

50376
1996
129

N° d'ordre : 1737

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

par

Eric CIVADE

Ingénieur E.N.S.C.L.

**SYNTHESE CATALYTIQUE DE PRECURSEURS
DU METHACRYLATE DE METHYLE
PAR CARBONYLATION DE MOLECULES EN C₃**

Soutenue le 26 avril 1996 devant la commission d'examen :

MM. A. MORTREUX

H. DES ABBAYES

F. NOELS

Y. CASTANET

S. DELAVARENNE

G. HECQUET

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur



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

Je tiens à remercier Monsieur André Mortreux pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ce travail et pour ses observations pertinentes et enrichissantes. Il me fait l'honneur de présider ce jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Yves Castanet, Professeur à l'Université de Lille I, pour sa constante disponibilité et sa sympathie. Ses compétences et ses suggestions m'ont particulièrement enrichi. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur Hervé des Abbayes, professeur à l'Université de Brest, et Monsieur Freddy Noels, Professeur à l'Université de Liège, ont bien voulu juger ce travail. Je leur adresse mes plus sincères remerciements.

Je remercie également Monsieur Gérard Hecquet, Monsieur Serge Delavarenne, et Monsieur Michel Simon, qui me font l'honneur de siéger à ce jury, ainsi que pour l'intérêt permanent et les discussions enrichissantes qui ont eu lieu tout au long du suivi de ces travaux.

J'associe dans ces remerciements tout le personnel de L'E.N.S.C.L. qui, par leur gentillesse, m'ont toujours permis d'effectuer mes travaux dans de bonnes conditions.

Enfin, j'adresse ici le témoignage de mon amitié à tous mes ami(e)s chercheurs du Laboratoire pour l'ambiance amicale et les conversations constructives que nous avons pu avoir.

Je remercie la société ELF-ATOCHEM qui a assuré le financement de cette thèse.

Sommaire

Introduction	10
Chapitre 1: Les différentes synthèses du méthacrylate de méthyle	12
1.1 Synthèse à partir de l'acétone	13
1.2 Synthèse à partir de l'éthylène	15
1.3 Synthèse à partir d'isobutane et d'isobutène	16
1.4 Synthèse à partir du propylène	17
1.5 Synthèse à partir du propyne	18
1.6 Proposition d'une nouvelle voie de synthèse	19
Chapitre 2: Etude bibliographique Carbonylation des dérivés halogénés	21
2.1 Catalyseurs à base de Fe, Co, Ni	22
2.1.1 <i>Catalyseurs au fer</i>	22
2.1.2 <i>Catalyseurs au cobalt</i>	24
2.1.3 <i>Catalyseurs au nickel</i>	27
2.1.4 <i>Mécanisme</i>	28
2.2 Catalyseurs à base de Rh, Pt	30
2.2.1 <i>Catalyseurs au rhodium</i>	30
2.2.1.1 <i>Dérivés aliphatiques, benzyliques et aromatiques</i>	30
2.2.1.2 <i>Mécanisme</i>	32
2.2.2 <i>Catalyseurs au platine</i>	33

2.3 Catalyseurs au Palladium	34
2.3.1 Dérivés aliphatiques	34
2.3.2 Dérivés aromatiques	35
2.3.3 Dérivés vinyliques, benzyliques et allyliques	36
2.3.4 Mécanisme	38
2.3.4.1 Complexes acyl-palladium (voie A)	39
2.3.4.2 Complexes alcoxycarbonyl-palladium (voie B)	41
2.4 Catalyseurs au Molybdène	43
2.5 Catalyseurs acides	44
2.5.1 Halogénures d'alkyle primaire	44
2.5.2 Halogénures d'alkyle secondaire et tertiaire	44
2.5.3 Dérivés aliphatiques polyhalogénés	45
2.5.4 Mécanisme	46
2.6 Stratégie de recherche	48

Chapitre 3: Carbonylation du chlorure d'isopropyle

en présence d'un acide de Lewis	49
3.1 Carbonylation de $iPrCl$ en présence d' $AlCl_3$	50
3.1.1 Etude de différents paramètres	50
3.2 Carbonylation de $iPrCl$ en présence d'un système $AlCl_3 / CuCl / MCl_n$	52
3.3 Interprétation des résultats	53
3.3.1 Limite thermodynamique	54
3.3.2 Nature des intermédiaires formés	54
3.3.2.1 Intermédiaire $[RX, AlX_3]$	54
3.3.2.2 Intermédiaire $[RCOX, AlX_3]$	56
3.3.2.3 Observations expérimentales	58
3.3.3 Réflexion et poursuite de l'étude	58
3.4 Carbonylation de $iPrCl$ en présence de différents acides de Lewis	60

3.5 Utilisation de sels d'imidazolium	60
3.5.1 Bibliographie	60
3.5.2 Rôle attendu du sel fondu	62
3.5.3 Résultats	63
3.6 Conclusion	64
Chapitre 4: Carbonylation des halogénures d'isopropyle catalysée par des métaux de transition	65
4.1 Carbonylation du iodure et du bromure d'isopropyle par catalyse au cobalt en milieu basique	66
4.1.1 Résultats	67
4.1.2 Conclusion	68
4.2 Carbonylation du bromure d'isopropyle par catalyse au rhodium	69
4.2.1 Résultats	69
4.2.2 Conclusion	70
Chapitre 5: Etude bibliographique Carbonylation de l'isopropanol	71
5.1 Catalyseurs au rhodium	72
5.1.1 Procédé Monsanto: utilisation d'un promoteur iodé	72
5.1.2 Emploi d'un promoteur du type C_6X_5SH	74
5.1.2.1 Carbonylation du méthanol	74
5.1.2.2 Carbonylation de l'isopropanol	75
5.1.3 Utilisation de ligands mixtes bidentates	75
5.2 Catalyseurs au nickel	77

Chapitre 6: Carbonylation de l'isopropanol	78
6.1 Système [Rh] / Pentachlorothiophénol	80
6.1.1 <i>Influence de différents paramètres</i>	80
6.1.1.1 <i>Température, Pression, Solvant</i>	80
6.1.1.2 <i>Catalyseur, Promoteur</i>	81
6.2 Système [Rh] / Ph ₂ P(CH ₂) ₂ P(O)Ph ₂ / Promoteur iodé	82
6.3 Conclusion	84
Chapitre 7: Etude bibliographique - Hydroestérification et hydroxycarbonylation du propène	85
7.1 Catalyseurs au platine	86
7.2 Catalyseurs au palladium	88
7.3 Mécanisme	93
7.3.1 <i>Complexe alcoxycarbonyl-métal</i>	94
7.3.2 <i>Complexe acyl-métal</i>	94
7.3.3 <i>Complexe hydrure de palladium</i>	94
7.3.4 <i>Rôle de HCl et LiCl</i>	94
Chapitre 8: Hydroestérification du propène	95
8.1 Hydroestérification du propène catalyée par PdCl ₂ (AsPh ₃) ₂	96
8.1.1 <i>Reproductibilité du brevet</i>	96
8.1.2 <i>Etude de différents paramètres</i>	97
8.1.2.1 <i>Influence du milieu</i>	97
8.1.2.2 <i>Influence de la température et du temps de préchauffage</i>	99
8.1.2.3 <i>Influence de la pression</i>	102
8.1.2.4 <i>Influence de la présence d'un excès de ligand</i>	103
8.1.2.5 <i>Influence de différents promoteurs</i>	104
8.1.2.6 <i>Influence de la quantité de catalyseur et de substrat</i>	109

8.2 Catalyse en présence d'autres ligands	110
8.2.1 <i>Complexe PdCl₂(PPh₃)₂</i>	110
8.2.2 <i>Complexe PdCl₂(POPh₃)₂ et PdCl₂(POiPr₃)₂</i>	111
8.2.3 <i>Complexe PdCl₂[P(C₆F₅)₃]₂</i>	112
8.2.4 <i>Autres complexes</i>	114
8.2.5 <i>Triphénylarsine modifiée et catalyse homogène supportée</i>	115
8.3 Etude des complexes intermédiaires	117
8.3.1 <i>Réactivité des complexes (iPrCO)PdCl(PPh₃)₂</i> <i>et (nPrCO)PdCl(PPh₃)₂</i>	117
8.3.1.1 <i>Résultats</i>	117
8.3.1.2 <i>Analyse du complexe après réaction</i>	117
8.3.2 <i>Formation et isomérisation des complexes acyl-palladium</i>	118
8.4 Proposition d'un cycle catalytique	120
8.5 Conclusion	122
Conclusion générale	123
Partie expérimentale	126
Références bibliographiques	136
Annexes	143

Introduction

Introduction

Parmi les différents plastiques disponibles sur le marché, les polymères du méthacrylate de méthyle connus sous des appellations telles que plexiglas®, altuglas®, constituent des matériaux de choix de par leurs potentialités et leurs débouchés.

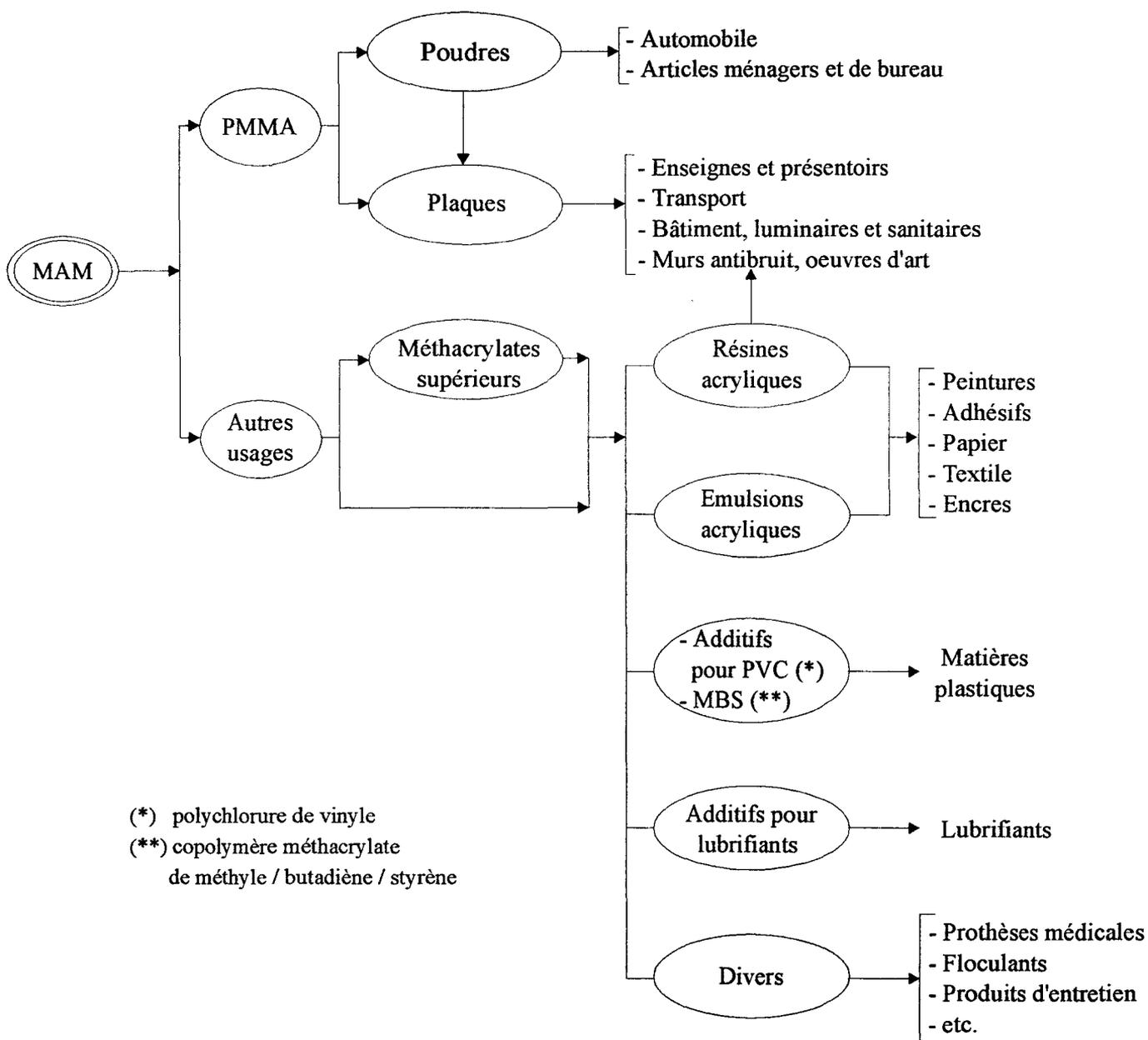
Selon la fonctionnalité chimique du monomère méthacrylique, le PMMA se retrouve dans des domaines aussi divers que les panneaux publicitaires, les peintures, l'optique et l'électronique (lentilles pour objectifs photographiques, fibres optiques), l'ameublement et la décoration, le bâtiment et les travaux publics (écrans acoustiques routiers), le médical (prothèses dentaires et orthopédiques)...., qui font partie intégrante de notre vie quotidienne.

Ce matériau déjà quinquagénaire qui trouve tant d'applications et qui reste un produit d'avenir doit ceci à ses principales caractéristiques, qui sont entre autres:

- sa thermoplasticité, qui peut être réglée par l'addition de comonomères réticulant,
- sa parfaite résistance à l'agression des agents atmosphériques (surtout le rayonnement UV),
- ses propriétés optiques exceptionnelles (transmission de la lumière, limpidité, brillance, colorabilité).

Chaque année, de nouvelles qualités sont mises au point et contribuent à revitaliser le marché.

Le méthacrylate de méthyle (MAM) est donc d'un enjeu très important, et devant les conjonctures économiques, les considérations environnementales et géographiques, la société Elf-Atochem est amenée à conduire d'actives recherches pour concevoir de nouvelles voies de synthèse qui puissent augmenter les marges bénéficiaires et pour se maintenir parmi les principaux producteurs mondiaux.



Principales utilisations du méthacrylate de méthyle

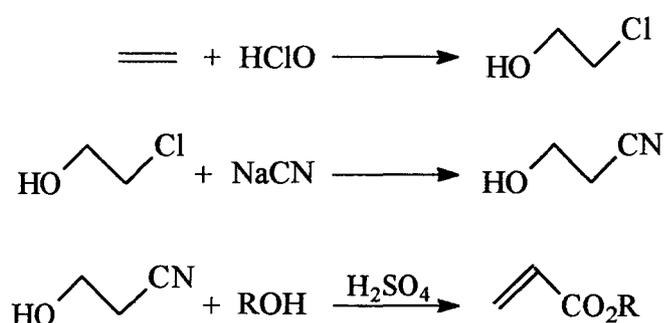
Chapitre 1

Les différentes synthèses
du
méthacrylate de méthyle

Les différentes synthèses du méthacrylate de méthyle

La première synthèse d'un méthacrylate remonte à 1865 lorsque E. Frankland prépara le méthacrylate d'éthyle par déshydratation de l' α -hydroxyisobutyrate d'éthyle.

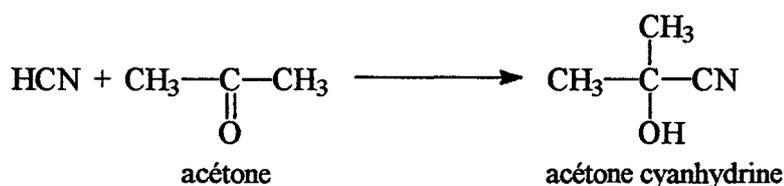
Au début des années 1920, O. Roehm conçoit une nouvelle synthèse des acrylates via la chlorhydrine de l'éthylène.

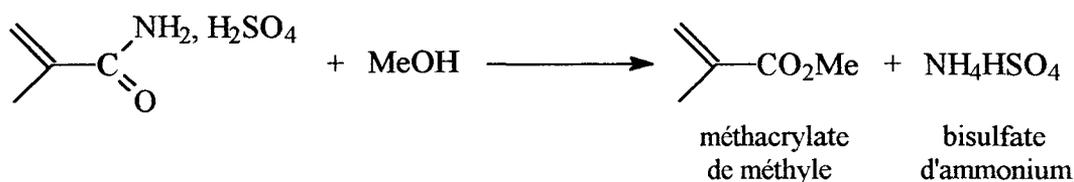


1.1 Synthèse à partir de l'acétone

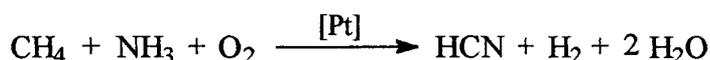
A partir de l'idée ci-dessus, la société Roehm débute la fabrication en 1933 du méthacrylate d'éthyle en utilisant l'acétone comme substrat de départ. L' α -hydroxyisobutyrate d'éthyle, produit intermédiaire, est déshydraté en présence de P_2O_5 pour donner le méthacrylate d'éthyle.

En 1936, la société ICI produit le méthacrylate de méthyle par un processus similaire mais dans lequel l'utilisation d'acide sulfurique évite l'emploi de P_2O_5 et offre ainsi un procédé plus séduisant qui sera d'ailleurs à la base de toutes les unités de production jusqu'au début des années 1980.

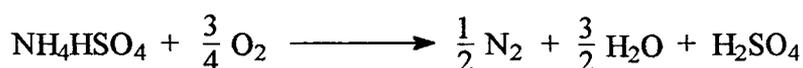




L'acétone et l'acide cyanhydrique sont obtenus en tant que sous-produits lors de la fabrication du phénol et de l'acrylonitrile; HCN est aussi préparé directement par amoxydation catalytique du méthane.

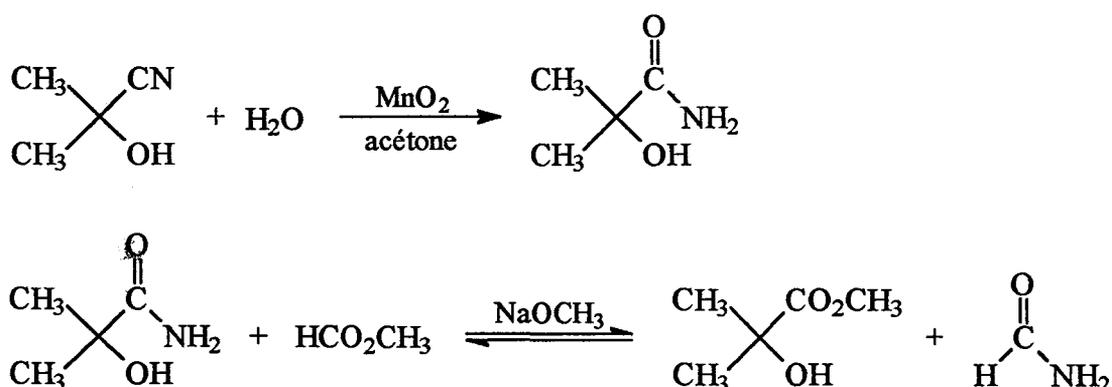


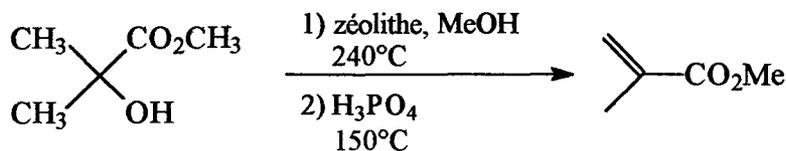
Le bisulfate d'ammonium peut être recyclé en produisant de nouveau H₂SO₄ ou servir d'engrais peu valorisé.



Après les différentes étapes de traitement, la pureté du MAM est supérieure à 99%. Ce procédé est à l'heure actuelle le plus largement répandu.

La société Mitsubishi Gas Chemical a développé un procédé en évitant l'utilisation d'acide sulfurique, ce qui limite les problèmes de corrosion et permet, de plus, de régénérer HCN. Le rendement global en MAM par rapport à l'acétone est de l'ordre de 84%.

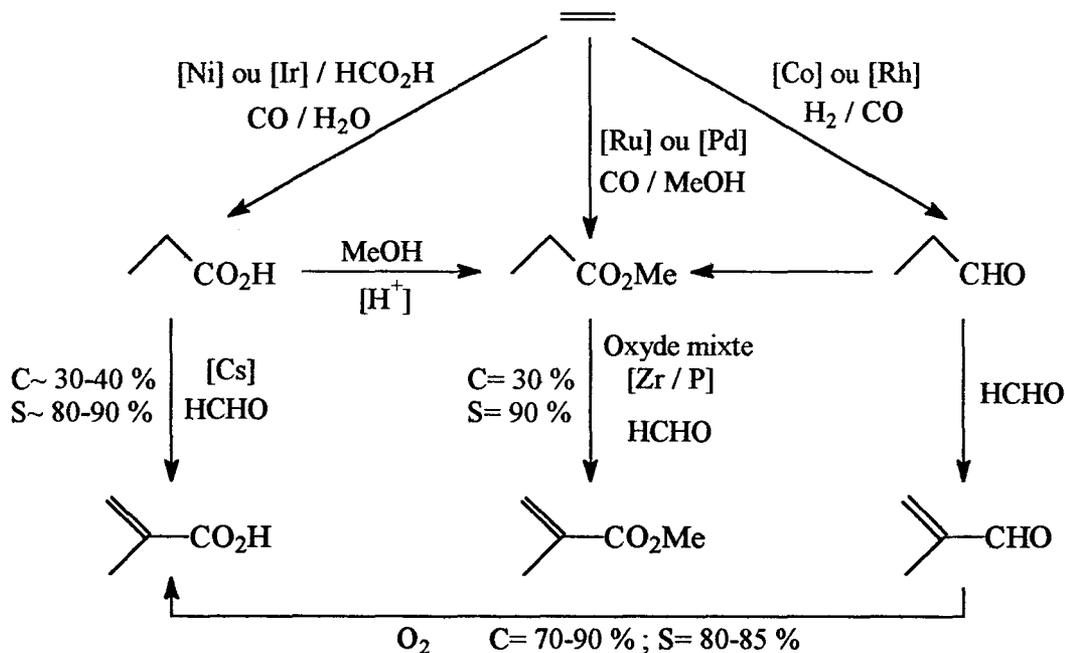




Ce procédé sera prochainement utilisé à l'échelle industrielle, la construction d'une unité de 41 000 t/an étant prévue à partir de cette année.

1.2 Synthèse à partir de l'éthylène

Les synthèses à partir d'éthylène procèdent via la formation d'intermédiaires tels que le propanal, l'acide propionique ou le propionate de méthyle qui sont issus de réactions de carbonylation ou d'hydroformylation. L'accession au produit final s'effectue par réaction de ces intermédiaires avec le formaldéhyde ou l'un de ses dérivés.



Dans le cas du propionate de méthyle, le mécanisme de condensation avec le formaldéhyde s'effectue en passant par un énolate.

Afin d'éviter les réactions secondaires dues à la réaction de Cannizzaro, le formaldéhyde peut être remplacé par le méthylal ($\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$).

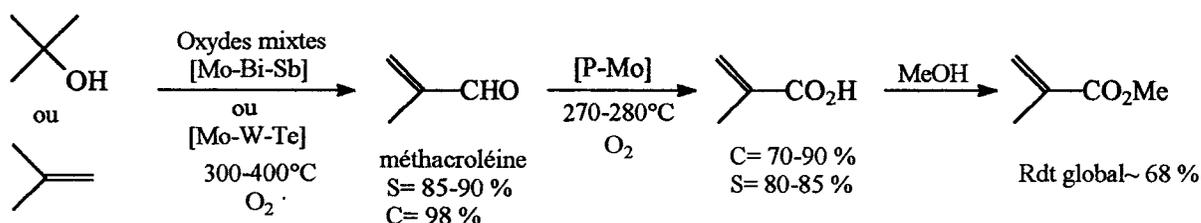
Le procédé passant par le propanal souffre du surcoût engendré par l'étape d'oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique, et de la pureté obtenue. On notera toutefois son exploitation industrielle par la BASF avec une unité d'une capacité de 36000 t/an.

La voie la plus intéressante économiquement reste celle issue du propionate de méthyle.

