾.

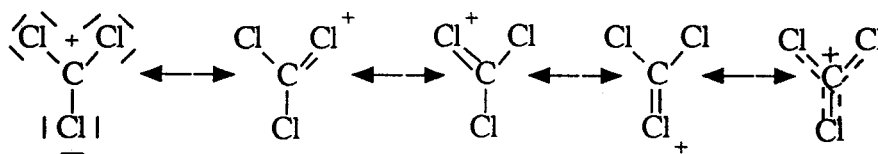
- G. Olah et ses collaborateurs ont observé dans un mélange de $\text{SbF}_5 / \text{CCl}_4$ dans SO_2ClF à -80°C , par RMN du carbone, un signal à 236,3 ppm différent du signal originel du CCl_4 (96,7 ppm). Ce signal a été attribué au cation trichlorométhyle : CCl_3^+ (82 (a)).



- H. Vancik et E. Sunko ont eux aussi observé la formation du cation trichlorométhyle à partir du tétrachlorure de carbone, mais par Infra-Rouge et dans une matrice solide de SbF_5 à 150 K (82 (b)).



Le cation trichlorométhyle est stable jusque -50°C et se décompose au dessus de cette température. Cette relative stabilité s'explique par les nombreuses formes de résonance dues à l'effet mésomère donneur du chlore. Le caractère partiel de double liaison de la liaison entre le chlore et le carbone (voir schéma ci-dessous) se traduit par une fréquence de vibration en Infra-Rouge relativement élevée : 1040 cm^{-1} pour le cation CCl_3^+ contre 785 cm^{-1} pour le CCl_4 (82 (c)).

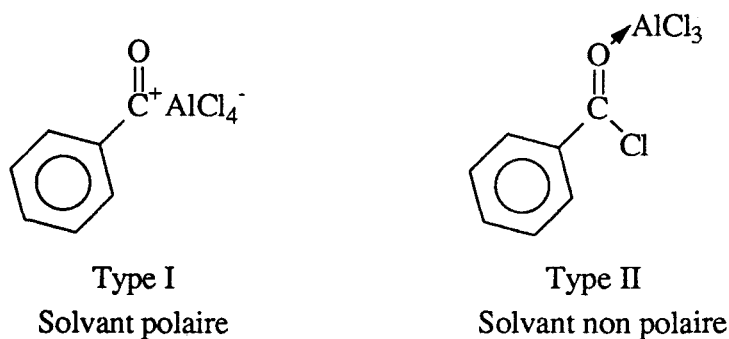


La formation de CCl_3^+ à partir de CCl_4 a aussi été très largement évoquée par J. Sommer et M. Simon lors de la carbonylation sélective du propane en acide isobutyrique. En effet, la première étape du mécanisme passe par la formation d'un CCl_3^+ qui par réaction avec le propane donne CCl_3H (83).

De ces différentes observations il ressort que CCl_4 peut interagir avec des acides de Lewis. Cette interaction permet de polariser la liaison C-Cl et peut même aboutir à une rupture non homolytique de cette dernière.

2.2.2. Interaction entre AlCl_3 et CCl_3COCl

A notre connaissance, cette interaction n'a jamais été étudiée. Il a été toutefois démontré que le chlorure de benzoyle ou le chlorure d'acétyle en présence d' AlCl_3 pouvait interagir de deux façons bien différentes selon le solvant utilisé (84). On observe dans des solvants polaires (nitrobenzène) une forme ionique de type I et dans des solvants apolaires (chloroforme) une forme de type II :



Par analogie, l'interaction entre AlCl_3 et CCl_3COCl devrait être de même nature que celle décrite précédemment: soit de type I, soit de type II. L'utilisation de techniques comme la Résonance Magnétique Nucléaire va nous permettre de trancher entre ces deux possibilités.

2.2.2.1 Etude par RMN ^{13}C de l'interaction entre CCl_3COCl et AlCl_3

Le spectre RMN ^{13}C d'une solution de CCl_3COCl et de CCl_4 présente trois signaux ; deux à 164,25 et 95,17 ppm et un à 97,21 ppm, attribués respectivement au chlorure de trichloroacétyle et au CCl_4 .

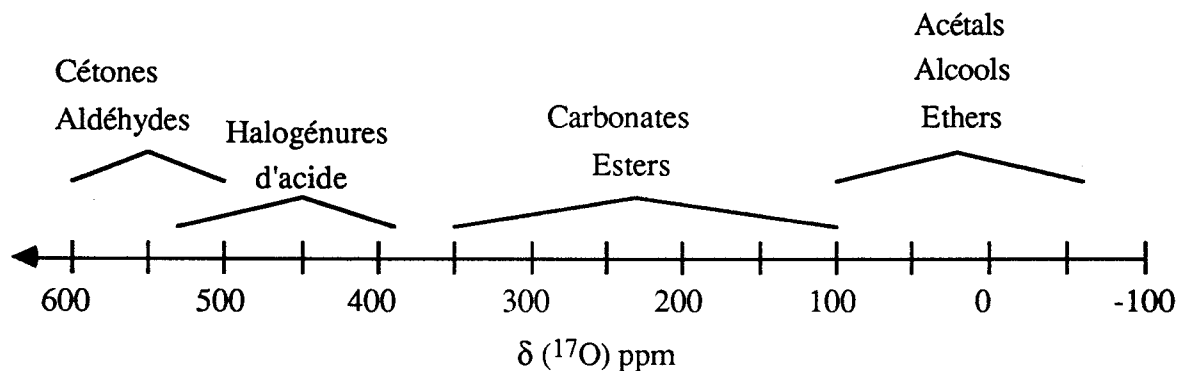
Lorsqu'on ajoute de l' AlCl_3 à une solution de CCl_3COCl et de CCl_4 , le spectre RMN ^{13}C présente toujours trois signaux : deux à 164,54 et 95,04 ppm et un à 97,10 ppm, attribués respectivement au chlorure de trichloroacétyle et au CCl_4 .

Comme le déplacement chimique du carbone carbonyle est pratiquement le même en présence ou non d' AlCl_3 , la structure ionique de type I semble être exclue. Rappelons que les déplacements chimiques pour des cations acylium se situent entre 155 et 145 ppm. Le déplacement chimique est d'autant plus faible que le groupement R en α du CO est électronégatif. Ainsi pour les composés suivants : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$, CH_3CO^+ , ICH_2CO^+ , BrCH_2CO^+ , ClCH_2CO^+ , les déplacements chimiques sont respectivement de 154,3 ; 152,0 ; 150,6 ; 147,1 et 145,3 (85). La structure de type II présentant une interaction donneur-accepteur entre l'oxygène de CCl_3COCl et l'aluminium, la RMN de l'oxygène 17 et de l'aluminium 27 devraient permettre de visualiser ce type d'interaction et de prouver ainsi l'existence de la structure du type II.

2.2.2.2 Etude par RMN ^{17}O de l'interaction entre CCl_3COCl et AlCl_3

L'oxygène 17 est un noyau très difficile à observer par RMN. L'abondance naturelle en oxygène 17 (seul isotope naturel à posséder un spin nucléaire $I = 5/2$) n'est que de 0.037 % et son moment quadripolaire élevé ($Q = -2,6 \cdot 10^{-30} \text{ m}^2$) provoque l'élargissement des signaux ($W_{1/2}^*$ peut être compris entre 40 et 1000 Hz)(86).

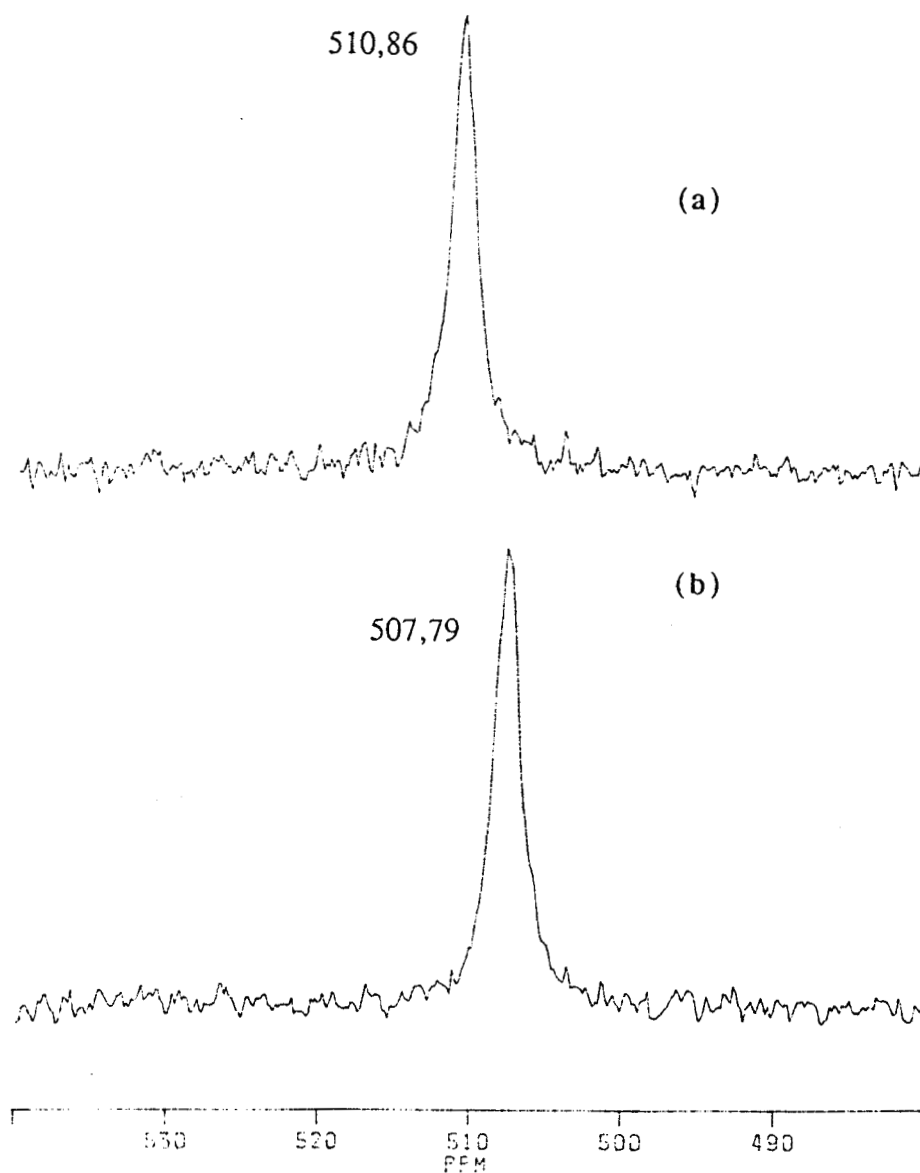
Toutefois, l'enrichissement en oxygène 17 du composé et la gamme importante des déplacements chimiques permettent aux chimistes d'utiliser cette technique d'analyse. La figure suivante situe les déplacements chimiques de quelques composés oxygénés(87) :



* Largeur de raies à mi-hauteur

G. Olah et ses collaborateurs ont pu aussi étudier par RMN ^{17}O les cations acylium suivants : CH_3CO^+ , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$, $\text{R}_1\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$ avec $\text{R}_1 = \text{OCH}_3, \text{CF}_3, \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$. Bien que ces cations soient de nature différente, les déplacements chimiques sont du même ordre : $\delta (^{17}\text{O})$ compris entre 804 et 825 ppm⁽⁸⁸⁾.

Fort de ces données, nous avons examiné par RMN ^{17}O une solution de $\text{CCl}_3\text{COCl} / \text{CCl}_4$ (a) et une de $\text{CCl}_3\text{COCl} / \text{AlCl}_3 / \text{CCl}_4$ (b). Les spectres* obtenus sont les suivants :

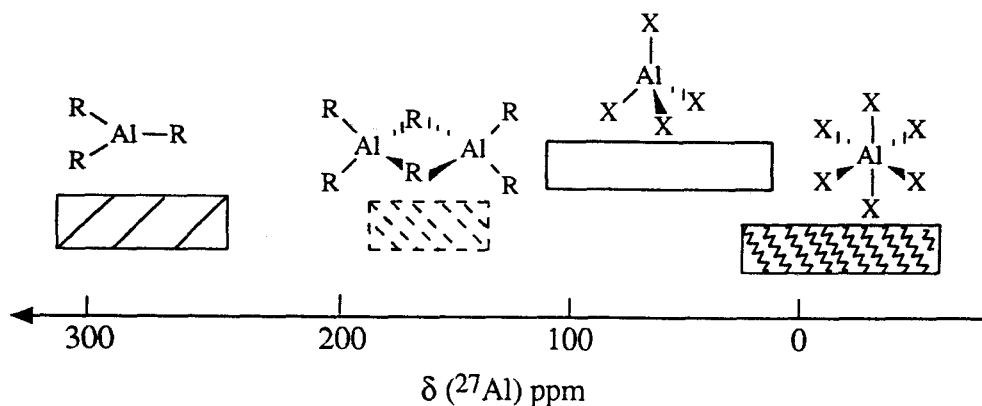


* 54 Mhz, 25°C, δ par rapport à D_2O (Référence externe).

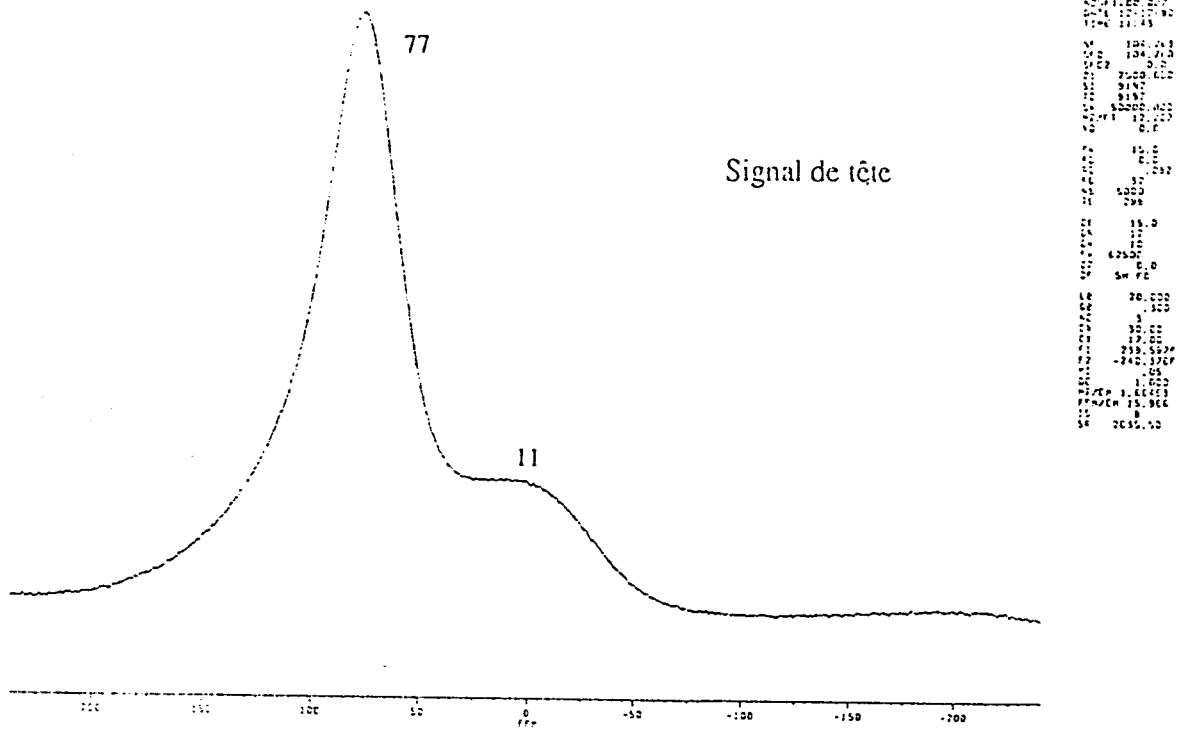
L'ajout de chlorure d'aluminium se traduit par l'apparition d'un nouveau signal à 507,79 ppm déplacé de 3 ppm du signal originel (510,86). Ce déplacement ne correspond pas à celui d'un cation acylium ; le déplacement chimique aurait été proche de 800 ppm. Le faible déplacement chimique entre le signal initial et final peut être attribué à une interaction donneur-accepteur entre AlCl_3 et CCl_3COCl . En effet, J. et A.J. Sadley ont montré qu'une interaction donneur-accepteur entre un oxygène et un cation alcalin provoquait un déplacement chimique du signal initial de 1 à 5 ppm⁽⁸⁹⁾.

2.2.2.3 Etude par RMN ^{27}Al de l'interaction entre CCl_3COCl et AlCl_3

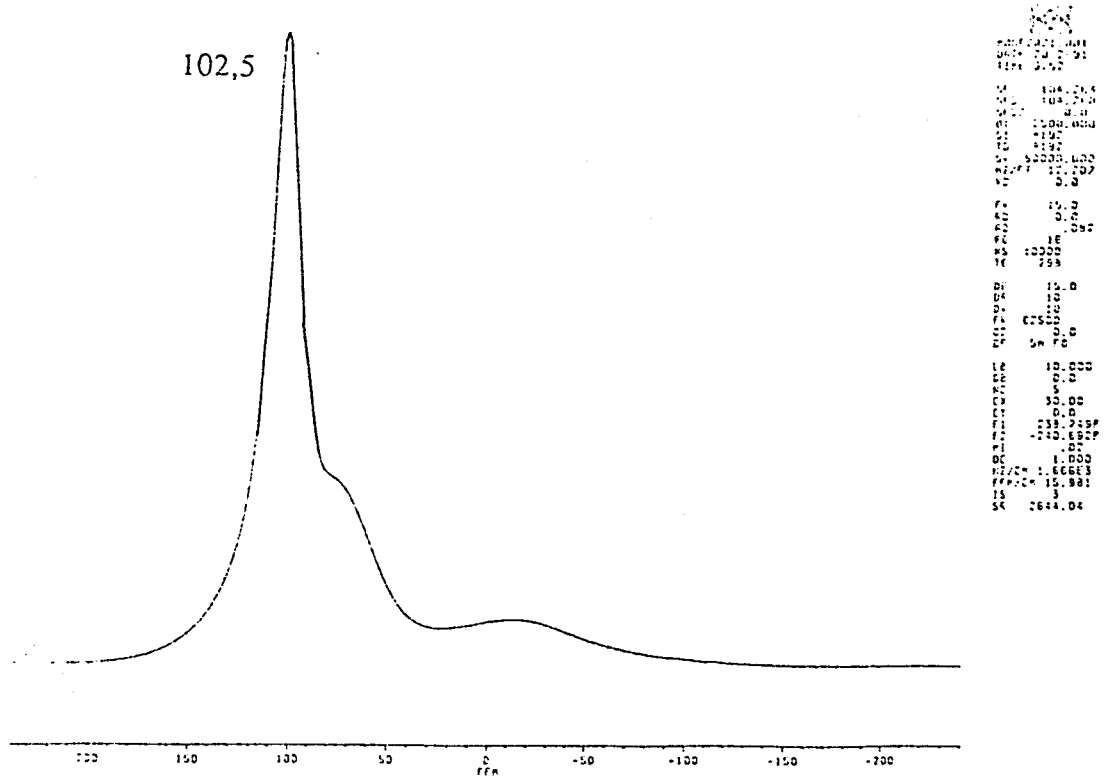
Les propriétés du spin nucléaire du noyau aluminium sont plus favorables à l'utilisation de la RMN ; l'abondance naturelle en aluminium 27 est de 100 % et la réceptivité par rapport au proton est 0,206 (celle de l'oxygène 17 est de $1,08 \cdot 10^{-5}$). Toutefois, le noyau aluminium présente un moment quadripolaire très important ($Q = 1,9 \cdot 10^{-29} \text{ m}^2$, soit 6 fois plus important que celui de l'oxygène). Les spectres RMN présentent donc des largeurs de raies à mi-hauteur souvent élevées : $3 \text{ Hz} < W_{1/2} < 10000 \text{ Hz}$. Mais ces dernières peuvent fournir de précieux renseignements quant à la symétrie des complexes formés⁽⁸⁶⁾. Les déplacements chimiques en RMN de l'aluminium sont aussi représentatifs de la symétrie du complexe aluminium⁽⁹⁰⁾ :



L'une des difficultés majeures rencontrées lors de la mise en œuvre de la RMN du noyau d'aluminium provient de la sonde. En effet, il est presque impossible de fabriquer une sonde multinoyaux sans aluminium !⁽⁹¹⁾. Les spectres présentent donc toujours un bruit de fond qui peut être plus ou moins important selon la sonde. Afin de minimiser cet inconvénient, il convient de travailler avec les solutions les plus concentrées possibles et d'effectuer des spectres "blancs". Le spectre suivant présente le bruit de fond observé avec l'appareil que nous avons utilisé (voir partie expérimentale).



Malgré cette difficulté, nous avons examiné par RMN ^{27}Al une solution de $\text{CCl}_3\text{COCl} / \text{AlCl}_3 / \text{CCl}_4$. Le spectre* obtenu est le suivant :

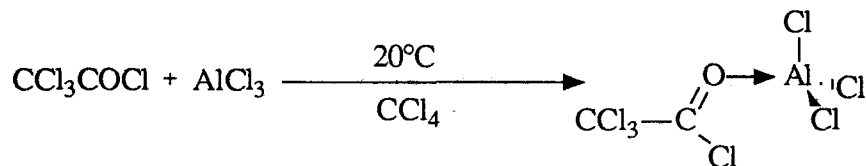


*104 MHz, 25°C, déplacement chimique par rapport à $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (référence externe)

Ce spectre présente un signal à 102,5 ppm déplacé de plus de 9 ppm du signal originel de AlCl_3 dans le CCl_4 ($\delta = 93.0$ ppm). La largeur de la raie de ce signal est très importante : 2000 Hz. Ce dernier résultat rappelle les travaux réalisés par H. Haraguchi and S. Fujiwara. Ils ont montré que la largeur de la raie correspondant à une complexation par une interaction donneur-accepteur du chlorure de benzoyle sur du chlorure d'aluminium (Structure type II) était de 2000 Hz (92). Les valeurs de δ et de $W_{1/2}$ obtenues sont donc respectivement typiques d'un atome d'aluminium tétravalent et d'un aluminium complexé par un oxygène.

2.2.2.4 Synthèse des résultats obtenus par RMN sur l'interaction entre AlCl_3 et CCl_3COCl

Par RMN de l'Aluminium 27 mais aussi de l'oxygène 17 et du carbone 13, il a pu être démontré que CCl_3COCl et AlCl_3 formaient un complexe donneur-accepteur :



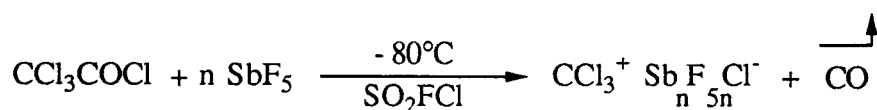
Ce complexe se forme facilement (Une solution translucide de $\text{CCl}_3\text{COCl} / \text{CCl}_4$ devient marron dès l'ajout d' AlCl_3) et est très stable (Des spectres RMN ^{27}Al réalisés à différents intervalles de temps ne présentent pas de différence).

2.3 Cycle catalytique et réflexions

Les travaux de G. Olah, E. Sunko et de J. E. Willard laissent penser que des quantités catalytiques de cation trichlorométhyle peuvent être générés dans notre milieu.

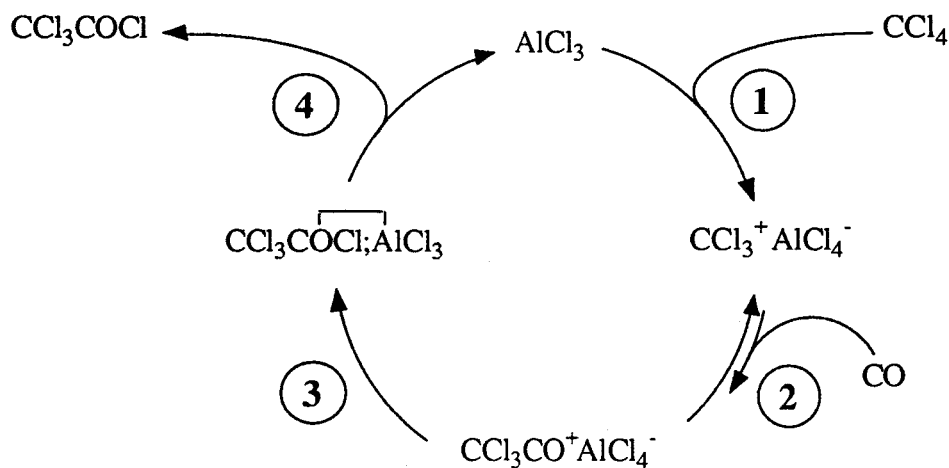
On peut concevoir que dans nos conditions (100 bar de monoxyde de carbone), le cation trichlorométhyle soit carbonylé en un cation trichloroacétylium (CCl_3CO^+) qui est immédiatement piégé sous forme d'un complexe donneur-accepteur entre CCl_3COCl et AlCl_3 , que nous avons caractérisé par RMN.

Il est aussi intéressant de noter que G. Olah a essayé d'isoler et de caractériser par RMN ^{13}C à très basse température (-120°C) le cation trichloroacétylium lors de ses récents travaux sur les acylium⁽⁸²⁾. En mélangeant du CCl_3COCl avec du SbF_5 , Olah pensait ioniser la liaison $\text{CO}-\text{Cl}$ et observer $\text{CCl}_3\text{CO}^+ \text{SbF}_5\text{Cl}^-$. Il n'a finalement observé que le fluorure de trichloroacétyle. Ce dernier se forme par l'intermédiaire d'un complexe donneur-accepteur entre CCl_3COCl et SbF_5 . Toutefois, en travaillant à une température plus élevée (-70°C), Olah a observé la formation du cation trichlorométhyle et un dégagement de monoxyde de carbone.



La formation de $\text{CCl}_3^+ \text{SbF}_5\text{Cl}^-$ pourrait constituer une preuve indirecte de l'existence de $\text{CCl}_3\text{CO}^+ \text{SbF}_5\text{Cl}^-$. Ce dernier est fortement instable et se décompose en $\text{CCl}_3^+ \text{SbF}_5\text{Cl}^-$.

Compte tenu de tous ces éléments nous proposons le cycle catalytique suivant pour la carbonylation de CCl_4 en CCl_3COCl :



Le cycle proposé présente quatre étapes :

- 1-- Synthèse du cation trichlorométhyle.
- 2-- Carbonylation de ce cation.
- 3-- Formation d'un complexe accepteur-donneur entre CCl_3COCl et AlCl_3
- 4-- Régénération de AlCl_3 par décomplexation.

La première étape de ce cycle peut être favorisée par la "force" de l'acide de Lewis utilisé. En effet, tant que la première étape est l'étape limitante, l'utilisation d'acide de Lewis de plus en plus fort permet d'améliorer la cinétique de la réaction. Ainsi, à conditions expérimentales identiques ($P_{\text{CO}} = 100$ bar ; $T = 120$ °C ; $t = 18$ h), les rendements en CCl_3COCl sont respectivement de 20, 3, 0, 0 pour AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , CdCl_2 .

Dans la deuxième étape, le cation CCl_3CO^+ est en équilibre défavorable avec le cation CCl_3^+ . Une augmentation de la concentration en monoxyde de carbone doit donc favoriser la formation de CCl_3CO^+ . Cette hypothèse est en parfait accord avec nos résultats expérimentaux ; une augmentation de la pression en monoxyde de carbone favorise la réaction (*cf.* § 2.1). **A partir de cette idée, nous avons cherché un moyen simple d'augmenter la solubilité et la disponibilité du monoxyde de carbone dans notre système.**

Chapire III

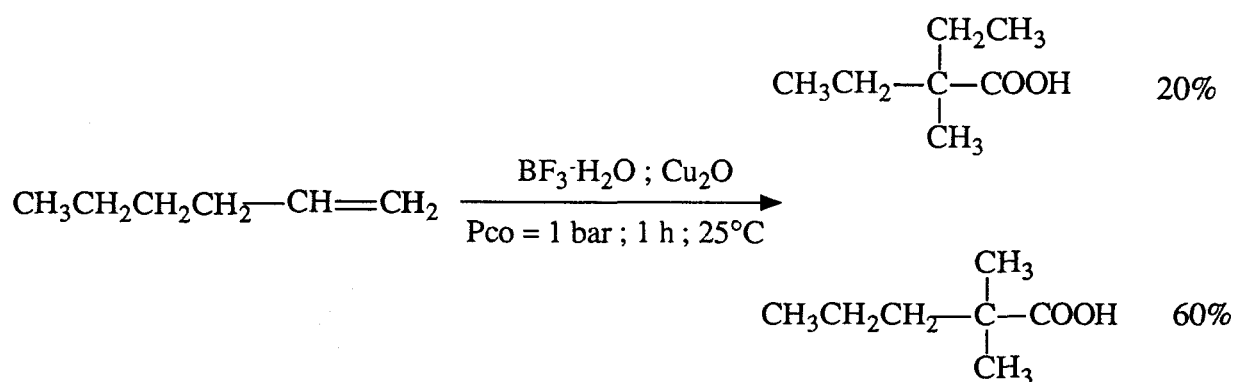
- 3.1 Quelques résultats bibliographiques
- 3.2 Carbonylation de CCl_4 en présence d'un mélange d' AlCl_3 et d'un sel métallique du groupe I B
- 3.3 Approche mécanistique : interactions entre AlCl_3 , CuCl et CO dans le CCl_4
- 3.4 Cycles catalytiques et réflexions

3.1 Quelques résultats bibliographiques

Dans de nombreuses réactions, la disponibilité du monoxyde de carbone en solution est souvent limitée par sa diffusion à l'interface gaz-liquide. De ce fait, les réactions doivent la plupart du temps être réalisées sous une forte pression de monoxyde de carbone. Néanmoins, l'étude bibliographique a montré que l'adjonction d'un sel métallique du groupe I B (c.à.d Cu, Ag, Au) et tout particulièrement Cu_2O , Ag_2O et CuCl permettait de pallier ce problème de diffusion. Ces sels sont utilisés dans des milieux acides ou dans des solvants organiques complexants.

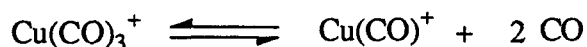
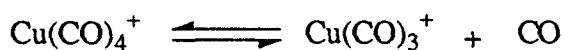
3.1.1 Milieu acide

Les milieux acides les plus utilisés sont : $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$, H_2SO_4 , FSO_3H , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, HF . Dans ces conditions, l'emploi de sels métalliques du groupe I B permet d'effectuer des réactions de carbonylation de Koch dans des conditions très douces. Y. Souma et H. Sano ont ainsi pu réaliser la carbonylation d'oléfines, d'alcools et d'hydrocarbures saturés sous une pression de 1 bar de monoxyde de carbone ⁽⁹³⁾. Ces travaux récents ont fait l'objet de nombreux brevets⁽⁹⁴⁾. On peut citer à titre d'exemple la carbonylation du 1-hexène en acide-2-2-diméthyl-1-pentaoïque⁽⁹⁵⁾ :



En ce qui concerne le mécanisme de la réaction, le sel métallique joue le rôle de transporteur de monoxyde de carbone. Selon Souma et Sano, l'espèce catalytique responsable de la carbonylation est un cuivre tétracarbonyle cationique $\text{Cu}(\text{CO})_4^+$ ou un cuivre tricarbonyle cationique $\text{Cu}(\text{CO})_3^+$ ⁽⁹⁶⁾. Les cuivres monocarbonyle ($\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$ et $\text{Cu}(\text{CO})^+$) sont quant à eux inactifs lors des réactions de carbonylation. Tous ces cuivres carbonyle ont été caractérisés en

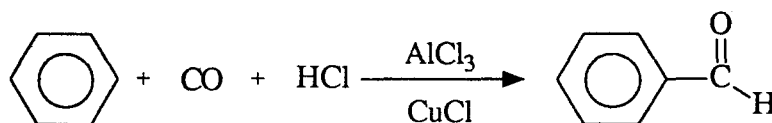
solution par RMN du carbone et par IR. Ils sont instables et peuvent libérer du monoxyde de carbone en solution :



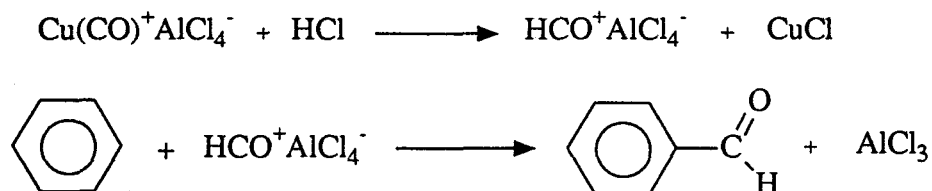
Les cuivres tétra et tricarbonyle se forment d'autant plus facilement que le milieu acide est moins coordonnant ; dans les solutions acides suivantes HClO_4 , CH_3COOH , HCl , les cuivres tétra et tricarbonyle ne se forment pas.

3.1.2 Solvant organique complexant

L'utilisation de cuivre dans des solvants organiques complexants n'est pas récente. L'une des utilisations les plus anciennes (début du siècle) mais aussi l'une des plus connues est la réaction de Gatterman - Koch⁽⁹⁷⁾.

