

50376
1994
319
N° d'ordre :

20 10 2 583
50376
1994
319

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

par

Philippe SUISSE
Ingénieur E.N.S.C.L.

**SYNTHÈSE DU MALONATE DE DIMETHYLE
PAR METHOXYCARBONYLATION DU DICHLOROMETHANE
EN CATALYSE HOMOGENE
METHODES CHIMIQUES ET ELECTROCHIMIQUES**

Soutenue le 6 décembre 1994 devant la commission d'examen :

MM. A. MORTREUX	Président
J. OSBORN	Rapporteur
J. PERICHON	Rapporteur
S. LECOLIER	Examineur
S. PELLEGRINI	Examineur

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, URA 402, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur André Mortreux, Professeur à l'Université de Lille I.

Je rends hommage au Professeur Francis Petit qui m'a accueilli dans son laboratoire et je tiens à lui témoigner ici toute ma reconnaissance.*

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

Mes remerciements vont tout particulièrement à Monsieur André Mortreux pour les précieux conseils qu'il m'a toujours prodigués. Il me fait l'honneur de présider ce jury.

Messieurs John Osborn, Professeur à l'Université de Strasbourg et Jacques Perichon, Professeur à l'Université de Paris XII ont bien voulu juger ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma plus vive reconnaissance.

Monsieur Serge Lecolier, responsable du département Chimie de la SNPE me fait l'honneur de siéger à ce jury. Je lui adresse également mes plus vifs remerciements pour le soutien financier dont j'ai pu bénéficier durant ma thèse.

Monsieur Sylvain Pellegrini, Maître de Conférences à l'Université de Lille I a accepté de participer à ce jury. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance : d'abord pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, ensuite pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée, et enfin pour sa patience, sa sympathie et pour les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eues ensemble.

Je ne saurais oublier mes camarades de laboratoire pour leur amitié, leur bonne humeur et les bons moments passés ensemble.

Mon épouse, Isabelle, Maître de Conférences à l'IUT de Chimie de Lille, a lu, relu et relu encore cette thèse. Je rends hommage à son dévouement et à sa patience grâce auxquels ce manuscrit a pu voir le jour avec un minimum de fautes et une belle mise en page.

<u>GLOSSAIRE</u>	8
<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	10
<u>CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE</u>	13
I - Alcoxycarbonylation de chloroacétates d'alkyle en malonates de dialkyle	15
I.1 - Méthoxycarbonylation	15
I.2 - Ethoxycarbonylation	15
I.3 - Mécanisme	16
I.4 - Conclusion	18
II - Activation du dichlorométhane par des complexes organométalliques	18
II.1 - Complexes neutres ou cationiques	18
II.1.1 - Addition oxydante	19
II.1.1.1 - Unité [M]-CH ₂ Cl	19
II.1.1.2 - Unité [M] ₂ (μ-CH ₂)	23
II.1.2 - Addition oxydante induite par photolyse	24
II.1.3 - Conclusion	26
II.2 - Complexes cationiques	27
II.2.1 - Dichlorométhane	27
II.2.2 - Autres composés <i>gem</i> -dichlorés	29
II.2.3 - Conclusion	31
III - Carbonylation du dichlorométhane	32
III.1 - Avant-propos	32
III.2 - Aminocarbonylation	34
III.3 - Alcoxycarbonylation	38
III.3.1 - Obtention de monoesters	38
III.3.2 - Obtention de dialkylmalonates	42
IV - Conclusion	46

CHAPITRE II : METHOXYCARBONYLATION DE CH₂Cl₂ PAR VOIE CHIMIQUE	47
I - Introduction	48
II - Essais avec le palladium	48
II.1 - Complexe palladié ligandé par PCy ₃	48
II.2 - Complexe palladié ligandé par PPh ₃	51
II.3 - Pd(np ₃)	51
II.4 - Conclusion des essais menés avec le palladium	52
III - Essais avec le cobalt	53
III.1 - Méthoxycarbonylation du dichlorométhane	53
III.1.1 - Description de l'exemple de référence	53
III.1.2 - Le catalyseur	53
III.1.3 - Résultats catalytiques	55
III.1.3.1 - Nature et concentration de la base et du catalyseur	55
III.1.3.2 - Influence de la température et de la pression	59
III.1.4 - Conclusion	61
III.2 - Temps d'induction	61
III.2.1 - Formation de l'équilibre formiate de méthyle/méthanol	61
III.2.2 - Dismutation du catalyseur	63
III.2.3 - Conclusion	64
III.3 - Désactivation du système catalytique	64
III.3.1 - Défaut de réactif	64
III.3.1.1 - Nature des produits secondaires	64
III.3.1.2 - Résultats catalytiques	66
III.3.1.3 - Etude de l'évolution des produits au cours du temps	68
III.3.1.4 - Ajout de base au milieu réactionnel	70
III.3.1.5 - Conclusion	72
III.3.2 - Etude sur la nature et le devenir du catalyseur	72
III.3.2.1 - Récupération du catalyseur	72
III.3.2.2 - Analyse ³¹ P du brut réactionnel	73
III.3.2.3 - Etude de la nature de la phosphine	74

III.3.2.4 - Ajout d'un réducteur	76
III.4 - Conclusion	78
<u>CHAPITRE III : METHOXYCARBONYLATION DE CH₂Cl₂ PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE</u>	79
I - Essais préliminaires : études voltammétriques	80
II - Electrolyse et température	82
II.1 - Résultats catalytiques	82
II.2 - Conclusion	84
III - Nature de l'anode	85
III.1 - Résultats catalytiques	85
III.2 - Conclusion	87
IV - Influence du nombre de coulombs débités	87
IV.1 - Résultats catalytiques	87
IV.2 - Discussion	90
V - Influence d'autres catalyseurs	91
V.1 - Résultats catalytiques	91
V.2 - Conclusion	92
VI - Influence de la base	93
VI.1 - Nature de la base	93
VI.1.1 - Résultats catalytiques	93
VI.1.2 - Conclusion	94
VI.2 - Influence de la quantité de base	94
VI.3 - Ajout de base au milieu réactionnel	95
VI.4 - Discussion sur la forme active de la base	98
VII - Influence de la pression de CO et de la quantité de formiate	100
VII.1 - Résultats catalytiques	100
VII.2 - Conclusion	102
VIII - Conclusion	103

<u>CHAPITRE IV : DISCUSSION</u>	104
I - Rappels des meilleurs résultats obtenus	105
II - Remarque sur la conversion de la base	106
III - Cycles catalytiques proposés	107
III.1 - Formation du chloroacétate de méthyle	109
III.2 - Formation du méthoxyacétate de méthyle	111
III.3 - Désactivation du système catalytique : oxydation du cobaltate ?	111
III.3.1 - Formation de l'acétate de méthyle	111
III.3.2 - Attaque nucléophile	113
III.3.3 - Phosphine libre	114
IV - Conclusion	115
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	117
<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	120
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	130

GLOSSAIRE

Ac	Acétate
B	Base
Bipy	Bipyridine
Bu	Butyle
C	Catalyseur
Cp	Cyclopentadiényle
Cp*	Pentaméthylcyclopentadiényle
CPV	Chromatographie Phase Vapeur
COD	Cycloocta-1,5-diène
Cy	Cyclohexyle
Dbz	Dibenzylidèneacétone
Et	Ethyle
IR	Infra-Rouge
L	Ligand
M	Métal
Me	Méthyle
NR	Nombre de rotations
Ph	Phényle
Pr	Propyle
Py	Pyridine
Pz	Pyrazolyle
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
S	Substrat

Ligands particuliers

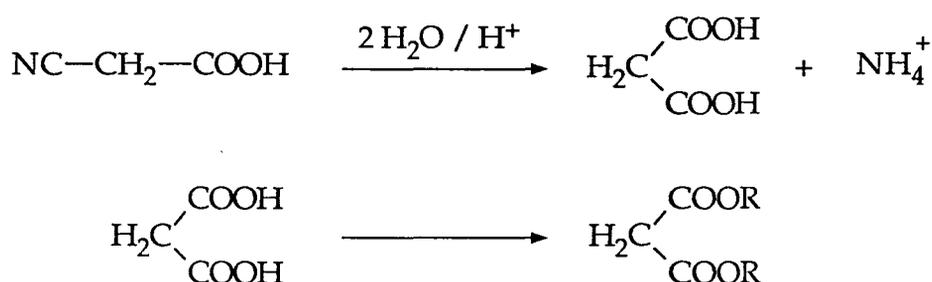
dmpe	Bis(diméthylphosphinoéthane)
dppe	Bis(diphénylphosphinoéthane)
dppm	Bis(diphénylphosphinométhane)
np ₃	Tris(diphénylphosphinoéthyl)amine
PPN ⁺	Bis(triphénylphosphine)iminium
salen	Bis(salicylidène)éthylènediamine
TPPMS	Triphénylphosphine monosulfonée

INTRODUCTION

Les malonates de dialkyle sont des intermédiaires importants en synthèse organique. Ils conduisent essentiellement à la formation des acides carboxyliques par décarbonylation. Ils peuvent aussi réagir sur des alcènes ou des alcynes activés par réaction de Michaël ou se condenser sur des aldéhydes ou des cétones en présence d'une amine. Par condensation avec l'urée, ils permettent de synthétiser les barbituriques. Après bromation et réaction sur l'ammoniac, les malonates de dialkyle conduisent également aux acides aminés.

Le schéma 1 de la page suivante résume ces différentes applications.

La synthèse des malonates se fait principalement à partir de l'acide cyanoacétique. Celui-ci subit une hydrolyse acide suivie d'une estérification selon les réactions suivantes :

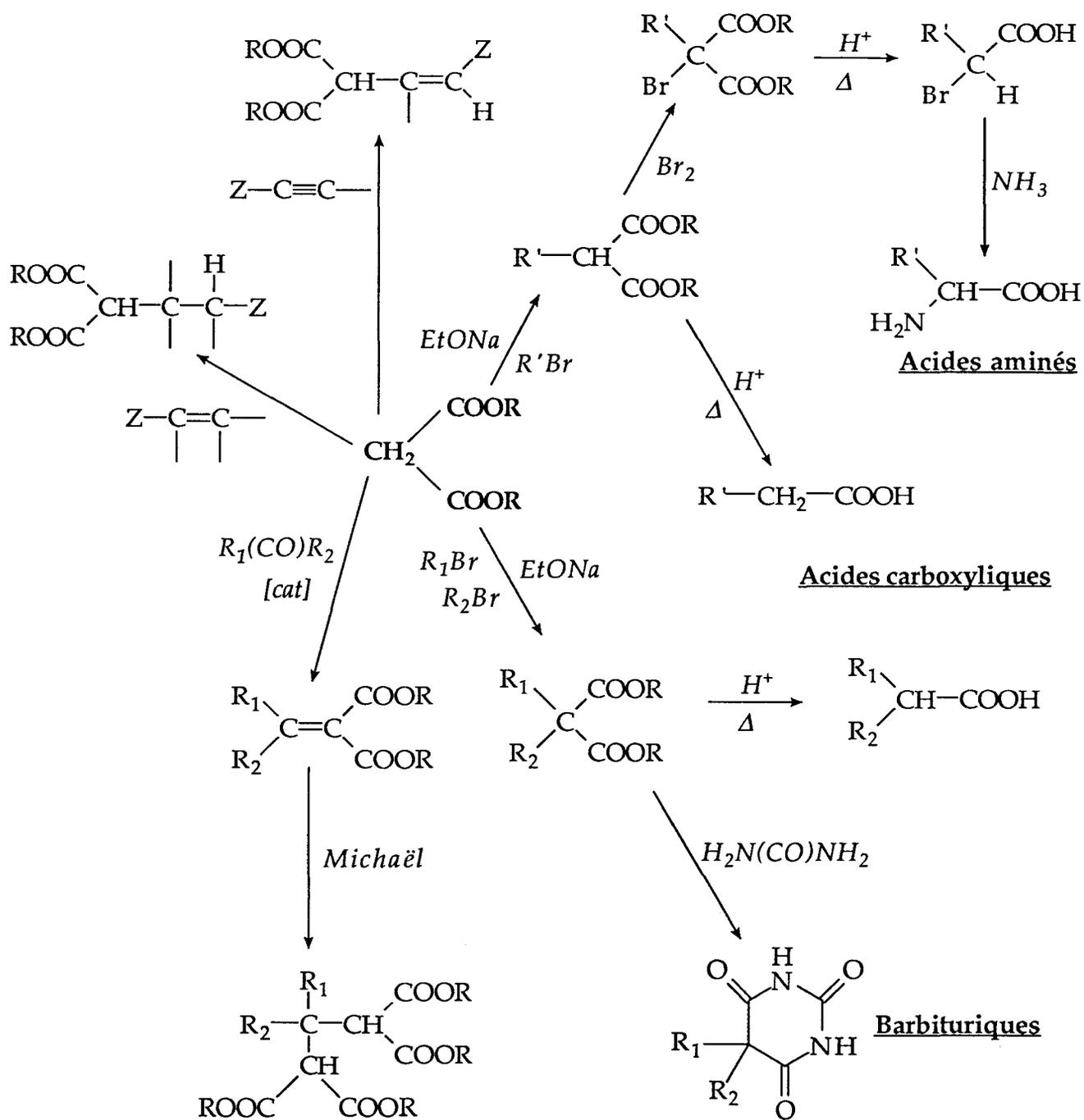


Du point de vue de la catalyse homogène, de nombreux brevets rapportent la synthèse des malonates à partir du chloroacétate d'alkyle correspondant. Il s'agit d'une catalyse au cobalt et en milieu basique, qui sera développée dans la partie bibliographique de ce mémoire.

Par contre, seules quelques tentatives d'obtention des malonates de dialkyle directement à partir de composés *gem*-dihalogénés ont été décrites dans la littérature. En particulier, jusqu'à présent, l'activation du dichlorométhane reste difficile et son alcoxycarbonylation catalytique demeure un défi, tant sur le plan fondamental que sur le plan industriel.

Notre travail a donc eu pour but d'effectuer cette réaction d'alcoxy-carbonylation du dichlorométhane afin d'obtenir sélectivement le malonate de diméthyle par catalyse homogène. Dans un premier temps, nous avons utilisé le palladium comme centre métallique. Par la suite, nous avons choisi le cobalt, métal classiquement utilisé pour ce type de réaction.

Schéma 1 : Différentes applications des malonates de dialkyle en synthèse organique



Z = CHO, COR, COOR, CONH₂, CN, NO₂, SOR, SO₂R, etc...

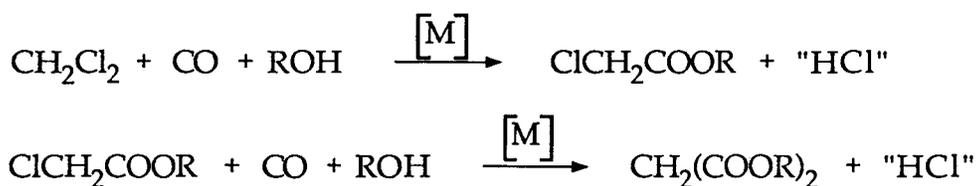
CHAPITRE I

Rappels bibliographiques sur la
réaction de méthoxycarbonylation
du dichlorométhane

L'alcoxycarbonylation des dérivés aliphatiques *gem*-dichlorés a été assez peu étudiée jusqu'alors. D'une façon générale, cette constatation est due au fait que les dérivés chlorés souffrent de leur caractère relativement inerte : la valeur de l'énergie de la liaison carbone-chlore est proche de 80 kcal.mol⁻¹. Ainsi, la substitution d'un halogène sur une molécule organique par un autre groupement se fera presque exclusivement à partir des composés bromés et iodés, plus chers mais plus réactifs.

Le cas des dérivés *gem*-dichlorés ne fait pas exception et ces derniers restent des substrats difficiles à activer donc peu employés. Notre travail a eu pour but principal l'activation du premier des *gem*-dichlorés, le dichlorométhane, en vue de son alcoxycarbonylation en malonate de dialkyle et plus particulièrement en malonate de diméthyle.

Dans un premier temps, nous pouvons faire l'hypothèse que la double alcoxycarbonylation recherchée du dichlorométhane passerait par la formation intermédiaire du chloroacétate d'alkyle qui pourra, à son tour, subir une seconde alcoxycarbonylation pour aboutir enfin au malonate de dialkyle correspondant :



L'acide chlorhydrique formé serait piégé par une base organique ou minérale présente dans le milieu réactionnel.

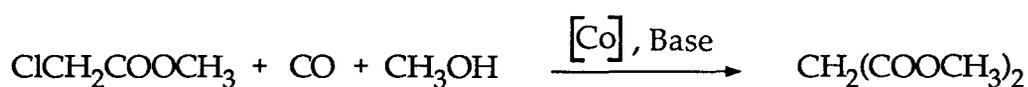
Si la première étape de cette réaction reste encore délicate à mettre en oeuvre, l'obtention d'un malonate de dialkyle à partir du chloroacétate d'alkyle est bien connue, et une abondante littérature fait état de différentes voies possibles plus ou moins performantes.

I - ALCOXYCARBONYLATION DE CHLOROACETATES D'ALKYLE EN MALONATES DE DIALKYLE

I.1 - Méthoxycarbonylation

Le catalyseur le plus employé pour la méthoxycarbonylation du chloroacétate de méthyle est l'anion cobaltate tétracarbonyle. Les conditions de température et de pression sont douces et les rendements obtenus pour des temps de réaction de l'ordre d'une à six heures vont de 70 à 95 % (NR = 30) [1].

Les bases utilisées pour mener à bien ces réactions sont le plus souvent des carbonates, alcoolates ou hydroxydes de métaux alcalins. Le milieu basique est nécessaire à la catalyse et le contrôle du "pH" en cours de réaction permet d'atteindre le rendement maximum [2]. Ce dernier est également atteint par addition lente du catalyseur ou du substrat au milieu réactionnel [3].

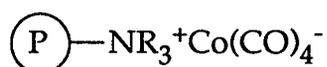


Des conditions plus dures sont nécessaires si le complexe palladié $\text{PdI}_2(\text{PPh}_3)_2$ est utilisé comme catalyseur [4] : 100 °C et 50 bar ; le rendement avoisine alors 80 %, ce qui correspond à un nombre de rotations NR de 22.

La méthoxycarbonylation du chloroacétate de méthyle peut se faire également par catalyse hétérogène au rhodium [5, 6], mais toujours avec de sévères conditions opératoires : les températures doivent être au moins égales à 180 °C [7].

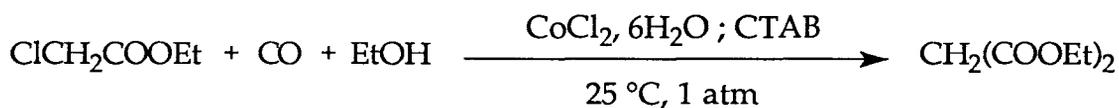
I.2.- Ethoxycarbonylation

Dans le cas de l'éthoxycarbonylation du chloroacétate d'éthyle, Foà et ses collaborateurs [8] utilisent une catalyse hétérogène supportée. La forme active du catalyseur reste le cobaltate tétracarbonyle, lié au support sous forme d'un sel d'ammonium.



Une catalyse biphasique est également utilisée pour la carbonylation du chloroacétate d'éthyle [9, 10]; celle-ci s'avère très performante. En présence d'un agent de transfert de phase, Choudary et coll. [10] obtiennent un rendement de

95% en malonate de diéthyle sous pression atmosphérique et à température ambiante.



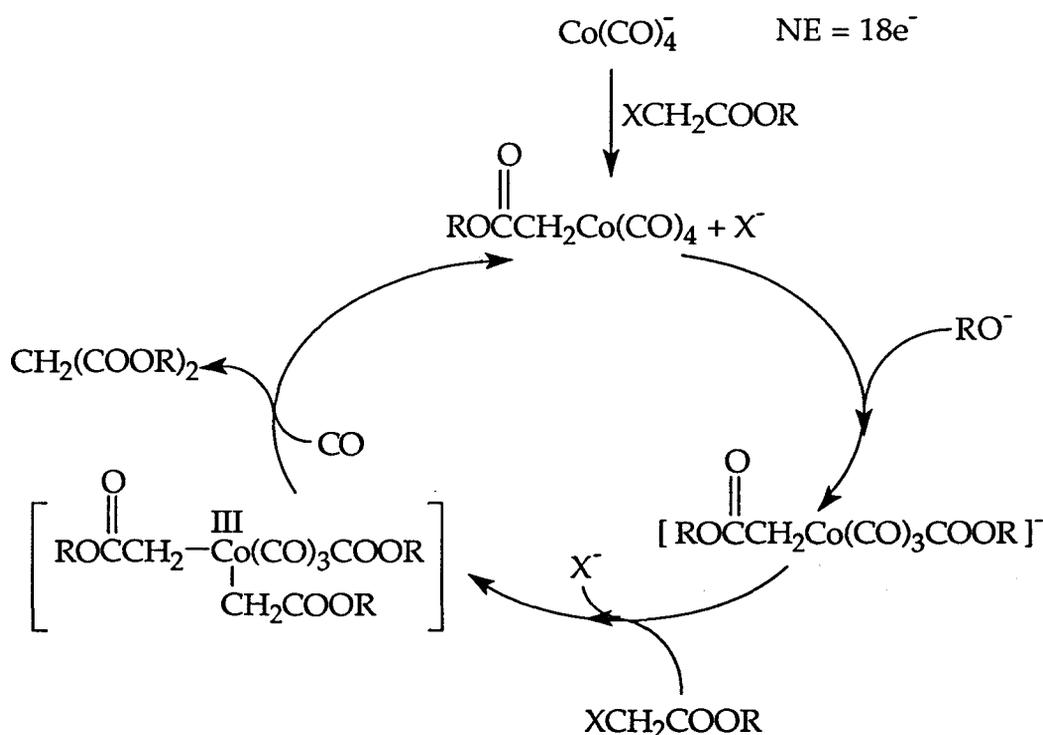
CTAB : Bromure de cetyltriméthylammonium
 $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3^+, \text{Br}^-$

Le catalyseur est encore une fois le cobaltate tétracarbonyle préalablement formé *in situ* par réduction du chlorure de cobalt(II) hexahydraté en présence de monoxyde de carbone [11].

I.3 - Mécanisme

Du point de vue mécanistique, les travaux de Foà et coll. [12, 13, 14] permettent d'envisager le cycle catalytique suivant (schéma A) qui ne met en jeu que des complexes intermédiaires catalytiques à 18 électrons.

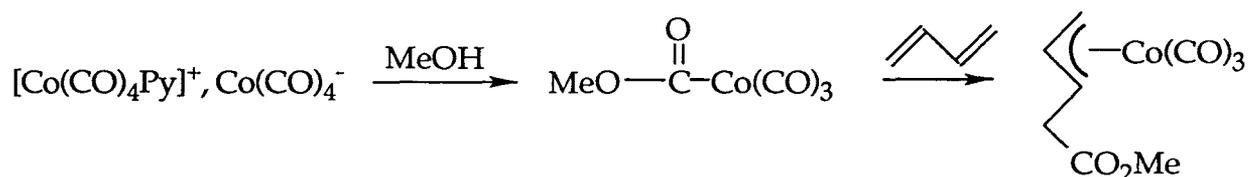
Schéma A



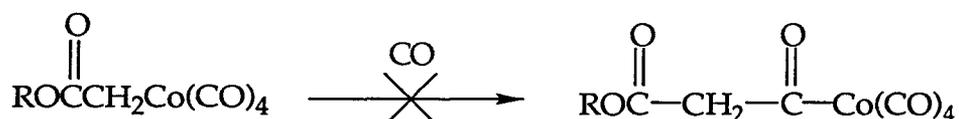
Description du cycle catalytique

a) La première étape du cycle catalytique correspond à l'attaque nucléophile du cobaltate sur l'halogénoacétate d'alkyle. Cette réaction de sels alcalins de métaux carbonyles sur des halogénures d'alkyle activés est bien connue et largement décrite [15, 16, 17].

b) L'attaque de l'alcoolate sur un des ligands monoxyde de carbone pour donner un intermédiaire alcoxycarbonylcobalt anionique a été observée et caractérisée avec les substrats bromoacétonitrile et bromoacétate de méthyle [12, 18]. Il faut noter que le passage par un cobalt alcoxycarbonyle $\text{Co-CO}_2\text{CH}_3$, neutre dans ce cas de figure, est également évoqué par Milstein [19, 20] dans le mécanisme de méthoxycarbonylation du butadiène.

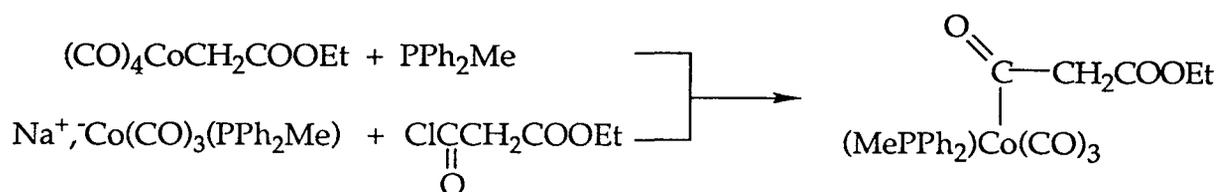


Le passage par une transformation alkyl-acyl qui pourrait être envisagée semble improbable du fait de l'effet électroattracteur du groupement alcoxycarbonyle, défavorisant ainsi l'insertion du monoxyde de carbone dans la liaison cobalt-carbone [21].



L'accroissement du pouvoir électroattracteur du groupement $\text{R}_1=\text{ROC}(\text{O})\text{CH}_2$ dans $\text{R}_1\text{M}(\text{CO})$ stabiliserait les deux liaisons acyle $\text{R}_1\text{-CO-M}$ et alkyle $\text{R}_1\text{-M}$ mais avec un effet plus important pour le dérivé alkyle [22].

Cutler et Tso [23] rapportent un exemple expérimental allant dans le même sens. Le complexe $(\text{MePh}_2\text{P})(\text{CO})_3\text{Co-CH}_2\text{COOEt}$ ne subit pas l'insertion du monoxyde de carbone même après 8 heures sous 5 bar, et la synthèse de l'acylcobalt n'est possible qu'en déplaçant un ligand carbonyle par la diphenylméthylphosphine sur l'éthoxycarbonylméthylcobalt tétracarbonyle ou par action du cobaltate de sodium substitué par la phosphine sur le chlorure d'acide adéquat :



c) La troisième étape du cycle catalytique est l'addition oxydante de l'halogénure activé sur le complexe alcoxy-carbonylcobalt anionique pour donner un complexe du cobalt au degré d'oxydation (III) [12, 13, 14].

d) Enfin une élimination réductrice conduit à la formation du malonate de dialkyle et régénère simultanément l'espèce alcoxy-carbonylméthylcobalt tétracarbonyle $\text{ROC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Co}(\text{CO})_4$.

I.4 - Conclusion

Comme nous avons pu le voir, l'alcoxy-carbonylation d'un chloroacétate d'alkyle est largement décrite.

Si nous gardons comme hypothèse de travail le passage par le chloroacétate d'alkyle dans l'alcoxy-carbonylation du dichlorométhane, nous pouvons nous attendre à ce que la transformation de cet intermédiaire en malonate de dialkyle soit aisée. Ainsi tout le problème de la réaction d'alcoxy-carbonylation du dichlorométhane ou d'une façon plus générale d'un *gem*-dichlorure d'alkyle se résumerait alors à la transformation du composé *gem*-dichloré en chloroacétate d'alkyle correspondant. Pour cela, il faut essentiellement rendre possible l'activation du substrat *gem*-dichloré par le complexe organométallique utilisé comme catalyseur.

II - ACTIVATION DU DICHLOROMETHANE PAR DES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES

II.1 - Complexes neutres ou cationiques

Alors que l'activation par des complexes organométalliques du diiodo-, du dibromo- ou du chloriodométhane est fréquemment utilisée, assez peu d'exemples d'activation du dichlorométhane conduisant à la formation d'une unité $[\text{M}]-\text{CH}_2\text{X}$ ou d'une unité $[\text{M}]_2(\mu-\text{CH}_2)$ existent dans la littérature. Ceux-ci

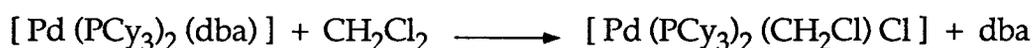
procèdent essentiellement par addition oxydante du dichlorométhane sur le centre métallique généralement à faible degré d'oxydation.

Les métaux de transition utilisés font partie du groupe VIII de la classification périodique. La majeure partie des exemples fait appel au palladium, au platine, au rhodium et à l'iridium. On rencontre aussi plus rarement l'or, le cobalt et le ruthénium.

II.1.1 - Addition oxydante

II.1.1.1 - Unité [M]-CH₂Cl

Un des exemples les plus représentatifs car un des plus simples est celui que décrivent Osborn et coll. [24]. Le dichlorométhane subit une addition oxydante par réaction à température ambiante avec le complexe palladié [Pd(PCy₃)₂(dba)] pour donner le dérivé chlorométhylé.



Une réaction similaire est possible en utilisant le ligand P(*i*Pr)₃. Par contre les complexes palladiés porteurs de ligands moins basiques du type P(CH₂Ph)₃, PPh₃ ou PPh₂Cy ne réagissent pas sur le dichlorométhane.

L'activation du dichlorométhane par ce complexe palladié a fait l'objet d'une étude plus approfondie ayant pour objectif principal une fonctionnalisation de dérivés chlorés. Notre attention s'est portée tout particulièrement sur cette réaction d'activation du dichlorométhane ce qui nous amènera à en reparler plus loin dans notre discussion.

Très récemment, Leoni [25] rapporte la première addition oxydante du dichlorométhane à température ambiante sur un complexe palladié au degré d'oxydation zéro ligandé uniquement par des phosphines secondaires, en particulier par la bis(*tert*iobutyl)phosphine P^{*t*}Bu₂H.



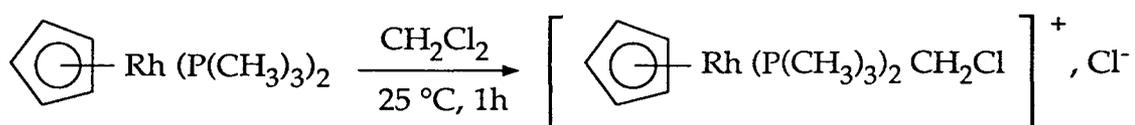
Le dérivé ainsi obtenu serait stable en solution et sous forme cristallisée.
Ce complexe a aussi été utilisé pour l'addition oxydante du chloroforme.

Trois complexes du platine(II) portant des ligands azotés dérivant de la pyridine provoquent l'addition oxydante du dichlorométhane :

- PtMe₂(bipy) [26] (bipy = bipyridine)
- *cis*-PtMe₂py₂ [27] (py=pyridine)
- PtMe₂(phen) [28] (phen=1,10-phénanthroline)

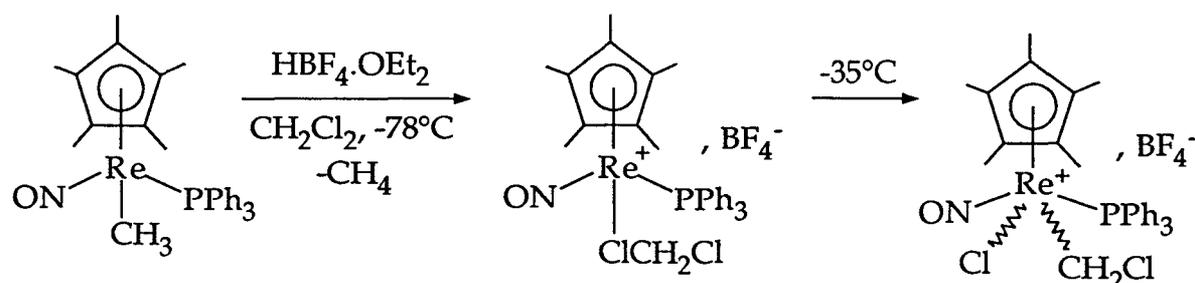
Ce dernier conduit en présence de CH₂Cl₂ et à température ambiante à un mélange de deux isomères *cis* et *trans* [PtClMe₂(CH₂Cl)(phen)].

Werner et coll. [29] décrivent un complexe du rhodium(I) capable d'ajouter, toujours à température ambiante, une molécule de dichlorométhane en une heure de réaction.



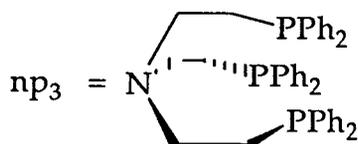
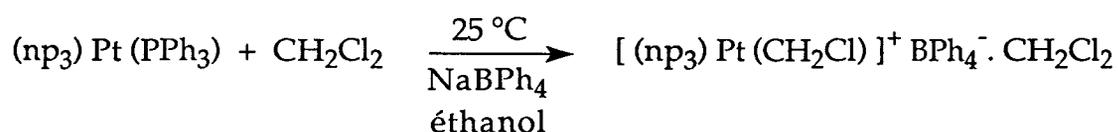
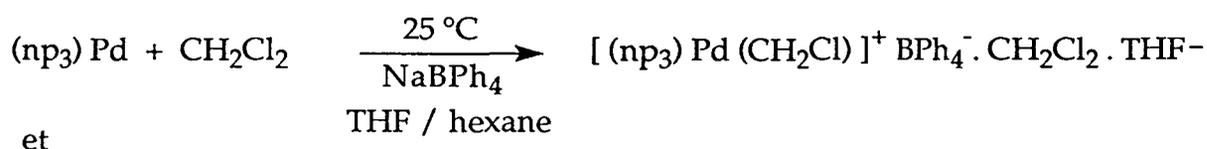
Nous pouvons signaler également l'emploi par Chang et Bergman [30] du complexe ruthénium(IV) ($\eta^5\text{-Cp}^*$)Ru(NO)Ph₂ qui s'insère dans la liaison carbone-chlore du dichlorométhane pour redonner un complexe du ruthénium au degré d'oxydation (IV) ($\eta^5\text{-Cp}^*$)Ru(NO)(Cl)(CH₂Cl).

Gladysz [31] active le dichlorométhane par un complexe du rhénium assez similaire ($\eta^5\text{-Cp}^*$)Re(NO)(PPh₃)(CH₃) à très basse température (-78 °C) et en présence de HBF₄. Le dichlorométhane est ligandé sur le rhénium pour donner le complexe cationique très instable [($\eta^5\text{-Cp}^*$)Re(NO)(PPh₃)(ClCH₂Cl)]⁺, BF₄⁻ caractérisé par RMN ¹³C, qui peut se convertir en produit d'addition oxydante à une température contrôlée de -35 °C : ($\eta^5\text{-Cp}^*$)Re^{III}(NO)(PPh₃)(CH₂Cl)Cl.



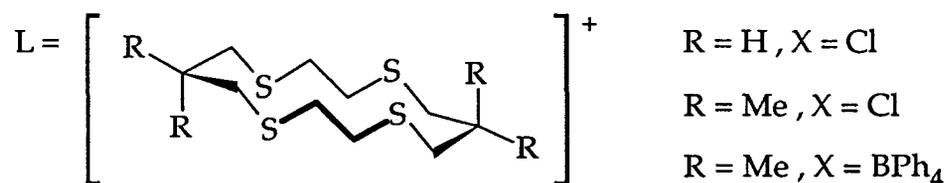
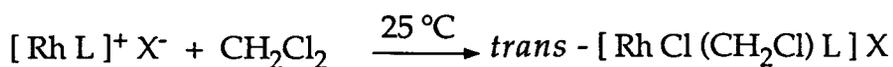
Sous sa forme ligandée, le dichlorométhane peut subir une attaque nucléophile d'ions halogénures X^- (Br^- , I^-) pour conduire au chlorométhylène activé XCH_2Cl .

Ghilardi et coll. [32] ont rapporté la réaction, sous des conditions douces, du dichlorométhane avec des complexes du palladium et du platine porteurs du ligand tridentate np_3 , tris(2-diphénylphosphinoéthyl)amine. La présence de ce ligand particulier permet au centre métallique d'activer la liaison carbone-chlore. L'action sur le dichlorométhane se schématise par les réactions suivantes :

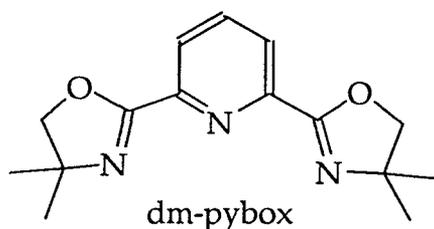
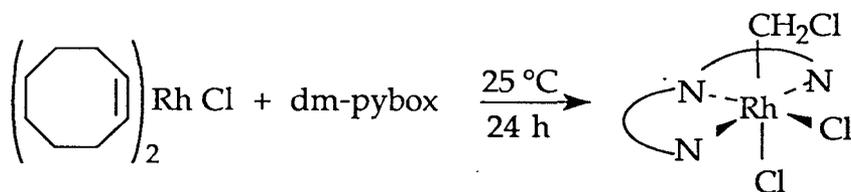


Ces complexes porteurs de l'unité $M-CH_2Cl$ peuvent être isolés grâce à l'ajout de tétraphénylborate de sodium, suivi de l'évaporation du solvant.

L'emploi d'un ligand très particulier permet donc l'addition oxydante du dichlorométhane et nous pouvons citer dans le même ordre d'idées les travaux de Yoshida et coll. [33] qui décrivent l'addition oxydante du dichlorométhane à température ambiante par des complexes rhodiés cationiques ligandés par le 1, 4, 8, 11-tétrathiacyclotétradécane et quelques uns de ses dérivés.