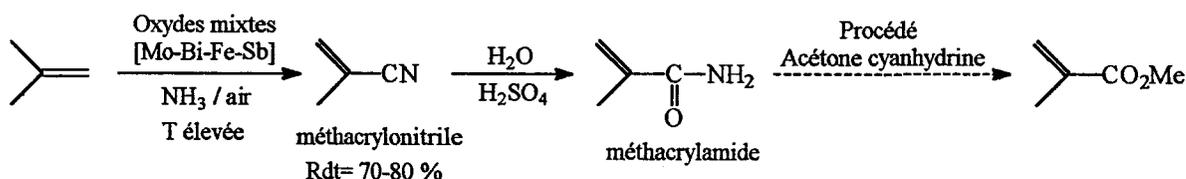
1.3 Synthèse à partir d'isobutane ou d'isobutène

Depuis le début des années 80, le procédé à partir d'isobutène concurrence celui de l'acétone cyanhydrine. Ce sont exclusivement des sociétés japonaises (Mitsubishi Rayon, Asahi, Escambia et Nitto Chemical) qui utilisent industriellement cette matière première, puisque l'utilisation du MéthylTertioButylEther (MTBE) (formé à partir d'isobutène via le tertiobutanol), qui est actuellement l'additif le plus apprécié pour les essences sans plomb, est interdit au Japon, contrairement aux USA et à l'Europe de l'Ouest. De ce fait, son prix est resté très acceptable au Japon.

Le procédé adopté par la société Mitsubishi Rayon, et de manière très similaire par la société Nippon Methacryl Monomer, est l'oxydation en deux étapes de l'isobutène ou du tertiobutanol en acide méthacrylique via la méthacroléine. Le tertiobutanol est obtenu par hydratation de l'isobutène, ou récupéré en tant que sous-produit dans la synthèse de l'oxyde d'éthylène



La société Asahi réalise la synthèse du MAM à partir de l'isobutène par un procédé basé sur le méthacrylonitrile en utilisant des unités d'acrylonitrile et d'acétone cyanhydrine reconverties.



L'inconvénient de cette voie vient de la faible productivité catalytique d'un certain nombre d'étapes.

Pour les raisons expliquées plus haut, les USA et l'Europe de l'Ouest se sont tournées vers l'utilisation de l'isobutane, meilleur marché que l'isobutène, et, comme ce dernier, il ne requiert pas l'utilisation de CO comme il est nécessaire avec les voies C₂ et C₃.

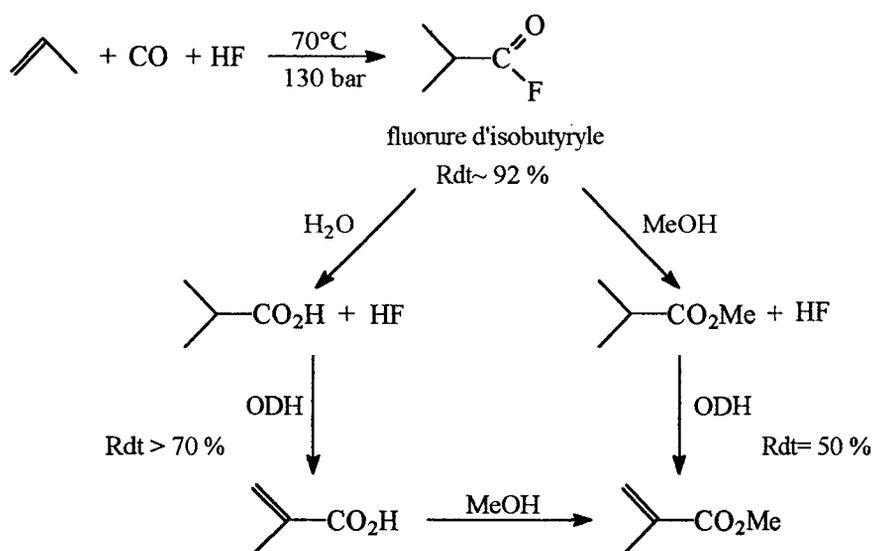
Pour leur part, la société Rohm et Haas et diverses sociétés japonaises (Asahi Chemical, Mitsubishi Rayon, Suminoto Chemical) ont décrit l'oxydation en une étape de l'isobutane en acide méthacrylique. Les sélectivités atteignent au mieux 55 % en acide méthacrylique et 20 % en méthacroléine potentiellement recyclable. Les faibles conversions obtenues, ainsi que la faible concentration en isobutane requise pour ce procédé, impliquent l'utilisation de grands réacteurs, par conséquent coûteux.

La société Halcon combine la déshydrogénation de l'isobutane en isobutène, suivie d'une oxydation pour donner la méthacroléine. Cette dernière est ensuite oxydée et estérifiée pour conduire au méthacrylate de méthyle. Le recyclage, coûteux, rend rédhibitoire l'utilisation de ce procédé.

Les sociétés Escambia et Nitto Chemical, quant à elles, s'engagèrent un certain temps sur l'oxydation de l'isobutène en acide méthacrylique via la formation d'acide α -hydroxybutyrique en utilisant l'acide nitrique, mais durent abandonner du fait de la complexité du process et des faibles rendements obtenus.

1.4 Synthèse à partir du propylène

Les procédés basés sur le propylène ont principalement été développés par les sociétés Ashland, Röhm, Chem Systems, et reposent sur la carbonylation de Koch en présence d'acide fluorhydrique, pour donner de l'acide isobutyrique ou ses dérivés, qui, par déshydrogénation oxydante, conduisent à l'acide méthacrylique ou au méthacrylate de méthyle.

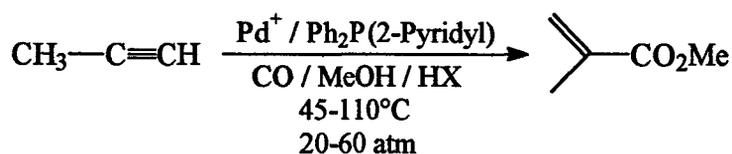


La voie passant par l'acide isobutyrique est économiquement plus intéressante au niveau du rendement. L'étape d'hydrolyse contrôlée pour éviter de donner de l'acide fluorhydrique aqueux corrosif fut un temps problématique mais est aujourd'hui bien maîtrisée.

La voie ester, qui permet l'obtention de HF anhydre "directement recyclable", nécessite une étape d'oxydéshydrogénation plus lourde à mettre en oeuvre et moins productive.

1.5 Synthèse à partir du propyne

La société Shell a développé un procédé en une seule étape, permettant la synthèse du méthacrylate de méthyle directement à partir du propyne. A moins d'une certaine avancée technologique dans les opérations de craquage pour obtenir de plus grandes quantités de propyne dans les coupes C₃ qui sont actuellement de l'ordre de 45000 t/an, ce procédé ne peut être aujourd'hui envisagé industriellement.



1.6 Proposition d'une nouvelle voie de synthèse

La société ELF-ATOCHEM produit actuellement le méthacrylate de méthyle à partir de la voie acétone cyanhydrine. Ce procédé souffre d'une part de l'utilisation de l'acide cyanhydrique et, d'autre part, de l'emploi de quantités massives d'acide sulfurique et des rejets de sulfate d'ammonium qui en résultent.

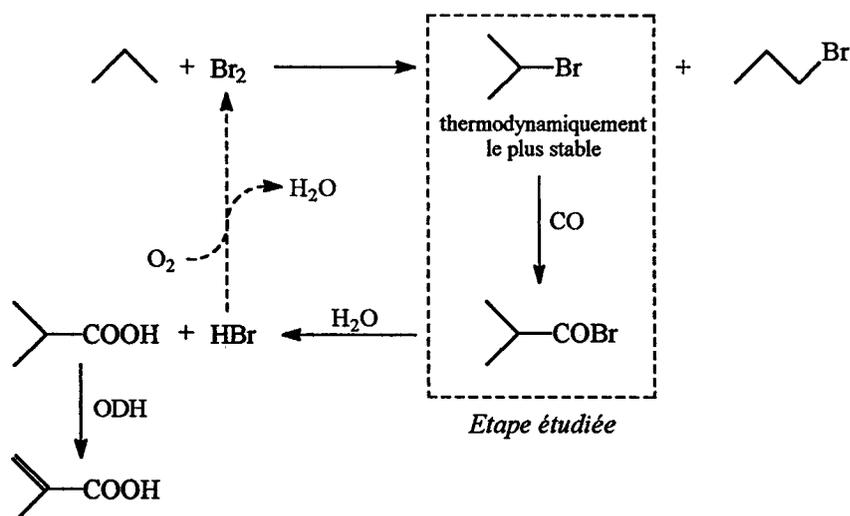
Tout ceci fait que le développement de ce procédé est limité et le condamne même à long terme.

La société a été un temps séduite par le procédé HF à partir du propène mais le fait d'utiliser HF, et les problèmes de sécurité et de surcoût qu'aurait entraînés le respect des normes actuelles, ont conduit à la recherche de nouvelles voies palliatives à ce procédé.

Dans ce contexte, l'objet de ma thèse a été la carbonylation, en catalyse homogène, de molécules en C₃ pour obtenir l'acide isobutyrique ou ses dérivés (esters, halogénures d'acide...) qui sont des précurseurs potentiels du méthacrylate de méthyle.

Pour que cette étape de carbonylation soit économiquement viable, la priorité doit être accordée à la sélectivité ainsi qu'à l'activité, et si par la suite ces conditions sont remplies, l'étude pourra se poursuivre sur la recyclabilité du système catalytique.

Compte tenu de ces conditions, nous avons décidé de prendre comme stratégie initiale la carbonylation d'un halogénure d'isopropyle, car l'on peut imaginer un procédé où l'halogène est recyclé. Par exemple, en prenant le bromure d'isopropyle, on peut concevoir les étapes suivantes:



Chapitre 2

Etude bibliographique

Carbonylation des dérivés halogénés

Carbonylation des dérivés halogénés

2.1 Catalyseurs à base de Fe, Co, Ni

2.1.1 Catalyseurs au fer

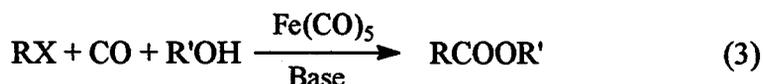
L'utilisation de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [1-3] et de son complexe anionique $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ [4-8] dans les réactions de carbonylation des halogénures d'alkyle est connue depuis nombre d'années dans le cas de réactions stoechiométriques. Les avantages par rapport aux réactifs de Grignard sont les bons rendements obtenus dans des conditions douces, généralement égaux ou supérieurs à 80% ainsi que la stéréospécificité et la tolérance vis à vis d'autres groupes fonctionnels non protégés (cétones, esters, nitriles) qui pourraient être attaqués par des réactifs de Grignard au lithium ou au magnésium.

Les alcoolates de sodium servant de source d'alcoxy sont préférés aux alcools correspondants car ils sont plus réactifs et généralement plus sélectifs.

La réactivité des halogénures d'alkyle décroît des iodures aux chlorures et des dérivés primaires aux tertiaires, les dérivés aromatiques ne réagissant pas dans ces conditions.

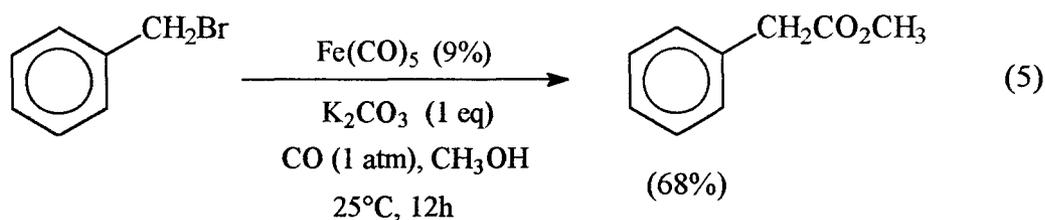
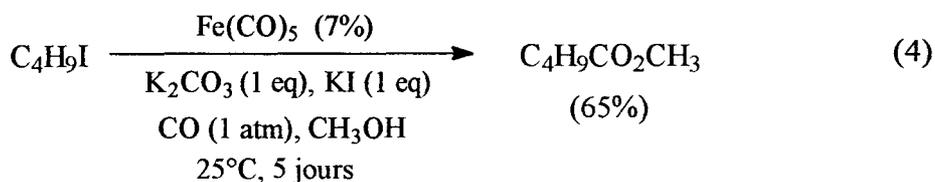
Les "limites" de $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ proviennent principalement du fait de sa basicité ($\text{p}K_{\text{b1}} = 0,6$ à $17,5^\circ\text{C}$) et de sa tendance à donner lieu à des réactions d'élimination.

La difficulté majeure de l'emploi d'espèces carbonyles du fer en conditions catalytiques vient de l'élimination d'un groupement carbonyle pour générer un site vacant sur le métal. La plupart des utilisations catalytiques de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ où le monoxyde de carbone est utilisé comme un des réactifs, emploient une base pour éliminer chimiquement le ligand CO en donnant CO_2 , et former les espèces qui initient la catalyse (eq. 1-3):

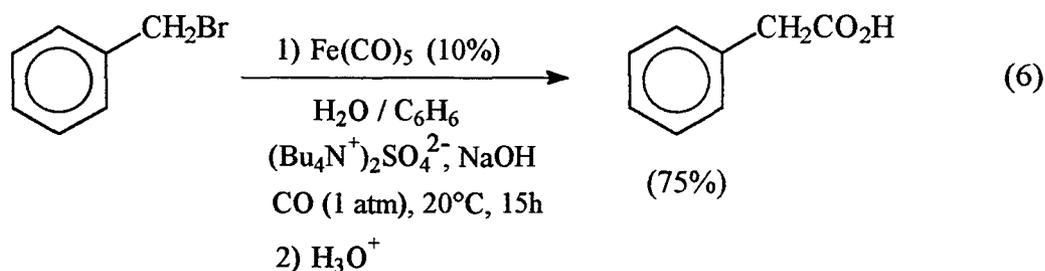


D'une manière générale, ce système peut être mis en oeuvre avec les halogénures d'alkyle ou d'aryle, selon deux variantes:

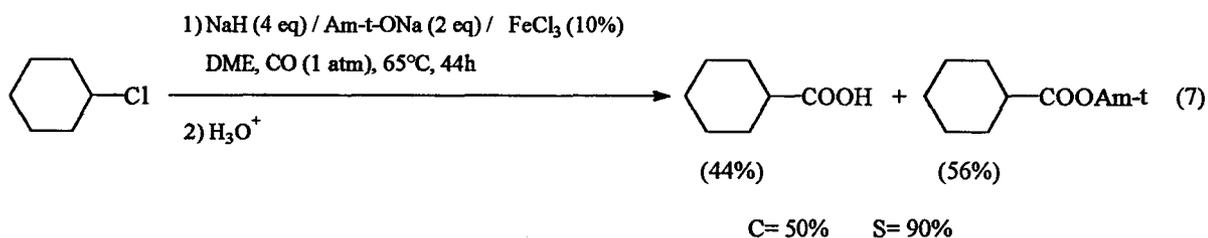
- L'alcool joue le rôle de solvant et de réactif, la base utilisée est K_2CO_3 , un promoteur iodé peut être utilisé; le produit obtenu est un ester [9] (eq. 4, 5):



- L'eau est le composé hydroxylé, NaOH est la base, une catalyse par transfert de phase est mise en oeuvre [10] (eq. 6):

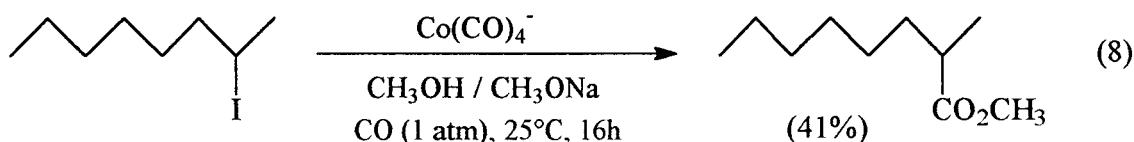


La carbonylation des halogénures d'alkyle primaires, secondaires ou tertiaires, catalysée par l'espèce catalytique $Na_2Fe(CO)_4$ peut se faire également dans des conditions très douces par le système " FeCRACO " ($FeX_n - RONa - NaH - CO$) à pression atmosphérique [A10] (eq. 7):



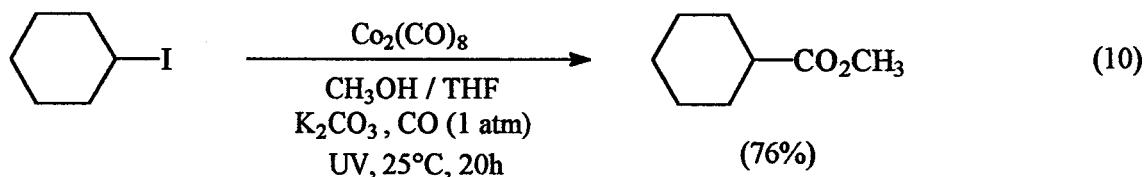
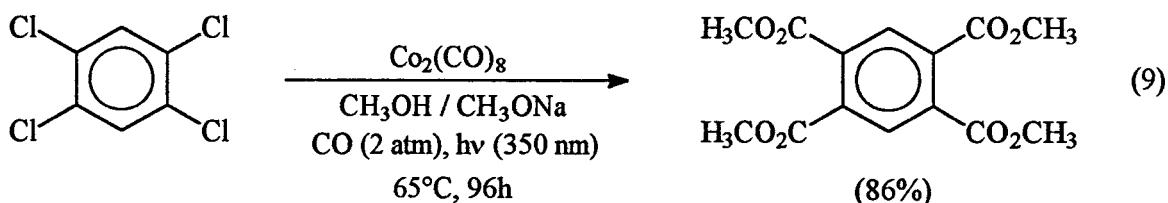
2.1.2 Catalyseurs au cobalt

Dans les années 1960, Heck décrit la carbonylation de différents dérivés halogénés aliphatiques, allyliques ou benzyliques, par l'espèce anionique $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ [12-15] (eq 8). La réaction ne devient catalytique qu'en présence d'un excès de base par rapport au dérivé halogéné.

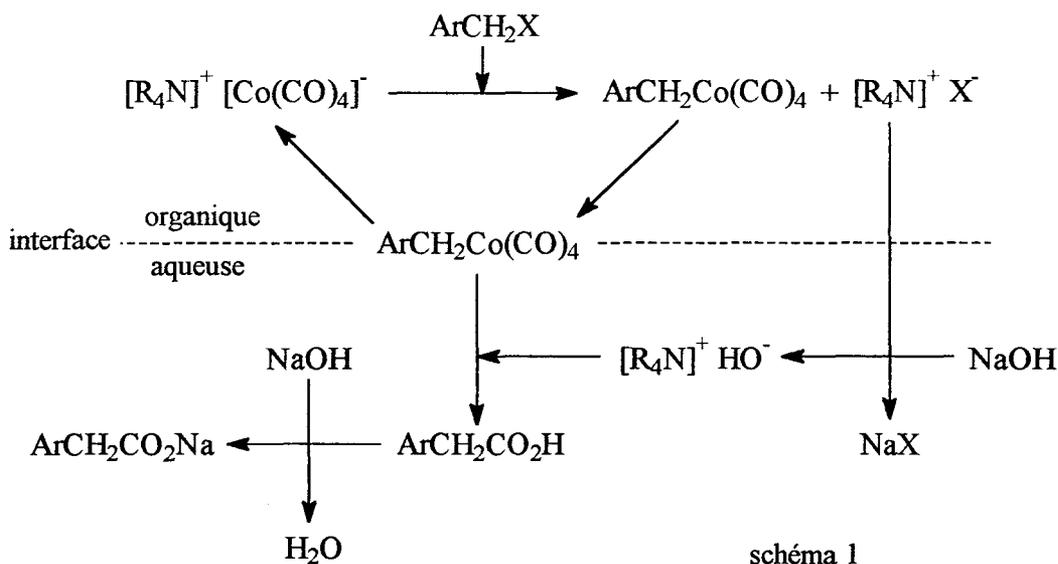


Par la suite, des travaux ont porté sur différents moyens susceptibles de produire l'espèce catalytique $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ *in situ*, dans des conditions douces. Brunet et coll. ont ainsi proposé un système permettant la carbonylation des halogénures vinyliques et aryliques où l'espèce $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ est formée à l'aide du réducteur NaH [16].

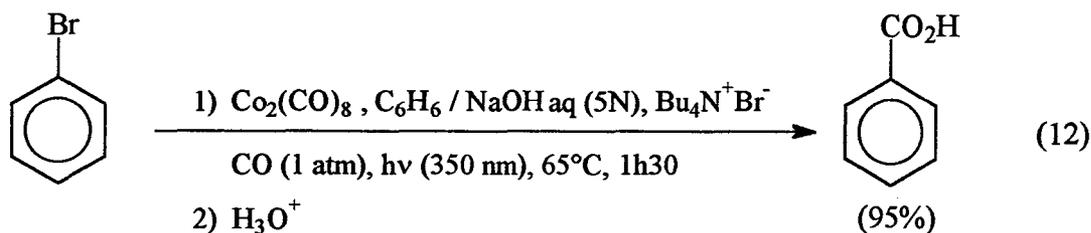
La photochimie est également appliquée pour réaliser la carbonylation de dérivés aromatiques polyhalogénés ou orthosubstitués [17] (eq 9) ainsi que d'iodures d'alkyle primaires, secondaires ou tertiaires, sans phénomène de β -élimination; les bromures et chlorures n'étant pas carbonylés dans ces conditions [18] (eq 10). Les rendements en esters sont de l'ordre de 60 à 90%. L'activation photochimique est supposée intervenir dans la génération d'espèces actives $\text{Co}(\text{CO})_3^-$ à 16 électrons [19].



Principalement appliquée aux dérivés halogénés benzyliques chlorés ou bromés, la catalyse par transfert de phase permet d'obtenir des espèces $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ plus nucléophiles que dans les réactions habituelles et, de plus, facilite l'extraction des produits formés du milieu réactionnel. Le produit de la réaction passe en effet dans la phase aqueuse par réaction, à l'interface des deux phases organique et aqueuse, de la base HO^- avec l'espèce acylcobalt formée. L'agent de transfert de phase sert à la solubilisation du contre ion [19-23] (schéma 1):

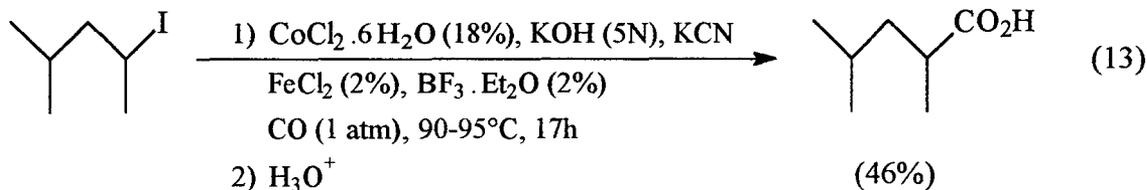


La catalyse par transfert de phase et la photochimie ont également été associées pour permettre la carbonylation des dérivés halogénés aromatiques ou vinyliques [24, 25] (eq 12):

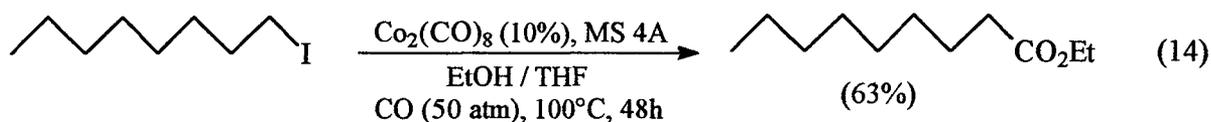


Plusieurs équipes ont montré que d'autres composés du cobalt pouvaient également être utilisés comme précurseurs catalytiques. Ainsi, des espèces comme les alkylcobalts de type $\text{ECH}_2\text{Co}(\text{CO})_4$ (E: groupement électroattracteur CO_2R , F, CN, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\dots$) [26] ou encore $\text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_4$ (généralisé *in situ* à partir de $\text{CoCl}_2 / \text{MeI}$) [27] catalysent la carbonylation des halogénures aromatiques, avec de bons rendements en partant des bromures, et dans une moindre mesure à partir de chlorures d'aryle activés.