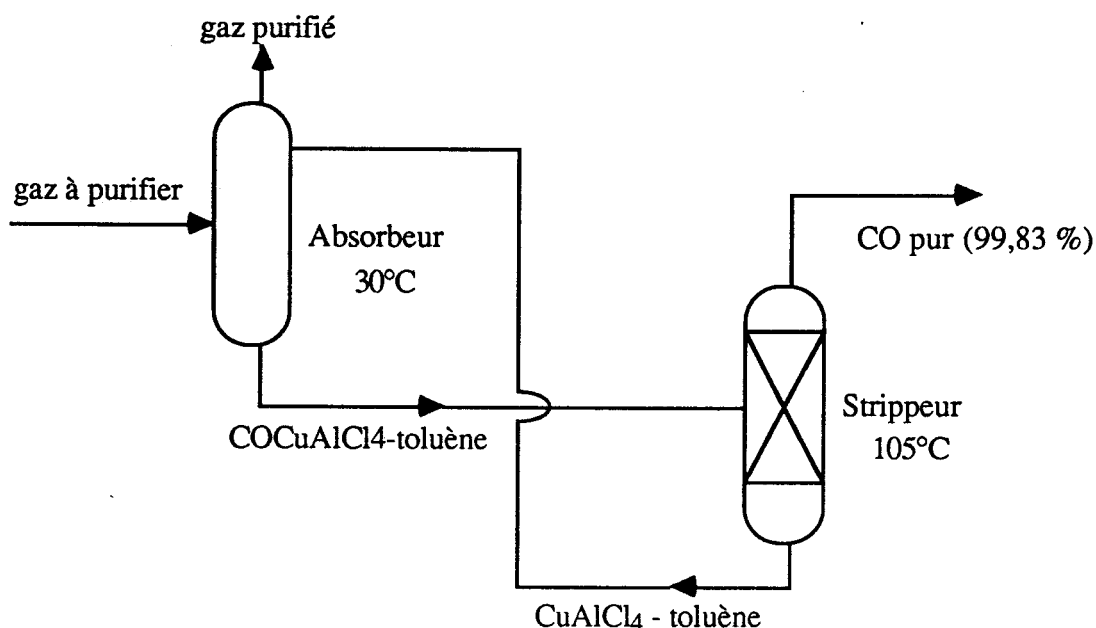


Cette réaction ne peut être mise en œuvre qu'avec des dérivés aromatiques. A partir de mesures de conductances, M. Dilke et D. Eloy ont suggéré que le complexe $\text{Cu}^+\text{AlCl}_4^-$ se formait dans les solvants aromatiques et qu'il pouvait être carbonylé en $\text{Cu}(\text{CO})^+\text{AlCl}_4^-$. Ce dernier réagit avec l'acide chlorhydrique pour donner $\text{HCO}^+\text{AlCl}_4^-$, espèce responsable de la formylation du benzène (98) :

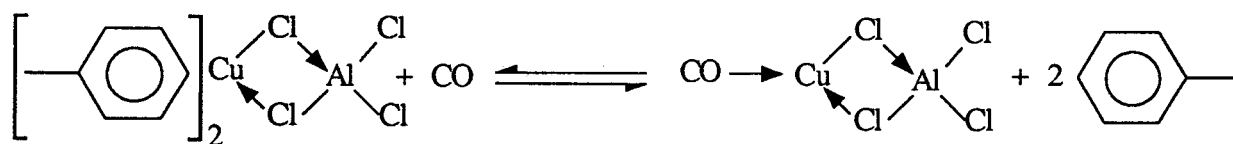


La facilité que présente le cuivre à fixer de façon réversible le monoxyde de carbone a aussi été utilisée par de nombreux auteurs pour purifier les gaz du monoxyde de carbone. C'est le principe de base du procédé COSORB. Ce procédé développé par Tenneco Chemicals est simple : les complexes aluminium-cuivre en milieu aromatique absorbent le monoxyde de carbone à

température ambiante et le relâchent à température élevée (105°C) (99). Le schéma type d'une installation de purification COSORB est le suivant (100) :



Les interactions entre l'aluminium, le cuivre, le monoxyde de carbone et le toluène ont été étudiées. L'aluminium et le cuivre forment un complexe dinucléaire où les deux atomes sont reliés par deux "ponts chlorés". L'atome de cuivre peut être complexé par des oléfines, des aromatiques et le monoxyde de carbone. La stabilité de ces complexes en fonction des ligands augmente comme suit : oléfines > monoxyde de carbone >> aréniques (101). L'équilibre mis en jeu dans le procédé COSORB est le suivant :



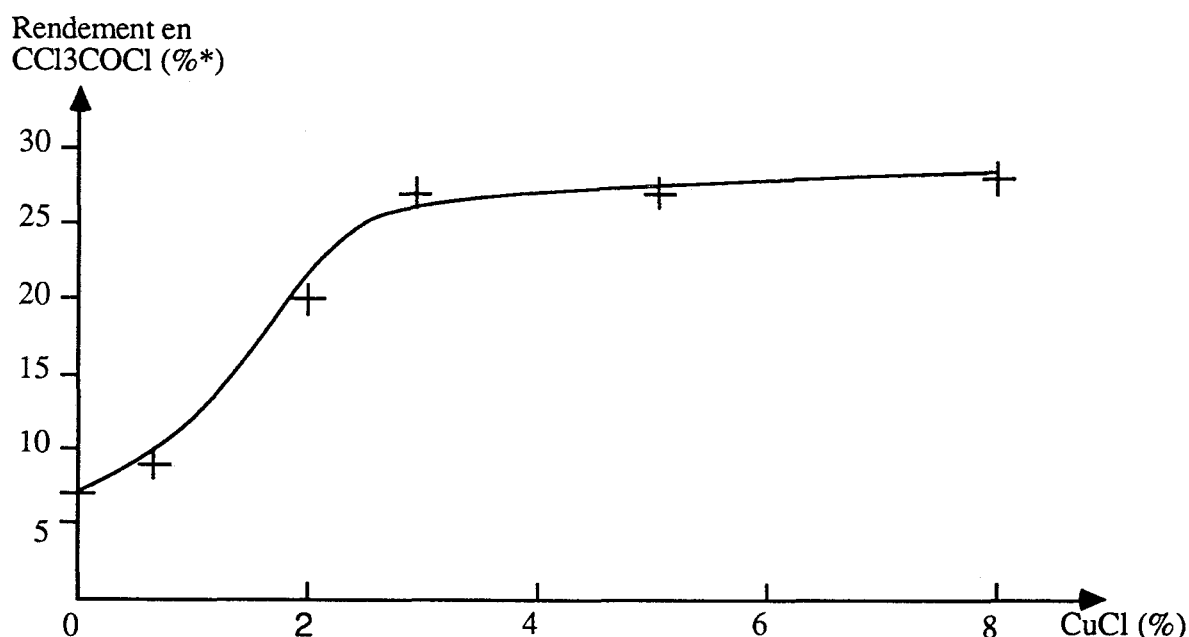
Ce procédé a fait l'objet de nombreuses améliorations. A titre d'exemples, citons le brevet EXXON (l'ajout d'une phosphine stabilise le système et permet de travailler à une température plus basse dans la tour de stripping (102)) ou les travaux de H. Hirai (l'utilisation du 1,2-diphényléthane comme solvant permet d'obtenir des complexes stables en présence d'eau(103)).

Cette étude bibliographique montre très clairement que le cuivre est capable de fixer réversiblement le monoxyde de carbone soit dans des milieux acides, soit dans des solvants aromatiques complexants. Bien que cette propriété n'ait jamais été observée dans des solvants non polaires et non coordinants tel que le tétrachlorure de carbone, nous avons décidé de tester un mélange aluminium-cuivre dans la réaction de carbonylation de CCl_4 en CCl_3COCl .

3.2 Carbonylation de CCl_4 en présence d'un mélange d' AlCl_3 et d'un sel métallique du groupe I B

3.2.1 Mélange AlCl_3 , CuCl

Comme cela a été suggéré par la littérature dans le chapitre précédent, nous avons testé en catalyse un mélange de AlCl_3 et de CuCl . La courbe suivante présente le rendement en chlorure de trichloroacétyle en fonction du pourcentage de chlorure cuivreux ajouté.



$\text{AlCl}_3 = 5,4 \cdot 10^{-2}$ mole ; $\text{CCl}_4 = 0,207$ mole ; $T = 120^\circ\text{C}$; $P_{\text{co}} = 100$ bar ; $t = 5$ h
; * pourcentage par rapport au tétrachlorure de carbone introduit initialement.

Les résultats obtenus ont dépassé nos espérances. En effet, la courbe suivante montre que pour une concentration en chlorure cuivreux inférieure à 3 %, le rendement augmente presque proportionnellement à la concentration en cuivre. Pour des concentrations supérieures, le rendement stagne à 27 %. L'ajout de chlorure cuivreux a donc permis de multiplier **par quatre** le rendement en chlorure de trichloroacétyle !

Fort de ces premiers résultats, nous avons étudié l'influence de quelques paramètres opératoires : pression, temps de réaction et concentration en chlorure d'aluminium. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 4 : carbonylation de CCl_4 avec un mélange $\text{AlCl}_3 / \text{CuCl}$

Manipulation	AlCl_3 (%*)	CuCl (%*)	Temps de réaction (h)	CO (bar)	Rendement en CCl_3COCl (%*)
10	26	0	18	100	20
11	26	2,6	18	100	43
12	26	2,6	5	100	26
13	12	2,6	1	100	3
14	12	2,6	2	100	8
15	12	2,6	5	100	20
16	12	2,6	12	100	34
17	12	2,6	18	100	38
18	12	2,6	18	50	20
19	12	2,6	18	20	8
20	12	0	18	20	1<

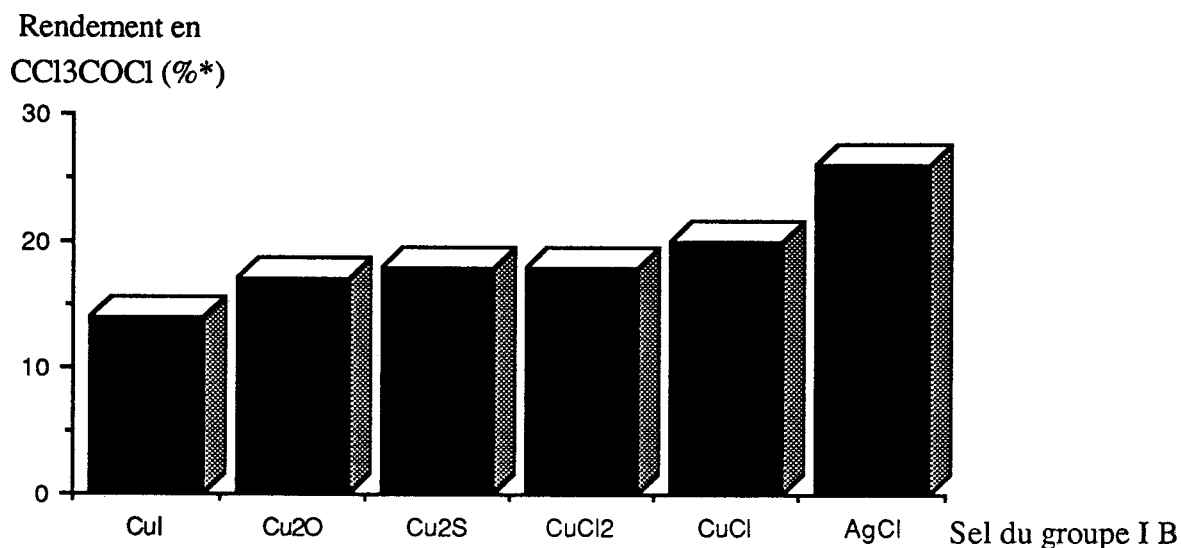
$\text{CCl}_4 = 0,207$ mole ; $T = 120$ °C ; * Pourcentage par rapport au tétrachlorure de carbone introduit initialement.

Ces différents tests montrent que:

- la réaction est favorisée par une augmentation de la concentration en chlorure d'aluminium, pour un taux fixe de chlorure cuivreux (comparer manipulations 12-15).
- le rendement en CCl_3COCl augmente avec le temps de réaction. Le chlorure de trichloroacétyle est obtenu avec un rendement proche de 40 % au bout de 18 h. La majeure partie (90 %) du chlorure de trichloroacétyle étant synthétisée pendant les 12 premières heures (manipulations 13 à 17).
- la réaction peut être conduite sous une faible pression de monoxyde de carbone. Sous une pression de 20 bar, on obtient encore 8 % de chlorure de trichloroacétyle (manipulations 17-20).

3.2.2 Mélange AlCl_3 - sel métallique du groupe IB

Différents sels métalliques du groupe I B ont été testés en présence de AlCl_3 . Les résultats sont présentés par l'histogramme suivant :



$\text{CCl}_4 = 0,207$ mole ; $\text{AlCl}_3 = 5,4 \cdot 10^{-2}$ mole ; $\text{Ag} = \text{Cu} = 1,35 \cdot 10^{-2}$ mole ; $T = 120$ °C ; $P_{\text{CO}} = 100$ bar ; $t = 5$ h ; * pourcentage par rapport au tétrachlorure de carbone introduit initialement.

La carbonylation de CCl_4 peut donc être réalisée avec d'autres sels métalliques du groupe I B. A part le chlorure d'argent dont nous évoquerons le cas plus tard, les rendements en chlorure de trichloroacétyle sont voisins de ceux obtenus lors de l'utilisation du chlorure cuivreux. Ceci n'est pas surprenant car ce sont tous des précurseurs de CuCl . En effet, dans nos conditions expérimentales (5 h ; 120 °C), le tétrachlorure de carbone est un véritable agent chlorant qui transforme CuI , Cu_2O , Cu_2S en CuCl par échange d'atomes de chlore. Le cas de CuCl_2 est différent ; celui-ci est réduit par le monoxyde de carbone en CuCl .

Les deux paragraphes précédents montrent très clairement que le chlorure cuivreux favorise la réaction de carbonylation. Son comportement dans le milieu reste néanmoins inconnu. Nous avons donc entrepris d'étudier les interactions qui pouvaient exister entre le cuivre, l'aluminium et le monoxyde de carbone dans le tétrachlorure de carbone.

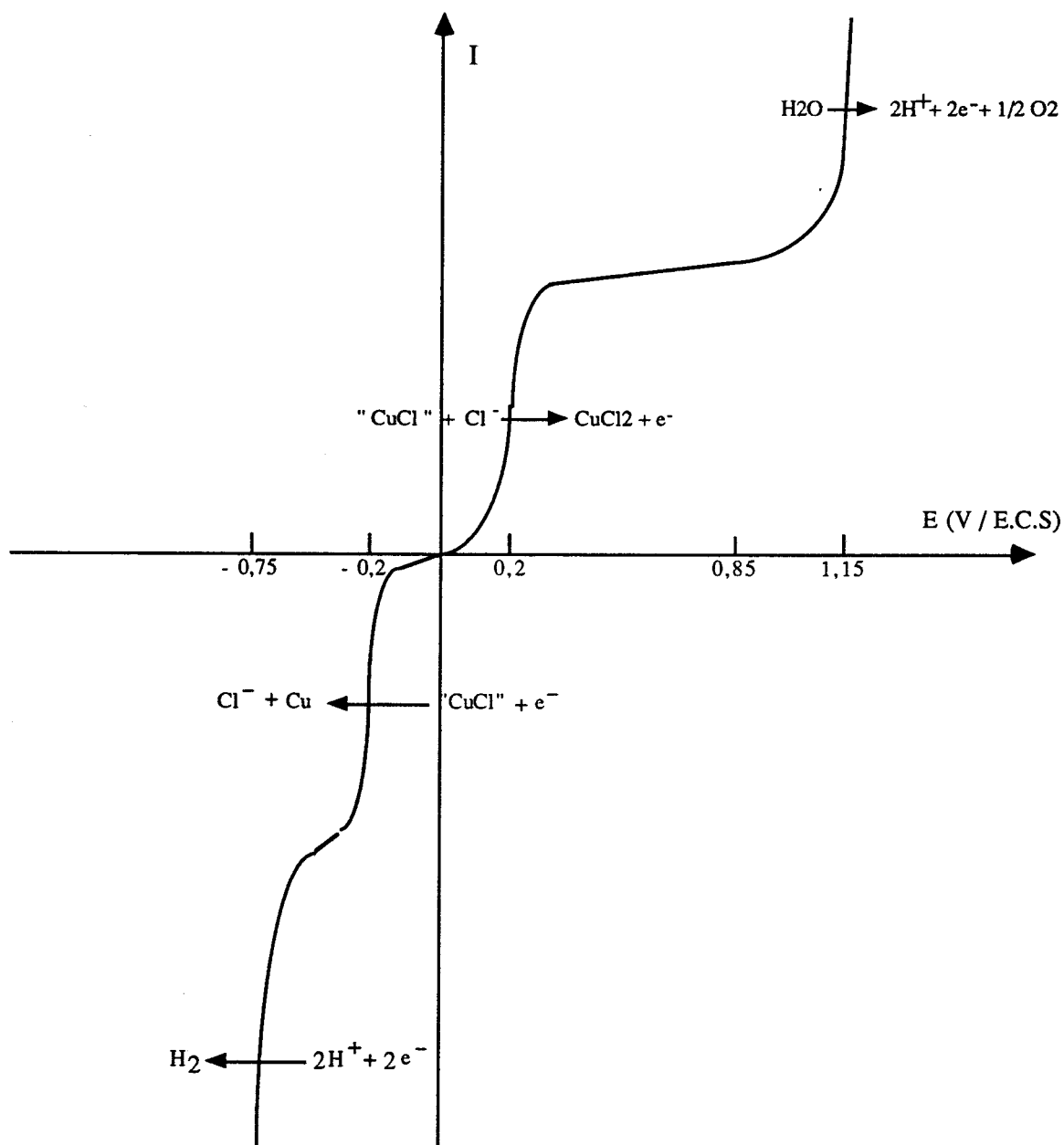
3.3 Approche mécanistique : interactions entre AlCl_3 , CuCl et CO dans CCl_4

3.3.1 Degré d'oxydation du cuivre après réaction

Nous nous sommes assurés que, dans le milieu réactionnel, le cuivre I ne s'était pas oxydé en cuivre II. Aussi, nous avons utilisé deux méthodes : la complexation par la néocuproïne et l'électrochimie.

- La néocuproïne forme un complexe avec les cuivres I ou II, respectivement rouge ou vert. Elle constitue donc un test simple pour déterminer le degré d'oxydation du cuivre en solution. L'ajout de quelques milligrammes de néocuproïne a coloré le brut réactionnel en rouge vif. La majeure partie du cuivre était donc au degré d'oxydation I.

- Afin d'affiner l'analyse, nous avons réalisé le voltammogramme en régime hydrodynamique des catalyseurs récupérés du brut réactionnel. Un voltammogramme permet de savoir s'il y a des traces de cuivre II ou si tout le cuivre est au degré d'oxydation I. Le voltammogramme obtenu est le suivant :



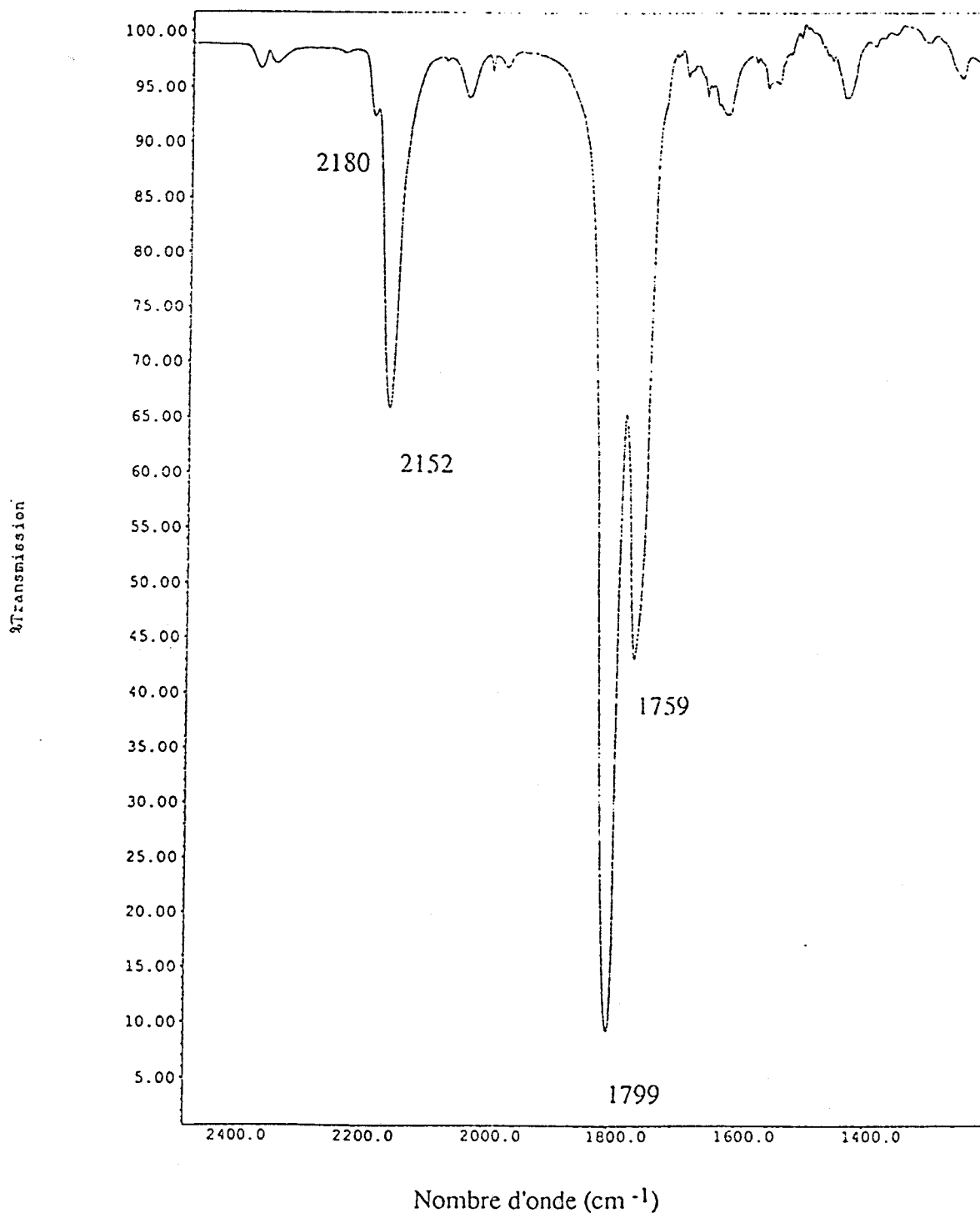
Vitesse de rotation de l'électrode = 600 tr / mn ; électrode de platine; [HCl] = 0,1 N; sous azote

Ce voltammogramme présente deux vagues d'oxydation et deux de réduction. Les deux vagues extrêmes sont attribuées au solvant utilisé pour l'analyse. Les deux autres vagues de même intensité à 0,2 volt et -0,21 volt correspondent respectivement à l'oxydation du cuivre I en cuivre II et à la réduction du cuivre I en cuivre 0. Ce voltammogramme n'indique pas la présence de cuivre II. Une vague de réduction Cu II donne Cu I aurait été observée.

Ces deux méthodes indiquent que le cuivre I n'est pas oxydé dans notre milieu. Comme le cuivre I peut former des cuivres carbonyle dans certaines conditions (*cf.* bibliographie), nous avons entrepris de rechercher par Infra Rouge une interaction entre le Cu et le CO.

3.3.2 Etude infra rouge du brut réactionnel

Le spectre infra rouge du brut réactionnel (1300 à 2400 cm^{-1}) est le suivant :



$\text{AlCl}_3 = 5,4 \cdot 10^{-2}$ mole ; $\text{CuCl} = 1,35 \cdot 10^{-2}$ mole ; $P_{\text{CO}} = 1$ bar ; $T = 120^\circ\text{C}$; $t = 5$ h.

Ce spectre présente deux bandes d'absorption à 1799 et 1759 cm^{-1} attribuées au chlorure de trichloroacétyle et deux bandes à 2180 et 2152 cm^{-1} . Ces deux dernières ont particulièrement attiré notre attention. Nous avons comparé ces valeurs avec celles obtenues par Y. Souma pour les cuivres carbonyle en milieu acide ⁽⁹⁶⁾. Ces valeurs sont décrites dans le tableau suivant :

Tableau 5 : fréquence de vibration des cuivres carbonyle dans différents solvants ⁽⁹⁶⁾

Solvant	$\nu \text{C=O} (\text{cm}^{-1})$		
	Cu(CO)^+	Cu(CO)_3^+	Cu(CO)_4^+
H_2SO_4	2140	2175	
$\text{FSO}_3\text{H-H}_2\text{SO}_4$	2150	2177	
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	2150		2180
FSO_3H	2152		2184
HF	2156		2184
$\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$	2160		2186

Quelque soit le solvant acide, le cuivre monocarbonyle cationique absorbe à environ 2150 cm^{-1} et les cuivres polycarbonyle cationiques à environ 2180 cm^{-1} . Les valeurs de ce tableau ne laissent aucun doute possible sur la nature des vibrations observées dans notre brut réactionnel à 2180 et 2152 cm^{-1} . Elles sont dues à des cuivres carbonyle, celle à 2152 cm^{-1} à un cuivre monocarbonyle et celle à 2180 cm^{-1} à un cuivre tri ou tétracarbonyle.

Désireux de connaître le mécanisme de formation de ces cuivres carbonyle, nous avons étudié la carbonylation sous une pression de 1 bar de deux mélanges, l'un constitué de CuCl et de CCl_4 , l'autre de AlCl_3 de CuCl et de CCl_4 .

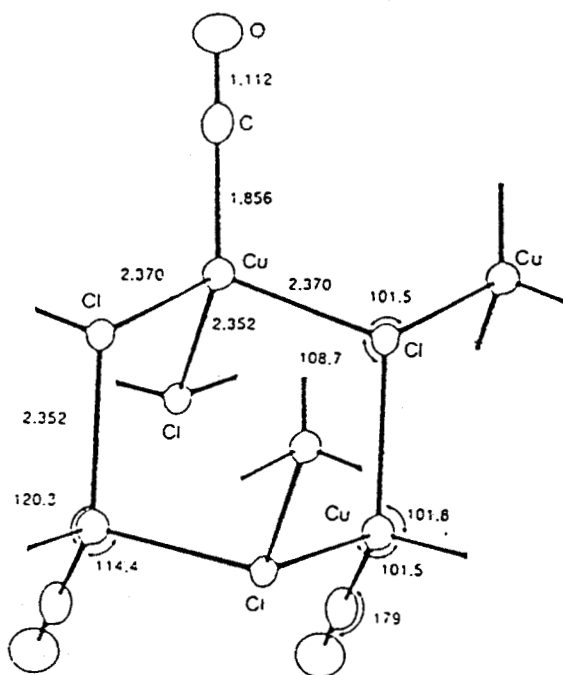
3.3.3 Etude de la formation des cuivres carbonyle dans le CCl_4

3.3.3.1 Etude Infra rouge

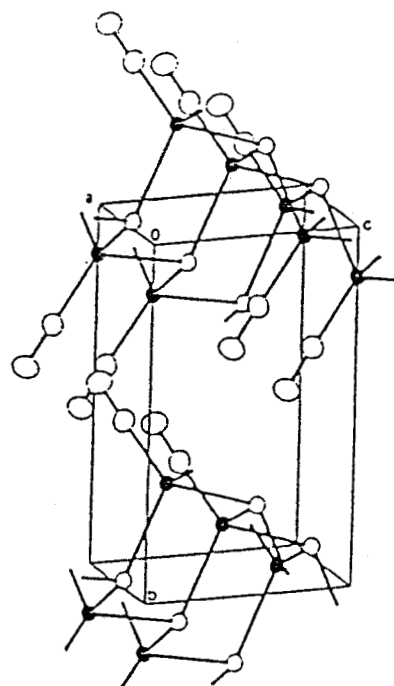
L'étude infra rouge a montré que:

- le mélange de AlCl_3 et de CCl_4 n'absorbait pas le monoxyde de carbone et qu'aucun métal carbonyle n'était formé.

- le CuCl dans le CCl_4 absorbait le monoxyde de carbone et que le spectre infra rouge présentait une unique bande d'absorption à 2128 cm^{-1} . Celle-ci, conformément à la littérature, a été attribuée à $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$ (104). En développant une nouvelle méthode de synthèse, M. Hakansson et S. Jagner ont récemment obtenu ce cuivre monocarbonyle cristallisé et ont pu déterminer sa structure R.X. (105) :



Détail de la maille



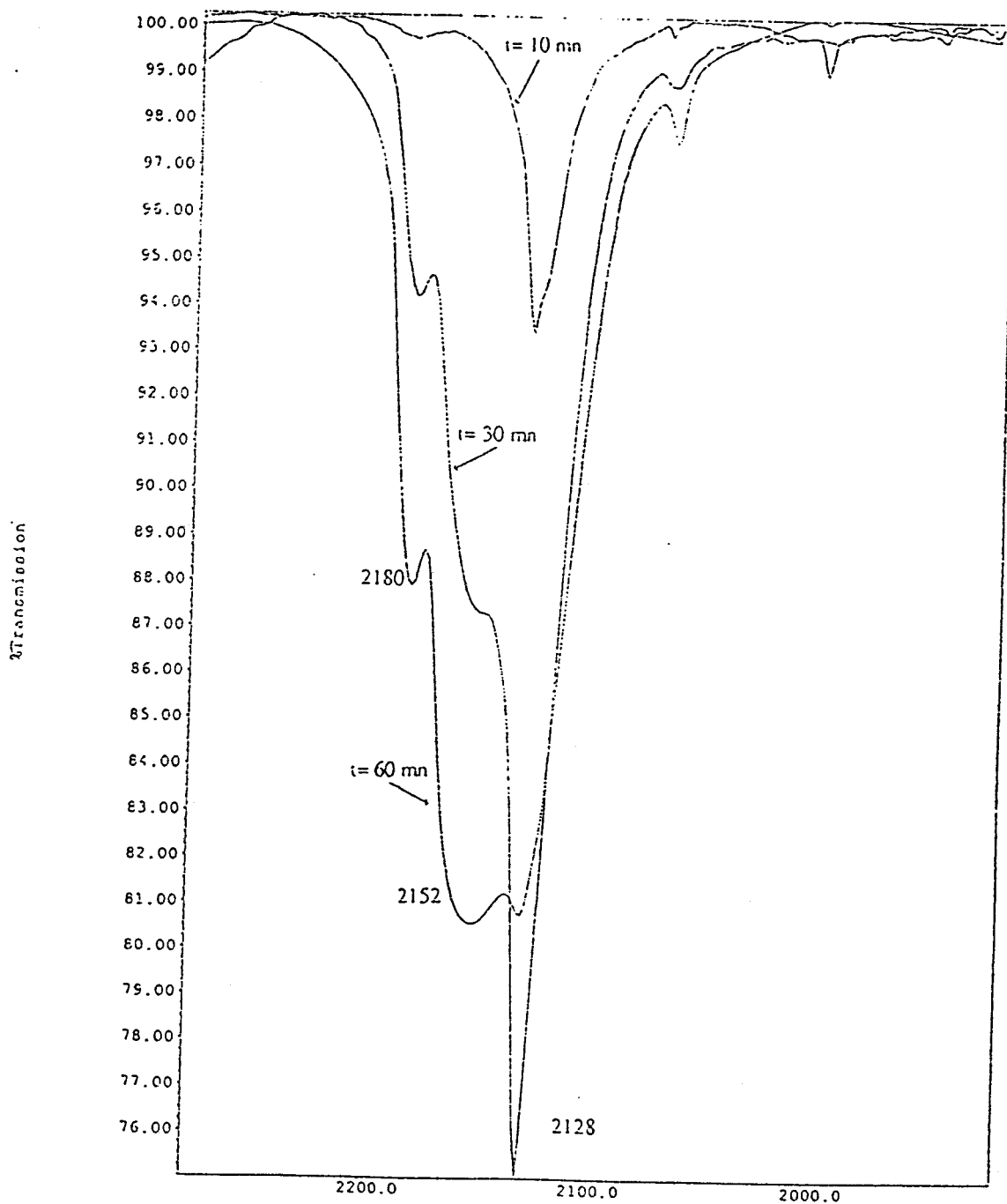
Vue d'ensemble de la maille

$a = 3,671\text{ \AA}$ Groupe de symétrie : $\text{Pmn}2_1$

$b = 8,197\text{ \AA}$

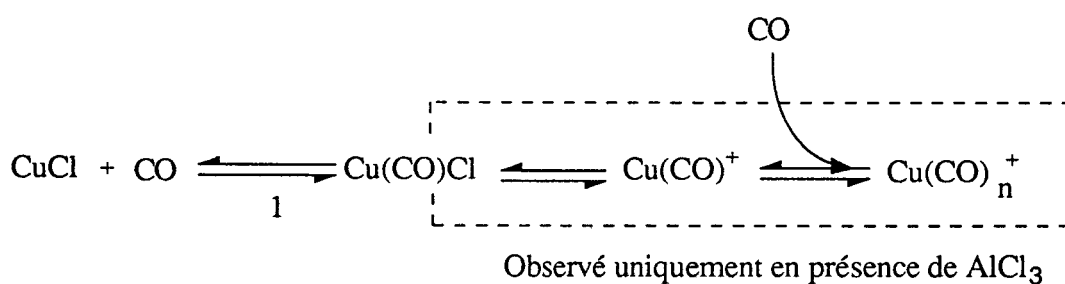
$c = 4,947\text{ \AA}$

La carbonylation d'un mélange d' AlCl_3 / CuCl / CCl_4 s'est révélée beaucoup plus intéressante. Un suivi infra rouge dans le temps a même été réalisé :



$\text{AlCl}_3 = \text{CuCl} = 3 \cdot 10^{-3}$ mole ; $\text{CCl}_4 = 0,3$ mole ; $P_{\text{CO}} = 1$ bar ; $T = 25$ °C

Au bout de 10 minutes, le spectre infra rouge présente une seule bande d'absorption à 2128 cm^{-1} . Celle-ci correspond, conformément à ce qui a été dit précédemment, à la carbonylation de CuCl en $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$. Après 30 minutes de barbotage de monoxyde de carbone, le spectre IR présente deux nouvelles bandes à 2152 et 2180 cm^{-1} , attribuées respectivement à $\text{Cu}(\text{CO})^+$ et à un cuivre polycarbonyle cationique (*cf.* infra rouge du brut réactionnel). L'absorption de ces deux dernières bandes augmente au cours du temps tandis que l'absorption de la bande à 2128 cm^{-1} diminue (spectre à $t = 60$ minutes). Cette observation suggère que le $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$ est transformé en $\text{Cu}(\text{CO})^+$ et en un cuivre polycarbonyle. Cette transformation peut être symbolisée par le schéma suivant :

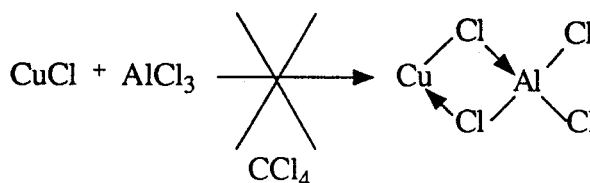


Remarquons que tous ces cuivres carbonyle sont en équilibre entre eux. W. Bacben et R. Verlin ont même étudié l'équilibre 1 dans une solution de HCl . Ils ont pu déterminer la valeur de quelques paramètres thermodynamiques ($\Delta G^\circ(298 \text{ K}) = -328 \text{ cal / mole}$, $\Delta H^\circ(298 \text{ K}) = -10,90 \text{ kcal / mole}$, $\Delta S^\circ(298 \text{ K}) = -35,47 \text{ cal / mole / K}$ ⁽¹⁰⁶⁾).