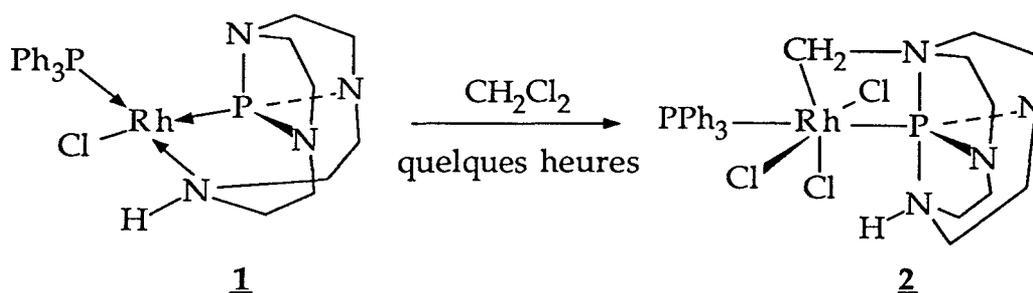


Toujours avec des complexes du rhodium, il est possible d'obtenir l'addition oxydante du dichlorométhane en utilisant le ligand dm-pybox ou 2,6-bis(4,4-diméthylloxazolin-2-yl)pyridine. La réaction est décrite par Nishiyama et coll. [34] et conduit à un complexe Rh(III) stable avec un rendement de 89 %.



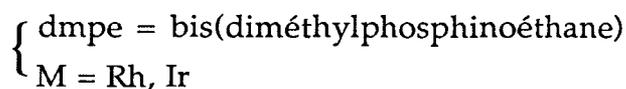
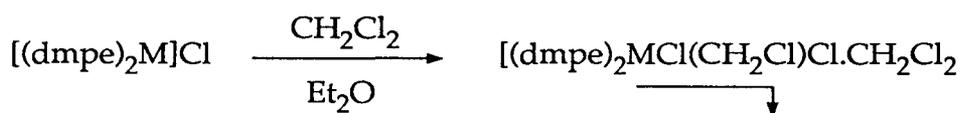
Burns et coll. [35] synthétisent le complexe **1** par réaction du complexe Rh(PPh₃)₃Cl sur le cyclenphosphorane (cyclenPH).

1 active le dichlorométhane par la réaction suivante :

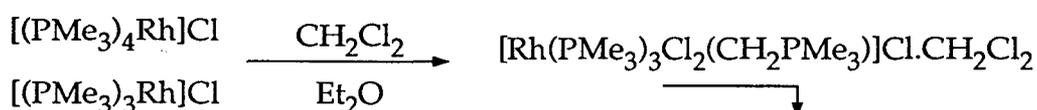


La formation de **2** passerait selon les auteurs par une addition oxydante du dichlorométhane sur le rhodium pour former intermédiairement une espèce Cl-[Rh]-CH₂Cl. Cette espèce instable conduit directement au complexe **2** par attaque nucléophile de son atome d'azote axial sur le méthylène avec déplacement de l'atome de chlore sur le centre métallique.

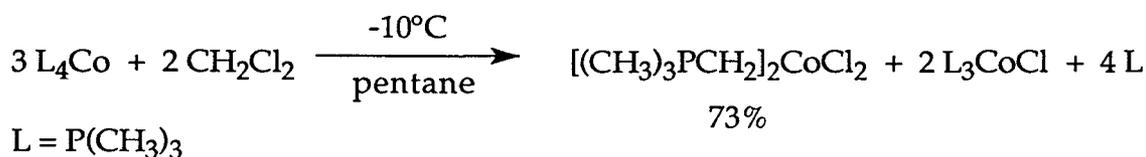
En utilisant des phosphines plus classiques, Marder et coll. [36] réussissent l'addition oxydante du dichlorométhane sur des complexes de rhodium(I) ou d'iridium(I) selon la réaction suivante :



La phosphine chélatante dmpe permet de conserver le motif M-CH₂Cl, tandis que le ligand triméthylphosphine entraîne une isomérisation du complexe qui se traduit par la migration d'une des phosphines sur le méthylène.



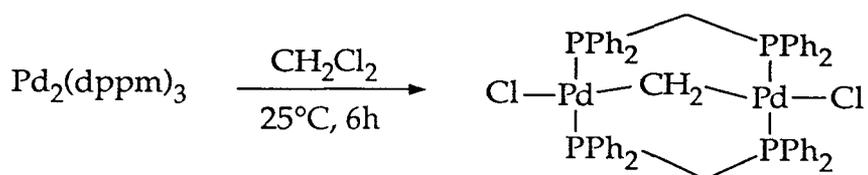
Il n'est pas rare de voir ainsi évoluer le produit d'addition du CH₂Cl₂ sur le complexe organométallique [35, 36]. Klein et Hammer [37] nous en donnent un autre exemple en décrivant l'action du cobalt(0) triméthylphosphine sur le dichlorométhane. La réaction ne s'arrête pas au motif Cl-Co-CH₂Cl mais évolue immédiatement vers un complexe du cobalt dichloré, ligandé par deux ylures alkylènetriméthylphosphoranes.



II.1.1.2 - Unité [M]₂(μ-CH₂)

La formation directe d'un pont méthylène M-CH₂-M par addition oxydante du CH₂Cl₂ est très rarement décrite. Les quelques exemples existants font appel à des complexes bimétalliques comportant des diphosphines chélatantes.

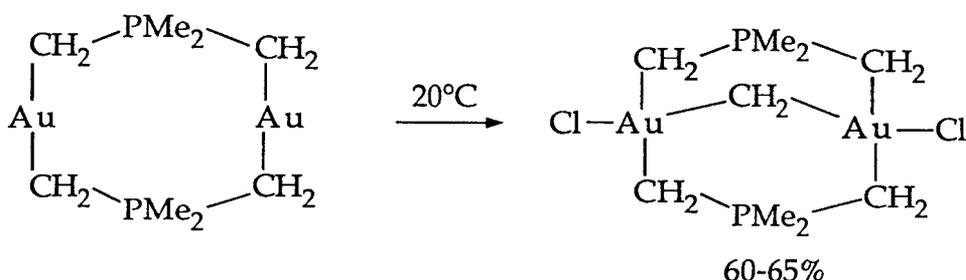
Ainsi Balch [38] et Stille [39] rapportent la double addition oxydante de CH₂Cl₂ sur le complexe bimétallique Pd₂(dppm)₃.



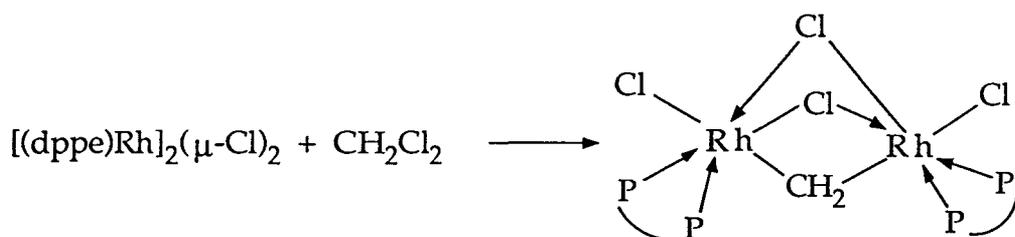
dppm = bis(diphénylphosphino)méthane

Notons que $\text{Pd}_2(\text{dppm})_3$ est également capable de subir cette double addition oxydante de CH_2Cl_2 par photolyse à température ambiante [40].

De la même façon, Jandik [41] utilise un composé bimétallique de l'or pour mener à bien cette réaction :



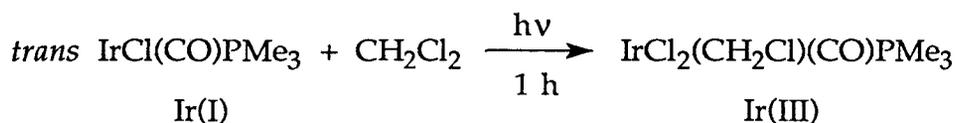
Enfin, Ball et coll. [42] obtiennent quantitativement en 36 heures et à température ambiante le produit d'addition oxydante de CH_2Cl_2 sur le complexe rhodié bimétallique $[(\text{dppe})\text{Rh}]_2(\mu\text{-Cl})_2$.



Une réaction similaire est également décrite [43] avec un complexe du rhodium(I)-acétylacétonate ligandé par des phosphines chélatantes (dppe).

II.1.2 - Addition oxydante induite par photolyse

Labinger, Osborn et Coville [44] rapportent l'addition oxydante photoinitiée du dichlorométhane sur un complexe de l'iridium(I). Il faut noter que cette addition n'est pas initiée thermiquement.

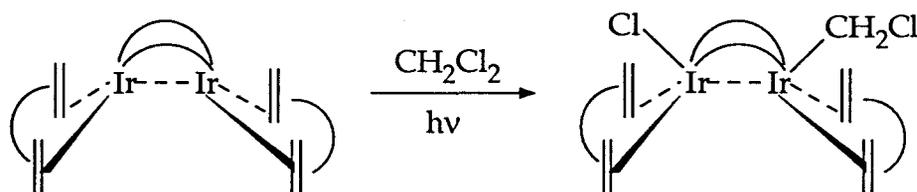


Le complexe d'iridium au degré d'oxydation(III) ainsi obtenu est instable sous exposition prolongée à la lumière.

De la même façon, Freedman et Mann [45] observent la formation d'une unité Ir-CH₂Cl photoinitiée. Ils utilisent pour cela le complexe Cp*Ir(η²-oxalate)(PMe₃) et détectent par RMN du proton le dérivé Cp*IrCl(CH₂Cl)PMe₃; celui-ci évolue rapidement vers le produit final Cp*Ir(III)Cl₂PMe₃. La photolyse provoquerait la formation de l'intermédiaire Cp*Ir(I)PMe₃ très réactif, responsable de l'activation du dichlorométhane.

Le remplacement de la triméthylphosphine par la tricyclohexylphosphine ne permet plus de mettre en évidence l'unité Ir-CH₂Cl et la réaction évolue directement vers le complexe dichloré Cp*Ir(III)Cl₂PCy₃.

En revanche, Cospar et Gray [46] isolent le produit d'addition oxydante du complexe dimérique [Ir(μ-pz)(COD)]₂ (pz = pyrazolyle, COD = cycloocta-1,5-diène) sur le dichlorométhane :



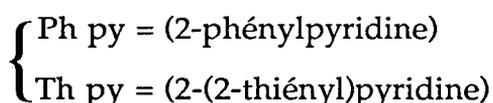
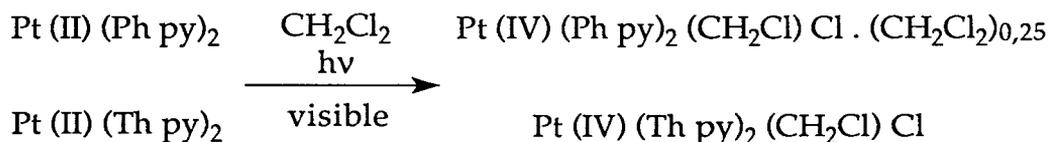
L'utilisation de la photochimie pour une telle activation de la liaison carbone-chlore du dichlorométhane est aussi nécessaire dans le cas de certains complexes zérovalents du platine [47] :



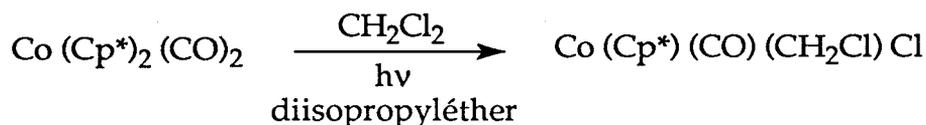
Traverso [48] étend cette réaction au métallocycle du platine L₂Pt(CH₂)₄ où L = PPh₃ et P(*n*Bu)₃ et suggère le passage par une espèce L₂Pt à 14 électrons responsable de l'addition oxydante du dichlorométhane. Le mécanisme de cette

réaction serait de nature radicalaire et débiterait par un transfert d'électron entre le complexe L_2Pt et CH_2Cl_2 .

D'autres complexes du platine mais cette fois-ci au degré d'oxydation(II) présentent la même propriété [49] et permettent l'addition photochimique du dichlorométhane pour conduire à un platine au degré d'oxydation (IV).



Nous pouvons également citer l'exemple d'une photolyse mettant en jeu un complexe du cobalt. Dahl et ses collaborateurs [50] ont en effet réussi à synthétiser un complexe carbonyle du cobalt(III) par addition oxydante de CH_2Cl_2 sous rayonnement lumineux.



Selon les auteurs, il s'agirait du premier exemple d'espèce (chlorométhyl)cobalt(III) isolée après addition oxydante du dichlorométhane sur un complexe du cobalt non porphyrinique [51].

II.1.3 - Conclusion

D'une manière générale, l'addition oxydante du dichlorométhane par des complexes neutres ou cationiques, induite ou non par photochimie, se fait par un centre métallique de faible degré d'oxydation. Cependant, nous avons pu citer quelques rares exemples où le centre métallique du complexe actif est à un degré supérieur à (I) : Au(II) [41], Ir(II) [46], Pt(II) [26, 27, 28, 49], Ru(IV) [30] .

Il y a peu de cas où l'addition oxydante se fait immédiatement [24, 25, 32] et celle-ci requiert dans la plupart des cas un temps de réaction de quelques heures à plusieurs jours.

L'addition oxydante nécessite l'emploi de ligands basiques ou chélatants entraînant une augmentation de la densité électronique autour du centre métallique afin de rendre possible l'insertion du métal dans la liaison carbone-chlore.

De plus, les ligands utilisés doivent être relativement encombrés stériquement. En effet, dans le cas contraire, ceux-ci possèdent la nucléophilie suffisante pour entraîner le déplacement de l'atome de chlore dans l'unité [M]-CH₂Cl [24, 35, 36, 37].

II.2 - Complexes anioniques

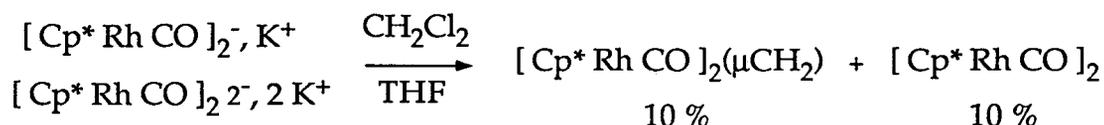
Remarquons que, dans le cas des complexes anioniques, l'addition oxydante, qui fait passer le centre métallique du degré d'oxydation (-X) au degré d'oxydation (-X+2), s'apparente à une substitution nucléophile d'ordre 2.

II.2.1 - Dichlorométhane

Les complexes organométalliques anioniques fortement nucléophiles sont capables de substituer le ou les atomes de chlore du dichlorométhane.

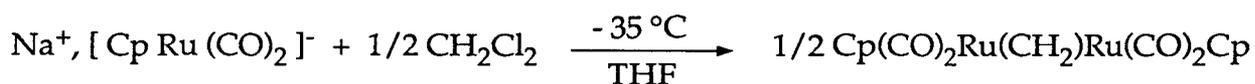
Comme dans le cas de complexes neutres ou cationiques, la formation d'un pont méthylène [M]₂(μ-CH₂) par attaque nucléophile à partir de CH₂Cl₂ est rare. Deux exemples sont cependant décrits.

Dans le premier cas, Krause et Bergman [52] synthétisent les complexes anioniques nucléophiles bimétalliques [Cp*₂RhCO]₂⁻, K⁺ et [Cp*₂RhCO]₂²⁻, 2K⁺ par réduction du dimère [Cp*₂RhCO]₂ sur amalgame de sodium. Les complexes rhodiés ainsi préparés réagissent sur CH₂Cl₂ suivant l'équation :



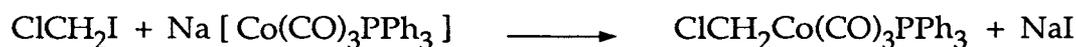
Le rendement est faible et une partie du complexe redonne le dimère initial. Ici, les complexes conservent leur liaison métal-métal tout au long de la réaction.

En revanche, le deuxième exemple décrit la préparation d'un pont méthylène sans liaison entre les deux centres métalliques [53] :



Le complexe ponté stable à -35°C se décompose à température ambiante au bout de 24 heures.

Remarquons que, dans la littérature, la formation de l'unité $[\text{M}]-\text{CH}_2\text{Cl}$ à partir des anions carbonyles métalliques se fait non pas avec le dichlorométhane mais plutôt avec le chloriodométhane plus réactif [17, 54].



$\text{M} = \text{Mo}, \text{W} ; n = 3$

$\text{M} = \text{Fe} ; n = 2$

Il est intéressant de noter que ces deux réactions de substitution de l'atome d'iode ne se produisent pas avec des anions métaux carbonyles non modifiés par un ligand triphénylphosphine ou cyclopentadiényle. Ainsi, CH_2ClI ne donne de réaction ni avec $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ [54] ni avec $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ [17]. Ce dernier cas conduit uniquement à la formation du dimanganèse décacarbonyle $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

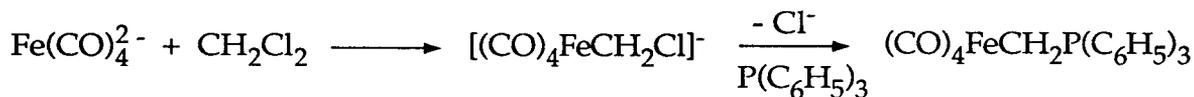
Le dicobaltoctacarbonyle et ses dérivés sous forme $\text{Co}(0)$ ou $\text{Co}(-\text{I})$ sont très couramment utilisés dans les réactions d'activation des dérivés chlorés. Nous l'avons déjà vu précédemment dans le cas de l'alcoxycarbonylation du chloroacétate d'alkyle. Dans ce cas là, la forme active du complexe est un cobalt au degré d'oxydation(-I).

La réaction de cette famille de composés avec le dichlorométhane n'a pas été étudiée du point de vue purement organométallique et ne concerne que des essais catalytiques de fonctionnalisation du dichlorométhane et plus généralement des dihalogénométhanés.

Nous y reviendrons dans le prochain paragraphe.

Signalons tout de même la substitution nucléophile du dichlorométhane par l'anion ferrate tétracarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ décrite par H. des Abbayes [55]. En présence du système de transfert de phase $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 ; \text{H}_2\text{O}/\text{NaOH } 1\text{M} ;$

$(\text{Bu}_4\text{N}^+)_2\text{SO}_4^{2-}$, l'unité $[\text{M}]\text{-CH}_2\text{Cl}$ est formée intermédiairement et celle-ci évolue rapidement vers la formation d'un ylure :



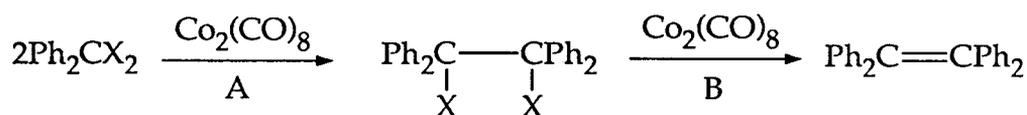
II.2.2 - Autres composés *gem*-dichlorés

L'activation de la liaison carbone-chlore par une substitution nucléophile se généralise à d'autres composés *gem*-dichlorés : le dichlorodiphénylméthane et le dichlorophénylméthane.

Coffey [56] ainsi que Seyferth et Millar [57] décrivent la réaction de couplage non catalytique du dichlorodiphénylméthane respectivement par le fer pentacarbonyle et par le dicobaltoctacarbonyle et ses dérivés $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$, $\text{NaCo}[\text{CO}]_3\text{PPh}_3$.



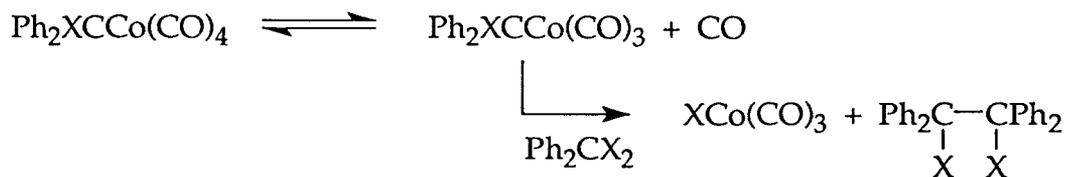
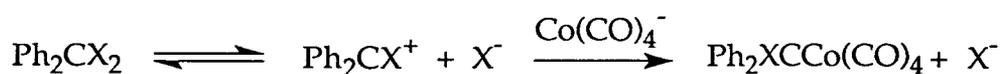
Seyferth et Millar proposent deux étapes pour cette réaction : un premier couplage suivi d'une déshalogénéation.



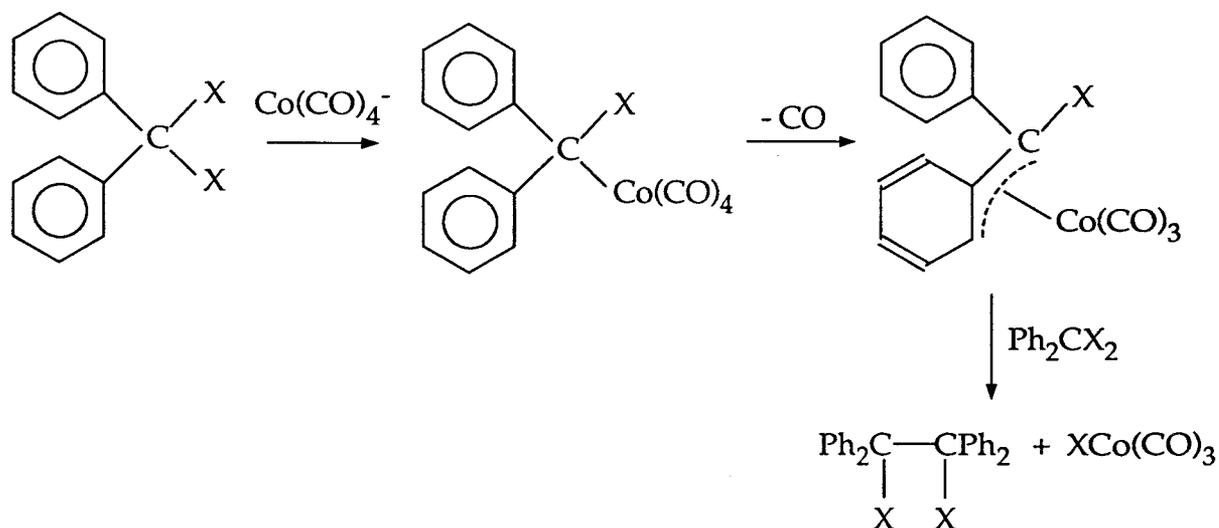
Les auteurs admettent alors que, dans tous les cas, c'est le cobaltate tétracarbonyle $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ qui est responsable du couplage. Par contre, le mécanisme de la réaction paraît moins évident.

Trois mécanismes possibles sont décrits :

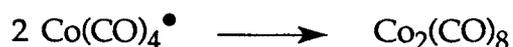
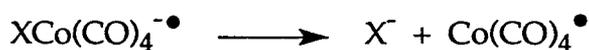
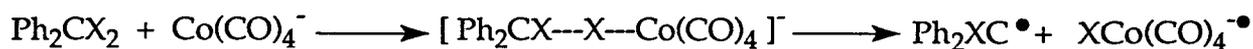
- un mécanisme polaire de type SN_1 :



- un mécanisme presque identique passant par la formation d'un intermédiaire π -oxapropényl ou π -benzyl :



- un mécanisme radicalaire impliquant le transfert initial d'un électron du cobalt vers le dérivé halogéné :



De la même façon, la deuxième étape de déshalogénéation pourrait se faire suivant un mécanisme polaire ou radicalaire.

En fin de réaction, le composé organométallique se retrouve sous différentes formes : $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ se dismute en $\text{Co}(\text{THF})_6[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ en milieu THF tandis que $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]$ plus stable en milieu THF forme rapidement et presque quantitativement le dimère $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$. Cette observation expérimentale serait plus en accord avec un mécanisme radicalaire qu'avec un mécanisme polaire.

En ce qui concerne le dichlorophénylméthane, Fry [58, 59] a rapporté récemment une réaction de couplage similaire à celle que nous venons de voir. Il utilise pour ceci comme composé organométallique de départ le cobalt(II)(salen) qu'il réduit électrochimiquement en $[\text{Co}(\text{I})(\text{salen})]^-$ responsable de la substitution nucléophile sur le dichlorophénylméthane [59] :



salen = bis(salicylidène)éthylènediamine, équivalent à un ligand de type L_4

Le complexe $\text{Co}(\text{III})$ serait à l'origine de la formation du radical $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}^\bullet$ et de la régénération de l'espèce $[\text{Co}(\text{I})(\text{salen})]^-$.

Les auteurs postulent pour ce mécanisme que le radical $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}^\bullet$ n'est pas réductible au potentiel de réduction de $\text{Co}(\text{II})\text{L}_4$. De plus, ce mécanisme est appuyé par plusieurs expériences voltammétriques.

II.2.3 - Conclusion

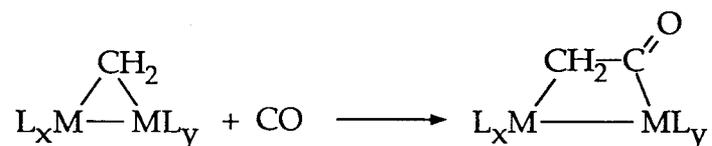
L'attaque nucléophile sur le dichlorométhane nécessite l'emploi de complexes organométalliques anioniques très nucléophiles. Les métaux carbonylés sont largement utilisés sous leurs formes réduites $[\text{M}(\text{CO})_x\text{L}_y]^{n-}$. Le ou les ligands L éventuellement présents permettent d'augmenter la densité électronique sur le centre métallique ; la substitution de l'atome de chlore est alors facilitée.

III - CARBONYLATION DU DICHLOROMETHANE

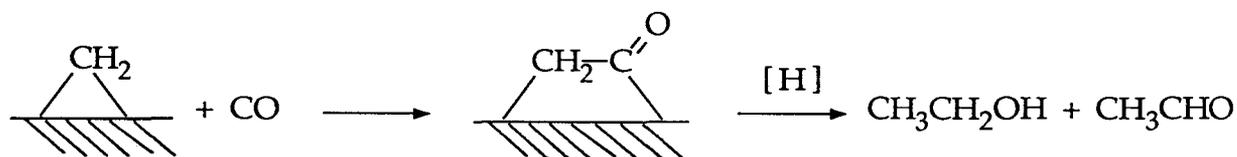
III.1 - Avant-propos

Parmi tous les exemples précédents d'activation de *gem*-dichlorés, très peu de travaux existent sur la réactivité des unités Cl-M-CH₂Cl ou M₂(μ-CH₂) vis-à-vis du monoxyde de carbone.

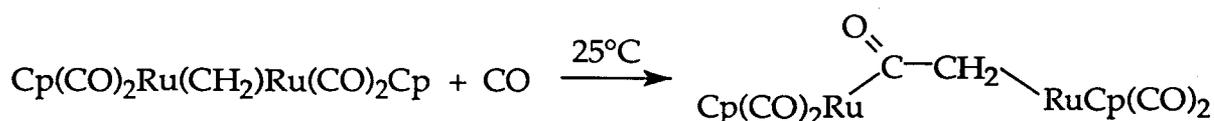
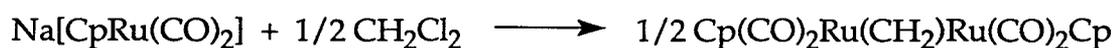
Signalons tout de même que l'insertion du monoxyde de carbone dans les ponts méthylènes des composés organométalliques a été étudiée par quelques auteurs [53, 60, 61, 62]. Cette réaction conduit à la formation d'un cétène coordiné.



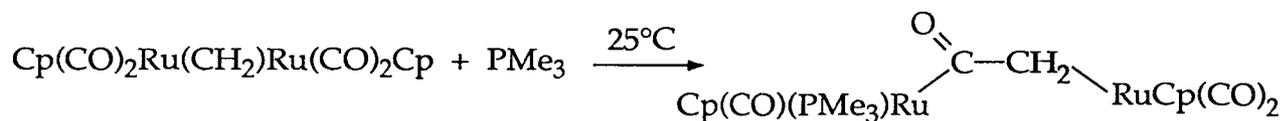
Cet intermédiaire est aussi invoqué en catalyse hétérogène [63] où la présence abondante de groupes méthylènes de surface permet, par exemple, la synthèse d'éthanol à partir du mélange gazeux monoxyde de carbone/hydrogène [64] :



Du point de vue organométallique, seuls Lin, Calabrese et Wreford [53] rapportent la formation d'une unité cétène à partir du dichlorométhane. En effet, ces auteurs nous décrivent la suite de réactions résumée ci-dessous :

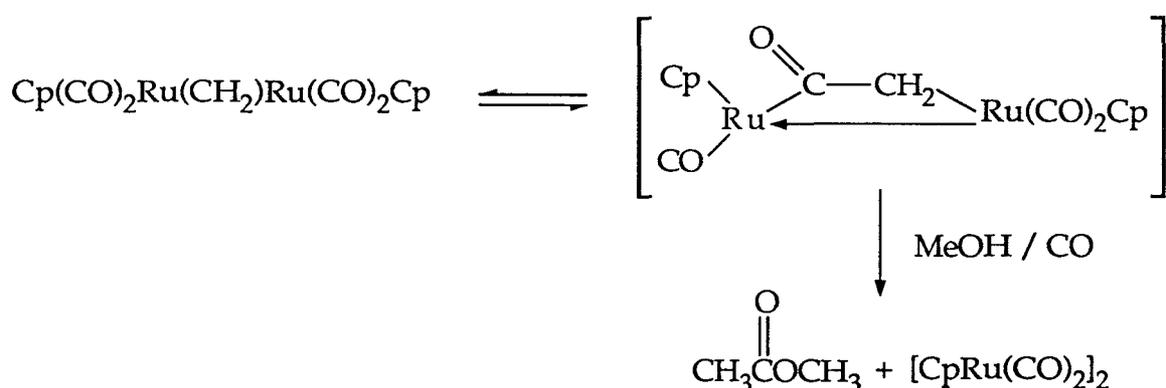


L'unité cétène peut être obtenue également en présence d'un large excès de triméthylphosphine :

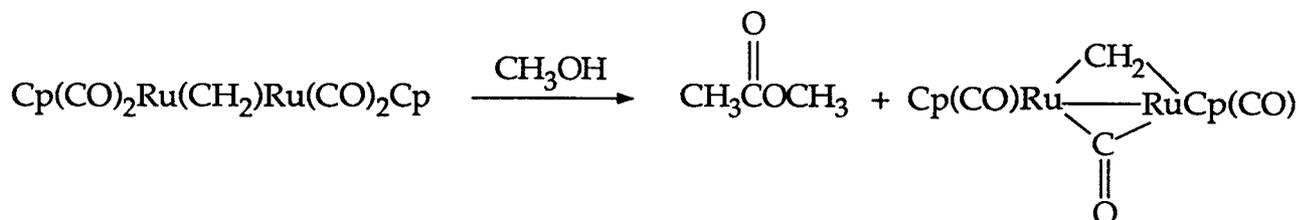


Il faut remarquer que dans ces cas de figure il n'existe pas de liaison métal-métal entre les deux atomes de ruthénium.

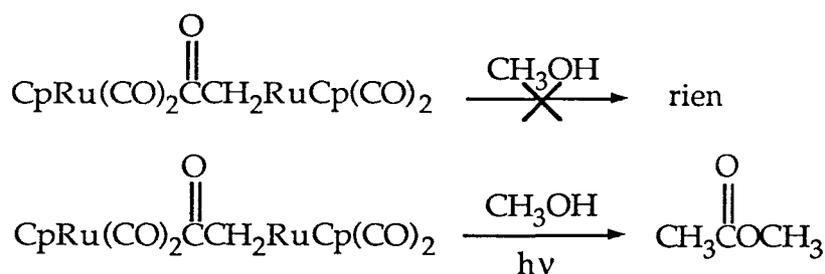
En présence du mélange méthanol/monoxyde de carbone, l'acétate de méthyle se forme directement à partir de l'unité Ru-CH₂-Ru. Le complexe de ruthénium se retrouve sous forme dimérique [CpRu(CO)₂]₂.



L'utilisation de méthanol seul permet également la formation de l'acétate de méthyle à partir du complexe Ru-CH₂-Ru. Le complexe du ruthénium se retrouve alors sous forme d'un dimère possédant un méthylène et un carbonyle pontés :



L'action du méthanol sur l'unité Ru-CH₂-CO-Ru ne sera effective que par photochimie, qui permet de créer un site de coordination libre sur le complexe bimétallique, condition nécessaire à la méthanolyse.

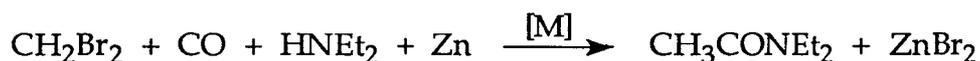


L'insertion du monoxyde de carbone dans la liaison M-CH₂X formée à partir de CH₂X₂ a aussi été mise à profit dans des réactions catalytiques pour conduire, en présence respectivement d'amines secondaires ou d'alcools aux amides ou aux esters voire aux diesters correspondants.

Il faut noter que les carbonylations plus faciles du dibromométhane et du bromochlorométhane sont souvent décrites parallèlement à celle plus délicate du dichlorométhane.

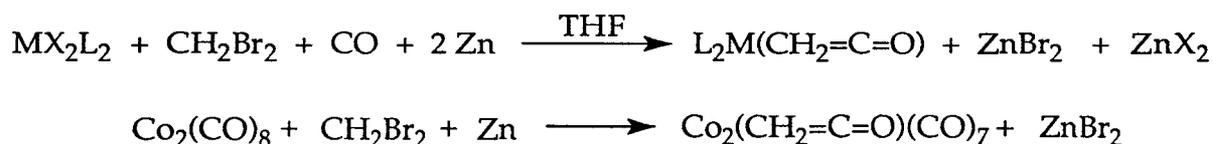
III.2 - Aminocarbonylation

L'aminocarbonylation du dibromo et du dichlorométhane a fait l'objet de travaux de la part de Miyashita et coll. [65, 66]. En présence de zinc, l'aminocarbonylation de CH₂Br₂ a lieu selon la réaction suivante :

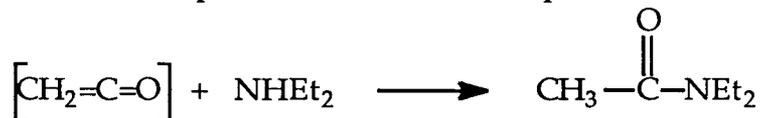


Le catalyseur utilisé peut être soit le dicobaltoctacarbonyle, soit un complexe du type MX₂(PPh₃)₂ où M = Ni, Pd, Pt et X = Cl, Br. Les rendements obtenus avec les catalyseurs MX₂(PPh₃)₂ dans le solvant THF vont de 5 à 10%. Les meilleurs résultats sont obtenus dans le benzène en présence de Co₂(CO)₈ comme catalyseur à une température de 50°C et sous une pression de monoxyde de carbone de 20 atm. On forme ainsi le diéthylacétamide avec un rendement voisin de 30%.

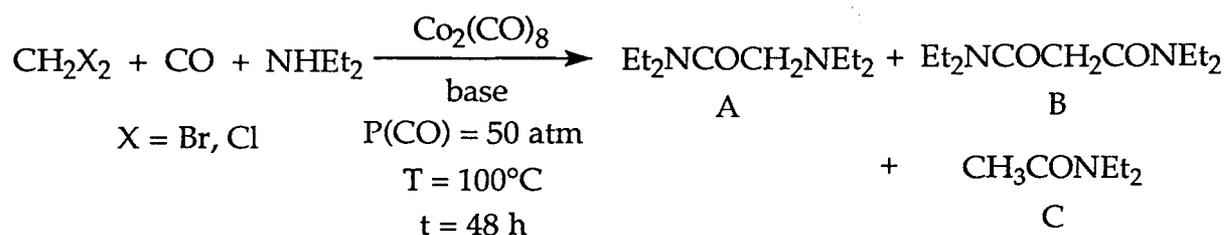
Le mécanisme proposé passe par la formation d'un cétène. En effet, des complexes η²(C,C)cétène du type M(CH₂=C=O)L₂ ont été isolés après la réaction de MX₂(PPh₃)₂ [67] ou de Co₂(CO)₈ [68] sur le dibromométhane et le monoxyde du carbone en présence de zinc.



Les complexes céteniques réagissent rapidement avec la diéthylamine pour donner stoechiométriquement l'amide correspondant.



En l'absence de zinc, le dibromométhane ainsi que le dichlorométhane donnent un mélange de trois produits [66] :

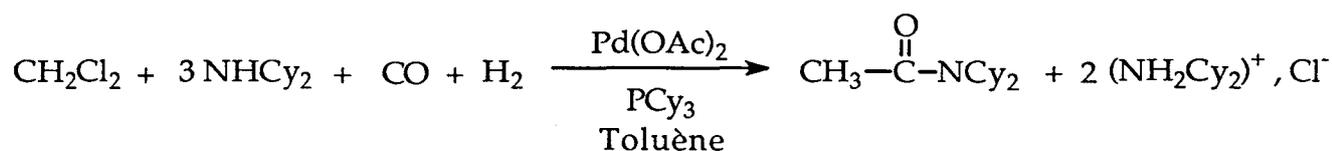


Dans le cas du dibromométhane, en fonction du solvant et de la base (NEt_3 ou K_2CO_3), chacun des trois produits peut être obtenu avec une sélectivité allant jusqu'à 60%. La conversion du dibromé varie de 14 à 21%. Quant au dichlorométhane, il est converti à 11% et les sélectivités respectives des produits A, B, C sont respectivement 76%, 15% et 9%.

Pour cette réaction, aucun véritable mécanisme n'a été proposé. Les auteurs signalent uniquement que l'espèce cobalt-amide $\text{Co}(\text{CONEt}_2)(\text{CO})_4$ provoque l'aminocarbonylation stoechiométrique du dérivé dibromé. Cette espèce est formée à partir du dicobaltoctacarbonyle selon la réaction de dismutation suivante :



Osborn [69] décrit l'aminocarbonylation du dichlorométhane par un complexe palladié sous atmosphère CO/H_2 .