Alper et Lee proposent un système plus complexe faisant intervenir une catalyse par transfert de phase avec une espèce catalytique du type $\text{Co}(\text{CN})_x(\text{CO})_y^{2-}$, accompagnée des cocatalyseurs BF_3 et FeCl_2 ainsi que d'un agent de transfert de phase, le PEG-400 [28]:



Afin d'éviter les réactions d'élimination sur des halogénures d'alkyle sensibles aux bases usuelles, Urata et coll. [29] remplacent celles-ci par des zéolithes telles que des tamis moléculaires (eq 14):

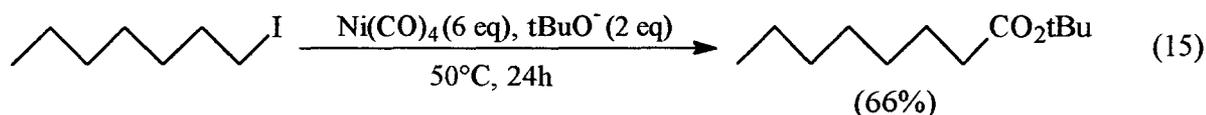


Dans le même but, la N,N,N',N' -tétraalkylurée a également été utilisée dans la carbonylation d'iodures ou de bromures d'alkyle primaires, ou substitués par des groupements fonctionnels [30].

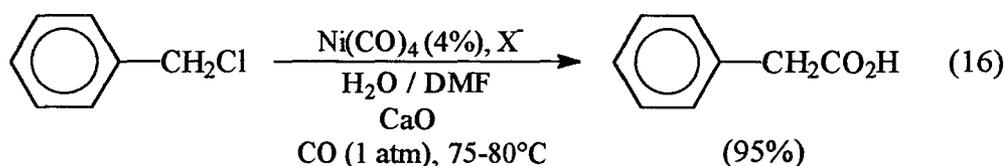
Une approche alternative pour hétérogénéiser le catalyseur a été tentée et consiste à supporter l'espèce $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ sur une résine échangeuse d'anions. Ce catalyseur "solide" est actif et facilement séparable, mais moins stable que celui obtenu avec le système biphasique [31].

2.1.3 Catalyseurs au nickel

Corey a été le premier à utiliser le nickeltétracarbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$ en quantités stoechiométriques comme source de monoxyde de carbone dans l'alcoyrcarbonylation de dérivés halogénés en présence d'un alcoolate [32] (eq 15). Cette méthode a été ensuite reprise par d'autres équipes [15,33] et s'applique à l'ensemble des dérivés halogénés avec pour ordre de réactivité $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$. Comme avec $\text{Fe}(\text{CO})_5$, la réaction stoechiométrique a été particulièrement utile en chimie fine sur des substrats possédant des groupes susceptibles de réagir avec un réactif de Grignard classique [34,35].



La mise en oeuvre catalytique de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nécessite des conditions nettement plus contraignantes (200-400°C, 200-600 bars de CO) [36] mais qui peuvent être diminuées par l'ajout d'une base venant neutraliser l'acide HX libéré lors de la réaction, qui formerait sans cela des sels de nickel inactifs [7]. De plus, l'utilisation combinée de solvants polaires aprotiques non aromatiques et de solvants hydroxylés, en présence d'ions halogénures, rend possible la carbonylation des chlorures benzyliques, vinyliques et, dans une moindre mesure, des iodures d'alkyle [37, 38] (eq 16):

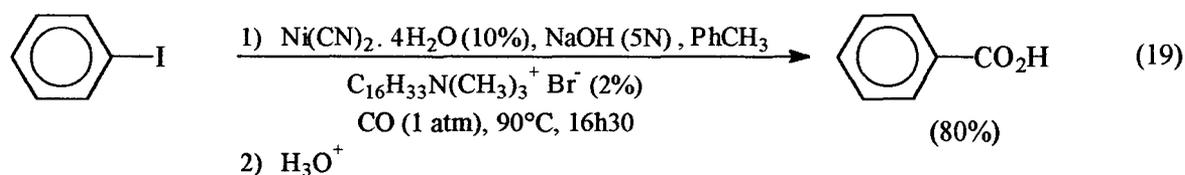
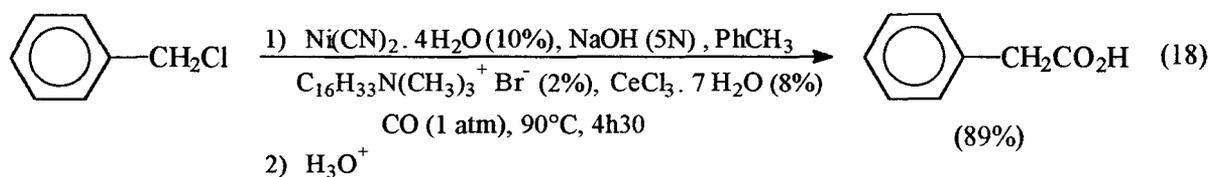


Dans cette réaction, l'espèce catalytique supposée est un ion nickel halogénotricarbonyle généré comme suit (eq 17):

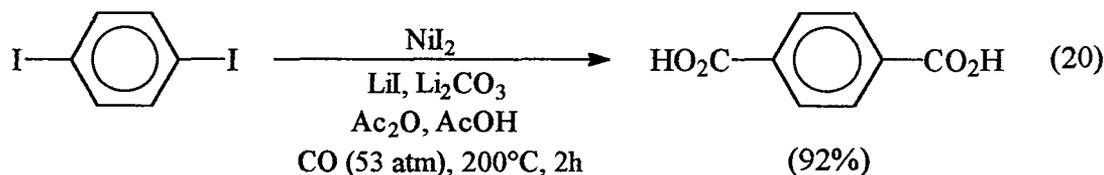


Les halogénures benzyliques peuvent également être carbonylés en esters avec des complexes $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$ [19]. Dans le cas des halogénures d'allyle, des complexes tels que le bis- π -allyl nickel, dérivés de l'addition oxydante d'halogénures d'allyle à un Ni zéro peuvent remplacer $\text{Ni}(\text{CO})_4$ [15]. Des complexes contenant un ou des ligands thiourées sont également très actifs [15].

Une catalyse par transfert de phase a été développée avec le précurseur catalytique $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. L'espèce $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{CN}]^-$ qui en dérive est active dans la carbonylation de chlorures benzyliques [39], la réaction est améliorée par l'addition d'un promoteur constitué d'un sel de lanthanide (CeCl_3 , LaCl_3) [40]. La carbonylation d'iodures d'aryle se fait également, sans nécessiter d'activation photochimique comme c'est le cas avec le cobalt [41] (eq 19):



Enfin, un système basé sur des promoteurs iodés permet la carbonylation des dérivés aryliques, iodés ou bromés, en présence ou en absence de base [42] (eq 20):



2.1.4 Mécanisme

La carbonylation des dérivés halogénés, catalysée par des complexes du fer, cobalt ou nickel, est généralement initiée par la génération d'espèces carbonyles anioniques telles que $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ [2, 6, 7], $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ [13], $\text{NiX}(\text{CO})_3^-$ [7].

L'activation de la molécule à carbonyler se fait en effet par formation d'un complexe alkyl-métal (ou en général organo-métal) résultant d'une réaction de substitution nucléophile de l'anion carbonyl-métal sur le dérivé halogéné (schéma 2, étape 1). Cette réaction se fait d'autant mieux que l'atome d'halogène est labile; ainsi, les halogénures aliphatiques, benzyliques et allyliques sont plus réactifs que les dérivés aromatiques et vinyliques.

Le cycle catalytique peut ensuite être bouclé selon deux voies possibles:

1) Voie A: étape d'"insertion de CO" se faisant par migration du groupement alkyle sur un CO coordonné au métal pour former un complexe acyle-métal (schéma 2, étape 2); suivie ensuite de l'attaque nucléophile de R'O⁻ (schéma 2, étape 3). De nombreuses expériences stoechiométriques ont été réalisées et attestent cette voie [13].

2) Voie B: formation d'un complexe alkyle-métal-alcoxycarbonyle par attaque nucléophile de R'O⁻ sur un CO coordonné au métal (schéma 2, étape 2'). Cette étape pourrait notamment avoir lieu en présence de complexes du fer [2, 3, 9]. L'ester se forme ensuite par élimination réductrice (schéma 2, étape 3').

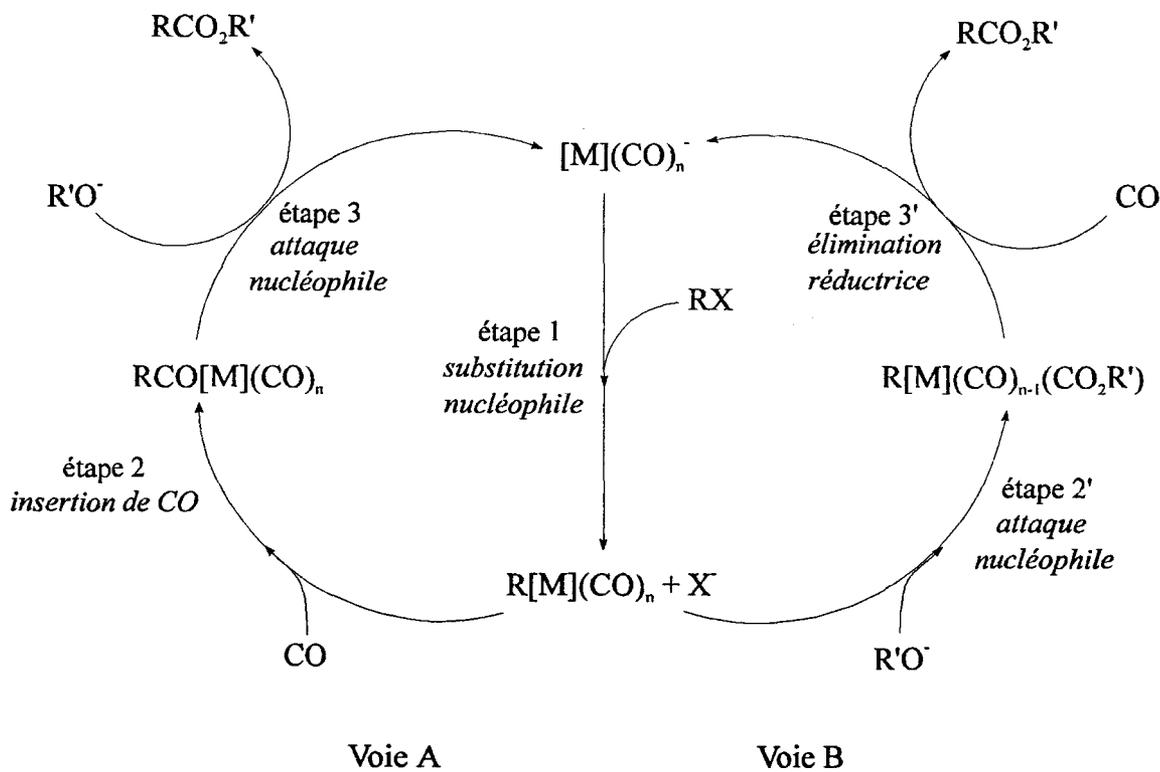


Schéma 2

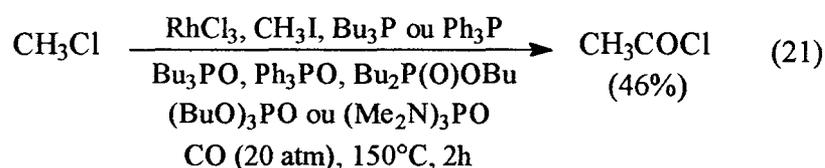
2.2 Catalyseurs à base de Rh, Pt

2.2.1 Catalyseurs au rhodium

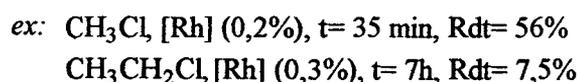
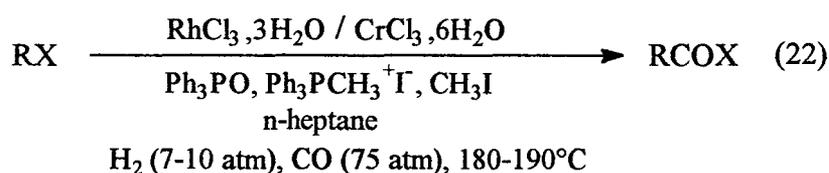
2.2.1.1 Dérivés aliphatiques, benzyliques et aromatiques

La carbonylation des dérivés halogénés, catalysée par des complexes du rhodium, est connue véritablement depuis une vingtaine d'années.

La société Mitsubishi Gas Chemical Co. dépose dans les années 1975 une série de brevets concernant la carbonylation du chlorure de méthyle en chlorure d'acétylène, en présence de RhCl_3 accompagné de différents promoteurs [43] (eq 21):



Par la suite, la société Hoechst améliore le procédé en travaillant en présence d'hydrogène et en remplaçant la phosphine par un sel de phosphonium et un sel de métal commun (Cr, Fe, Sn, Ti...) [44] (eq 22):

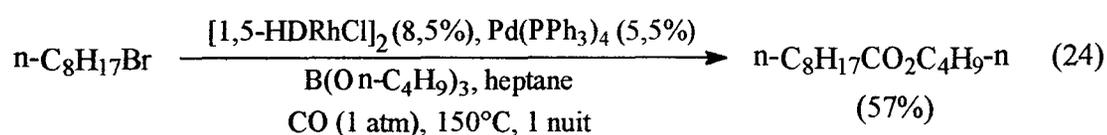
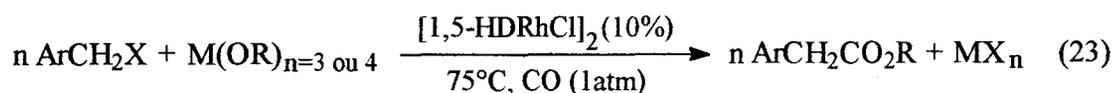


Outre ces brevets, l'essentiel des travaux publiés concerne l'alcoycarbonylation des bromures benzyliques catalysée par le complexe [hexadiène-1,5-RhCl]₂ en présence de divers agents de transfert du groupement alcoxy (eq 23), tels que:

- Les alcoolates d'aluminium, permettant aussi la carbonylation de dérivés aryliques en présence d'un système bimétallique [Rh]/[Pd] [45].

- Les alcoolates de bore, qui, également utilisés en présence du système bimétallique [Rh]/[Pd], permettent de carbonyler les bromures d'alkyle, de vinyle et d'aryle [46, 47] (eq 24). La carbonylation des chlorures benzyliques requiert dans ces conditions la présence d'iodure de potassium [48].

- Les alcoolates de titane ou de zirconium [49]. Contrairement aux alcoolates de bore, ceux du titane permettent de carbonyler les bromures d'aryle, de vinyle ou d'alkyle uniquement en présence d'un système monométallique au palladium (Pd(PPh₃)₄).

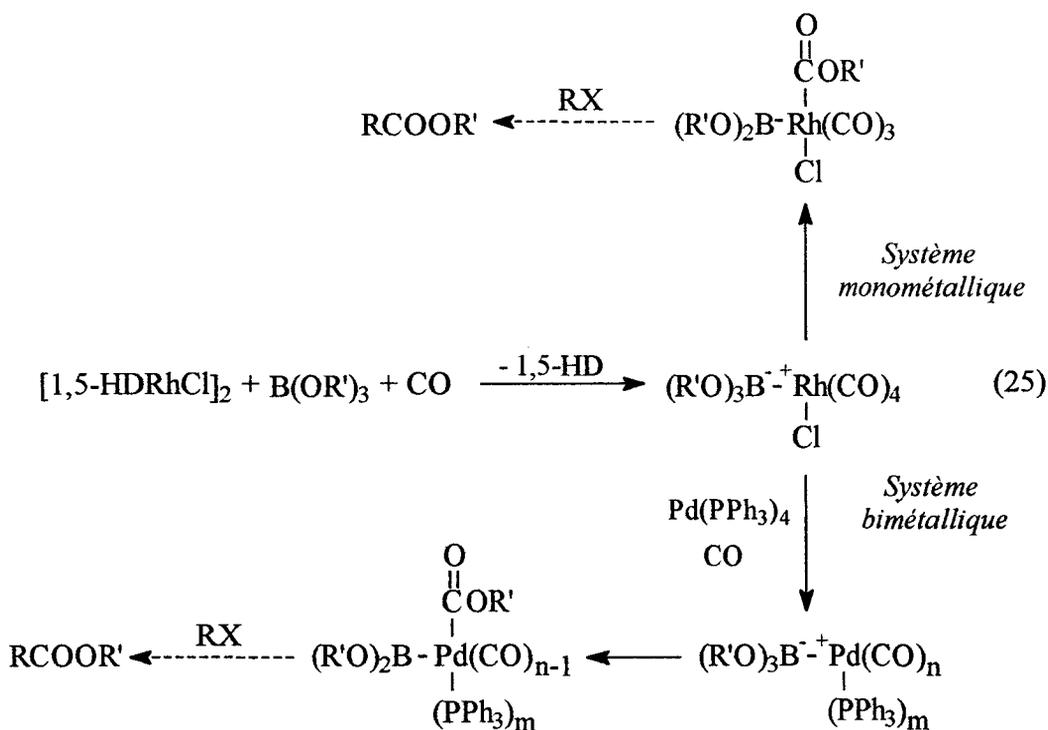


- Les éthers et les formiates d'alkyle, en présence d'iodure de potassium, constituent aussi une bonne source de groupement alcoxy. L'utilisation des éthers est limitée aux bromures benzyliques et à l'iodure de méthyle [50]. Les formiates peuvent être utilisés en carbonylation des bromures aromatiques et aliphatiques avec le système bimétallique [Rh]/[Pd] selon le cas [51].

L'emploi d'autres complexes rhodiés a également été décrit, notamment en alcoxycarbonylation d'halogénures aliphatiques perfluorés (RhCl(PPh₃)₃, Rh₆(CO)₁₆) [52], d'iodures aromatiques (RhCl₃) [53], de chloroacétates (RhCl₃) [54] et d'halogénures d'allyle ([[(CH₃CO₂)₄Rh₂]-PEt₃) [55], ainsi qu'en double carbonylation du diiodométhane (Rh₂(OAc)₄) [56].

2.2.1.2 Mécanisme

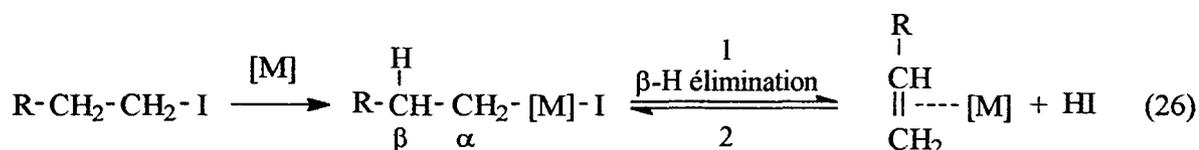
- Tous les procédés utilisant un alcoolate procéderaient via un complexe clef $(RO)_nB^- \text{RhCl}(\text{CO})_4$ issu de la réaction de CO et $M(\text{OR})$ sur le complexe rhodié pouvant ensuite donner lieu à une réaction de transfert du groupement alcoxy sur le métal [46, 47] (eq 25).



- Les systèmes nécessitant de l'iodure de potassium produisent l'intermédiaire anionique $\text{RhI}_2(\text{CO})_2^-$ bien connu dans le procédé Monsanto de carbonylation du méthanol en acide acétique [48, 51].

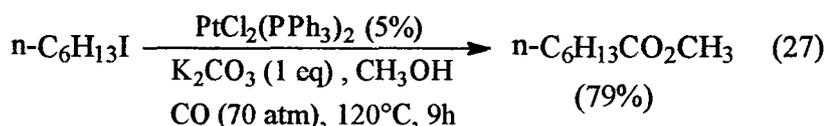
2.2.2 Catalyseurs au platine

Les complexes du platine ont été très peu employés dans ce type de réaction du fait de leur faible activité en comparaison de celles de leurs homologues au palladium. Ils possèdent cependant l'avantage de ne pas donner lieu à des réactions de β -H élimination, grâce à la formation d'espèces σ -alkyl-platine stables (eq 26) permettant ainsi la carbonylation d'halogénures aliphatiques ayant des hydrogènes en β sur un carbone hybridé sp^3 [57,58] (eq 27).



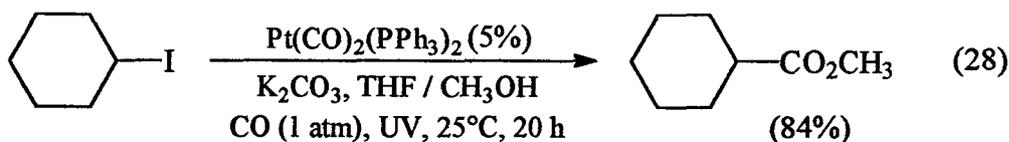
[M]= Pd sens 1 favorisé

Pt sens 2 favorisé



Les dérivés chlorés ne réagissent pas dans ces conditions contrairement aux dérivés bromés nécessitant tout de même l'utilisation d'iodure de potassium comme promoteur afin de générer *in situ* les iodures d'alkyle correspondants.

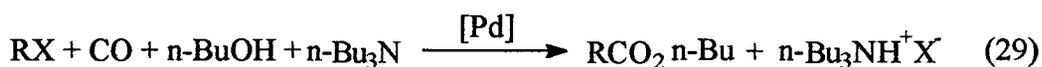
Les iodures d'alkyle peuvent également être carbonylés photochimiquement en esters jusqu'à 85 % de rendement, dans des conditions douces, avec le complexe $Pt(CO)_2(PPh_3)_2$ [18] (eq 28).



2.3 Catalyseurs au Palladium

Heck a été le premier à décrire l'utilisation du palladium en catalyse d'alcoxy-carbonylation d'halogénures allyliques, vinyliques, benzyliques et aryliques [59]. Les conditions sont similaires à celles requises par les catalyseurs au nickel et offrent également la possibilité de réactions sur des substrats "sensibles" possédant des groupements fonctionnels tels que CO₂R, NO₂, CN, OR, COR, CHO, OH, CO₂H, CF₃ [59-62].

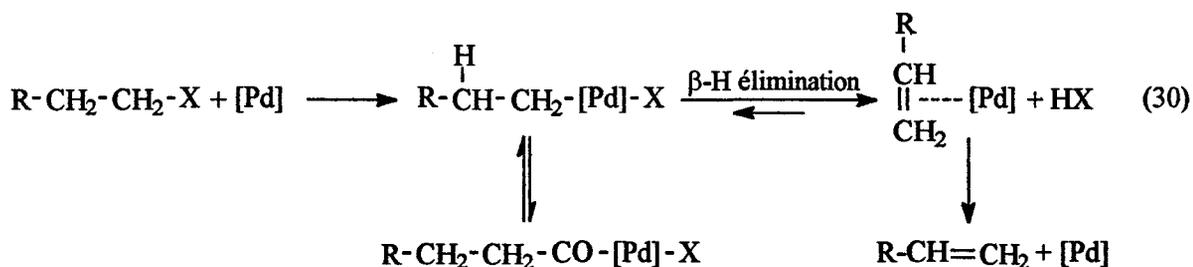
Le système utilisé permet de carbonyler les dérivés halogénés iodés ou bromés et, dans une moindre mesure, les chlorés. La réaction se fait en présence d'un léger excès d'alcool, de tributylamine et d'un catalyseur à base de palladium (II), en général l'acétate Pd(OAc)₂ ou un complexe PdX₂(PPh₃)₂ selon le type d'halogénure à carbonyler. L'obtention des esters se fait dans des conditions assez douces (100°C, 1 atm CO, 15-80 h), avec des rendements de l'ordre de 60% (eq 29).



Par la suite, de nombreuses recherches ont été effectuées sur ce métal, ce qui a donné lieu à une vaste bibliographie qui, par souci de clarté, ne sera ici que succinctement exposée.