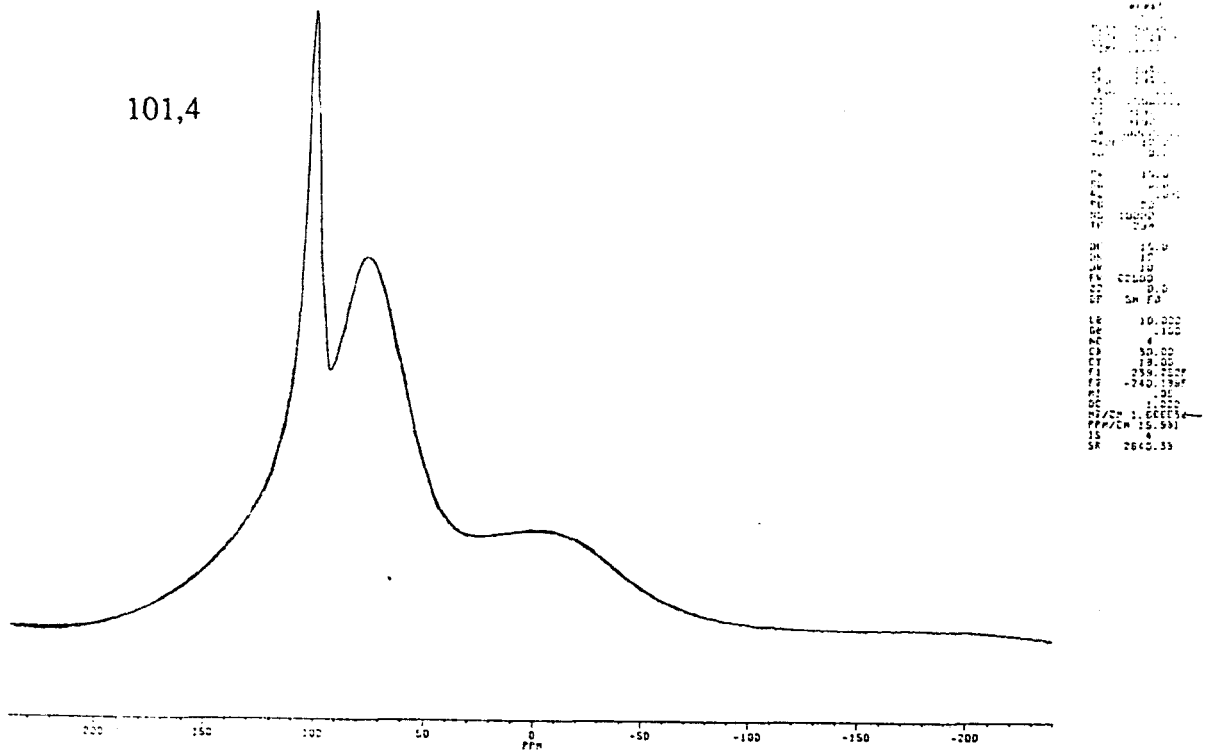
Comme la formation des cuivres carbonyle cationiques n'est observée qu'en présence d' AlCl_3 , nous avons examiné par RMN de $^{27} \text{Al}$ le comportement de AlCl_3 dans un mélange $\text{AlCl}_3 / \text{CuCl} / \text{CCl}_4$ sous azote et dans un mélange $\text{AlCl}_3 / \text{CuCl} / \text{CCl}_4$ sous CO .

3.3.3.2 Etude par RMN de l'aluminium 27

Le spectre RMN de la solution de $\text{CuCl} / \text{AlCl}_3$ dans le CCl_4 avant carbonylation ne présente aucun autre signal que celui relatif à AlCl_3 seul. La formation du complexe CuAlCl_4 du type COSORB directement à partir de CuCl et de AlCl_3 semble être exclue dans le CCl_4 .



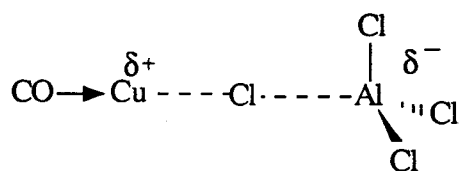
Le spectre RMN de la même solution présente après 60 minutes de barbotage de monoxyde de carbone une allure totalement différente :



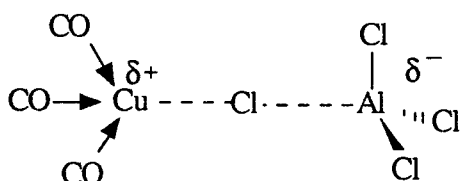
Ce spectre présente un nouveau signal à 101,4 ppm avec une largeur de la raie à mi-hauteur de 650 Hz. Rappelons que les signaux à 70 et 0 ppm sont dus à la sonde RMN. Le déplacement chimique est caractéristique d'un complexe tétraédrique du type AlCl_4^- . R.G. Kidd et D.R. Truax ont obtenu pour AlCl_4^- , dans le dichlorométhane, un déplacement chimique de 102,4 ppm avec $W_{1/2} = 15 \text{ Hz}$ (107-98).

En outre, la largeur de la raie à mi-hauteur de 650 Hz nous indique que les quatre chlores sur l'atome d'aluminium ne sont pas équivalents ; le tétraèdre est déformé. En effet, la largeur de la raie à mi-hauteur nous renseigne sur la symétrie du tétraèdre ; plus le tétraèdre est symétrique, plus la raie est fine (15 Hz pour AlCl_4^-).

Ce résultat se conçoit très bien si l'on considère qu' AlCl_3 forme un complexe accepteur-donneur avec le chlore de $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$. L'atome d'aluminium présente alors quatre chlores, trois à égale distance de l'aluminium et un chlore ponté entre l'aluminium et le cuivre à une distance plus importante de l'aluminium. La représentation de ce complexe est la suivante :

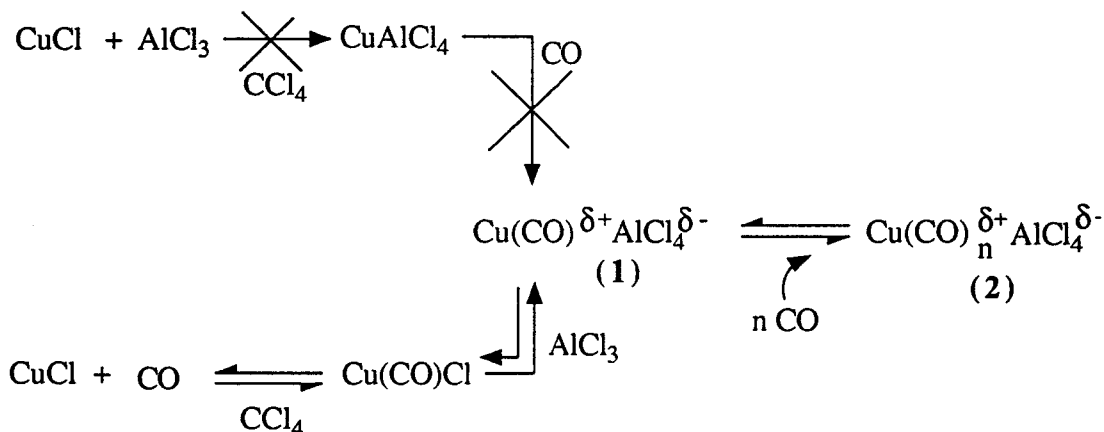


L'interaction exercée par AlCl_3 sur le CuCl diminue par effet inductif la densité électronique au niveau de l'atome de cuivre. Cette déficience électronique pourrait alors expliquer la coordination de nouvelles molécules de monoxyde de carbone sur l'atome de cuivre. En effet, Y. Souma considère que le cuivre est d'autant plus riche en monoxyde de carbone qu'il est déficient en électrons⁽⁹⁶⁾. Le nombre de CO pouvant alors ligander le Cu ne peut excéder trois (couche de valence remplie: $3d^{10}, 4s^2, 4p^6$). Le complexe cuivre aluminium polycarbonyle aurait alors la formule suivante :

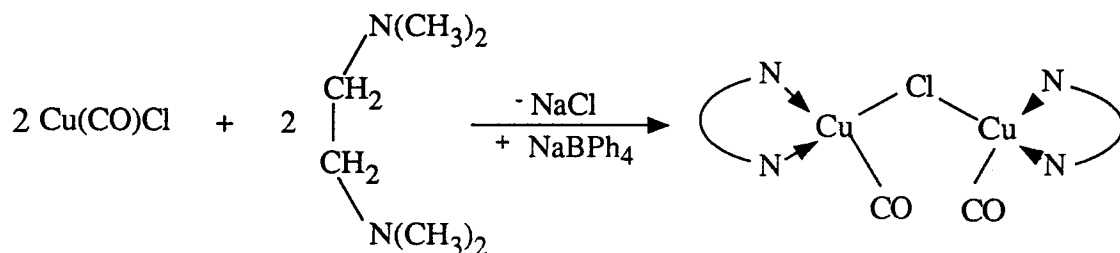


3.3.3.3 Réflexions sur la formation des cuivres carbonyle dans le CCl_4

Le schéma suivant résume le processus de formation des cuivres carbonyle dans le CCl_4 :



Les études infra rouge et RMN ont permis de montrer que les cuivres carbonyle étaient formés par interaction entre AlCl_3 et $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$ et non pas par carbonylation d'un complexe type COSORB. Ces résultats suggèrent que le complexe cuivre carbonyle est plus réactif que le chlorure cuivreux. De façon plus générale, $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$ constitue alors une forme active de CuCl qui peut être utilisée pour la synthèse de complexes de coordination du cuivre I. Notons que cette propriété a déjà été utilisée par certains auteurs pour synthétiser des complexes carbonyle du cuivre. Ainsi, M. Pasquali et C. Floriani ont pu synthétiser directement grâce à $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$ un complexe dinucléaire carbonyle du cuivre⁽¹⁰⁸⁾ :

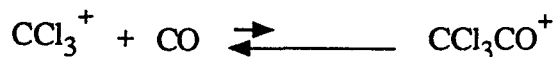


Les complexes $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$, $\text{Cu}(\text{CO})^{\delta+}\text{AlCl}_4^{\delta-}$ **1**, $\text{Cu}(\text{CO})_n^{\delta+}\text{AlCl}_4^{\delta-}$ **2** sont en équilibre entre eux. Ainsi, l'utilisation de quantités importantes d' AlCl_3 et une forte pression de monoxyde de carbone permettent d'obtenir quasi exclusivement les complexes **1** et **2** par déplacement des équilibres (Cf. spectre infra rouge du brut réactionnel où seules les espèces **1** et **2** sont observées).

Cette étude prouve que l'on peut former de façon inattendue des cuivres carbonyle dans un solvant apolaire et non coordiant. Nous proposons maintenant de situer leur intervention au niveau du cycle catalytique décrit au paragraphe 2.3 .

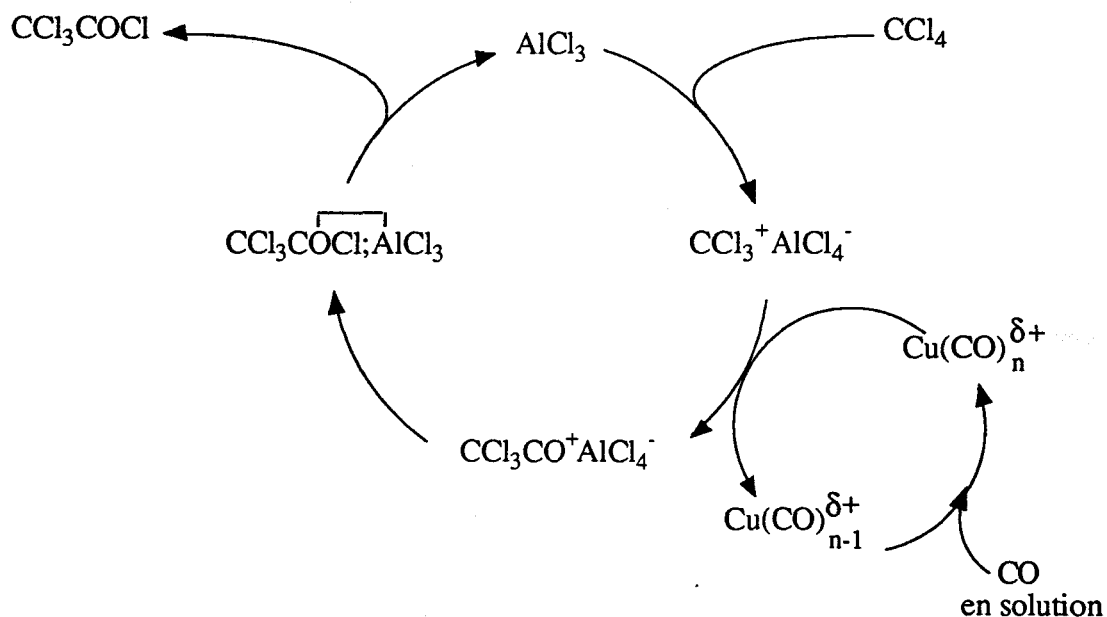
3.4 Cycles catalytiques et réflexions

La deuxième étape du cycle catalytique proposée à la fin du chapitre II requiert l'intervention du monoxyde de carbone :

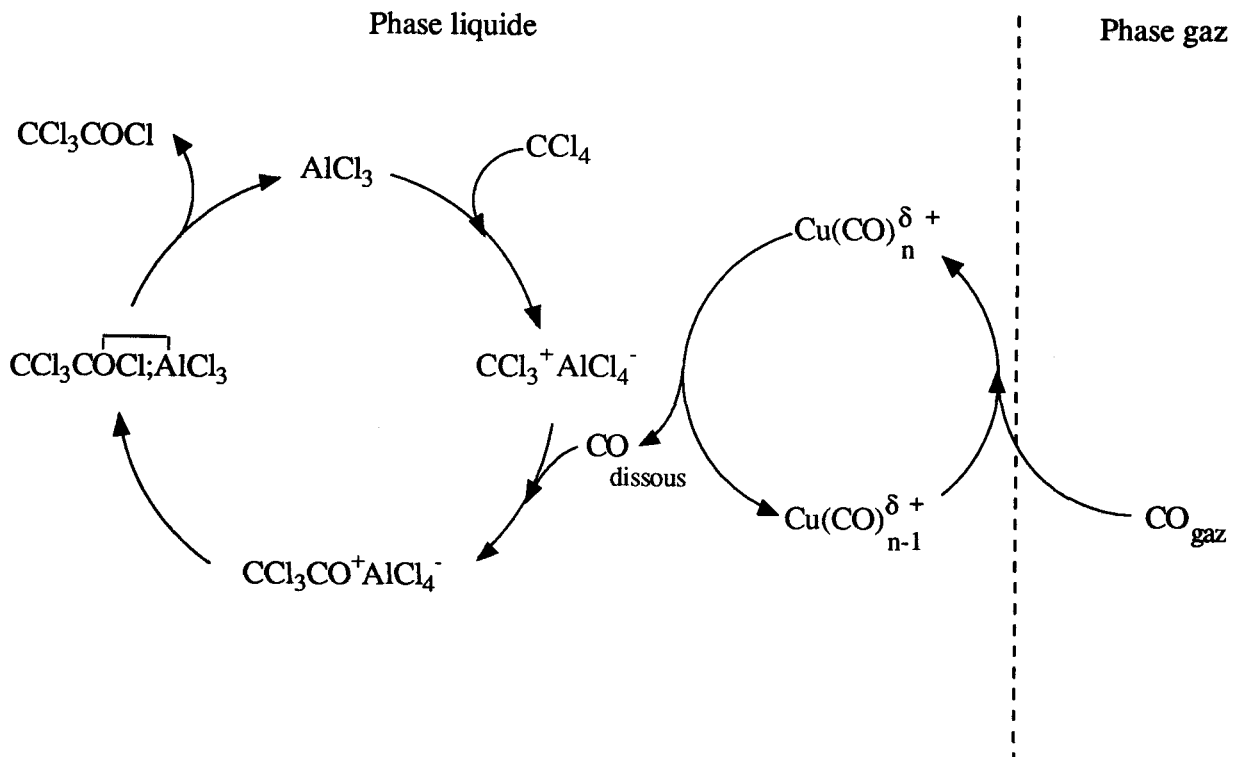


En augmentant la disponibilité du monoxyde de carbone dans la solution, les cuivres carbonyle favorisent probablement la formation de $\text{CCl}_3\text{CO}^+\text{AlCl}_4^-$ en déplaçant l'équilibre précédent vers la droite. Mais le mode d'action des cuivres carbonyle n'a pas pu être déterminé avec exactitude. On peut en effet en concevoir deux, décrits ci après :

-1- Les cuivres carbonyle activent le monoxyde de carbone en solution. Le monoxyde de carbone activé peut alors être transféré directement par $(\text{CO})_n\text{CuAlCl}_4$ au complexe $\text{CCl}_3^+\text{AlCl}_4^-$ pour former l'acylium CCl_3CO^+ . Le cycle catalytique proposé pour ce type d'action pourrait être le suivant :



-2- Dans le deuxième mode d'action les cuivres carbonyle se comportent comme de véritables transporteurs de monoxyde de carbone dans la solution. Ils assurent le transfert du monoxyde de carbone de la phase gaz vers la phase liquide et favorisent éventuellement la réaction de carbonylation en augmentant la concentration globale en monoxyde de carbone dans la solution. Le cycle catalytique proposé pour ce type d'action pourrait être le suivant :



Ce cycle catalytique semble être plus probable que celui proposé précédemment, car il ne fait pas intervenir "une rencontre bimoléculaire entre $\text{CCl}_3^+\text{AlCl}_4^-$ et $(\text{CO})_n\text{CuAlCl}_4$ ". Toutefois, faute de preuves, trancher entre ces deux cycles devient difficile.

Nous avons vu au paragraphe 3.2.2 que le chlorure d'argent se distinguait des autres éléments du groupe I B car il permettait d'obtenir des rendements sensiblement meilleurs en chlorure de trichloroacétylène (26 % contre 20% dans les mêmes conditions). Cette augmentation de rendement est difficile à interpréter. Elle pourrait provenir d'un transport ou d'une coordination plus efficace du monoxyde de carbone, mais Y. Souma a rapporté qu'il n'avait pas observé de différences de comportement entre les sels de cuivre et d'argent⁽⁹⁶⁾. **On peut alors se demander si le chlorure d'argent n'aurait pas une autre fonction, outre celle de transporter le monoxyde de carbone. La connaissance de cette fonction permettrait alors d'améliorer le système catalytique. Dans cette optique, nous avons ajouté au mélange binaire AlCl_3 / CuCl un troisième sel métallique et nous l'avons testé en catalyse.**

Chapitre IV

- 4.1 Carbonylation de CCl_4 en présence d'un système catalytique ternaire à base d'un acide de Lewis, d'un sel métallique et d'un composé du groupe I B
- 4.2 Approche mécanistique
- 4.3 Cycle catalytique et réflexions

4.1 Carbonylation de CCl_4 en présence d'un système catalytique ternaire à base d'un acide de Lewis, d'un sel métallique et d'un composé du groupe I B

4.1.1 Présentation du système

L'ajout d'un troisième sel métallique a permis d'augmenter les rendements de façon inattendue. Afin de mieux montrer l'originalité des résultats, nous avons comparé les résultats obtenus avec un système ternaire de sels métalliques avec ceux, obtenus pour différentes combinaisons binaires de ces mêmes sels métalliques :

Tableau 6 : carbonylation de CCl_4 en présence de différentes combinaisons de sels métalliques

Manipulation	Catalyseur(s)	Concentration (%*)	Rendement en CCl_3COCl (%*)	
			t = 5 h	t = 19 h
21	CuCl	5	0	0
22	FeCl ₂	7	1	2
23	AlCl ₃	26	6	19
24	AlCl ₃ / FeCl ₂	26 / 7	6	22
25	AlCl ₃ / FeCl ₂	26 / 12	8	21
26	FeCl ₂ / CuCl	7 / 5	3	7
27	AlCl ₃ / CuCl	26 / 5	26	40
28	AlCl ₃ / FeCl ₂ / CuCl	26 / 7 / 5	43	43

$\text{CCl}_4 = 0,207$ mole ; $P_{\text{CO}} = 100$ bar ; $T = 120$ °C ; * Pourcentage par rapport au tétrachlorure de carbone initialement introduit.

Ce tableau montre que:

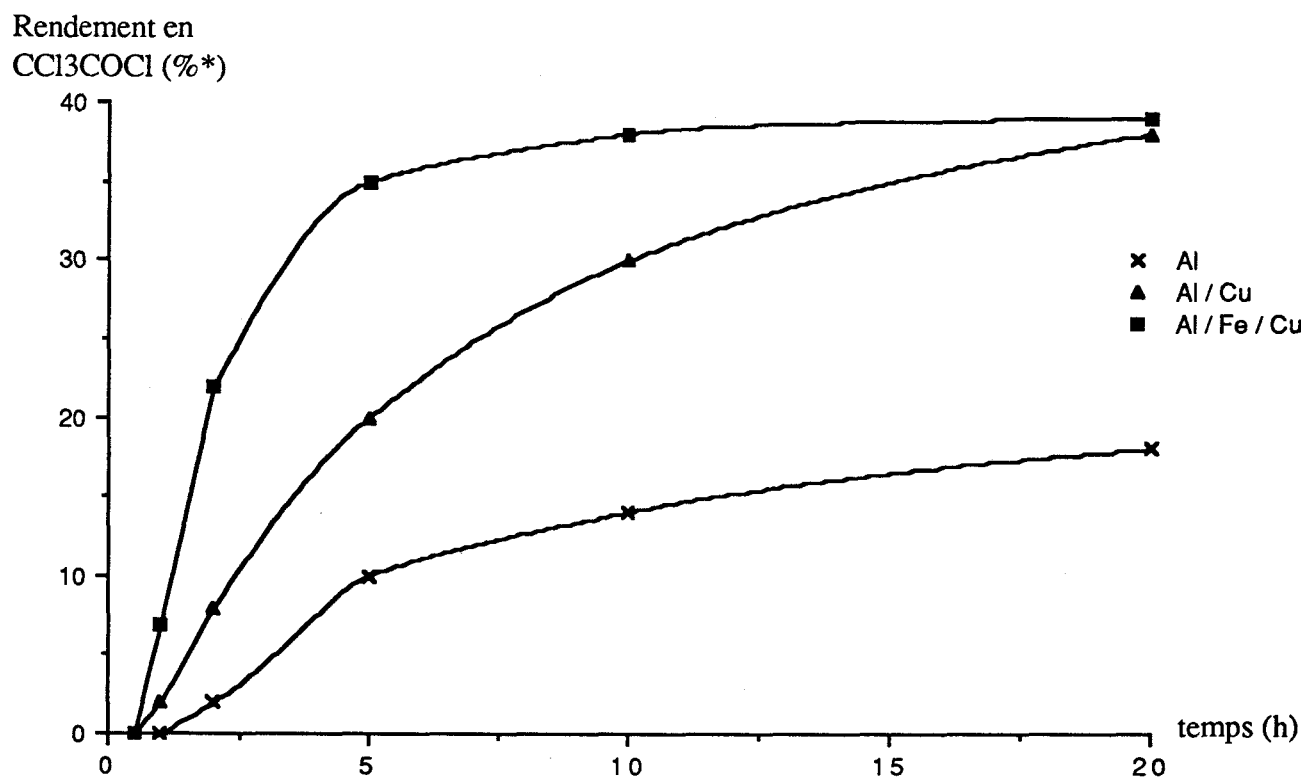
- après 5 heures de réaction, les résultats obtenus avec la combinaison ternaire sont largement supérieurs à ceux des combinaisons binaires ; le rendement est amélioré de 65 % par rapport à la meilleure combinaison binaire (AlCl₃ / CuCl). En outre, le rendement obtenu avec le mélange ternaire n'est pas égal à la somme des rendements des combinaisons FeCl₂ / CuCl et AlCl₃ / CuCl ($43 > 3 + 26$) ; il y a donc un véritable effet de synergie.

- pour le système ternaire, une augmentation du temps de réaction ne permet pas d'augmenter le rendement ; il stagne à 43 % (manipulation 28). Plus lent, le système $\text{AlCl}_3 / \text{CuCl}$ atteint presque cette valeur au bout de 19 heures. Il semblerait donc que le fer ait un rôle purement cinétique ; il augmente la vitesse de la réaction, mais ne permet pas d'améliorer les résultats (manipulations 27 et 28).

Bien que ce résultat ne soit pas mentionné dans le tableau 6, nous signalons que le système ternaire, comme les autres systèmes, permet d'obtenir le CCl_3COCl avec une excellente sélectivité ($S > 95 \%$), le seul sous-produit de la réaction détecté étant l'héxachloroéthane (*cf.* partie expérimentale)

4.1.2. Etude cinétique

Afin de mieux nous rendre compte du rôle cinétique joué par le fer, nous avons tracé le rendement en CCl_3COCl en fonction du temps pour deux systèmes catalytiques, l'un à base de $\text{AlCl}_3 / \text{FeCl}_2 / \text{CuCl}$ et l'autre à base de $\text{AlCl}_3 / \text{CuCl}$ (à titre de comparaison, nous avons aussi tracé la courbe pour AlCl_3 seul) :



$\text{CCl}_4 = 0,207$ mole ; $\text{AlCl}_3 = 11 \%$ * ; $\text{FeCl}_2 = 3 \%$ * ; $\text{CuCl} = 3 \%$ * ; $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_{\text{co}} = 100$ bar ; *pourcentage par rapport au tétrachlorure de carbone initialement introduit.

Les courbes présentent une période d'induction qui correspond à la montée en température. Les graphes pour les systèmes Al / Fe / Cu et Al / Cu ne permettent pas d'estimer les vitesses initiales de réaction pour les deux systèmes, mais montrent clairement que la vitesse de carbonylation du CCl_4 avec le système ternaire est nettement supérieure à celle du système binaire. Ainsi pour le système ternaire la réaction est pratiquement terminée au bout de 5 heures (90 % du rendement final).

Bien que les concentrations aient été divisées par deux, le rendement final de la réaction, à $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$ et $P_{\text{CO}} = 100\text{ bar}$, est toujours le même ; il tend vers 40 - 43 %. Afin de dépasser cette limite, nous avons réalisé d'autres manipulations : augmentation de la concentration en catalyseurs, du temps de réaction. Aucune de ces manipulations n'a permis de dépasser 44 % de rendement à $P_{\text{CO}} = 100\text{ bar}$ et $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$! Cette limite nous a alors poussé à étudier l'aspect thermodynamique de la réaction.

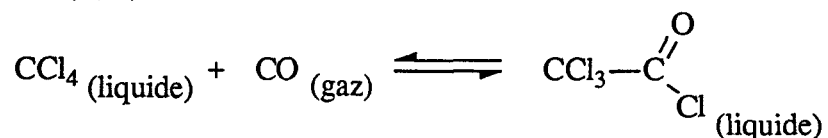
4.1.3 Etude thermodynamique

D'après ce qui a été vu précédemment le rendement final en CCl_3COCl semble être gouverné par la thermodynamique. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons effectué une série de manipulations et entrepris de calculer la variation d'enthalpie libre de la réaction à pression et à température données.

-1- Le brut réactionnel d'une manipulation menée à son terme (c.à.d. 43 % de rendement sous $P_{\text{CO}} = 100\text{ bar}$ et $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$) a été récupéré. Nous avons alors séparé les catalyseurs du chlorure de trichloroacétyle formé et du tétrachlorure de carbone restant. Le catalyseur récupéré a été réutilisé tel quel pour une nouvelle réaction de carbonylation et a permis d'obtenir dans les mêmes conditions que précédemment un rendement en chlorure de trichloroacétyle de 43 %. Nous avons réalisé cette opération une seconde fois. Le catalyseur a présenté la même activité et le chlorure de trichloroacétyle a été obtenu de nouveau avec un rendement de 43 %.

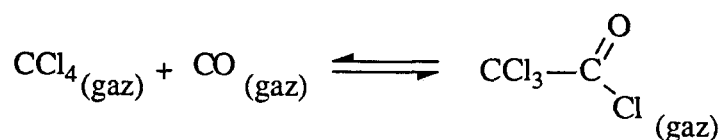
Cette série de manipulations montre que les catalyseurs peuvent être recyclés sans trop de difficultés et qu'ils **présentent la même activité à chaque utilisation**. Ce qui revient à dire que la limite de rendement observée n'est pas due à une dégradation des catalyseurs. Cette série confirme donc que la proportion en chlorure de trichloroacétyle est déterminée par la thermodynamique.

-2- Nous avons essayé de confirmer ces résultats par une étude théorique de la thermodynamique de la réaction. Nous avons cherché à rassembler toutes les données thermodynamiques concernant le chlorure de trichloroacétyle pour calculer la variation d'enthalpie libre $\Delta G(T, P)$ de la réaction :



L'examen des Chemical Abstracts et l'interrogation de serveurs informatiques spécialisés en thermodynamique se sont révélés peu fructueux. Les principales données recensées sont relatives à l'équilibre liquide - vapeur du système $\text{TiCl}_4 - \text{CCl}_3\text{COCl}$ ⁽¹⁰⁹⁾. A part la variation d'enthalpie de formation ($\Delta H_f^\circ(\text{gaz}) = -60,5 \text{ kcal / mole}$) ⁽¹¹⁰⁾ et la pression de vapeur saturante (Antoine: $P_s = f(T)$) ⁽¹¹¹⁾, il n'existe pas de données propres au chlorure de trichloroacétyle (S° phase liquide ou gaz, C_p° phase liquide ou gaz, ω , Z_c , P_c , T_c , V_c etc...).

Ce manque d'informations nous a alors obligés à revoir notre objectif. En effet, il est extrêmement difficile, voir impossible, d'estimer les propriétés thermodynamiques (S° , C_p° , γ_i) de CCl_3COCl en phase liquide ; par contre on peut facilement les estimer en phase gaz. Nous avons donc décidé de calculer, tout simplement, la variation d'enthalpie libre $\Delta G^\circ(T)_{\text{gaz}}$ de la réaction suivante :

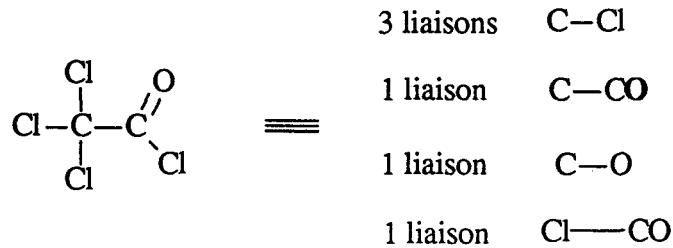


Cette valeur ne permettra pas de calculer les proportions de CCl_3COCl à l'équilibre dans notre réacteur, mais nous permettra de savoir si la réaction est favorisée ou défavorisée thermodynamiquement.

Afin de déterminer la variation d'enthalpie libre de la réaction dans les conditions standards à 298 K ($\Delta G^\circ(298 \text{ K})_{\text{gaz}}$) - première étape avant le calcul de $\Delta G^\circ(T)_{\text{gaz}}$ - nous avons cherché à estimer la variation d'entropie de la réaction à 298 K ($\Delta S^\circ(298 \text{ K})_{\text{gaz}}$). La connaissance de cette valeur nécessite celle de $S^\circ_f(\text{CCl}_3\text{COCl})_{\text{gaz}}$. Cette valeur inconnue a été estimée par trois méthodes :

-1- La méthode des contributions de liaisons (Méthode Buss-Benson)⁽¹¹²⁾

Cette méthode considère que l'enthalpie ou l'entropie d'un composé gazeux est égale à la somme des enthalpies ou des entropies des liaisons du composé. Le chlorure de trichloroacétyle peut être décomposé de la façon suivante :



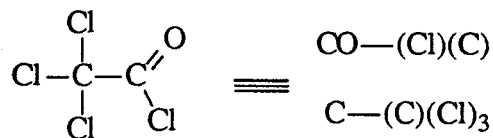
On obtient alors :

$$S^{\circ}_f(298 \text{ K})_{\text{gaz}} = 87,5 \text{ cal / mole K}$$

$$C_p^{\circ}_f(298 \text{ K})_{\text{gaz}} = 27,5 \text{ cal / mole K}$$

-2- La méthode des contributions de groupes (Benson)⁽¹¹³⁾

Cette méthode décompose le composé en différents groupes. Elle présente l'intérêt de prendre en compte la contribution de l'enthalpie ou l'entropie de tous les atomes en α de l'atome étudié. Elle est donc censée être plus proche de la réalité. Pour appliquer cette méthode, on décompose le chlorure de trichloroacétyle comme suit :



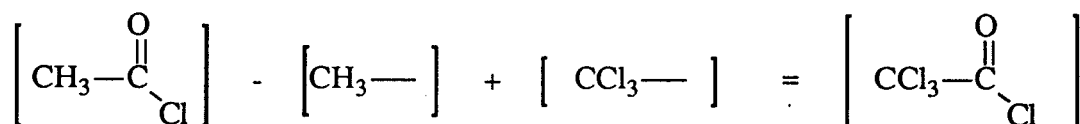
On obtient alors :

$$S^{\circ}_f(298 \text{ K})_{\text{gaz}} = \text{non calculable ; données inexistantes}$$

$$C_p^{\circ}_f(298 \text{ K})_{\text{gaz}} = 25,89 \text{ cal / mole K}$$

-3- La méthode des contributions de groupes modifiées (Benson)⁽¹¹³⁾

Cette méthode permet de déterminer l'enthalpie ou l'entropie d'un composé gazeux par soustraction et addition de valeurs connues de groupes à une autre molécule connue. Pour le chlorure de trichloroacétyle on a donc :



On obtient alors :

$$\begin{aligned} S^\circ_f(298 \text{ K})_{\text{gaz}} &= 90,5 \text{ cal / mole K} \\ C_p^\circ_f(298 \text{ K})_{\text{gaz}} &= 26,5 \text{ cal / mole K} \end{aligned}$$

A partir de ces différentes valeurs nous avons alors pu calculer le $\Delta G^\circ(298 \text{ K})_{\text{gaz}}$:

$$\Delta G^\circ(298 \text{ K})_{\text{gaz}} = \Delta H^\circ(298 \text{ K})_{\text{gaz}} - T \Delta S^\circ(298 \text{ K})_{\text{gaz}}$$

avec $\Delta H^\circ(298 \text{ K})_{\text{gaz}} = \Delta H^\circ_f(\text{CCl}_3\text{COCl})_{\text{gaz}} - \Delta H^\circ_f(\text{CCl}_4)_{\text{gaz}} - \Delta H^\circ_f(\text{CO})$

$$\Delta S^\circ(298 \text{ K})_{\text{gaz}} = S^\circ_f(\text{CCl}_3\text{COCl})_{\text{gaz}} - S^\circ_f(\text{CCl}_4)_{\text{gaz}} - S^\circ_f(\text{CO})$$

On prend pour effectuer ce calcul :

$$-\Delta H^\circ_f(\text{CCl}_3\text{COCl})_{\text{gaz}}(298 \text{ K}) = \text{valeur expérimentale} = -60,5 \text{ kcal / mole (110)}$$

- $S^\circ_f(\text{CCl}_3\text{COCl})_{\text{gaz}}$ estimé à 298 K = $[S^\circ(\text{estimé par la contribution des liaisons à 298 K}) + S^\circ(\text{estimé par la contribution des groupes modifiées à 298 K})] / 2$. Selon Benson, l'erreur par rapport à la valeur réelle de l'entropie est inférieure à 25 %.