Conditions : P(CO/H₂ : 1/1) = 30 bar

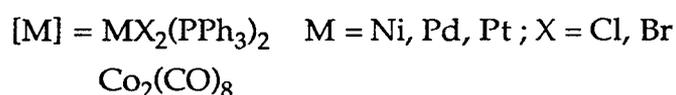
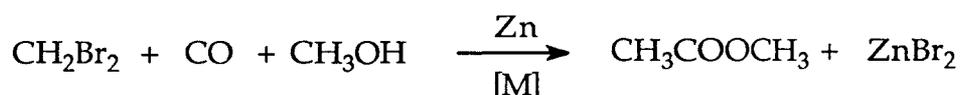
T = 180°C, t = 2,5 h

Le N,N-dicyclohexylamide est obtenu comme produit unique de la réaction mais avec un rendement faible d'environ 20%. L'espèce active est en fait Pd(PCy₃)₂ [24] qui permet également la carbonylation du chlorobenzène. Pd(PCy₃)₂ stabilisé par la dibenzylidèneacétone (dba) lui permet d'effectuer l'activation du dichlorométhane et de mettre en évidence le complexe Cl-Pd-CH₂Cl. Il propose ainsi un mécanisme réactionnel (schéma B).

III.3 - Alcoxy-carbonylation

III.3.1 - Obtention de monoesters

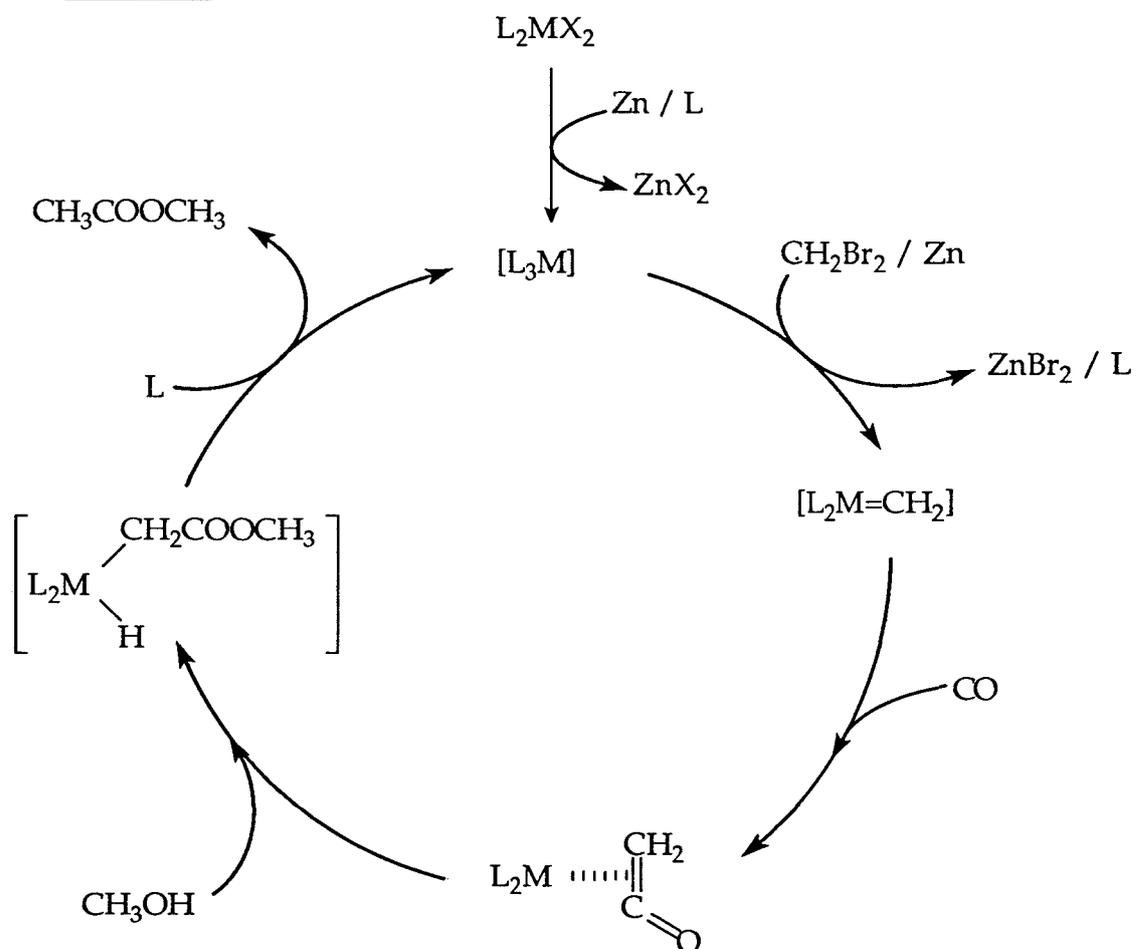
Miyashita [65, 68] décrit souvent la méthoxycarbonylation du dibromo-méthane en parallèle avec l'aminocarbonylation puisqu'il travaille avec des catalyseurs identiques pour ces deux réactions. Ainsi, en présence de zinc, l'acétate de méthyle est obtenu à partir du méthanol de la même façon que l'acétamide était obtenu à partir de la diéthylamine.



Les rendements en acétate de méthyle sont cependant un peu plus élevés que ceux obtenus en aminocarbonylation et ceci dans des conditions douces de température et de pression : 18°C et 4 atm. Ainsi, avec $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$, le rendement obtenu est de 16%. Celui-ci atteint 68% avec $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Comme dans le cas de l'aminocarbonylation, le mécanisme de la méthoxycarbonylation passerait par la formation d'un cétène ligandé au centre métallique. Le couplage du cétène se ferait dans ce cas avec le méthanol. Le cycle catalytique (schéma C) pourrait s'écrire de la façon suivante [65] :

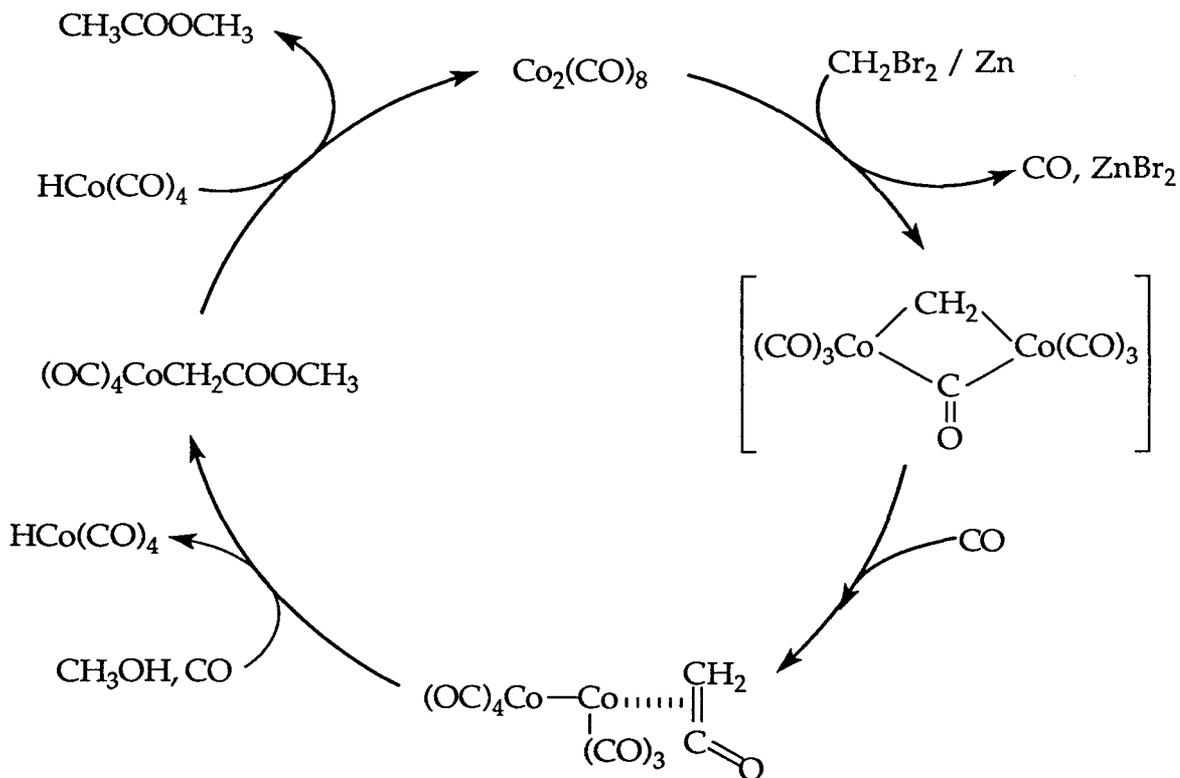
Schéma C



Les auteurs ne précisent pas la nature du ligand L. Celui-ci représente sans doute indifféremment le monoxyde de carbone ou la triphénylphosphine. La mise en évidence de l'hydrure métallique, espèce intermédiaire proposée par Miyashita, a échoué.

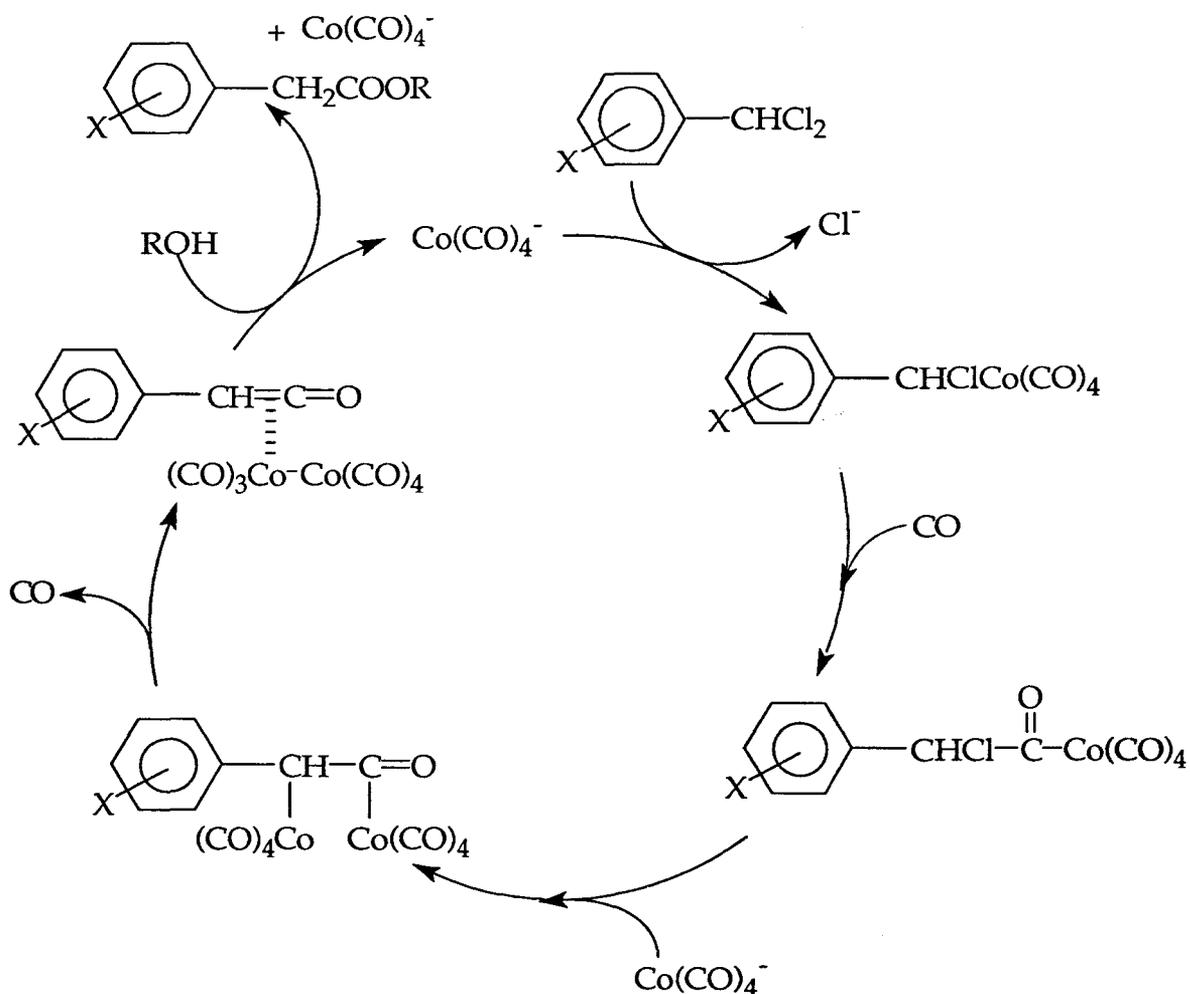
Si le catalyseur est le dicobaltoctacarbonyle, le cycle (schéma D) devient le suivant [68]:

Schéma D



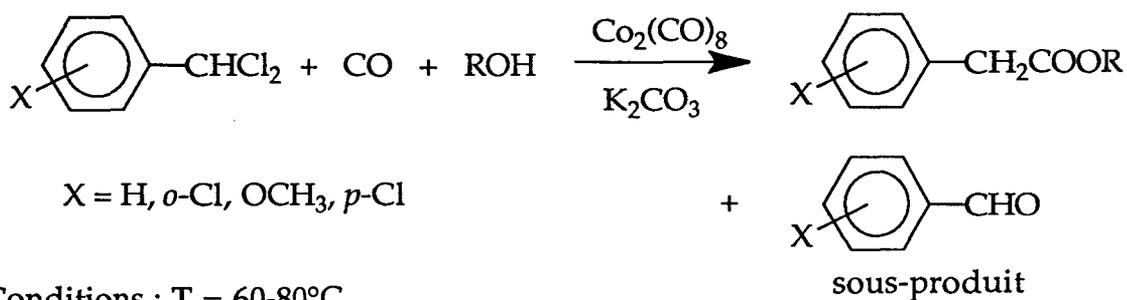
Les récents travaux de Shim [70, 71, 72] sur la méthoxycarbonylation d'autres *gem*-dichlorés, le dichlorophénylméthane et ses dérivés substitués sur le noyau aromatique, font état d'un mécanisme (schéma E) assez similaire à celui que nous venons de voir.

Schéma E



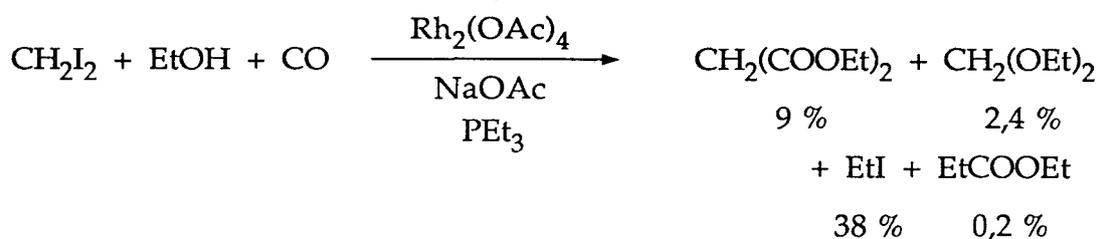
Shim propose la formation d'un intermédiaire cétène, qui par addition du méthanol, produirait l'acétate de méthyle tout en régénérant le catalyseur.

La base et l'alcool utilisés jouent un rôle important [70] puisque, toutes conditions opératoires identiques par ailleurs, leur nature influe énormément sur le rendement en phénylacétate d'alkyle (10 à 90%).



Conditions : T = 60-80°C

P(CO) = 30-60 atm



Conditions : 120 °C, P(CO) = 40 atm, t = 4 h

Conversion du CH₂I₂ : 15,4%

Sélectivité en CH₂(COOEt)₂ : 18 %

NR = 28

L'éthanol peut être remplacé par du méthanol ou du propan-2-ol mais en présence d'un alcool tertiaire, aucune réaction d'alcoxycarbonylation n'a lieu.

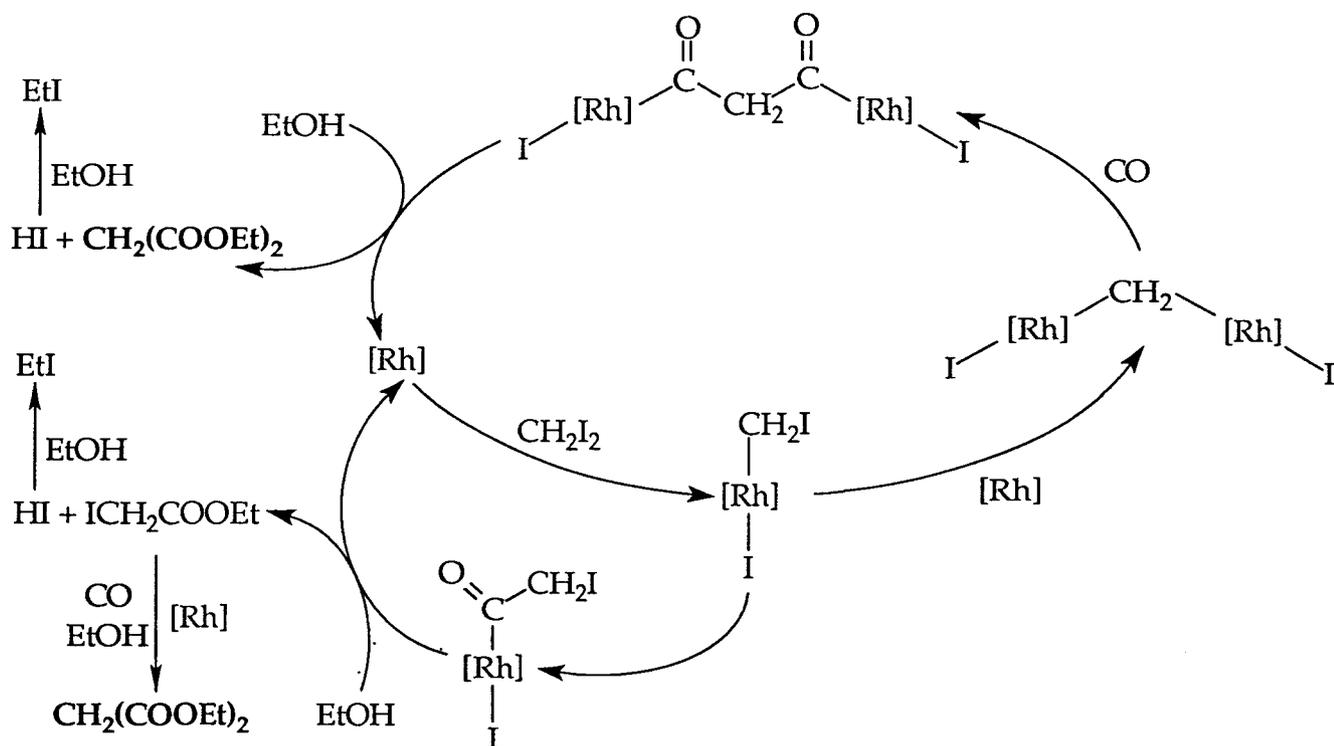
La sélectivité en malonate de diéthyle est augmentée jusqu'à 42 % lorsqu'un mélange équimolaire d'éthanol et de DMF est utilisé. Cependant, le diiodométhane converti à 46 % ne donne que 6,6 % de CH₂(COOEt)₂ et 9 % de EtI. Ainsi, la majeure partie du CH₂I₂ ayant réagi donne lieu à la formation de produits secondaires non décrits.

Les auteurs proposent deux mécanismes possibles (schéma F) pour la synthèse du malonate de diéthyle :

- soit par formation d'un pont méthylène entre deux atomes de rhodium, suivie d'une double insertion de monoxyde de carbone
- soit par une simple addition oxydante conduisant à la formation du iodoacétate d'éthyle. Ce dernier subirait alors une seconde alcoxycarbonylation pour conduire au malonate de diéthyle.

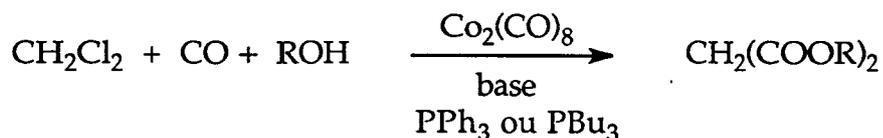
L'iodoéthane, produit majoritaire de la réaction, se formerait par attaque de l'acide iodhydrique formé intermédiairement sur l'éthanol.

Schéma F



L'obtention de malonates de dialkyle et en particulier du malonate de diméthyle à partir du dichlorométhane est en fait le but principal que nous nous sommes fixés. Cette réaction est décrite par Noboru et coll. [73] qui obtiennent différents malonates de dialkyle dans les conditions suivantes :

R = Et, Pr, iPr, nBu

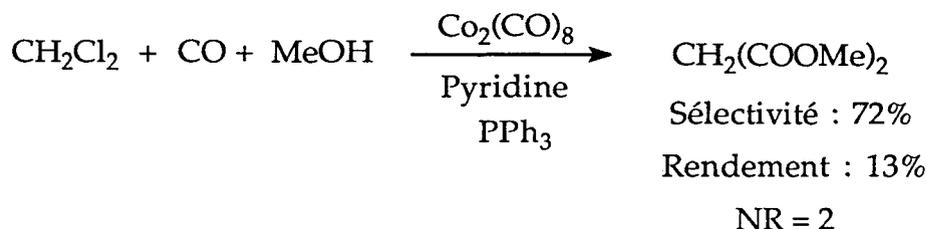


Conditions : 100-135°C, P(CO)=47-85 atm

t = 24h

Base = pyridine, Na₂CO₃, KOH, K₂CO₃

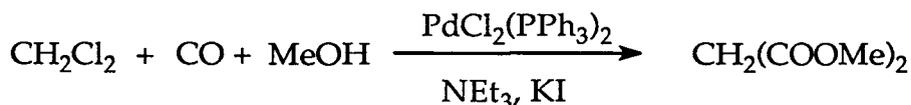
R = Me



Conditions : T = 120°C, P(CO)=45 atm
t=24h

Les sélectivités en malonates de dialkyle varient de 42 à 72% suivant la nature de la base et de l'alcool utilisés. Les rendements sont compris entre 13 et 27% (par rapport au réactif en défaut). Les conversions en CH₂Cl₂ varient de 11 à 35%.

Un brevet de Romano et Rivetti [77] donne un unique exemple de méthoxycarbonylation du dichlorométhane en malonate par un complexe palladié en présence d'iodure de potassium.

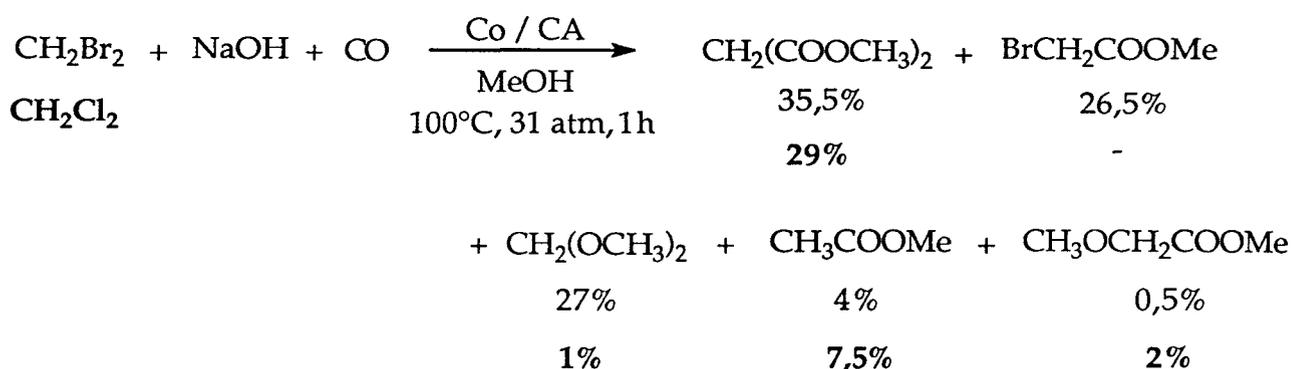


P(CO) = 50 atm, T = 100°C, t = 8h

La conversion en méthanol, en défaut par rapport au dichlorométhane, serait de 25% et la sélectivité en malonate de 87%.

Par catalyse hétérogène, Fijimoto et coll. [78] réussissent également à obtenir le malonate de diméthyle à partir du dibromométhane et du dichlorométhane. Le catalyseur est synthétisé par imprégnation d'un charbon actif commercial par des chlorures métalliques : CoCl₂, PdCl₂ et RhCl₃. La base utilisée est l'hydroxyde de sodium. De nombreux produits secondaires sont obtenus en même temps que le malonate de diméthyle. Il s'agit essentiellement du bromo-acétate de méthyle, du diméthoxyméthane ou méthylal, du méthyloxyacétate de méthyle et de l'acétate de méthyle.

Les sélectivités varient suivant les conditions opératoires et le meilleur rendement en malonate est obtenu dans les conditions suivantes :



A partir de CH_2Br_2 , des traces de méthane et de dioxyde de carbone sont également détectées.

En comparaison, l'utilisation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et d'hydroxyde de sodium à 140°C et sous 31 atm pour la méthoxycarbonylation du dibromométhane conduit, au bout d'une heure, à environ 17% de malonate, 16% de bromoacétate et 67% de méthylal.

IV - CONCLUSION GENERALE

Il est possible d'activer le dichlorométhane par addition oxydante induite par des complexes organométalliques aussi bien neutres ou cationiques qu'anioniques.

Pour que l'addition oxydante ait lieu, le complexe neutre ou cationique employé devra posséder des ligands basiques ou chélatants avec un encombrement stérique suffisant. L'attaque nucléophile se fera quant à elle à partir de complexes anioniques dérivés généralement de métaux carbonyles.

Dans les deux cas, le centre métallique doit posséder une densité électronique élevée.

Ainsi activé, le dichlorométhane peut être par la suite carbonylé. Les résultats catalytiques obtenus jusqu'à présent sur les réactions d'aminocarbonylation et d'alcoycarbonylation du dichlorométhane sont assez modestes et ne mettent en oeuvre que des dérivés organométalliques du palladium et du cobalt.

Notre choix d'entités catalytiques s'est donc porté sur certains des complexes organométalliques de ces deux métaux afin d'effectuer la méthoxycarbonylation du dichlorométhane en malonate de diméthyle.

CHAPITRE II

Méthoxycarbonylation de CH_2Cl_2

par voie chimique

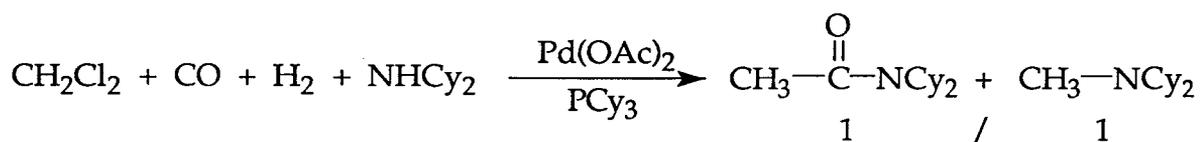
I - INTRODUCTION

Nous avons cherché à reproduire, dans un premier temps, les quelques résultats catalytiques qui nous sont proposés dans la littérature concernant l'aminocarbonylation [69] ou l'alcoycarbonylation du dichlorométhane [73, 77]. Puis, en nous inspirant des systèmes déjà existants, nous avons cherché à développer un système performant permettant la synthèse du malonate de diméthyle à partir du dichlorométhane par catalyse homogène. Nous présentons tout d'abord nos résultats catalytiques obtenus par catalyse au palladium, avant de décrire ceux obtenus par catalyse au cobalt.

II - ESSAIS AVEC LE PALLADIUM

II.1 - Complexe palladié ligandé par la tricyclohexylphosphine

Osborn et coll. [69] proposent la génération de cétènes à partir du dichlorométhane. En présence de base, la réaction devient en fait une aminocarbonylation du substrat selon le schéma suivant :



T = 180 °C, P = 30 bar, t = 2 h 30

Nous avons pu reproduire cette réaction et avons effectivement observé la formation du produit d'aminocarbonylation, le méthyldicyclohexylamide accompagné du produit de méthylation, la N-méthyldicyclohexylamine, présents en quantité égale.

Notre but étant la méthoxycarbonylation du dichlorométhane, nous avons essayé d'adapter ce système à notre objectif. Notons qu'Osborn cherchait également à synthétiser un chloroacétate d'alkyle par un procédé catalytique.

Le système est modifié et est basé sur le couple méthanol/monoxyde de carbone. Le catalyseur est le même que celui utilisé par Osborn [24, 69] et est introduit dans le milieu réactionnel sous différentes formes :

- a) Pd(OAc)_2 : diacétate de palladium(II) qui en présence de la phosphine dicyclohexylphosphine se réduit *in situ* en bis(dicyclohexylphosphine)palladium(0).

- b) $\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2(\text{dba})$: bis(dicyclohexylphosphine)(dibenzylidèneacétone)palladium(0) qui est synthétisé préalablement selon la méthode décrite dans la littérature [79]. Un protocole opératoire détaillé est donné dans la partie expérimentale. Le complexe est ensuite introduit seul ou en présence d'un excès de phosphine qui le stabilise.

Nous reportons dans le tableau 1 nos résultats obtenus lors de nos essais de méthoxycarbonylation du dichlorométhane par des complexes du palladium.

Tableau 1 : Essais de méthoxycarbonylation de CH_2Cl_2 par des complexes du palladium

Entrée	Catalyseur	mmol CH_3OH	T (°C)	t (h)	Résultats
1	a	300	180	20	qq % CH_3NCy_2 Cy_2NH_2^+ , Cl^-
2	a	50	180	19	ϵ CH_3NCy_2
3	b	300	130	48	-
4	c	300	130	20	-
4 bis	c	300	170	24	qq % CH_3NCy_2 Cy_2NH_2^+ , Cl^-
5d	c	300	170	18	-
6 ^e	a	50	180	19	CH_3NCy_2 ϵ $\text{CH}_3\text{CONCy}_2$

CH_2Cl_2 (25 mmol), NHCy_2 (50 mmol), toluène (19 ml), $\text{P}(\text{CO}) = 30$ bar

(a) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1 mmol) et PCy_3 (5 mmol)

(b) $\text{Pd}(\text{dba})(\text{PCy}_3)_2$ (0,22 mmol)

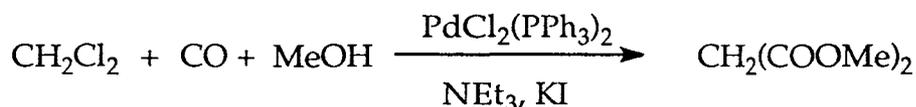
(c) $\text{Pd}(\text{dba})(\text{PCy}_3)_2$ (0,22 mmol) et PCy_3 (0,44 mmol)

(d) base utilisée : $\text{NEt}(\text{iPr})_2$ (50 mmol)

(e) P (mélange CO/H_2 : 1/1) = 30 bar

II.2 - Complexe palladié ligandé par PPh₃

Un des exemples revendiqué par Romano dans un brevet déposé par la société Anis SPA [77] était suffisamment intéressant pour donner lieu à une étude approfondie. Cet exemple décrit la réaction de méthyoxycarbonylation du dichlorométhane en malonate de diméthyle en présence d'iodure de potassium, catalysée par un complexe du palladium(II), PdCl₂(PPh₃)₂ :



$$P(\text{CO}) = 50 \text{ atm}, T = 100^\circ\text{C}, t = 8\text{h}$$

Le brevet annonçait une conversion du méthanol, réactif en défaut, de 25%, tandis que la sélectivité en malonate de diméthyle atteignait 87%.

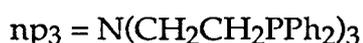
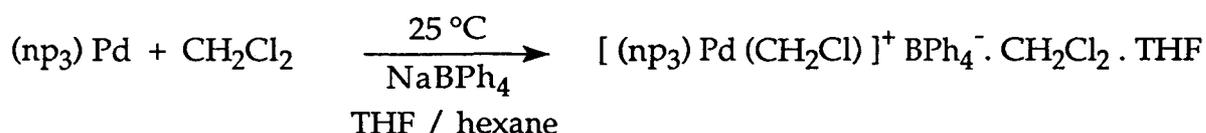
Le rapport molaire initial dichlorométhane/méthanol est de 2 environ. Le rendement en malonate de diméthyle est de 20% d'où une conversion du dichlorométhane en malonate de diméthyle d'environ 6,5%.

Malheureusement, nous n'avons pu reproduire l'exemple cité par Romano. Le test catalytique mené dans les conditions décrites précédemment ne nous a permis d'obtenir le malonate de diméthyle qu'à l'état de traces. Ceci étant, nous avons coupé court à toute poursuite de recherche avec ce système Pd(II)/KI.

II.3 - Pd(np₃)

Nous avons vu dans notre partie bibliographique que l'utilisation de ligands très particuliers permet de rendre le centre métallique plus apte à provoquer une addition oxydante du dichlorométhane. Il était intéressant de se pencher sur les potentialités de tels complexes du point de vue de la catalyse. La littérature ne révèle aucune réaction de ce genre, ce qui rendait encore plus attrayant cette recherche.

Notre choix s'est porté sur le complexe palladié décrit par Ghilardi et coll. [32] qui permet l'addition oxydante du dichlorométhane à température ambiante :



Nous avons tenté une catalyse de méthoxycarbonylation du dichlorométhane dans les conditions suivantes :

CH₂Cl₂ (25 mmol), MeOH (300 mmol), NHCy₂ (50 mmol),
Pd(np₃) (0,22 mmol), NaBPh₄ (0,22 mmol), THF (4-5 ml), toluène (15 ml)
P(CO) = 30 bar, T = 130°C, t = 24h

Ces conditions correspondent à celles précédemment utilisées avec le complexe bis(dicyclohexylphosphine)palladium(0).

Le seul produit identifiable de la réaction est le chlorhydrate de la base (NH₂Cy₂⁺,Cl⁻). De plus, le catalyseur est dégradé en palladium métallique.

II.4 - Conclusion des essais menés avec le palladium

Les tentatives de méthoxycarbonylation du dichlorométhane par des complexes palladiés via une addition oxydante sur le centre métallique ont été infructueuses.

Devant les difficultés rencontrées pour mener à bien ces manipulations et les résultats peu encourageants qui en ont découlé, il est apparu que ce mode d'activation du dichlorométhane n'était pas viable du point de vue de la catalyse.

Nous avons vu plus haut que les quelques exemples d'activation catalytique du dichlorométhane font appel essentiellement aux dérivés carbonylés du cobalt. L'attaque nucléophile sur le dichlorométhane est le point de départ de cette catalyse et elle mène au malonate de dialkyle avec des conversions et des rendements modestes [73].

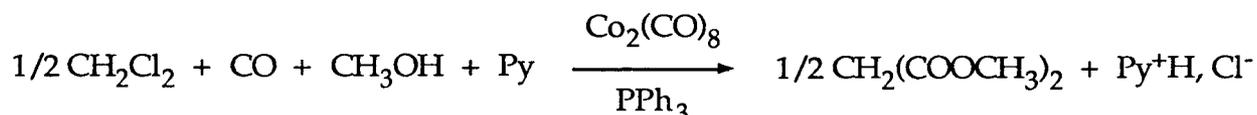
Nous nous sommes donc tournés vers ces systèmes plus prometteurs à base de cobalt dans la suite de notre travail.

III - ESSAIS AVEC LE COBALT

III.1 - Méthoxycarbonylation du dichlorométhane

III.1.1 - Description de l'exemple de référence

Les premiers essais sur la catalyse au cobalt concernent tout d'abord le système proposé par Noboru [73]. Rappelons que la métoxycarbonylation du dichlorométhane est obtenue dans les conditions opératoires suivantes :



La pyridine est utilisée en tant que base et dans l'équation bilan, son rôle est de capter l'acide chlorhydrique potentiellement formé. Le méthanol fait office de solvant, la pression de monoxyde de carbone est de 45 atm, la température de 120 °C et le temps de réaction est de l'ordre de 24 h.

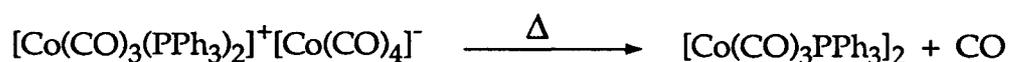
La pyridine est en défaut par rapport au dichlorométhane. Le rapport molaire pyridine/dichlorométhane, théoriquement de 2 pour une conversion totale en dichlorométhane, est ramené à 1,3. Le rapport molaire phosphine/dicobalt est de 2 et le rapport molaire dichlorométhane/catalyseur est fixé à 15.

Les auteurs annoncent une sélectivité en produit de carbonylation de 72 % par rapport au dichlorométhane consommé. Le malonate de diméthyle se forme avec un rendement de 13 % par rapport à la pyridine, réactif en défaut. La conversion du dichlorométhane est faible et atteint seulement 18 %.

III.1.2 - Le catalyseur

Le véritable catalyseur de la réaction de métoxycarbonylation est en fait l'anion cobaltate tricarbonyltriphénylphosphine $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]^-$, obtenu par réduction *in situ* de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$.

L'ajout de phosphine à une solution de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ permet la formation de ce complexe cobaltcarbonylphosphine selon les équilibres suivants [80, 81] :



La première réaction qui conduit à la formation du composé Co(-I)/Co(I), par dismutation du Co(0), se produit même à température ambiante [80, 82], spécialement dans les solvants polaires. Par contre, le produit de disubstitution $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ est obtenu par simple chauffage du composé ionique Co(-I)/Co(I) [83].

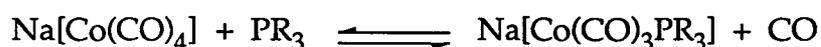
La dismutation du dicobaltoctacarbonyle induite par des bases (hydroxyde, alcoolate ou base de Lewis) est bien connue [84, 85]. Elle conduit à la formation d'un sel Co(II)/Co(-I) suivant les équations :



La substitution d'un ligand monoxyde de carbone par la phosphine sur l'ion cobaltate pour conduire à l'ion cobaltate modifié $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]^-$ est impossible selon certains auteurs [11, 84c, 86, 87]. Ainsi, la formation d'un tel ion cobaltate tricarbonyltriphénylphosphine ne pourrait provenir que de la dismutation du complexe dicobalthexacarbonylbis(triphénylphosphine). Cette dismutation se ferait sur le même mode que celle du dicobaltoctacarbonyle.