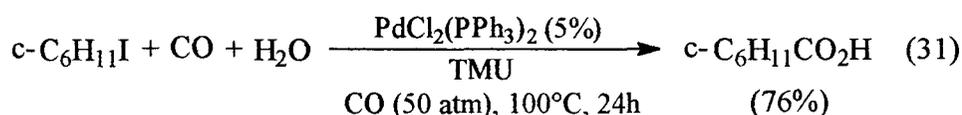
2.3.1 Dérivés aliphatiques

Les halogénures aliphatiques ne peuvent pas être efficacement carbonylés par les catalyseurs à base de palladium car, comme indiqué précédemment, la formation des espèces σ -alkyl palladium générées par l'addition oxydante des halogénures sur les centres métalliques sont soumises à un processus de β -H élimination plus rapide que l'étape d'insertion de CO et qui donne lieu à la formation irréversible d'oléfines (eq 30).



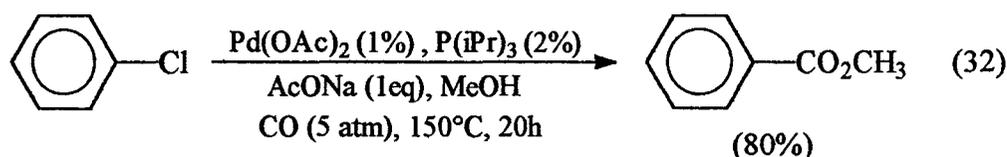
Alper et coll. ont essayé de surmonter ce problème en utilisant un système catalytique binaire Palladium - Rhodium et des esters de borate comme agents alcoxyant, mais les activités restent faibles (voir chap. 1.2.1) [50].

Quelques autres travaux ont été reportés, comme la carbonylation d'iodures aliphatiques classiques ou comportant des groupements CO_2R , dans des conditions de transfert de phase solide - liquide en présence de bases faible telles que des N,N,N',N' -tétraalkylurées [30] (eq 31) ou bien encore la carbonylation d'iodures aliphatiques substitués par des groupements perfluorés [63].

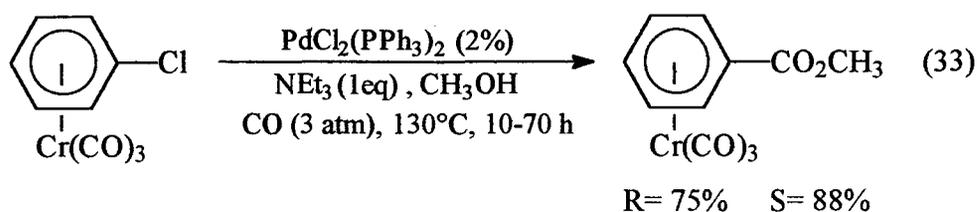


2.3.2 Dérivés aromatiques

Classiquement, la réactivité des halogénures aromatiques décroît des iodures aux chlorures. Le catalyseur employé est généralement un complexe de type PdX_2L_2 (L= phosphine) et, bien que les chlorures aromatiques ne réagissent également pas bien avec ces complexes, le chlorobenzène peut toutefois être carbonylé en chlorure de benzoyle avec un catalyseur de Pd(II) à haute température (160°C) sous 80 atm de pression [64, 65]. L'emploi de phosphines très basiques ($\text{pK}_b > 6,5$) et encombrées ($160^\circ < \text{angle de c\^one} < 180^\circ$) [66] comme PCy_3 , $\text{P}(\text{iPr})_3$, $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$ ($n=2-4$, $\text{R}=\text{iPr, Ph, Me}$) facilite l'addition oxydante de la liaison C-Cl sur le centre métallique palladié zérovalent, ce qui se traduit par une augmentation sensible de la réactivité [67-69] (eq 32).



L'emploi du chrome tricarbonyle en quantité stoechiométrique par rapport au dérivé halogéné permet, par l'entremise du noyau aromatique, l'activation de la liaison C-Cl, et donc la carbonylation dans des conditions assez douces [70] (eq 33).

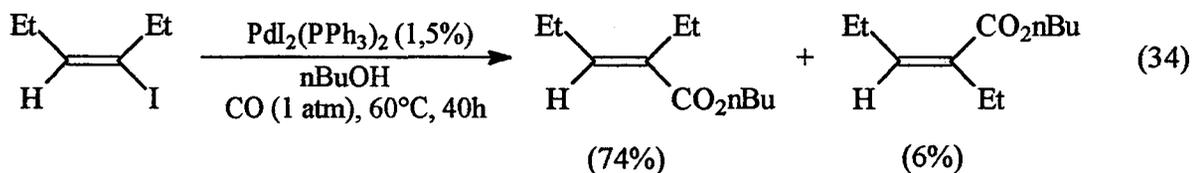


L'utilisation du palladium supporté sur charbon, allié à l'ajout d'agents oxydants tels que $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, contribue à augmenter la durée de vie ainsi que l'activité du catalyseur dans la méthoxycarbonylation du chlorobenzène, mais les conditions sont dures (200°C) et les rendements faibles ($< 10\%$) [71].

Les homologues supérieurs du benzène (naphtalène, anthracène, phénanthrène) [59, 72, 73], tout comme les halogénures hétérocycliques (thiophènes, thiazoles, pyridines, pyrimidines, pyrazines), peuvent également être carbonylés [59, 74, 75].

2.3.3 Dérivés vinyliques, benzyliques et allyliques

La carbonylation des halogénures vinyliques catalysée par des complexes du palladium a été développée par Heck [59]. Des rendements généralement élevés sont obtenus à partir des iodures ou bromures vinyliques dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les dérivés aryliques, et ne sont pas affectés par la plupart des groupes fonctionnels (ester, éther, cétone, nitrile). Les réactions sont effectuées entre 60 et 100°C à pression atmosphérique, en présence d'un complexe du palladium (II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{PdX}_2(\text{PPh}_3)_2, \dots$), d'un alcool servant de réactif et de solvant ainsi que d'une amine tertiaire jouant le rôle d'accepteur d'acide (eq 34). Les chlorures ne sont pas réactifs dans ces conditions.



La stéréospécificité de la réaction dépend principalement des conditions opératoires, notamment de la température et de la quantité de triarylphosphine dans le milieu.

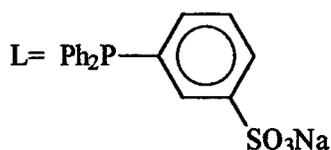
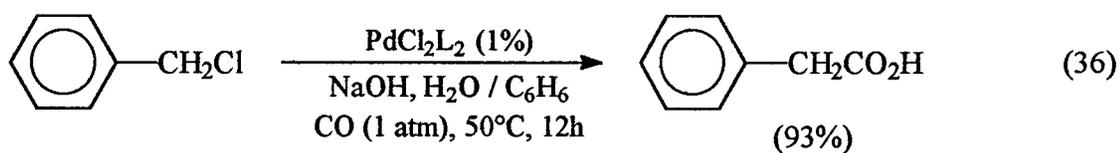
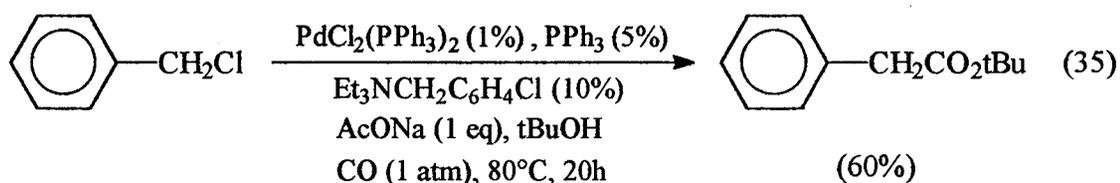
Les combinaisons d'alcoolates de divers éléments, incluant l'aluminium [45], le bore [47], le titane [49], le fer [72], peuvent agir comme sources de groupements alcoxy à la place

de la combinaison conventionnelle d'un alcool et d'une amine tertiaire, bien que l'addition d'un cocatalyseur de rhodium soit quelquefois nécessaire, par exemple quand des trialkyl borates sont utilisés.

La carbonylation des dérivés benzyliques se fait dans des conditions douces, à des températures allant de 25 à 100°C, et généralement à pression atmosphérique de monoxyde de carbone. L'utilisation des chlorures benzyliques a été beaucoup étudiée [76], notamment en chimie fine lors de leur carbonylation en présence d'alcools élaborés pour accès à des structures naturelles [77].

Plusieurs équipes ont tenté d'optimiser la réaction de carbonylation des dérivés benzyliques en utilisant différentes bases comme l'acétate de sodium [78], une amine [79], ou en remplaçant celles-ci par un tamis moléculaire [29], une pression plus importante de monoxyde de carbone étant alors nécessaire avec ce dernier.

La catalyse en milieu biphasique a été également mise en oeuvre en présence d'un catalyseur de transfert de phase [80] (eq 35), ou d'un complexe palladié contenant des ligands phosphines hydrosolubles [81] (eq 36).



Ce dernier concept a aussi été appliqué aux chlorures d'allyles [82] et permet d'obtenir jusqu'à 90% de rendement, tout comme en phase homogène en présence d'éthanolate de sodium [83].

Récemment, Alper et coll. ont effectué la carbonylation de dérivés vinyliques, benzyliques et aryliques en présence d'un complexe du palladium et de CO généré *in situ* à partir de chloroforme et d'une base aqueuse [84] (eq 37, schéma 3).

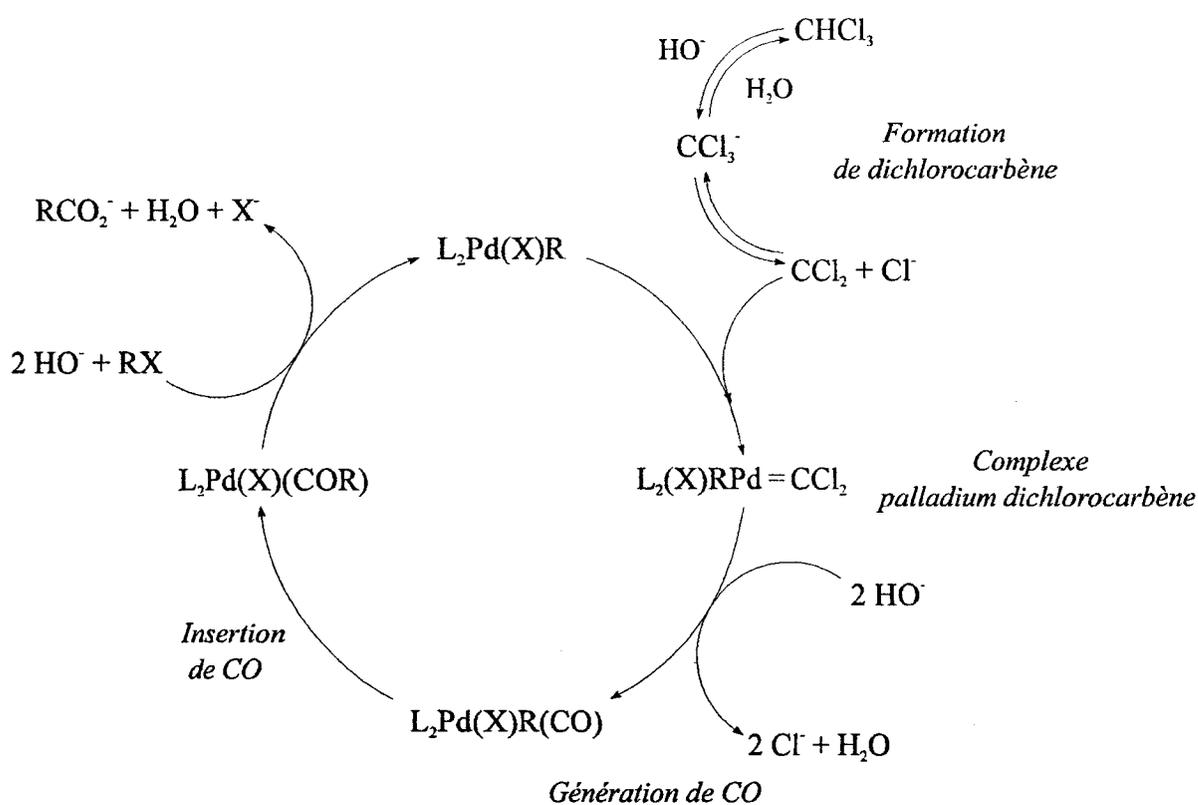
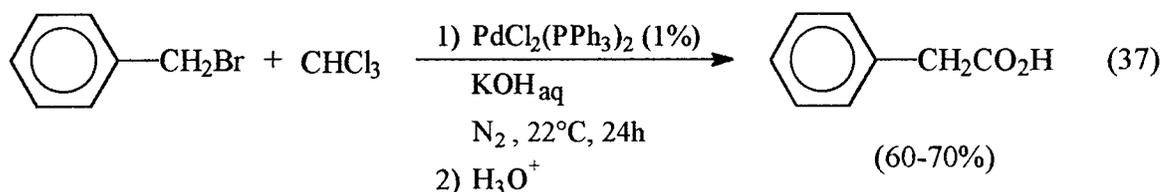
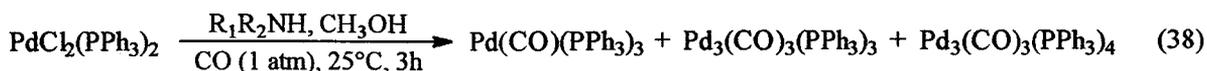


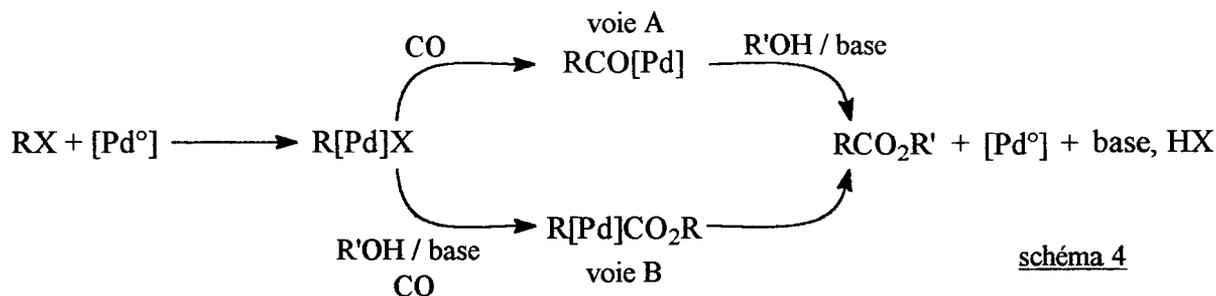
Schéma 3

2.3.4 Mécanisme

La catalyse est initiée par des espèces palladiées zérovalentes Pd^0L_n , généralement formées *in situ* par réduction de complexes de palladium (II) par le mélange monoxyde de carbone / alcool / alkylamine. L'utilisation d'amines primaires ou secondaires permet d'obtenir de telles espèces [85] (eq 38).

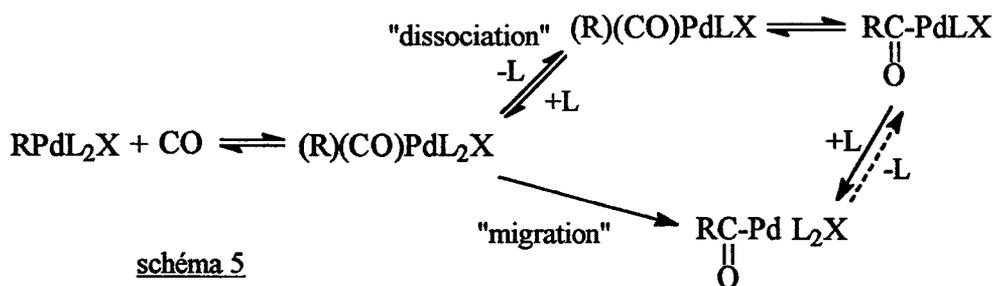


L'activation du dérivé halogéné RX à carbonyle, qui constitue la première étape du cycle catalytique, se fait par formation d'une espèce organopalladiée du type trans-RPdL₂X via une addition oxydante de RX sur l'espèce active Pd⁰L_n [86, 87, 88]. Les étapes suivantes du cycle catalytique peuvent ensuite se poursuivre pour conduire à l'ester selon deux voies différentes [59, 89]: l'alcoolyse d'un complexe acyl-palladium (voie A) ou l'élimination réductrice d'un complexe alcoycarbonyl-palladium (voie B) (schéma 4).

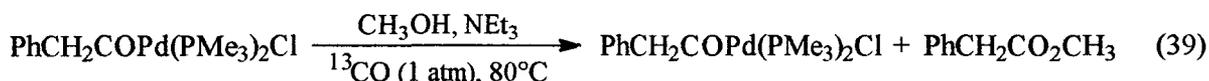


2.3.4.1 Complexes acyl-palladium (voie A)

La plupart des études réalisées sont en accord avec l'alcoolyse d'un complexe acyl-palladium, formé par "insertion" d'une molécule de monoxyde de carbone dans la liaison Pd-C. En effet, la deuxième étape du cycle catalytique consiste en la formation d'un complexe acyl-métal par migration du groupement R sur un CO coordonné au métal. Ceci se fait généralement dans des conditions douces (25°C, 1 atm) et de manière quantitative [68, 90, 91]. Heck [90] a pu déduire d'études cinétiques que la réaction passait par un complexe intermédiaire clef, pentacoordiné, du type XL₂Pd(CO)R, pouvant conduire à l'espèce acyl-palladium selon deux voies possibles. La première est une voie de "dissociation" formant le complexe XLPd(CO)R et qui est inhibée par un excès de ligand [92], la seconde est une voie de "migration" donnant l'espèce XLPd(COR) et qui n'est pas inhibée par un excès de ligand (schéma 5).

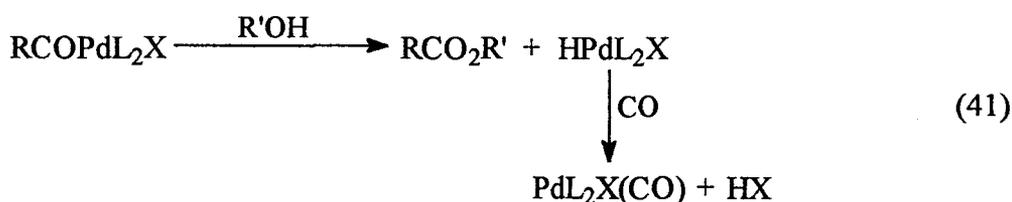
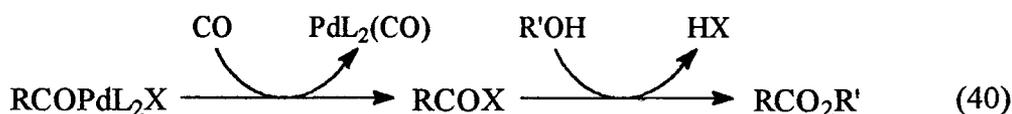


Différents travaux ont montré que l'insertion de CO était une étape irréversible, notamment de par la stabilité en absence de monoxyde de carbone d'un complexe tel que $\text{PhCOPd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}$ [93], et de tests stoechiométriques effectués en présence de ^{13}CO où aucune incorporation de CO marqué dans l'ester formé ou le complexe restant n'est observée [89] (eq 39).



Ces complexes ont d'ailleurs été observés dans des conditions usuelles de catalyse (50 atm CO, 80°C , MeOH, NEt_3) par RMN ^{31}P (*trans*- $\text{PhCH}_2\text{COPd}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}$ [89], *trans*- $\text{PhCOPd}(\text{PPh}_3)_2\text{I}$ [94]) et par IRTF (*trans*- $\text{PhCOPd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}$ [93]).

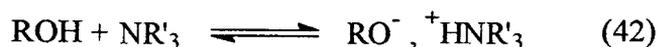
En ce qui concerne l'étape d'alcoolyse des complexes acyl-palladium, deux hypothèses ont été suggérées [95]. La première est une estérification de l'halogénure d'acide produit par élimination réductrice (eq 40), la seconde est l'alcoolyse directe du complexe acyl-palladium pour former l'ester et un hydrure métallique recyclé en Pd° par le monoxyde de carbone (eq 41).



La relative stabilité du complexe acyl-palladium en présence ou en absence de base montre que l'élimination réductrice est très difficile et, par conséquent, peu probable dans les conditions catalytiques [90, 92, 93].

L'alcoolyse des complexes acyl-palladium se fait généralement à chaud [92, 93] ou instantanément à température ambiante dans le cas particulier d'utilisation de ligands bidentates [68]. Dans tous les cas, cette étape nécessite la présence d'une base. Par ailleurs, il a été observé que la vitesse de la réaction d'alcoolyse augmente avec la basicité de l'amine [93] et

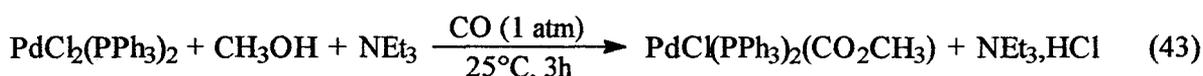
que l'alcool le plus acide donne le meilleur rendement en ester [94]. Ces observations conduisent à établir un mécanisme dans lequel l'amine favorise l'alcoolyse par déprotonation de l'alcool, l'ion alcoolate ainsi produit venant attaquer directement le complexe acyl-palladium pour donner l'ester (eq 42). D'autre part, la base neutralise l'acide libéré au cours de la réaction [92, 93].



2.3.4.2 Complexes alcoxycarbonyl-palladium (voie B)

Bien que la plupart des travaux aillent dans le sens d'un mécanisme ne passant pas par de tels complexes, certaines études concluent cependant que l'on ne peut écarter complètement cette voie.

Tout d'abord, les complexes alcoxycarbonyl-palladium peuvent être formés dans des conditions similaires à celles employées pour les complexes acyl-palladium, à condition de travailler en présence d'une amine tertiaire [76, 85, 96] (eq 43).



Ces complexes ont une réactivité variable vis à vis du dérivé halogéné (eq 44):

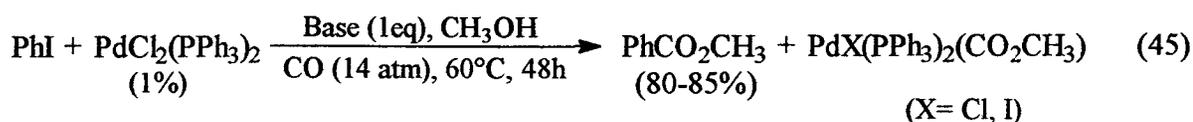


Halogénure	T (°C)	t (h)	Rdt en ester* (%)	Réf.
CH ₃ I	90	2	100	[85]
PhCH ₂ Br	140	2	100	[85]
PhI	60	12	25	[76]
PhBr	90	4	<2	[93]

(*): Rendement calculé par rapport au complexe introduit

Par ailleurs, Stille [76], dans une étude sur l'alcoxycarbonylation des halogénures d'aryle et de benzyle, a constaté les faits suivants:

L'alcoxycarbonylation de l'iodobenzène en présence de PdCl₂(PPh₃)₂ et de bases telles que AcONa ou NEt₃, conduit à de bons rendements en ester et le catalyseur est retrouvé à plus de 90% sous forme de complexe alcoxycarbonyl, pouvant ainsi laisser penser que ce dernier est l'espèce active de la réaction (eq 45).

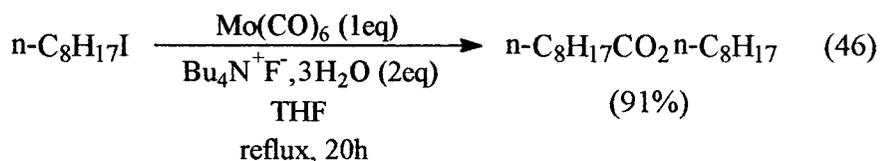


Comparativement, l'alcoxy-carbonylation du chlorure de benzyle a été effectuée dans des conditions similaires, en présence de diverses bases. Lorsqu'une base forte et peu nucléophile comme le 1,8-bis(diméthylamino)naphthalène est utilisée, un très bon rendement en ester est obtenu (91%) et le catalyseur est retrouvé sous forme d'un complexe sensible à l'air, probablement une espèce palladiée zérovalente du type $\text{Pd}(\text{CO})_n(\text{PPh}_3)_m$. Par contre, en présence d'une base comme la 2,6-lutidine, aucune conversion du chlorure de benzyle en ester n'est observée mais le complexe palladié initial est converti à 70% en espèce alcoxy-carbonyl $\text{PdCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO}_2\text{Me})$, suggérant ainsi que cette entité n'est pas l'espèce active de la réaction d'alcoxy-carbonylation.