On obtient alors :

$$\Delta G^\circ(25^\circ\text{C}) (\text{phase gaz}) = -10 - 298 \times -32,1 \cdot 10^{-3} = -0,43 \text{ kcal / mole}$$

En utilisant les C_p° [(CCl₃COCl, gaz), (estimé, moyenne)], C_p° (CCl₄, gaz), C_p° (CO, gaz) et la loi de Kirchoff, on peut calculer la variation d'enthalpie libre à 120°C. On trouve :

$$\Delta G^\circ(120^\circ\text{C}) (\text{phase gaz}) \approx +2 \text{ kcal/mole}$$

Ce dernier calcul montre clairement que la réaction de carbonylation de CCl₄ en CCl₃COCl n'est pas favorisée thermodynamiquement. La valeur limite du rendement, observée quand T = 120 °C et P_{co} = 100 bar, est donc bien due à une limite thermodynamique.

4.1.4 Influence de la pression et de la température

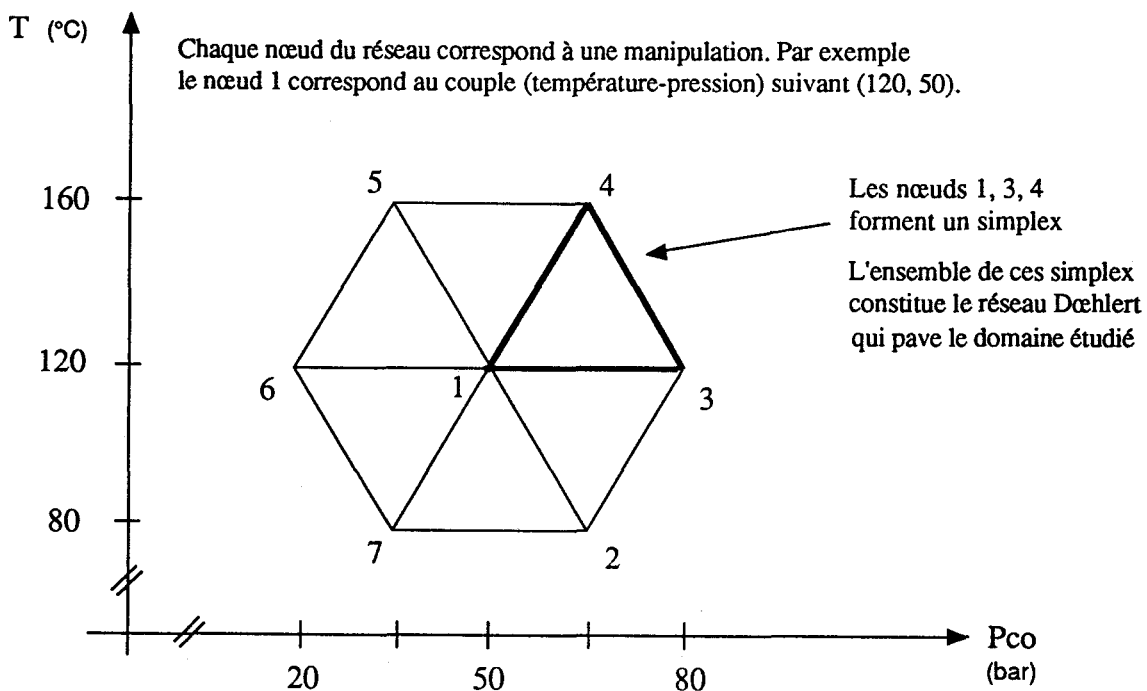
Nous avons étudié, simultanément, l'influence de la pression et de la température sur le rendement pour mieux cerner l'interdépendance entre ces deux paramètres expérimentaux. Afin de mieux présenter nos résultats, nous avons cherché à obtenir l'équation de la courbe : Rendement (CCl_3COCl) = $f(\text{Pco} ; T)$ à partir de nos points expérimentaux.

Dans un domaine donné de pression et de température, l'équation décrivant le rendement en CCl_3COCl en fonction de la pression et de la température peut s'écrire :

$$\text{Rendement} (\text{CCl}_3\text{COCl}) = a_0 + a_1 \text{Pco} + a_2 T + a_3 \text{Pco}^2 + a_4 T^2 + a_5 T \text{Pco}$$

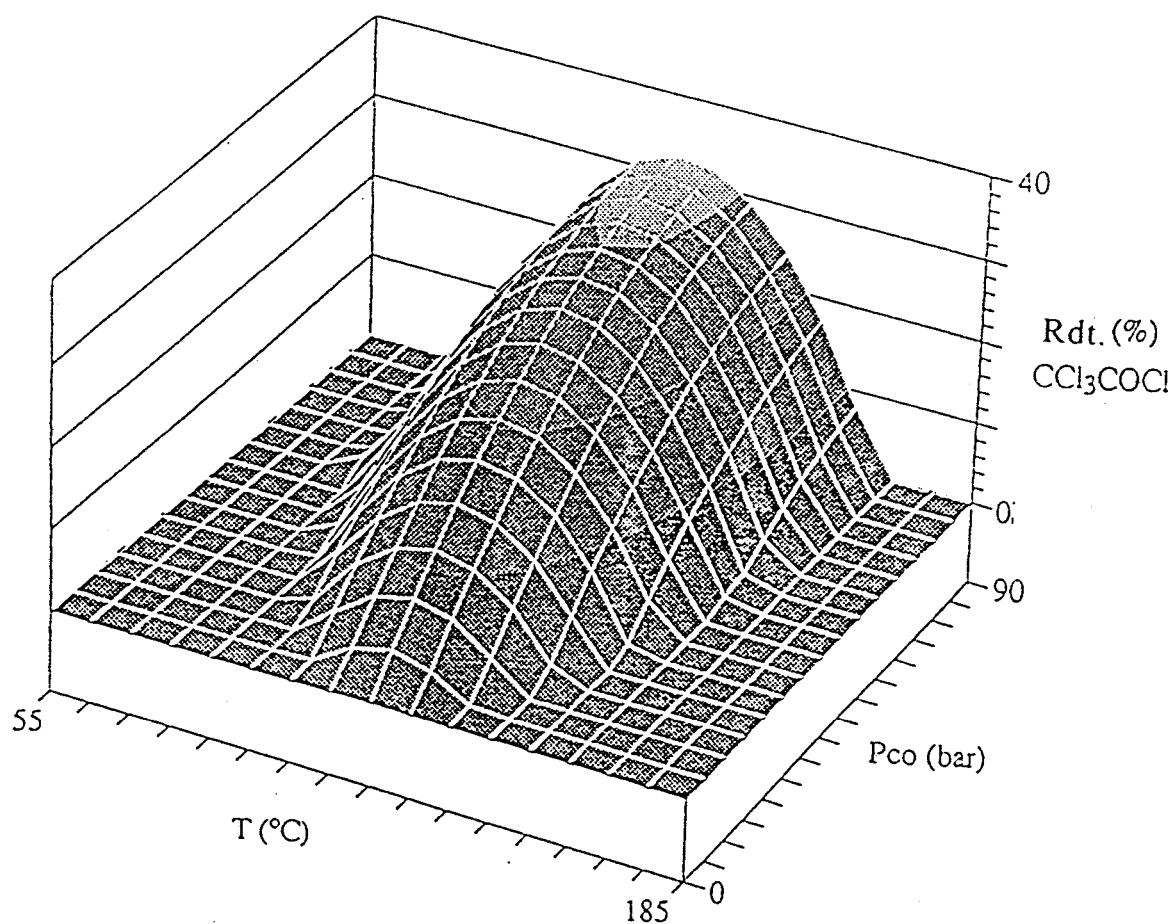
où les a_i sont des coefficients à déterminer.

La méthode proposée par Dœhlert en 1970 (Shell Designs) permet de déterminer facilement les coefficients a_i (114) à partir de points expérimentaux judicieusement choisis. Elle consiste à paver une partie du domaine étudié (ici le domaine pression-température), par une juxtaposition de simplex (voir figure). Dans notre cas, le pavage du domaine pression-température a été réalisé de la façon suivante :



Les manipulations ainsi sélectionnées et le logiciel informatique NEMROD (115) permettent de déterminer facilement les coefficients de l'équation. Ces derniers permettent, avec l'aide d'un tableur, de tracer la courbe en trois dimensions :

$$\text{Rendement (CCl}_3\text{COCl)} = f(\text{Pco} ; \text{T}).$$



$\text{CCl}_4 = 0,207$ mole ; $\text{Al} = 2,4 \cdot 10^{-2}$ mole ; $\text{Fe} = 6,21 \cdot 10^{-3}$ mole ; $\text{Cu} = 6,21 \cdot 10^{-3}$ mole ; $t = 19$ h ; * pourcentage par rapport au tétrachlorure de carbone initialement introduit.

Cette courbe montre clairement que :

- quel que soit la température de la réaction, une augmentation de la pression de monoxyde de carbone favorise la réaction de carbonylation de CCl_4 en CCl_3COCl . Cette évolution a déjà été observée pour le système $\text{AlCl}_3 / \text{CuCl}$ (Chapitre II) et s'explique par une augmentation de la concentration en monoxyde de carbone dans la phase liquide qui facilite la carbonylation du cation trichloroacétyle.

- qu'il existe trois domaines de température :

- 1- Pour une pression inférieure à 90 bar et une température inférieure à 80 °C, les rendements en chlorure de trichloroacétyle sont très faibles, **probablement pour des raisons cinétiques.**

- 2- Pour une pression supérieure à 10 bar et une température comprise entre 80 et 160 °C, on obtient des rendements en chlorure de trichloroacétyle importants.

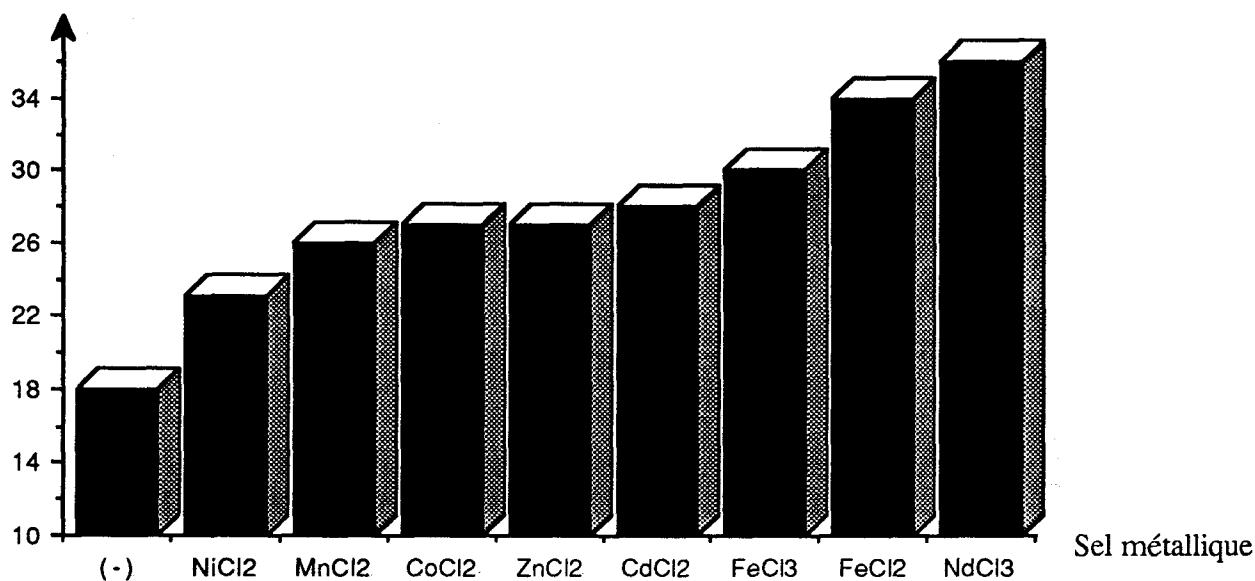
- 3- Pour une température supérieure à 170 °C et une pression inférieure à 90 bar, les rendements en chlorure de trichloroacétyle deviennent de nouveau faibles. Ce résultat suggère qu'à température très élevée sous des pressions de monoxyde de carbone faibles, l'équilibre $\text{CCl}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CCl}_3\text{COCl}$ est fortement déplacé vers la décomposition de CCl_3COCl , ce qui paraît logique puisque la variation d'enthalpie de la réaction dans les conditions standards est fortement exothermique ($\Delta H^\circ(298 \text{ K})_{\text{exp}} = - 10 \text{ kcal / mole}$). Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons vérifié qu'une solution de CCl_3COCl sous 20 bar de CO était décomposée en CCl_4 et CO à 220 °C. E.G. Pomerantseva et ses collaborateurs ont même rapporté que AlCl_3 était un catalyseur de décomposition de CCl_3COCl en CCl_4 et CO ; il ont ainsi montré que CCl_3COCl était totalement décomposé en CCl_4 et CO en présence de AlCl_3 à 120 °C (116).

Comme les conditions opératoires pour le système ternaire Al / Fe / Cu sont optimisées, nous avons essayé d'utiliser d'autres sels métalliques à la place de FeCl_2 .

4.1.5 Nature du troisième sel métallique

L'histogramme suivant présente le rendement en CCl_3COCl en fonction du sel métallique ajouté au système binaire $\text{AlCl}_3 / \text{CuCl}$:

Rendement en
 CCl_3COCl (%*)



$\text{CCl}_4 = 0,207$ mole ; $\text{AlCl}_3 = 2,27 \cdot 10^{-2}$ mole ; $\text{CuCl} = 6,21 \cdot 10^{-3}$ mole ; $\text{MCl}_n = 6,21 \cdot 10^{-3}$ mole ; $P_{\text{CO}} = 100$ bar ; $T = 120$ °C ; $t = 5$ h ; * Pourcentage par rapport au tétrachlorure de carbone introduit initialement.

Cet histogramme montre que de nombreux sels métalliques peuvent remplacer le FeCl_2 ; le NdCl_3 présente même une activité supérieure à celui-ci. Toutefois, nous avons constaté que l'ajout de NaCl , KCl , MgCl_2 à un mélange de $\text{AlCl}_3 / \text{CuCl}$ ne provoque aucune amélioration du rendement.

Bien qu'aucune conclusion définitive puisse être tirée, il ressort que les sels métalliques qui présentent une activité ont tous un caractère acide de Lewis. Toutefois, nous n'avons pas pu trouver une corrélation simple entre l'acidité et le rendement en chlorure de trichloroacétyle.

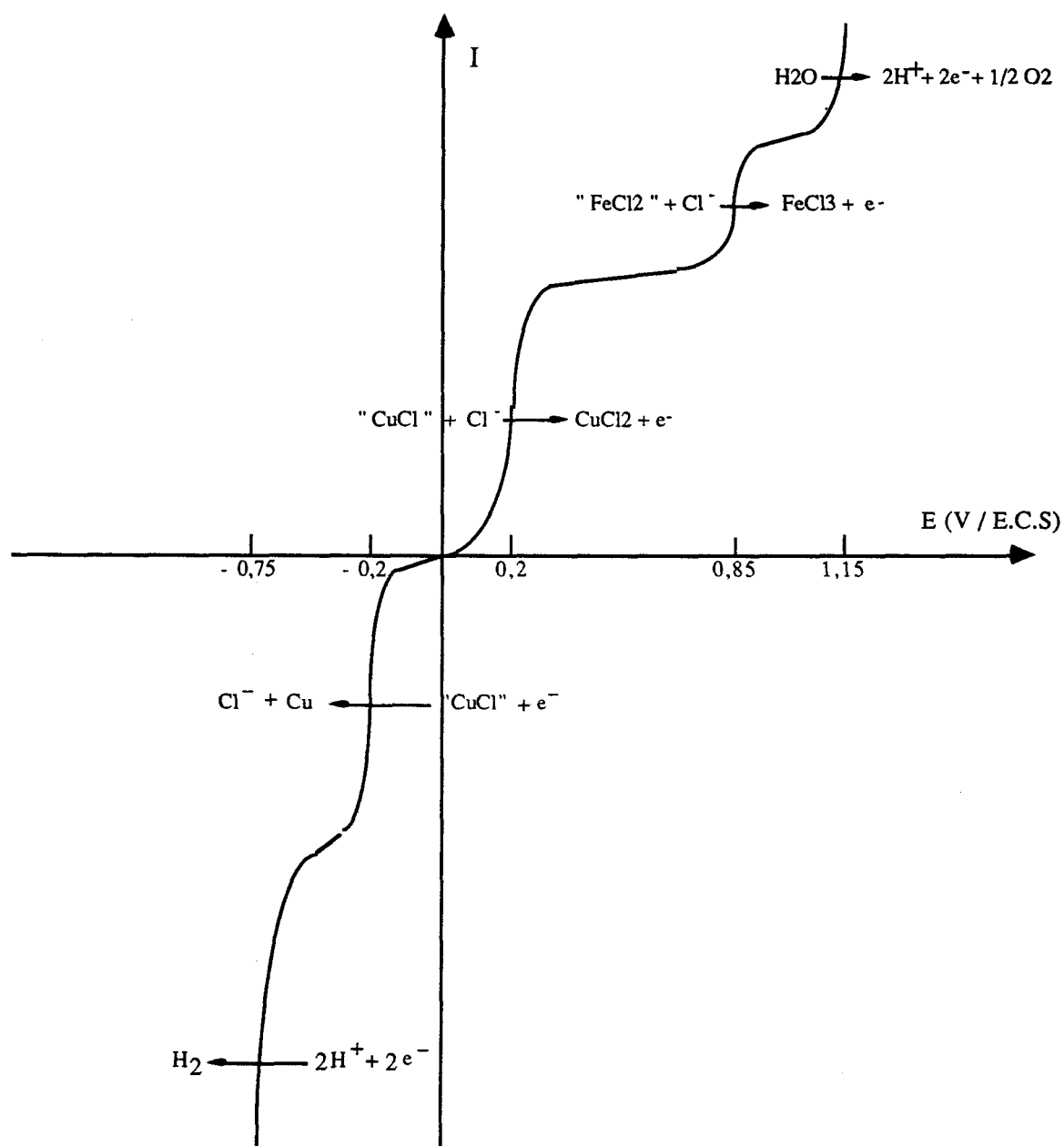
Nous ne pourrions proposer une explication correcte des différents rendements obtenus selon le sel métallique ajouté que grâce à une étude mécanistique poussée du système. C'est ce que nous nous sommes attachés à faire dans le paragraphe suivant.

4.2 Approche mécanistique

Nous avons procédé de la même façon que pour le mélange $\text{AlCl}_3 / \text{CuCl}$. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux degrés d'oxydation des sels métalliques après la réaction de carbonylation et dans un deuxième temps, nous avons tenté une approche RMN multi-noyaux.

4.2.1 Degré d'oxydation des sels après réaction de carbonylation

Nous nous sommes assurés que, dans le milieu, le cuivre I et le fer II n'étaient pas oxydés respectivement en cuivre II et en fer III. Nous avons effectué un voltammogramme en régime hydrodynamique des catalyseurs récupérés du brut réactionnel. Le voltammogramme obtenu est présenté page suivante.



Vitesse de rotation de l'électrode = 600 tr / mn ; électrode de platine ; [HCl] = 0,1 N ; sous azote

Ce voltammogramme présente trois vagues d'oxydation et deux de réduction. Les deux vagues extrêmes sont attribuées au solvant utilisé pour l'analyse. Les deux vagues de même intensité à 0,20 volt et - 0,21 volt correspondent respectivement à l'oxydation du cuivre I en cuivre II et à la réduction du cuivre I en cuivre 0. Ce voltammogramme n'indique pas la

présence de cuivre II (une vague de réduction Cu II donne Cu I aurait été observée). La vague d'oxydation à + 0,86 Volt correspond à l'oxydation du fer II en fer III. L'intensité de cette vague peut être augmentée par ajout de fer II à la solution. Ce voltammogramme n'indique pas la présence de fer III (une vague de réduction CuII donne CuI aurait été observée).

Après s'être assurés que les sels métalliques ne changeaient pas de degré d'oxydation au cours de la réaction, nous avons essayé de visualiser, par une approche RMN multi-noyaux, les interactions qui pouvaient exister entre un sel métallique de type acide de Lewis et les constituants d'un mélange $\text{AlCl}_3 / \text{CCl}_3\text{COCl} / \text{CCl}_4$.

4.2.2 Etude RMN multi-noyaux

Nous avons décidé d'examiner par RMN tous les noyaux présents dans le mélange (c.à.d. RMN ^{27}Al , ^{17}O , ^{13}C et RMN du noyau du troisième sel métallique).

Pour cette étude et bien que les rendements en chlorure de trichloroacétyle soient plus faibles avec le cadmium qu'avec le fer, nous avons examiné le système $\text{CdCl}_2 / \text{AlCl}_3 / \text{CCl}_3\text{COCl} / \text{CCl}_4$, plutôt que le système $\text{FeCl}_2 / \text{AlCl}_3 / \text{CCl}_3\text{COCl} / \text{CCl}_4$. Ce choix a été guidé par des raisons de mise en œuvre de RMN. En effet, le cadmium est un noyau beaucoup plus facile à étudier par RMN que le fer ; la réceptivité relative du ^{113}Cd par rapport au proton est de $1,34 \cdot 10^{-3}$ alors qu'elle n'est que de $7,39 \cdot 10^{-7}$ pour le ^{57}Fe .

4.2.2.1 Etude par RMN du carbone

Rappelons que le spectre RMN ^{13}C d'une solution de $\text{AlCl}_3 / \text{CCl}_3\text{COCl} / \text{CCl}_4$, présente trois signaux : deux à 164,54 et 95,04 ppm et un à 97,10 ppm, attribués respectivement au chlorure de trichloroacétyle et au CCl_4 (cf. chapitre II).

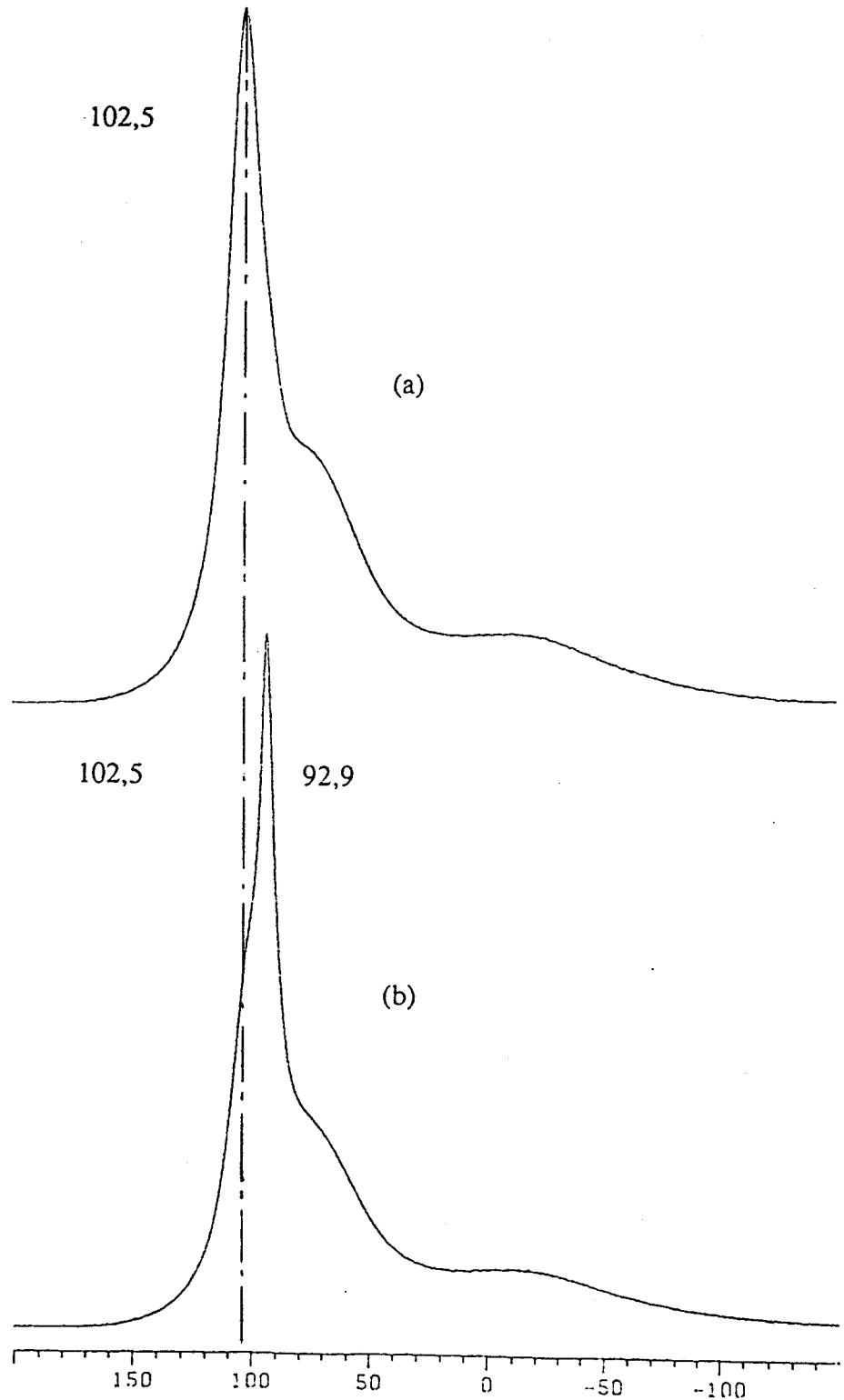
Lorsqu'on ajoute du CdCl_2 à une solution de $\text{AlCl}_3 / \text{CCl}_3\text{COCl}$ et de CCl_4 , le spectre RMN ^{13}C présente toujours trois signaux dont les déplacements chimiques diffèrent très peu des signaux originaux ($\Delta\delta < 0,2$ ppm).

Comme le déplacement chimique du carbone carbonyle est pratiquement le même en présence ou non de CdCl_2 , l'ajout de CdCl_2 ne modifie pas considérablement la structure du chlorure de trichloroacétyle ; celui-ci n'est pas ionisé (formation d'un cation acylium).

Nous avons toutefois observé que l'ajout de cadmium permettait **de décolorer** en partie la solution marron de $\text{CCl}_3\text{COCl} / \text{AlCl}_3$ dans le CCl_4 . Rappelons que cette coloration marron avait été attribuée à la formation d'un complexe accepteur-donneur entre AlCl_3 et le CCl_3COCl (Chapitre II). Cette observation laisse suggérer qu'une partie du complexe accepteur-donneur a été "détruite". Nous avons donc cherché à vérifier cette hypothèse par RMN de l'aluminium.

4.2.2.2 Etude RMN ^{27}Al

Les spectres* RMN d'une solution de $\text{AlCl}_3 / \text{CCl}_3\text{COCl} / \text{CCl}_4$ ($[\text{AlCl}_3 / \text{CCl}_3\text{COCl}] = 1$) (a) et d'une solution de $\text{AlCl}_3 / \text{CCl}_3\text{COCl} / \text{CCl}_4$ où l'on a ajouté une quantité stœchiométrique de CdCl_2 par rapport à AlCl_3 (b) sont les suivants :

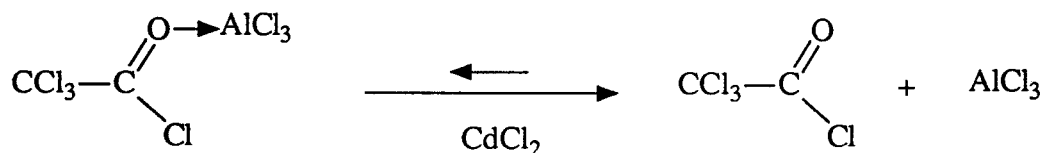


* 104 MHz, 25°C, déplacement chimique par rapport à $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (référence externe)

Le spectre RMN ^{27}Al de la solution (a) présente un signal à 102,5 ppm, attribué au complexe accepteur-donneur entre AlCl_3 et CCl_3COCl (rappelons que les signaux à 70 et 0 ppm sont dus à la sonde RMN).

Le spectre RMN ^{27}Al de la solution (b) présente un signal à 92,9 ppm avec un épaulement à 102,5 ppm. Le déplacement à 92,9 ppm est attribué à AlCl_3 non complexé par le chlorure de trichloroacétyle.

Le dernier spectre montre clairement qu'une partie de l' AlCl_3 a été décomplexée par l'ajout de CdCl_2 . Le cadmium permettrait donc de déplacer l'équilibre suivant vers la droite

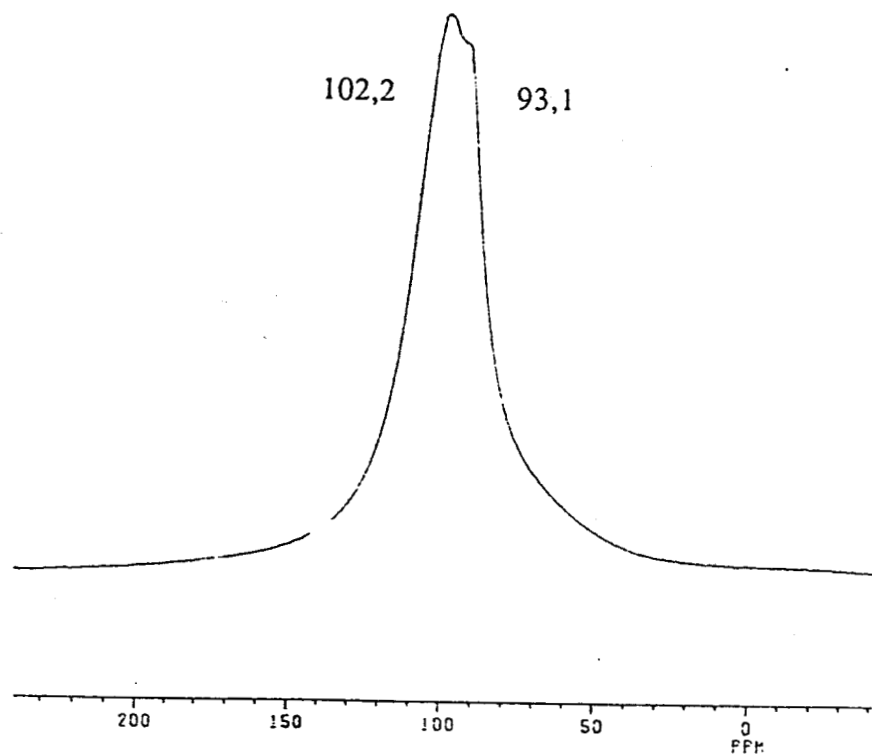


Afin de confirmer ce résultat extrêmement intéressant, nous avons entrepris d'étudier, par RMN ^{27}Al , comment une solution où la proportion de CdCl_2 était moins importante que précédemment évoluait en fonction de la température.