Des travaux récents de Ungvary et Wojcicki [88, 89] contredisent cette affirmation. En effet, ils décrivent pour la première fois une mise en évidence de la substitution aisée du ligand monoxyde de carbone dans $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ par les ligands monoxyde de carbone marqué, phosphites, phosphines ou oléfines activées. La nature du contrecation influe sur cet échange. Ainsi, les auteurs n'observent aucune réaction en utilisant l'ion PPN^+ , cation bis(triphénylphosphine)iminium, comme contrecation à température ambiante et pendant 48 heures.

Sous courant d'argon pour chasser le monoxyde de carbone, $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ réagit facilement avec des phosphites ou des phosphines selon l'équation :



Ce processus de substitution est accéléré sous rayonnement UV. De plus chacun des ligands PR_3 peut être remplacé par un ligand PR_3' moins basique jusqu'à l'établissement d'un équilibre. :



Fachinetti et Funaioli [90] remarquent que l'échange entre $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ et ^{13}CO gazeux ne se fait plus en présence de l'agent réducteur $[\text{CoCp}_2]$. Ces auteurs proposent donc que la substitution observée précédemment des ligands de l'anion cobaltate tétracarbonyle accompagné de contrecations alcalins dans le THF se fasse selon un mécanisme induit par des traces d'oxygène. Le sel $\text{PPN}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ réagit lentement avec l'air et ne subit donc aucune réaction de substitution. Ces mêmes auteurs vont plus loin et concluent que la labilité des ligands CO des complexes cobaltcarbonyles anioniques est grandement influencée par la présence, même catalytique, de complexes cobaltcarbonyles neutres, et inversement.

Il apparaît donc que, dans tous les cas, l'instauration d'un équilibre entre l'anion cobaltate tétracarbonyle et l'anion cobaltate tricarbonylphosphine n'est pas à exclure.

III.1.3 - Résultats catalytiques

Nous avons donc repris le système cobalt/phosphine/base de Noboru [73]. Nos tests catalytiques sont reportés dans les tableaux 2.1, 2.2 et 3. Ils concernent l'étude des paramètres suivants : nature et concentration de la base et du catalyseur, température et pression. L'étude de l'influence de la pression est également discutée sous forme de courbes (figure 1).

III.1.3.1 - Nature et concentration de la base et du catalyseur

Dans nos essais, nous avons remplacé la pyridine soit par le carbonate de potassium soit par le méthanolate de sodium. Les bases sont utilisées le plus souvent en défaut par rapport au substrat dichlorométhane (entrées 7, 12, 11) (rapport molaire pratique B/S = 1 au lieu de 2 en théorie).

Nous avons cherché à adoucir les conditions opératoires en nous plaçant sous une pression de 15 bar et à une température de 80 °C (cf III.1.3.2). Pour compenser, l'utilisation de la tributylphosphine, dont la basicité [91] est plus élevée que celle de la triphénylphosphine, permet une augmentation de la densité électronique autour du centre métallique et ainsi facilite l'attaque nucléophile sur le dichlorométhane (entrées 7, 9, 11).

Tableau 2.1 : Méthoxycarbonylation de CH₂Cl₂

Nature de la base et du catalyseur, Concentration de la base

entrée	Catalyseur	B/C	Base	B/S	P(CO) bar	T (°C)	temps h	% malonate ^c / réactif en défaut
7	Co ₂ (CO) ₈ + PPh ₃ ^a	20	Pyridine	1,3	45	120	20	13 % / base
8 ^b	Co ₂ (CO) ₈	55	K ₂ CO ₃	1	50	130	20	0
9	Co ₂ (CO) ₈	55	CH ₃ ONa	1	15	80	48	6 % / base
10	Co ₂ (CO) ₈ + PBu ₃ ^a	55	CH ₃ ONa	1	15	80	48	11,4 % / base
11	[Co(CO) ₃ PBu ₃] ₂	55	CH ₃ ONa	1	15	80	41	14 % / base
12 ^b	[Co(CO) ₃ PBu ₃] ₂	27	K ₂ CO ₃	0,5	15	80	48	8,4 % / base
13 ^b	[Co(CO) ₃ PBu ₃] ₂	55	K ₂ CO ₃	1	15	80	40	5 % / CH ₂ Cl ₂
14 ^b	[Co(CO) ₃ PBu ₃] ₂	110	K ₂ CO ₃	2	15	80	40	0,8 % / CH ₂ Cl ₂

CH₂Cl₂ : 5 cm³ (78 mmol); CH₃OH : 15 cm³ (370 mmol)

(a) rapport phosphine/Co₂(CO)₈ = 2

(b) l'action d'une mole de K₂CO₃ sur le méthanol fournit 2 moles d'ions méthanolates

(c) le % est exprimé par rapport au réactif en défaut qui peut être soit la base, soit le dichlorométhane

*Tableau 2.2 : Méthoxycarbonylation du dichlorométhane
Influence de la concentration du catalyseur*

entrée	Catalyseur	B/C	B/S	%malonate ^a / réactif en défaut
15	-	-	1	-
16	[Co(CO) ₃ PBu ₃] ₂	36	1	14,4 % / base
11	[Co(CO) ₃ PBu ₃] ₂	55	1	14 % / base
17	[Co(CO) ₃ PBu ₃] ₂	107	1	2,4 % / base

CH₂Cl₂ : 5 cm³ (78 mmol); CH₃OH : 15 cm³ (370 mmol); CH₃ONa : 4,2 g (78 mmol);
P(CO) = 15 bar; T= 80 °C; t = 40 h

(a) le % est exprimé en fonction du réactif en défaut qui peut être soit la base, soit le dichlorométhane

La synthèse préalable du catalyseur [Co(CO)₃PBu₃]₂ permet d'augmenter sensiblement le rendement en malonate de diméthyle (entrées 10, 11). Le catalyseur est préparé par la méthode de Hieber [80] à partir du dicobaltoctacarbonyle et de la tributylphosphine, mis à reflux de toluène pendant 16 h environ.

Remarquons également que l'utilisation d'un tel système catalytique nous permet d'augmenter le rapport molaire substrat/catalyseur de 15 [73] à 55 (entrées 7, 11).

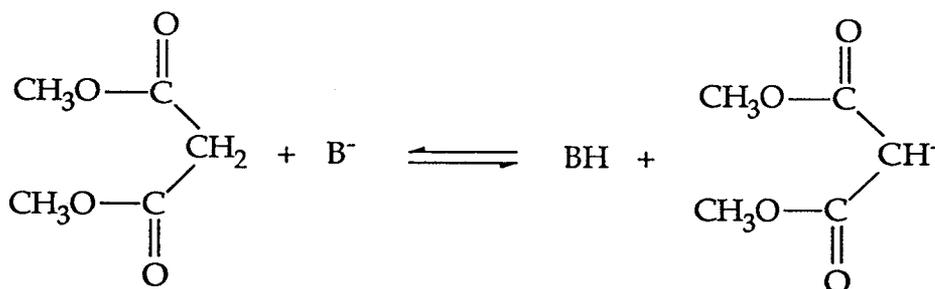
Nous observons expérimentalement une chute de pression progressive de monoxyde de carbone d'environ 15 à 20 bar au début de la réaction. Nous compensons cette chute de pression par des ajouts réguliers de monoxyde de carbone, et ceci jusqu'à ce que la pression demeure stable. Ce phénomène est également observé en l'absence de [Co(CO)₃PBu₃]₂ et sera discuté un peu plus loin.

Noboru ne donne pas de précision sur l'existence et la nature des produits secondaires. Rappelons que Fujimoto et coll. [78] font état de la formation de trois produits secondaires : le diméthoxyméthane, l'acétate de méthyle et le méthoxyacétate de méthyle lors de la méthoxycarbonylation du dichlorométhane et du dibromométhane par catalyse hétérogène.

La nature et la formation des produits secondaires de nos réactions sont discutées dans un paragraphe séparé (cf III.3.1.1).

L'utilisation conjuguée du méthanolate de sodium et de la tributylphosphine permet d'atteindre le meilleur rendement, certes modeste, en malonate de diméthyle (entrées 11, 16).

Les tableaux 2.1 et 2.2 montrent bien que le rapport optimal base/catalyseur se situe aux environs de 55 (entrées 16, 17, 11 du tableau 2.2) alors que celui base/substrat ne doit pas dépasser 1 (entrées 13, 14 du tableau 2.1). Il faut remarquer que dans le cas où le rapport molaire base/substrat est égal à 2 (entrée 14), le rendement en malonate de diméthyle passe par un maximum et chute de façon rapide en une ou deux heures (7 % en 20 h, 0,8 % en 22 h). Ceci peut s'expliquer si on considère qu'en milieu fortement basique, le malonate de diméthyle formé est converti en son sel par arrachement de l'un de ses hydrogènes acides selon l'équilibre acido-basique suivant :



Les pKa des couples méthanol/méthanolate et malonate/anion malonique sont respectivement de 15,2 et 13, d'où une constante d'équilibre d'environ $10^{2,2}$ [92a]. L'équilibre est donc fortement déplacé dans le sens de la formation de l'anion malonique. Signalons toutefois que la présence de cet anion n'a pu être mise en évidence en fin de réaction ni par acidification, ni par méthylation.

La concentration de la base dans le milieu a donc une grande importance, ce qui rejoint les conclusions de Prange et Chalawi [2] pour la synthèse du malonate de diméthyle par alcoxycarbonylation du chloroacétate de méthyle.

Cependant, une concentration en base trop faible ralentit la réaction et entraîne une diminution du rendement en malonate de diméthyle.

III.1.3.2 - *Influence de la température et de la pression*

Les conditions de température et de pression utilisées dans la plupart de nos manipulations sont déduites de quelques essais préliminaires regroupés dans le tableau 3.

*Tableau 3 : Méthoxycarbonylation de CH₂Cl₂
Influence de la température et de la pression*

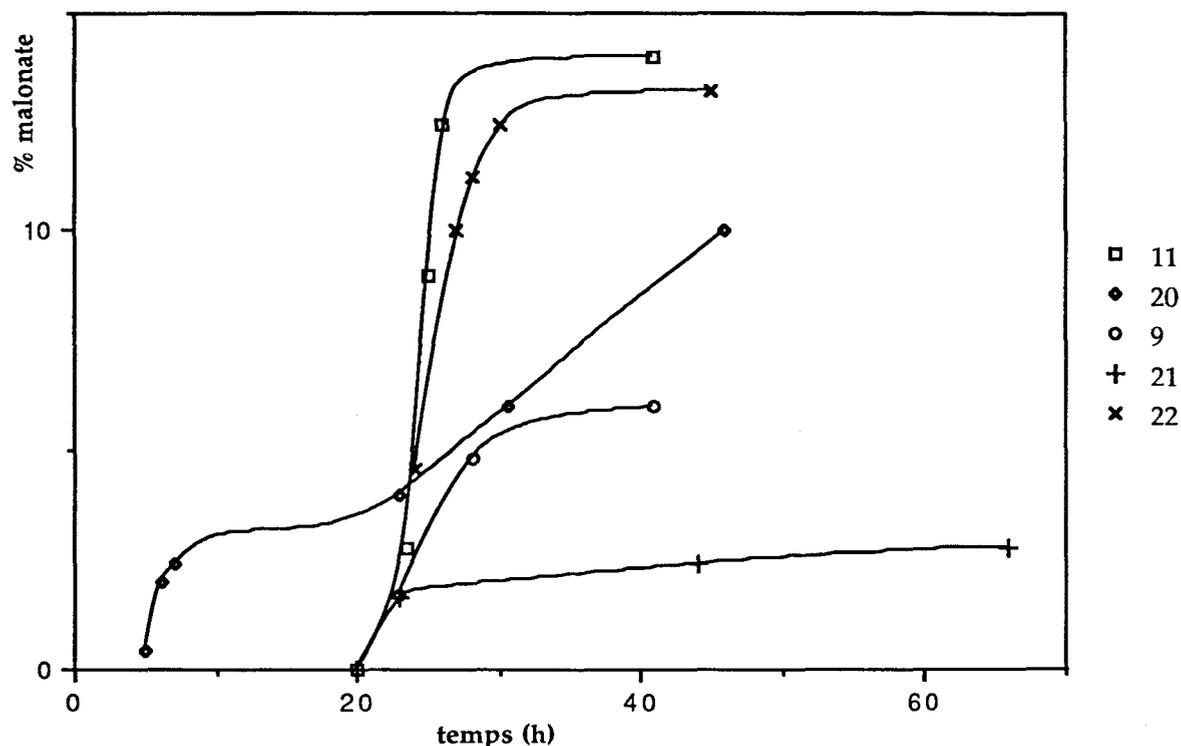
entrée	Catalyseur	T (°C)	P _{CO} (bar)	temps (h)	% malonate de diméthyle
18	[Co(CO) ₃ PBu ₃] ₂	60	15	55	3,6
11	[Co(CO) ₃ PBu ₃] ₂	80	15	40	14
19	[Co(CO) ₃ PBu ₃] ₂	120	15	24	0
20	[Co(CO) ₃ PBu ₃] ₂	80	40 (15) ^a	24 (45) ^a	4 (10) ^a
9	Co ₂ (CO) ₈	80	15	40	6
21	Co ₂ (CO) ₈	80	40	40	2,8
22	[Co(CO) ₃ PBu ₃] ₂	80	10	40	13,2

CH₂Cl₂ : 5 cm³ (78 mmol); CH₃OH : 15 cm³ (370 mmol); catalyseur : 1,42 mmol;
CH₃ONa : 4,2 g (78 mmol)

(a) La pression est ramenée de 40 à 15 bar au bout de 24 heures (cf courbes de la figure 1)

Pour une température de 80 °C (entrées 18, 11, 19), le meilleur rendement en malonate de diméthyle est obtenu. L'influence de la pression est plus intéressante à étudier. Le tableau 3 regroupe les résultats bruts (entrées 11, 20, 9, 21, 22) mais ceux-ci sont repris sous forme d'un graphe %(malonate) = f(t) plus explicite.

Figure 1 : % malonate de diméthyle en fonction du temps



Le graphe rend bien compte non seulement de l'effet de la pression sur l'évolution de la réaction mais également du temps d'induction important (environ 20 h) que demande l'apparition de malonate de diméthyle.

L'effet de la tributylphosphine est illustré en comparant les courbes 11 et 9 ou 20 et 21. L'augmentation de la pression influence beaucoup l'évolution de la réaction catalysée par $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$. En effet, sous une pression de 40 bar, le malonate de diméthyle est formé au bout de cinq heures de réaction (courbe 20). Cependant, sa cinétique de formation est fortement ralentie, pour ne pas dire stoppée, aux environs de 5%. En baissant la pression de 40 à 15 bar, la production de malonate de diméthyle reprend lentement et le pourcentage atteint 10% au bout de 46 heures. Ce phénomène ne se produit pas en présence de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, même si sous une pression de 40 bar (courbe 21), le rendement final est divisé par 2 par rapport à une pression de 15 bar (courbe 9).

Sous une pression plus forte, la vitesse de formation du malonate de diméthyle est accrue. Mais le ligand tributylphosphine serait plus facilement déplacé par le ligand monoxyde de carbone, ce qui peut expliquer l'arrêt de la formation de malonate de diméthyle. La catalyse ne reprend qu'après une baisse de la pression jusqu'à 15 bar.

III.1.4 - Conclusion

Nos premiers essais catalytiques nous confrontent à deux problèmes majeurs. D'une part, notre système catalytique présente une période d'induction très importante et le malonate de diméthyle n'est visible qu'au bout de 20 heures environ. D'autre part, une fois la catalyse commencée, celle-ci s'arrête relativement rapidement et atteint quasiment son maximum en 5 heures de réaction.

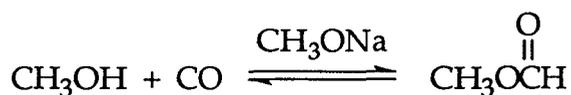
La suite de notre travail a donc consisté à expliquer et éventuellement à contourner ce double problème.

III.2 - Temps d'induction

III.2.1 - Etablissement de l'équilibre formiate de méthyle/méthanol

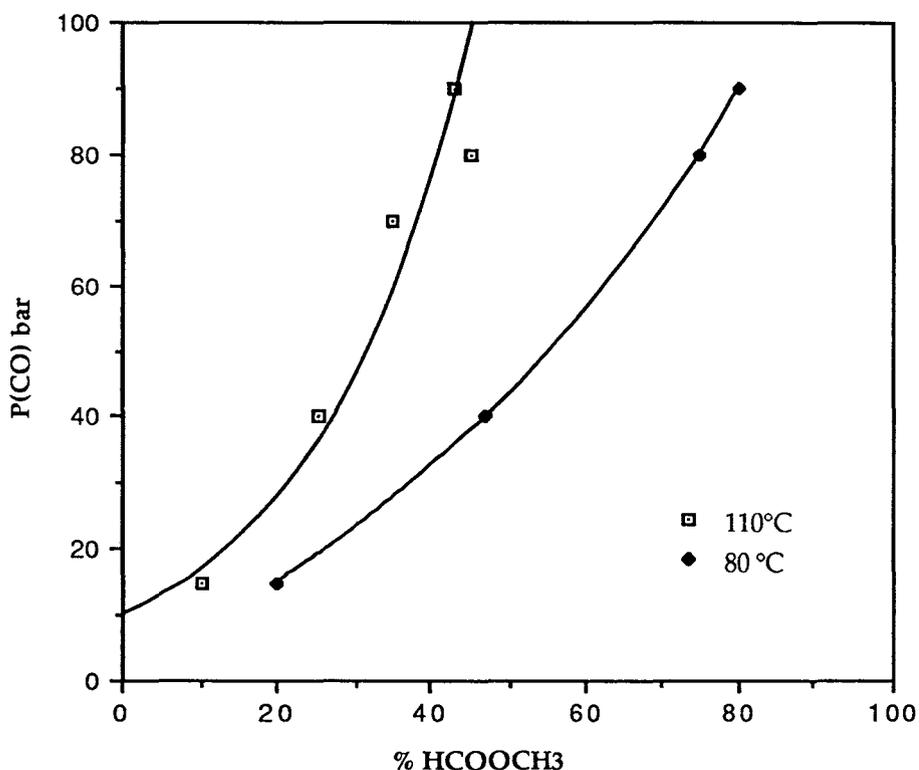
Lors des 20 heures au cours desquelles aucun produit de réaction ne se forme, nous enregistrons une perte de pression de monoxyde de carbone. Celle-ci débute durant la montée en température de l'autoclave et nous la compensons au fur et à mesure en maintenant une pression à peu près constante de 15 bar. Ces fluctuations durent pendant près de 3 à 4 heures et représentent au total une consommation de CO d'environ 20 bar, ceci sous une température de 80 °C.

Cette perte de pression est facilement explicable. Elle est due à la formation de formiate de méthyle à partir de méthanol en présence de CO et de méthanolate de sodium.



Le méthanolate de sodium est le catalyseur de cet équilibre. Ce dernier est fonction de la température et de la pression en monoxyde de carbone, comme le montre la figure 2 [93].

Figure 2 : Influence de la pression de monoxyde de carbone sur le % de formiate de méthyle à différentes températures



Ainsi dans notre cas, par extrapolation de la courbe pour une température de 80 °C et sous une pression de 15 bar, le mélange méthanol/formiate de méthyle est à l'équilibre dans les proportions 80/20 environ.

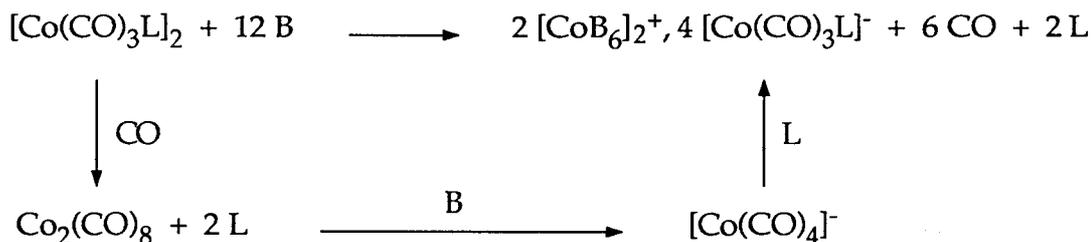
Cet état de fait est confirmé par l'expérience. Si nous remplaçons le méthanol du mélange initial par un mélange méthanol/formiate de méthyle dans les proportions 80/20, nous n'observons plus de consommation de monoxyde de carbone durant la période d'induction qui précède la production de malonate.

De plus, le malonate de diméthyle commence à apparaître en CPV au bout de 18 heures au lieu de 20 heures en partant de méthanol seul.

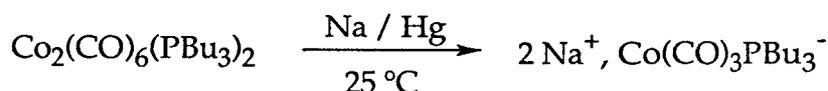
Donc, la formation du formiate de méthyle dans nos conditions réactionnelles est en partie responsable du temps d'induction observé. Cependant, ce phénomène est loin d'expliquer les 18 heures d'induction restantes et il semble raisonnable d'imputer ce laps de temps à la formation tardive de la véritable espèce catalytique $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]$.

III.2.2 - Dismutation du catalyseur

Comme nous l'avons vu précédemment, la forme active du catalyseur, c'est-à-dire le cobalt au degré d'oxydation (-I), pourrait provenir de la dismutation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ produit par déplacement de deux ligands L de la forme dimérique $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ et ceci sous l'action de la base méthanolate présente dans le milieu et de la pression de CO [11].



Une autre synthèse du cobaltate est connue depuis longtemps [94] et est effectuée sur amalgame de sodium dans le THF.



La réduction est rapide et totale en 30 minutes. Le cobaltate synthétisé par ce biais nous a permis de vérifier notre hypothèse d'une dismutation difficile du catalyseur dans nos conditions expérimentales.

En effet, en effectuant la méthoxycarbonylation du dichlorométhane dans les conditions suivantes :

- CH_2Cl_2 : 78 mmol (5 cm^3)
- CH_3OH : 370 mmol (15 cm^3)
- CH_3ONa : 78 mmol (4,2g)
- $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]$: 2,8 mmol
- $T = 80^\circ\text{C}, P = 15 \text{ bar}$,

le malonate de diméthyle est identifié au bout de 3-4 heures de réaction et atteint le rendement habituel d'environ 15% au bout d'une dizaine d'heures. La réaction se déroule donc de façon identique aux autres déjà présentées plus haut, mis à part le fait que la période d'induction est considérablement diminuée et ramenée à 3-4 heures.

Ainsi, par réduction préalable du catalyseur, nous nous sommes affranchis de la dismutation de l'espèce bimétallique qui s'avère être très lente en milieu méthanolique en présence de CH_3ONa et de CO.

III.2.3 - Conclusion

La période d'induction de 20 heures inhérente à tous les essais catalytiques réalisés précédemment est donc due aux deux phénomènes suivants :

- l'établissement de l'équilibre entre le méthanol et le formiate de méthyle en présence de méthanolate de sodium et sous 15 bar de CO qui pourrait être une réaction compétitive à la méthoxycarbonylation par mobilisation du CO dissous en solution. L'équilibre est atteint en 2 ou 3 heures à 80 °C.

- la formation de l'espèce catalytique anionique cobaltate par dismutation de $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PBU}_3)]_2$ en milieu basique. $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]^-$ n'est actif qu'après une quinzaine d'heures à 80°C sous 15 bar de CO.

Ainsi, il est possible de réduire cette période d'induction d'une durée de 20 heures à seulement 1h30, si le catalyseur est préalablement réduit et si le méthanol est remplacé par un mélange méthanol/formiate de méthyle dans les proportions 80/20.

La période d'induction d'1h30 correspond approximativement au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermique à 80 °C.

III.3 - Désactivation du système catalytique

III.3.1 - Défaut de réactif

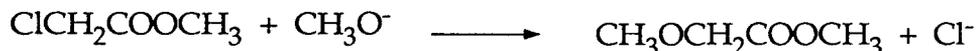
III.3.1.1 - Nature des produits secondaires

Pour améliorer le rendement en malonate de diméthyle, tout en nous plaçant dans des conditions relativement douces de température et de pression, nous avons été amenés à utiliser le méthanolate de sodium au lieu d'une amine ou d'un carbonate. L'utilisation d'une telle base permet d'augmenter le rendement en produit de carbonylation, le malonate de diméthyle, mais entraîne la formation de deux produits secondaires importants, le méthyoxycétate de méthyle et le diméthoxyméthane ou méthylal qui correspond à l'acétal du formol obtenu classiquement par méthanolyse acide du paraformaldéhyde. Nous obtenons donc les mêmes produits secondaires que ceux décrits par Fujimoto [78] en catalyse hétérogène.

Le diméthoxyméthane est formé dans notre cas par réaction de Williamson [92b] qui n'est autre qu'une double substitution nucléophile des deux atomes de chlore du dichlorométhane par l'anion méthanolate:



Le méthoxyacétate de méthyle obtenu en quantité moindre pourrait provenir de la substitution nucléophile du chlore du chloroacétate de méthyle par la base :

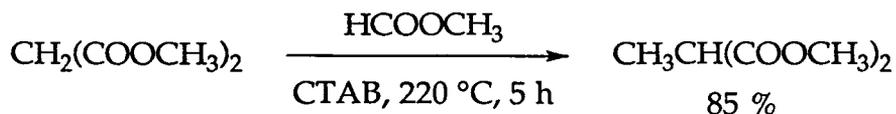


Ce produit secondaire est également rencontré lors de l'alcoxycarbonylation du chloroacétate de méthyle [1-7] et sa formation est inhibée par contrôle de la concentration de la base dans le milieu [2].

Signalons également la présence de deux autres produits secondaires qui se trouvent à l'état de traces dans nos manipulations. En effet, les analyses spectrométriques de masse montrent la présence d'acétate de méthyle, de méthylmalonate de diméthyle et de diméthylmalonate de diméthyle.

L'acétate de méthyle est difficilement détectable en chromatographie phase gaz car il présente un temps de rétention très proche de ceux de nos solvants, le méthanol et le formiate de méthyle. Sa présence est cependant confirmée en substituant le couple méthanol/méthanolate de sodium par le couple *isopropanol/isopropanolate* de sodium, toutes conditions opératoires restant identiques par ailleurs. Dans ce cas, l'analyse du brut réactionnel permet de mettre plus facilement en évidence la formation d'acétate d'*isopropyle* en faible quantité. Celui-ci est accompagné du diisopropoxyméthane et d'*isopropoxyacétate d'isopropyle* en plus, bien entendu, du malonate de diisopropyle. Nous obtenons donc avec le couple $i\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} / i\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^-\text{Na}^+$, des produits de réaction similaires à ceux de la méthoxycarbonylation.

La formation de méthylmalonate de diméthyle en très faible quantité n'est pas aisée à expliquer. Cependant de récents travaux de Ben Taleb et Jenner [95] font état d'une possible méthylation du malonate de diméthyle par le formiate de méthyle dans les conditions opératoires suivantes :



CTAB : bromure de cetyltriméthylammonium

Dans notre cas, le milieu basique permettrait la méthylation par le formiate de méthyle grâce au passage par l'intermédiaire ionique $\text{Na}[\text{CH}(\text{COOCH}_3)_2]$. Ce

schéma réactionnel reste spéculatif. S'agissant de traces, des études plus poussées relatives à ce mécanisme ne nous sont pas apparues justifiées.

III.3.1.2 - *Résultats catalytiques*

Nous avons effectué des tests catalytiques avec des systèmes à base de cobalt en présence de base dont les résultats sont reportés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Alcoxycarbonylation de CH₂Cl₂ : nature et quantité des produits secondaires

entrée	Catalyseur	%d malonate	%d méthoxy acétate	%d diméthoxy-méthane	Sélectivité malonate %	conversion de la base %
23	-	0	0	95	0	95
12 ^b	[Co(CO) ₃ PBu ₃] ₂	8,4	0	~ 80	~ 10	~ 90
24	[Co(CO) ₃ PBu ₃] ₂	14	2,6	~ 70	~ 15	~ 90
25	Co ₂ (CO) ₈	5,6	4,6	~ 80	~ 6	~ 90
26 ^a	NaCo(CO) ₃ PBu ₃	17	2,8	59	21	79
27 ^{a,c}	NaCo(CO) ₃ PBu ₃	28	3,5	42	38	73,5

[Co(CO)₃PBu₃]₂ : 1,4 mmol; CH₂Cl₂ : 5 cm³ (78 mmol); CH₃OH : 15 cm³;

CH₃ONa : 4,2 g (78 mmol); P(CO) = 15 b; T = 80 °C; t = 40 h; B/C = 55; B/S = 1

(a) CH₃OH/HCOOCH₃ = 80/20; [Co(CO)₃PBu₃]₂ préalablement réduit sur amalgame sodium/mercure; t=25 h

(b) K₂CO₃, B/C = 27,5; B/S = 0,5;

(c) [Co(CO)₃PBu₃]₂ : 2,9 mmol; B/C = 27

(d) % par rapport à la base, réactif en défaut

Au vu des résultats expérimentaux présentés dans le tableau 4, il apparaît clairement que la présence des produits secondaires est due à l'emploi d'une base forte (entrées 12, 24, 26). L'emploi du carbonate de potassium améliore la sélecti-

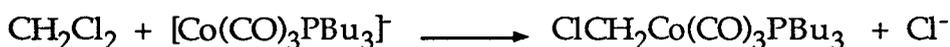
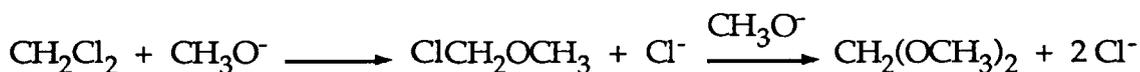
-vité en produit de carbonylation, le méthoxyacétate de méthyle étant absent en fin de réaction (entrée 12).

La formation des ions méthanolates par action de K_2CO_3 sur le méthanol est suffisamment lente pour maintenir une concentration en base active faible et empêcher ainsi la formation des produits secondaires. Cette sélectivité est obtenue au détriment de la conversion du dichlorométhane en malonate de diméthyle.

L'emploi du méthanolate de sodium entraîne la formation en très grande quantité du diméthoxyméthane. Ce produit, formé par la réaction de Williamson thermique (entrée 23) est cependant le produit majoritaire de la réaction. Ni la présence du diméthoxyméthane, ni celle de chlorure de sodium en quantité non négligeable après la réaction de Williamson n'ont d'influence sur le résultat final. En effet, l'ajout de méthylal ou de chlorure de sodium dès le début de la réaction ne change rien aux rendements obtenus. Néanmoins, le diméthoxyméthane ne peut pas être carbonylé dans nos conditions opératoires et il est formé compétitivement au malonate de diméthyle (entrées 26, 27).

En effet, l'augmentation de la concentration en catalyseur préalablement réduit sur amalgame permet une meilleure sélectivité en malonate de diméthyle au détriment du diméthoxyméthane.

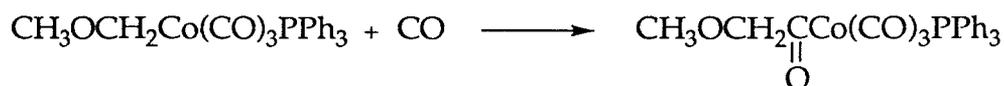
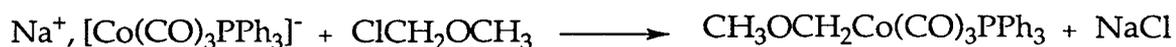
Nous pouvons déduire des expériences précédentes que les deux nucléophiles forts en présence, c'est-à-dire le cobaltate $[Co(CO)_3PBU_3]^-$ et l'ion méthanolate CH_3O^- sont en concurrence pour l'attaque nucléophile du dichlorométhane :



Nous pouvons supposer la formation intermédiaire du chlorométhoxyméthane par attaque du premier ion méthanolate sur le dichlorométhane. L'attaque du deuxième ion méthanolate serait plus rapide car le chlorométhoxyméthane serait plus réactif que le dichlorométhane vis-à-vis des nucléophiles [96, 32]. Si le chlorométhoxyméthane peut être carbonylé en méthoxyacétate de méthyle en présence d'un acide de Lewis [98], en revanche il semblerait que sa carbonylation en présence de $Co_2(CO)_8$ soit impossible dans des conditions de température et de pression assez semblables aux nôtres : 30 bar et 55 °C [99].

Cependant, la présence de méthoxyacétate de méthyle dans nos réactions pourrait en partie dériver du chlorométhoxyméthane formé par attaque d'un ion méthanolate sur le dichlorométhane.

En effet, Tso et Cutler [23, 100] décrivent les réactions suivantes et caractérisent les complexes organométalliques formés par IR et RMN.



Le méthoxyméthylcobalt et le méthoxyacétylcobalt sont stables à température ambiante et isolés relativement facilement.

Cette voie parallèle pour la formation du méthoxyacétate de méthyle n'exclut pourtant pas la présence du chloroacétate de méthyle dans notre milieu réactionnel.

III.3.1.3 - Etude de l'évolution des produits au cours du temps

La formation des produits secondaires, en particulier le diméthoxyméthane provoque une consommation importante de la base initialement présente. Ainsi, le système catalytique s'arrêterait faute de base disponible pour assurer la conversion du dichlorométhane en malonate de diméthyle.

Afin de pouvoir déterminer dans quelle mesure la concentration de la base méthanolate de sodium joue sur la sélectivité en malonate de diméthyle, il convient de se rendre bien compte des évolutions respectives du malonate de diméthyle et des produits secondaires au cours du temps.

Si nous reprenons les conditions expérimentales de l'entrée 26 du tableau 4 (page 66), nous nous affranchissons de la période d'induction grâce à la réduction préalable de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]_2$ et à l'ajout de formiate de méthyle au milieu réactionnel.

Le suivi par chromatographie phase vapeur des différents produits de la réaction nous permet de tracer les figures 3 et 4.