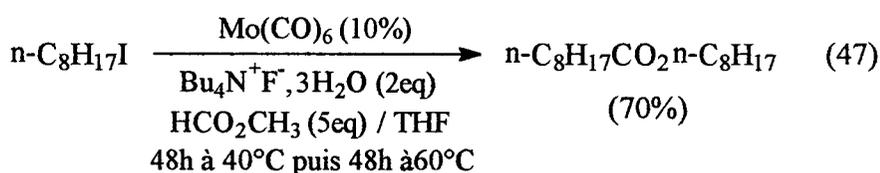
Moser [93], dans une étude de la réactivité du bromobenzène sur le complexe $\text{PdCl}(\text{CO}_2\text{Me})(\text{PPh}_3)_2$, a pu constater que ce dernier était stable vis à vis de NEt_3 et de MeOH . Par ailleurs, Milstein [89] a également observé que le complexe *trans*- $\text{PhCH}_2\text{Pd}(\text{CO}_2\text{Me})(\text{PMe}_3)_2$ est stable thermiquement et en déduit par conséquent que la formation d'ester ne résulte pas d'une élimination réductrice. Ceci sous réserve que le ligand PMe_3 , destiné à stabiliser le complexe, soit aussi représentatif du ligand PPh_3 moins basique.

2.4 Catalyseurs au Molybdène

Récemment, Rolando [97] a décrit pour la première fois l'utilisation d'un complexe du molybdène en alcoxycarbonylation des iodures d'alkyle. La réaction s'effectue avec une quantité stoechiométrique de molybdène hexacarbonyle $\text{Mo}(\text{CO})_6$ par rapport au dérivé halogéné et en présence de sels fluorés tels que $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$ ou KF dans l'éther couronne 18-crown-6, utilisés comme promoteurs (eq 46).



L'utilisation d'une quantité catalytique de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ est également possible mais le système reste peu actif (eq 47).



Aucun mécanisme n'a été jusque-là proposé; cependant, il est connu que la réaction d'ions très nucléophiles comme les ions fluorés sur $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mène à la formation d'espèces telles que $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{F}^-$ [98, 99] et $\text{Mo}_2(\text{CO})_6\text{F}_3^{3-}$ [100]. Ces complexes seraient les espèces actives dans la réaction de carbonylation.

Par ailleurs, Rolando a constaté que l'utilisation d'une quantité stoechiométrique d'ions fluorures est nécessaire, la formation de protons au cours de la réaction induisant probablement la génération de fluorures moins réactifs, sous forme $(\text{HF})_n\text{F}^-$.

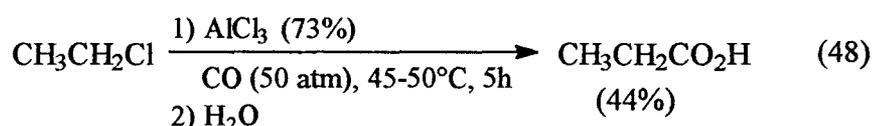
2.5 Catalyseurs acides

Les acides de Lewis tels que AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 ..., habituellement utilisés dans les réactions de condensation de Friedel et Crafts, ou les acides forts comme RSO_3H ($\text{R} = \text{CF}_3, \text{Cl}$), BF_3/HF ..., peuvent être employés dans les réactions de carbonylation de dérivés halogénés saturés très peu actifs vis à vis de complexes organométalliques.

Selon le type de substrat, ces acides sont utilisés en quantités stoechiométriques ou catalytiques.

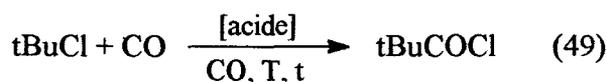
2.5.1 Halogénures d'alkyle primaire

La carbonylation des halogénures d'alkyle primaires, en présence d'un acide de Lewis comme AlCl_3 , est connue depuis les années 1930. La réaction peut se faire à froid mais est généralement portée à 45-50°C, sous 50 à 120 atm de monoxyde de carbone. Le rendement en acide n'excède pas 60% par rapport à l'acide de Lewis introduit [101-103] (eq 48).



2.5.2 Halogénures d'alkyle secondaire et tertiaire

Des systèmes catalytiques tels que AlCl_3 et/ou FeCl_3 [104], $\text{AlBr}_3 / \text{CH}_3\text{COCl}$ [105], EtAlCl_2 [106], sont principalement utilisés dans la carbonylation du chlorure de tertiobutyle tBuCl . Les meilleurs rendements sont obtenus pour des températures voisines de 0°C et dépendent de la pression en monoxyde de carbone et de la concentration en catalyseur. L'utilisation de BF_3 est également possible mais la réaction est stoechiométrique, et nécessite aussi une très forte pression de CO [107] (eq 49).

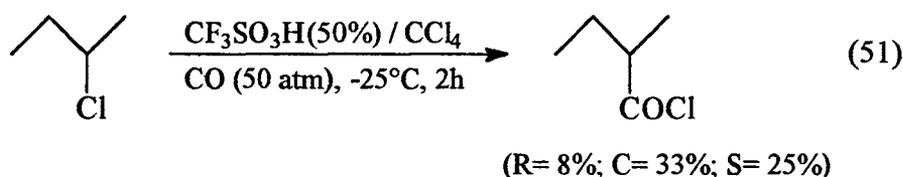
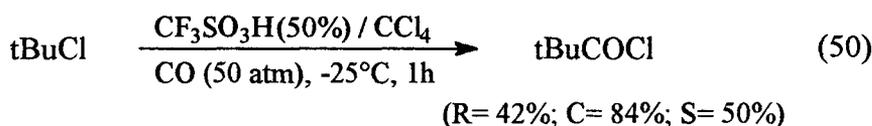


Catalyseur	Solvant	Conditions opératoires				Résultats		
		Cata. (%) ^a	CO (atm)	T (°C)	t (h)	Rdt (%)	C (%)	S (%)
AlCl ₃	C ₆ H ₃ Cl ₃	3,5	140	0-3	0,25	69	82	84
AlBr ₃ / CH ₃ COCl	CH ₂ Cl ₂	1,7 / 130	300	2-3	12	87	90	96
EtAlCl ₂	CH ₂ Cl ₂	2,2	300	5-7	3	82	84	97
BF ₃	-	100	700	25	1	50	n.c. ^b	n.c. ^b

a: pourcentage molaire par rapport au dérivé halogéné initialement introduit.

b: non communiqué par les auteurs.

Un système biphasique peut être mis en oeuvre pour la carbonylation d'halogénures d'alkyle secondaires ou tertiaires. La réaction s'effectue en présence d'un acide sulfonique liquide de type RSO₃H (R= CF₃, Cl) et d'un solvant organique halogéné réciproquement insolubles, ce qui permet l'élimination facile des sous-produits (cétones) par simple séparation des phases [108, 109] (eq 50, 51).

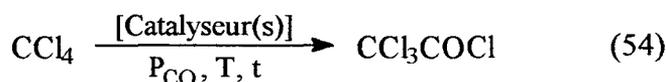
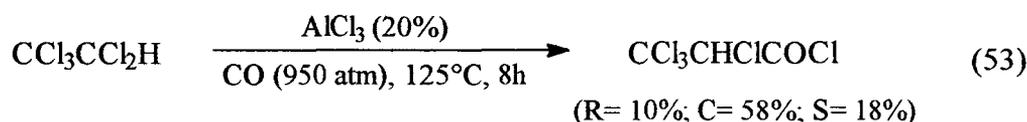
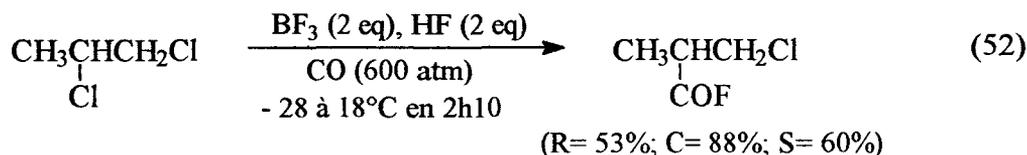


Le rendement est toutefois très faible avec les halogénures secondaires.

2.5.3 Dérivés aliphatiques polyhalogénés

La carbonylation des dérivés aliphatiques polyhalogénés a été relativement peu étudiée et, outre la combinaison BF₃/HF [110] (eq 52), AlCl₃ constitue le principal réactif pour ces réactions [111-115] (eq 53, 54). Les conditions sévères de pression en monoxyde de carbone (600 à 900 atm) nécessaires pour ce type de substrat peuvent être dans le cas de CCl₄

considérablement diminuées par l'utilisation d'un système binaire tel que $\text{AlCl}_3 / \text{Fe}(\text{CO})_5$ [116] ou ternaire comme par exemple $\text{AlCl}_3 / \text{FeCl}_2 / \text{CuCl}$ [117].



Catalyseur(s)	Conditions opératoires				Résultats		
	Cata. (%) ^a	CO (atm)	T (°C)	t (h)	R (%)	C (%)	S (%)
AlCl_3	10	950	200	6	28	62	45
$\text{AlCl}_3 / \text{Fe}(\text{CO})_5$	3,5 / 0,5	280	150	12	33	n.c. ^b	n.c. ^b
$\text{AlCl}_3 / \text{FeCl}_2 / \text{CuCl}$	26 / 7 / 5	100	120	5	43	n.c. ^b	n.c. ^b

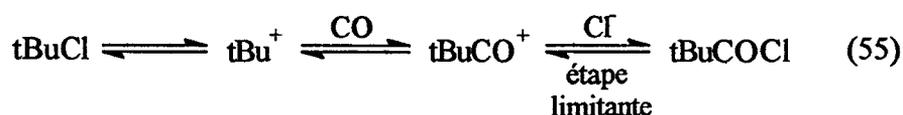
a: pourcentage molaire par rapport au dérivé halogéné initialement introduit.

b: non communiqué par les auteurs.

2.5.4 Mécanisme

La carbonylation des dérivés halogénés saturés, en présence d'acide, procède via la génération de carbocations qui se forment d'autant plus facilement qu'ils sont stables et que l'acide est fort.

Brunet [109], dans une étude cinétique sur la carbonylation de tBuCl en présence d'un acide sulfonique, a constaté que la consommation de CO et de tBuCl était plus rapide que la formation de tBuCOCl . Ces résultats suggèrent l'intervention d'un équilibre dans lequel le cation pivaloyle tBuCO^+ se forme très facilement à partir de CO et tBuCl , suivi d'une étape limitante consistant en la formation de tBuCOCl à partir de tBuCO^+ (eq 55).



Dans le cas de CCl_4 en présence d'un système ternaire AlCl_3 / composé "oxophile" MCl_n / CuCl (MCl_n : CdCl_2 , FeCl_2 , FeCl_3 , ZnCl_2 ...), Monflier [117] a montré par étude RMN de ^{27}Al , l'existence d'un équilibre entre le complexe $\text{CCl}_3\text{CO}^+\text{AlCl}_4^-$ et un complexe donneur-accepteur CCl_3COCl , AlCl_3 prédominant. Ce dernier peut être décomposé par l'ajout d'un composé "oxophile", permettant ainsi la régénération du catalyseur AlCl_3 . CuCl a pour rôle de favoriser la disponibilité de CO dans le milieu par formation de complexes cuivre-carbonyles $\text{Cu}(\text{CO})_n^{\delta+}$. La formation de telles espèces est initiée par l'interaction de AlCl_3 sur CuCl , qui par effet inductif, diminue la densité électronique sur le cuivre pour faciliter la coordination d'un maximum de molécules de monoxyde de carbone (eq 56, schéma 5).

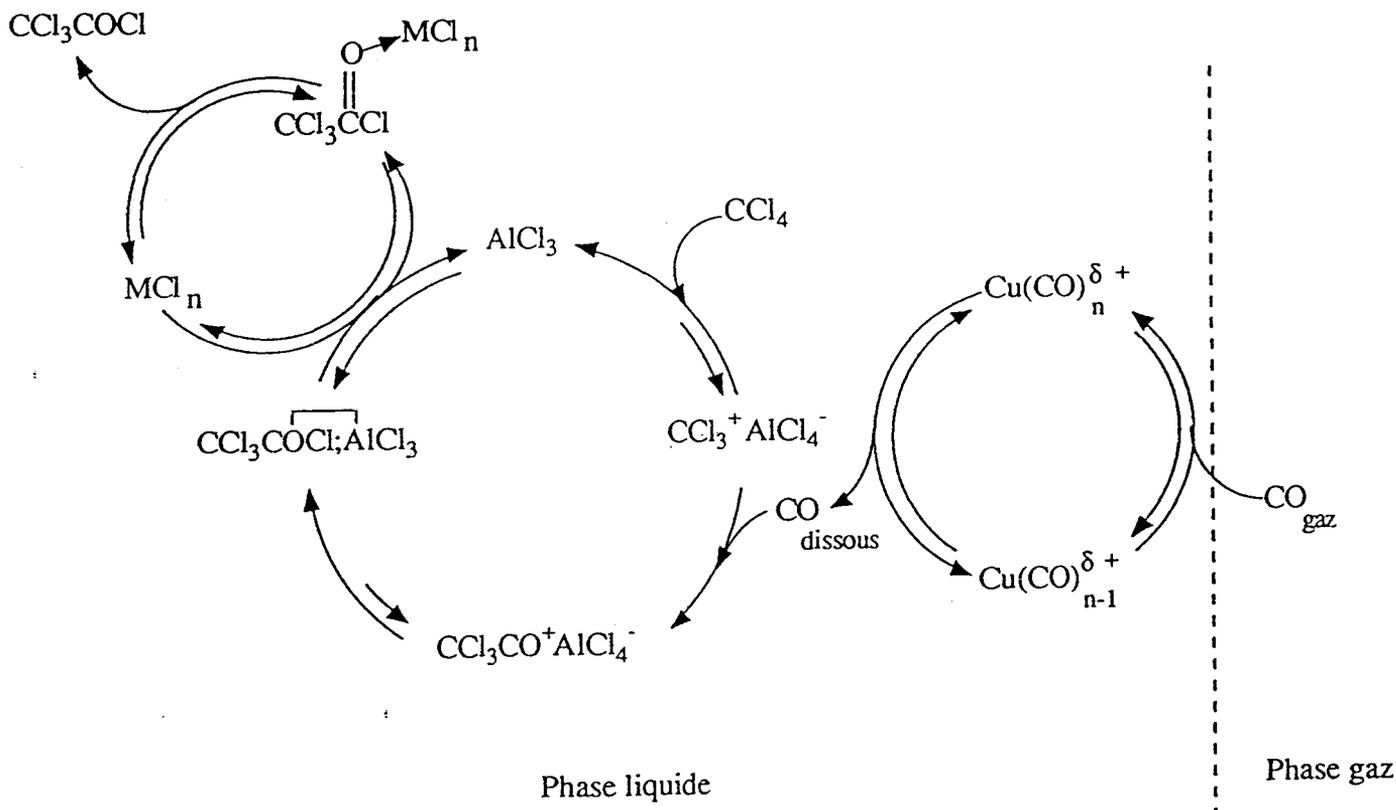
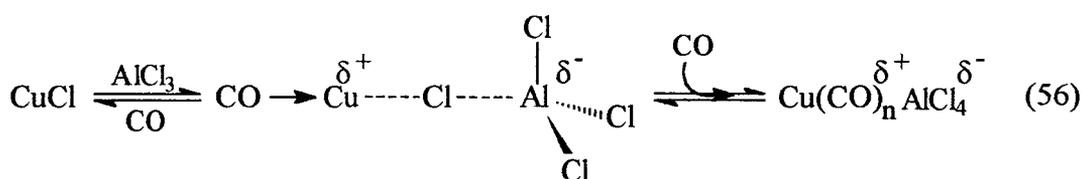
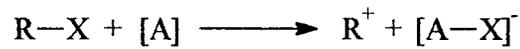


Schéma 5

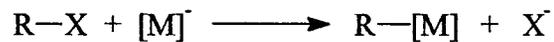
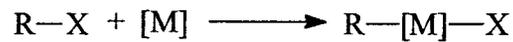
2.6 Stratégie de recherche

Trois modes d'activation de la liaison C-X d'un halogénure d'alkyle sont à priori possibles:

- La formation d'un carbocation en présence d'un acide de Lewis



- L'addition oxydante ou la substitution nucléophile sur un composé organométallique



Il est à noter que la substitution nucléophile nécessite un milieu basique et est donc inintéressante industriellement puisque l'halogène est perdu sous forme de sel. Cependant, d'un point de vue scientifique, il nous paraît utile d'explorer cette voie.

Chapitre 3

Carbonylation du chlorure d'isopropyle

par

un acide de Lewis

Carbonylation du chlorure d'isopropyle en présence d'un acide de Lewis

3.1 Carbonylation de *i*PrCl en présence d'AlCl₃

Bien que revendiqué dans le brevet de la société Bayer [104], aucun exemple de carbonylation d'halogénures d'alkyle secondaires n'est donné. Afin de nous assurer de la validité du brevet, un essai préliminaire de carbonylation de *t*BuCl a été réalisé, suivi d'une série de tests sur *i*PrCl pour observer le comportement de ce substrat vis à vis de différents paramètres tels que la température, la pression, le temps de réaction, et le solvant.

3.1.1 Etude de différents paramètres

Tableau 1: Carbonylation de *i*PrCl en présence d'AlCl₃

Essai	Solvant	Conc. en cata. (%) ^a	CO (atm)	T (°C)	t (min)	R ₁ (%) ^a	R ₂ (%) ^b	S (%) ^d
1 ^c	1,2,4- <i>tc</i> Bz	3,5	50	0-3	45	38	1099	n.c
2 ^c	1,2,4- <i>tc</i> Bz	3,5	50	0	45	25	723	74
3	1,2,4- <i>tc</i> Bz	3,4	50	0	45	1	29,5	11
4	1,2,4- <i>tc</i> Bz	9,7	50	0	60	4,5	48	13
5	CCl ₄	12,6	50	0	180	1,5	11,5	85
6	CH ₂ Cl ₂	11,9	50	0	45	4,5	35,5	88
7	-	11,0	50	0	40	8,5	77	94
8	-	11,0	50	0	120	7	64	86
9	-	24,5	50	0	40	16	64	77
10	-	12,0	125	0	40	8,5	71,5	86
11	-	12,0	100	100	240	1	7	34
12 ^c	-	12,0	50	0	40	9	76	93

a: pourcentage molaire par rapport au dérivé halogéné initialement introduit. /b: pourcentage molaire par rapport à l'acide de Lewis introduit. /c: *t*BuCl est utilisé comme substrat. Essai 1: brevet; Essai 2: expérience laboratoire. /d: Sélectivité en produit branché, calculée d'après les pourcentages chromatographiques. /e: *i*PBr est utilisé comme substrat. /n.c: non communiqué par les auteurs. /1,2,4-*tc*Bz: 1,2,4-trichlorobenzène.

L'essai 2, malgré un rendement plus faible que l'exemple du brevet (essai 1), montre que AlCl₃ est véritablement un catalyseur en carbonylation de *t*BuCl.

A la vue des résultats qui suivent, plusieurs observations peuvent être faites:

- La réaction est quasi totale en produit branché, la baisse de sélectivité étant dûe à la formation de produits secondaires issus de réactions de couplages.

- Le 1,2,4-trichlorobenzène, qui est un solvant utilisé dans les réactions de Friedel et Crafts, est également préconisé dans la réaction de carbonylation de tBuCl en présence de AlCl₃. Cependant, dans notre cas, celui-ci n'améliore pas le rendement en chlorure d'acide. Il en est de même quant à l'utilisation de CCl₄ et CH₂Cl₂. (Essais 3-6)

- Comme dans le cas d'autres halogénures d'alkyle (tBuCl, CH₃Cl, CH₃CH₂Cl), une augmentation de la température de réaction provoque une diminution du rendement et de la sélectivité. (Essais 7, 11)

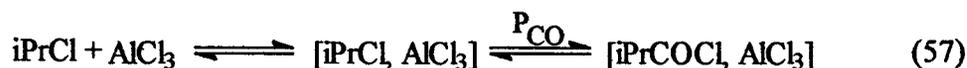
- Une pression supérieure à 50 atm n'a que peu d'influence sur la sélectivité et le rendement. (Essai 10)

- Il apparaît que la réaction est terminée après 40 min. Un temps plus long n'a pas d'influence notable et serait même plutôt néfaste, en conduisant à une légère baisse de sélectivité. (Essais 7,8)

- L'utilisation de iPrBr à la place de iPrCl conduit aux mêmes résultats. Un effet d'échange d'halogène entre AlCl₃ et iPrBr est observé par la formation d'une petite quantité de iPrCl (environ 4%). (Essais 7,12)

- Une augmentation de la quantité d'acide de Lewis fait croître à peu près proportionnellement le rendement en chlorure d'isobutyryle. Ceci laisse penser que le produit issu de la carbonylation est complexé par AlCl₃ qui ne pourrait dès lors réagir sur d'autres molécules de chlorure d'isopropyle. (Essais 7, 9)

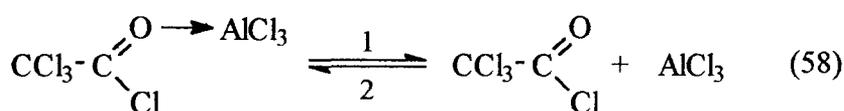
Si nous faisons le parallèle avec le système proposé par J.J. Brunet [109] (cf chap. 1.5.4) dans le cas de tBuCl, nous pouvons supposer l'intervention de deux complexes clefs intervenant dans les équilibres suivants (eq 57):



3.2 Carbonylation de *i*PrCl en présence d'un système AlCl₃/ CuCl/ MCl_n

Compte tenu de ces premières observations, nous constatons que le rendement en chlorure d'isobutyryle représente au mieux 80% de la quantité d'AlCl₃ initialement introduite. La réaction n'est donc pas catalytique contrairement à la carbonylation de *t*BuCl dans les mêmes conditions.

Dans le cas de la carbonylation de CCl₄ en CCl₃COCl catalysée par AlCl₃, on a vu dans la partie bibliographique que la majeure partie de l'acide de Lewis forme un complexe accepteur-donneur stable avec l'oxygène du chlorure d'acide, rendant ainsi la régénération du catalyseur difficile (eq 58) [117].



Pour surmonter ce problème, il a été proposé d'ajouter un sel métallique MCl_n (M: métal du groupe IIB, IIIB,...), ce qui permet alors de déplacer l'équilibre vers la formation de AlCl₃ non complexé (eq 58 sens 1) pouvant de nouveau entamer un cycle catalytique. De plus, un ajout de CuCl permet un effet de synergie par augmentation de la solubilité de CO dans le milieu (cf Chap 1.5.3).

Il nous est donc paru légitime d'effectuer différents essais avec un tel système.

Tableau 2: Carbonylation de *i*PrCl en présence de différentes combinaisons de sels métalliques

Essai	Système	Conc. en cata. (%) ^a	CO (atm)	T (°C)	t (min)	R ₁ (%) ^a	R ₂ (%) ^b	S (%) ^c
7	AlCl ₃	11	50	0	40	8,5	77	94
13	FeCl ₃	12	50	0	40	1	29	46
14	AlCl ₃ / FeCl ₃	12 / 5	50	0	40	0	0	0
15	AlCl ₃ / CuCl	12 / 3	50	0	120	8	65	86
16	AlCl ₃ / FeCl ₃ / CuCl	12 / 3 / 3	50	0	75	1	11	75
17	AlCl ₃ / FeCl ₂	12 / 3	100	100	120	3	23	36
18	AlCl ₃ / FeCl ₂ / CH ₂ Cl ₂	12 / 3	50	0	180	3	26	79

a: pourcentage molaire par rapport au dérivé halogéné initialement introduit. /b: pourcentage molaire par rapport à l'acide de Lewis introduit. /c: Sélectivité calculée d'après les pourcentages chromatographiques.