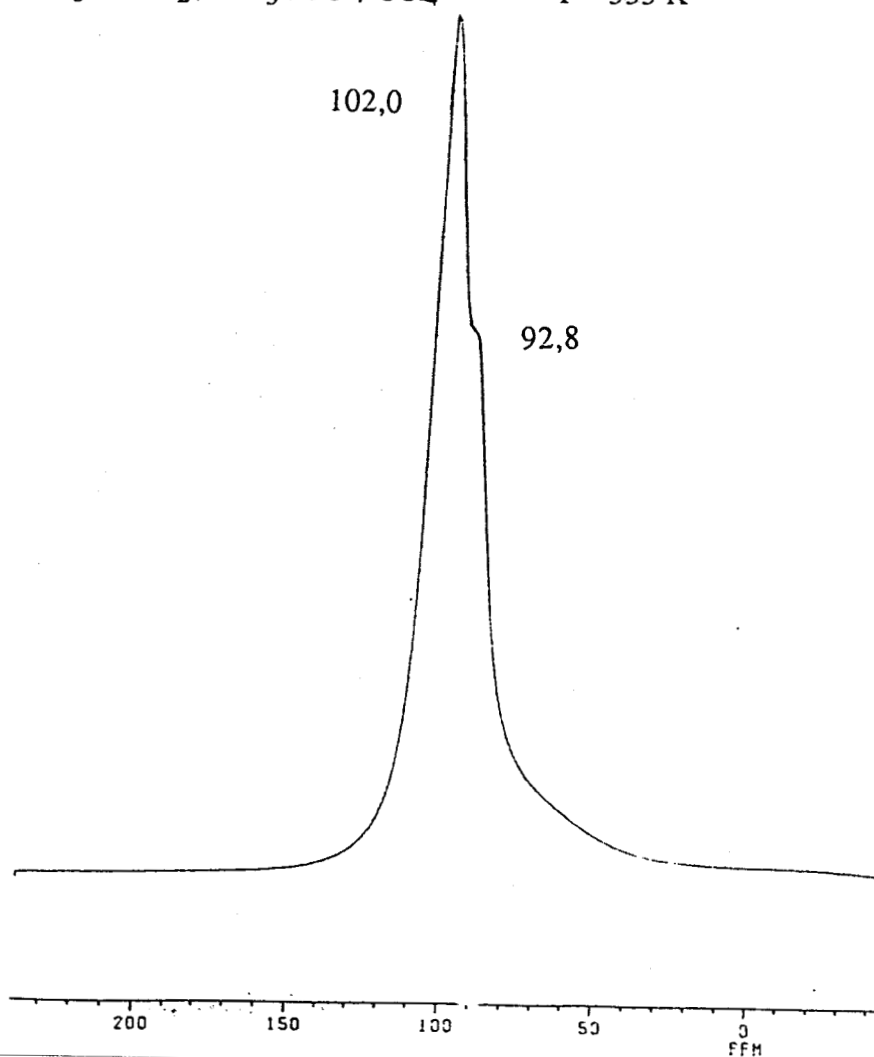
Nous n'avons pas pu étudier la solution à basse température car les signaux s'élargissaient (La théorie de la RMN des noyaux quadripolaires prévoyait ce phénomène). Les spectres sont présentés page suivante :

Solution $\text{AlCl}_3 / \text{CdCl}_2 / \text{CCl}_3\text{COCl} / \text{CCl}_4$

T = 298 K

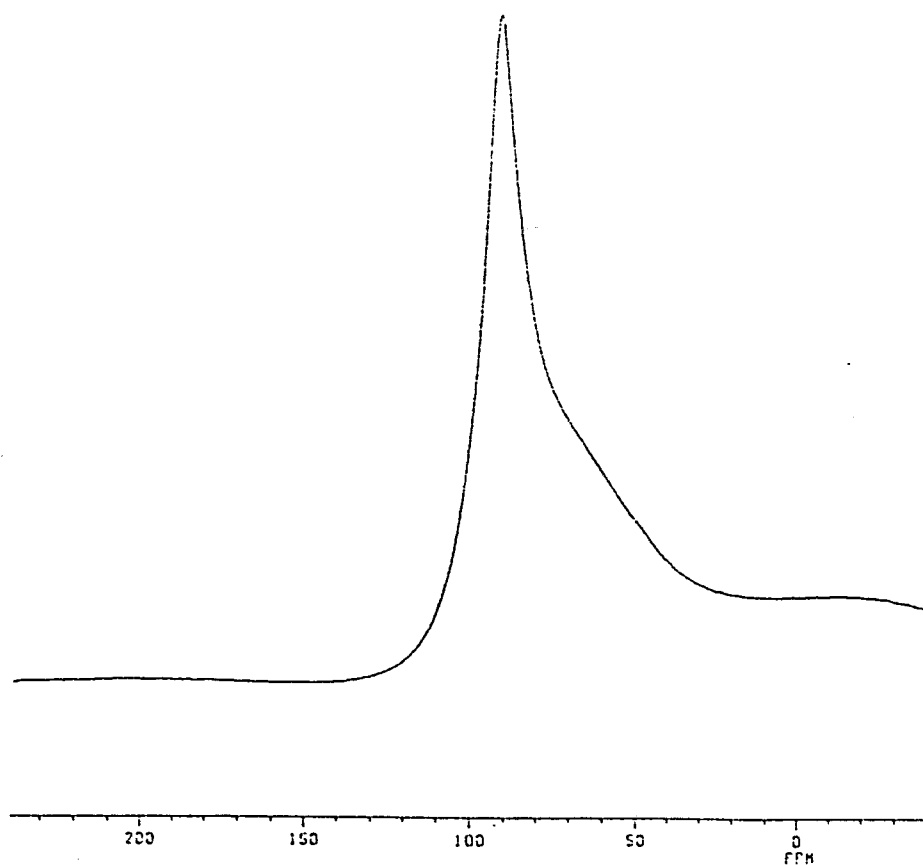
Solution $\text{AlCl}_3 / \text{CdCl}_2 / \text{CCl}_3\text{COCl} / \text{CCl}_4$

T = 333 K



Ces spectres confirment l'épaulement observé précédemment à 25 °C à 102,5 ppm. Il est toutefois intéressant de remarquer que le rapport entre les intensités des deux signaux a changé. Comme les proportions entre la forme complexée et non complexée dépendent de la quantité de CdCl_2 ajoutée et de la température, l'hypothèse de l'équilibre entre AlCl_3 et CCl_3COCl est confirmée.

Nous avons aussi utilisé différents sels métalliques à la place de CdCl_2 . A titre d'exemple, nous présentons le spectre obtenu lors de l'ajout de NdCl_3 à une solution de $\text{AlCl}_3 / \text{CCl}_3\text{COCl} / \text{CCl}_4$:

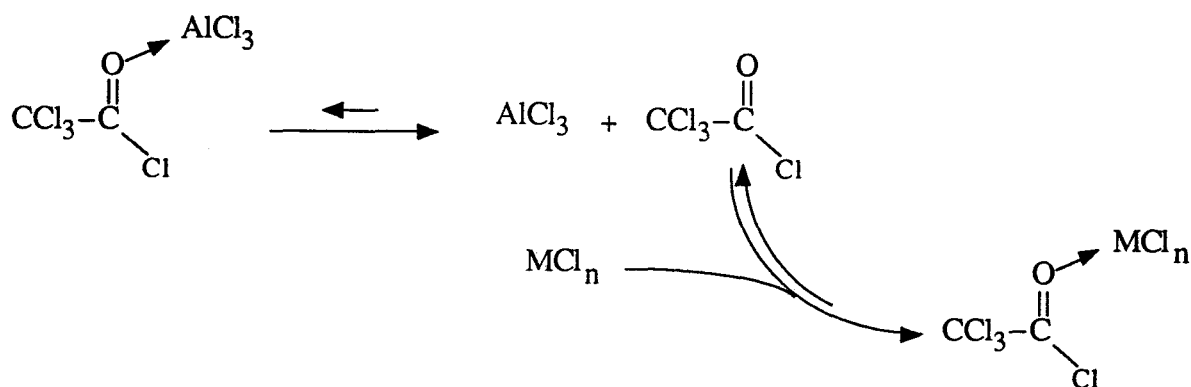


Ce spectre présente uniquement un pic à 93 ppm. L'ajout de NdCl_3 permet donc de décomplexer presque totalement le CCl_3COCl . Ce résultat est en accord avec nos résultats expérimentaux : les meilleurs rendements en CCl_3COCl , au bout de 5 heures, sont obtenus avec NdCl_3 . Comme les proportions entre la forme complexée et non complexée dépendent aussi de la nature du sel métallique ajouté, l'hypothèse de l'équilibre entre AlCl_3 et CCl_3COCl est une nouvelle fois renforcée.

Grâce à ces différents spectres, nous avons démontré que le troisième sel métallique permettait de décomplexer le chlorure d'aluminium du chlorure de trichloroacétyle. Il régénère ainsi le catalyseur et augmente la vitesse de la réaction.

Après avoir ainsi mis en évidence le rôle du troisième sel métallique dans le cycle catalytique, nous avons cherché à savoir qu'elle était la force motrice de cette décomplexation.

Le troisième sel métallique étant un acide de Lewis, nous avons pensé que ce dernier pourrait déplacer l'équilibre entre AlCl_3 libre et AlCl_3 complexé par CCl_3COCl par formation d'un complexe accepteur-donneur avec CCl_3COCl :

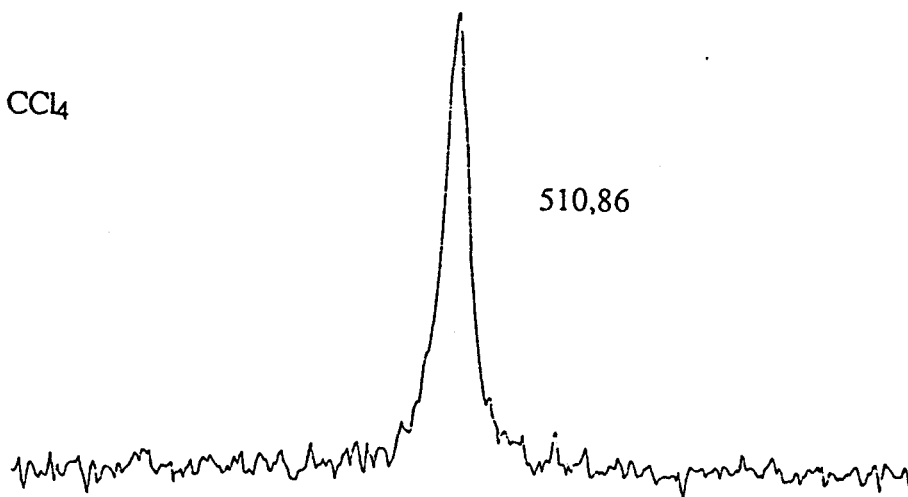


Cette hypothèse devrait pouvoir être vérifiée par RMN de l'oxygène 17 et du cadmium 113.

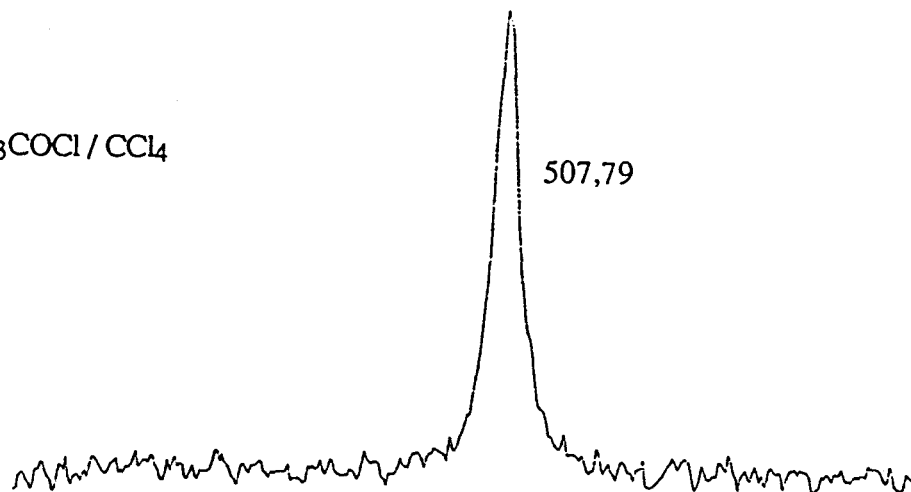
4.2.2.3 Etude RMN ^{17}O

Les spectres RMN ^{17}O d'une solution de $\text{CCl}_3\text{COCl} / \text{CCl}_4$ (c), de $\text{AlCl}_3 / \text{CCl}_3\text{COCl} / \text{CCl}_4$ ($[\text{AlCl}_3 / \text{CCl}_3\text{COCl}] = 1$) (d) et d'une solution de $\text{AlCl}_3 / \text{CCl}_3\text{COCl} / \text{CCl}_4$ où l'on a ajouté une quantité stœchiométrique de CdCl_2 par rapport à AlCl_3 (e) sont les suivants :

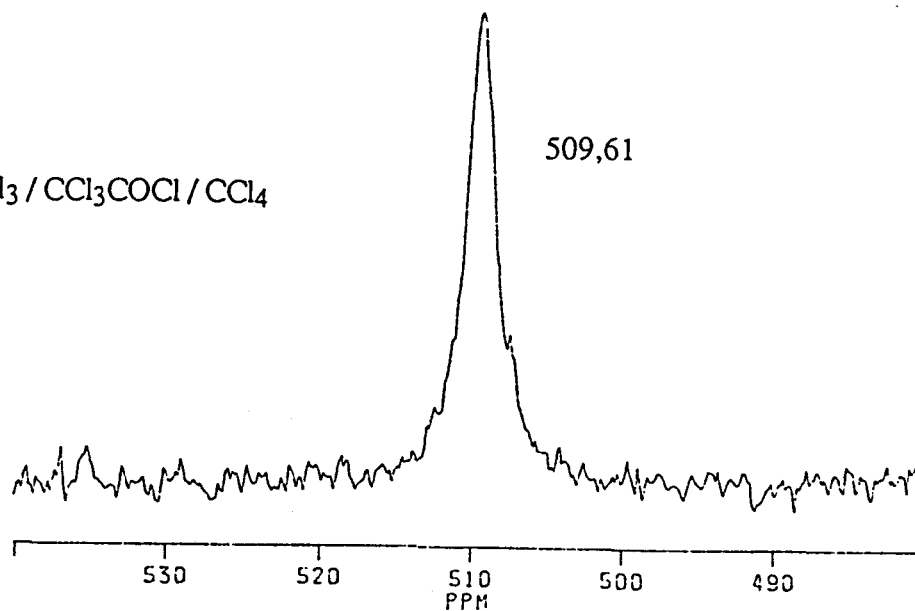
(c) $\text{CCl}_3\text{COCl} / \text{CCl}_4$



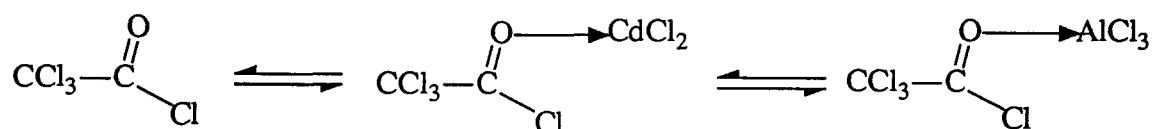
(d) $\text{AlCl}_3 / \text{CCl}_3\text{COCl} / \text{CCl}_4$



(e) $\text{CdCl}_2 / \text{AlCl}_3 / \text{CCl}_3\text{COCl} / \text{CCl}_4$



Le spectre RMN ^{17}O de la solution $\text{CdCl}_2 / \text{AlCl}_3 / \text{CCl}_3\text{COCl} / \text{CCl}_4$ présente un unique signal à 509,61 ppm déplacé de 1,82 ppm par rapport du signal de la solution $\text{AlCl}_3 / \text{CCl}_3\text{COCl} / \text{CCl}_4$. La RMN de l'oxygène ne permettrait donc pas, contrairement à l'aluminium, de visualiser les différentes espèces en équilibre dans le milieu. Ce phénomène s'explique en partie par la différence de fréquence des spins nucléaires des noyaux d'aluminium et d'oxygène qui sont de 104 et 54 Mhz respectivement. L'équilibre entre les espèces pourrait être trop rapide pour être perçu par RMN de l'oxygène et le signal observé ne serait qu'un signal moyen correspondant aux différentes espèces suivantes :



Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué le spectre RMN de cette solution à basse température. Mais comme la théorie sur les largeurs de raies des noyaux quadripolaires le prévoyait, notre signal s'est considérablement élargi et l'observation de l'équilibre est devenue impossible.

Une autre solution, pour mettre en évidence l'équilibre, consisterait à utiliser une nouvelle fréquence de RMN de l'oxygène. Cette solution n'a toutefois pas pu être réalisée, faute d'appareil adapté.

La RMN de l'oxygène ^{17}O ne permet donc pas de confirmer l'hypothèse avancée, mais elle ne s'y oppose pas.

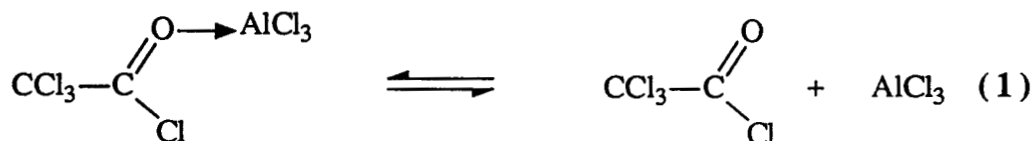
4.2.2.4 RMN du cadmium ^{113}Cd

Malgré tous les efforts développés, nous n'avons pas réussi à obtenir le moindre spectre de RMN du cadmium des solutions de $\text{CdCl}_2 / \text{CCl}_4$, $\text{CdCl}_2 / \text{CCl}_3\text{COCl} / \text{CCl}_4$ et $\text{AlCl}_3 / \text{CdCl}_2 / \text{CCl}_3\text{COCl} / \text{CCl}_4$! Cette technique ne permet donc pas de confirmer l'hypothèse avancée.

Malgré cet échec relatif, nous nous proposons, grâce aux résultats obtenus par les études RMN ^{27}Al , de situer l'intervention du troisième sel métallique dans le cycle catalytique proposé à la fin du chapitre III.

4.3 Cycle catalytique global

La dernière étape du cycle catalytique au chapitre III proposait un équilibre entre la forme complexée et non complexée :



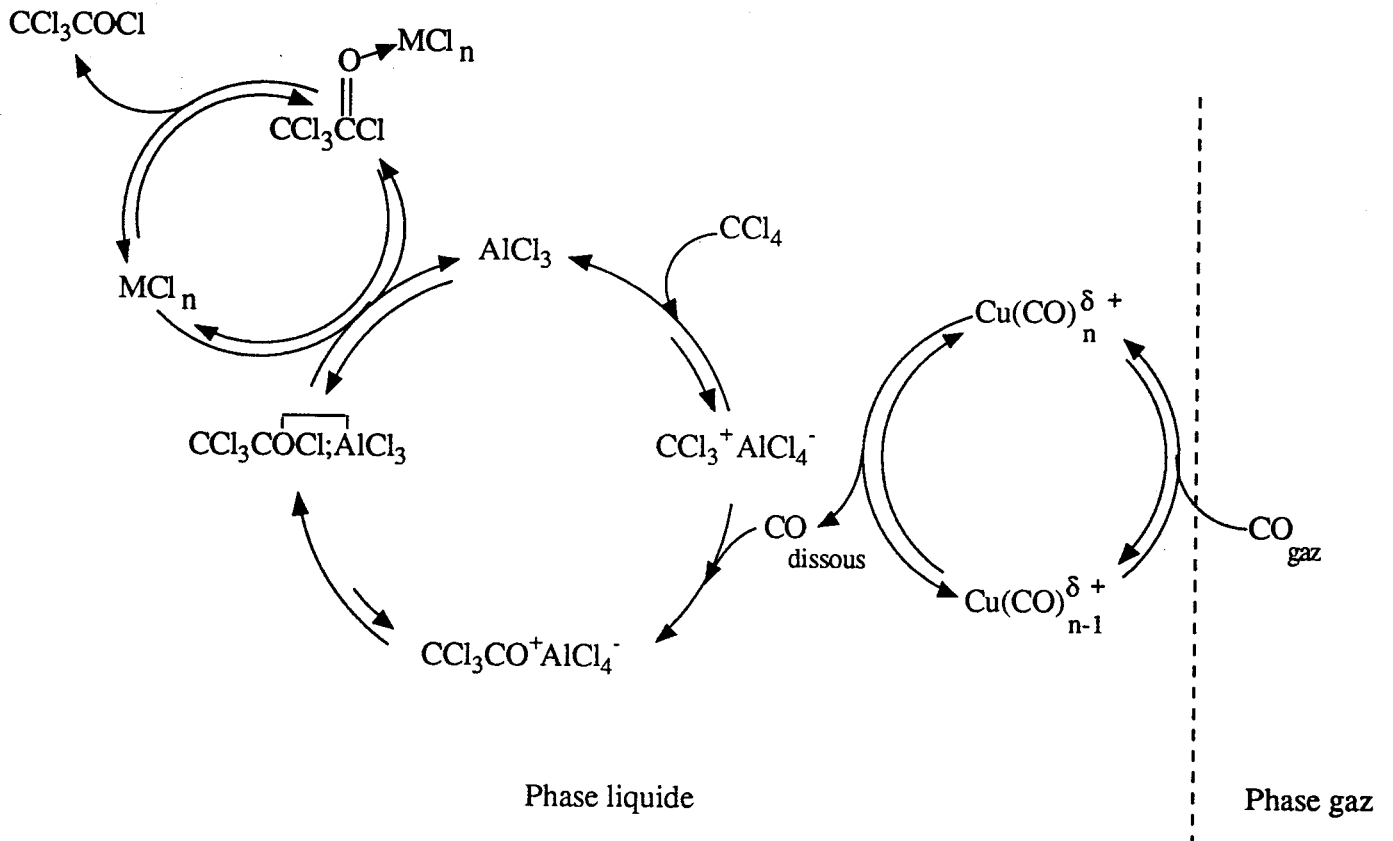
La majeure partie de l' AlCl_3 est sous forme de complexe accepteur-donneur stable (Chapitre II) et ne peut donc être que très difficilement régénéré.

L'ajout d'un troisième sel métallique déplace l'équilibre (1) vers la formation de AlCl_3 non complexé qui peut alors servir de nouveau de catalyseur.

La force motrice de cette décomplexation pourrait plutôt provenir du caractère oxophile du sel métallique ajouté que de son caractère acide de Lewis, d'où l'impossibilité de trouver une corrélation entre l'acidité de Lewis et le rendement en chlorure de trichloroacétyle.

Nous entendons par caractère oxophile la capacité que présente le sel métallique à coordiner le chlorure de trichloroacétyle. Cette capacité ne dépend pas uniquement de l'acidité de Lewis ; elle dépend du rayon atomique, de la densité électronique, du solvant etc Le caractère oxophile d'un sel métallique dans notre milieu est donc difficile à prévoir. Notons, toutefois, que le néodyme est l'un des composés les plus oxophiles connus et que nous avons obtenu la meilleure activité avec ce dernier.

Le cycle catalytique pouvant rendre compte du rôle du sel métallique oxophile, dans le dernier cycle catalytique proposé au chapitre III, est présenté page suivante :

Cycle catalytique proposé pour la carbonylation de CCl_4 en CCl_3COCl 

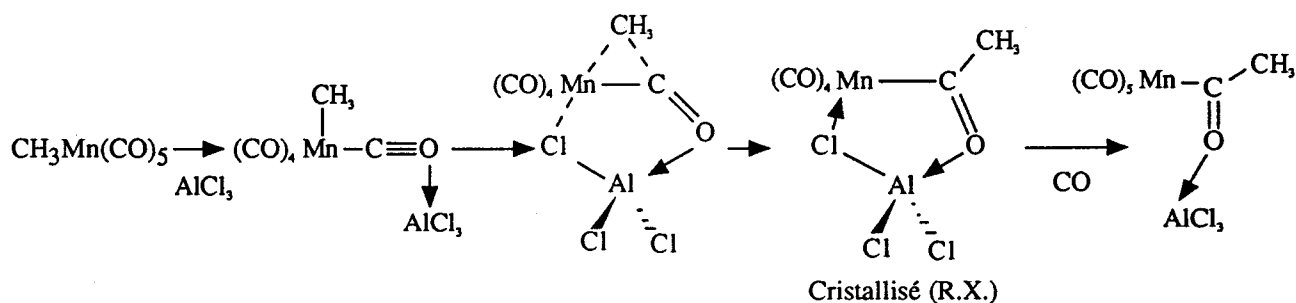
Conclusion générale

Nouvelles perspectives de synthèses de CCl_3COCl à partir de CO et CCl_4

Les travaux effectués pendant cette thèse ont montré que la carbonylation de CCl_4 en CCl_3COCl pouvait être réalisée par une voie acide, c.à.d. polarisation de la liaison C-Cl puis rupture non homolytique de cette dernière. Les rendements peuvent être considérablement améliorés par l'ajout d'un sel métallique du groupe I B de la classification périodique (transporteur de CO) et d'un sel métallique oxophile (régénération du catalyseur).

Toutefois, l'expérience acquise au cours de cette thèse, nous laisse maintenant penser que des voies autres qu'acides, c.à.d. " radicalaires " et " organométalliques " peuvent être aussi envisagées pour la carbonylation du CCl_4 .

En effet, le système catalytique à base d'un acide de Lewis et d'un métal carbonyle, développé par la société Hœchst pour la carbonylation du CCl_4 (cf. § 1.1.2.4), pourrait mettre en œuvre une suite d'étapes radicalaires et organométalliques et non pas acides comme nous le pensions au début de notre étude. Le véritable catalyseur ne serait pas l'acide de Lewis AlCl_3 mais plutôt le métal carbonyle ($\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ etc..) ! Ces métaux sont connus comme des initiateurs de réactions radicalaires (117). Ainsi, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, en présence de CCl_4 , donne par coupure homolytique de la liaison C-Cl (processus radicalaire) $\text{Cl-Mn}(\text{CO})_5$ et $\text{CCl}_3\text{-Mn}(\text{CO})_5$. Le rôle de AlCl_3 serait alors de promouvoir l'insertion de monoxyde de carbone dans la liaison $\text{CCl}_3\text{-Mn}(\text{CO})_5$ pour former l'acyl-manganèse suivant : $\text{CCl}_3\text{-CO-Mn}(\text{CO})_5$ (processus organométallique). Une telle hypothèse sur le rôle de AlCl_3 s'appuie sur les remarquables travaux de D.F. Shriver (118). Ce dernier a récemment rapporté que l' AlCl_3 facilitait l'insertion du CO dans des liaisons alkyl-manganèse et a décrit un mécanisme où un intermédiaire clef a été cristallisé :



Ce mécanisme fait appel à une biactivation du monoxyde de carbone, une par le manganèse (CO coordonné) et une par l'aluminium qui forme un complexe accepteur-donneur avec le CO coordonné. Dans notre cas, l'acyl manganèse ainsi formé donnerait soit par réaction avec CCl_4 :

CCl_3COCl et $\text{CCl}_3\text{-Mn(CO)}_5$, soit par réaction avec Cl-Mn(CO)_5 : CCl_3COCl et $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Ces deux dernières réactions impliquent un processus radicalaire⁽¹¹⁹⁾.

Malgré ces données, de nombreuses études mécanistiques doivent être réalisées pour confirmer ou infirmer un tel processus pour la carbonylation de CCl_4 en CCl_3COCl en présence d'un métal carbonylé et d'un acide de Lewis. Cette hypothèse pourrait ainsi constituer les bases d'un futur travail.

A ce stade de la réflexion, nous signalons qu'une voie purement radicalaire sans biactivation du CO semble être vouée à l'échec. Nous avons en effet constaté qu'un initiateur de réaction radicalaire organique (A.I.B.N. etc..) ou organométallique (Fe(CO)_5 , $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ etc..) ne permettait pas en l'absence d' AlCl_3 de synthétiser le CCl_3COCl . Ceci est probablement dû à la très forte instabilité des radicaux RCO^\bullet (120).

Une autre voie de synthèse de CCl_3COCl à partir de CCl_4 pourrait être une voie purement organométallique, c.à.d. addition oxydante de CCl_4 sur un métal noble de bas degré d'oxydation puis insertion de monoxyde de carbone et enfin élimination réductrice. Aucun exemple d'une telle voie n'a été décrit dans la littérature à ce jour, mais certains travaux novateurs permettent de l'envisager.

La principale difficulté est l'addition oxydante de CCl_4 sur un métal noble de bas degré d'oxydation. Cette addition dépend de la densité électronique et de l'environnement stérique au niveau de l'atome métallique. En prenant en compte ces différents paramètres, J.A. Osborn a ainsi pu réaliser l'addition oxydante du dichlorométhane et du chlorobenzène dans des conditions très douces (25 °C) sur une espèce palladiée de degré d'oxydation zéro (121). Cette addition a été rendue possible par l'utilisation de phosphines bien spécifiques : P(Cy)_3 (Cy = cyclohexyle) et P(iPr)_3 (iPr = isopropyle). Les phosphines doivent être très basiques ($\text{pK}_a > 9$) et volumineuses (l'angle de cône θ compris entre 160 et 180 °) pour, respectivement, augmenter la densité électronique du métal et présenter un encombrement stérique optimal. On peut très bien concevoir que de telles phosphines ou des phosphines plus sophistiquées (phosphine de Milstein: $\text{R}_2\text{P(CH}_2)_3\text{PR}_2$ avec R = isopropyl (122)) puissent permettre l'addition oxydante de CCl_4 sur un centre métallique de bas degré d'oxydation. Cette voie n'est donc pas à négliger et pourrait aussi être à la base de nouvelles recherches.

Ces différentes réflexions montrent clairement que de nombreuses approches et études fondamentales peuvent encore être développées pour la carbonylation de CCl_4 en CCl_3COCl . Toutefois, dans la perspective d'une application industrielle, la voie à développer, ne serait-ce que pour des raisons de coût de catalyseurs, est celle d'une catalyse acide. Le développement direct de cette voie serait d'hétérogénéiser le système catalytique mis au point au cours de cette thèse. L'utilisation d'alumines polychlorées pourrait constituer un bon point de départ à ce développement.

Partie expérimentale

1. Indications générales
2. Protocole opératoire pour la carbonylation de CCl_4 en CCl_3COCl

1. Indications générales

1.1 Réactifs, solvants, catalyseurs

Les réactifs, les catalyseurs et les solvants ont été conservés et manipulés sous azote. Dans certains cas, ils ont été préalablement purifiés. Les provenances, les puretés et éventuellement un mode opératoire de purification sont mentionnés ci-dessous par ordre alphabétique.

- Azote (N₂), Air liquide, qualité U.
- Chlorure d'aluminium (AlCl₃), Aldrich, 99 %, purifié par sublimation sous courant d'azote dans un appareil en verre spécialement conçu pour pouvoir sublimer 10 à 15 g d'AlCl₃ et pour permettre sa récupération sous azote.
- Chlorure d'argent (AgCl), Aldrich, 99 %.
- Chlorure cuivreux (CuCl), il est obtenu par réduction du chlorure cuivrique par SO₂ en phase aqueuse. Le précipité de CuCl obtenu est lavé à l'eau dégazée puis à l'acétone. Il est enfin séché sous vide à 80°C.
- Chlorure cuivrique (CuCl₂), Fluka, > 98 %, séché par passage à 120°C à l'étuve puis sous vide à 100°C.
- Chlorure de cobalt (CoCl₂), Aldrich, 97 %.
- Chlorure de manganèse (MnCl₂), Fluka, 99 %.
- Chlorure de néodyme (NdCl₃), Aldrich, 99,9 %.
- Chlorure de nickel (NiCl₂), Aldrich, 99 %.
- Chlorure de cadmiun (CdCl₂), Aldrich, 99,99 %, séché sous vide à 120°C pendant 8 heures.
- Chlorure de zinc (ZnCl₂), Aldrich, 99,999 %, séché sous vide à 120°C pendant 8 heures.
- Chlorure ferreux (FeCl₂), il est obtenu à partir du chlorure ferrique anhydre selon le mode opératoire de P. Kovacic et N.O. Brace ⁽¹²³⁾. Sa pureté, supérieure à 99 %, est contrôlée par électrochimie.
- Chlorure ferrique (FeCl₃), Fluka, > 98 %, séché par réaction avec le chlorure de thionyle à 60 °C et chauffé sous vide à 120°C pendant 4 heures.
- Dodécane (C₁₂H₂₆), Aldrich, 99 %.
- Monoxyde de carbone (CO), Air liquide, qualité N 20.
- Iodure de cuivre (CuI), Aldrich, 99,99 %.
- Oxyde de cuivre (Cu₂O), Aldrich, 97 %.
- Tétrachlorure de carbone (CCl₄), Aldrich, 99 %, séché par distillation sous azote sur P₂O₅.

1.2 Techniques d'analyse

1.2.1 Résonance Magnétique Nucléaire

Les analyses et les études mécanistiques ont été réalisées sur un appareil Brüker AM 400. Les fréquences des noyaux ^1H , ^{13}C , ^{27}Al , ^{17}O , ^{113}Cd sur cet appareil sont les suivantes: 400, 100, 104, 54, 88 MHz. Les déplacements chimiques sont en ppm et sont relatifs au TMS pour le proton et le carbone, à $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ pour l'aluminium, à D_2O pour l'oxygène et à $\text{Cd}(\text{SO}_4)$ pour le cadmiun. Les trois dernières références sont externes.

1.2.2 Infra rouge

Les analyses infra rouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier Nicolet 510. La résolution est de 2 cm^{-1} . Les fenêtres du porteur liquide sont en KBr (30 x 15 x 4 mm).

1.2.3 Spectroscopie de masse

Les analyses spectroscopique de masse ont été obtenues sur un spectromètre Nermag R 1010 B avec un courant d'ionisation de 70 eV. Le spectromètre est couplé à une colonne chromatographique OB1 30 m.

1.2.4 Chromatographie phase vapeur

Les analyses chromatographiques sont réalisées sur une colonne capillaire CP Sil 5 CB (25 m x 0,12 mm). Le détecteur est à ionisation de flamme. La température du four est de $100\text{ }^\circ\text{C}$, celle de l'injecteur et du détecteur de $250\text{ }^\circ\text{C}$. Le gaz vecteur est l'azote ($P_{\text{N}_2} = 1,7\text{ bar}$).

1.2.5 Electrochimie

Les voltammogrammes en régime hydrodynamique ont été obtenus avec un potentiostat Tacussel type PRT 100-1.

2 Protocole opératoire pour la carbonylation du CCl_4 en CCl_3COCl

2.1 Avertissement

Toutes les manipulations doivent être réalisées avec le maximum de précautions, sous une hotte à fort tirage, dans une salle correctement ventilée. Le manipulateur doit éviter tout contact avec les produits et respecter toutes les mesures de sécurité élémentaires (Port de blouse, de gants, de lunettes de protection etc..). La salle où le monoxyde de carbone est manipulé, doit être équipée d'un appareil à détection continue de monoxyde de carbone avec système d'alarme (seuil d'alarme inférieur à 20 ppm) et d'un appareil de protection respiratoire (masque à filtre ou mieux appareil respiratoire autonome). Les manipulations en autoclave, nécessitant l'utilisation de hautes pressions, doivent être réalisées dans une salle prévue à cet effet. **Le non respect de ces mesures peut se révéler extrêmement néfaste pour la santé du manipulateur en raison de l'extrême toxicité des produits intervenant dans la réaction.** Nous rappelons ci-dessous quelques données toxicologiques sur ces différents produits.

2.1.1 Toxicité des produits majoritaires de la réaction

-1- Le monoxyde de carbone⁽¹²⁴⁾

La toxicité du monoxyde de carbone résulte de l'anoxie provoquée par la conversion de l'oxyhémoglobine en carboxyhémoglobine. En effet, l'affinité de l'hémoglobine pour le monoxyde de carbone est 210 fois plus forte que pour l'oxygène. Si l'intoxication aiguë du monoxyde de carbone est relativement bien connue, l'intoxication chronique reste un sujet de controverse. Il semblerait toutefois que le monoxyde de carbone puisse entraîner l'apparition de zones de nécrose partielle ou totale des fibres musculaires du myocarde. La valeur de la TVL* est de 50 ppm soit 55 mg / m³ (norme ACGIH 1990).

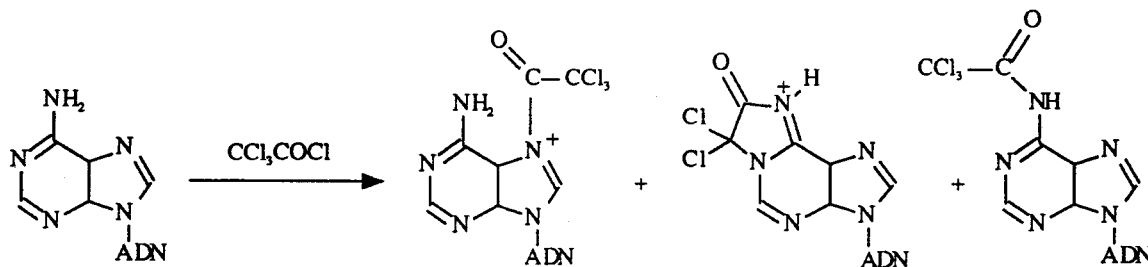
* La TVL (Threshold limit value) est la concentration moyenne de substance chimique dans l'air ambiant qui est applicable pour une exposition répétée (8 heures / jour et 5 jours / semaine) pendant toute une vie professionnelle, sans produire d'effets nocifs chez la majorité des travailleurs.