Conditions opératoires

CH_2Cl_2 : 5 cm³ (78 mmol); $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]_2$: 1,4 mmol (26) ou 2,9 mmol (27) préalablement réduit sur amalgame Na(Hg); CH_3ONa : 4,2 g (78 mmol); $P(\text{CO}) = 15$ bar; $T = 80$ °C;

CH_3OH : 12 cm³ (296 mmol); HCOOCH_3 : 4,5 cm³ (74 mmol); $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCOOCH}_3 = 80/20$

Figure 3 : Evolution du malonate de diméthyle et du diméthoxyméthane au cours du temps

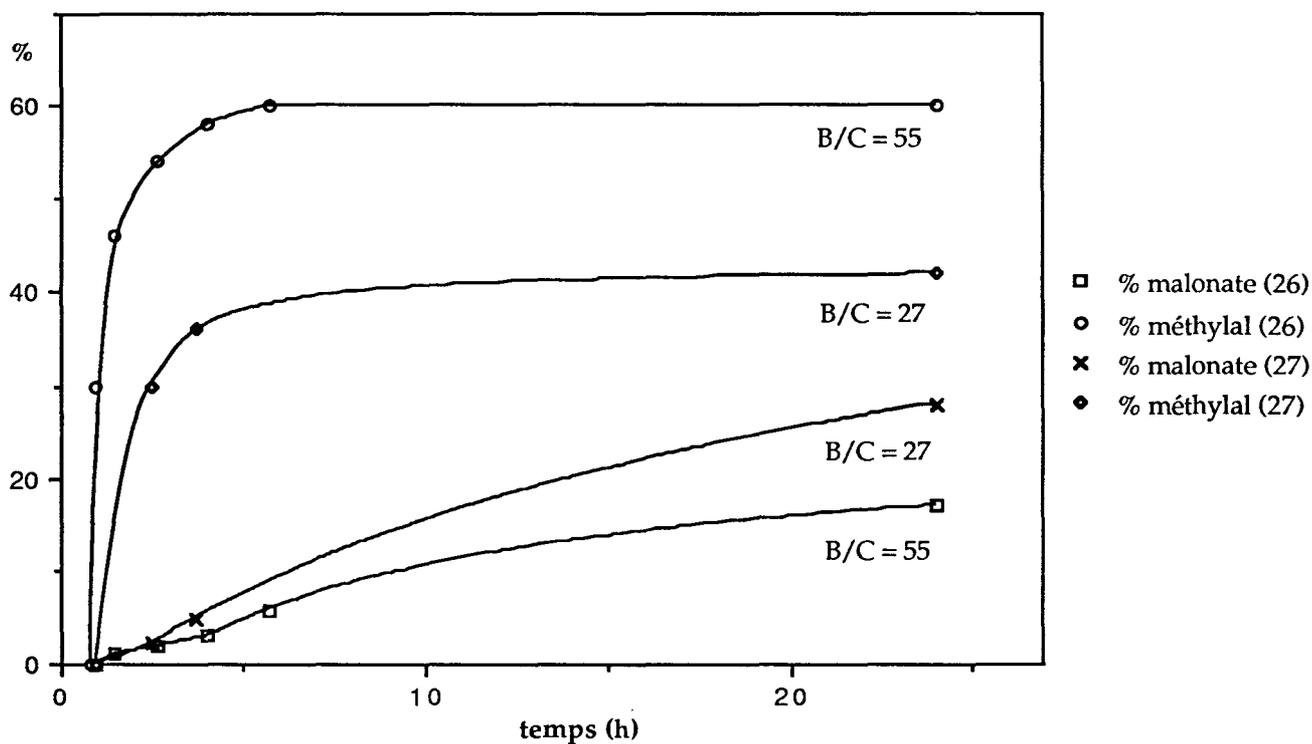
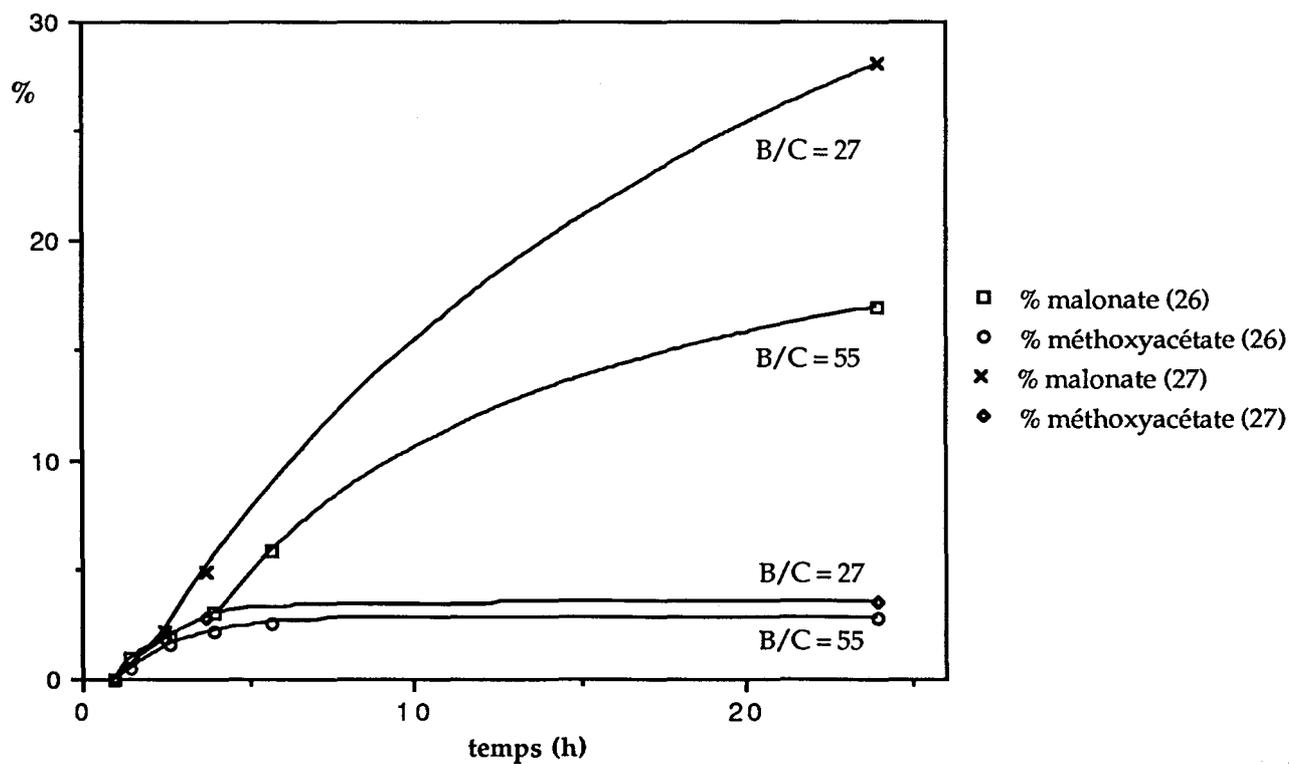


Figure 4 : Evolution des produits de méthoxycarbonylation du dichlorométhane au cours du temps



Les courbes cinétiques de l'évolution des trois produits de la réaction montrent clairement que le malonate de diméthyle commence à se former alors que le diméthoxyméthane a presque atteint son pourcentage maximal. La concentration de la base doit être à ce moment-là idéale pour la formation sélective du malonate de diméthyle. Une fois cette concentration "idéale" atteinte, le diméthoxyméthane ne se forme pratiquement plus tandis que le pourcentage en malonate de diméthyle croît régulièrement. Le même phénomène peut être observé en comparant la formation du malonate avec celle du méthoxyacétate de méthyle. Ce dernier atteint son pourcentage maximum relativement rapidement (au bout de 3-4 heures), laissant le champ libre à la formation ultérieure quasi sélective du malonate de diméthyle.

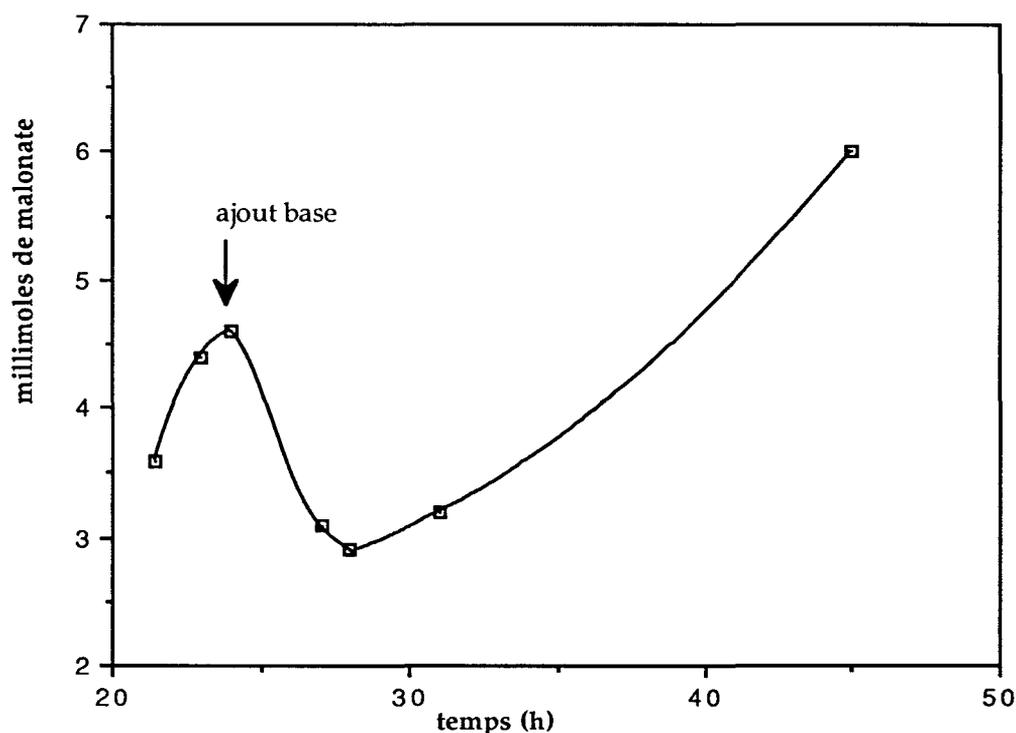
En partant d'une quantité plus grande de cobaltate, le phénomène s'accroît et devient plus visible. La compétitivité est alors plus marquée entre les ions méthanolate et cobaltate pour la substitution nucléophile sur le dichlorométhane.

III.3.1.4 - Ajout de base au milieu réactionnel

Afin d'obtenir sélectivement le malonate de diméthyle, nous pouvons essayer de contrôler la concentration de la base dans le milieu réactionnel.

Nous avons donc effectué une catalyse en ajoutant régulièrement du méthanolate de sodium au cours du temps et nous reportons sur la figure 5 l'évolution du malonate de diméthyle synthétisé en fonction du temps et l'effet sur le malonate d'un ajout de méthanolate de sodium en solution dans le méthanol.

Figure 5 : Evolution du nombre de millimoles de malonate de diméthyle :
Effet d'un ajout de base



L'ajout de base est réalisé au bout de 24 heures en environ 1 minute, c'est-à-dire au moment où la formation du malonate de diméthyle se ralentit considérablement du fait de la concentration supposée trop faible du milieu en ions méthanolates.

La solution de méthanolate de sodium ajoutée est à la concentration de 140g/l ; cette concentration est arbitraire et correspond à une solution dont la viscosité permet l'injection par une pompe directement dans l'autoclave sous pression. Le volume injecté est de 5 cm³, ce qui équivaut à une quantité de 0,013 mole de méthanolate de sodium (le mélange réactionnel de départ a une concentration en base de 210 g/l, c.à.d. 0,078 mole).

L'évolution de la courbe montre bien l'impact de la concentration de la base sur la formation du malonate de diméthyle et à quel point il est difficile de maintenir le milieu réactionnel à la concentration "idéale" en méthanolate. Pour des concentrations trop fortes de base, la formation du carbanion malonique semble être inévitable (cf III.1.3.1). En fin de réaction, nous obtenons 0,006 mole de malonate de diméthyle. Ce résultat correspond à un rendement final de 13,2 % par rapport à la quantité totale de base introduite et reste comparable au rendement de 14 % obtenu dans nos conditions standards sans ajout supplémentaire de base.

La concentration de la base ajoutée est ramenée à une valeur plus faible de 55 g/l. Par ajouts successifs toutes les demi-heures de 1,5 ml (c.à.d. 0,0016 mole) de la

solution de méthanolate au milieu réactionnel, nous n'arrivons malheureusement pas à former le malonate de diméthyle (rendement final nul), mais obtenons en fin de compte du diméthoxyméthane avec une sélectivité d'environ 40% par rapport à la base totale introduite.

III.3.1.5 - *Conclusion*

Il est très difficile d'empêcher la formation du diméthoxyméthane, produit secondaire principal en jouant sur la concentration de la base dans le milieu réactionnel.

Cependant, nous avons vu qu'en doublant la quantité de catalyseur préalablement réduit (cf tableau 4 - entrées 26 et 27), il est possible d'enrayer quelque peu la formation du diméthoxyméthane au profit du malonate de diméthyle. Ce résultat suggère donc une amélioration possible de la sélectivité en malonate de diméthyle mais cette fois-ci en s'intéressant à la nature et au devenir du catalyseur en cours de réaction.

III.3.2 - *Etude sur la nature et l'évolution du catalyseur*

III.3.2.1 - *Récupération du catalyseur en fin de réaction*

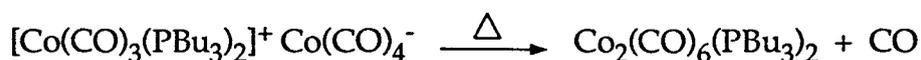
Comme le décrit Noboru [73], il semblait être possible de récupérer le catalyseur en fin de réaction. En effet, après divers traitements du brut réactionnel que nous détaillons dans la partie expérimentale, nous avons pu isoler une espèce cobaltcarbonyle après catalyse.

En partant du système classique $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2 / \text{CH}_3\text{ONa}$ dans les conditions suivantes :

$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$: 1g (1,45 mmol); CH_3OH : 15cm³ (370 mmol); CH_3ONa : 4,2g (78 mmol); CH_2Cl_2 : 5cm³ (78 mmol); B/C = 55; B/S = 1,

et après avoir atteint le rendement maximum en diméthylmalonate de 14% par rapport à CH_3ONa en défaut, il est possible d'isoler un solide jaune d'or. Ce complexe, caractérisé par IR et RMN ³¹P n'est autre que le complexe Co(I)/Co(-I) correspondant à $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PBU}_3)_2]^+ , [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.

Rappelons que cet intermédiaire est obtenu lors de la synthèse de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$ à partir de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.



Ce composé jaune d'or est testé dans des conditions catalytiques similaires à celles de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$:

$[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PBU}_3)_2]^+, [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$: 0,33g (0,46 mmol); CH_2Cl_2 : 1,6 ml (25 mmol); CH_3ONa : 1,33g (25 mmol); CH_3OH : 4,8 ml (118 mmol); B/C = 55; B/S = 1.

Le rendement en malonate de diméthyle est de l'ordre de 18%. Le résultat catalytique du composé ionique Co(I)/Co(-I) similaire au test précédent n'est guère surprenant puisque, par simple chauffage, ce dernier conduit directement à $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$. Cependant, la récupération possible du catalyseur sous sa forme ionique et son action effective en carbonylation de CH_2Cl_2 prouvent que notre catalyse ne s'arrête pas du fait de la dégradation totale du catalyseur.

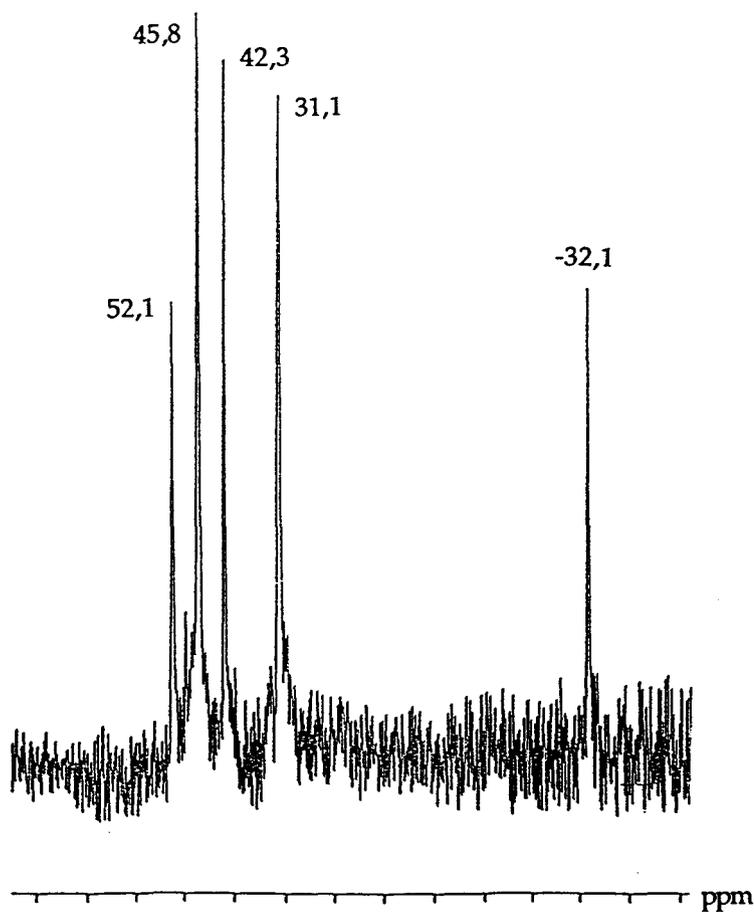
Le catalyseur ainsi analysé ayant subi différents traitements, il était intéressant de connaître son véritable état dimérique ou ionique et son degré d'oxydation en fin de réaction.

III.3.2.2 - Analyse RMN ^{31}P du brut réactionnel

Partant du système suivant :

$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$: 1g (1,45 mmol); CH_3OH : 15cm³ (370 mmol); K_2CO_3 : 4,15g (30 mmol); CH_2Cl_2 : 5cm³ (78 mmol); B/C = 22; B/S = 0,4

et dès que le malonate de diméthyle a été visible en CPV, une analyse du milieu réactionnel a été réalisée par RMN ^{31}P .



Deux pics sont aisément identifiables : le pic à 52,1 ppm qui correspond au composé $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]_2$ et celui à -32,1 ppm qui est celui de la phosphine libre PBu_3 . L'oxyde OPBu_3 est aussi présent avec un déplacement chimique de 45,8 ppm.

Les autres pics sont plus difficilement interprétables. Notons que le composé ionique $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)_2]^+, [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ qui présente un pic à 51 ppm, n'apparaît pas sur le spectre. Le cobaltate $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]$ très instable ne présente qu'un seul signal à 49 ppm. Ce dernier au contact de l'air évolue sous deux formes phosphorées, une à 52,1 ppm correspondant à $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]_2$ et l'autre à 45,8 ppm, possible produit de dégradation non identifié.

Il est intéressant de noter que le phosphonium du chloroacétate de méthyle $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{PBu}_3^+, \text{Cl}^-$ présente un signal à 31,1 ppm. Celui à 31,1 ppm également présent dans le milieu réactionnel nous suggère la réaction possible du chloroacétate de méthyle formé lors de la catalyse avec la phosphine libre.



Cette réaction parasite provoquerait la dégradation d'une partie du catalyseur par consommation de la phosphine ; cependant, il est difficile de mesurer le véritable impact de cette réaction secondaire sur le bon déroulement de la réaction.

Cette analyse RMN ^{31}P n'a pas permis de mettre en évidence la présence au sein du milieu réactionnel du catalyseur supposé $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]^-$. Il est vrai que ce composé très instable se dégrade rapidement et il est donc difficile de l'identifier correctement par analyse spectroscopique [81].

En revanche, il semblerait que le catalyseur soit majoritairement sous forme $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]_2$, ce qui confirmerait l'hypothèse d'une réduction difficile du catalyseur *in situ*.

III.3.2.3 - Etude de la nature de la phosphine

Afin de compléter notre étude sur l'évolution du catalyseur en cours de carbonylation, il est intéressant de comparer les résultats obtenus avec le ligand $\text{P}(n\text{Bu})_3$ et ceux obtenus avec d'autres ligands phosphanes, en particulier avec d'autres phosphines. Les résultats catalytiques sont regroupés dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Méthoxycarbonylation du dichlorométhane
Influence de la nature du ligand phosphoré

entrée	Catalyseur	% malonate de diméthyle	% méthoxyacétate de méthyle	% diméthoxy-méthane
11	[Co(CO) ₃ PBu ₃] ₂	14	2,6	nd
26	Na[Co(CO) ₃ PBu ₃]	17	2,8	59
28	[Co(CO) ₃ P ^t Bu ₃] ₂	3,6	4	nd
28	[Co(CO) ₃ PCy ₃] ₂	-	-	nd
30	Na[Co(CO) ₃ PCy ₃]	3	1,8	nd
31 ^a	[Co(CO) ₃ PPh ₃] ₂	0,8	1,6	nd
32	Na[Co(CO) ₃ PPh ₃]	5,8	3,6	nd
33	[Co(CO) ₃ TPPMS] ₂	6,8	3,2	nd

[Co(CO)₃L]₂ : 1,45 mmol ou NaCo(CO)₃L : 2,9 mmol; CH₃OH : 15 cm³ (70 mmol);
NaOCH₃ : 4,2 g (78 mmol); CH₂Cl₂ : 5 cm³ (78 mmol); B/C = 55; B/S = 1; P(CO) = 15 bar;
T = 80 °C

(a) T = 120 °C; P(CO) = 40 bar

La principale difficulté rencontrée lorsque nous avons voulu remplacer P(*n*Bu)₃ par d'autres phosphines est la solubilité très faible des composés de type [Co(CO)₃L]₂ avec L = PPh₃, PCy₃, P^tBu₃ ou TPPMS dans beaucoup de solvants organiques, en particulier dans le toluène, solvant utilisé pour la synthèse à partir de Co₂(CO)₈ et de la phosphine. Ainsi, même la réduction de [Co(CO)₃PPh₃]₂ en Na[Co(CO)₃PPh₃] sur amalgame de sodium-mercure est longue et difficile car le composé est très peu soluble dans le THF, solvant de choix pour cette réduction.

En revanche, le composé [Co(CO)₃PCy₃]₂ présente moins de difficulté pour sa réduction sur Na/Hg, du fait de sa grande solubilité dans le THF.

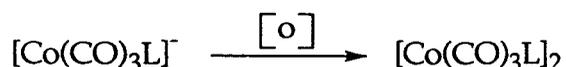
La solubilité difficile des complexes [Co(CO)₃PPh₃]₂ et [Co(CO)₃PCy₃]₂ dans notre milieu réactionnel explique en partie les mauvais rendements obtenus en méthoxycarbonylation du dichlorométhane comparés à celui obtenu avec le

complexe $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]_2$. Ainsi, la tricyclohexylphosphine et la triphénylphosphine forment un complexe $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ difficilement réduit dans nos conditions expérimentales. Par conséquent, le rendement en malonate de diméthyle est faible avec PPh_3 (entrée 31), voire nul avec PCy_3 (entrée 28). Le problème est en partie contourné par réduction préalable de ces deux composés, mais les rendements obtenus restent encore très modestes (entrées 30, 32).

L'emploi de $\text{P}(n\text{Bu})_3$ est donc justifié pour la réaction de méthoxycarbonylation du dichlorométhane. Le composé cobaltcarbonyle $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]_2$ est un bon compromis entre solubilité, stabilité et nucléophilie du cobaltate correspondant $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]$, conditions nécessaires à la catalyse.

Lors de la carbonylation catalysée par $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]^-$ avec $\text{L} = \text{PCy}_3$ ou PPh_3 , nous remarquons la présence en fin de réaction du composé dimérique $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ insoluble dans le milieu réactionnel. Cette observation nous suggère qu'il pourrait y avoir oxydation *in situ* en cours de réaction du cobaltate initialement introduit.

Nous pouvons en effet envisager la réaction suivante :



III.3.2.4 - Ajout d'un réducteur

Nous avons considéré que la difficulté principale de notre catalyse est la réduction du catalyseur vers sa forme active. En dehors de la réduction chimique préalable de ce dernier sur amalgame de sodium, nous avons tenté de le réduire directement *in situ* par l'ajout au milieu réactionnel d'un réducteur.

Notre choix s'est porté sur le dihydrogène associé au ruthénium (entrée 34bis). Nous avons utilisé le protocole expérimental utilisé au début de nos travaux, c'est-à-dire en l'absence de formiate de méthyle initialement. Les résultats sont reportés dans le tableau 5.2.

Nous avons obtenu un résultat assez inattendu. En effet, le produit majoritaire de la méthoxycarbonylation s'avère être le méthylmalonate de diméthyle. Celui-ci est formé avec un rendement d'environ 3 % par rapport à la base. Le malonate de diméthyle est obtenu quant à lui avec un rendement de 1,5 %, alors que le méthoxyacétate de méthyle est détecté sous forme de traces.

En absence de ruthénium et sous une pression de 15 bar de CO/H_2 , le malonate de diméthyle n'est plus détecté, les traces de méthoxyacétate de méthyle sont toujours présentes et le méthylmalonate de diméthyle est obtenu avec un rendement de 1,2 %.

Même si ce résultat est surprenant, les conversions trop faibles ne nous ont pas encouragés à poursuivre dans cette voie.

Cependant, en reprenant les conditions opératoires qui nous ont permis de nous affranchir du temps d'induction de la réaction (c.à.d. $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]_2$ réduit préalablement sur $\text{Na}(\text{Hg})$ et mélange $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCOOCH}_3 = 80/20$), le résultat final rejoint celui obtenu avec le monoxyde de carbone seul (entrée 26, tableau 5.2). Le tableau 5.2 résume notre propos.

*Tableau 5.2 : Méthoxycarbonylation de CH_2Cl_2
Influence de la nature du gaz*

entrée	Gaz	% malonate de diméthyle	% méthoxyacétate de méthyle	% méthylal	Sélectivité malonate %	conv. base %
26	CO	17	2,8	59	21	79
27 ^a	CO	28	3,5	42	38	14,5
34	CO/H ₂	21	3,2	50	28	74
34bis (b)	CO/H ₂	1,5	traces	nd	nd	nd

$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]_2$ préalablement réduit sur $\text{Na}(\text{Hg})$: 1,45 mmol; CH_2Cl_2 : 5 cm³ (78 mmol); CH_3ONa : 4,2 g (78 mmol); $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCOOCH}_3 = 80/20$ (12 cm³/4,5 cm³); T = 80 °C; P = 15 bar; t = 40 h; B/C = 55; B/S = 1

(a) B/C = 27

(b) Pas de formiate; $\text{CH}_3\text{OH} = 15$ cm³; $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} = 0,05$ g (0,208 mmol); P = 30 bar

Produit majoritaire : le méthylmalonate de diméthyle (rendement 3 %)

Avec ces nouvelles conditions opératoires, la présence du dihydrogène ne conduit pas à la formation préférentielle du méthylmalonate de diméthyle.

Nous constatons cependant un effet bénéfique de l'utilisation du mélange CO/H₂ (entrée 34) à la place de CO seul. Néanmoins, nous sommes tentés de dire que le dihydrogène ne joue ici aucun rôle, l'augmentation de la sélectivité en malonate de diméthyle pourrait provenir de la pression partielle inférieure en monoxyde de carbone dans le mélange CO/H₂ par rapport à CO seul. Car, sous ces conditions, le formiate de méthyle et le méthanol ne sont plus en équilibre. Cette observation expérimentale sera reprise un peu plus tard dans notre discussion (cf chapitre III, § VII), mais elle nous fait déjà entrevoir une influence possible de

méthanol/formiate de méthyle sur le déroulement de la méthoxycarbonylation du dichlorométhane en malonate de diméthyle.

III.4 - Conclusion

En utilisant le catalyseur $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]$ et la base CH_3ONa , nous sommes arrivés à carbonyler le dichlorométhane avec un rendement d'environ 15% par rapport à la base en défaut (base/substrat = 1). Celui-ci est amélioré et atteint 28% si le rapport base/catalyseur est diminué de 55 à 27.

Ce résultat très modeste est imputable, en grande partie, à la formation du produit secondaire, le diméthoxyméthane provenant de l'attaque des ions méthanolates sur le substrat et entraînant de ce fait une sélectivité faible en malonate de diméthyle. La sélectivité du malonate de diméthyle calculée sur les produits de carbonylation est cependant correcte puisque d'environ 85%, toujours par rapport au méthanolate de sodium en défaut.

Le problème se résume finalement à une compétition entre les deux nucléophiles forts, CH_3O^- et $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]^-$ pour la substitution d'un atome de chlore de CH_2Cl_2 .

D'après nos études sur l'évolution du catalyseur en cours de réaction, il semblerait que le cobaltatetricarbonyltri(*n*-butyl)phosphine, responsable de la catalyse, soit en partie désactivé par une éventuelle réoxydation *in situ* en $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$.

Après l'échec de la tentative d'ajout d'un réducteur chimique tel que le dihydrogène dans le milieu réactionnel, l'utilisation de l'électrochimie pour la régénération du catalyseur par électroréduction semblait être une solution envisageable pour l'amélioration de notre système catalytique [81]. De plus, cette méthode serait une façon plus élégante de générer l'anion cobaltate dans notre milieu réactionnel.

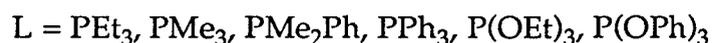
CHAPITRE III

Méthoxycarbonylation de CH_2Cl_2

par voie électrochimique

I - ESSAIS PRELIMINAIRES : ETUDES VOLTAMMETRIQUES

Des études d'oxydo-réduction des complexes cobaltcarbonylphosphine et phosphite ont été menées par Montauzon et Poilblanc [101]. A 25 °C, la réduction électrochimique de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ se fait identiquement à celle de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ par gain de 2 électrons et formation de l'anion cobaltate tricarbonylphosphine comme unique produit de réaction.



L'énergie requise pour la réduction des complexes $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ est fonction de la basicité du ligand L. L'augmentation de la basicité du ligand L accroît la densité électronique de la molécule ; des électrons supplémentaires seront donc acceptés plus difficilement. Ainsi le complexe sera réduit à plus bas potentiel.

Lee et Kochi [81] étudient également le comportement électrochimique des anions et des cations cobaltcarbonylphosphines. Ils observent ainsi expérimentalement par voltammétrie cyclique l'électroréduction de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]_2$ en anions $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]^-$. Leurs études sont faites dans les solvants THF et acétonitrile. Montauzon et Poilblanc [101] utilisent également le THF en tant que solvant de leurs électroréductions.

Dans notre cas, il est indispensable de vérifier par voltammétrie cyclique si l'électroréduction de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]_2$ en $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]^-$ est possible dans le mélange méthanol/dichlorométhane. Le méthanolate de sodium fait office de sel de fond. Les courbes de voltammétrie cyclique sont représentées sur les figures 6 et 7.

Figure 6 : Courbe de voltammétrie cyclique (balayage vers les potentiels négatifs) de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{Bu}_3)_2]$ $3 \cdot 10^{-3}$ M dans CH_3OH (24 ml)/ CH_2Cl_2 (8 ml) contenant CH_3ONa $3 \cdot 10^{-2}$ M à $v = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

Contre-électrode en platine ; pseudoréférence : fil de platine

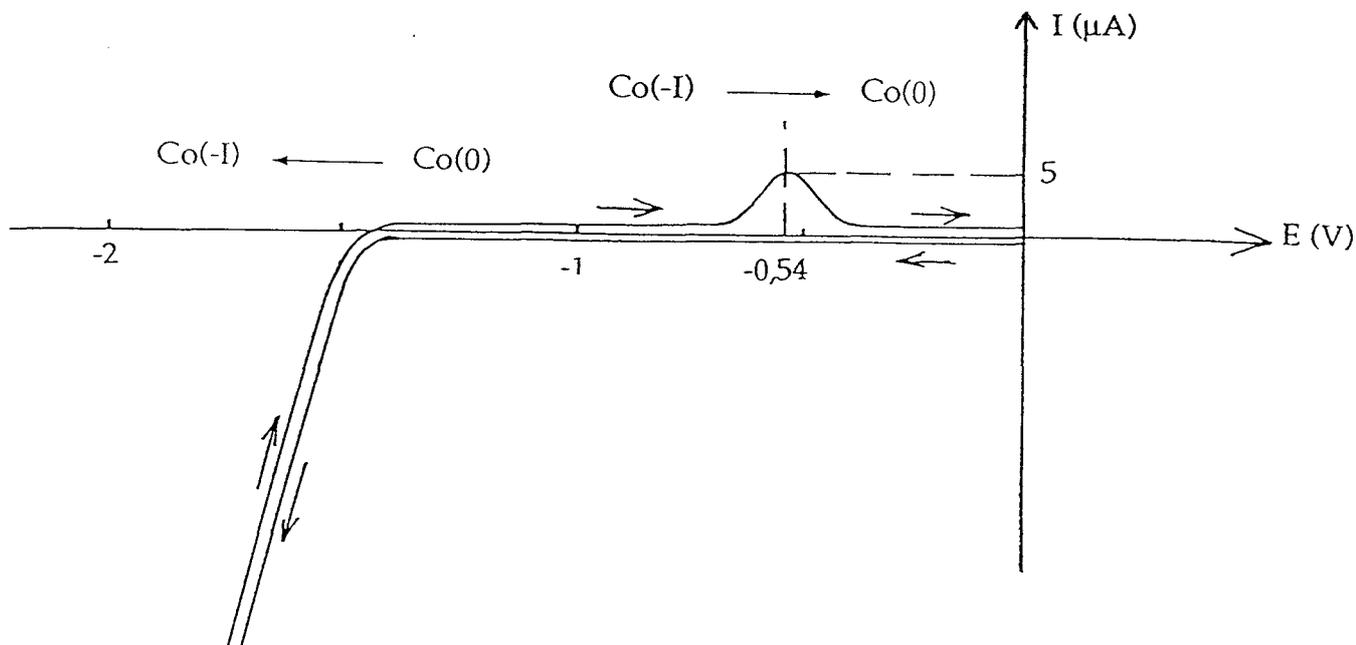
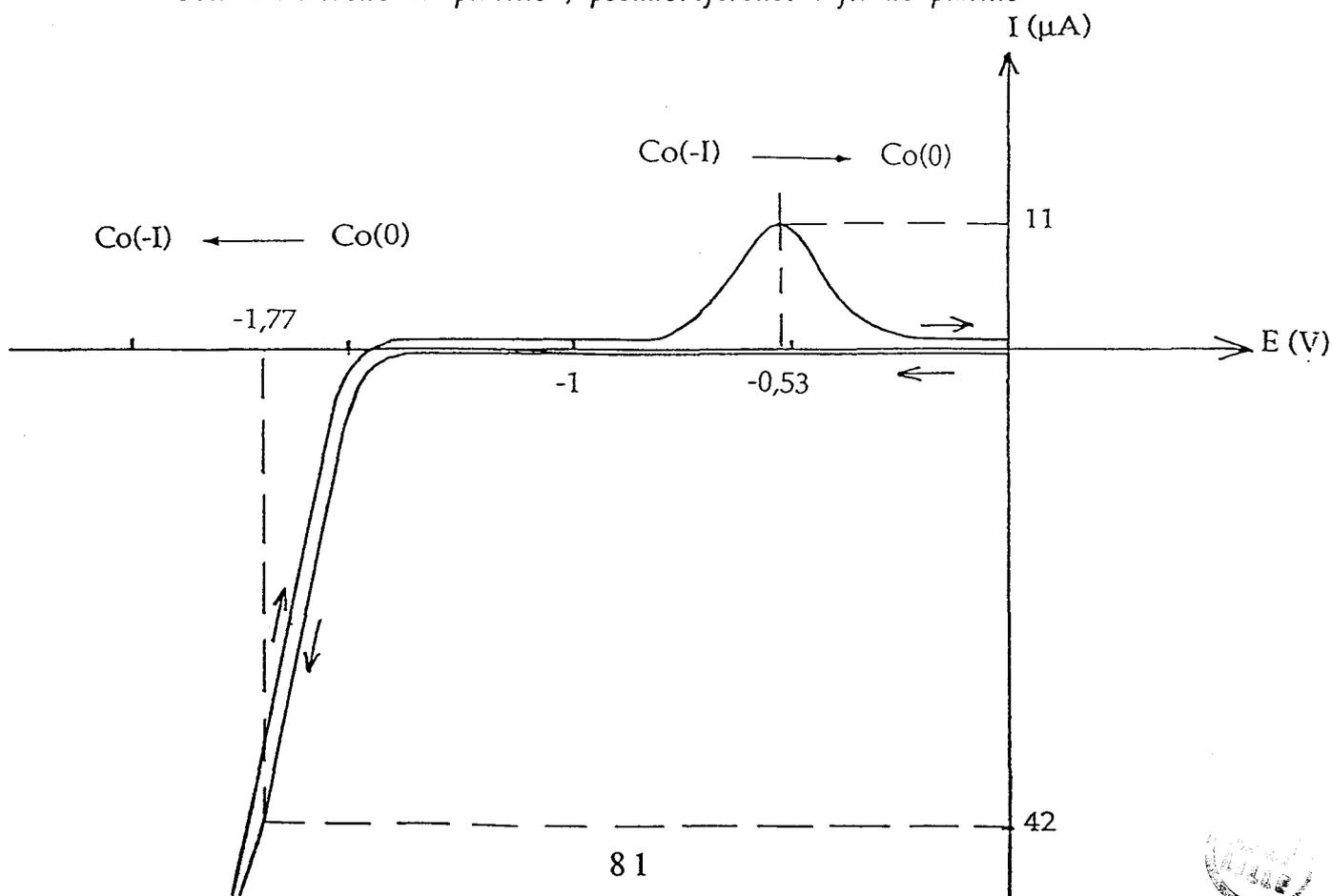


Figure 7 : Courbe de voltammétrie cyclique (balayage vers les potentiels négatifs) de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{Bu}_3)_2]$ $6 \cdot 10^{-3}$ M dans CH_3OH (24 ml)/ CH_2Cl_2 (8 ml) contenant CH_3ONa $3 \cdot 10^{-2}$ M à $v = 0,1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

Contre-électrode en platine ; pseudoréférence : fil de platine



Un balayage en potentiel sans $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$ nous situe le "mur" du solvant à environ -1,5 V. Cette valeur, proche du zéro, ne nous permet pas de voir le pic cathodique de réduction de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$ (figure 6). Cependant, un pic anodique est visible à -0,54 V, attribuable à l'oxydation de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]^-$ en $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$. Ce pic est observé par Lee et Kochi à -0,35 V / ECS dans le THF [81] (sel de fond : TBAP, perchlorate de tétra(*n*-butylammonium)). Le pic cathodique de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$ se situe à -1,66 V dans ces mêmes conditions. Ces mêmes pics sont observés à -0,51 V et -1,60 V / ECS dans l'acétone par Mortreux et coll. [102].

Dans le mélange méthanol/dichlorométhane, un léger épaulement dans le "mur" du solvant apparaît à environ -1,77 V lorsque la concentration de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$ est multipliée par 2 (figure 7). De plus, le pic anodique à -0,53 V, toujours présent, double d'intensité. Nous confirmons donc qu'il s'agit bien du pic d'oxydation du cobaltate. $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]^-$ est produit dans le mélange méthanol/dichlorométhane par électroréduction de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$.

II - ELECTROLYSE ET TEMPERATURE

II.1 - Résultats catalytiques

Pour nos essais électrochimiques, nous avons utilisé un autoclave de volume suffisamment important (300 ml) pour permettre d'y plonger deux électrodes. Dans nos premiers essais, l'anode est une feuille d'étain consommable, la cathode est un maillage d'acier. Notre montage électrique nous permet d'imposer l'intensité du courant et de suivre le nombre de coulombs débités au cours du temps (cf partie expérimentale).

Le tableau 6 regroupe les quelques essais effectués dans les conditions décrites précédemment.

Tableau 6 : Méthoxycarbonylation du dichlorométhane par électroréduction de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{Bu}_3)_2]$; électrode d'étain

entrée	B/S	B/C	T (°C)	i (mA)	t (h)	F/Co (f)	% malonate	% méthoxy- acétate	% méthylal	conv. base %
35a,b	1	108	80	40	20	6,8	12	2,8	61	76
36a,d	0,5	54	25	60	20	10,3	traces	traces	0	nd
37a,d	0,5	54	25 80	60 40	2 ^e 20	0,9 6,8	41	3,8	9,8	55
38c,d	0,5	81	25 80	60 40	1 ^e 20	0,9 10,3	34	4	28	66

CH_2Cl_2 : 15 cm³ (234 mmol); CH_3OH : 36 cm³ (888 mmol); HCOOCH_3 : 13,5 cm³ (222 mmol);
P(CO) = 15 bar à 80 °C

(a) $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{Bu}_3)_2]$: 1,5 g (2,175 mmol); (b) CH_3ONa : 12,6 g (234 mmol)

(c) $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{Bu}_3)_2]$: 1 g (1,45 mmol); (d) CH_3ONa : 6,3 g (117 mmol)

(e) correspond à 90 % des coulombs nécessaires à la réduction totale théorique du catalyseur

(f) F/Co = Nombre de Faradays par atome de cobalt

Lors du premier essai (entrée 35), l'électroréduction a été effectuée à 80 °C à l'intensité imposée de 40 mA sous une pression de 15 bar en monoxyde de carbone.