Les résultats de ce tableau nous montrent que l'apport de CuCl dans le milieu n'a pas d'effet bénéfique sur le rendement; tout au moins si une amélioration éventuelle de la disponibilité de CO en phase liquide se fait à 0°C avec ce sel, elle ne constitue pas un paramètre limitant. (Essais 7, 15)

Les combinaisons $\text{AlCl}_3 / \text{FeCl}_2$ et $\text{AlCl}_3 / \text{FeCl}_3$ ont tendance à inhiber fortement l'action d' AlCl_3 initialement disponible.

3.3 Interprétation des résultats

Tous les résultats précédents montrent que les systèmes avec AlCl_3 , seul ou combiné à des sels, ne sont pas catalytiques dans les conditions utilisées.

Pour tenter d'expliquer ceci, une hypothèse peut être avancée:

- Le système bloque au niveau de la dernière étape du fait de la formation d'une espèce $[\text{iPrCOCl}, \text{AlCl}_3]$ stable (schéma 6).

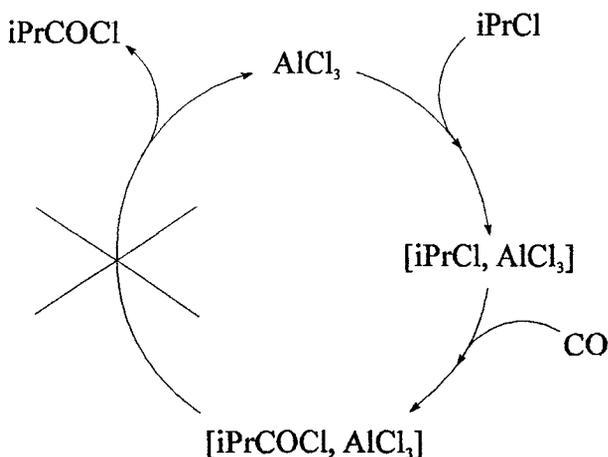


Schéma 6

3.3.1 Limite thermodynamique

Pour mettre en évidence une éventuelle limite thermodynamique, nous avons réalisé les expériences rassemblées dans le tableau qui suit.

Tableau 3: comportement du mélange d'iPrCOCl et de AlCl₃ au cours du temps

Essai	Conc. AlCl ₃ (%) ^a	CO (atm)	T (°C)	t (h)	iPrCOCl retrouvé (%)
19	12	50	0	10 h	95
20	96	50	0	40 min	85

Conditions opératoires:

a: pourcentage molaire par rapport au chlorure d'acide introduit.

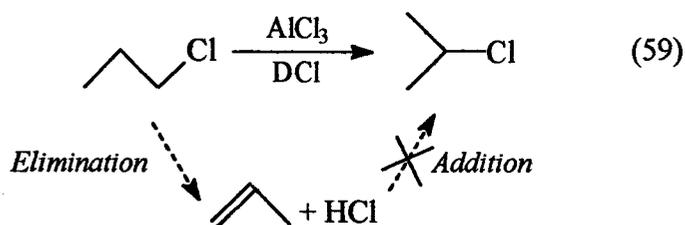
Le tableau 3 nous montre que le milieu est relativement stable et ne semble pas évoluer vers un état d'équilibre où le pourcentage de chlorure d'acide par rapport à l'acide de Lewis serait de 77%. La présence de chlorure d'isopropyle dans le milieu (environ 2%), vraisemblablement formé par décarbonylation, semble cependant prouver l'existence d'un équilibre entre les intermédiaires [iPrCl, AlCl₃] et [iPrCOCl, AlCl₃].

Outre ceci, le rendement ne paraît pas gouverné par la thermodynamique dans les conditions où nous sommes.

3.3.2 Nature des intermédiaires formés

3.3.2.1 Intermédiaire [RX, AlX₃]

Doering et coll. ont étudié l'isomérisation du chlorure de n-propyle par AlCl₃ en présence de DCl. L'absence de produit deutéré montre que cette isomérisation à basse température (0°C) ne passe pas par une élimination de HX puis une addition de type Markovnikoff [118] comme le suggère Olah [119] (eq 59).



Dans le cas de composés bromés, Brown et Wallace [5] ont constaté que l'isomérisation est plus rapide que la déshydrohalogénéation et sont toutes les deux dépendantes de la température (tableau 4).

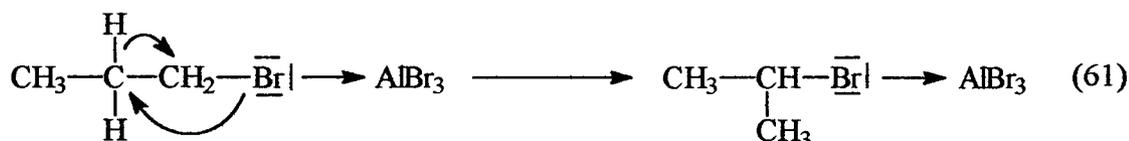
Tableau 4: (résultats bibliographiques)

Système	Rapport molaire	T (°C)	t (h)	HBr libéré (%)	PrBr restant (%)
iPrBr, AlBr ₃	3,9; 1	0	9	40,7	54,8% iPrBr
nPrBr, AlBr ₃	4,2; 1	0	9	39,4	55,4% iPrBr
nPrBr, AlBr ₃	n.c	-80	~12	traces	27,6% iPrBr
nPrBr, AlBr ₃ , HBr	n.c	-80	~12	n.c	38,6% iPrBr

n.c: non communiqué par les auteurs.

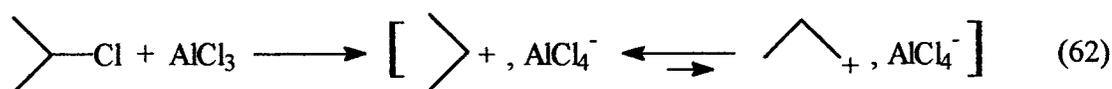
De plus, le bromure d'hydrogène qui devrait a priori se former à la même vitesse aussi bien à partir de nPrBr que de EtBr se forme en réalité beaucoup moins vite avec ce dernier, ce qui suggère que la simple ionisation du composé d'addition n'est pas l'étape limitante.

Ces résultats ont conduit les auteurs à proposer deux mécanismes possibles d'isomérisation: le transfert simultané d'un ion hydruce (eq 60) ou l'isomérisation sans ionisation du composé d'addition (eq 61).



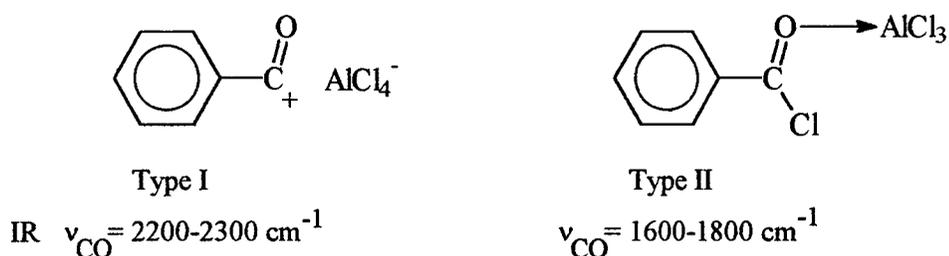
Bien que cette dernière hypothèse ait été renforcée par l'étude d'échange d'halogène induit par AlCl₃ [121], il est généralement admis que les composés d'addition qui interviennent dans les réactions d'alkylation de Friedel et Crafts sont de nature ionique de type R⁺AlCl₄⁻ [121] comme le suggère également J.J. Brunet dans la carbonylation de tBuCl par un acide sulfonique [109].

Dans notre cas, et compte tenu de la bonne sélectivité en chlorure d'isobutyryle obtenue dans nos réactions, nous pouvons proposer sans trop nous avancer un complexe ionique pour le premier intermédiaire (eq 62).



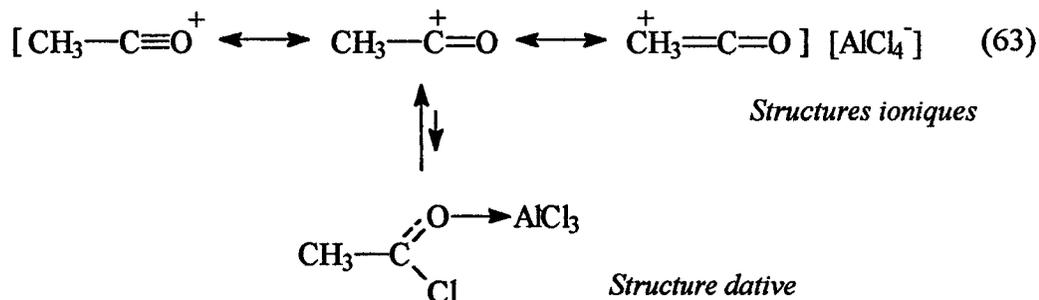
3.3.2.2 Intermédiaire [RCOX, AlX₃]

L'étude de complexes d'addition de chlorures d'acide et d'AlCl₃ n'a été à notre connaissance abordée qu'avec le chlorure de benzoyle ou ses dérivés, et le chlorure d'acétyle. Dans le premier cas, l'existence de différentes espèces selon le solvant utilisé a été mise en évidence. Ainsi, dans les solvants polaires (nitrobenzène), une forme ionique de type I est observée et, dans les solvants apolaires (chloroforme, CH₂Cl₂), une forme à liaison dative de type II est prédominante [122] (schéma 7):



Par ailleurs, les complexes d'addition du chlorure de mésitoyle avec AlCl₃ à l'état solide ou avec TiCl₄ dans le nitrobenzène présentent une structure essentiellement ionique [123, 124].

Le cas du chlorure d'acétyle est un peu plus complexe puisqu'ont été mises en évidence trois structures, dont deux ioniques et une dative. Les deux structures ioniques distinctes sont des espèces carbonium de type [CH₃CO]⁺[AlCl₄]⁻ accompagnées d'une structure céténique, qui est une espèce hybride des deux formes limites prépondérantes [125] (eq 63).



D'autre part, Olah et coll. [126, 127 (a)] ont montré sur la base d'études IR et RMN du proton et du fluor que les complexes d'addition du fluorure d'acétyle, propionyle ou benzoyle,

avec des acides de Lewis comme SbF_5 , AsF_5 , PF_5 sont majoritairement des structures ioniques à l'état solide. En solution (SO_2 , HF), il y a coexistence de ces espèces ioniques avec des complexes à liaisons datives. Ces études ont également été réalisées sur des complexes d'addition tBuCOF.SbF_5 et iPrCOF.SbF_5 à l'état solide et ne sont donc extrapolables à l'état liquide que sous une certaine réserve.

Point de fusion: iPrCOF.SbF_5 95°C
 tBuCOF.SbF_5 20°C (décomposition)

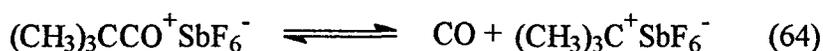
Analyse Infra-Rouge:

Composé	$\gamma_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	$\gamma_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	$\gamma_{\text{C-F}}$ (cm^{-1})	$\gamma_{\text{Sb-F}}$ (cm^{-1}) ^a
iPrCOF	1840 vs		1065 s	
iPrCOF.SbF_5	1585 m	2270 vs		650 s
tBuCOF	1823 vs		1060 vs	
tBuCOF.SbF_5	1570 vs	2260 vs		660 s

a: liaison Sb-F de SbF_6^-

D'après ces données, les auteurs ont constaté que ces complexes existent sous deux formes type I et II, l'espèce ionique étant prédominante.

De plus, dans le cas de tBuCOF.SbF_5 , la décomposition de ce complexe est observée, et peut être représentée comme suit:



Cet équilibre est notamment mis en évidence dans les réactions de Friedel et Craft où la réaction de tBuCOF.SbF_5 avec des composés aromatiques (benzène, éthylbenzène, toluène) donne des quantités variables de pivalophénone et de produits tertiobutylés ($\text{ArCOR} / \text{ArR} = 0,1$ à $0,7$). Par contre, avec iPrCOF.SbF_5 , la forme oxocarbonium est plus stable car avec le même type de réaction, on obtient un rapport $\text{ArCOR} / \text{ArR} = 30$ à 80 .

Quoi qu'il en soit, dans tous les cas, il est couramment accepté que l'espèce active des réactions de Friedel et Crafts est une espèce ionique.

3.3.2.3 Observations expérimentales

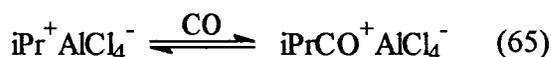
Lorsque nous mélangeons stoechiométriquement tBuCOCl et AlCl₃ à température ambiante et pression atmosphérique d'azote, il se produit un fort dégagement gazeux dont l'analyse par Infra-Rouge montre la présence de HCl, de CO, et d'isobutène (annexe 4).

Avec le chlorure d'isobutyryle, la même expérience provoque un dégagement gazeux beaucoup moins important, et l'analyse IR du liquide surnageant révèle la présence d'une bande entre 2200 et 2300 cm⁻¹ qui correspondrait à un groupement carbonyle d'une espèce oxocarbonium. Les analyses RMN vont également dans ce sens (tableau 5, annexes 1-3).

Tableau 5: RMN du proton et du carbone

	CH ₃ (ppm)	CH (ppm)	CH ₃ (ppm)	CH (ppm)	CO (ppm)
iPrCOCl	1,16 (d)	2,84 (m)	18,43	46,04	177,27
iPrCOCl, AlCl ₃	1,39 (d)	3,42 (m)	19,49	50,94	214,00

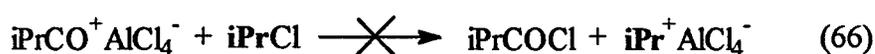
Il semble donc que les effets d'AlCl₃ sur iPrCOCl et tBuCOCl soient les mêmes que ceux observés avec les complexes d'addition RCOF. SbF₅ correspondants et que nous ayons donc par extrapolation, un complexe ionique dans notre milieu réactionnel sous pression de CO, selon l'équilibre (eq 65).



Cet équilibre est invoqué dans la réaction de carbonylation du propane en présence du couple HCl / AlCl₃ [127 (b)].

3.3.3 Réflexion et poursuite de l'étude

La réaction de carbonylation du chlorure d'isopropyle en présence d'AlCl₃ n'est pas catalytique dans nos conditions du fait de la formation d'une espèce ionique [RCO⁺AlCl₄⁻] stable, sur laquelle le chlorure d'isopropyle n'aurait aucun effet décomplexant, contrairement à son homologue le chlorure de tertibutyle (eq 66, 67).



Afin de mettre ceci en évidence, nous avons étudié l'effet de tBuCl et iPrCl sur des complexes d'addition [RCOCl, AlCl₃] (tableau 6).

Tableau 6: Effet de tBuCl et iPrCl sur des complexes d'addition [RCOCl, AlCl₃]

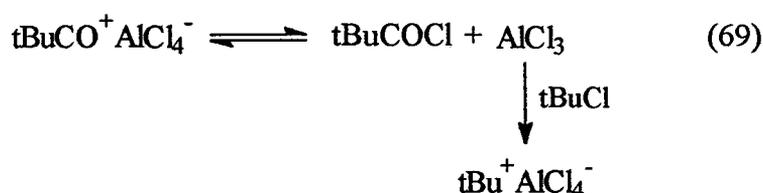
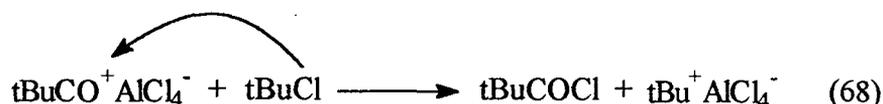
Essai	RCl	[R'COCl, AlCl ₃] (%) ^a	R ₁ (%) ^a	R ₂ (%) ^b
21	iPrCl	[tBuCOCl, AlCl ₃] (12,5)	0	0
22	iPrCl	[CH ₃ COCl, AlCl ₃] (9,2)	0	0
23	tBuCl	[iPrCOCl, AlCl ₃] (9,5)	42,5	900

Conditions opératoires: 50 atm CO; 0°C; 45 min.

a: pourcentage molaire de RCOCl formé, par rapport au dérivé halogéné initialement introduit.

b: pourcentage molaire de RCOCl formé, par rapport à l'acide de Lewis introduit.

D'après ces résultats, nous constatons que le chlorure d'isobutyryle n'a pas d'effet inhibiteur sur la carbonylation du chlorure de tertibutyle (essai 23). Parallèlement, l'espèce [tBuCO⁺AlCl₄⁻] n'est pas décomplexée par le chlorure d'isopropyle (essai 21). A ce stade de l'étude, une autre hypothèse peut être proposée: AlCl₃ ne serait qu'un initiateur pour la propagation d'espèces tBu⁺ plus stables que tBuCO⁺ (eq 68). La carbonylation ne s'effectuerait donc pas via l'activation de la liaison C-Cl de l'halogénure d'alkyle par AlCl₃ (eq 69).



Ceci pourrait expliquer le fait qu'on observe la décomposition de tBuCO⁺SbF₆⁻ ou de tBuCO⁺AlCl₄⁻ à pression atmosphérique. iPrCO⁺SbF₆⁻ ou iPrCO⁺AlCl₄⁻, qui sont des espèces plus stables, ne réagissent pas avec le chlorure d'isopropyle pour former iPr⁺AlCl₄⁻, thermodynamiquement moins stable.

Face à ce problème, nous avons décidé d'orienter notre étude d'une part vers la modification de l'acidité d'AlCl₃ par l'utilisation de sels fondus d'imidazolium, et d'autre part, de modifier la nature même de l'acide de Lewis.

3.4 Carbonylation de *i*PrCl en présence de différents acides de Lewis

Les essais qui suivent ont été effectués dans l'espoir de modifier la stabilité des espèces en présence afin d'obtenir un système où l'acide de Lewis serait en équilibre avec les complexes intermédiaires. Des acides de Lewis d'acidité différentes ont ainsi été testés.

Tableau 7: Carbonylation de *i*PrCl en présence de différents acides de Lewis

Essai	Acide	Conc. (%) ^a	CO (atm)	T (°C)	t (min)	R ₁ (%) ^a	R ₂ (%) ^b	S (%) ^c
7	AlCl ₃	11	50	0	40	8,5	77	94
24	EtAlCl ₂	10	50	0	55	0	0	0
25	ZnCl ₂	8	50	0	45	0	0	0
26	FeCl ₃	12	50	0	40	1	29	46
27	NdCl ₃	6	50	0	45	0	0	0
28	GaCl ₃	9	50	0	145	8,9	80	33
29	TiCl ₄	12,5	50	0	120	0,3	2,8	49

a: pourcentage molaire par rapport au dérivé halogéné initialement introduit. /b: pourcentage molaire par rapport à l'acide de Lewis introduit. /c: Sélectivité calculée d'après les pourcentages chromatographiques.

Il ressort de ce tableau que parmi les acides testés, aucun ne permet une véritable catalyse. AlCl₃ reste celui qui offre les meilleurs résultats.

3.5 Utilisation de sels d'imidazolium

3.5.1 Bibliographie

La découverte de ces sels fondus date de 1950 [128] mais leur utilisation s'est surtout développée à partir de 1975 comme solvants et électrolytes. Un intérêt tout particulier a récemment été porté aux sels fondus pouvant être liquides à des températures voisines de la température ambiante ou inférieure à celle-ci. Trois systèmes ont ainsi été mis en évidence: les chloroaluminates, les chlorocuprates, et les borures de tétraalkyles [129]. En effet, leur haut point d'ébullition, leur faible pression de vapeur et, dans certains cas, leurs excellentes stabilité thermique et conductivité électrique à basse température, ont fait d'eux des substituts de choix des solvants conventionnels dans de nombreuses applications.

Outre ces caractéristiques, les mélanges de chlorure de 1-méthyl-3-alkyl-imidazolium et AlCl_3 sont particulièrement intéressants. Ces sels fondus sont en effet des liquides ioniques à température ambiante pour une large gamme de composition ce qui permet de niveler l'acidité d' AlCl_3 selon les équilibres suivants [129-133] (eq 70, schéma 7, tableau 7):

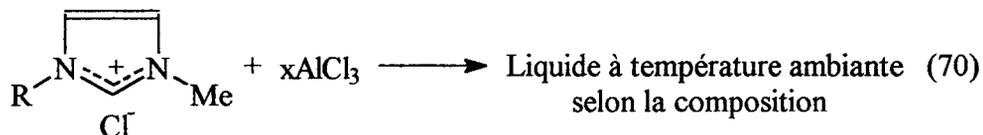


Schéma 7: Diagramme de phase de $\text{EtMeIm}^+\text{Cl}^-$, $x\text{AlCl}_3$

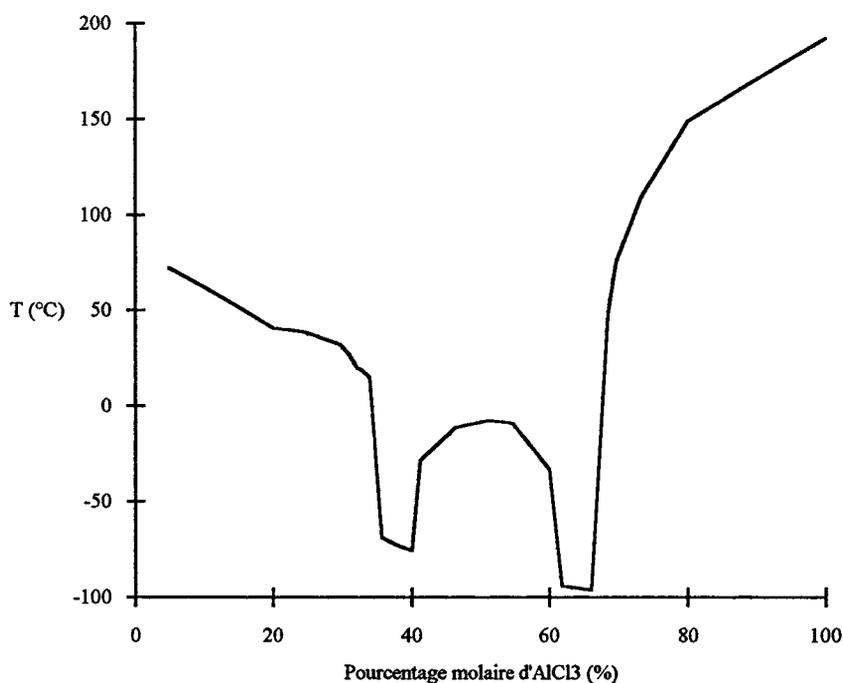


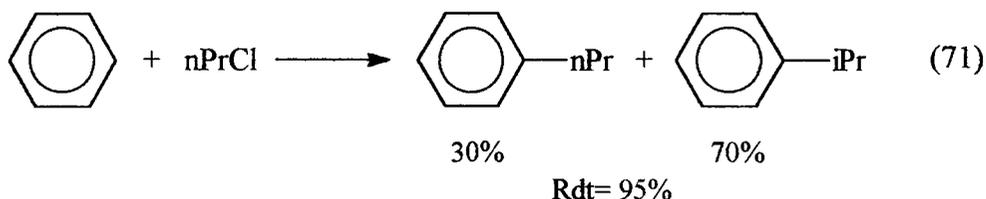
Tableau 7: Nature du sel fondu suivant la composition

% AlCl_3 / sel	Espèces présentes*
< 50%	$\text{AlCl}_3 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AlCl}_4^-$
50%	AlCl_4^-
$50 < < 67\%$	$2 \text{AlCl}_4^- \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{Cl}_7^- + \text{Cl}^-$
67%	Al_2Cl_7^-
> 67%	$\text{AlCl}_3 + \text{Al}_2\text{Cl}_7^- \rightleftharpoons \text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$

Acidité croissante ↓

* Contre ion: RMeIm^+

Ces systèmes sont utilisés dans les réactions de Friedel et Crafts en tant que réactifs et solvants, Al_2Cl_7^- étant proposé comme l'espèce active. Le milieu permet de plus de stabiliser les espèces carbonium formées au cours de la réaction et de favoriser les réarrangements [134] (eq 71).



Chauvin et coll. utilisent également de tels composés dans les réactions d'alkylation d'oléfines pour leurs propriétés d'acidité modulable, permettant ainsi de limiter les réactions secondaires qu'engendrerait AlCl_3 si celui-ci était utilisé seul [135].