-2- le tétrachlorure de carbone⁽¹²⁴⁾

Le tétrachlorure de carbone est un puissant toxique hépatique. La réaction initiale responsable de son action toxique est sa scission homolytique impliquant le cytochrome P 450 au niveau du réticulum endoplasmique du foie. Le radical $\text{CCl}_3\cdot$, ainsi formé, réagit rapidement avec l'oxygène pour former le radical trichlorométhylperoxy $\text{CCl}_3\text{O}_2\cdot$ qui attaque les acides gras non saturés. Un processus de lipoperoxydation est alors amorcé et se propage aux structures membranaires du foie. Cette dégénérescence graisseuse conduit progressivement à la cirrhose. La valeur de la TVL est de **5 ppm** soit $30 \text{ mg} / \text{m}^3$ (norme ACGIH 1990). Rappelons aussi que le CCl_4 a été classé par le CIRC, dans la **liste des agents cancérogènes probables** pour l'homme.

-3- le chlorure de trichloroacétyle

Les données toxicologiques relatives au CCl_3COCl sont peu nombreuses. Bien que les travaux récents de D. Reichert sur des souches de *Salmonella Tyhimurium* (test de Ames) indiquent que le CCl_3COCl n'est pas une substance mutagène⁽¹²⁵⁾, de nombreux auteurs le font intervenir directement dans des processus d'altération de l'ADN ! ⁽¹²⁶⁾. En effet, le CCl_3COCl , électrophile puissant (cf. § 1.1.1), peut réagir avec les sites nucléophiles de l'ADN :



G.C. Maksimov et ses collaborateurs ont déterminé sur des rats, la DL 50* et la CL 50* qui sont respectivement de $0,6 \text{ g} / \text{kg}$ et de $0,6 \text{ ppm}$ ⁽¹²⁷⁾. Ils ont ainsi recommandé une valeur de **0,01 ppm** pour la TVL. Cette dernière valeur classe donc le CCl_3COCl parmi les substances chimiques les plus toxiques.

* La DL 50 est la dose létale 50. Il s'agit de la quantité (habituellement exprimée en g par kg de poids corporel) qui, administrée par n'importe quelle autre voie que la voie pulmonaire, tue la moitié d'un groupe d'animaux dans des conditions bien déterminées. Lorsqu'il s'agit d'une substance qui entre dans l'organisme par l'air, le paramètre mesuré est sa concentration dans l'air et on parle de concentration létale 50 (CL 50).

2.1.2 Toxicité des sous produits de la réaction

-1- Phosgène (COCl_2) (124)

Bien que nos analyses aient montré que sa concentration dans le brut réactionnel était inférieure à 0,5 %*, la toxicité du phosgène ne doit pas être négligée. Rappelons que la valeur de la TVL du phosgène est de **0,1 ppm** et que certains auteurs préconisent même une valeur de **0,02 ppm**. Un appareil à détection continue de phosgène devra donc être installé si des manipulations à une plus grande échelle sont envisagées.

-2- Hexachloroéthane (CCl_3CCl_3) (124)

Les quantités d'hexachloroéthane formé lors des réactions sont très faibles, inférieures à 1 %*. La toxicité de l'hexachloroéthane est comparable à celle du tétrachlorure de carbone. Toutefois, la valeur de la TVL (**1 ppm**) est inférieure à celle du tétrachlorure de carbone.

2.2 Exemple typique de tests catalytiques

La réaction est effectuée dans un autoclave en Hastelloy de 100 ml muni d'un gobelet en Téflon et pouvant supporter une pression de 300 bar et une température de 250 °C. L'autoclave est équipé de deux pastilles d'éclatement calibrées à 200 bar. Le chauffage est assuré par un four électrique équipé d'un disjoncteur en cas de surchauffe. L'agitation est assurée par un agitateur magnétique (Vitesse d'agitation: 500 tr / minute).

Les catalyseurs (AlCl_3 , FeCl_2 , CuCl) sont pesés sous azote et le volume de CCl_4 nécessaire est prélevé avec une seringue, sous azote.

On introduit sous azote, dans l'autoclave qui a été préalablement soumis à une purge cyclique vide-azote, 1,4 g ($2,27 \cdot 10^{-2}$ mole) d' AlCl_3 , 0,42 g ($6,21 \cdot 10^{-3}$ mole) de FeCl_2 , 0,27 g ($6,21 \cdot 10^{-3}$ mole) de CuCl et 20 ml (0,207 mole) de CCl_4 . L'autoclave est alors pressurisé sous 100 bar de CO et chauffé à 120 °C en 30 minutes. Après 5 heures de réaction, l'autoclave est

refroidi et dégazé sous une hotte. La réaction peut être suivie en surveillant la diminution de la pression de CO. Le brut réactionnel est alors transféré dans un tricol de 250 ml muni d'une arrivée d'azote, d'un agitateur magnétique et d'une ampoule à brome.

On ajoute un excès de n-butanol (40 ml), à l'aide de l'ampoule à brome, en 20 minutes environ. L'acide chlorhydrique formé lors de l'estérification est éliminé en continu de la solution par barbotage d'azote. Le trichloroacétate de n-butyle formé lors de l'estérification est dosé par chromatographie phase gaz (CPV), à l'aide d'un étalon interne (dodécane (4,5 ml)).

Le rendement en chlorure de trichloroacétyle déterminé par CPV est de 34 %*. Ce rendement a été confirmé par un rendement isolé (les produits volatiles ont été séparés des catalyseurs par évaporation du brut réactionnel sous 0,1 mm de Hg. Ils ont été ensuite estérifiés par une solution de n-butanol et enfin distillés sous pression réduite. Le trichloroacétate de n-butyle passe à 90 °C sous 15 mm de Hg).

Le sous-produit de la réaction est l'hexachloroéthane. Ce dernier a été identifié par son temps de rétention en CPV et par son spectre de masse (199, 201, 203 ($M^+ - Cl$), 164, 166, 168 ($M^+ - 2Cl$), 117, 119, 121($M^+ - CCl_3$)). Sa concentration, vu sa faible teneur, n'a pu être déterminée que par CPV ; elle est inférieure à 1 %*. La sélectivité en chlorure de trichloroacétyle est donc supérieure à 95 %*.

L'ester du chlorure de trichloroacétyle récupéré par distillation a été caractérisé par R.M.N 1H et ^{13}C mais aussi par S.M et I.R. Les caractéristiques sont les suivantes et sont identiques à celles d'un échantillon authentique préparé à partir de chlorure de trichloroacétyle commercial et de n-butanol commercial :

RMN 1H (400 MHz, CCl_3D , 25°C) : δ 4,39 (t, 2H, -O-CH₂-), 1,76 (m, 2H, -CH₂- en β de l'oxygène), 1,46 (m, 2H, -CH₂- en γ de l'oxygène), 0,98 (t, 3H, -CH₃). RMN ^{13}C (100 MHz, CCl_3D , 25°C) : δ 161,97 (CO), 90,09 (CCl_3 -), 69,24 (-O-CH₂-), 30,27 (-CH₂- en β de l'oxygène), 18,91(-CH₂- en γ de l'oxygène), 13,57 (CH₃). I.R. (CCl_4 , cm^{-1}) : 2959, 2939, 2872 (ν C-H), 1765 (ν C=O), 1461 (ν C-C), 1245 (ν C-O). MS (I.E., m / e, intensité relative) : 183, 185 ($M^+ - Cl$, 0,28, 0,18 %), 145, 147, 149 (CCl_3CO^+ , 0,07, 0,13, 0,06 %), 117, 119, 121, 123 (CCl_3^+ , 3,16, 2,89, 1,05, 0,1 %), 110, 112, 114 (CCl_2CO^+ , 1,71, 1,07, 0,22 %),

* Pourcentage molaire par rapport au tétrachlorure de carbone initialement introduit.

82, 84, 86 (CCl_2^+ , 3,7, 2,63, 0,38 %), 73 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^+$, 0,68), 57 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$, 100 %).

Notons que l'estérification a pour avantages d'une part, d'augmenter la réponse chromatographique du chlorure de trichloroacétyle et d'autre part de diminuer considérablement la toxicité du mélange, le trichloroacétate de n-butyle étant moins toxique que le chlorure de trichloroacétyle .

A part les paramètres : concentration et nature des catalyseurs, pression, température, temps de réaction, tous les tests catalytiques ont été réalisés de la même façon que précédemment.

Références bibliographiques

Introduction

- 1 I. Wender et P. Pino, *Organic Syntheses via Metal Carbonyls* 1977, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York.
- 2 D. Foster, *Adv. Organometal. Chem.* 1979, 17, 255.
- 3 a) M. Schrod et G. Luft, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1981, 20, 649 - b) *Chem. Week* 1980, 126, 40.
- 4 a) K. Nishimura, *Prepr., Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc.* 1979, 24(1), 355 - b) T. Yasui, *Shokubai* 1981, 23, 23.
- 5 a) J. Gauthier-Lafaye et R. Perron, *Methanol et Carbonylation* 1986, Technip édition, Paris - b) K. Weissmerel et H.J. Arpe, *Chimie Organique industrielle* 1981, Masson, Paris - c) Ch. Elschenbroich et A. Salzer, *Oganometallics - A Concise Introduction* 1989, 433, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, RFA.
- 6 J. Falbe, *Carbon Monoxide in Organic Syntheses* 1970, Springer Verlag, Berlin.
- 7 A. Mortreux et F. Petit, *Industrial Applications of Homogeneous Catalysis* 1988, 19, D. Riedel Publishing Company.
- 8 a) C.A. 93: 167873u ; O. Kirino, H. Matsumoto, S. Hashimoto et H. Oshio (*Sumitomo Chemical Co.*), Ger. Offen. 2, 945, 388 (1980) - b) C.A. 94: 83684r ; H. Baltruschat, H. Bellut et H. Schnurbusch, (*Chemische Werke Huels A.G.*), E.P. Pat. 13, 429 (1980) - c) F. Franke, M. Klepel, C. Schromm, H. Lehmann et B. Brämer, (*VEB Fahlberg-List Magdeburg, Chemische and Pharmazeutische Fabriken*), D.D. Pat. 236 667 A1 (1986).
- 9 a) C.A. 102: 78643f ; K. Sempuku (*Nippon Chemiphar Co.*), Jpn. Pat. 59, 122, 483 (1984) - b) M. Shigeru, K. Takao, Y. Toshiaki et S. Kazuo, (*Sankyo Company*), E.P. Pat. 0 184 308 (1989) - c) C.A. 98: 53861m ; R.I. Fryer, E.J. Trybulski et A. Walser, (*Hoffmann-la Roche*), U.S. Pat. 4, 354, 973 (1982) - d) C.A. 108: 94077d ; Y. Correia et J. Vermont, (*Rhône Poulenc Spécialités Chimiques*), Fr. Pat. 2, 592, 376 (1987).
- 10 a) C.A. 110: 58349b ; G. St. George et M. Walters, (*Dow Chemical Co.*), U.S. Pat. 4, 731, 484 (1988) - b) C.A. 110: 58262t ; G. St. George et M. Walters, (*Dow Chemical Co.*), S.African Z.A. Pat. 86 04, 124 (1988).
- 11 C.A. 110: 202911y ; H. Fujioka et M. Inoue (*Mitsubishi Electric Corp.*), Jpn. pat. 63, 293, 540 (1988).
- 12 C.A. 101: 53889g ; E.B. Hodge et G.W. Wolfrom (*International Minerals and Chemical Corp.*), U.S. Pat. 4, 443, 470 (1984).
- 13 a) C.A. 90: 39999r ; R.J. Cornell, (*Uniroyal Inc.*), U.S. Pat. 4, 098, 760 (1977) - b) C.A. 95: 97121n ; F.H. Walker, (*Stauffer Chemical Co.*), E.P. Pat. 25, 345 (1981).
- 14 *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley-interscience, Vol 4, 521 et Réf. citées.
- 15 a) C.A. 87: 184364x ; D.M. Baiely, (*Sterling Drug Inc*), U.S. Pat. 4, 046, 775 (1977) - b) C.A. 86: 140079h ; K. Noda, A. Nakagawa, S. Miyata et H. Ide, (*Hisamitsu Pharmaceutical Co.*), Jpn. Pat. 76, 108, 092 (1976) - c) C.A. 87: 151868m ; M. Yamamoto, M. Koshiba et H. Yamamoto, (*Sumitomo Chemical Co.*), Jpn. Pat. 77 73, 801 (1977).
- 16 a) C.A. 95: 150459g ; P. Martin, (*Ciba-Geigy A.G.*), E.P. Pat. 30, 214 (1981) - b) C.A. 111: 97100d ; E.A. Martinuzzi et A.O. Colonna, Braz. Pedido PI BR. 87 03, 983 (1989) - c) C.A. 110: 227150n ; H.J. Diehr, K.H. Kuch, W. Paulus et H.G. Schmitt, (*Bayer A.G.*), E.P. Pat. 298, 338 (1987).
- 17 *Reagents for Organic Synthesis*, Wiley-interscience, Vol 4, 134 et Réf. citées.
- 18 a) C.A. 109: 93032u ; V.M. Anthony, C.J. Urch et A.C. Elliott, (*Imperial Chemical Industries*), E.P. Pat. 259, 977 (1988) - b) L.R. Krepski et A. Hasser, *J. Org. Chem.* 1978, Vol 43, N°14, 2879 et Réf citées - c) H.C. Stevens, D.A. Reich, D.R. Brandt, K.R. Founlain et E.J. Gaughan, *J.A.C.S* 1965, Vol 87, 5257 - d) R.L. Danheiser, S. Savariar et D.D. Cha *Org. Syn.*, J.D.White Editeur, Vol 68, 32 et 42 - e) C.A. 85: 46093r ; (*Hæchst A.G.*), Ger. Offen. 2, 428, 410 (1976).

Chapitre I

- 19 a) Gal, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (2), Vol 20, 11 - b) Friederich, *Berichte*, Vol 11, 1971 - c) Delacre, *Chem. Zentralblatt* 1902, Vol 1, 1197 - d) Kraft et Katyschkina, *Z. Obsc. Chim.* 1959, Vol 29, 59.
- 20 a) Gerrard et Trush, *J. Chem. Soc. Londre* 1953, 2117 - b) H.M. Bosshard et R. Moray, *Helv. Chim. Acta*, 1959, Vol 42, 1653 - c) C.A. 95: 61533j ; G. Rauchschalbe, W. Heydkamp, K. Mannes et D. Mayer, (*Bayer A.G.*), Ger. Offen. 2, 943, 433 (1981).
- 21 a) (*Dow. Chemicals Co.*), U.S. Pat. 2, 848, 491 (1954) - b) (*B.A.S.F.*), Ger. Offen. 2, 057, 956 (1970).
- 22 Rabcewicz-Zubrowski, *Roczniki Chem.* Vol 9, 528 et *Chem. Zentralblatt* 1929, Vol 2, 2767.
- 23 Rieche et Cross, *Berichte* 1959, Vol 92, 83.
- 24 C.A. 71: 101342j ; F. Muller, (*Produits Chimiques Pechiney-Saiont-Gobain*), Fr. Pat. 1, 548, 509 (1968).
- 25 a) C.A. 100: 138567e ; S. Quansheng, C. Ping et L. Huajun, *Kexue Tongbao* 1983, 28(3), 333 - b) C.A. 97: 5647d ; S. Quansheng, C. Ping et L. Huajun, *Kexue Tongbao* 1982, 27(6), 356.
- 26 C.A. 97: 162306j ; S. Quansheng et C. Ping, *Kexue Tongbao* 1982, 27(12), 733.
- 27 E. V. Dehmlow et K. H. Franke, *Z. Naturforsch. B Anorg. Chem.* 1978, 33 B, Vol 6, 686.
- 28 a) Prud'Homme, *Comp. Rend. Heb. Séan. Acad. Sc.* Vol 70, 1138.-b) (*Chlor Betrieb Rheinfelden*), Ger. Offen. 811, 953 (1950) - c) (*Imp. Chem. Ind.*), U.S. Pat. 2, 321, 823 (1940).
- 29 a) J. W. Spence et P.L. Hanst, *J. Air Pollut. Control Assoc.* 1978, 28(3), 250 - b) C.A. 79: 4649 ; S. Kiyonori, *Nippon Kagaku Kaishi* 1973, Vol 3, 536.
- 30 J. Tuailon et R. Perrot, *Helv. Chim. Acta.* 1976, 59(1), 171.
- 31 a) Dickinson et Leermakers, *J. Am. Chem. Soc.* 1932, Vol 54, 3852 - b) (*I.G. Farbenindustrie A.G.*), Ger. Offen. 759, 963 (1941) - c) Frankel, *J. Org. Chem.* 1957, Vol 22, 1119 - d) (*Konsort. Elektrochem. Ind.*), Ger. Offen. 340,872 (1921) - e) Biltz, *Berichte* Vol 35, 1535.
- 32 C.A. 85: 142516b ; V.D. Simonov, T.M. Shamsutdinov, V.E. Pogulyai et L.G. Shcherbakova, *Zh. Prikl Khim.* 1976, 49(7), 1650.
- 33 a) C.A. 91: 19921b ; J.A. Dahlberg et C.A.G. Oestlund, (*Uddeholms AB*), Ger. Offen. 2,118,540 (1979) - b) G. Jeffrey, (*Dow Chemical Co.*), U.S. Pat. 3, 654, 358 (1972).
- 34 C.A. 77: 113822c ; J.A. Dahlberg et C.A.G. Oestlund, (*Uddeholms AB*), Brit. Pat. 1, 279, 378 (1972).
- 35 H.F. Anderson, J.A. Dahlberg et R. Wettstrom, *Acta. Chem. Scand., Ser. A* 1975, A29(4), 473.
- 36 C.A. 85: 108280k ; G. Jeffrey, (*Dow Chemical Co.*), U.S. Pat. 3, 959, 367 (1976).
- 37 *Annales de Chimie* 3(16), 8 et 3(16), 64.
- 38 C.A. 88: 104695p ; Y. Correia, (*Rhône Poulenc*), Fr. Pat. 2, 332, 257 (1977).
- 39 C.E. Frank, A.T. Hallowell, C.W. Theobald et G.T. Vaala, *Ind. Eng. Chem.* 1949, Vol 41, N°9, 2061.
- 40 C.A. 39: 4085 ; C.W. Theobald, (*Du Pont de Nemours*), U.S. Pat. 2, 378, 048 (1945).
- 41 C.A. 89: 42465y ; H. Korbanka, (*Hæchst A.G.*), Ger. Offen. 2, 648, 134 (1978).
- 42 I.L. Mador et J.A. Scheben, (*National Distillers and Chemical Corporation*), Fr. Pat. 1, 497, 185 (1966).
- 43 I.L. Mador et J.A. Scheben, (*National Distillers and Chemical Corporation*), U.S. Pat. 3, 452, 090 (1969).
- 44 I.L. Mador et J.A. Scheben, (*National Distillers and Chemical Corporation*), U.S. Pat. 3, 560, 561 (1971).
- 45 C.A. 67: 64066s ; I.L. Mador et J.A. Scheben, (*National Distillers and Chemical Corporation*), Neth. Pat. 6, 614, 185 (1967).
- 46 K. Ohno et J. Tsuji *J. Am. Chem. Soc.* 1968, Vol. 90, 99.
- 47 C.A. 71: 101570g ; J. Tsuji et K. Ono, (*Toyo Rayon Co.*), Jpn. Pat. 69 17 128 (1969).

- 48 I.L. Mador, J.M. Fisher et J.A. Scheben, (*National Distillers and Chemical Corporation*), U.S. Pat. 3 626 005 (1971).
- 49 J.A. Scheben et I.L. Mador, *Catal. Org. Synth. (Conf.)* 1976, 5th, 181, Ed. P.N. Rylander, H. Greenfield, Acad. New York.
- 50 G.P. Chiusoli, *Gazz. Chim. Ind.*, 1959, 89, 133.
- 51 G.P. Chiusoli, *Chim. Ind. (Milan)*, 1959, 41, 503.
- 52 R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* 1963, Vol 85, 2013.
- 53 D. Medena et Col., *Inorg. Chem. Acta.*, 1969, 3, 255.
- 54 I.L. Mador et J.A. Scheben, (*National Distillers and Chemical Corporation*), U.S. Pat. 3, 309, 403 (1967).
- 55 W.T. Dent, R. Long et G.H. Whitfield *J. Chem. Soc.*, 1964, 1588.
- 56 I.L. Mador et J.A. Scheben, (*National Distillers and Chemical Corporation*), U.S. Pat. 3, 423, 456 (1969).
- 57 C.A. 81: 77172 ; Y. Hajime, S. Nobuyuki, K. Kiyoshi et T. Yoshimasa *Nippon Kagaku Kaishi* 1974, 6, 1002.
- 58 M. Hidai et Y. Uchida, *Organotransition Met. Chem.* 1974, 75, 265.
- 59 J.K. Stille, L.F. Hines, R.W. Fries et P.K. Wong, *Adv. Chem. Ser.* 1974, Vol° 132, 90
- 60 (*I.G. Farbenindustrie A.G.*), Fr. Pat. 671 938 (1929).
- 61 F. Steinhäuser, (*I.G. Farbenindustrie A.G.*), U.S. Pat. 1, 911, 589 (1931).
- 62 C.A. 63: 8173a ; J. Osugi et T. Mizukami *Rev. Physi. Chem. Jpn.* 1964, Vol 34, N°1, 7.
- 63 P.J. Wiezevich, Per K. Frolich, (*Standard Oil Development Company*), U.S. Pat. 2 062 344 (1936).
- 64 H. Erpenbach, (*Hæchst*), E.P. Pat. 39413 (1983).
- 65 I. Kuriyama, (*Mitsubishi Gas Chemical Co.*), Jpn. Pat. 78 46 912 (1976).
- 66 I. Kuriyama, (*Mitsubishi Gas Chemical Co.*), Jpn. Pat. 78 63 308 (1978).
- 67 I. Kuriyama, (*Mitsubishi Gas Chemical Co.*), Jpn. Pat. 78 63 307 (1978).
- 68 H. Hopff et M. Dunkel, (*I.G. Farbenindustrie A.G.*), U.S. Pat. 1 891 930 (1932).
- 69 (*I.G. Farbenindustrie A.G.*), Ger. Offen. 568 129 (1928).
- 70 (*I.G. Farbenindustrie A.G.*), Fr. Pat. 671 241 (1928).
- 71 J.J. Brunet, P. Legars, Y. Peres et I. Tkatchenko, *Tetrahedron Letters* 1988, Vol 29, 36, 4569.
- 72 S. Lécolier, J.J. Brunet, P. Le gars, I. Tkatchenko et Y. Peres, (*SNPE*), Fr. Pat. 2 623 496 (1987).
- 73 H.U. Blank et E. Wolters, (*Bayer*), Ger. Offen. 31 28 445 (1981).
- 74 K. Bott, (*BASF A.G.*), E.P. Pat. 301 446 (1988).
- 75 K. Bott, (*BASF A.G.*), Ger. Offen. 36 23 422 (1986).
- 76 R.E. Brooks et I.D. Webb, (*Du Pont de Nemours*), U.S. Pat. 2 580 070 (1951).
- 77 C.W. Theobald, (*Du Pont de Nemours*), Brit. Pat. 581 278 (1946).
- 78 W.F. Greham et I.D. Webb, (*Du pont de Nemours*), U.S. Pat. 2 570 793 (1951).
- 79 C.W. Theobald, (*Du Pont de Nemours*), U.S. Pat. 2 411 982 (1944).
- 80 C.W. Theobald, (*Du Pont de Nemours*), Brit. Pat. 604 579 (1948).

Chapitre II

- 81 a) C. H. Wallace et J. E. Willard, *J. Am. Chem. Soc.* 1950, Vol. 72, 5275. - b) M. Blau et J.E. Willard, *J. Am. Chem. Soc.* 1951, Vol. 73, 442.

- 82(a) G. Olah, L. Heiliger et G. K. Surya Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, Vol. 111, 8020.
- 82(b) H. Vancik, K. Percac et D.E. Sunko, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, Vol. 112, 7418.
- 82(c) M. Jacox et D.E. Milligan, *J. Chem. Phys.*, 1971, Vol. 54, 3935.
- 83 a) J. Sommer, J.C. Culmann, S. Delavarenne, M. Fauconet et M. Simon, *L'actualité chimique* janvier - février 1991, 55 - b) J.C. Culmann, M. Simon et Jean Sommer, *Chem. Commun.* 1990, 1098.
- 84 a) F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Adv. Inorg. Chem.*, 1988, 5^{ème} édition, 219, Wiley, New York - b) Cassimatis, Bonnin et Theophanides, *Cand. J. Chem.* 1970, Vol. 48, 3860.
- 85 G. Olah et J.S. Staral, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, Vol. 98, 6290.
- 86 R.K. Harris et B.E. Mann, *NMR & Periodic Table* 1978, 279, Academic Press, New York.
- 87 W.G. Klemperer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1978, Vol 17, 246.
- 88 a) G. Olah, P.S. Iyer, G.K. Surya Prakash et V.V. Krishnamurthy, *J. Org. Chem.* 1984, Vol. 49, 4317 - b) G. Olah, A.L. Berrier et G.K. Surya Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, Vol. 104, 2373.
- 89 J. Sadlej et A.J. Sadlej, *J. Magn. Reson.* 1974, Vol. 14, 97.
- 90 R. Benn et A. Rufinska, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, Vol 25, 861.
- 91 E. Fukushima et S.B.W. Roeder, *J. Magn. Reson.* 1979, Vol. 33, 199.
- 92 H. Haraguchi et S. Fujiwara, *J. Phys. Chem.* 1969, Vol 75, 3467.
- 93 a) Y. Souma et H. Sano, *Bull. Soc. Chem. Jpn.* 1973, Vol 46, 3237 - b) Y. Souma et H. Sano, *J. Org. Chem.* 1973, Vol 38, 2016.
- 94 a) Y. Souma et H. Sano, (*Agency of Ind. Sc. and Technology*), Jpn. Pat. 73, 35, 055 (1973) - b) Y. Souma et H. Sano, (*Agency of Ind. Sc. and Technology*), Jpn. Pat. 70, 10, 218 (1970) - c) Y. Matsushima, (*Toa Nenryo Kogyo K.K.*), Jpn. Pat. 75, 134, 992 (1976) - d) Y. Matsushima, (*Toa Nenryo Kogyo K.K.*), Jpn. Pat. 74, 41, 753 (1974).
- 95 Y. Souma et H. Sano, *Bull. Soc. Chem. Jpn.* 1976, Vol 49, 3296.
- 96 Y. Souma, J. Iyoda et H. Sano, *Inorg. Chem.* 1975 Vol 15, 968.
- 97 G. Olah, *Friedel - Crafts and Related Reactions* Vol 3, Part. 2, 1161, Interscience
- 98 M.H. Dilke et D.A. Eley, *J. Chem. Soc.* 1949, Vol 2601, 2613.
- 99 a) D.A. Keyworth et J.R. Sudduth, (*Tenneco Chemicals*), E.P. Pat. 12, 508 (1980) - b) R.G. Turnbo, (*Tenneco Chemicals*), Ger. Offen. 24, 14, 801 (1986) - c) R.G. Turnbo, (*Tenneco Chemicals*), U.S. Pat. 3, 857, 869 (1974) - d) R.B. Long et W.R. Kroll, (*Esso Research and Engineering Company*), U.S. Pat. 3, 868, 398 (1975).
- 100 a) D.J. Haase et D.G. Walker, *Chem. Eng. Progr.* 1974, Vol 70, 74 - b) D.G. Walker *Chemtech* 1975, 308.
- 101 R.B. Long, F.A. Caruso et R.J. de Feo, (*Esso Research and Engineering Company*), U.S. Pat. 3, 651, 159 (1973).
- 102 W.E. Tyler et M.B. Dines, (*Esso Research and Engineering Company*), U.S. Pat. 3, 933, 878 (1976).
- 103 a) H. Hirai, S. Hara et M. Komiyama *Chem. Letters* 1984, 861 - b) H. Hirai, *J. Macromol. Sci. Chem.* 1990, A27, 1293 - c) N. Toshima, K. Kanaka, M. Komiyama et H. Hirai, *J. Macromol. Sci. Chem.* 1988, A25, 1349.
- 104 M.I. Bruce, *J. Organomet. Chem.* 1972, Vol 4, 209.
- 105 M. Hakansson et S. Jagner, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 5241.
- 106 W. Backen et R. Vestin, *Acta Chem. Scand.* 1979, A33, 85.

Chapitre III

- 107 R.G. Kidd et D.R. Truax, *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 6867.
- 108 M. Pasquali, C. floriani et A.G. Manfredotti *Inorg. Chem.* 1981, 20, 3382.

Chapitre IV

- 109 a) L.A. Nisel'son, Yu. V. Golubkov, A.A. Ivanov et A.A. Titiv, *Russ. J. Inorg. Chem.* 1970, Vol 15, N°11, 1635 - b) G.V. Seryakov, S.A. Vaks et L.S. sidirina, *J. Gen. Chem. USSR* 1960, Vol 30, 2105.
- 110 H.O. Pritchard et H.A. Skinner, *J. Chem. Soc.* 1950, 272.
- 111 R.A. McDonald, S.A. Shrader et D.R. Stull, *J. Chem. Eng. Data* 1959, Vol 4, N°4, 311.
- 112 S.W. Benson, *Thermochemical Kinetics* 1976, 2^{de} édition, A. Wiley, Interscience, John Wiley & Sons, New York.
- 113 R.C. Reid, J.M.P. Rauswitz et T.K. Sherwood, *The properties of gases & Liquids* 1977, 3^{ème} édition, 172, Mc Graw-Hill Book Company.
- 114 D.H. Dæhlert, *J. Roy. Statist. Soc.* 1970, C 19, 231.
- 115 Logiciel de formulation fourni par : D. Feneuille, D. Mathieu et R. Phan-Tan-Luu, L.P.R.A.I., Aix en Provence, Marseille.
- 116 C.A. 70: 86982b ; E.G. Pomerantseva, A.E. Kulikova et E.N. Zil'berman, *Zh. Org. Khim.* 1969, 5(1), 187.

Conclusion

- 117 T.L. Brown *Organometallics* 1985, 4, 42.
- 118 a) S.B. Butts, S.H. Strauss, E.M. Holt, R.E. Stimson, N.W. Alcock et D.F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102,

5093 - b) T.G. Richmond, F. Basolo et D.F. Shriver *Inorg. Chem.* 1982, 21, 1272 -c) S.B. Butts, S.H. Strauss, E.M. Holt, R.E. Stimson, N.W. Alcock et D.F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 5864 - d) F. Correa, R. Nakamura, R.E. Stimson, R.L. Burwell et D.F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 5114 - e) H. Brunner, B. Hammer, I. Bernal et M. Draux, *Organometallics* 1983, 2, 1595 - f) R.E. Stimson et D.F. Shriver, *Organometallics* 1982, 1, 787

- 119 M. Tsutsui, *Fund. Research Homo. Catal.* 1978, Vol 3, 32, Plenum press, New York et Londres.
- 120 I. Ryu, K. Kusano, A. Ogawa, N. Kambe et N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 1295 et références citées.
- 121 M. Huser, M.T. Youinou et J.A. Osborn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, N°10, 1386.
- 122 Y. Ben-David, M. Portnoy et D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 8742.

Partie expérimentale

- 123 P. Kovacic et N.O. Brace, *J. Am. Chem. Soc.* 1954, Vol. 76, 5491.
- 124 R. Lauwerys, *Tox. Ind. & Intox. Prof.* 1990, 3^{ème} édition, Masson, Paris.
- 125 D. Reichert, T. Neudecker, U. spengler et D. Henschler, *Mutation Research* 1983, Vol 117, 21.
- 126 a) G.H. Løw, M. Rebagliati et M. Poulsen, *Cancer Biochem. Biophys.* 1984, Vol. 7, 109 - b) G.H. Løw, M. Rebagliati et E. Kurkjian, *Chem. Biol. Interactions* 1983, Vol. 43, 33.
- 127 C.A. 73: 48332u ; G.G. Maksimov, *Gig. Tr. Prof. Zabol.* 1970, 14(2), 55.

Annexes

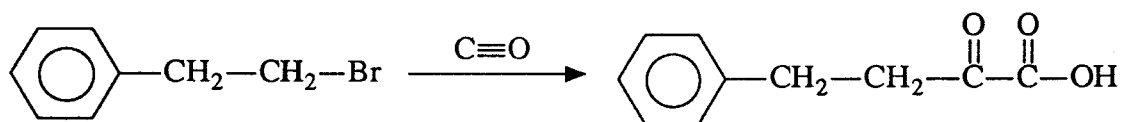
- 1 Réactions de double carbonylation
- 2 Listing informatique

Synthèse de l'acide benzylpyruvique par double carbonylation du bromure de phénéthyle

Introduction

A l'inverse des réactions de carbonylation qui sont connues depuis longtemps et très largement documentées, les réactions de double carbonylation ne sont connues que depuis une quinzaine d'années et la littérature n'est pas très abondante. Globalement, ces réactions consistent à incorporer deux molécules de monoxyde de carbone dans une molécule qui peut être un alcool, une amine, une oléfine ou un dérivé halogéné. Elles constituent donc une voie d'accès simple et directe aux α -cétoesters, aux α -cétoamides et aux α -cétoacides.

Comme la Société Nationale des Poudres et Explosifs le souhaitait, nous nous sommes intéressés, parallèlement à la synthèse du chlorure de trichloroacétyle, à la synthèse de l'acide benzylpyruvique par double carbonylation du bromure de phénéthyle :



L'acide benzylpyruvique permet d'obtenir par simple estérification avec le méthanol le benzylpyruvate de méthyle, dont les principales applications sont pharmaceutiques⁽¹⁾. Si les rendements et les sélectivités en acide benzylpyruvique sont élevés, cette voie de synthèse peut facilement concurrencer la synthèse industrielle utilisée actuellement, très peu sélective et aux rendements faibles (synthèse organomagnésienne à base d'oxalate de méthyle et de bromure de phénéthyle)⁽²⁾.

Après avoir examiné les principaux résultats décrits sur les réactions de double carbonylation de dérivés halogénés, nous avons optimisé les conditions opératoires pour la double carbonylation du bromure de phénéthyle en acide benzylpyruvique et testé de nouveaux catalyseurs.