Cette manipulation électrochimique est encourageante puisqu'avec une quantité de catalyseur divisée par 2 (B/C=108 au lieu de 54 habituellement), nous obtenons un rendement et une sélectivité en malonate de diméthyle comparables à ceux obtenus par réduction chimique préalable du catalyseur (entrée 26, tableau 4). Cependant la formation de méthylal est encore importante et ce dernier reste de loin le produit majoritaire.

Cette réaction parasite ne se fait pas du tout à température ambiante (entrée 36). Ainsi nous pouvons réduire préalablement le catalyseur par électrochimie à 25 °C sans risquer que la réaction de Williamson n'ait lieu. Nous avons donc imposé une intensité de 60 mA durant cette phase de la manipulation avant de commencer la montée en température de l'autoclave (entrée 37).

Lorsque la température de 80 °C est atteinte ou durant la montée en température, la concentration en $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{Bu}_3)_2]^-$ généré par électroréduction permet à la carbonylation de concurrencer largement la réaction de formation du diméthoxyméthane. La sélectivité en malonate de diméthyle est alors de 75 % et celle-ci atteint 91,5 % en produit de carbonylation.

L'augmentation du rapport base/catalyseur (entrée 38) ne permet pas dans ces conditions opératoires de maintenir une telle sélectivité. Le diméthoxyméthane est formé en plus grande quantité et la sélectivité en malonate de diméthyle chute à 51 %.

Du fait du grand volume de notre autoclave électrochimique, la dilution du catalyseur et de la base dans le milieu réactionnel est plus importante que dans les tests catalytiques précédents. Cependant, comme le montre le tableau 7, il n'y a aucun effet véritablement imputable à la dilution sur la sélectivité en malonate de diméthyle (entrées 39 et 26).

*Tableau 7 : Méthoxycarbonylation du dichlorométhane
Effet du rapport base/substrat*

entrée	B/S	% malonate de diméthyle	% méthoxyacétate de méthyle	% diméthoxy- méthane	conversion base (%)
37a	0,5	41	3,8	9,8	55
39b	0,5	12,4	3,6	56,8	73
26b	1	17	2,8	59	79

MeOH/HCOOCH₃ = 80/20; P(CO) = 15 bar; T = 80 °C; B/C = 54; t = 20 h

(a) catalyseur préalablement réduit à $i = 60$ mA à 25 °C pendant 2 h

(b) catalyseur préalablement réduit sur amalgame de sodium-mercure dans le THF

II.2 - Conclusion

Nous pouvons par conséquent conclure que l'augmentation de la sélectivité jusque 75% en malonate de diméthyle est uniquement due à l'utilisation de l'électrochimie.

Cette dernière est donc une méthode de choix pour la méthoxycarbonylation du dichlorométhane. Elle permet d'atteindre un nombre de rotations NR de 22 (entrée 37). Cette valeur est à comparer avec le nombre de rotations obtenu par Noboru [73] qui est égal à 2.

Les principaux paramètres électrochimiques susceptibles de modifier le cours de la réaction sont : la nature de l'anode, l'intensité du courant imposé et le nombre de coulombs débités.

L'étude qui suit aura donc pour but de définir plus précisément le rôle de l'électrochimie aussi bien en réduction qu'en oxydation.

III - NATURE DE L'ANODE

III.1 - Résultats catalytiques

L'influence de la nature de l'anode est résumée dans le tableau 8.

Tableau 8 : Méthoxycarbonylation du CH₂Cl₂ par électroréduction du catalyseur; Influence de la nature de l'anode soluble

entrée	Anode	B/C	nbre coulombs (F/Co)	% malonate	% méthoxy-acétate	% méthylal	Sélect. malonate %	conv. base %
38	Sn	81	2300 (8,2)	34	4	28	51	66
37	Sn	54 ^a	2300 (5,5)	41	3,8	9,8	75	55
40	Al	81	1200 (4,3)	36,4	1,4	11,6	74	50
41 ^b	Al	81	1900 (6,8)	44	2,4	17,6	69	64
42 ^c	Mg	-	300 (1,1)	<1	0	0	-	-
43	Zn	81	2300 (8,2)	48,8	3,4	17,6	70	70
44	Zn	54 ^a	2300 (5,5)	74,4	3,1	8	87	85,5
45	Acier	81	2300 (8,2)	14,8	3,2	54,7	20	73

CH₂Cl₂ : 15 cm³ (234 mmol); CH₃OH : 36 cm³ (888 mmol); HCOOCH₃ : 13,5 cm³ (222 mmol);

[Co(CO)₃PBu₃]₂ : 1 g (1,45 mmol); CH₃ONa : 6,3 g (117 mmol); B/S = 0,5; P(CO) = 15 bar;

t = 15 h; i = 60 mA à 25 °C jusqu'à 250 C (90 % des coulombs théoriques, la réduction totale du catalyseur nécessitant 280 C), puis 40 mA à 80 °C

(a) [Co(CO)₃PBu₃]₂ : 1,5 g (2,175 mmol) (Réduction totale à 420 C, soit 1F/Co)

(b) i = 80 mA à 80 °C

(c) pas de base ajoutée dans le milieu réactionnel

On observe que la nature du métal qui constitue l'anode soluble est un facteur important.

L'utilisation d'une anode en aluminium (entrée 40) donne une sélectivité en malonate de diméthyle de 74 % pour un rapport base/catalyseur de 81. L'anode en étain (avec laquelle la sélectivité était similaire pour B/C = 54, cf tableau 6) ne permet plus d'atteindre qu'une sélectivité de 51 % avec ce même rapport de 81 (entrée 38).

Si l'anode de zinc donne un résultat assez similaire à celui de l'aluminium avec le même rapport, la sélectivité en malonate de diméthyle dépasse 85 % si le rapport est ramené à 54.

L'anode d'acier ne permet pas d'atteindre une sélectivité intéressante. Enfin, l'utilisation du magnésium a été faite dans l'optique d'un double effet : d'une part, l'électroréduction du catalyseur et d'autre part la génération *in situ* de l'alcoolate par attaque du méthanol sur le magnésium. Malheureusement dans ce dernier cas, la formation de méthanolate de magnésium $Mg(OCH_3)_2$, enveloppant l'électrode du fait de sa faible solubilité dans le milieu réactionnel, semble annihiler toute carbonylation et rend difficile le passage du courant (ce qui explique le faible nombre de coulombs totaux de l'entrée 42).

Expérimentalement, nous pouvons faire deux remarques sur l'allure des électrodes après réaction.

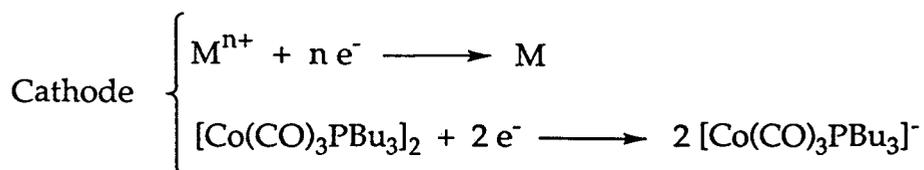
Dans le cas de l'anode d'étain, nous notons un dépôt important d'étain sur la cathode en acier. Ce dépôt est inexistant avec l'anode d'aluminium et négligeable avec l'anode de zinc. Cette observation expérimentale peut être reliée en première approximation au potentiel redox des couples M^{n+}/M en milieu aqueux :

$$- E (Sn^{2+}/Sn) = -0,14 \text{ V}$$

$$- E (Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$$

$$- E (Al^{3+}/Al) = -1,66 \text{ V}$$

Plus le potentiel du couple M/M^{n+} sera grand, plus l'ion métallique sera facilement réduit à la cathode.



C'est ce que nous observons dans le cas de l'étain, où le transport est important. Cette concurrence des ions Sn^{2+} avec $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$ à la cathode entraîne une baisse du rendement faradique (= nombre de coulombs utiles/nombre de coulombs totaux), une réduction du catalyseur plus difficile et joue donc en la défaveur de la sélectivité en malonate de diméthyle.

Pour le zinc et l'aluminium, la réduction des ions métalliques en solution à la cathode est très faible voire nulle. Ainsi le rendement faradique est optimisé pour ces deux anodes et permet d'obtenir une bonne sélectivité en malonate de diméthyle.

D'un autre côté, la consommation "chimique" de l'anode soluble par le milieu réactionnel (c'est-à-dire la consommation supplémentaire à celle imputable au passage du courant) est importante pour l'anode d'aluminium et provoque, dans le cas de l'essai 41, l'arrêt forcé du courant lorsque l'anode ne trempe plus dans la solution.

Pour l'anode de zinc, nous notons le même phénomène mais dans une moindre mesure. L'anode n'est pas entièrement consommée en fin de catalyse. L'attaque chimique représente environ 30 à 40 % de la masse dissoute. L'anode d'étain, quant à elle, ne semble absolument pas consommée chimiquement.

III.2 - Conclusion

L'anode qu'il paraît judicieux d'utiliser pour la suite de notre étude est une anode de zinc qui nous offre un bon compromis entre son rendement faradique et la consommation chimique qu'elle subit dans le milieu réactionnel.

IV - INFLUENCE DU NOMBRE DE COULOMBS DEBITES

IV.1 - Résultats catalytiques

Durant tous les essais catalytiques précédents au cours desquels le catalyseur est réduit *in situ* par électrochimie, nous nous sommes toujours tenus au même mode opératoire. Dans ce paragraphe, nous étudions l'influence du nombre de coulombs débités, aussi bien à 25 °C qu'à 80 °C (c'est-à-dire avant et après la montée en température), sur le résultat catalytique final. Pour cela, nous avons regroupé nos résultats dans le tableau 9 et sur les graphes des figures 8.1 et 8.2.

Tableau 9 : Méthoxycarbonylation du CH₂Cl₂ par électroréduction du catalyseur; Influence du nombre de coulombs débités avant et après la montée en température

entrée	nbre C. à 25°C(a)	T (b) °C arrêt	nbre Coul. totaux (F/Co)	nbre F. totaux	% malonate	% méthoxy- acétate	% méthylal	Sél. %	conv. base %
46	260	50	308 (1,1)	2,2	30	4	26	50	60
47	260	80	560 (2)	4	35,6	3,2	18	63	57
48	510	45	560 (2)	4	33,2	3,4	18,4	60	53
43	260	80	2300 (8)	16	48,8	3,4	17,6	70	70
49	510	80	2300 (8)	16	47,2	3,4	15,2	70	66

Anode soluble en zinc; CH₂Cl₂ : 15 cm³ (234 mmol); CH₃ONa : 6,3 g (117 mmol);

[Co(CO)₃PBu₃]₂ : 1 g (1,45 mmol); CH₃OH/HCOOCH₃ : 80/20 (36 cm³/13,5 cm³);

P(CO) = 15 bar à T = 80 °C; B/C = 81; B/S = 0,5

(a) 260 C : 90 % des coulombs théoriquement nécessaires pour la réduction totale du catalyseur

(b) Température atteinte lorsque le nombre de coulombs totaux a été passé

Pour les graphes des figures 8.1 et 8.2, le temps zéro est assimilé au début de la montée en température.

Figure 8.1 : Graphe % malonate de diméthyle = f(t)

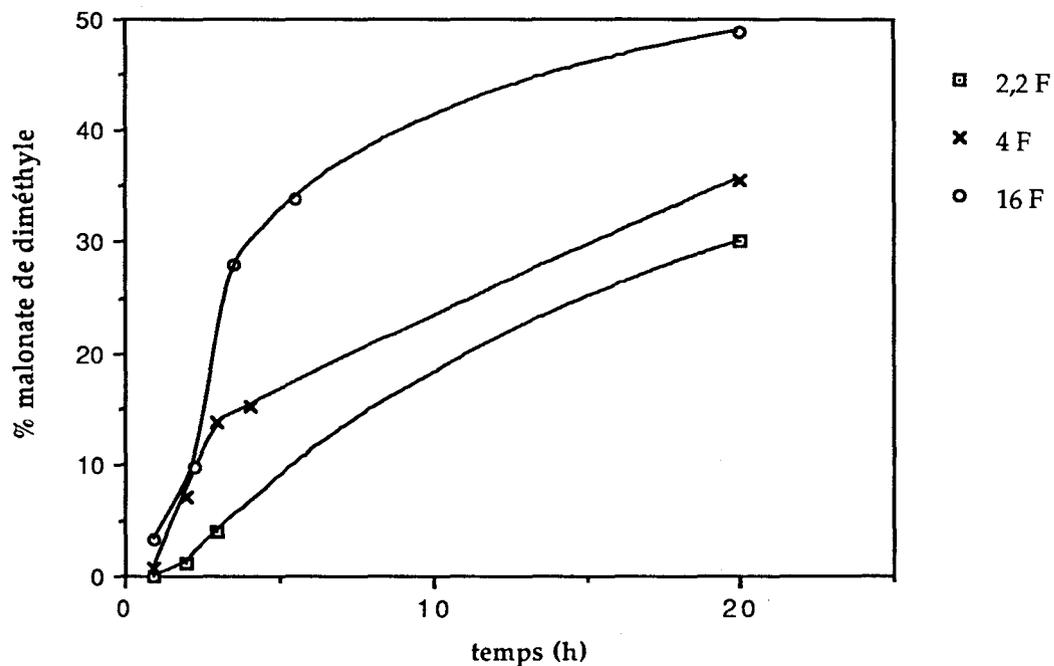
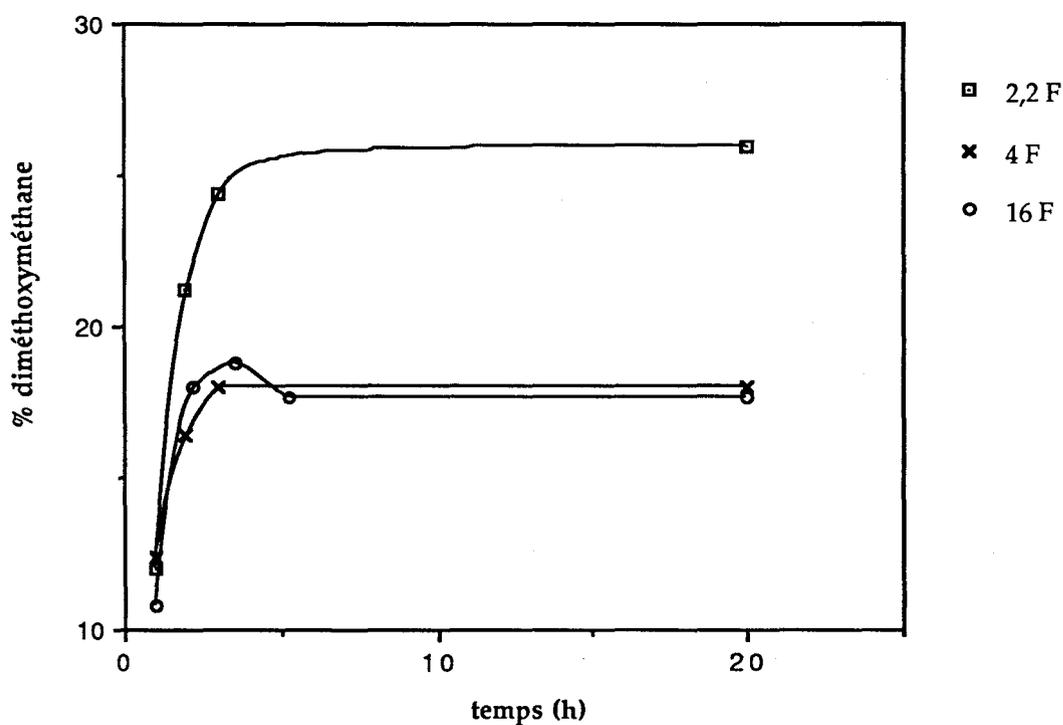


Figure 8.2 : Graphe % diméthoxyméthane = f(t)



La réduction préalable du catalyseur à température ambiante semble se faire avec un bon rendement faradique (entrées 47; 48 et 43; 49). En effet, il n'apparaît pas nécessaire de prolonger l'électroréduction à 25 °C, le nombre de coulombs théoriquement nécessaires à la réduction totale du catalyseur suffit.

Par contre, il apparaît clairement que le nombre de faradays débités durant la carbonylation influe sur la sélectivité en malonate de diméthyle (entrées 46, 47 et 43). Les courbes de la figure 8.1 rendent bien compte de l'effet bénéfique du nombre de faradays sur le rendement de la méthoxycarbonylation.

IV.2 - Discussion

L'effet du nombre de faradays sur la sélectivité en produit de méthoxy-carbonylation est double :

a - Entre 2,2 F et 4 F, la sélectivité en malonate de diméthyle est augmentée de 50 % à 60 %, ceci grâce à une baisse de la conversion du dichlorométhane en diméthoxyméthane. Nous retrouvons ici le fait qu'il y aurait compétition entre les deux nucléophiles $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]^-$ et CH_3O^- pour l'attaque du dichlorométhane. En effet, le passage de 4 faradays (par rapport à 2,2 F) permettrait d'optimiser la concentration en cobaltate modifié, rendant celui-ci plus compétitif vis-à-vis des ions méthanolates (entrées 47, 46, et 48).

b - Si l'électroréduction est maintenue jusqu'à 16 faradays, le rendement en diméthoxyméthane reste sensiblement le même et plafonne entre 15 et 18 %. Par contre, la sélectivité en malonate de diméthyle est améliorée. Au cours de la réaction, la concentration en base diminue. Ceci explique l'arrêt de la formation de diméthoxyméthane qui demanderait donc pour se faire une concentration en base plus élevée que la méthoxycarbonylation.

A ce stade, nous pouvons nous interroger sur le rôle exact du prolongement de l'électroréduction. Deux hypothèses sont envisageables. Comme nous le supposions, le catalyseur serait oxydé sous sa forme dimérique initiale au cours de la réaction et le maintien du courant permettrait à celui-ci d'être régénéré sous sa forme active cobaltate. Ce raisonnement peut être également tenu pour tout autre complexe intermédiaire du cobalt intervenant dans le cycle catalytique. Ou bien, nous aurions génération de méthanolate *in situ* par réduction électrochimique du méthanol sur la cathode d'acier ou chimiquement sur l'anode de zinc (le méthanol est plus facilement réductible que le dichlorométhane [103]).

Cependant, nous avons effectué une expérience avec une anode de zinc et une quantité de NaOCH_3 au départ de l'ordre de $7 \cdot 10^{-2}$ M, la base servant ici uniquement de sel de fond. Nous n'avons obtenu que des traces de malonate de diméthyle, soit 1,5 mmole correspondant à 60 % de conversion pour la base. La production probable de $\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2$ par électrochimie ou attaque chimique ne suffit pas pour que la méthoxycarbonylation se fasse dans de bonnes conditions.

Rappelons que la formation de $Mg(OCH_3)_2$ dans le cas d'une anode de magnésium ne conduit à aucun produit de carbonylation.

V - INFLUENCE D'AUTRES CATALYSEURS

V.1 - Résultats catalytiques

D'après les résultats de Montauzon et Poilblanc [101], la basicité du ligand L selon Tolman rend plus difficile l'électroréduction du complexe $[Co(CO)_3L]_2$. Ainsi, nous pouvons nous attendre à ce que $Co_2(CO)_8$ ou $[Co(CO)_3L]_2$ avec L moins basique que PBu_3 soient réductibles dans nos conditions expérimentales sans avoir à faire d'études voltammétriques préalables. Sans rien changer à notre mode opératoire, nous avons pu étudier l'influence de la nature du ligand L sur la méthoxycarbonylation du dichlorométhane. Nos résultats sont rassemblés dans le tableau 10.

Tableau 10 : Méthoxycarbonylation du CH_2Cl_2 par électroréduction du catalyseur $[Co(CO)_3L]_2$. Influence de la nature du ligand L

entrée	L	% malonate de diméthyle	% méthoxyacétate de méthyle	% diméthoxy-méthane	Sélect. malonate %	conv. base %
50	CO	5,6	3,4	84	6	93
51	CO ^a + PBu_3	34,8	3,6	37,1	46	75,6
52	PPh_3	1,2	0,5	98	1	100
43	PBu_3	48,8	3,4	17,6	70	70

Anode soluble en zinc; CH_2Cl_2 : 15 cm³ (234 mmol); CH_3ONa : 6,3 g (117 mmol);

$[Co(CO)_3L]_2$: 1 g (1,45 mmol); $CH_3OH/HCOOCH_3$: 80/20 (36 cm³/13,5 cm³);

$P(CO) = 15$ bar à $T = 80$ °C; B/C = 81; B/S = 0,5; $i = 60$ mA à 25 °C pendant 260 C puis $i = 40$ mA à 80 °C jusqu'à 2300 C, soit F/Co = 8,2

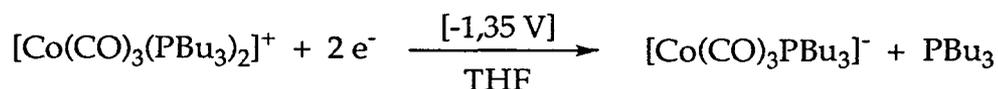
t = 15 h

(a) PBu_3 ajouté à $Co_2(CO)_8$: 2,9 mmol

Les résultats du tableau 10 confirment l'importance du ligand L dans la méthoxycarbonylation du dichlorométhane. La tri(*n*-butylphosphine), ligand très basique, donne la meilleure sélectivité en malonate de diméthyle (entrée 43). Ceci rejoint les conclusions précédentes, la nucléophilie de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]^-$ renforcée par la présence d'un très bon ligand σ -donneur permet de substituer plus facilement l'atome de chlore du dichlorométhane. L'ajout de la tri(*n*-butylphosphine) au dicobaltoctacarbonyle améliore grandement la sélectivité obtenue en malonate de diméthyle par rapport à celle obtenue avec le dicobaltoctacarbonyle seul (entrées 50, 51). Dans ce cas, le catalyseur se trouve sous la forme ionique Co(-I)/Co(I) immédiatement formée par déplacement d'un ligand monoxyde de carbone.



Le cation $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PBU}_3)_2]^+$ peut alors être électroréduit [81] directement en anion $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]^-$.



L'électroréduction du cation se fait à un potentiel plus haut que celle du composé neutre $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$ (-1,66 V dans le THF). Cependant la formation de l'espèce active anionique est moins efficace qu'à partir directement de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$ et engendre alors une perte de sélectivité en malonate de diméthyle (entrées 51, 43).

Curieusement, le ligand triphénylphosphine conduit au résultat le plus médiocre (entrée 52). L'électroréduction de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ (-1,55 V dans le THF) plus facile que celle de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$ [81] est en fait, dans notre cas, enrayée par la solubilité très faible du composé dans notre milieu réactionnel (cf tableau 5.1). La formation de l'anion $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]^-$ se fait difficilement et les sélectivités obtenues rejoignent celles de nos essais précédents (tableau 5.1, entrées 31, 32).

V.2 - Conclusion

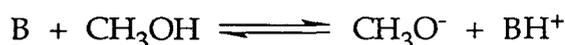
Notre choix de catalyseurs performants dans nos conditions électrochimiques est donc très restreint, puisque, parmi les composés testés, seul $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$ nous permet d'obtenir une sélectivité correcte en malonate de diméthyle par méthoxycarbonylation du dichlorométhane.

VI - INFLUENCE DE LA BASE

VI.1 - Nature de la base

VI.1.1 - Résultats catalytiques

Disposant maintenant d'un système catalytique performant pour la génération *in situ* de l'espèce active, il est intéressant d'essayer de remplacer le méthanolate de sodium par des bases plus douces dans l'optique d'une amélioration de la sélectivité en malonate de diméthyle en limitant au maximum la formation de diméthoxyméthane. Les ions méthanolates nécessaires à la réaction se formeraient par l'équilibre suivant :



Les résultats sont résumés dans le tableau 11.

Tableau 11 : Méthoxycarbonylation de CH₂Cl₂ par électroréduction du catalyseur. Influence de la nature de la base

entrée	Base	T (°C)	P bar	Anode	% malonate	Sélect. malonate %	conv. base %
43	CH ₃ ONa	80	15	Zn	48,8	70	70
53	NEt ₃	80	30	Zn	15	100	15
54	NEt ₃	120	30	Zn ^(a)	3-4	21-23 ^(c)	nd
55	NEt ₃	110	20	Acier	0	0	nd
56	K ₂ CO ₃ ^(b)	80	15	Acier	28,3	95	30

CH₂Cl₂ : 15 cm³ (234 mmol); Base : 117 mmol; [Co(CO)₃PBu₃]₂ : 1 g (1,45 mmol);

CH₃OH/HCOOCH₃ : 80/20 (36 cm³/13,5 cm³); B/C = 81; B/S = 0,5;

i = 60 mA à 25 °C pendant 260 C puis i = 40 mA à T °C; t = 15 h, soit F/Co = 8

(a) dissolution rapide de l'anode

(b) Base : 58,5 mmol; B/C = 40; B/S = 0,25

(c) 10-15 % de diméthoxyméthane

Si la base utilisée est la triéthylamine, les conditions expérimentales de méthoxycarbonylation doivent être durcies (entrée 53). A une pression de 30 bar et à 80 °C, le malonate de diméthyle est formé sélectivement mais la conversion de la triéthylamine est faible par rapport à celle, dans les mêmes conditions, du méthanolate de sodium (entrée 43). Ce résultat s'explique en considérant que la formation des ions alcoolates par attaque de la triéthylamine sur le méthanol se fait peu. Ainsi la concentration en ions méthanolates dans le milieu est faible. Ceci se traduit par une excellente sélectivité mais aussi, par une très faible conversion.

L'augmentation de la température à 120 °C (entrée 54) n'améliore malheureusement pas les conversions mais entraîne au contraire une baisse de sélectivité par la formation de produits secondaires (acétate de méthyle) et également une attaque chimique accrue de l'anode en zinc.

L'utilisation d'une anode en acier (entrée 55) à 110 °C sous 20 bar, résout le problème de la dissolution de l'anode dans le milieu réactionnel mais provoque la formation de nombreux produits secondaires (acétate de méthyle, diéthylformamide, diéthylacétamide) sans que nous puissions détecter de traces de malonate de diméthyle.

Le carbonate de potassium, difficilement soluble dans notre milieu méthanolique, donne de meilleurs résultats que la triéthylamine, et ceci dans nos conditions de température et de pression standards (80 °C, 15 bar). Les produits secondaires (acétate de méthyle, méthylmalonate de diméthyle) semblent cependant un peu plus importants qu'avec le méthanolate de sodium.

VI.1.2 - Conclusion

L'utilisation de bases plus faibles que le méthanolate de sodium améliore grandement la sélectivité en malonate de diméthyle mais devant des conversions aussi faibles, il est difficile de conclure à une supériorité des systèmes $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NEt}_3$ et $\text{CH}_3\text{OH}/\text{K}_2\text{CO}_3$ sur le système $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{ONa}$.

VI.2 - Influence de la quantité de base

Afin d'améliorer la conversion en dichlorométhane, nous avons décidé d'étudier l'impact du rapport base/substrat sur le déroulement de la réaction. Nous avons utilisé les trois bases précédemment citées pour mener à bien nos essais rassemblés dans le tableau 12.

*Tableau 12 : Méthoxycarbonylation de CH₂Cl₂ par électroréduction du catalyseur.
Influence du rapport base/substrat*

n°	Anode	Base	B/C	B/S	malonate %	Sélec. mal. (%)	méthoxy-acétate %	méthylal %	conv. base %
43	Zn	CH ₃ ONa	81	0,5	48,8	70	3,4	17,6	70
57	Zn	CH ₃ ONa	81	2	18	30	3	39,4	60
58	Acier	NEt ₃	200	2	12,7	100	-	-	12,7
59	Acier	K ₂ CO ₃ ^a	81	0,5	3,4	85	-	-	4 ^b

CH₂Cl₂ : 15 cm³ (234 mmol); [Co(CO)₃PBu₃]₂ : 1 g (1,45 mmol); CH₃OH/HCOOCH₃ : 80/20;
P(CO) = 15 bar; T = 80 °C; t = 15 h; i = 60 mA à 25 °C pendant 250 c puis i = 40 mA à 80 °C

(a) rapport à multiplier par 2 pour les ions méthanolates de potassium formés

(b) produit secondaire : méthylmalonate de diméthyle

Le tableau 12 montre clairement que pour un rapport base/substrat égal à 2, le système triéthylamine/acier est préférable au système méthanolate de sodium / zinc. Le rendement en malonate de diméthyle est sensiblement identique dans les deux cas (entrées 57, 58) mais la sélectivité est incomparablement meilleure avec la triéthylamine. Il faut cependant noter encore que les conversions restent faibles.

Le carbonate de potassium entraîne des difficultés de mise en oeuvre de la réaction. En effet, la dissolution difficile du carbonate dans le milieu méthanolique limite la quantité utilisable de base; le rapport méthanolate/substrat reste au maximum égal à 1 pour permettre la bonne marche de l'électroréduction. Par voie de conséquence, les conversions sont extrêmement faibles et rendent la transformation en malonate de diméthyle insignifiante, bien que la sélectivité soit quasi totale.

VI.3 - Ajout de base au milieu réactionnel

Si nous conservons l'hypothèse d'une concentration idéale en ions méthanolates pour la formation sélective du malonate de diméthyle, il est intéressant de reprendre avec notre nouveau système électrochimique les ajouts dosés de méthanolate de sodium en solution méthanolique, essais déjà effectués avec le système purement chimique.

Nous regroupons les résultats sous forme d'un graphe (figure 9). Les conditions opératoires initiales sont standards. L'évolution de la catalyse est suivie par CPG. Le tableau 13 reprend les résultats finaux des trois essais représentés dans la figure 9.

Figure 9 : Méthoxycarbonylation du dichlorométhane par électroréduction du catalyseur.

Influence des ajouts de $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$ et de CH_3OH

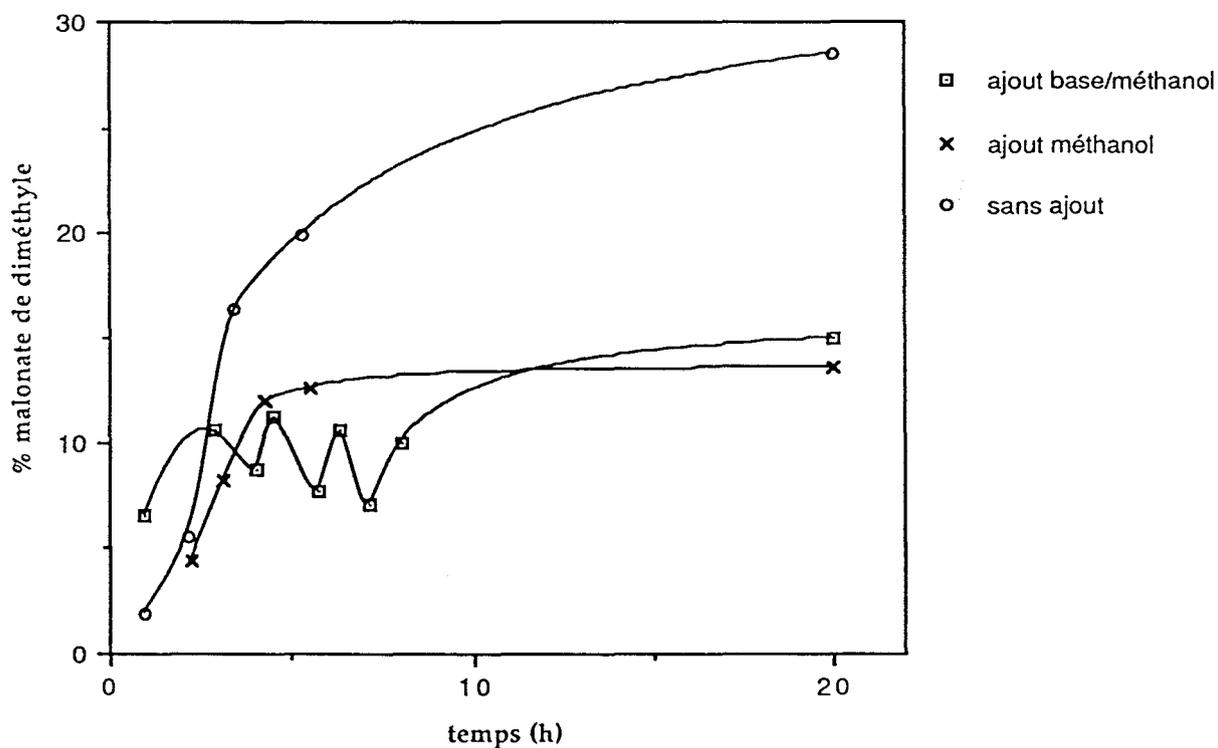


Tableau 13 : Méthoxycarbonylation du dichlorométhane par électroréduction du catalyseur. Influence des ajouts de CH₃OH et de CH₃ONa/CH₃OH

entrée	ajout	% malonate de diméthyle (mmol)	% méthoxyacétate de méthyle	% diméthoxy-méthane	conv. base %
43	-	48,8 (28,5)	3,4	17,6	70
60 ^{a,b}	CH ₃ ONa CH ₃ OH	18,6 (15)	3,4	22,6	45
61 ^b	CH ₃ OH	23,4 (14)	3,2	30,5	57

Anode soluble en zinc; CH₂Cl₂ : 15 cm³ (234 mmol); [Co(CO)₃PBu₃]₂ : 1 g (1,45 mmol);

CH₃ONa : 6,3 g (117 mmol); CH₃OH/HCOOCH₃ : 80/20 (36 cm³/13,5 cm³);

P(CO) = 15 bar; T = 80 °C; i = 60 mA à 25 °C pendant 250 C puis i = 40 mA à 80 °C jusqu'à 2300 C

(a) nombre total de millimoles de base ajoutée = 161,5, (b) volume total de méthanol ajouté = 18 cm³

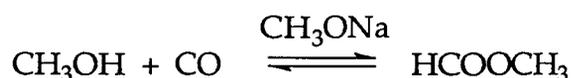
Le temps zéro correspond au début de la montée en température. Les ajouts de méthanolate de sodium sont faits par une solution à 133 g/l. L'injection de 1'20" à un débit de 4,5 ml/mn correspond à un ajout de 6 cm³ de solution soit 0,8 g (14,8 mmol) de méthanolate de sodium. En se basant sur l'évolution de la réaction standard (entrée 43), nous avons considéré que la consommation de base était environ de 20 à 30 % (soit 25 mmoles de base consommées) au bout de 2 heures de réaction. Notre quantité de base ajoutée est donc bien en deçà de sa conversion réelle à l'instant t. Cependant, le malonate de diméthyle est converti en un produit non visible par chromatographie; le même phénomène était déjà observé lors de nos ajouts de base avec le système purement chimique. Au cours du temps, le pourcentage de malonate de diméthyle croît, mais il diminue à chaque nouvel ajout du mélange méthanolate de sodium/méthanol.

Nous pouvons invoquer une fois de plus l'arrachement du proton acide du malonate de diméthyle, selon l'équilibre suivant :



Au fur et à mesure de la consommation de la base par la réaction de méthoxycarbonylation, le carbanion malonique serait transformé, en présence de l'excès de méthanol, en malonate de diméthyle par déplacement de l'équilibre vers la gauche. Ceci va dans le sens d'une augmentation de la quantité de malonate de diméthyle en solution, qui est observée expérimentalement.

La comparaison des vitesses de formation du malonate dans les réactions 43 et 61 du tableau 13 prouve que l'ajout de méthanol en cours de réaction ralentit considérablement l'activité de la réaction de méthoxycarbonylation. En plus de la réaction acide/base entre le malonate de diméthyle et le méthanolate de sodium ajouté, il pourrait y avoir diminution du taux de monoxyde de carbone dissous par formation de formiate de méthyle.



En effet, nous nous plaçons, par ajout de méthanol, en dehors de l'équilibre formiate de méthyle/méthanol et nous observons expérimentalement une légère chute de pression mais cependant suffisante pour ralentir quelque peu la réaction de méthoxycarbonylation.

L'ajout d'une solution méthanolique de méthanolate de sodium est donc néfaste pour notre réaction. En plus de la réaction du malonate de diméthyle sur le méthanolate de sodium ajouté, l'activité de la réaction de méthoxycarbonylation décroît lors de la formation du formiate de méthyle.

VI.4 - Discussion sur la forme active de la base

Notre série d'essais catalytiques précédents nous suggère que le méthanolate de sodium introduit initialement n'évolue pas comme nous le supposions. En effet, nous avons considéré qu'après deux heures de réaction, 70 % environ de la base était encore présente en solution. Cependant, un ajout minime de base, représentant 15 % de la quantité initiale, provoque une consommation très nette du malonate de diméthyle produit. La concentration de base après deux heures de réaction semble être beaucoup plus faible que nous l'envisagions. Deux explications possibles de ce phénomène peuvent être invoquées :

a- L'activité de la réaction est beaucoup plus grande que ne laisse deviner l'analyse chromatographique des prélèvements en cours de réaction et le malonate de diméthyle formé dans les premières heures de réaction se trouverait en milieu fortement basique donc sous forme de son carbanion malonique. La réaction acide/base entre le méthanolate de sodium et le malonate de diméthyle consommerait globalement 3 moles de base pour 1 mole de dichlorométhane. L'équilibre évoluerait ensuite vers la formation du malonate de diméthyle alors visible en chromatographie, à la suite de la baisse progressive de la concentration en méthanolate de sodium.