La dimérisation catalytique d'oléfines par des complexes du nickel met aussi en oeuvre des sels d'imidazolium qui permettent d'obtenir l'isomère désiré, selon la composition du sel et du complexe de nickel utilisé [136].

3.5.2 Rôle attendu du sel fondu

Nous avons vu précédemment que la réaction de carbonylation bloque vraisemblablement au niveau de la formation d'un complexe ionique $[\text{RCO}^+\text{AlCl}_4^-]$. Or, en s'inspirant des différents équilibres d' AlCl_3 que l'on peut obtenir avec un sel fondu, nous pouvons imaginer le cycle catalytique suivant:

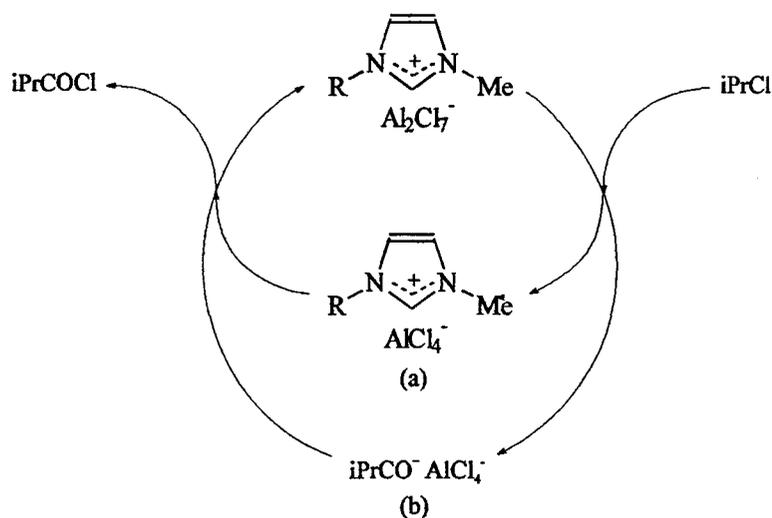


Schéma 8

Un tel cycle serait donc envisageable dans le cas où le sel (a) pourrait décomplexer l'espèce (b).

3.5.3 Résultats

Pour des raisons pratiques de synthèse des sels fondus, nous avons choisi les sels de 1-méthyl-3-butyl-imidazolium dont les conditions d'existence des différentes espèces d' AlCl_3 se situent aux mêmes compositions que pour le sel de 1-méthyl-3-éthyl-imidazolium / AlCl_3 .

Tableau 8: Carbonylation du chlorure d'isopropyle en présence de sels fondus

Essai	Système	Concentrations (%) ^a	CO (atm)	T (°C)	t (min)	R ₁ (%) ^a	R ₂ (%) ^b
7	AlCl_3	11	50	0	40	8,5	77
30	SF.63*	9	50	0	45	4,0	89
31	SF.67*, CuCl	10	50	0	60	1,2	22
32	SF.67*, CuCl , FeCl_3	10	50	0	60	0,3	6
33	SFEt.67*	9	50	0	50	0	0

a: pourcentage molaire par rapport au dérivé halogéné initialement introduit. /b: pourcentage molaire par rapport à l'acide de Lewis introduit.

SF (%): sel fondu de 1-méthyl-3-butyl-imidazolium à x% d' AlCl_3 .

SFEt (%): sel fondu de 1-méthyl-3-butyl-imidazolium à x% d'Et AlCl_2 .

D'après ces résultats, il est clair que le sel fondu ne peut rendre la réaction catalytique, l'espèce (a) représentée dans le schéma 8 ne pouvant certainement pas décomplexer l'espèce (b) qui reste toujours l'espèce la plus stable dans un tel milieu.

Le sel de BuMeImClEt AlCl_2 est liquide en toutes proportions et permet d'avoir des espèces telles que Et AlCl_2 , Et AlCl_3^- , Et $_2\text{Al}_2\text{Cl}_5^-$ et Et $_3\text{Al}_3\text{Cl}_7^-$ [137]. Son utilisation ne conduit à aucune réaction, bien que l'on se mette dans les conditions d'existence de la forme la plus acide Et $_3\text{Al}_3\text{Cl}_7^-$ à 67% d' AlCl_3 .

3.6 Conclusion

La carbonylation du chlorure d'isopropyle en chlorure d'isobutyryle, via la formation d'un carbocation en présence de AlCl_3 , s'effectue avec une bonne sélectivité en groupement iso ($S_{\text{iso}} = 94\%$, $\text{Iso}/n > 15$). Cependant, et contrairement au substrat tBuCl , la réaction n'est pas catalytique et atteint au mieux un rendement de 80% par rapport à l'acide de Lewis.

Le changement de la nature même de l'acide ou la modulation de l'acidité d' AlCl_3 par l'emploi d'un sel fondu d'imidazolium n'ont pu rendre la réaction catalytique.

Il apparaît que ceci semble être dû à la formation d'un complexe stable $[\text{iPrCO}^+ \text{AlCl}_4^-]$. A ce niveau, deux hypothèses peuvent être proposées:

- AlCl_3 ne peut être régénéré dans le milieu du fait de la stabilité de l'espèce ci-dessus.
- AlCl_3 est un initiateur, la catalyse est assurée par une propagation des carbocations entre RCO^+ et RCl .

Chapitre 4

Carbonylation des halogénures d'isopropyle
catalysée par des métaux de transition

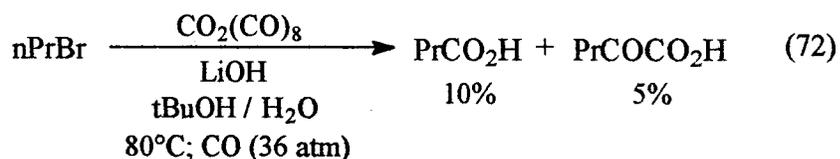
Carbonylation des halogénures d'isopropyle catalysée par des métaux de transition

4.1 Carbonylation de l'iodure et du bromure d'isopropyle par catalyse au cobalt en milieu basique

D'un point de vue économique, le fait de carbonyler un halogénure d'alkyle en milieu basique n'est pas industriellement intéressant, la cause principale étant le recyclage de l'halogène perdu dans ce cas-là sous forme de sel.

Cependant, nous nous sommes attachés d'un point de vue scientifique à connaître l'effet sur la sélectivité et l'activité, d'une substitution nucléophile dans le processus de carbonylation, dans notre cas, $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ sur l'halogénure d'isopropyle.

Pour ces réactions, nous nous sommes inspirés de la catalyse en milieu biphasique développée dans les réactions de double carbonylation de dérivés halogénés. Ces réactions sont principalement appliquées aux dérivés benzyliques, aryliques, et, dans une moindre mesure, aux dérivés aliphatiques[138-145] (eq.72).



Généralement, ce type de réaction peut être orienté vers la double ou la monocarbonylation selon les conditions opératoires (quantité de catalyseur, nature de la base...).

Pour notre étude, nous nous sommes donc mis dans les conditions les plus favorables à une monocarbonylation. Le substrat utilisé a été dans un premier temps l'iodure d'isopropyle du fait de sa forte réactivité potentielle, puis nous avons observé le comportement du bromure d'isopropyle.

4.1.1 Résultats

Tableau 9: Carbonylation de l'iodure et du bromure d'isopropyle catalysée par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Essai	RX (mmol)	LiI (mmol)	[Co] (mmol)	Base (mmol)	P_{CO} (atm)	T (°C)	t (h)	R_1^a (%)	i/n^a	R_2^b (%)
1	iPrI (35)	-	0,6	NaOH (70)	20	90	2	63	36	2
2	iPrBr (35)	-	0,6	NaOH (70)	20	90	2	7,5	2,3	31
3	iPrBr (35)	-	0,6	NaOH (70)	40	90	2,5	11	0,9	38
4	iPrBr (35)	3,5	0,6	NaOH (70)	20	90	3	8	1	30
5	iPrBr (35)	3,5	0,6	NaOH (70)	20	120	3	6	1,7	52
6	iPrBr (35)	3,5	0,6	Na_2CO_3 (70)	20	90	2	8	0,8	32
7	iPrBr (35)	3,5	0,7	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (70)	20	90	3	5	0,8	50
8	iPrBr (35)	-	0,6	NaOH (70)	20	60	2	0,5	-	5
9	iPrBr (35)	-	-	NaOH (70)	20	90	2	-	-	45
10*	iPrBr (35)	3,5	0,6	NaOH (70)	20	90	3	11	1,5	7

Essais 1-6, 8-10: tBuOH= 10 ml; H_2O = 26,5 ml / Essai 7: tBuOH= 20 ml; H_2O = 53 ml

(*): Ajout de 1,7 mmol de $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3\text{Br}^-$

a: Rendement et rapport i/n en acides / b: Rendement en isopropanol

Nous constatons, à la vue de l'essai 1, que la carbonylation d'iodure d'isopropyle donne de bons résultats, tant du point de vue rendement que sélectivité. Par contre, l'essai 2, réalisé avec le bromure d'isopropyle, montre que ce dernier est beaucoup plus difficile à activer et, de plus, a une relative facilité à donner lieu à la formation d'isopropanol par substitution nucléophile avec HO^- (eq 73).



Les essais qui ont suivi ont été effectués dans le but de limiter la formation d'isopropanol:

Une augmentation de pression a pour résultat d'améliorer légèrement le rendement au détriment du rapport iso/n (essais 2, 3).

Comme le montrent les essais 2, 5 et 8, la température a une nette influence sur la formation de l'isopropanol mais aussi sur la carbonylation; ainsi, une température de 60°C n'assure pas l'activation du bromure d'isopropyle par le complexe du cobalt, alors qu'à 120°C le rendement en acide est à peu près le même qu'à 90°C mais favorise plutôt la formation de l'alcool.

L'ajout d'un iodure alcalin tel que LiI a pour but de former *in situ* l'iodure d'isopropyle par réaction d'échange d'halogène (eq 74), et ainsi accéder à une amélioration de réactivité de l'anion tétracarbonyl cobaltate sur l'halogénure d'alkyle, l'iode étant meilleur groupement partant que le brome. Malgré cela, le pourcentage d'isopropanol dans le milieu (~ 30%) indique que la formation d'alcool est toujours plus rapide que la carbonylation (essai 4).



Des bases telles que Na₂CO₃ (essai 6) et Ca(OH)₂ (essai 7) ont été combinées à l'iodure de lithium mais n'apportent malheureusement aucune amélioration. L'essai 9, réalisé sans catalyseur, montre que la base, ici NaOH, est principalement utilisée pour la réaction de substitution nucléophile sur le bromure d'isopropyle.

L'emploi d'un agent de transfert de phase [22] tel que le bromure de céthyltriméthylammonium (CTAB), utilisé notamment dans la carbonylation de l'iodobenzène en acide benzoïque [28], permet à l'espèce catalytique Co(CO)₄⁻ de passer en phase organique avec l'ion ammonium CTA⁺. Ceci devrait avoir pour effet une meilleure réactivité du catalyseur sur le bromure d'isopropyle (cf chap.2.1.2) et diminuer éventuellement la formation d'isopropanol.

Le résultat obtenu dans l'essai 10 montre que le rendement en acide n'est pas amélioré mais une nette diminution de la quantité d'alcool formé est observée.

4.1.2 Conclusion

Ces quelques essais laissent entrevoir certaines possibilités intéressantes quant à l'activation du bromure d'isopropyle en milieu biphasique et dans des conditions de catalyse par transfert de phase. La sélectivité, elle, semble plus difficile à maîtriser.

4.2 Carbonylation du bromure d'isopropyle par catalyse au rhodium

Le palladium étant connu pour donner lieu à des réactions de β H-élimination avec les halogénures aliphatiques (cf chap. 1.3.1), nous avons préféré nous orienter vers l'utilisation du rhodium. Comme nous l'avons vu dans notre partie bibliographique, la carbonylation directe d'halogénures d'alkyle en halogénures d'acyle, en présence d'un complexe du rhodium a été peu étudiée et se limite au chlorure de méthyle et au chlorure d'éthyle référencés dans une série de brevets [43-44]. Vu la faible réactivité du chlorure d'éthyle dans ces conditions opératoires, le bromure a été préféré au chlorure d'isopropyle pour des raisons de réactivité.

4.2.1 Résultats

Pour les conditions opératoires, nous nous sommes inspirés des brevets de la société Hoechst [44].

Tableau 10:

Essai	iPrBr (mmol)	iPrI (mmol)	Solvant (mmol)	t (h)	C (%)	R ^a (%)	i/n ^b	S ^c (%)	i/n ^d (%)	Observations
11	265	24	n-heptane (110)	22	80	3,7	1,2	48,5	5,3	résidu solide
12	243	24	NMP* (180)	4,5	65	4,8	0,9	59,5	3,8	résidu solide + NPP*
13	246	12	NMP* (180) iPrOH (110)	5,5	53	12,8	0,9	84	3	résidu solide

Conditions opératoires: RhCl₃.3H₂O = 0,6 mmol; PPh₃ = 11 mmol;

P_{H₂} = 5 atm et P_{CO} = 70 atm à 25°C; T = 180°C

a: Rendement en acides et esters calculés par rapport à iPrBr et iPrI initialement introduits. / b: Rapport i/n en acides + esters. / c: Sélectivité en acides et esters d'après les pourcentages chromatographiques, sans le résidu solide. / d: Rapport i/n sur les bromures de propyle restants.

*: NMP: N-méthylpyrrolidinone; NPP: N-propylpyrrolidinone.

Il ressort de ces essais que le bromure d'isopropyle est soumis à une réaction d'isomérisation parallèlement à la réaction de carbonylation donnant lieu à un rapport i/n médiocre. De plus, des goudrons se forment en quantités non négligeables (~ 60% de la conversion).

L'utilisation d'isopropanol améliore sensiblement la sélectivité et le rendement. Il est à noter que le rendement reste cependant inférieur à la quantité d'iodure d'isopropyle mis en

oeuvre ce qui suggère que les esters sont issus de la carbonylation du dérivé iodé et non du bromé.

4.2.2 Conclusion

D'après nos résultats, l'activation du bromure d'isopropyle via une addition oxydante ne paraît a priori pas évidente compte tenu des faibles rendements obtenus. Le rapport i/n , faible et comparable à ce qui est observé avec une catalyse au cobalt, implique vraisemblablement un processus de β H-élimination.

La carbonylation en présence d'isopropanol semble donner de meilleurs résultats, c'est pourquoi il nous a paru préférable d'orienter la poursuite de notre étude vers les systèmes de carbonylation des alcools dont l'activation repose également sur l'addition oxydante entre un dérivé halogéné et un complexe organométallique.

Chapitre 5

Etude bibliographique Carbonylation de l'isopropanol

Carbonylation de l'isopropanol

5.1 Catalyseurs au rhodium

5.1.1 Procédé Monsanto: utilisation d'un promoteur iodé

La carbonylation de l'isopropanol en présence d'un catalyseur au rhodium est inspirée du procédé Monsanto de carbonylation du méthanol en acide acétique. L'activation de l'alcool se fait via l'addition oxydante de l'iodure d'alkyle correspondant sur l'espèce active $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ [146] (schéma 2).

Plusieurs études ont montré que cette étape est l'étape limitante de la réaction et de nature nucléophile pour les alcools primaires du fait de vitesses de réactions et de déplacement SN_2 relativement voisines [147, 148] (tableau 1).

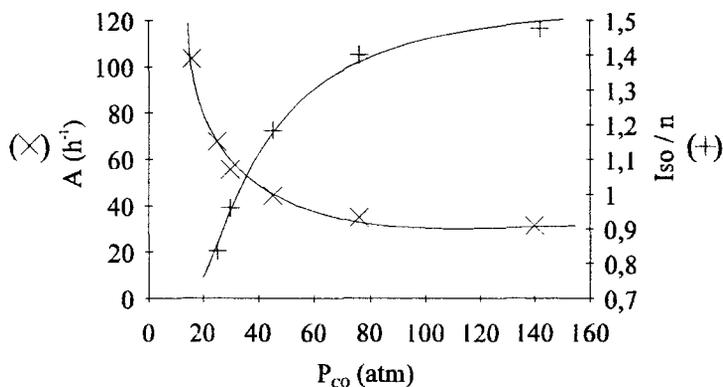
Tableau 1: données bibliographiques

Alcool	Vitesse relative de carbonylation	Vitesse relative de déplacement SN_2 pour RI
MeOH	21	30
EtOH	1	1,0
nPrOH	0,47	0,4
iPrOH	1,2-3,8	0,02

Dans le cas de l'isopropanol, la vitesse de carbonylation est 60 à 190 fois plus rapide qu'une réaction de type SN_2 . Pour expliquer ceci, Dekleva et Forster ont proposé, sous réserve d'une étude plus poussée, que le mécanisme d'addition oxydante pouvait opérer par voie radicalaire [149].

Par ailleurs, il a pu être clairement établi l'existence d'une voie parallèle d'hydroxycarbonylation du propène pouvant être issu de la déshydratation de l'isopropanol en présence de HI, l'espèce métallique active étant alors un complexe de type hydrure de rhodium. Cette voie favoriserait ainsi la formation d'acide n-butyrique [149, 150].

Contrairement à Hjortkjaer et Jorgensen, Forster et Dekleva ont constaté l'effet inhibiteur d'une forte pression de CO ainsi que la dépendance du rapport iso/n essentiellement fonction de ce paramètre [149, 150] (schéma 1).



Effet de la pression de CO sur l'activité et le rapport iso / n pour la carbonylation de iPrOH

$T = 170^{\circ}C$; $[Rh] = 1,01 \cdot 10^{-2} M$; $[HI] = 0,50 M$

Schéma 1

Le cycle catalytique global peut être représenté comme suit:

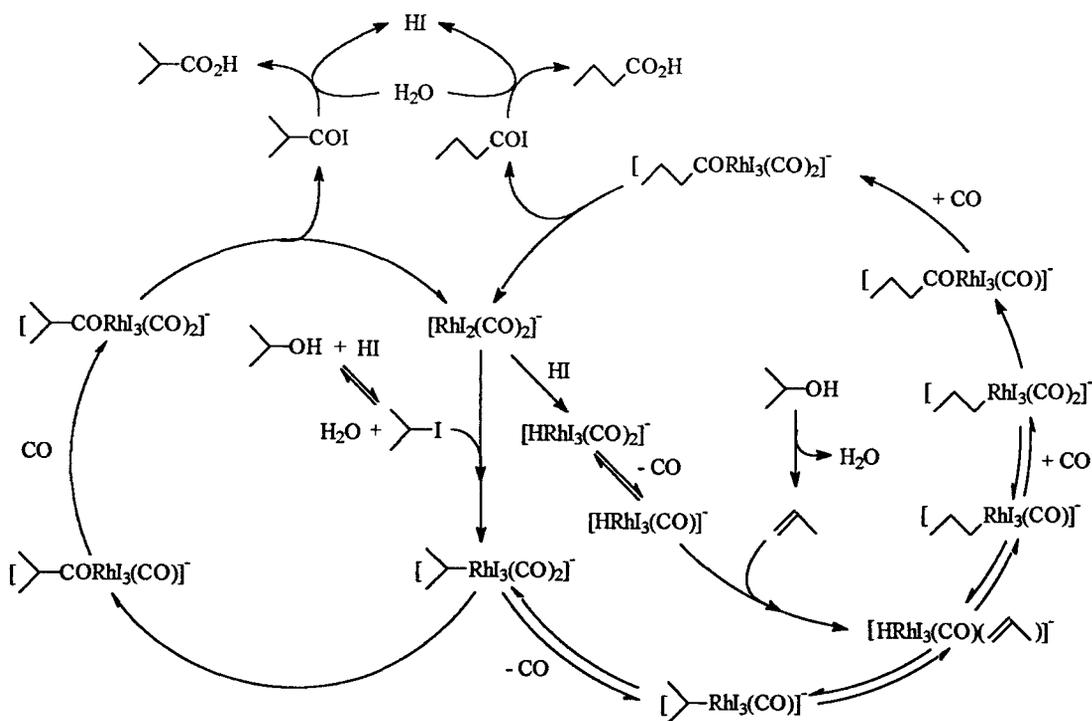


Schéma 2

5.1.2 Utilisation d'un promoteur du type C_6X_5SH

Pour éviter l'emploi de HI, très corrosif, des recherches ont été effectuées dans le but de remplacer ce promoteur.

Pour être considérée comme véritable promoteur, la molécule mise en jeu doit être capable d'opérer comme un iodure d'alkyle, c'est à dire de pouvoir donner une réaction d'addition oxydante sur l'espèce catalytique et aussi être capable de se régénérer facilement dans le milieu réactionnel.

Dans le cas de l'isopropanol, ce promoteur doit en plus limiter la réaction d'isomérisation du groupement isopropyle en n-propyle.

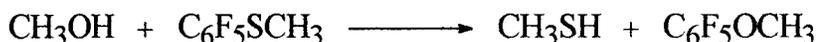
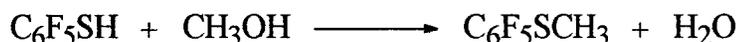
Des molécules comme $SO_4(CH_3)_2$, FSO_3CH_3 , ICH_2CO_2H , tosylate de méthyle, etc. sont capables de donner lieu à des réactions d'addition oxydante sur les complexes catalytiques généralement rencontrés dans les réactions de carbonylation d'alcools. Malheureusement, il a été constaté qu'avec le méthanol la formation d'éther diméthylque est privilégiée, tout du moins avec des complexes d'iridium [151].

5.1.2.1 Carbonylation du méthanol

Webber, Gates et Drenth [152] décrivent l'emploi de systèmes catalytiques au rhodium basés sur le pentachloro- et le pentafluorobenzénethiol en tant que promoteurs. L'effet inductif que possède l'atome de fluor ou de chlore confère à l'espèce anionique correspondante $C_6X_5S^-$ une grande stabilité et, par conséquent, une forte capacité en tant que groupement partant. La vitesse de réaction dans le cas de la carbonylation du méthanol ne représente cependant que 4% par rapport à la vitesse observée avec l'iodure de méthyle comme promoteur.

Dans un brevet de la société Shell [153], il est mentionné que l'emploi de pentachlorothiophénol ou des sels de celui-ci dans des rapports molaires PCTP/ [Rh] compris entre 2 et 5 permet la production d'acétate de méthyle de manière très sélective et comparable à ce que l'on peut obtenir au moyen d'iodure de méthyle dans des quantités semblables.

En revanche, l'emploi en quantités catalytiques du composé très proche qu'est le pentafluorobenzèthiol détruit presque complètement l'activité ainsi que la sélectivité du procédé de carbonylation, ceci s'expliquant par une réaction secondaire impliquant la consommation du promoteur selon les réactions [152]:



Le pentachlorobenzèthiol peut être fixé sur un polymère du type polystyrène, conférant ainsi à ce promoteur une bifonctionnalité, d'une part en servant de système d'ancrage à l'espèce catalytique et, d'autre part, en tant que promoteur lors de l'addition oxydante. Le système hétérogène obtenu permet la carbonylation du méthanol avec des réactivités voisines à celles observées avec le promoteur et le catalyseur en solution [154].

5.1.2.2 Carbonylation de l'isopropanol

L'utilisation du PCTP avec l'isopropanol est essentiellement répertoriée dans le brevet de la société Shell [153]. Les conditions utilisées sont un rapport PCTP/Rh= 4, une pression initiale de 30 bar à température ambiante et un temps de réaction de 15h.

Lorsque l'isopropanol est utilisé comme substrat et solvant, la carbonylation s'oriente vers l'obtention d'esters dans un rapport iso/n de 15,7 avec une activité de 3,2 h⁻¹.

L'addition d'un solvant tel que le sulfolane a pour effet d'augmenter l'activité (4 à 5h⁻¹) au détriment du rapport iso/n (1,6 à 9).