1 Double carbonylation de dérivés halogénés

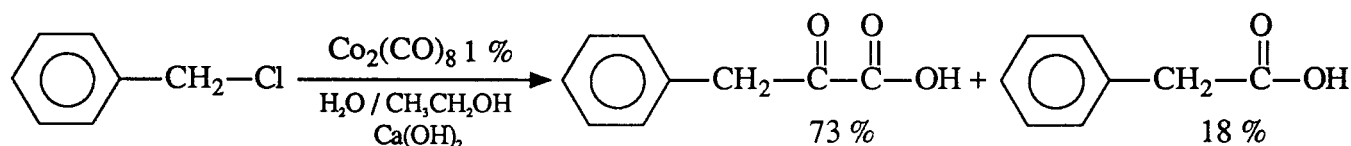
Les réactions de double carbonylation peuvent être soit stœchiométriques - c'est le cas avec les lanthanides⁽³⁾ et les actinides⁽⁴⁾ - soit catalytiques - c'est le cas du palladium⁽⁵⁾, du cobalt⁽⁶⁾ et de façon plus rare du manganèse et du fer⁽⁷⁾. Le choix du catalyseur s'étant porté sur le cobalt pour des raisons de coût, nous ne développerons ici que les systèmes catalytiques à base de cobalt.

Les réactions de double carbonylation catalysées au cobalt permettent principalement d'obtenir des α -cétoacides. Selon la nature du dérivé halogéné, activé ou non, la réaction s'effectue respectivement dans des conditions douces ou sévères.

1.1 Dérivés halogénés activés (benzyliques, aryliques)

1.1.1 Dérivés halogénés benzyliques

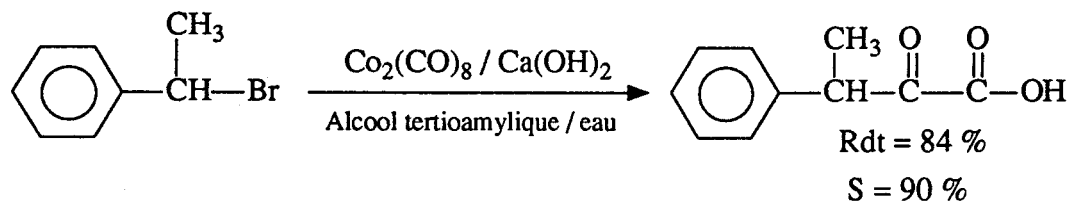
Le premier exemple de double carbonylation a été rapporté en 1975 par R. Perron qui a obtenu l'acide phénylpyruvique par carbonylation du chlorure de benzyle⁽⁸⁾ :



Conditions : $P_{\text{CO}} = 50 \text{ bar}$; $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 4 \text{ h}$

La proportion entre les produits de mono et de double carbonylation est influencée par la nature de la base, la pression de monoxyde de carbone, mais surtout par la nature du solvant. Ainsi, les solvants eau / dioxanne⁽⁹⁾, diméthoxyéthane⁽⁹⁾, isopropanol⁽¹⁰⁾ ou tertibutanol⁽¹¹⁾ permettent d'obtenir l'acide phénylpyruvique avec d'excellents rendements ou sélectivités. Ces derniers sont maximaux avec l'alcool tertibutyle : Rdt = 96 % et Sélectivité = 92 % sous une pression 1,8 bar de CO et une température de 55 °C.

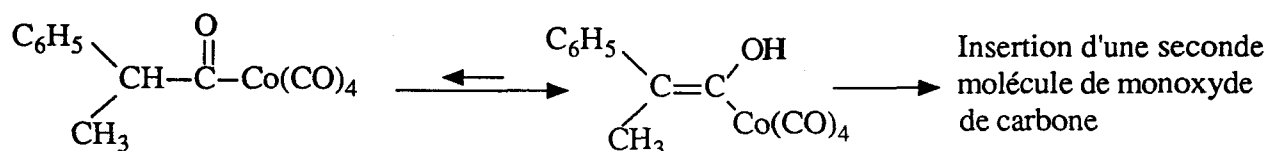
Les halogénures secondaires benzyliques peuvent aussi être doublement carbonylés dans des conditions très douces avec d'excellents rendements⁽¹²⁾.



Conditions : $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_{\text{CO}} = 1,8 \text{ bar}$

La double carbonylation des dérivés halogénés benzyliques a aussi été mise en œuvre dans des conditions de catalyse de transfert de phase en utilisant des systèmes biphasiques et des sels d'ammonium⁽¹³⁾. Ce type de catalyse semble toutefois être moins efficace.

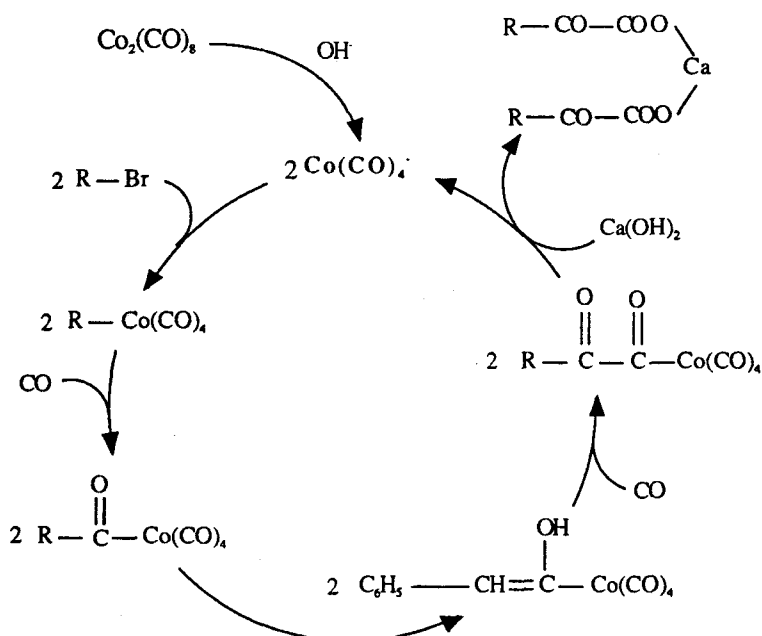
M. Foa et F. Francalanci sont les premiers à avoir proposé, en s'appuyant sur des effets isotopiques, un mécanisme pour la double insertion de monoxyde de carbone. Ils ont en effet observé que la réaction de double carbonylation était inhibée quand on remplaçait l'hydrogène benzylique par un deutérium⁽¹⁴⁾. Ce dernier, selon Foa et Francalanci, défavorise la forme énol, indispensable à la deuxième insertion de monoxyde de carbone :



équilibre tautomère totalement déplacé vers la cétone avec un deutérium

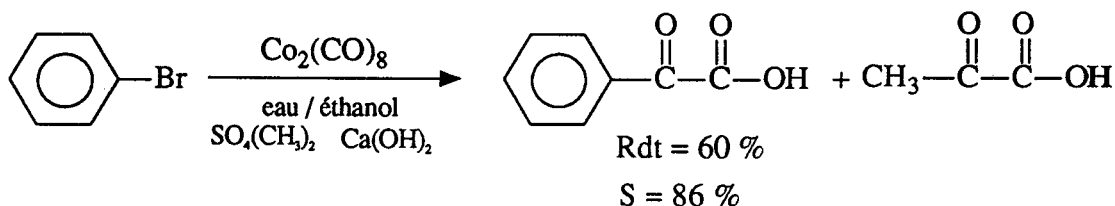
Lors de la double carbonylation de l'oxyde de styrène, Alper et Arzoumanian ont aussi fait appel à une forme énol dans leur mécanisme⁽¹⁵⁾.

Le cycle catalytique suivant a été proposé pour la double carbonylation des dérivés halogénés benzyliques ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$) :



1.1.2 Dérivés halogénés aryliques

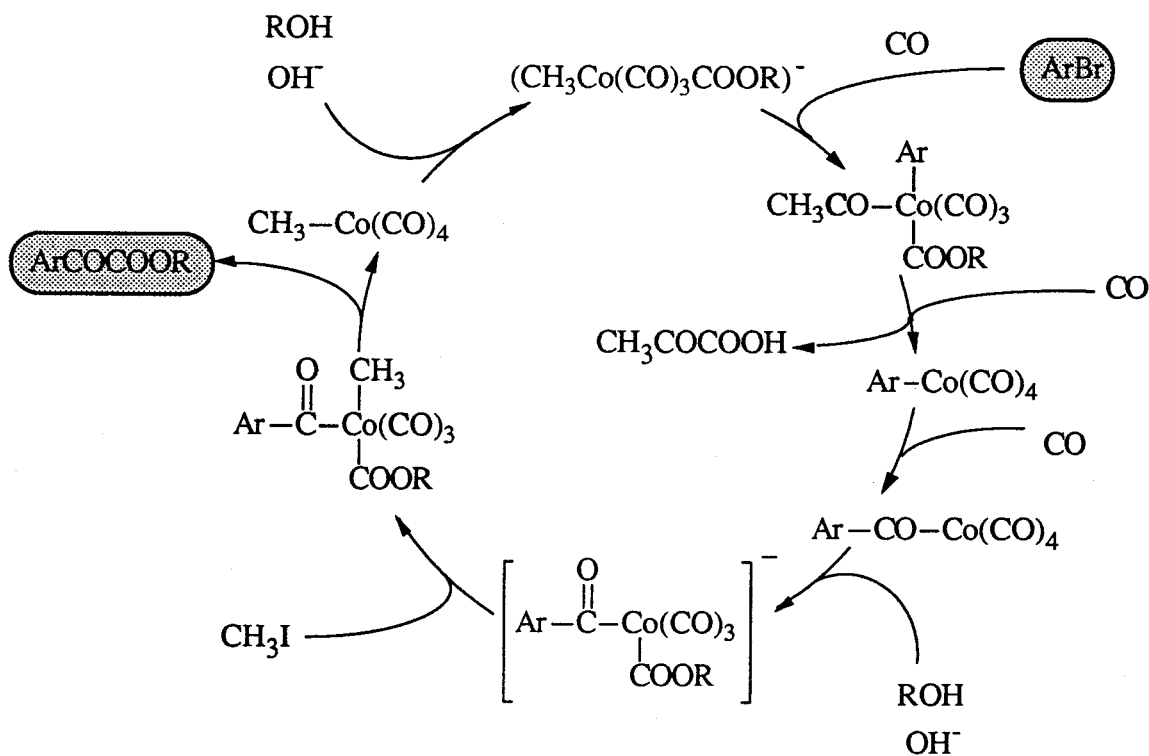
La réaction de double carbonylation des dérivés halogénés aryliques peut être réalisée dans des conditions très douces⁽¹⁶⁾, mais contrairement à ce qui a été vu précédemment la réaction nécessite la présence de quantités importantes d'un agent alkylant tel que CH_3I , $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$:



Conditions : $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$; $P_{\text{CO}} = 1\text{ bar}$

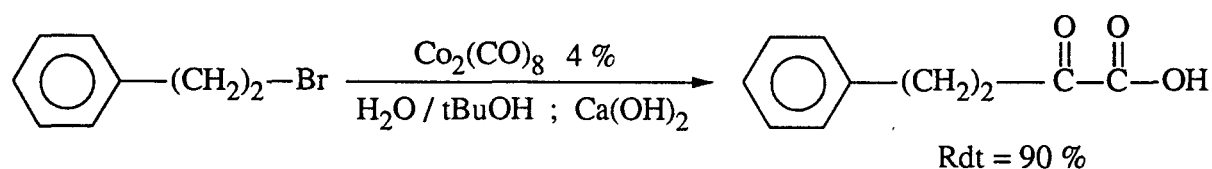
La réaction dépend fortement de la nature du solvant⁽¹⁷⁾, de la température ; au-dessus de $55\text{ }^\circ\text{C}$, on observe uniquement des produits de monocarbonylation. Ce type de réaction peut aussi être réalisé avec des dérivés halogénés du naphthalène⁽¹⁸⁾.

Bien qu'aucune étude mécanistique approfondie n'ait été faite, Foa et Francalanci proposent un cycle catalytique où l'intermédiaire clef est un complexe anionique alcoxycarbonyle :



1.2 Dérivés halogénés aliphatiques non activés

Ce type de réaction a été très peu étudié et l'utilisation de pression et de température relativement élevées est indispensable. Moyennant ces conditions, la double carbonylation du 1-bromopentane⁽¹⁹⁾, 2-bromopropane⁽¹⁹⁾, du 3-phényl-1 bromopropane⁽¹⁹⁾ et du bromure de phénéthyle⁽²⁰⁾ a pu être réalisée. Ainsi, le brevet déposé par Ethyl Corporation revendique la synthèse de l'acide benzylpyruvique :



Conditions : T = 84 °C ; P_{co} = 64 bar ; t = 16 h

Les conditions opératoires sont plus sévères mais le solvant et la base restent toujours les mêmes. L'utilisation de pressions élevées de monoxyde de carbone est, selon le brevet, indispensable. Ainsi, sous 20 bar de monoxyde de carbone, le rendement en acide benzylpyruvique est de 0 % (T = 90 °C ; t = 24 h).

Les rendements et les sélectivités élevés décrits par ce brevet rendent cette synthèse attrayante. Toutefois l'utilisation de pressions élevées et de dicobalt carbonyle (toxique et délicat à manipuler en grande quantité) peuvent constituer un frein à sa mise en œuvre industrielle. Nous nous sommes donc attachés à améliorer ce système et à l'optimiser.

2 Double carbonylation du bromure de phénéthyle

2.1 Influence de l'agitation

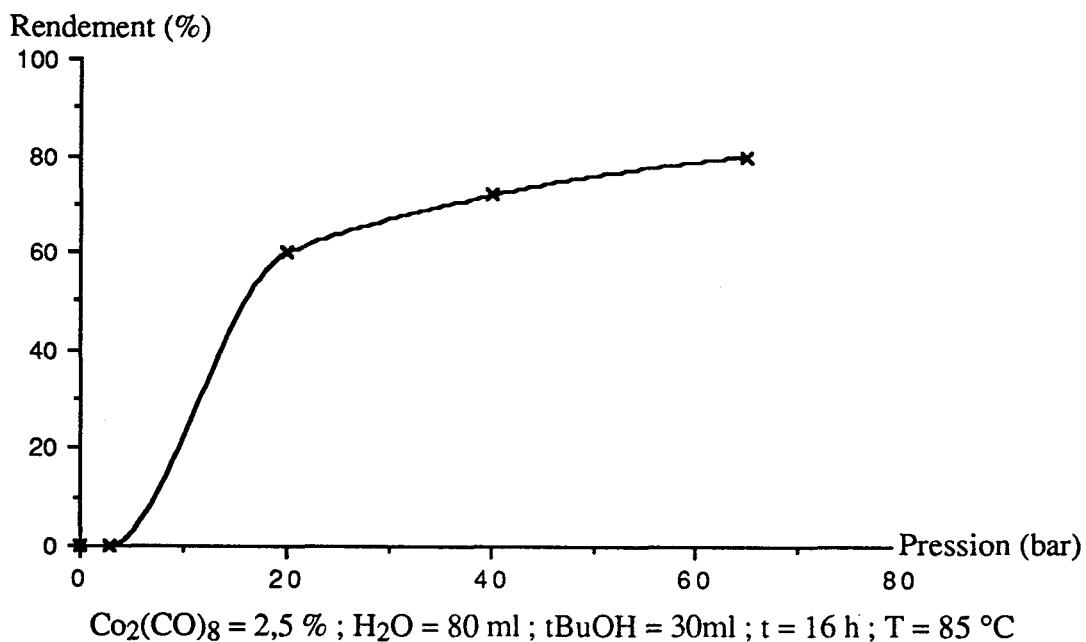
Nous nous sommes attachés au début de notre étude à reproduire le meilleur exemple du brevet (exemple illustré par la schéma précédent). Nous n'avons pas été capables pendant le premier mois de reproduire le moindre exemple du brevet malgré les multiples précautions prises : purifications draconiennes et manipulations sous azote de tous les réactifs et produits, utilisation de monoxyde de carbone très pur, mise en place de filtres à oxygène sur la rampe etc

Il s'est avéré que ce problème de reproductibilité était dû à l'agitation ! L'agitation magnétique utilisée s'est révélée être totalement inadaptée pour mener à bien la réaction de double carbonylation. Ce n'est qu'en utilisant une agitation mécanique (agitateur à 4 pales dont deux perforées de deux trous et deux perforées de un trou) avec une vitesse de rotation supérieure à 1000 tours par minute que nous avons réussi à reproduire le meilleur exemple du brevet : 80 % de rendement en acide benzylpyruvique au lieu de 90 % annoncé.

Nos déboires ont donc montré que **l'agitation avait un rôle fondamental**. Il est raisonnable de penser qu'une agitation élevée permet d'améliorer d'une part le contact entre la phase gaz et la phase liquide, donc la disponibilité du monoxyde de carbone, et d'autre part les transferts de matières entre les deux phases liquides non miscibles (le bromure de phénéthyle n'est pas miscible dans un mélange eau / alcool tertiobutylique).

2.2 Influence de la pression

La courbe suivante présente les rendements en acide benzylpyruvique en fonction de la pression de monoxyde de carbone :



Cette courbe est en total désaccord avec les résultats annoncés par le brevet. En effet, comme nous l'avions déjà signalé, celui-ci précise bien que le rendement en acide benzylpyruvique est nul lorsque la pression de monoxyde de carbone est de 20 bar ($T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 24\text{ h}$). Nous avons obtenu 60 % de rendement sous 20 bar.

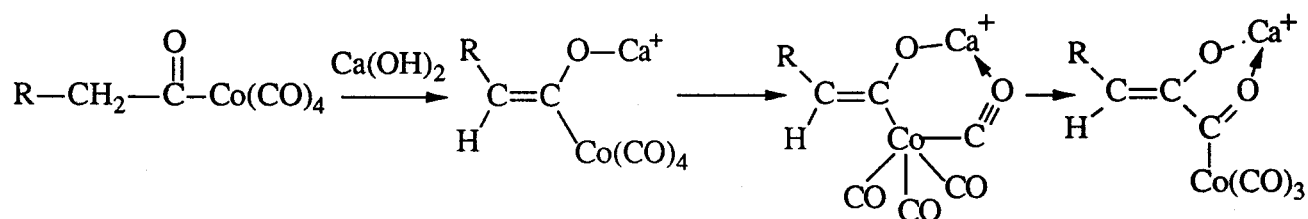
Les résultats du brevet qui ne semblent pas dus à des erreurs de manipulations⁽²⁰⁾ pourraient s'expliquer par une agitation insuffisante. L'agitation sous 60 bar de monoxyde de carbone pourrait être moins critique que sous 20 bar pour des raisons de diffusion du monoxyde de carbone. Par rapport à l'agitation utilisée dans le brevet, notre agitation, plus performante, permettrait alors d'améliorer, sous 20 bar, la diffusion du monoxyde de carbone par augmentation des surfaces de contact entre phases liquide et gazeuse et de réaliser ainsi la double carbonylation sous des pressions plus faibles.

2.3 Influence de la nature de la base et de l'ajout d'un promoteur iodé

2.3.1 Nature de la base

Les rendements en acide benzylpyruvique lorsqu'on utilise les bases suivantes : $\text{Ca}(\text{OH})_2$, LiOH , NaOH sont respectivement de 60, 30 et 0 % à conditions expérimentales identiques. Les meilleurs rendements sont donc obtenus avec l'hydroxyde de calcium dont le cation est divalent.

Ces rendements peuvent s'interpréter en considérant que le cation participe directement à l'insertion de la deuxième molécule de monoxyde de carbone. En effet, nous avons vu que l'insertion d'une seconde molécule de CO nécessitait la formation d'un énol. On peut très bien concevoir qu'un cation divalent puisse complexer l'énolate et une molécule de monoxyde de carbone complexée sur l'atome de cobalt (voir schéma ci-dessous). Cette molécule complexée peut alors s'insérer plus facilement dans la liaison R-Co. Un cation monovalent, ne pouvant plus complexer une molécule de CO coordonné, serait alors moins efficace en réaction de double carbonylation ; c'est ce qui est observé avec LiOH et NaOH .



2.3.2 Influence d'un promoteur iodé

L'ajout d'iodures alcalins permet d'augmenter les rendements en acide benzylpyruvique. Ainsi, le rendement passe de 60 à 75 % quand on ajoute 5% d'iodure de lithium ($P_{CO} = 20 \text{ bar}$; $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 16 \text{ h}$).

L'iodure de lithium permet par réaction d'échange d'halogènes de synthétiser *in situ* l'iodure de phénéthyle :



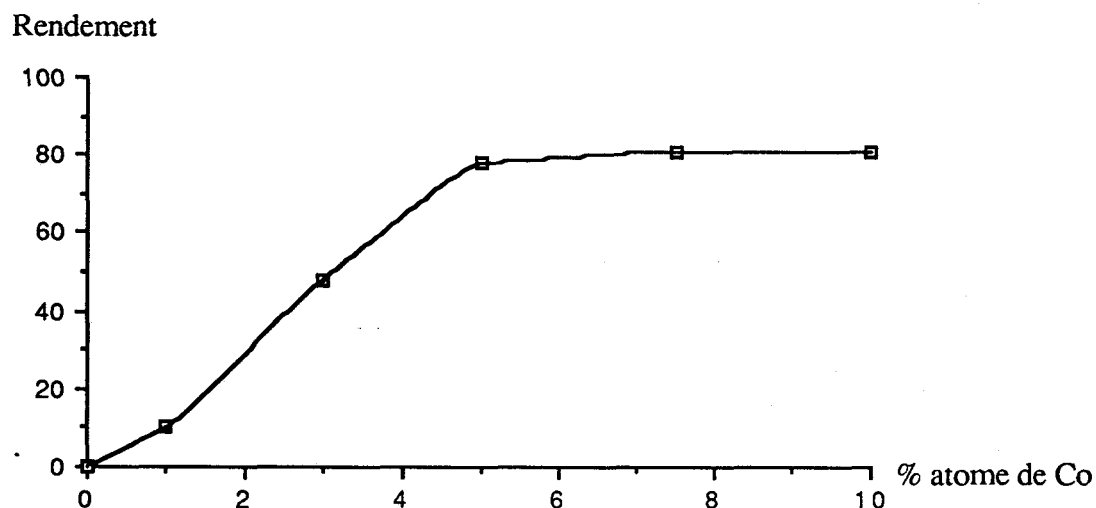
Ce résultat se comprend bien si on considère que la première étape de carbonylation implique une réaction de substitution nucléophile entre le dérivé halogéné RX et l'anion tétracarbonylcobaltate Co(CO)_4^- . L'iode étant un meilleur groupe partant que le chlore, l'iodure de phénéthyle réagit beaucoup plus rapidement que le bromure de phénéthyle et les rendements en acide benzylpyruvique sont meilleurs.

Malgré l'ajout de LiI, la carbonylation du chlorure de phénéthyle n'a malheureusement pas pu être réalisée. La réaction d'échange d'halogènes n'a sûrement pas eu lieu.

2.4 Concentration et nature du catalyseur

2.4.1 Concentration en catalyseur

La courbe suivante présente les rendements en acide benzylpyruvique en fonction de la concentration en catalyseur :

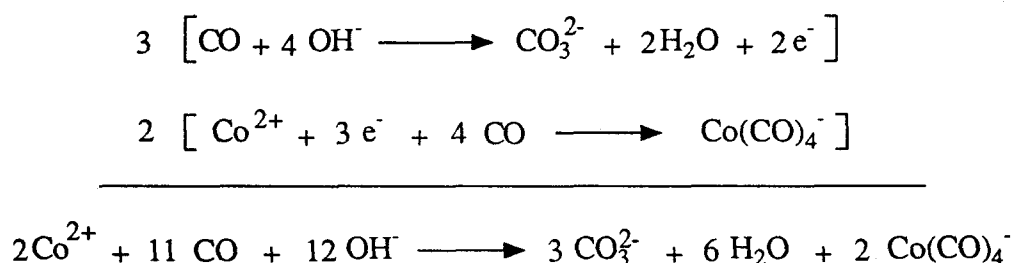


Ca(OH)_2 ; $\text{H}_2\text{O} = 80 \text{ ml}$; $\text{tBuOH} = 30 \text{ ml}$; $T = 84 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 16 \text{ h}$, $P_{CO} = 65 \text{ bar}$

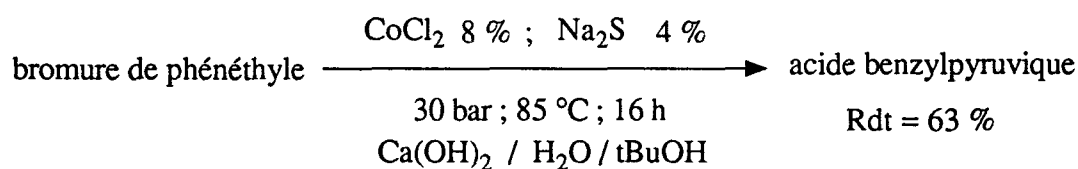
Ces différentes manipulations montrent que le système catalytique dans les conditions opératoires précitées présente une activité optimale pour un pourcentage de catalyseur compris entre 4 et 6 %. En dessous de ces pourcentages, les rendements augmentent proportionnellement à la concentration en catalyseur et au dessus ils stagnent. Contrairement à la carbonylation des dérivés halogénés aryliques et benzyliques, la réaction nécessite donc l'utilisation de quantités importantes du catalyseur.

Si l'utilisation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ne pose pas de problème au laboratoire, il en est tout autrement dans un contexte industriel. Il est coûteux et l'accès à des quantités importantes (de l'ordre du kg) est limité.

Afin de nous affranchir de ces problèmes, nous avons testé comme précurseur catalytique un cobalt II en présence de Na_2S . En effet, il est connu que le cobalt II forme un complexe avec les sulfures qui peut être réduit par le monoxyde de carbone en anion tétracarbonylcobaltate (21). Le mécanisme de réduction est le suivant :



Ce mélange a permis d'effectuer la réaction de carbonylation avec un bon rendement dans des conditions douces :



Cette étude a donc montré que, contrairement à ce qui était annoncé dans la littérature, la réaction de double carbonylation du bromure de phénéthyle peut être réalisée dans des conditions relativement douces. Un système catalytique à base de cobalt II a pu même être mis en œuvre avec succès. Fort de ces résultats, des essais pilotes ont été réalisés à la S.N.P.E et les pages suivantes présentent les résultats de ces essais ainsi que le flow-sheet.

3 Essais pilotes

3.1 Mode opératoire

Dans un autoclave de 16 litres, on charge à l'air 780 g de Ca(OH)_2 , 70 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 36 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 2,15 litres de tBuOH, 5,7 litres d'eau distillée et 0,5 litre de bromure de phénéthyle. L'autoclave est pressurisé à 15 bar et chauffé à 85°C en 1 heure. La pression est alors ajustée à 30 bar et maintenue constante pendant 14 heures. L'autoclave est refroidi, dégazé et le brut réactionnel filtré. Le précipité, une fois lavé à l'eau et à l'éther, est acidifié avec de l'acide chlorhydrique en présence d'éther. L'extraction à l'éther permet de récupérer 428 g d'un produit blanc dont les analyses RMN ^1H et ^{13}C , IR, SM correspondent à l'acide benzylpyruvique (pour plus de détails voir flow-sheet pages suivantes). Le taux de transformation utile en acide benzylpyruvique est donc de 65,5 % (contre 63 % au laboratoire) et le spectre RMN ^1H montre qu'il est très pur.

L'analyse d'un échantillon du filtrat révèle la présence de 4 % de bromure de phénéthyle et la formation de 10 % d'alcool phénéthylique. Le filtrat contient en outre une quantité importante d'insolubles qui se sont formés après la filtration. La nature exacte de ces insolubles n'a pu être déterminée malgré les analyses IR et SM. Toutefois, elles montrent très clairement la présence du motif phénéthyle et laisse penser que les 20 % de bromure de phénéthyle manquant au bilan matière se trouvent dans ces insolubles. **Le filtrat ayant séjourné plus d'une semaine avant d'être analysé, il conviendra, si d'autres essais sont envisagés, de l'analyser immédiatement à la fin de la réaction afin d'éviter la formation d'insolubles et de déterminer ainsi la nature exacte de tous les sous-produits de la réaction.**

3.2 Conclusion

Les deux essais effectués à la S.N.P.E. ont prouvé que la synthèse de l'acide benzylpyruvique par double carbonylation du bromure de phénéthyle est **techniquement réalisable** à plus grande échelle, moyennant quelques modifications.

Les principales modifications à apporter se situent au niveau des solvants de lavage et d'extraction. L'acide benzylpyruvique étant parfaitement soluble dans le dichlorométhane on pourra l'envisager comme solvant d'extraction. Enfin l'évaporation devra être effectuée le plus rapidement possible et à la température la plus basse possible pour éviter la dégradation de l'acide benzylpyruvique.

3.3 Flow-sheet

Les pages suivantes présentent en détail, sous forme de flow-sheet, les différentes étapes de la synthèse de l'acide benzylpyruvique :

SYNTHESE DE L'ACIDE BENZYLPIRUVIQUE

Eric MONFLIER
Richard CATTIN

25 janvier 1991

1

- Solution de

Ca(OH)₂= 780g (10,52mol)

CoCl₂·6H₂O= 70g (0,3mol)

Na₂S·9H₂O= 36g (0,146mol)

H₂O= 21 (111mol)

puis

- H₂O= 3,7l (205mol)

tBuOH= 2,15l (22,9mol)

3

C₆H₅(CH₂)₂Br=0,5l (3,67mol)

CO

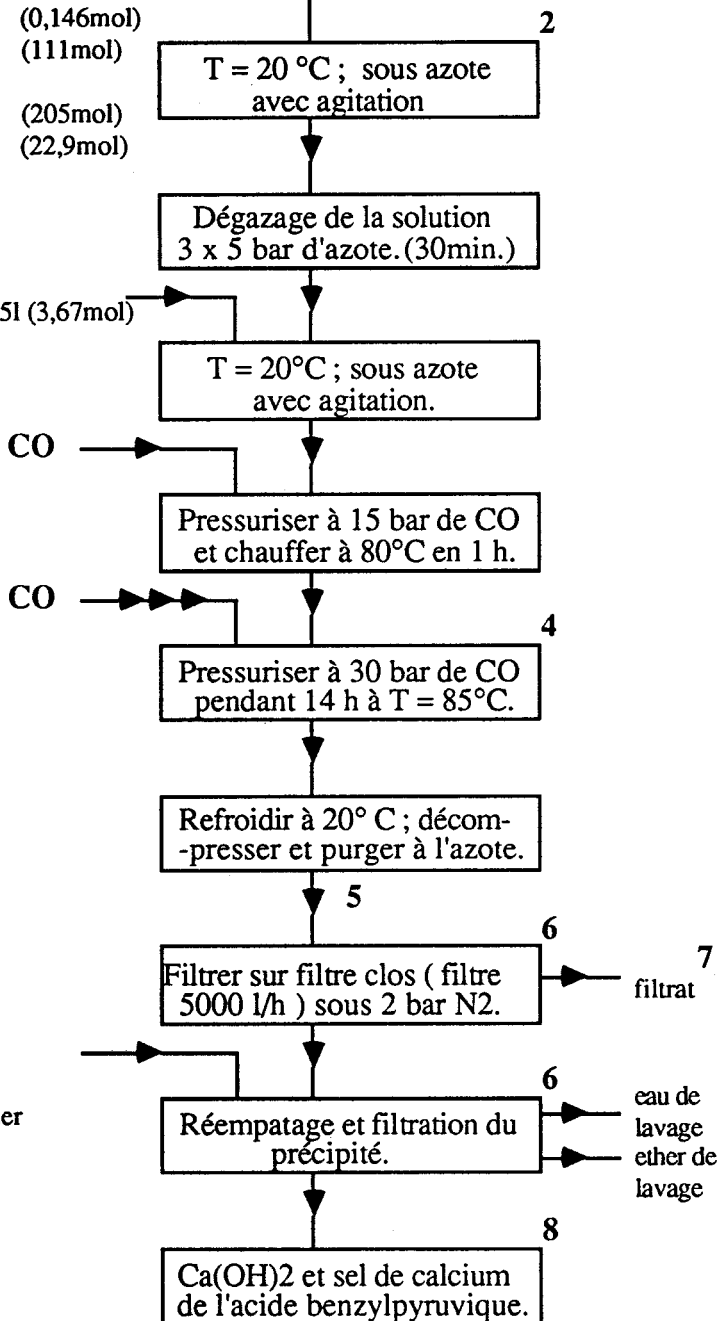
CO

9

- 2 litres d'H₂O

- 3 litres d'éther

- 3 x 2 litres d'éther



1 Provenance des produits:

Ca(OH)₂ = Janssen

CoCl₂, 6 H₂O = Janssen

Na₂S, 9 H₂O = Janssen

(CH₃)₃COH = S.N.P.E

H₂O distillée = S.N.P.E

2

Réacteur Pfaudler:

16 litres; revêtement émaillé
chauffage par circulation d'
huile dans une double enve-
-loppe ; agitation mécanique
et contre pale.

3

C₆H₅(CH₂)₂Br = Merck

4

La pression est maintenue
constante à 30 bar en
rechargeant le réacteur toutes
les heures.

5

On récupère 8,86 kg et on
rince le réacteur avec
2 x 0,45 litres d'eau.

6

La filtration est très aisée
(10 minutes par filtration).

7

On récupère 8,5 Kg de
filtrat

8

Le produit est utilisé tel que
pour la suite de la manipu-
-lation.