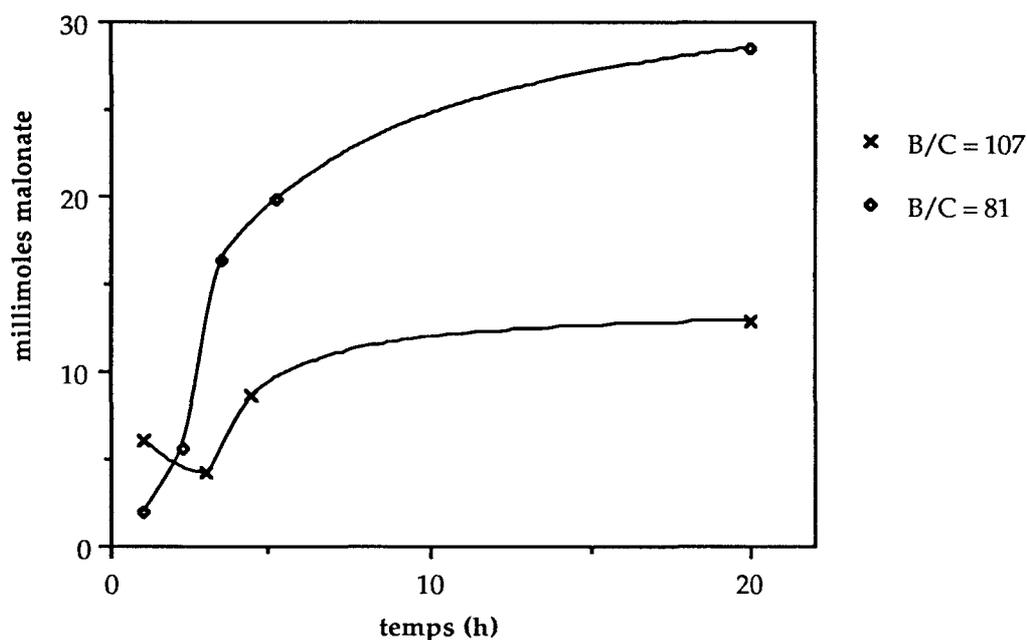
Pour vérifier l'hypothèse de la présence en début de réaction de Na^+ , $[\text{CH}(\text{COOCH}_3)_2]^-$, nous avons acidifié le milieu réactionnel après deux heures de réaction dans l'espoir de déplacer le malonate de diméthyle de son sel éventuellement présent.

L'acidification du milieu aussi bien par le bromure d'ammonium que par quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré (à 37 %) n'a pas augmenté la quantité de malonate de diméthyle visible en chromatographie. Notons que le carbanion malonique est converti, en milieu méthanolique, en malonate de diméthyle par simple ajout d'acide chlorhydrique concentré.

b - Il se peut que le méthanolate de sodium, très soluble en milieu méthanolique, le soit moins en présence de formiate de méthyle du fait du changement de la nature du milieu réactionnel au cours du temps. Ainsi, si on suppose une solubilité limite du méthanolate de sodium, l'augmentation de la proportion de la base en début de réaction ne doit pas pénaliser la formation du malonate de diméthyle.

Nous avons effectué un essai de méthoxycarbonylation dans les conditions standards (cf tableau 10, page 91), en augmentant le rapport base/catalyseur de 81 à 107 (i.e. 1/3 de base supplémentaire). L'évolution du nombre de mmoles de malonate est résumée par le graphe de la figure 10. Nous comparons les résultats avec ceux obtenus lorsque le rapport base/catalyseur est égal 81, toutes les autres conditions étant identiques par ailleurs.

Figure 10 : Evolution du nombre de millimoles de malonate de diméthyle à différents rapports B/C



Le malonate de diméthyle formé en début de réaction est consommé de la même façon que lorsque nous avons fait notre ajout de méthanolate de sodium en cours de réaction.

Cet essai contredit l'hypothèse d'une concentration limite en base dans le milieu réactionnel car celle-ci semble atteindre, après une heure de réaction, une concentration en solution entraînant la consommation du malonate de diméthyle. De plus, par rapport à la manipulation classique, le nombre de millimoles de malonate de diméthyle, au bout d'une heure de réaction, est 3 fois plus élevé. Ainsi l'impact de la concentration en méthanolate de sodium dans le milieu est important sur la vitesse initiale de méthoxycarbonylation. Cependant cette concentration trop élevée provoque, peu de temps après, une chute du nombre de millimoles de malonate de diméthyle présentes en solution, entraînant alors une sélectivité finale modeste de 30 % en diester.

VII - INFLUENCE DE LA PRESSION DE MONOXYDE DE CARBONE ET DE LA QUANTITE DE FORMIATE DE METHYLE

VII.1 - Résultats catalytiques

Comme nous l'avons vu plus haut (cf chapitre II, § III.2.1), la variation de la pression de monoxyde de carbone dans nos conditions opératoires est indissociable

de la variation de la concentration en formiate de méthyle. Notre étude de l'influence de la pression s'est donc faite en parallèle de celle de l'influence de la quantité de formiate de méthyle dans notre milieu réactionnel.

Nos résultats sont regroupés dans le tableau 14.

Tableau 14 : Méthoxycarbonylation de CH₂Cl₂ par électroréduction du catalyseur. Influence de la pression de CO et de la quantité de HCOOCH₃

n°	P(CO) _{25 °C} bar	P(CO) _{80 °C} bar	(HCOOCH ₃ / CH ₃ OH) ₀ %	(HCOOCH ₃ / CH ₃ OH) _f %	(HCOOCH ₃) ₀ mmol	(CH ₃ OH) ₀ mmol	% mal.	Sél. %	conv base %
43	10	15	20/80	20/80	222	888	48,8	70	70
62	10	30	38/62	38/62	422	688	46	68	68
63	10	17,5	33/67	24/76	440	888	50,4	74	68
64	2,5	15	33/67	20/80	440	888	59,6	76	78
65	10	15	20/80	20/80	266	1066	43,3	63	69
66	1	20	54/46	33/67	658	555	35,2	60	58
67	1	15	33/67	20/80	440	888	44	63	70

Anode soluble en zinc; CH₂Cl₂ : 15 cm³ (234 mmol); [Co(CO)₃PBu₃]₂ : 1 g (1,45 mmol);
CH₃ONa : 6,3 g (117 mmol); i = 60 mA à 25 °C pendant 250 C puis i = 40 mA à 80 °C jusqu'à 2300 C

A une pression de monoxyde de carbone et une température données, le rapport formiate de méthyle/méthanol varie. Nous avons toujours travaillé à 80°C. Le rapport évolue dans le sens d'une augmentation de la concentration en formiate de méthyle lorsque la pression de monoxyde de carbone croît. Nous passons ainsi d'un rapport CH₃OH/HCOOCH₃ de 80/20 sous 15 bar à un rapport 62/38 sous 30 bar. Nous avons pu chiffrer ces différents rapports en nous appuyant sur les courbes P(CO) = f(% HCOOCH₃) de la figure 2 (cf page 62).

Si les proportions entre les solvants, préalablement déterminées, sont respectées en début de réaction, nous n'observons pas de variation de pression de monoxyde de carbone une fois l'équilibre thermique de 80 °C atteint.

Entre une pression de 15 et une de 30 bar (entrées 43, 62), le résultat de la catalyse reste le même. Nous pouvons en déduire, que, dans les conditions d'équilibre entre le formiate de méthyle et le méthanol, la pression de monoxyde de carbone n'influence pas le cours de la réaction.

Par contre, l'ajout d'un excès de formiate de méthyle en début de réaction influe sur les sélectivités finales, privilégiant le malonate de diméthyle (entrée 63). Pour atteindre l'équilibre méthanol/formiate de méthyle à 80 °C, ce dernier se décarbonyle. Ceci se traduit par une légère augmentation de la pression jusqu'à 17,5 bar. L'évolution vers l'équilibre se fait essentiellement sur une période d'environ une heure à partir du début de la montée en température. L'effet de la décarbonylation du formiate de méthyle s'accroît si nous diminuons la pression de monoxyde de carbone de 10 à 2,5 bar à 25 °C (entrée 64). Par ce biais, nous augmentons le taux de décarbonylation du formiate de méthyle ainsi que la sélectivité en malonate de diméthyle.

Cependant, il semble qu'une décarbonylation trop rapide sous pression atmosphérique de monoxyde de carbone au départ (entrée 67), annule l'effet bénéfique du déséquilibre formiate de méthyle/méthanol initial.

La dilution n'influe pas puisqu'un résultat similaire est obtenu si l'équilibre méthanol/formiate de méthyle, atteint à 80 °C (entrées 64 et 67), est instauré dès le départ (entrée 65).

Ce n'est donc pas un effet de dilution mais plutôt la présence au départ d'une quantité plus importante de formiate de méthyle (entrées 64, 63) qui améliore la sélectivité en malonate de diméthyle. Si cette quantité de formiate de méthyle est augmentée jusqu'à un rapport voisin de l'unité entre les deux solvants (entrée 66), la sélectivité en malonate de diméthyle chute de 76 à 60 %.

VII.2 - Conclusion

La pression de monoxyde de carbone ne semble jouer aucunement sur la réaction. En revanche, il convient d'être très prudent quant au véritable rôle du formiate de méthyle dans la méthoxycarbonylation du dichlorométhane. Deux effets possibles sont à envisager : d'une part, la décarbonylation suffisamment lente du formiate de méthyle au cours du temps pour qu'une augmentation supposée du taux instantané de monoxyde de carbone dissout soit bénéfique (entrées 63, 64 et 67) et d'autre part l'effet de solvant néfaste accentué par un large excès de formiate de méthyle en début de réaction (entrée 66).

VIII - CONCLUSION

L'utilisation de l'électrochimie dans la méthyoxycarbonylation du dichlorométhane s'avère être pertinente. En effet, elle permet d'atteindre des rendements de 50 à 70 % et des sélectivités de 70 à 87 % en malonate de diméthyle.

L'électrochimie est utile dans un premier temps pour la réduction *in situ* du catalyseur en sa forme active $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]^-$. Son maintien est nécessaire tout au long de la réaction pour atteindre ces résultats.

Le système le plus performant est constitué de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$ électroréduit *in situ* par une anode de zinc en présence de CH_3ONa . L'utilisation d'une base plus faible que CH_3ONa permet d'atteindre des sélectivités en malonate de diméthyle proches de 100 % mais les conversions de la base et du dichlorométhane restent très faibles.

L'ajout au cours du temps des ions méthanolates provoque la consommation du malonate déjà produit sous forme présumée d'anions maloniques, et l'ajout de méthanol ralentit la cinétique de carbonylation au profit de la formation de formiate de méthyle.

Si la pression de monoxyde de carbone ne semble avoir aucun effet sur notre réaction, en revanche, le formiate de méthyle influe sur le résultat final. En effet, il provoque deux effets contraires. Lors de sa décarbonylation, il permet d'augmenter le rendement en malonate de diméthyle de 50 à 60 % et la sélectivité de 70 à 76 %. Cependant, sa présence en trop forte concentration accentue son effet de solvant et le rendement et la sélectivité chutent respectivement à 35 et 60%.

CHAPITRE IV

Discussion

I - RAPPELS DES MEILLEURS RESULTATS OBTENUS

Dans le tableau 15, nous présentons l'essentiel de nos résultats catalytiques.

Tableau 15 : Méthoxycarbonylation de CH_2Cl_2 par le système
 $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ / Base / CH_3OH / HCOOCH_3

entrée	L-Base	mode réduction	B/S	B/C	t (h)	%e malonate	%e méthoxy-acétate	%e méthylal	Sél. malonate %	conv. base %
26a	PBu ₃ -CH ₃ ONa	Na(Hg)	1	55	25	17	2,8	59	22	79
27a	PBu ₃ -CH ₃ ONa	Na(Hg)	1	27	25	28	3,5	42	38	73,5
43a,b	PBu ₃ -CH ₃ ONa	Zn/e ⁻	0,5	81	15	48,8	3,4	17,6	70	70
64b,c	PBu ₃ -CH ₃ ONa	Zn/e ⁻	0,5	81	15	59,6	3,6	14,8	76	78
44a,b	PBu ₃ -CH ₃ ONa	Zn/e ⁻	0,5	54	15	74,4	3,1	8	87	85,5
50a,b	CO-CH ₃ ONa	Zn/e ⁻	0,5	81	15	5,6	3,4	84	6	93
53b,d	PBu ₃ -NEt ₃	Zn/e ⁻	0,5	81	15	15	-	-	100	15

(a) P(CO) = 10 bar à 25 °C et P(CO) = 15 bar à 80 °C; HCOOCH₃/CH₃OH : 20/80

(b) i = 60 mA à 25 °C pendant 250 C puis i = 40 mA à 80 °C pendant 2300 C

(c) P(CO) = 2,5 bar à 25 °C et P(CO) = 15 bar à 80 °C; HCOOCH₃/CH₃OH : 33/67

(d) P(CO) = 30 bar à 80 °C

(e) calculé par rapport à la base, réactif en défaut

L'électroréduction du catalyseur s'avère être une méthode de choix pour la réduction *in situ* du catalyseur et pour l'obtention, avec de bonnes sélectivités, du malonate de diméthyle par méthoxycarbonylation du dichlorométhane.

Les nombres de rotations maxima obtenus sont respectivement de l'ordre de 20 et 25 pour les entrées 43 et 64.

Le formiate de méthyle joue un rôle non négligeable dans notre système catalytique, soit en tant que "source" de CO potentielle ou bien en tant que solvant. Son impact sur le système n'apparaît cependant pas très clairement au vu des résultats catalytiques obtenus.

L'utilisation de la triéthylamine moins active que le méthanolate de sodium rend sélective la réaction de méthoxycarbonylation du dichlorométhane en malonate de diméthyle. Cependant, cette sélectivité maximale se fait au détriment de l'activité et les conversions des deux réactifs, substrat et base, restent faibles.

II - REMARQUE SUR LA CONVERSION DE LA BASE

Les ions méthanolates de notre système sont indispensables à la méthoxycarbonylation. Ils sont également responsables des réactions secondaires et en particulier de la formation du diméthoxyméthane par attaque nucléophile directement sur le dichlorométhane. Cette réaction parasite est totale et rapide si le système catalytique de méthoxycarbonylation n'est pas assez performant. Ainsi, nous pouvons comparer le résultat médiocre obtenu avec le catalyseur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (tableau 15, entrée 50) à celui nettement meilleur obtenu avec $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$ (tableau 15, entrées 43 et 44). Dans le cas de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, la conversion de la base est quasiment totale et se fait à 90 % en faveur du diméthoxyméthane.

Le tableau 16 compare les rendements et la conversion de la base obtenus avec les deux catalyseurs $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$ après 1 heure de réaction.

Tableau 16 : Méthoxycarbonylation de CH_2Cl_2 par électroréduction du catalyseur.

Conversions et rendements à $t = 1$ h

entrée	Catalyseur	% malonate	% méthoxyacétate	% méthylal	conv. base (%)
50	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	0	0	50	50
43	$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$	3	1	11	15

$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$: 1,45 mmol; CH_2Cl_2 : 15 cm^3 ; CH_3ONa : 6,3 g; CH_3OH : 36 cm^3 ;

HCOOCH_3 : 13,5 cm^3 ; $P(\text{CO}) = 15$ bar; $T = 80$ °C; $B/S = 0,5$; $B/C = 81$;

$i = 60$ mA à 25 °C pendant 250 C puis $i = 40$ mA à 80 °C pendant 2300 C

Dans le cas de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (entrée 50), 50 % de la base sont déjà convertis en diméthoxyméthane après une heure de réaction sans que ni le malonate ni le méthoxyacétate ne soient encore visibles en chromatographie. En revanche, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{Bu}_3)_2]$ (entrée 43), dans des conditions expérimentales similaires, ne provoque, après une heure de réaction, qu'une conversion d'environ 15 % de la base présente initialement. Cette chute de conversion de la base après une heure de réaction lorsque l'on passe du catalyseur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ au catalyseur $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{Bu}_3)_2]$ aurait pu s'expliquer si nous avions pu mettre en évidence la présence d'une grande proportion de $\text{Na}[\text{CH}(\text{COOCH}_3)_2]$, soit en début, soit en fin de réaction. En effet, la formation de l'anion malonique aurait été signe d'un report de la réactivité des ions méthanolates en faveur de la méthoxycarbonylation. Mais la mise en évidence de $\text{Na}[\text{CH}(\text{COOCH}_3)_2]$ n'a pas abouti. Ainsi, il semblerait qu'une quantité catalytique de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{Bu}_3)_2]$ inhibe la réaction de Williamson, conséquence directe de la grande proportion d'ions méthanolates dans le milieu.

Malgré tous nos essais précédemment décrits sur l'étude du rôle des ions méthanolates, nous n'avons pu trouver jusqu'à présent une explication satisfaisante de ce phénomène.

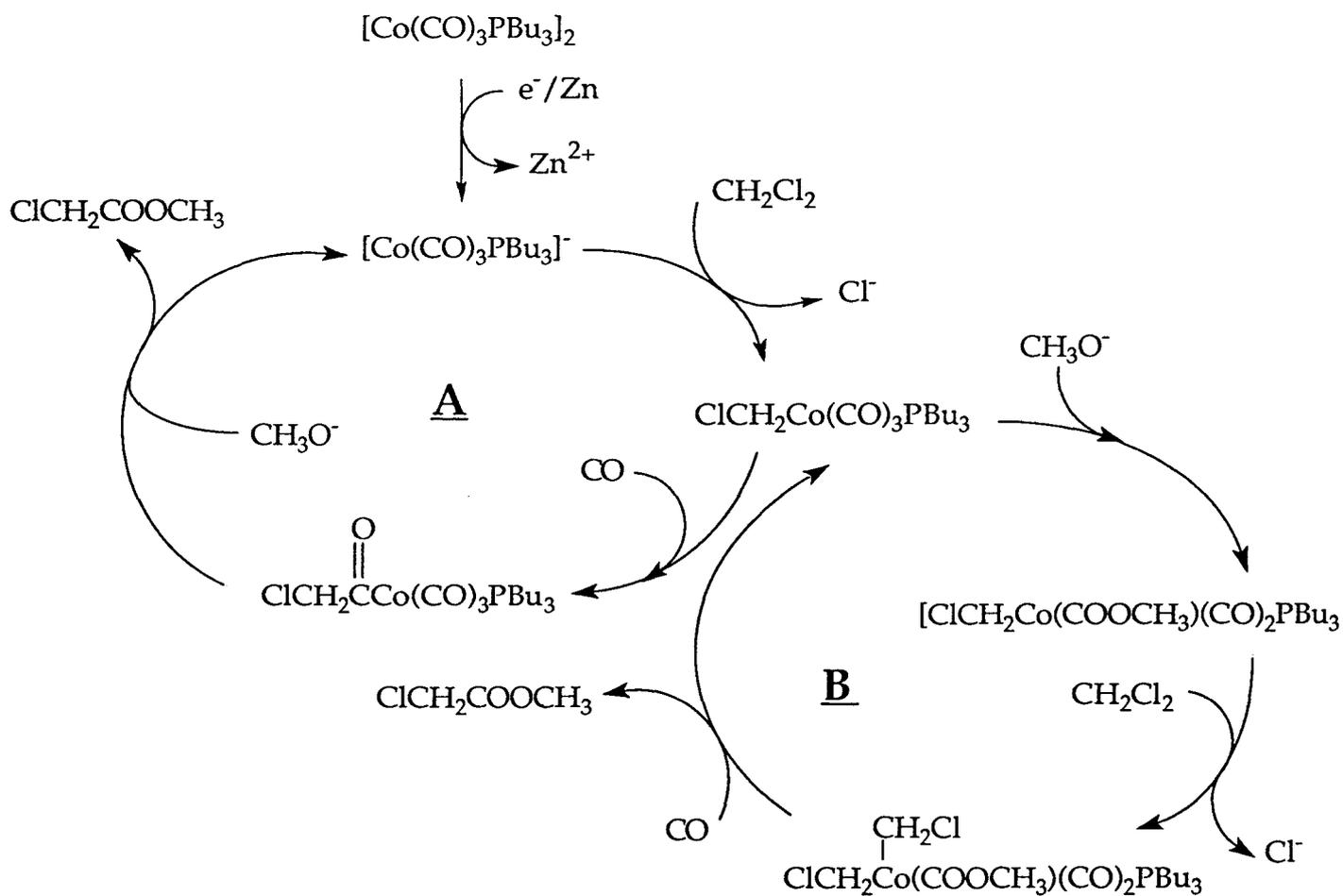
Les ions CH_3O^- semblent présents dans notre milieu réactionnel sous une forme moins nucléophile que prévu, comme par exemple en sel de malonate de diméthyle ou à l'état de précipité, leur solubilité étant moindre dans le formiate de méthyle. Bien que cette hypothèse n'ait pu être démontrée, elle reste la seule explication, certes succincte, que nous pouvons donner.

III - CYCLES CATALYTIQUES PROPOSES

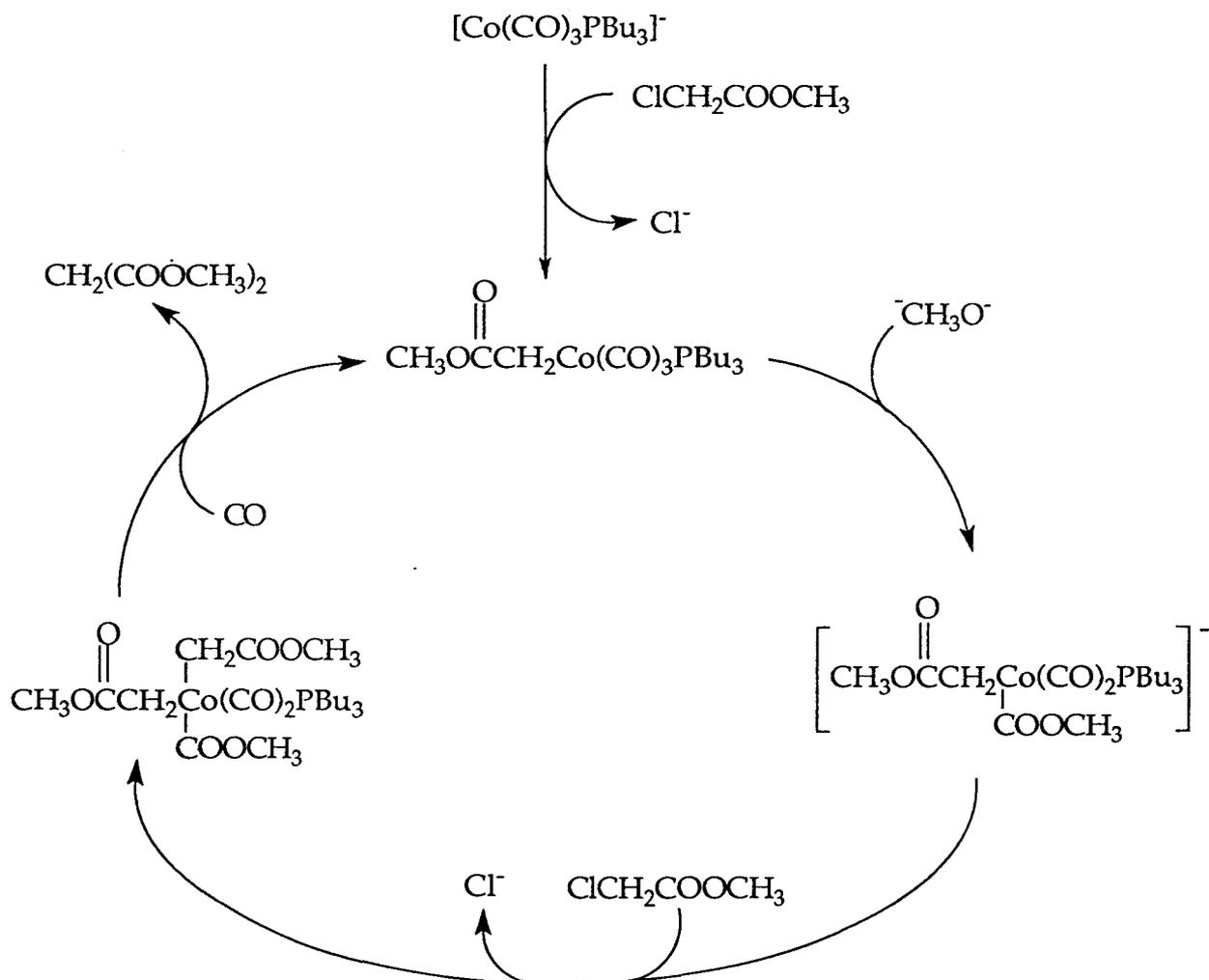
Les cycles catalytiques, que nous pouvons proposer pour la méthoxy-carbonylation du dichlorométhane en malonate de diméthyle, s'appuient sur les travaux de Foà [12, 13, 14] et se décomposent en deux étapes. Il y a tout d'abord passage du dichlorométhane en chloroacétate de méthyle, puis de ce dernier en malonate de diméthyle.

Cycles catalytiques proposés

1 - Formation du chloroacétate de méthyle



2 - Formation du malonate de diméthyle

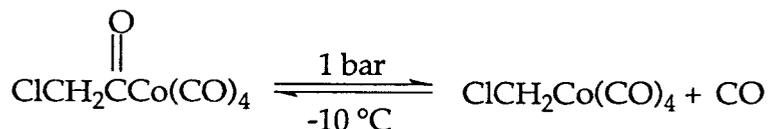


III.1 - Formation du chloroacétate de méthyle

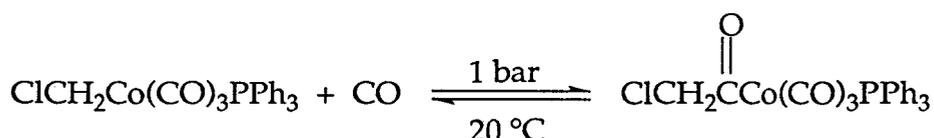
Pour la formation du chloroacétate de méthyle à partir du dichlorométhane, deux mécanismes réactionnels différents peuvent être proposés. Le premier passerait par l'insertion directe du monoxyde de carbone dans la liaison $[\text{Co}]-\text{CH}_2\text{Cl}$; l'espèce catalytique serait alors le cobaltate $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]^-$ (cycle A). Le second mécanisme s'appuierait sur la formation du complexe alcoxycarbonylcobalt $[\text{Co}]-\text{COOMe}$, généré par attaque de MeO^- sur un ligand CO ; l'espèce catalytique serait, dans ce cas de figure, le complexe chlorométhylcobalt $\text{ClCH}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3$ (cycle B).

Lors de l'alcoxycarbonylation du chloroacétate de méthyle par $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, Foà a mis en évidence le passage par un complexe alcoxycarbonylcobalt $[\text{Co}]-\text{COOMe}$ et rejette la possibilité d'insertion du CO dans la liaison $[\text{Co}]-\text{R}$ où R est un groupement électroattacteur (dans notre cas $\text{R} = \text{CH}_2\text{COOCH}_3$).

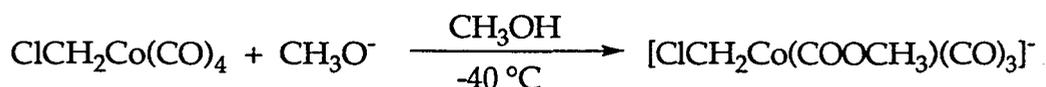
Dans notre première étape (i.e. méthoxycarbonylation du dichlorométhane en chloroacétate de méthyle), nous sommes amenés à considérer l'insertion de CO dans la liaison [Co]-CH₂Cl comme possible. En effet, Galamb et Pályi [54] décrivent l'équilibre existant entre le chloroacétyltétracarbonylcobalt et le chlorométhyl-tétracarbonylcobalt :



Le chloroacétylcobalt se forme à partir du chlorométhylcobalt sous 5 bar de CO et à 25 °C. L'équilibre entre les deux espèces est atteint sous pression atmosphérique de CO à une température de -10 °C. De la même façon, l'équilibre réversible est observé également dans le cas du chlorométhylcobalttricarboxyl-triphénylphosphine :



Le chloroacétylcobalt est décarbonylé à 50 °C en chlorométhylcobalt. Ces deux complexes ligandés par la triphénylphosphine sont caractérisés par IR et par diffraction X. Le chloroacétylcobalttricarboxyltriphénylphosphine subirait ensuite l'attaque nucléophile de l'ion méthanolate pour former le chloroacétate de méthyle et régénérer le cobaltate [104]. Notons aussi que Galamb et Pályi [54] ont étudié l'action des ions méthanolates sur le chlorométhylcobalttétracarbonyle selon l'équation suivante :



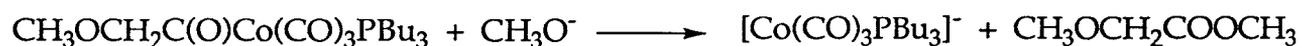
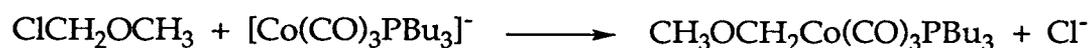
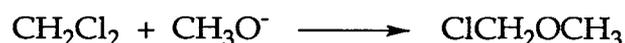
Une nouvelle espèce se forme que les auteurs identifient par IR comme étant le complexe [ClCH₂Co(COOCH₃)(CO)₃]⁻. Par retour progressif à température ambiante, ils mettent en évidence la formation de malonate de diméthyle, comme unique produit de réaction, et la présence de l'anion cobalttétracarbonyle, mais ne détectent pas la présence du chloroacétate de méthyle.

L'espèce neutre $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3$ pourrait donc se former dans notre système catalytique, ainsi que l'espèce anionique $[\text{ClCH}_2\text{Co}(\text{COOCH}_3)(\text{CO})_2\text{PBu}_3]^-$. Nous maintenons donc les deux voies possibles pour la formation du chloroacétate de méthyle à partir du dichlorométhane, même si l'obtention de chloroacétate de méthyle à partir de l'espèce intermédiaire chlorométhylcobalt est controversée par le résultat de Galamb et Palyi [54].

III.2 - Formation du méthoxyacétate de méthyle

La formation dans notre milieu réactionnel de méthoxyacétate de méthyle pourrait être une preuve du passage par le chloroacétate de méthyle lors de la méthoxycarbonylation du dichlorométhane en malonate de diméthyle.

Cependant, ne perdons pas de vue que le méthoxyacétate de méthyle pourrait également provenir de la méthoxycarbonylation du chlorométhoxy-méthane. Ce dernier serait formé par attaque d'un ion méthanolate sur le dichlorométhane. La suite de réactions proposées ci-dessous s'appuie sur les résultats de Tso et Cutler [23, 100] qui obtiennent le complexe méthoxyméthylcobalt par attaque d'un cobaltate sur le chlorométhoxyméthane, puis le complexe méthoxyacétylcobalt par simple insertion de CO dans la liaison Co-C.



Tso et Cutler caractérisent les complexes méthoxyméthylcobalt et méthoxyacétylcobalt, stables à température ambiante, par IR et RMN dans le cas de la triphénylphosphine.

III.3 - Désactivation du système catalytique : oxydation du cobaltate ?

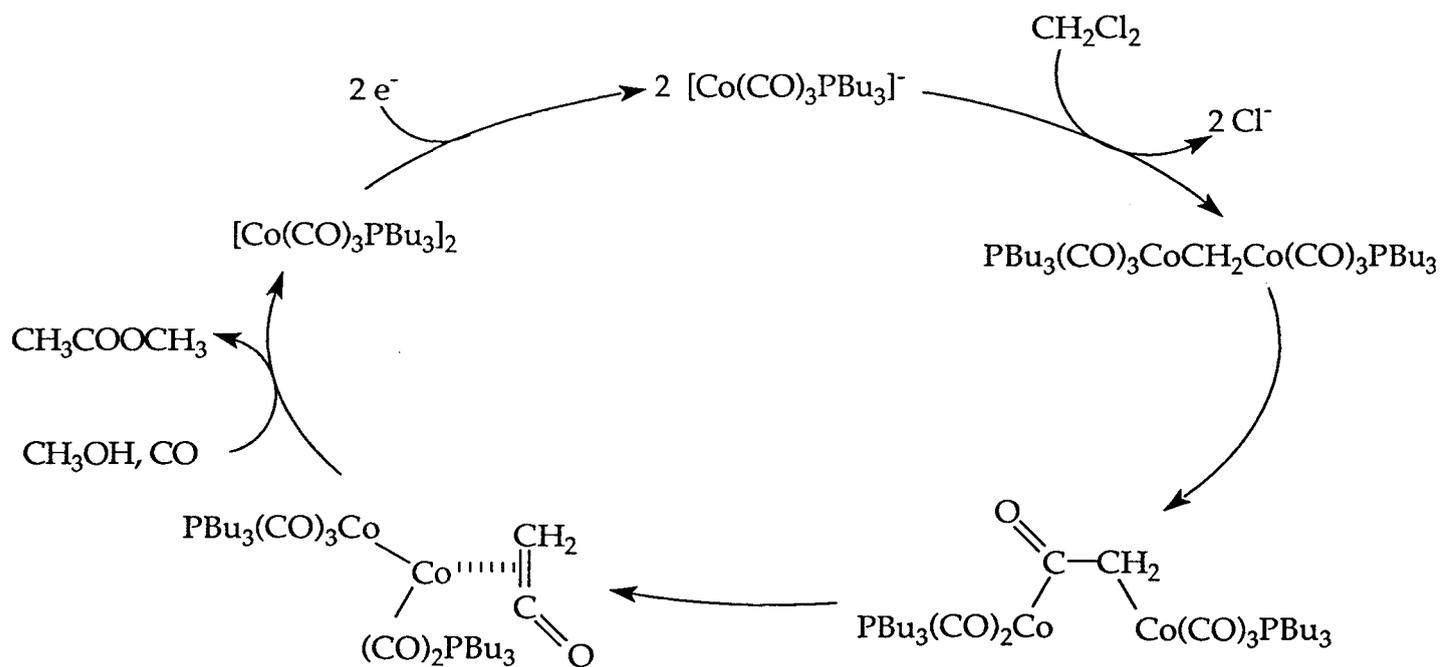
III.3.1 - Formation de l'acétate de méthyle

Comme nous l'avons vu dans notre partie bibliographique, la méthoxycarbonylation des dérivés *gem*-dihalogénés est souvent décrite avec passage par un intermédiaire céténique. Nous pouvons envisager un mécanisme

qui passerait, dans notre cas, par la formation d'un pont méthylène similaire à celui obtenu par Lin, Calabrese et Wreford [53] avec un complexe anionique du ruthénium et par Krause et Bergman [52] avec des complexes anioniques du rhodium.



En nous inspirant des travaux de Lin, Calabrese et Wreford [53] et des cycles proposés par Miyashita [65, 68] pour la méthyoxycarbonylation du dichlorométhane en acétate de méthyle, nous pouvons écrire les réactions spéculatives suivantes :



Ce mode d'action du catalyseur provoquerait la formation de l'acétate de méthyle mais entraînerait également l'oxydation du $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]^-$ en son dimère de manière stoechiométrique (1 AcOMe pour 1 $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$).

Cette suite de réactions expliquerait la présence d'acétate de méthyle dans notre milieu réactionnel ; la formation de ce dernier, à l'état de traces, pourrait également expliquer l'arrêt de l'activité catalytique lorsque le dicobalt ainsi formé n'est pas efficacement réduit en cobaltate.

Nous pourrions étendre cette hypothèse aux autres espèces catalytiques intervenant dans les cycles proposés. Cependant, si la catalyse suit le schéma classique de Foà, l'espèce catalytique à régénérer n'est plus $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]^-$ mais $\text{ClCH}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3$. Dans ce cas, l'arrêt de l'activité catalytique ne peut plus être imputable à une réoxydation du catalyseur sous forme $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]_2$.

Cette réaction est tout à fait probable dans notre milieu dans lequel une partie de la phosphine se trouverait sous forme libre selon l'équilibre suivant [88, 89, 90] :



Nous aurions alors, par la suite, réaction de la phosphine libre sur le cobaltate pour former le dimère $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]_2$.

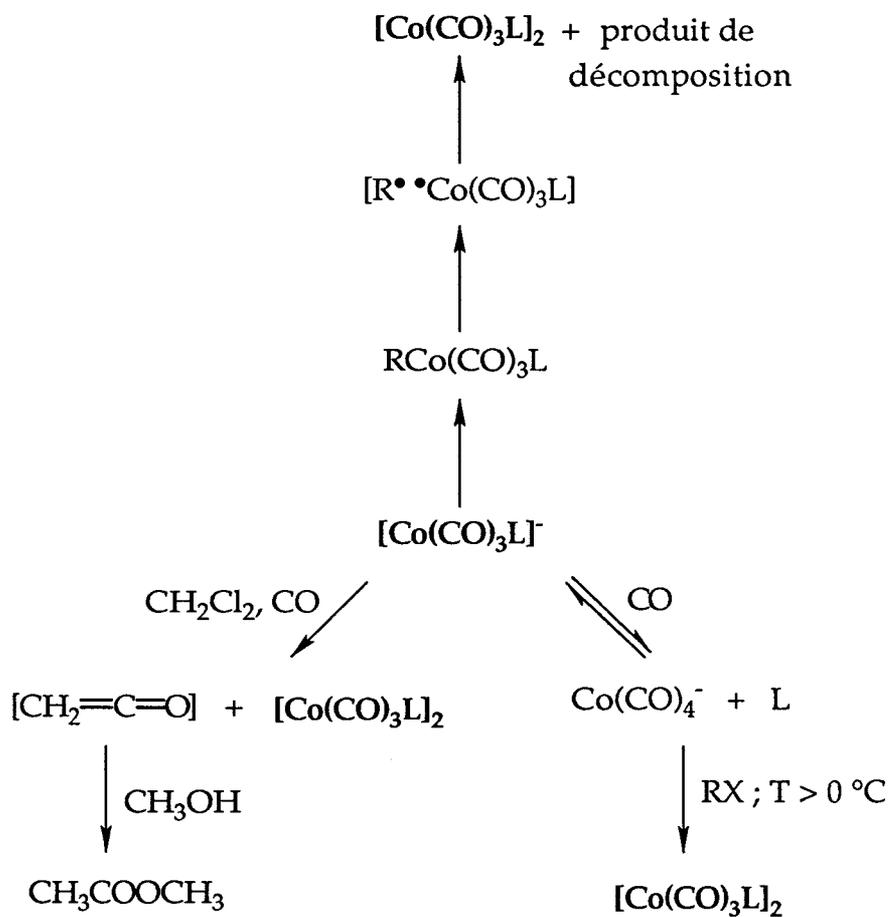
IV - CONCLUSION

Au vu de tous les cas développés précédemment, la réoxydation du catalyseur au cours de la réaction semble probable. Une électroréduction maintenue tout au long de la réaction pallierait cette éventuelle réoxydation et améliore nettement la sélectivité en malonate de diméthyle.