9

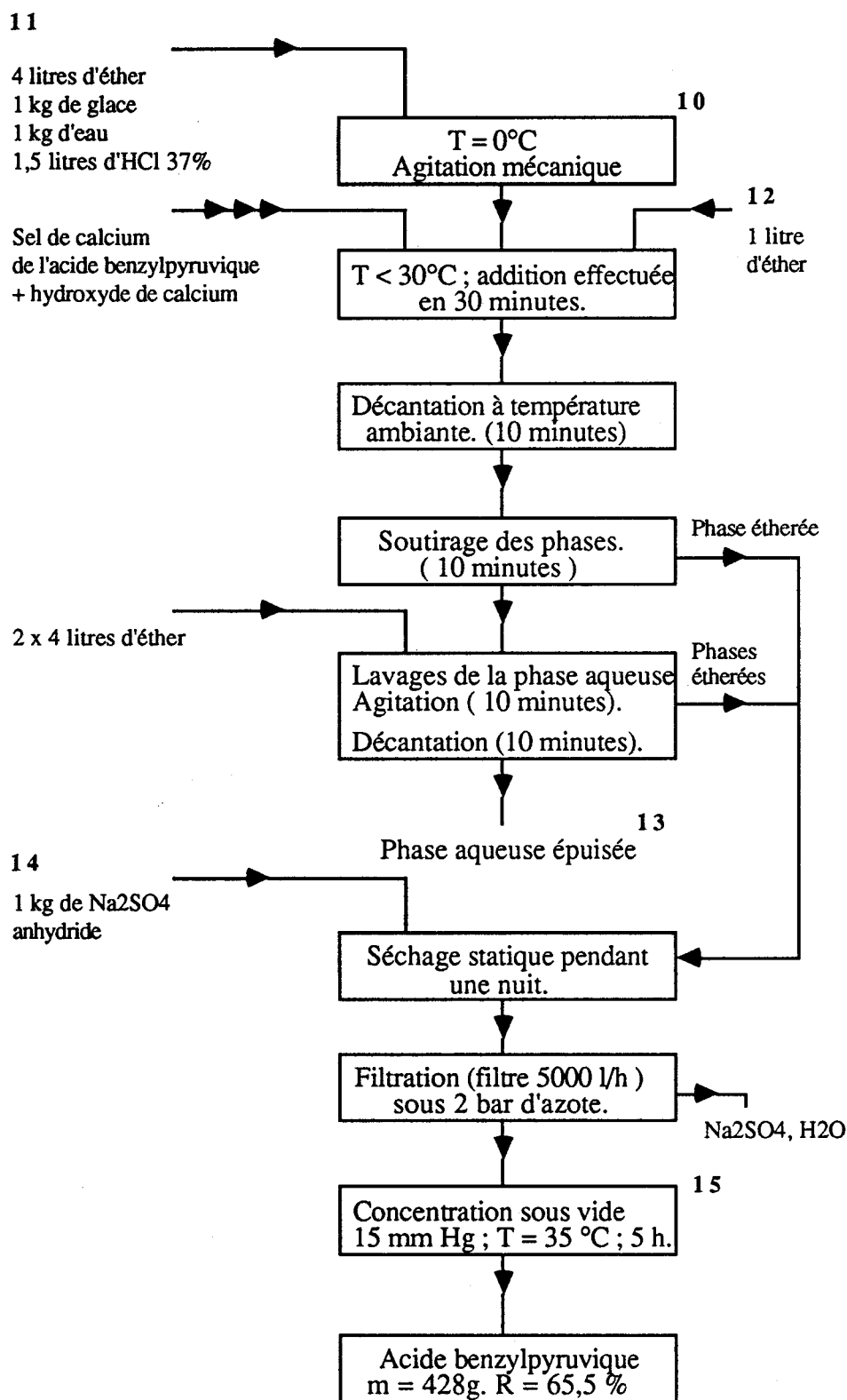
(CH₃CH₂)₂O = S.N.P.E.

TRAITEMENT DU
SEL DE CALCIUM DE
L'ACIDE BENZYLPIRUVIQUE

25 Janvier 1991

Eric MONFLIER

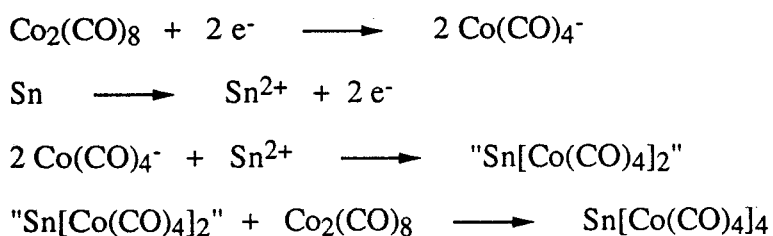
Richard CATTIN



- 10 Réacteur en verre de 10 litres.
- 11 HCl 37 % = Merck
- 12 Compensation de l'éther qui s'évapore en cours de réaction.
- 13 Le pH de la solution aqueuse est de 1.
- 14 Na₂SO₄ = Carlo Erba.
- 15 On concentre avec un rotavapor, alimenté en continu, jusqu'à poids constant.

4 Double carbonylation du bromure de phénéthyle en présence d'un composé étain cobalt

La synthèse électrochimique de composés carbonyle étain-cobalt fait actuellement l'objet de nombreux travaux dans notre laboratoire. Nous avons ainsi pu obtenir par électrochimie avec une très grande pureté et de bons rendements le composé $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$. Le processus de formation de cette espèce est le suivant :



Nous avons montré que le composé $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ pouvait être utilisé dans de nombreuses réactions : hydrolyse des carbonates, hydroformylation⁽²²⁾ et qu'il pouvait être une source d'anions tétracarbonylcobaltate. Dans ce contexte, nous avons décidé de le tester en réaction de double carbonylation.

Ces essais se sont révélés être extrêmement intéressants et ont fait l'objet d'une publication (E. Monflier, S. Pellegrini, A. Mortreux et F. Petit, *Tetrahedron letters* 1991, Vol. 32, N° 36, 4703) qui est présentée dans les pages suivantes :

Direct Synthesis of Lactones by Double Carbonylation of (2-Bromoethyl)benzene Catalyzed by $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$

Eric Monflier, Sylvain Pellegrini, André Mortreux* and Francis Petit*

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée associé au CNRS

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

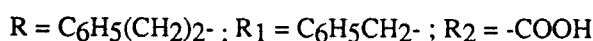
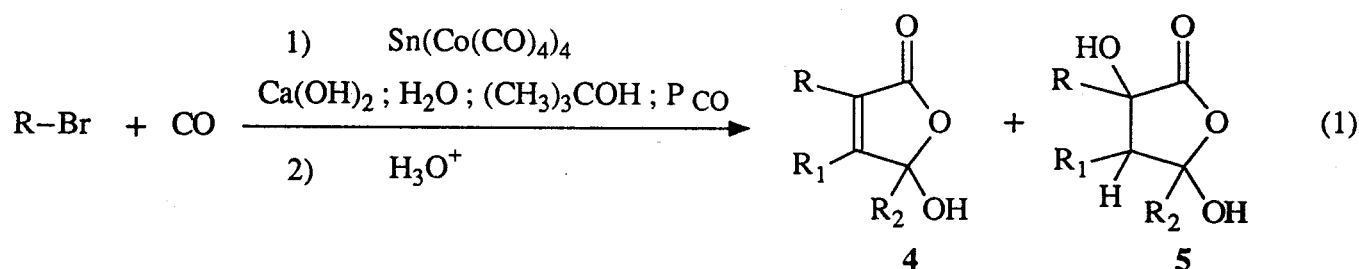
B.P. 108 - 59659 Villeneuve d'Ascq Cédex, France

Key-words: Double carbonylation, Sn-Co catalyst, lactones synthesis, (2-bromoethyl)benzene.

Abstract: direct synthesis of lactones is performed by double carbonylation of (2-bromoethyl)benzene under carbon monoxide pressure. The reaction is catalyzed by $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ in the presence of a base in hydro-alcoholic medium.

Double carbonylation reactions have been largely investigated during these last years.¹ Thus, double carbonylation of (2-bromoethyl)benzene **1** to benzylpyruvic acid **2** is catalyzed with good yield and selectivity by $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ at 85°C under 65 bar of carbon monoxide.²

We now report that in contrast with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (Table), the use³ of $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ **3**, which can be considered as a source⁴ of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, gives rise during double carbonylation to the selective production of lactones **4** and **5** rather than **2**, according to eq. 1.



In a typical experiment, 7 mL (51 mmol) of **1**, 30 mL (0.32 mol) of 2-methyl-2-propanol, 0.8 g (1 mmol) of **3**, 10 g (0.13 mol) of calcium hydroxide and 80 mL (4.5 mol) of water are introduced under nitrogen in a 300 mL stainless steel autoclave, which is pressurized at 65 bar at room temperature and stirred for 16 hours at 85 °C. The reaction mixture is cooled to room temperature, depressurized and filtered. The crude cake is washed with 10 mL of water and 3 x 10 mL of diethylether to give a white solid, which is acidified with a 0.1 N HCl solution and extracted with diethylether. The solution is dried over anhydrous MgSO₄ and evaporated. The solid products mixture is then analyzed.⁵

Table. Catalytic double carbonylation of **1** under various conditions.

Entry	Catalyst	Base	PCO (bar)	Yield (%) ^a	
				2	4 + 5 ^b
1	SnCl ₂	LiOH	20	0	0
2	Co ₂ (CO) ₈	LiOH	20	35	0
3	Sn(Co(CO) ₄) ₄	LiOH	20	25	0
4	Co ₂ (CO) ₈	Ca(OH) ₂	65	80	0
5	Sn(Co(CO) ₄) ₄	Ca(OH) ₂	20	traces	57
6	Sn(Co(CO) ₄) ₄	Ca(OH) ₂	65	traces	67
7	Co ₂ (CO) ₈ + SnCl ₂	Ca(OH) ₂	65	traces	65

(a) isolated yield ; (b) the ratio **4** / **5** depends on acidification conditions ; Sn = 1 mmol ; Co = 4 mmol ; LiOH = 0.26 mol ; Ca(OH)₂ = 0.13 mol ; C₆H₅(CH₂)₂Br = 51 mmol ; T = 85°C ; t = 16 h.

The synthesis of a lactone similar to **4** (R = R₁ = CH₃, R₂ = C₄H₉) has already been reported.⁶ It has to be noticed that the selective synthesis of **4** and **5** is only observed when Ca(OH)₂ is used, **2** being the only product obtained if an alkaline base like LiOH is used. Further experiments have shown that the lactones are quantitatively transformed into **2** by treatment at 80°C in hydro-alcoholic medium with LiOH or NaOH, whereas this reaction does not occur with Ca(OH)₂, as expected. Furthermore, we have observed that SnCl₂, as well as **3**, induces the synthesis of lactones **4** and **5** from **2** in the presence of Ca(OH)₂ in hydro-alcoholic medium. A spectroscopic study performed on the white solid obtained before

acidification has revealed that ν (C=O) lactones vibrations are not detected. This shows, as described in the literature⁶, that the cyclisation reactions and the dehydration leading to **4** and **5** occur during the acidic workup.

These experiments demonstrate the bifunctional character of the bimetallic compound $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$, generating tetracarbonylcobaltate anions (responsible for synthesis of **2** as calcium salt) and concomitantly a tin species which promotes an aldol condensation⁷ between the two RCOCOO^- fragments bound to Ca^{2+} . If an alkaline base like LiOH is used, a retrograde aldol condensation can take place in the course of the reaction and **2** is the only final product (entry 3).⁸

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge S.N.P.E. and the C.N.R.S. for their financial support.

REFERENCES AND NOTES

1. For a review see Collin, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1988**, *6*, 976-981. (55 References)
2. Fell, B.; Chrobaczeck, H.; Kohl, W. *Chem. Zeitung.* **1985**, *109*, 167-170. Lee, J.Y.; Wolfram, J. U.S. Pat. 4, 492, 798 (1984).
3. We have recently described the synthesis and uses of **3** in several reactions: Cabrera, A.; Samain, H.; Mortreux, A.; Petit, F. and Welch, A.J. *Organomet.* **1990**, *9*, 959-964. Cabrera, A.; Mortreux, A.; Petit, F. *J. Mol. Catal.* **1988**, *47*, 11-15.
4. Samain, H.; Carpentier, J.F.; Mortreux, A.; Petit, F. *New J. Chem.* **1991**, In press.
5. Some selected characteristics are listed below: **4**: 2(3-(2-benzene)ethyl-4-benzyl-5-carboxylic acid-5-hydroxy) furanone; I.R.: 3436 (OH), 1735 (COOR), 2400-3200 (COOH) cm^{-1} . MS / FAB⁺ high resolution (CH₃OH / Glycerol): 339 (M + H) (Molecular weight obtained by peak matching: 339.1257 ; calculated for C₂₀H₁₉O₅ = 339.1232), 294 ((M + H)-COOH), 277 ((M + H)-COOH,-OH). ¹³C NMR (DMSO-d₆):

δ 169.67, 168.19, 137.1, 130.12, 85.91, 35.27, 29.07, 28.87. ^1H NMR (DMSO- d_6): δ 3.81 (d, 1H), 3.45 (d, 1H), 2.4-2 (m, 4H). **5**: 2-oxo-3-(2-benzene)ethyl-3-hydroxy-4-benzyl-5-carboxylic acid-5-hydroxy tetrahydrofuran ; I.R.: 3430 (OH), 3331 (OH), 1775 (COOR), 2400-3200 (COOH) cm^{-1} . MS / FAB $^+$ (CH $_3$ OH, Glycerol): 357 (M + H), 340 ((M + H)-OH), 323 ((M + H)-(2 x OH)), 312 ((M + H)-COOH), 295 ((M + H) -COOH, -OH). ^{13}C NMR (DMSO- d_6): δ 176.35, 168.97, 99.38, 75.28, 53.03 , 35.95, 28.85, 28.67. ^1H NMR (DMSO- d_6): δ 3.2 (m, 1H), 2.9-2.65 (m, 4H), 2.15-1.95 (m, 2H).

6. Lardelli, G.; Dijkstra, P.; Harkes, D.; Boldingh, J. *Rec. Trav. Chim.* **1966**, 85, (1), 43-55 and references therein.
7. Kobayashi, K.; Kawanisi, M.; Hitomi, T.; Kozima, S. *Chem. Lett.* **1983**, 851-854. Stevens, R.W.; Mukaiyama, T.; Iwasawa, N. *Chem. Lett.* **1982**, 353-356.
8. The experiment 3, stopped after 2 hours (c.a. 13 % yield), has given a mixture of **2**, **4**, **5**, as indicated by I.R. spectroscopy.

5 Références bibliographiques relatives à la bibliographie sur les réactions de double carbonylation

- 1 A. Ohno, T. Kimura, S.G. Kim, H. Yamanoto et S. Oka, *Bioorganic chemistry* 1977, 6,21.
- 2 L.M. Weinstock, R.B. Curie et A.V. Lovell, *Synthetic communications* 1981, 11(12), 943.
- 3 W.J. Evans, A.L. Wayda, W.J.Hunter et J.L. Atwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 706.
- 4 P.J. Fagan, J.M. Manriquez, T.J. Marks V.W. Day, S.H. Vollmer et C.S. Day, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 5396.
- 5 J. Collin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1988, 6, 976.
- 6 M. Foa et F. Francalanci, *J. Mol. Catal.* 1987, 41, 89.
- 7 J.B. Sheridan, S.H. Han et G.L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 8097.
- 8 R. Perron, (*Rhône Poulenc*), Fr. Pat. 2 297 200 (1976)
- 9 M. Foa, A. Moro, A. Gardano et L. Cassar, (*Montedison*), U.S. Pat. 4 351 952 (1982).
- 10 J. Gauthier-Lafaye, (*Rhône-Poulenc*), Eur. Pat. 108 698 (1983).
- 11 (*Dynamit Nobel A.G.*), Belg. Pat. 877 229 (1979).
- 12 M. Foa et F. Francalanci, *J. Organomet. Chem.* 1982, 59.
- 13 H. Alper et H. Des Abbayes, *J. Organomet. Chem.* 1977, 134, 232, C11.
- 14 F. Francalanci, A. Gardano, T. Fioriani et M. Foa, *J. Organomet. Chem.* 1983, 243, 87.
- 15 H. Alper, H. Arzoumanian, J.F. Pettrignani et M. Maldonado, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 340.
- 16 F. Francalanci, E. Bencini, A. Gardano, TM. Vincenti et M. Foa, *J. Organomet. Chem.* 1986, 301, C11.
- 17 M. Miura, F. Akase et M. Nomura, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 2623.
- 18 M. Miura, F. Akase, M. Shinohara et M. Nomura, *J. Chem. Soc. Perkin trans. I* 1987, 1021.
- 19 B. Fell et H. Chrobaczeck, *Chem. Zeitung* 1984, 108, 291.
- 20 J.Y. Lee et J. Wolfram, (*Ethyl Corporation*), U.S. Pat 4 492 798 (1984).
- 21 K. Itoh, M. Miura et M. Nomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1988, 61, 4151.
- 22 J.F. Carpentier, Y. Castanet, E. Monflier, A. Mortreux, S. Pellegrini et F. Petit, *J. Mol. Catal.* 1992, sous presse

-2- Réseaux Dœhlert - programme informatique

***** L.P.R.A.I. - NEMROD - Aix - Marseille - REGSIC - V9905 *****

FICHER CONTENANT LES DONNEES : erica0.R1
 DATE DE CREATION : 04-10-90
 DATE DE TRAITEMENT : 04-10-90

Influence pression température

NOMBRE DE VARIABLES INDEPENDANTES ... : 2
 NOMBRE DE REPONSES : 1
 NOMBRE DE COEFFICIENTS DU MODELE : 6
 NOMBRE D'EXPERIENCES : 7

***** MODELE POLYNOMIAL *****

PRESENCE DU TERME CONSTANT : OUI
 PRESENCE DES TERMES DU PREMIER DEGRE : OUI
 PRESENCE DES TERMES CARRES : OUI
 PRESENCE DES TERMES RECTANGLES : OUI
 PRESENCE DES TERMES CUBIQUES : NON

Rac. carres de Det (X'X) = .5511350E+01 Tr (X'X)-1 = .60000E-01

***** FACTEURS D'INFLATION *****

X1 = 1.000
 X2 = 1.000
 X3 = 1.446
 X4 = 1.446
 X5 = 1.000

***** VECTEUR REPONSE Y(1) *****

.34000E+02 .13000E+02 .10000E+02 .20000E+01 .60000E+01 .40000E+01
 .27000E+02

***** ANALYSE DE LA VARIANCE *****

SOURCE DE VARIATION	SOMME DES CARRES	DEGRES LIBERTE	CARRE MOYEN	RAPPORT
REGRESSION	.8732618E+03	5	.1746524E+03	8.66 (>10%)
RESIDU	.2016668E+02	1	.2016668E+02	
TOTAL	.8934285E+03	6		

ECART-TYPE DE L'ESTIMATION ... : .449073E+01
 COEFF.REGRESSION MULTIPLE (R2) : .9774
 COEFF.REGRESSION MULTIPLE (R2A): .8646
 DEGRE(S) DE LIBERTE : 1

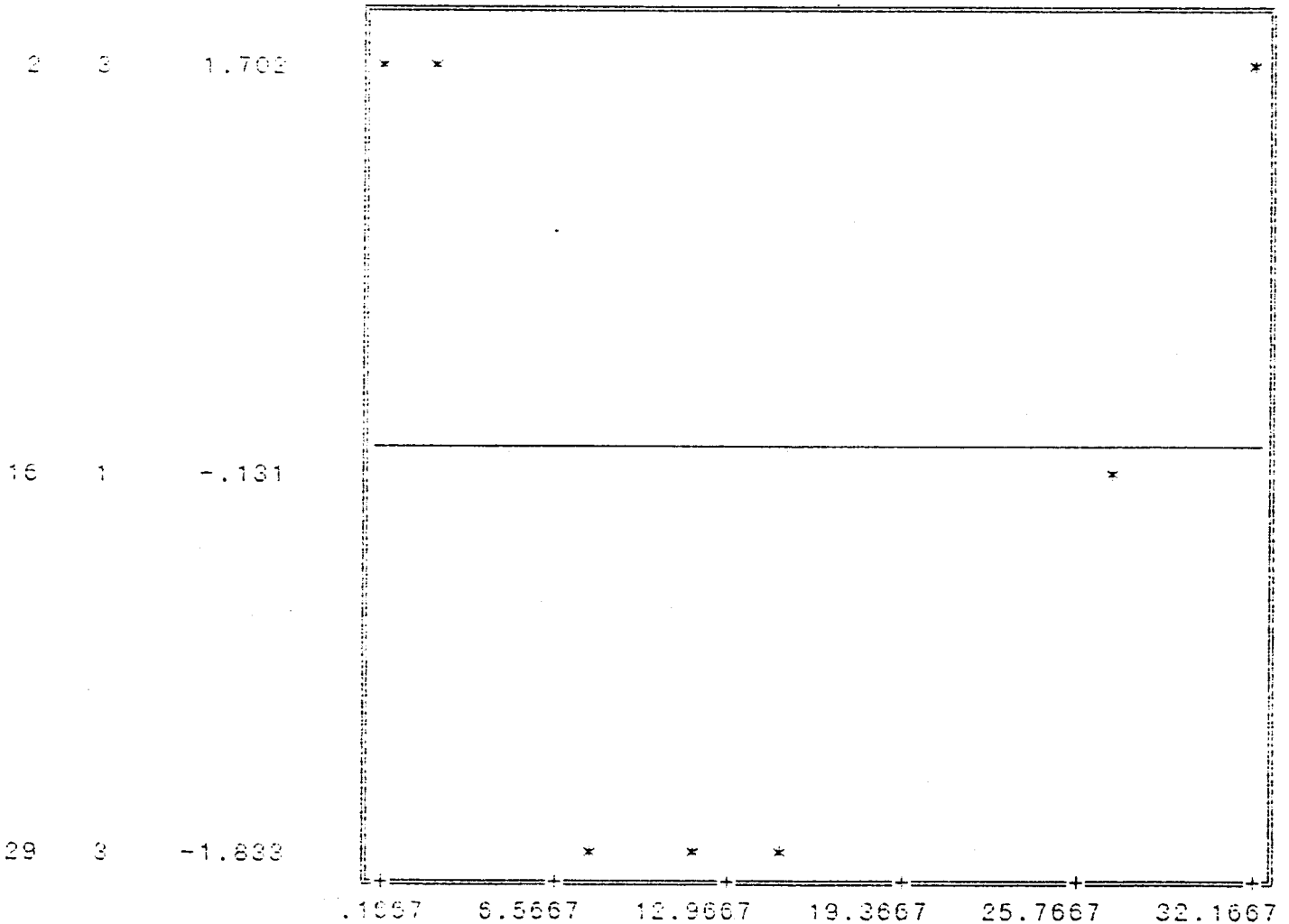
VARIABLE	COEFFICIENT	F.INFLATION	ECART-TYPE	T.EXPERIMENTAL
X0	.2700002E+02		.4490734E+01	6.012 (>10%)
X1	.8666666E+01	1.00	.2592725E+01	3.343 (>10%)
X2	.1732050E+01	1.00	.2592725E+01	.668 (>10%)
X3	-.3500020E+01	1.45	.5500002E+01	-.636 (>10%)

X4	-.2750003E+02	1.45	.5500002E+01	-5.000 (>10%)
X5	.1154700E+01	1.00	.5185451E+01	.223 (>10%)

***** RESIDUS *****

NUMERO	Y.EXPERIMENTAL	Y.CALCULE	DIFFERENCE	NORMEE
1	.3400000E+02	.3216667E+02	.1833328E+01	.4082
2	.1300000E+02	.1483334E+02	-.1833339E+01	-.4082
3	.1000000E+02	.1183333E+02	-.1833330E+01	-.4082
4	.2000000E+01	.1666620E+00	.1833338E+01	.4082
5	.6000000E+01	.7833330E+01	-.1833330E+01	-.4082
6	.4000000E+01	.2166662E+01	.1833338E+01	.4082
7	.2700000E+02	.2700002E+02	-.2479553E-04	.0000

COURBE DES RESIDUS = F(Y CALCULES)



***** DECRYPTAGE *****

LIGNE	NB.POINTS	IDENTIFICATION
2	3	= 4- 6- 1-
16	1	= 7-
29	3	= 5- 3- 2-

***** L.P.R.A.I. - NEMROD - Aix - Marseille - SUREPC - V8905 *****

FICHER CONTENANT LES DONNEES : erica0.r1
 DATE DE CREATION : 04-10-90
 DATE DE TRAITEMENT : 04-10-90

Influence pression température
 NOMBRE DE VARIABLES INDEPENDANTES : 2
 NOMBRE DE COEFFICIENTS DU MODELE : 6
 NOMBRE DE VECTEURS REPONSES ETUDIES .. : 1
 NOMBRE D'EXPERIENCES : 7

***** ETUDE ANALYTIQUE DU VECTEUR REPONSE 1

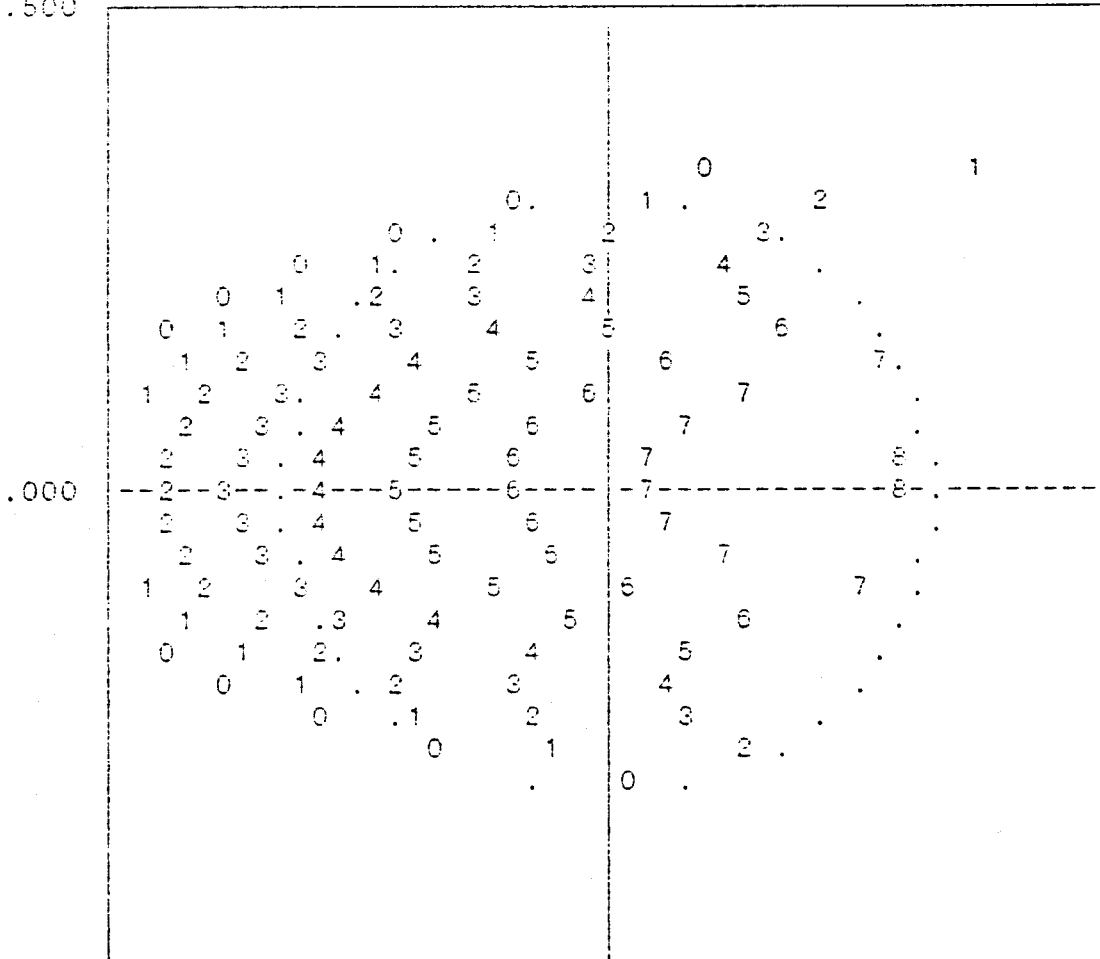
***** VALEURS DES COEFFICIENTS *****

X0 = .270000E+02 X1 = .866667E+01 X2 = .173205E+01
 X3 = -.350002E+01 X4 = -.275000E+02 X5 = .115470E+01

Influence pression température

*** VECTEUR REPONSE EXPERIMENTALE NUMERO 1 *****

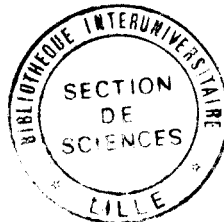
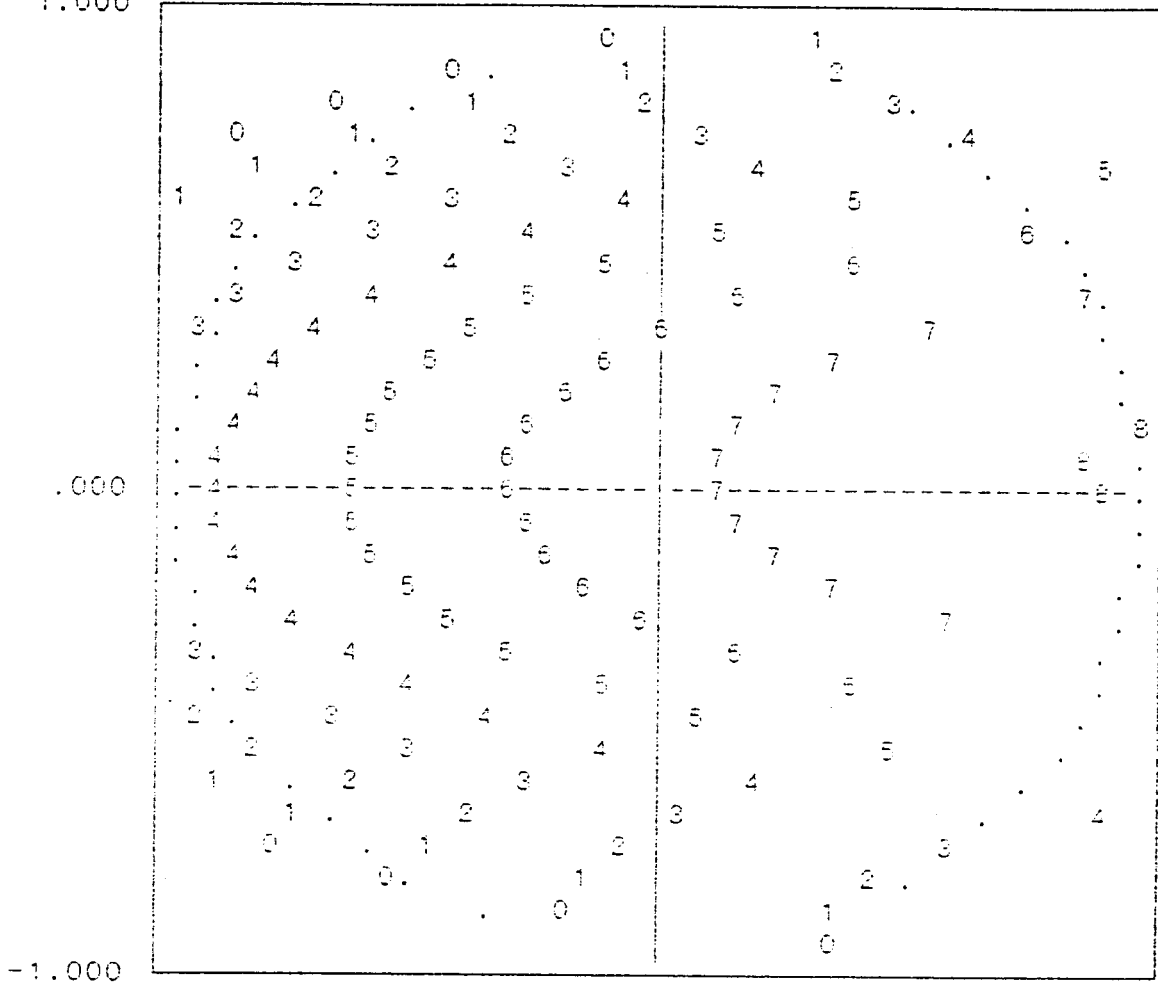
ABSCISSE X1.ORDONNEE X2/YDEP = .00000/PAS Y = 4.00000
 1.500



Influence pression température

*** VECTEUR REPONSE EXPERIMENTALE NUMERO 1 *****

ABSCISSE X1.ORDONNEE X2/YDEP = .00000/PAS Y = 4.00000
1.000



COORDONNEES DU POINT STATIONNAIRE S ¹²¹

X1S X2S
1.24760 .05762

VALEUR DE LA REPONSE AU POINT STATIONNAIRE S

YS = 22.456240

MATRICE DE PASSAGE

X1-X1S X2-X2S
Z1 1.000 .024 -1.249
Z2 -.024 1.000 -.028

VALEURS PROPRES

A1 A2
-.34861E+01 -.27614E+02

***** TRANSLATION *****

COORDONNEES DE LA NOUVELLE ORIGINE S'

X1S' X2S'
-.00067 .02767

VALEUR DE LA REPONSE AU POINT S'

YS' = 27.021080

MATRICE DE PASSAGE

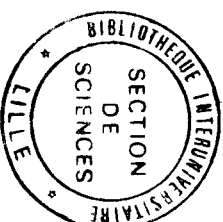
X1-X1S' X2-X2S'

Z1' 1.000 .024 .000
Z2' -.024 1.000 -.028

VALEURS PROPRES

A1 A2
-.34861E+01 -.27614E+02

A'1 A'2
.87058E+01 .00000E+00



Résumé

La synthèse du chlorure de trichloroacétyle à partir du monoxyde de carbone et du tétrachlorure de carbone, dont l'intérêt aussi bien économique que fondamental est indéniable, a fait l'objet de notre étude.

La carbonylation du tétrachlorure de carbone, catalysée par le trichlorure d'aluminium, a pu être mise en œuvre, sous des faibles pressions de monoxyde de carbone, avec une excellente sélectivité mais des rendements faibles.

Ces derniers ont pu être améliorés par l'ajout d'un sel métallique du groupe I B de la classification périodique. Le sel métallique, en présence de trichlorure d'aluminium, a permis d'augmenter la disponibilité du monoxyde de carbone dans le milieu par formation de cuivres carbonyle. La nature exacte et les processus de formation de ces cuivres carbonyle ont été déterminés par Résonance Magnétique Nucléaire de l'aluminium et par Spectroscopie Infra-Rouge.

Nous avons enfin constaté que l'ajout d'un composé oxophile (NdCl_3 , ZnCl_2 , CdCl_2 etc..) au mélange de trichlorure d'aluminium et de chlorure cuivreux permettait d'améliorer considérablement la cinétique de la réaction. Les études de Résonance Magnétique Nucléaire de l'aluminium ont montré que le composé oxophile régénèrait une partie du catalyseur. Un cycle catalytique rendant compte du rôle joué par les différents sels métalliques a été proposé.

Parallèlement à cette étude, nous avons étudié la réaction de double carbonylation du bromure de phénéthyle en acide benzylpyruvique. Celle-ci a pu être mise en œuvre avec d'excellents rendements sous de faibles pressions de monoxyde de carbone et avec différents catalyseurs à base de cobalt.

Mots-clés

Chlorure de trichloroacétyle
Monoxyde de carbone
Tétrachlorure de carbone
Cuivres carbonyle

Double carbonylation
Bromure de phénéthyle



Spectroscopie Infra-Rouge
Résonance Magnétique Nucléaire de l'oxygène
Résonance Magnétique Nucléaire de l'aluminium

Acide benzylpyruvique