Nous avons vu précédemment que les ions méthanolates, qui se formeraient par réduction du méthanol à la cathode ou par attaque chimique de l'anode décapée, ne suffisent pas pour rendre possible la méthoxycarbonylation du dichlorométhane. Cette constatation expérimentale renforce donc l'hypothèse du rôle de l'électrochimie dans la régénération de l'espèce catalytique active.

Le schéma 3 de la page suivante résume les différents modes possibles de réoxydation du catalyseur que nous pouvons proposer.

Schéma 3 : Voies proposées pour la réoxydation de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{Bu}_3)]^-$



CONCLUSION GENERALE

Les travaux présentés dans ce mémoire concernent la réaction de méthoxycarbonylation du dichlorométhane en malonate de diméthyle. Cette réaction se fait par catalyse homogène en milieu basique. Les ions méthanolates nécessaires à la réaction sont formés *in situ* par action d'une base (amine ou carbonate) sur le méthanol ou ajoutés directement au milieu réactionnel sous forme de méthanolate de sodium.

Le catalyseur utilisé est le dicobalt hexacarbonyldi(tributylphosphine) $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$. Utilisé directement sous cette forme, il entraîne des conversions en ions méthanolates et en dichlorométhane faibles et un rendement en malonate de diméthyle médiocre (environ 15 %) dans des conditions de pression de 15 bar en monoxyde de carbone et à une température de 80 °C.

Nous avons montré que la réduction chimique préalable de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$ en $\text{NaCo}(\text{CO})_3\text{PBU}_3$ sur amalgame de sodium-mercure permettait de réduire considérablement le temps d'induction de la réaction de 20 à 3 heures. L'ajout de formiate de méthyle au milieu réactionnel de départ raccourcit encore ce temps d'induction jusqu'à 1h30, temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermique. Cependant, le résultat final reste le même et le rendement en malonate de diméthyle n'est pas amélioré.

Le problème de la désactivation du système catalytique est résolu par réduction électrochimique du catalyseur. L'utilisation d'une anode soluble en zinc et le maintien d'un courant imposé entre les deux électrodes tout au long de la réaction permet d'atteindre des rendements de 50 à 75 % et des sélectivités de l'ordre de 70 à 90 % en malonate de diméthyle en jouant sur les concentrations respectives des différents réactifs.

L'électroréduction *in situ* de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]_2$ en $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]^-$ provoque la méthoxycarbonylation du dichlorométhane en malonate de diméthyle avec un rendement et une sélectivité intéressants.

Le véritable rôle de l'électrochimie, lorsque celle-ci est maintenue tout au long de la réaction, n'est pas clairement défini. Il paraît probable qu'elle entraîne la

régénération du cobaltate $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBU}_3]^-$ ou d'une ou plusieurs espèces intermédiaires intervenant dans le cycle catalytique.

Le milieu fortement basique, c'est-à-dire la concentration importante d'ions méthanolates en début de réaction, handicape la réaction et empêche, si on veut travailler dans des conditions catalytiques correctes (rapport S/C > 150) d'atteindre des sélectivités supérieures en malonate de diméthyle.

Il existe sans doute une concentration optimale de la base pour laquelle la méthoxycarbonylation est sélective. Nos tentatives de maintien de cette concentration "idéale" ont échoué. Cependant, il serait peut-être possible de contourner cette difficulté par le biais d'une base électrogénérée, qui créerait alors le milieu basique nécessaire à la méthoxycarbonylation.

L'éventualité de cette "distillation" progressive de la base dans le milieu aurait l'avantage d'un contrôle possible de la concentration en ions alcoolates au cours de la réaction.

Il faudrait cependant maintenir simultanément une activité correcte pour l'alcoyloxycarbonylation. Ceci n'est pas très aisé comme nous avons pu le constater dans nos essais avec des bases moins fortes que CH_3ONa .

Il reste également à optimiser certaines conditions électrochimiques, comme l'intensité imposée et le temps d'électrolyse ou à travailler si possible à potentiel imposé pour parfaire la méthode proposée pour la méthoxycarbonylation du dichlorométhane. De plus, il peut être envisagé d'élargir la réaction à d'autres substrats chlorés, *gem*-dichlorés ou *gem*-polychlorés ainsi qu'à l'utilisation d'homologues supérieurs du méthanol.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - MATERIEL

I.1 - Rampe

Toutes les synthèses et les catalyses sont effectuées sous atmosphère d'azote en utilisant une rampe qui permet le passage aisé du vide à l'azote. L'azote U est préalablement séché sur tamis moléculaire 4 Å. Son débit est contrôlé par une microvanne.

La partie "vide" de la rampe comprend un piège à solvant refroidi à l'aide d'azote liquide. Le piège est directement relié à une pompe à vide.

I.2 - Autoclaves

L'autoclave dans lequel sont effectuées les catalyses "chimiques" est en acier Hastelloy et d'un volume de 100 ml. Il est muni d'un manomètre, de deux pastilles de sécurité (résistantes jusqu'à 250 bar), d'une sonde de température, d'une arrivée des gaz, d'une prise d'échantillon et d'une entrée permettant l'introduction des réactifs. Le chauffage se fait par un régulateur de température allant jusqu'à 250 °C. L'agitation de l'autoclave se fait par l'intermédiaire d'un barreau magnétique.

L'autoclave électrochimique, d'un volume de 300 ml, possède une agitation mécanique. Les deux électrodes peuvent être fixées en vis-à-vis, de part et d'autre de la pôle d'agitation. L'autoclave est également équipé d'un manomètre, de deux pastilles de sécurité (résistantes jusqu'à 250 bar), d'une sonde de température, d'une arrivée des gaz, d'une prise d'échantillon et d'une entrée permettant l'introduction des réactifs. Son mode de chauffage est le même que pour l'autoclave "chimique".

Le courant électrique est débité grâce à un générateur directement branché sur les électrodes. L'intensité variable est mesurée par un milliampèremètre et le nombre de coulombs débités est lu sur l'intégrateur.

I.3 - Appareillage d'analyses

Les spectres RMN du ^{31}P ont été obtenus à l'aide d'un appareil Brüker WP-80.

Les spectres IR ont été obtenus à l'aide d'un appareil Nicolet 510 à transformée de Fourier.

Les analyses chromatographiques en phase vapeur ont été effectuées sur un chromatographe Delsi 30 à ionisation de flamme couplé à un intégrateur Delsi et équipé d'une colonne capillaire CP Sil 5 CB (25m * 0,25 mm) ou CP Sil 19 CB (25m * 0,25 mm) selon les produits à analyser.

II - REACTIFS ET SOLVANTS

Tous les réactifs et solvants sont préalablement séchés, dégazés et conservés sous azote. Le mode de purification choisi varie selon les cas et est décrit ci-dessous.

II.1 - Dichlorométhane

Le dichlorométhane de pureté 99,5 % est séché sur chlorure de calcium pendant plusieurs jours, puis distillé sur P₂O₅ et sous atmosphère d'azote. Il est conservé sur tamis moléculaire 4 Å et à l'abri de la lumière dans un ballon fermé par un rotaflo. Durant toute la purification, l'utilisation de la graisse de silicone doit être minimisée pour éviter au maximum de souiller le dichlorométhane.

II.2 - Méthanol

Le méthanol commercial est porté à reflux sous azote et sur tournure de magnésium en présence d'un cristal d'iode pendant deux heures. Puis, celui-ci est distillé toujours sous atmosphère inerte.

II.3 - Formiate de méthyle

Le formiate de méthyle commercial est séché sur P₂O₅ à reflux sous azote pendant une ou deux heures. Puis celui-ci est distillé et stocké sous atmosphère inerte.

II.4 - Tétrahydrofurane, toluène, diéthyléther

Le tétrahydrofurane, le toluène et le diéthyléther commerciaux sont séchés préalablement sur chlorure de calcium. Les solvants sont ensuite percolés sur alumine basique pour éliminer les peroxydes. Ils sont enfin mis à reflux sur respectivement potassium, sodium, et amalgame potassium/sodium (4/1) et

toujours sous atmosphère d'azote. L'ajout de petites quantités de benzophénone permet, par un changement de coloration, de visualiser l'absence de peroxyde.

II.5 - Bases

Le méthanolate de sodium et le carbonate de potassium sont stockés sous azote pour éviter au maximum leur hydratation. La triéthylamine est séchée sur des pastilles de potasse pendant 48 heures, filtrée puis distillée sous atmosphère inerte en présence d'isocyanate de phényle (2 % en masse).

III - SYNTHÈSES DES CATALYSEURS

III.1 - Bis(tricyclohexylphosphine)dibenzylidèneacétone palladium

III.1.1 - Bis(dibenzylidèneacétone) palladium Pd(dba)₂

La synthèse est décrite dans la littérature [107].

Le chlorure de palladium PdCl₂ (3,3 mmoles) et le chlorure de sodium NaCl (3,3 mmoles) sont solubilisés dans le méthanol (16,5 cm³) pendant 16 heures. La solution devient rouge foncé. Le chlorure de palladium en excès est éliminé sous azote par filtration sur laine de verre. Le filtrat est dilué dans environ 50 cm³ de méthanol. La solution est portée jusqu'à 60 °C (reflux commençant). La dibenzylidèneacétone (1 mmole), en suspension dans 25 cm³ de méthanol, est introduite sur la solution préchauffée. Après une heure de reflux, l'acétate de sodium (6 mmoles) en solution dans 25 cm³ de méthanol est ajouté au milieu réactionnel. La solution est alors refroidie et laissée sous agitation pendant une heure. Le précipité marron-violet est filtré puis lavé successivement avec 5 x 2 cm³ de méthanol, 5 x 4 cm³ d'eau dégazée et 5 x 1 cm³ d'acétone. Le précipité est séché sous vide. Il est stable à l'air et son stockage ne demande pas de précaution particulière.

Analyse : IR (CsI) : 698, 760, 1188, 1613 cm⁻¹

III.1.2 - Bis(tricyclohexylphosphine)dibenzylidèneacétone palladium

La synthèse est décrite dans la littérature [79].

La tricyclohexylphosphine (129,7 mg; 0,49 mmole) est solubilisée dans 14 cm³ de toluène puis transférée sur le Pd(dba)₂ (87,5 mg; 0,15 mmole). La solution est

chauffée à 50 °C pendant 16 heures. La coloration passe du marron-violet au marron jaunâtre.

Par filtration sur fritté n° 4, le palladium métallique formé est éliminé. Le filtrat orangé est évaporé à sec. Par ajout de 11 cm³ d'éther, Pd(PCy₃)₂dba, solide orange pâle, précipite et est isolé par filtration. Le composé est obtenu avec 52 % de rendement. Il est conservé sous azote au réfrigérateur.

Analyse : RMN ³¹P{¹H} (toluène-*d*₈) : 44,8 ppm

III.2 - Dicobalthexacarbonylediphosphine [Co(CO)₃L]₂

III.2.1 - Tri(*n*-butyl)phosphine [Co(CO)₃PBu₃]₂

Le dicobaltoctacarbonyle (1,65 g; 4,84 mmoles) est solubilisé dans 50 cm³ de toluène. La phosphine (2,6 cm³; 10,43 mmoles) est ajoutée à la solution. Le tout est porté à 100 °C pendant 6 heures puis à 80 °C pendant une nuit. La solution est évaporée à sec, puis le solide ainsi obtenu est solubilisé dans 10 cm³ de pentane simplement dégazé. La précipitation du solide bordeaux est complète après 12 heures à -30 °C. [Co(CO)₃PBu₃]₂ est isolé après filtration à froid avec un rendement quantitatif. Il peut être éventuellement recristallisé dans le pentane. Il est stocké sous atmosphère inerte mais possède une stabilité relative à l'air.

Analyses : RMN ³¹P{¹H} (toluène-*d*₈) : 52,4 ppm
IR (KBr) : 1935,5 cm⁻¹ (ν_(C=O))

III.2.2 - Tri(*tertio*-butyl)phosphine [Co(CO)₃P*t*Bu₃]₂

Les proportions des réactifs sont les mêmes que pour la synthèse précédente. Le mode opératoire est également identique. Cependant, [Co(CO)₃P*t*Bu₃]₂, très insoluble dans le pentane est tout de suite isolé par simple filtration. Le composé obtenu est de couleur bordeaux foncé et son insolubilité dans de nombreux solvants (toluène, acétone, chloroforme, méthanol, 1-méthyl-2-pyrrolidone, diméthylsulfoxyde) ne nous a pas permis d'effectuer son analyse RMN ³¹P.

Analyse : IR (KBr) : 1931,5 cm⁻¹ (ν_(C=O))

III.2.3 - Tricyclohexylphosphine $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PCy}_3]_2$

Le mode opératoire et les proportions des réactifs sont les mêmes que pour les deux précédents composés. L'ajout de la phosphine sur le dicobaltoctacarbonyle en solution toluénique provoque un changement de coloration et une suspension apparaît immédiatement. Malgré tout, la solution est mise en chauffe pendant 12 heures à 80 °C. Un solide de couleur cacao est séparé après évaporation du toluène et lavage avec 15 cm³ de pentane. Le rendement en $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PCy}_3]_2$ est de 95 %.

Analyses : RMN ³¹P{¹H} (CDCl₃) : 79,1 ppm
IR (KBr) : 1938,1 cm⁻¹ (ν_(C=O))

III.2.4 - Triphénylphosphine $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$

La triphénylphosphine (2,73 g; 10,43 mmoles) est solubilisée dans 20 cm³ de toluène, avant d'être ajoutée à la solution toluénique de 30 cm³ de Co₂(CO)₈ (1,65 g; 4,84 mmoles). Le mode opératoire est identique à celui déjà décrit plus haut avec cependant un temps de chauffage ramené à 1 heure seulement. $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ insoluble dans le toluène est isolé par filtration et lavé par 10 cm³ de pentane. Comme pour $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PtBu}_3]_2$, son insolubilité dans la plupart des solvants usuels ne permet pas de le caractériser par RMN.

Analyse : IR (KBr) : 1943,6 cm⁻¹ (ν_(C=O))

III.3 - Cobalt(+I)tricarbonylbis(tri-*n*-butylphosphine), cobalt(-I)tétracarbonyle

Le composé ionique $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ est obtenu par action de la tri(*n*-butyl)phosphine (0,5 cm³; 2 mmoles) sur le dicobaltoctacarbonyle (0,30 g; 0,88 mmole) en solution dans 10 cm³ de toluène. Après 1 heure à 50 °C, le toluène est évaporé. Le solide jaune obtenu est recristallisé dans le toluène à -70 °C.

Analyses : RMN ³¹P{¹H} (toluène-*d*₈) : 51,3 ppm
IR (KBr) : 1982,6 cm⁻¹; 1997,6 cm⁻¹

III.4 - Cobaltate(-I)tricarbonyltri-*n*-butylphosphine de sodium [94]

III.4.1 - Synthèse par réduction chimique de $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]_2$

$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PBu}_3]_2$ (1 g; 1,45 mmoles) est dissous dans 20 cm³ de THF. La solution est transférée sur un amalgame de sodium-mercure à 5 % préalablement

lavé par 3 fois 5 cm³ de THF. Sous agitation vigoureuse, la solution rougeâtre pâlit rapidement et vire au jaune-vert. Après une demi-heure à température ambiante, le surnageant est filtré sur fritté n°4. Un léger dépôt noirâtre demeure sur le filtre. Le filtrat jaune et limpide est évaporé jusqu'à l'obtention d'un solide jaune sable. Au contact de l'air, le solide jaune sable noircit instantanément et la solution jaune de THF redevient rouge. Ce composé est caractérisé comme étant Na[Co(CO)₃PBu₃] et est formé quantitativement.

Analyse : RMN ³¹P{¹H} (toluène-*d*₈) : 49 ppm

III.4.2 - Synthèse par réduction électrochimique de [Co(CO)₃PBu₃]₂

Nos essais de réduction électrochimique de [Co(CO)₃PBu₃]₂ par voltammétrie cyclique ont été faits dans le mélange méthanol/dichlorométhane (24 cm³/8 cm³) et en présence de méthanolate de sodium utilisé comme sel de fond (52 mg; C = 3x10⁻² mol/l).

La cellule électrochimique est à compartiment unique et comporte cinq entrées. Deux entrées servent à faire circuler le courant d'azote.

L'électrode de travail est du type EDI. Cette électrode tournante reste immobile afin de permettre à la diffusion des espèces réductibles d'être un facteur limitant. Ainsi, la visualisation du pic du retour anodique correspondant à l'espèce oxydée sera possible sur l'enregistreur.

Nous avons fait nos mesures à l'aide d'une pseudo-référence et d'une contre-électrode en platine.

La ddp est mesurée entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Le courant est débité entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ceci permet d'éviter les réactions parasites au niveau de la pseudo-électrode. Dans le cas contraire, la pseudo-électrode ne jouerait plus son rôle et il se produirait des décalages de ddp.

IV- MODES OPERATOIRES

IV.1 - Catalyse avec [Co(CO)₃PBu₃]₂

[Co(CO)₃PBu₃]₂ (1 g; 1,45 mmol) et le 1,3-diéthylbenzène (250 µl ; masse exacte déterminée par pesée) sont mis en solution dans CH₂Cl₂ (5 cm³; 78 mmol). CH₃ONa (4,2 g; 78 mmol) est dissous dans CH₃OH (15 cm³; 370 mmol). Après refroidissement, la solution méthanolique homogène est ajoutée à la solution de

d'une seringue. La pression est fixée à 15 bar pour une température de 80 °C et sous agitation magnétique. La chute de pression en début de manipulation est compensée par des ajouts réguliers de CO.

Si la base utilisée est K_2CO_3 , celle-ci est directement mise sous forme solide dans l'autoclave puis dégazée, avant d'ajouter la solution contenant les autres réactifs.

IV.2 - Catalyse avec réduction chimique préalable de $[Co(CO)_3PBU_3]_2$

$Na[Co(CO)_3PBU_3]$ est synthétisé par la méthode décrite ci-dessus (cf III.4.1) à partir de $[Co(CO)_3PBU_3]_2$ (1g; 1,45 mmol) et d'un amalgame Na/Hg. $Na[Co(CO)_3PBU_3]$ est dissous dans le mélange CH_2Cl_2 (5 cm³; 78 mmol) et 1,3-diéthylbenzène (250 µl; masse exacte déterminée par pesée). CH_3ONa (4,2 g; 78 mmol) est dissous dans CH_3OH (12 cm³; 276 mmol). Après refroidissement, cette solution méthanolique est ajoutée à la solution contenant le catalyseur. L'ensemble est transféré dans l'autoclave. L'ajout de formiate de méthyle (4,5 ml; 74 mmol) se fait en dernier pour éviter au maximum la décarbonylation à pression atmosphérique en présence de méthanolate de sodium. L'autoclave est pressurisé rapidement et la pression est fixée à 15 bar pour une température de 80 °C. Aucune chute de pression n'est observée dans ce cas, du fait de la présence au départ du couple méthanol/formiate de méthyle en proportions adéquates pour nos conditions opératoires.

IV.3 - Catalyse avec réduction électrochimique de $[Co(CO)_3PBU_3]_2$

$[Co(CO)_3PBU_3]_2$ (1g, 1,45 mmol) et le 1,3-diéthylbenzène (250 µl; masse exacte déterminée par pesée) sont mis en solution dans CH_2Cl_2 (15 cm³; 234 mmol). CH_3ONa (6,3 g; 117 mmol) est dissous dans CH_3OH (36 cm³; 888 mmol). Après refroidissement, la solution méthanolique est ajoutée à la solution de CH_2Cl_2 . L'ensemble est transféré dans l'autoclave électrochimique par tube de transfert ou à l'aide d'une seringue. Le formiate de méthyle (13,5 cm³; 222 mmol) est ajouté avant la mise sous pression (10 bar à 25 °C) et sous agitation.

La cathode constituée par un maillage d'acier et l'anode soluble, découpée dans une feuille de métal sont de dimensions égales (4 cm x 5 cm) et placées parallèlement l'une à l'autre.

L'intensité du courant est imposée à 60 mA. La ddp se stabilise autour de 4-5 V. Lorsque 250 coulombs ont été débités, l'autoclave est mis en chauffe et l'intensité du courant est ramenée à 40 mA. La ddp chute à 3 V environ. La pression est stabilisée à 15 bar pour une température de 80 °C.

V - ANALYSES

Des prises d'échantillons sont effectuées régulièrement en cours de réaction. Les analyses de ces échantillons et du brut réactionnel se font par chromatographie phase vapeur sur les colonnes CP Sil 5 CB et CP Sil 19 CB. La première permet la séparation des produits "lourds" de la réaction, c'est-à-dire le malonate de diméthyle, le méthoxyacétate de méthyle et le méthylmalonate de diméthyle. La colonne CP Sil 19 CB, plus polaire, permet de séparer le diméthoxyméthane du dichlorométhane.

Les conditions d'utilisation de ces colonnes sont résumées ci-dessous.

Colonne	P _{N₂} (bar)	T _{détecteur} (°C)	T _{injecteur} (°C)	T _{four} (°C)
CP Sil 5 CB	0,45	250	300	60 à 210 (5 °C/mn)
CP Sil 19 CB	0,20	250	300	50

Le 1,3-diéthylbenzène est utilisé comme étalon interne pour doser le malonate de diméthyle et le méthoxyacétate de méthyle formés au cours du temps.

Le diméthoxyméthane est estimé grâce à un étalonnage par rapport au dichlorométhane.

VI - TRAITEMENTS DES BRUTS REACTIONNELS

VI.1 - Récupération du catalyseur

Toute la manipulation est effectuée sous atmosphère inerte.

La solution surnageante est transférée dans un tube de Schlenk. Elle est ensuite hydrolysée par 20 cm³ d'eau distillée et dégazée. Les deux phases sont acidifiées par H₂SO₄ concentré jusqu'à un pH de 3-4.

Après décantation, la phase aqueuse est extraite par 3*20 cm³ de diéthyléther dégazé. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄ et filtrées.

Après concentration de la solution éthérée, nous observons un début de précipitation par refroidissement. Ce précipité se redissout à température ambiante.

Après concentration de la solution étherée, nous observons un début de précipitation par refroidissement. Ce précipité se redissout à température ambiante. Par refroidissement à -10 °C, un composé jaune d'or est séparé et caractérisé comme étant le composé ionique $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PBU}_3)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.

Analyses : RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (toluène- d_8) : 51 ppm

IR (KBr) : 1997, 1981, 1880 cm^{-1}

VI.2 - Essais de mise en évidence de $\text{Na}[\text{CH}(\text{COOCH}_3)_2]$

Deux méthodes pour la mise en évidence du sel $\text{Na}[\text{CH}(\text{COOCH}_3)_2]$ ont été testées : - l'acidification du brut réactionnel par quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré ou par une quantité importante de bromure d'ammonium ne nous a pas permis de détecter un surplus de malonate de diméthyle théoriquement libéré de son sel.

- la méthylation de $\text{Na}[\text{CH}(\text{COOCH}_3)_2]$ par CH_3I en solution méthanolique conduit à la formation du méthylmalonate de diméthyle. Là encore, nous n'avons pas pu détecter par ajout de CH_3I au brut réactionnel le méthylmalonate de diméthyle théoriquement formé.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] a - M. El-Chahawi, U. Prange, H. Richtzenhain, W. Vogt, *Ger. Pat.*, 2 359 963, (1975) - CA : 86, 58163k
 b - M. El-Chahawi, U. Prange, H. Richtzenhain, W. Vogt, *Ger. Pat.*, 2 603 026, (1977) - CA : 88, 190117f
 c - A. Mishihara, H. Hato, Y. Shoji, Y. Tomoda, K. Onozawa, *Jpn Pat.*, 108 918, (1978) - CA : 90, 103432e
 d - F. Scheidl, *Ger. Pat.*, 2 815 580, (1979) - CA 92, 93911k
- [2] M. El-Chahawi, U. Prange, H. Richtzenhain, W. Vogt, *Can. Pat.*, 1 080 251, (1980) - CA : 94, 65124d
- [3] I. Kibayashi, T. Shimizui, Y. Kosai, *Jpn Pat.*,
 a - 27 155, (1980) - CA : 93, 167646x
 b - 53 241, (1980) - CA : 94, 3757d
 c - 75 457, (1981) - CA : 96, 85071d
 d - 07 442, (1982) - CA : 96, 162157r
 e - 58 198 441, (1983) - CA : 100, 138608u
- [4] U. Romano, F. Rivetti, *Ger. Pat.*, 2 807 625, (1978) - CA : 89, 196984d
- [5] K. Shinoda, K. Yasuda, *Chem. Lett.*, 9, (1985)
- [6] K. Yasuda, K. Shinoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 65, 1, 289, (1992)
- [7] K. Shinoda, I. Kobayashi, K. Tamashima, *Jpn Pat.*, 61 61 207 360, (1986) - CA : 106, 49626e
- [8] M. Foà, F. Francalanci, A. Gardano, G. Cainelli, A. Umani-Ronchi, *J. Organomet. Chem.*, 248, 225, (1983)
- [9] B. M. Choudary, N. Prabhakar Reddy, Ashok, *Applied Catalysis*, 32, 357, (1987)
- [10] M. Lakshmi Kantam, N. Prabhakar Reddy, B. M. Choudary, *Synth. Commun.*, 20, 17, 2631, (1990)
- [11] R. B. King, in F. G. A. Stone and R. West, (Eds.), *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Academic Press, New York, p 234, (1964)
- [12] F. Francalanci, A. Gardano, L. Abis, M. Foà, *J. Organomet. Chem.*, 251, C5-C8, (1983)
- [13] M. Foà, F. Francalanci, *J. Mol. Catal.*, 41, 89, (1987)
- [14] M. Foà, F. Francalanci, E. Bencini, A. Gardano, *J. Organomet. Chem.*, 285, 293, (1985)
- [15] V. Galamb, G. Palyi, F. Cser, M. G. Furmanova, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 209, 183, (1981)
- [16] Z. Nagy-Magos, G. Bor, L. Marko, *J. Organomet. Chem.*, 14, 205, (1968)
- [17] R. B. King, D. M. Braitsch, *J. Organomet. Chem.*, 54, 9, (1973)
- [18] F. Ramirez Véga, *Thèse de docteur ingénieur*, Brest, (1993)
- [19] D. Milstein, *Acc. Chem. Res.*, 21, 428, (1988)
- [20] D. Milstein, J. L. Huckaby, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 1788, (1972)

- [21] J. N. Cawse, R. A. Fiato, R. L. Pruett, *J. Organomet. Chem.*, 172, 405, (1979)
- [22] A. J. Chalk, J. F. Harrod, in F. G. A. Stone and R. West, (Eds.), *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 6, Academic Press, New York, p 148, (1968)
- [23] C. C. Tso, A. R. Cutler, *Organometallics*, 5, 1834, (1986)
- [24] H. Huser, M. T. Youinou, J. A. Osborn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28, 10, 1386, (1989)
- [25] P. Leoni, *Organometallics*, 12, 2432, (1993)
- [26] J. Kuyper, *Inorg. Chem.*, 17, 77, (1978)
- [27] T. G. Appleton, J. R. Hall, D. W. Neale, M. A. Williams, *J. Organomet. Chem.*, 276, C73-C76, (1984)
- [28] P. K. Monaghan, R. J. Puddephatt, *Organometallics*, 4, 1406, (1985)
- [29] H. Werner, L. Hofman, R. Feser, W. Paul, *J. Organomet. Chem.*, 281, 317, (1985)
- [30] J. Chang, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 4298, (1987)
- [31] C. H. Winter, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.*, 354, C33-C36, (1988)
- [32] C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, J. A. Ramirez, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 304, (1989)
- [33] T. Yoshida, T. Ueda, T. Adachi, K. Yamamoto, T. Higuchi, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1137, (1985)
- [34] H. Nishiyama, M. Horihata, T. Hirai, S. Wakamatsu, K. Itoh, *Organometallics*, 10, 2706, (1991)
- [35] E. G. Burns, S. S. C. Chu, P. de Meester, M. Lattman, *Organometallics*, 5, 2383, (1986)
- [36] T. B. Marder, W. C. Fultz, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, D. Milstein, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1543, (1987)
- [37] H. F. Klein, R. Hammer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15, 1, 42, (1976)
- [38] A. L. Balch, C. T. Hunt, C. Lee, M. Olmstead, J. P. Farr, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 3764, (1981)
- [39] B. Kellenberger, S. J. Young, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 6105, (1985)
- [40] D. Perreault, M. Drouin, A. Michel, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.*, 31, 2740, (1992)
- [41] P. Jandik, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21, 1, 73, (1982)
- [42] G. E. Ball, W. R. Cullen, M. D. Fryzuk, B. R. James, S. J. Rettig, *Organometallics*, 10, 3767, (1991)
- [43] P. J. Fennis, P. H. M. Budzelaar, J. H. G. Frijns, A. G. Orpen, *J. Organomet. Chem.*, 393, 287, (1990)
- [44] J. A. Labinger, J. A. Osborn, N. J. Coville, *Inorg. Chem.*, 19, 3236, (1980)
- [45] D. A. Freedman, K. R. Mann, *Inorg. Chem.*, 30, 836, (1991)
- [46] J. V. Caspar, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 3029, (1984)

- [47] O. J. Scherer, H. Jungmann, *J. Organomet. Chem.*, 208, 153, (1981)
- [48] C. Bartocci, A. Maldotti, S. Sostero, O. Traverso, *J. Organomet. Chem.*, 253, 253, (1983)
- [49] L. Chassot, A. von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta*, 69, 1855, (1986)
- [50] W. L. Olson, D. A. Nagaki, L. F. Dahl, *Organometallics*, 5, 630, (1986)
- [51] a - W. D. Hemphill, D. G. Brown, *Inorg. Chem.*, 16, 4, 766, (1977)
 b - G. N. Schrauzer, R. J. Windgassen, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1999, (1967)
 c - Y. T. Fanchiang, J. M. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 5100, (1981)
- [52] M. J. Krause, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 2972, (1985)
- [53] Y. C. Lin, J. C. Calabrese, S. S. Wreford, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 1679, (1983)
- [54] V. Galamb, G. Palyi, *Organometallics*, 6, 861, (1987)
- [55] B. Weinberger, G. Tanguy, H. des Abbayes, *J. Organomet. Chem.*, 280, C31-C33, (1985)
- [56] C. E. Coffey, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1623, (1961)
- [57] D. Seyferth, M. D. Millar, *J. Organomet. Chem.*, 38, 373, (1972)
- [58] A. J. Fry, U. Nilantha Sirisoma, A. S. Lee, *Tet. Lett.*, 34, 5, 809, (1993)
- [59] A. J. Fry, U. Nilantha Sirisoma, *J. Org. Chem.*, 58, 4919, (1993)
- [60] M. Röper, H. Strutz, W. Keim, *J. Organomet. Chem.*, 219, C5, (1981)
- [61] L. Messerle, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7789, (1980)
- [62] E. D. Morrison, G. R. Steinmetz, G. L. Geoffroy, W. C. Fultz, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 4783, (1984)
- [63] a - E. L. Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.*, 79, 479, (1979)
 b - A. T. Bell, *Catal. Rev.*, 23, 203, (1981)
 c - W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21, 117, (1982)
 d - R. Pettit, R. C. Brady, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 6181, (1980)
 e - R. Pettit, R. C. Brady, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1287, (1981)
- [64] a - M. Ichikawa, K. Sekizawa, K. Shikakura, M. Kawai, *J. Mol. Catal.*, 11, 167, (1981)
 b - A. Takeuchi, J. R. Katzer, *J. Phys. Chem.*, 86, 2438, (1982)
- [65] A. Miyashita, T. Kihara, K. Nomura, H. Nohira, *Chem. Lett.*, 9, 1607, (1986)
- [66] A. Miyashita, T. Kawashima, K. Nomura, H. Nohira, *Tet. Lett.*, 32, 6, 781, (1991)
- [67] a - A. Miyashita, H. Shitara, H. Nohira, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 850, (1985)
 b - A. Miyashita, H. Shitara, H. Nohira, *Organometallics*, 4, 1463, (1985)
- [68] A. Miyashita, K. Nomura, S. Kaji, H. Nohira, *Chem. Lett.*, 89, 1983, (1989)
- [69] M. Huser, J. Osborn, *French Pat.*, 2 639 940, (1990)
- [70] S. C. Shim, C. H. Doh, D. Y. Lee, Y. Z. Youn, S. Y. Lee, S. A. Chae, H. Oh, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 13, 1, 20, (1992)

- [71] S. C. Shim, C. H. Doh, W. H. Park, Y. G. Kwon, H. S. Lee, *J. Organomet. Chem.*, 382, 419, (1990)
- [72] S. C. Shim, C. H. Doh, D. Y. Lee, J. G. Shim, Y. Z. Youn, W. H. Park, L. H. Jiang, J. H. Kim, *Bull. Korean, Chem. Soc.*, 14, 5, 618, (1993)
- [73] S. Noboru, T. Hiroshi; H. Akira, H. Hideo, *Jpn Pat.*, 7 955 516, (1979), CA : 91, 140360w
- [74] K. Ishio, T. Misao, O. Takashi, H. Michio, *Jpn Pat.*, 7 807 613, (1978), CA : 88, 136148d
- [75] S. Noboru, T. Hiroshi, H. Akira, H. Hideo, *Jpn Pat.*, 7 955 515, (1979)
- [76] W. S. Weston, R. C. Gash, D. J. Cole-Halmiton, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 745, (1994)
- [77] U. Romano, F. Rivetti, *Fr. Pat.*, 2 381 738, (1981)
- [78] H. Yagita, H. Kuwahara, K. Omata, K. Fujimoto, *Chem. Lett.*, 3, 335, (1990)
- [79] M. Huser, *Thèse de docteur ingénieur*, Strasbourg, (1988)
- [80] a - W. Hieber, W. Freyer, *Chem. Ber.*, 91, 1230, (1958)
b - W. Hieber, W. Freyer, *Chem. Ber.*, 93, 462, (1960)
- [81] K. Y. Lee, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.*, 28, 567, (1989)
- [82] a - A. Sacco, M. J. Freni, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 8, 566, (1958)
b - A. Sacco, M. J. Freni, *Ann. Chim.*, 48, 218, (1958)
c - O. Vohler, *Chem. Ber.*, 91, 1235, (1958)
d - S. Attali, R. Poilblanc, *Inorg. Chim. Acta*, 6, 475, (1972)
- [83] a - J. A. McCleverty, A. Davison, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, 2610, (1969)
b - A. R. Manning, *J. Chem. Soc. A*, 1135, (1968)
- [84] a - J. E. Ellis, *J. Organomet. Chem.*, 86, 1, (1975)
b - T. A. Manuel, *Adv. Organomet. Chem.*, 3, 181, (1965)
c - R. D. W. Kemmit, D. R. Russell, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G. Wilkinson, Ed., Pergamon, Oxford, vol 5, p 1, (1982)
d - A. L. Pidcock, *Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands*, C. A. McAuliffe, Ed., John Wiley & Sons, New-York, p 88, (1973)
- [85] a - H. W. Sternberg, I. Wender, R. A. Friedel, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2717, (1953)
b - W. Hieber, W. Abeck, J. Sedlmeier, *Ang. Chem.*, 64, 480, (1952)
c - W. Hieber, W. Abeck, J. Sedlmeier, *Chem. Ber.*, 87, 25, (1954)
d - I. Wender, H. W. Sternberg, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1216, (1952)
- [86] J. A. Howell, P. M. Burkinshaw, *Chem. Rev.*, 83, 557, (1983)
- [87] a - A. Davison, J. R. Ellis, *J. Organomet. Chem.*, 31, 239, (1971)
b - W. Hieber, K. Wollmann, *Chem. Ber.*, 95, 1552, (1962)
c - P. A. Bellus, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 6020, (1980)
- [88] F. Ungvary, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 6848, (1987)

- [89] F. Ungary, J. Gallucci, A. Wojcicki, *Organometallics*, 10, 3053, (1991)
- [90] G. Fachinetti, T. Funaioli, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31, 12, 1596, (1992)
- [91] C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77, 313, (1977)
- [92] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Third Edition, Ed., John Wiley & Sons, New-York, (1985), a - p 221 , b - p 342
- [93] E. Gérard, *Thèse de docteur ingénieur*, Lille, (1994)
- [94] W. Hieber, E. Lindner, *Chem. Ber.*, 1417, (1961)
- [95] A. Ben Taleb, G. Jenner, *J. Mol. Catal.*, 84, L131, (1993)
- [96] D. Kost, K. Aviram, *Tet Lett.*, 23, 40, 4157, (1982)
- [97] J. Hine, R. B. Duke, E. F. Glod, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 2316, (1969)
- [98] S. Mori, K. Kudo, N. Sugita, *Bull. Inst. Res.*, Kyoto Univ., 64, 5-6, 312, (1986)
- [99] T. Suzuki, T. Matsuki, K. Kudo, N. Sugita, *The Chemical Society of Japan*, 10, 1482, (1983)
- [100] C.C. Tso, A. R. Cutler, *Polyhedron*, 12, 2, 149, (1993)
- [101] D. de Montauzon, R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.*, 104, 99, (1976)
- [102] K. B. Riether, S. Pellegrini, A. Mortreux and E. Monflier, *J. Organomet. Chem.*, sous presse
- [103] A. Tallec, *Electrochimie Organique*, Ed. Masson, p. 28, (1985)
- [104] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1220, (1963)
- [105] V. Galamb, G. Palyi, *Acta Chem. Acad. Scient. Hung.*, 111, 2, 131, (1982)
- [106] R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2499, (1962)
- [107] M. F. Rettig, P. M. Maitlis, *Inorg. Synth.*, 17, 134, (1977)