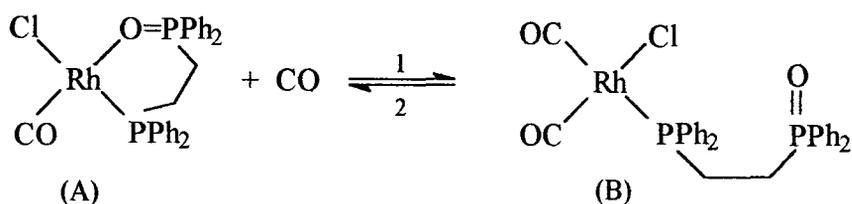
Quand, pour un même rapport promoteur / métal, l'iodure de méthyle remplace le PCTP, l'activité obtenue est d'environ 20 h⁻¹ pour un rapport iso/n de 0,85.

5.1.3 Utilisation de ligands mixtes bidentates

Wegman et coll. en employant un ligand tel que Ph₂PCH₂CH₂P(O)Ph₂ (dppeO) réalisent la carbonylation du méthanol en acide acétique dans des conditions nettement plus douces (80°C, 3 à 17 atm de CO) que le procédé Monsanto, avec une activité pouvant atteindre 400 h⁻¹ [155]. Cependant, les résultats indiqués dans le brevet de la société Union

Carbide atteignent au maximum 120 h⁻¹; par ailleurs, aucun exemple avec un alcool plus lourd n'est également présenté [156].

Le système est basé sur l'espèce *cis*- $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]$ et la labilité de la liaison P=O---Rh.



L'activation de l'alcool se fait via l'addition oxydante de l'iodure de méthyle sur le complexe (B) en redonnant le complexe (A) et l'iodure d'acétyle.

D'autres ligands dérivés comme $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{R}$ ou $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ sont également actifs en carbonylation du méthanol [157].

Dernièrement, Baker et col. ont constaté que le complexe *cis*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)]$ est 8 fois plus actif que l'espèce $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]$ du procédé Monsanto dans la carbonylation du méthanol à 185°C et expliquent ceci par le fait que l'espèce est plus riche en électrons [158].

Contrairement à la dpeo citée plus haut, la labilité de la liaison P=S---Rh n'a pas été observée. Ainsi, le cycle catalytique proposé pour ce système est le suivant (schéma 3):

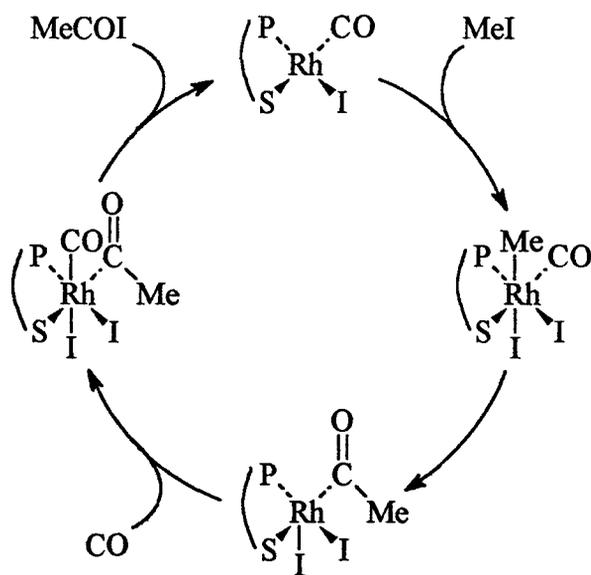


Schéma 3

4.2 Catalyseurs au nickel

Récemment, Kelkar, Ubale et Chaudhari ont étudié la carbonylation de l'éthanol et du n-propanol avec le complexe $\text{Ni}(\text{isoq})_4\text{Cl}_2$ (isoq: isoquinoline) en présence d'un promoteur iodé (HI ou LiI) sous 30 bar de CO et 10 bar H_2 , à 225°C [159].

Tableau 2: données bibliographiques

Promoteur (mmol)	Conversion (%)	S_{acides} (%)	Iso/n	A (h ⁻¹)
HI (62)	60	77	1,6	12
LiI (62)	73	92	0,3	25

Conditions: $[\text{Ni}] = 2,1$ mmol; $n\text{PrOH} = 267$ mmol; Isoquinoline = 8,4 mmol; solvant: $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

Comme dans le cas du rhodium, le promoteur iodé est destiné à transformer l'alcool en iodure d'alkyle, activant ainsi le substrat.

Lorsque HI est utilisé, la concentration en iodure d'alkyle (n et iso) est élevée, la formation de propane et de propylène est favorisée, ce qui a pour effet d'orienter la réaction vers la formation du produit branché. Par contre, avec LiI, le taux d'iodure d'alkyle (n et iso) est 8 à 12 fois moindre qu'avec HI, il en résulte une nette diminution de propylène et de propane, le produit linéaire est alors majoritaire.

Chapitre 6

Carbonylation de l'isopropanol

Carbonylation de l'isopropanol

De précédents travaux réalisés au laboratoire sur la carbonylation de l'isopropanol catalysé par un complexe du rhodium, laissaient penser que de bons résultats pouvaient être obtenus au niveau de la sélectivité en produit branché, avec le système [Rh] / promoteur iodé / solvant [160].

C'est en partie ce qui a fait que nous nous soyons engagés dans cette voie. Après avoir étudié l'influence de divers promoteurs (LiI, AsPh₄Cl, méthylimidazole....) et solvants (NMP, acétone...), nous n'avons pas été en mesure d'améliorer le rapport Iso/n. Nous nous sommes donc orientés vers l'utilisation de promoteurs plus sélectifs ou d'un ligand permettant d'abaisser les conditions de température et de pression et ainsi avoir une plus grande marge de manoeuvre sur le contrôle de la sélectivité.

6.1 Système [Rh] / Pentachlorothiophénol

6.1.1 Influence des différents paramètres

6.1.1.1 Température, Pression, Solvant

Tableau 3: résultats expérimentaux

Essai	Milieu (ml)	T (°)	P _{CO} (atm)	t (h)	A (h ⁻¹)	Iso/n esters	Iso/n acides	éther (%)	esters (%)	acides (%)
Brevet	iPrOH (50)	175	45	15	3,2	15,7	-	n.c	n.c	n.c
Shell	iPrOH (40)	175	45	15	5,2	9	-	n.c	n.c	n.c
	+ sulfolane (5)									
1	iPrOH (40)	175	40	22	1,3	1,7	2,0	64	31	5
2	iPrOH (40)	175	45	22	1,6	2,1	2,7	59	37	4
3	iPrOH (40)	175	55	25	1,6	2,9	4,1	47	46	7
4	iPrOH (40)	150	40	20	0,2	4,6	∞	72	26	2
5	iPrOH (40)	200	60	23	0,8	1,1	1,6	72	22	6
6	iPrOH (40)	175	40	21	1,5	2,9	2,8	48	46	6
	+ sulfolane (5)									
7	iPrOH (10)	175	45	19	0,3	0,8	1,5	58	34	8
	+ NMP (30)									
8*	iPrOH (40)	175	45	23,5	2,8	1,6	1,6	44	39	17
9*	iPrOH (20)	175	45	21	1,8	2,2	1,8	31	34	35
	+ THF (20)									

Conditions: RhCl₃.3H₂O = 1 mmol; Pentachlorothiophénol = 4 mmol (essais 1-7), *20 mmol (essais 8, 9)

Comme le montre l'essai 2, les activités et sélectivités obtenues sont bien inférieures aux résultats du brevet de la société Shell [153].

D'autre part, à la vue des essais réalisés, nous pouvons constater les faits suivants:

- La pression de CO joue essentiellement sur le rapport Iso/n (essais 1-3).
- Une augmentation de température entraîne une baisse de la sélectivité en groupements branchés. L'activité qui est sensible à ce paramètre est optimale à environ 175°C (essais 3, 5; 1, 4).
- L'ajout d'un solvant provoque de manière générale une diminution de l'activité mais tend à favoriser les produits branchés. Dans le cas de l'emploi de THF, la formation d'acide est également conséquente (essais 6, 7; 8, 9).

6.1.1.2 Catalyseur, Promoteur

Tableau 4: résultats expérimentaux

Essai	[Rh]	Promoteur (mmol)	t (h)	A (h ⁻¹)	Iso/n esters	Iso/n acides	éther (%)	esters (%)	acides (%)
2	RhCl ₃	PCTP (4)	22	1,6	2,1	2,7	59	37	4
10	RhI ₃	PCTP (4)	19,5	3,2	0,9	1,0	52	35	13
11	Rh ₂ I ₂ (CO) ₄	PCTP (4)	22,25	1	1,0	1,2	76	20	4
8	RhCl ₃	PCTP (20)	23,5	2,8	1,6	1,6	44	39	17
12	RhCl ₃	p-CF ₃ C ₆ H ₄ SH	19,25	0,2	2,8	13,5	71	24	4,3
13	RhCl ₃	PCTP (4) + Ph ₄ AsCl (1)	19	0,3	1,9	0,4	78	19	3

Conditions: [Rh]= 1 mmol; P_{CO}= 40-45 atm; T= 175 °C

PCTP: Pentachlorothiophénol

Comme le précise le brevet et comme nous le voyons en comparant les essais 2 et 8, une augmentation de la concentration en promoteur a pour effet d'augmenter l'activité et de diminuer la sélectivité en produit branché si le rapport PCTP/ [Rh] est supérieur à 5.

L'emploi du précurseur catalytique RhI₃ engendre une activité et un taux d'acide butyrique plus élevé. Ceci est vraisemblablement dû à la libération de HI, qui fait que l'activation de l'alcool procède via un iodure d'alkyle et non un thiolate (essais 2, 10, 11).

Le composé p-CF₃C₆H₄SH est nettement moins actif que le PCTP et, comme ce dernier, donne lieu majoritairement à la formation d'éther (essai 12). Des acides dithiophosphoriques, comme (EtO)₂P(=S)(SH) ou (PhO)₂P(=S)SH, susceptibles de donner des groupements RS⁻ stables et donc actifs pour la réaction d'addition oxydante sur le métal, ont été testés mais n'ont montré aucune réactivité.

L'utilisation de AsPh₄Cl est inspirée des travaux de Hickey et Maitlis qui ont constaté qu'un tel sel favorise l'addition oxydante de CH₃I sur RhI₂(CO)₂⁻ [161]. Dans notre cas, ce sel a pour effet de diminuer fortement l'activité (essai 13).

6.2 Système [Rh] / Ph₂PCH₂CH₂P(O)Ph₂ / promoteur iodé

Si la carbonylation d'alcools autres que le méthanol est revendiquée dans les brevets, aucun exemple les concernant n'est présenté. Nous sommes donc passés progressivement du méthanol à l'isopropanol en passant par l'éthanol. Les essais les plus significatifs sont répertoriés dans les tableaux ci-dessous.

Tableau 4: Carbonylation du méthanol

Essai	Rh (mmol)	dppe-O (mmol)	Milieu (ml)	Promoteur (mmol)	P _{CO} (atm)	T (°C)	t (h)	A ^(a) (h ⁻¹)
Union Carbide	0,46	0,48	CH ₃ OH (7)	CH ₃ I (7,8)	6	80	3	32
14	0,48	0,50	CH ₃ OH (7)	CH ₃ I (8,2)	5,5	80	3	20
15	0,48	0,53	CH ₃ OH (7) CH ₂ Cl ₂ (20)	CH ₃ I (8,2)	6,5	80	3	9

Conditions: [Rh]: [RhCl(CO)₂]₂; dppe-O: Ph₂PCH₂CH₂P(O)Ph₂.

(a): activité calculée d'après le nombre de mole d'acétate de méthyle et d'acide acétique formés.

Nous constatons une activité plus faible que l'exemple du brevet. L'ajout d'un solvant tel que CH₂Cl₂ est néfaste à l'activité.

Tableau 5: Carbonylation de l'éthanol

Essai	dppe-O (mmol)	Milieu (ml)	Promoteur (mmol)	P _{CO} (atm)	T (°C)	% chromatographiques		
						5h	25h	
16	0,32	CH ₃ CH ₂ OH (11)	HI (17,3)	7,5	83	EtOEt	0,8	4,5
						EtI	3,8	5,8
						EtOH	92,5	83,6
						EtCOOEt	2,5	5,1

Conditions: [RhCl(CO)₂]₂ = 0,155 mmol; dppe-O: Ph₂PCH₂CH₂P(O)Ph₂; HI à 57% en solution dans H₂O.

Comparée à la réaction avec le méthanol, celle avec l'éthanol apparaît nettement plus lente.

Tableau 6: Carbonylation de l'isopropanol

Essai	Rh (mmol)	ligand (mmol)	Milieu (ml)	Promoteur (mmol)	PCO (atm)	T (°C)	t (h)	% chromatographiques	
17	0,38	0,64	iPrOH (13,5)	iPrI (3,5)	7,5	82	20	-	
18	0,46	0,48	iPrOH (13,5)	iPrI (15,0)	10	100	17	iPrOiPr	5,9
								iPrI	8,0
								iPrOH	84,4
								iPrCOOiPr	0,2
								nPrCOOiPr	0,09
19	0,46	0,46	iPrOH (12,5)	iPrI (10,4) LiI (12,9)	10	110	17	iPrOiPr	29,0
								iPrI	8,9
								iPrOH	56,0
								iPrCOOiPr	1,3
								nPrCOOiPr	0,4

Conditions: [Rh]: [RhCl(CO)₂]₂; ligand: (Essais 17, 18)= Ph₂PCH₂CH₂P(O)Ph₂,

(Essai 19)= (m-C₆H₄SO₃Na)₂PCH₂CH₂P(O)(m-C₆H₄SO₃Na)₂

En considérant les résultats précédents, il semble que la réactivité du système soit fonction de la masse de l'alcool. Accordant en partie ceci à un problème de solubilité du catalyseur, que nous avons constaté lors de la préparation du milieu avec l'isopropanol, nous avons tout d'abord utilisé divers solvants comme CH₂Cl₂ ou la NMP, qui n'ont cependant apporté aucun effet bénéfique.

Par la suite, nous avons donc pensé qu'en sulfonant la dppe-O, il y aurait peut-être une amélioration. L'essai 19 montre une légère augmentation du rendement et du rapport Iso/n (2,5 pour l'essai 18 et 3,5 pour l'essai 19) mais surtout une forte concentration d'éther dans le milieu, qui est peut-être due à la présence de LiI.

D'autres essais ont été réalisés en changeant la nature du substrat (HCOOiPr, iPrCOOiPr) et/ou du solvant (iPrCOOH), mais devant les très faibles activités, voire les inactivités, de ces combinaisons, nous n'avons pas jugé utile de les faire apparaître ici.

6.3 Conclusion

Les systèmes que nous venons d'étudier, s'ils montrent de légères améliorations du rapport Iso/n, ont cependant des activités bien plus faibles que le système catalytique $\text{RhCl}_3 / \text{HI}$ ne nous apparaissant pas à l'heure actuelle valorisables.

Une voie qui pourrait être intéressante est la récente utilisation de $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$, que nous avons décrite dans la partie bibliographie. Mais, compte tenu du temps nous étant encore imparti, et de celui que nous demanderait la synthèse du ligand et la mise au point du milieu, il nous est apparu qu'il valait mieux ne pas nous engager avec ce système.

Pour la poursuite de nos recherches, nous avons donc préféré l'hydroestérification du propène en présence du système catalytique $[\text{Pd}] / \text{AsPh}_3 / \text{HCl}$ qui offre de bonnes activités et sélectivités.

Chapitre 7

Etude bibliographique Hydroestérification et hydroxycarbonylation du propène

Hydroestérification et hydroxycarbonylation du propène

La littérature concernant l'hydroestérification des oléfines étant assez conséquente, nous nous limiterons dans la mesure du possible au cas du propène. D'autre part, l'hydroxycarbonylation des oléfines ayant beaucoup de points communs avec la réaction d'hydroestérification, des exemples seront également présentés.

La carbonylation des oléfines en acides ou esters, catalysée par des métaux de transition, a été développée par Reppe et ses collègues avec le nickel à des températures de réaction généralement supérieures à 150°C. Outre l'obtention des esters ou des acides branchés et linéaires, des produits variés issus de réactions secondaires telles que l'isomérisation, la polymérisation et la réduction, peuvent être également présents du fait des conditions de température.

D'autres complexes de métaux de transition comme $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, H_2PtCl_6 , ou des acides forts via la chimie des ions carbénium sont aussi utilisés.

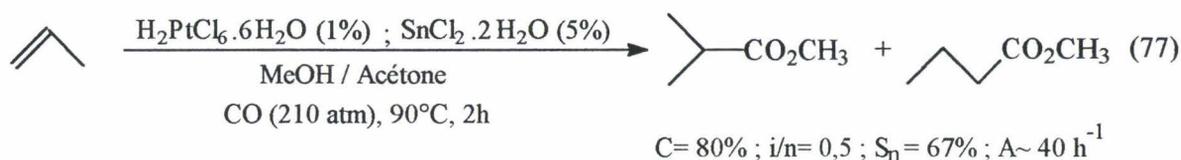
Des carbonylations stoechiométriques basées sur l'utilisation de composés du zirconium et du bore sont aussi connues pour la préparation des acides carboxyliques.

La carbonylation d'oléfines dans des conditions douces peut permettre d'éviter beaucoup des réactions compétitives citées précédemment; notamment avec des complexes du platine ou du palladium qui sont actifs en dessous de 100°C.

7.1 Catalyseurs au platine

Durant les années 1970, les études ont surtout porté sur la carbonylation d'oléfines généralement en $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ avec pour principale préoccupation, l'obtention d'excellentes sélectivités en produits carbonylés linéaires. Un premier système basé sur le couple catalytique H_2PtCl_6 - SnCl_2 en présence d'un solvant comme l'acétone, la méthyl isobutylcétone ou le 1,2-

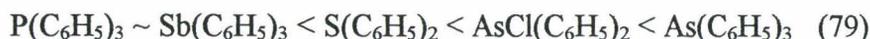
diméthoxyéthane, est utilisé dans la carbonylation d' α -oléfines. Parmi les oléfines testées, seul le propène donne une sélectivité inférieure à 80% de linéarité [162] (eq 77).



Knifton [163], toujours en se basant sur un système bimétallique $\text{PtCl}_2\text{L}_2 - \text{MCl}_2$ (L= phosphine, phosphite, arsine, stibine...; M= Sn, Ge, Pb), a étudié l'influence de différents paramètres sur l'hydroestérification du hept-1-ène et constaté que l'activité du catalyseur est fortement influencée par la nature du ligand. De très bons rendements en produit linéaire sont en effet obtenus avec des ligands de fort pouvoir π -accepteur et de faible basicité comme la triphénylarsine $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ou le triphénylphosphite $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$. Un classement est ainsi établi pour divers ligands (eq 78).



Pour des ligands d'atomes donneurs différents, les effets sont rationalisés en termes de facteurs stériques et électroniques compétitifs (eq 79).



Le cocatalyseur MCl_2 est également un élément primordial car son absence se traduit par une réaction quasiment inexistante. La nature de celui-ci a également été optimisée (eq 80).



L'activité est aussi fonction de la nature du coréactif nucléophile selon le classement $\text{ROH} > \text{H}_2\text{O} > \text{PhOH}$; et le solvant doit être peu ou non polaire.

La sélectivité, plus ou moins sensible aux paramètres cités plus haut, est surtout influencée par la structure de l'alcène et la composition du catalyseur actif (Tableau 1).

Tableau 1: Hydroestérification du propène catalysée par le système [Pt - Sn]

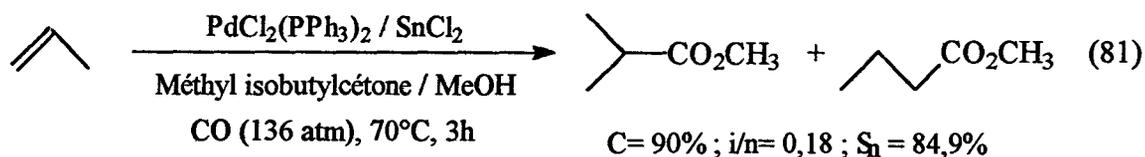
Substrat	Conc. [Pt] (%)	P _{CO} (atm)	C (%)	i/n	S _n (%)	A (h ⁻¹)
Propène	PtCl ₂ (AsPh ₃) ₂ (1%) SnCl ₂ (10%)	140	30	0,31	76	5
Hept-1-ène	PtCl ₂ (AsPh ₃) ₂ (1%) SnCl ₂ (10%)	140	51	0,05	95	8,5
Hept-1-ène	PtCl ₂ [P(OPh) ₃] ₂ (1%) SnCl ₂ (10%)	240	34	0,02	98	5,7

conditions: milieu MeOH/Méthyl isobutylcétone ; T= 80°C, t= 6h

7.2 Catalyseurs au palladium

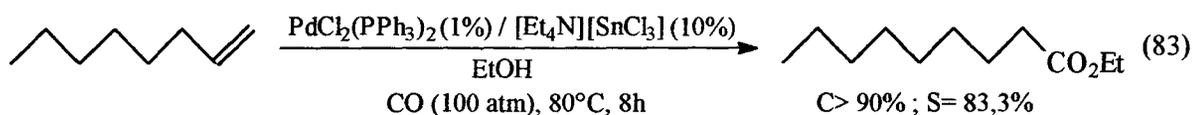
Tout comme pour le platine, les catalyseurs au palladium ont été très fortement étudiés pour la carbonylation d'oléfines en dérivés d'acides carboxyliques linéaires. Avec le propène, la sélectivité en ester linéaire est ainsi passée de 33% avec un système PdCl₂(PPh₃)₂ - HCl [164] à 85% avec le couple bimétallique PdCl₂(PPh₃)₂ - SnCl₂ [165]. Ce dernier, bien que donnant des sélectivités en produit linéaire légèrement plus faibles avec d'autres oléfines (par exemple, l'hydroestérification du hept-1-ène donne une linéarité de 89% contre 98% avec le couple PtCl₂(AsPh₃)₂ - SnCl₂), offre cependant plusieurs avantages: d'une part, les pressions de CO nécessaires sont plus faibles et, d'autre part, ce métal permet une plus grande souplesse quant aux oléfines à carbonyler. De plus, le coût bien moindre du palladium fait de celui-ci un métal de choix.

Contrairement à son homologue au platine, Knifton a constaté l'inactivité du couple PdCl₂(AsPh₃)₂ - SnCl₂, le système le plus adéquat étant PdCl₂L₂ - SnCl₂ (L= phosphine) (eq 81). Ainsi, pour une série de phosphines d'angles de cône similaires, l'activité est maximisée pour des arylphosphines de basicité modérée (eq 82).

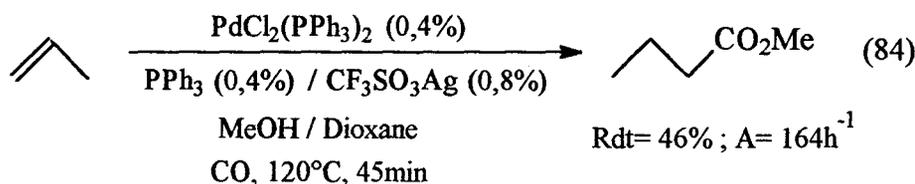


D'autre part, dans le cas où le ligand L est la triphénylphosphine, un excès de celle-ci par rapport au métal diminue fortement l'activité sans modifier la sélectivité. La nature du coréactif nucléophile (alcool ou eau) a le même effet que ce qui a été vu avec le platine [165].

Inspirée de ce système, la combinaison $[\text{PdCl}_2\text{L}_2][\text{NR}_4][\text{SnCl}_3]$ ($\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) $_3\text{P}$, ...; $\text{R} = \text{alkyle}$) permet de faciliter la séparation de l'ester formé du catalyseur résiduel, et une plus grande stabilité de ce catalyseur est observée durant les opérations de recyclage. Les substrats étudiés sont des oléfines de C_4 à C_{10} , et la sélectivité peut atteindre 99,5% (eq 83) [166].



Récemment, la société Mitsubishi a proposé l'emploi d'un sel perfluorosulfoné comme coréactif de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ pour la formation d'un complexe ionique. La réaction a lieu en présence d'un excès de PPh_3 et dans un milieu méthanol / dioxane, avec une sélectivité totale en isomère linéaire et une activité supérieure à ce qui a été vu précédemment (eq 84) [167].



Pour obtenir des produits préférentiellement branchés, Cavinato et Toniolo utilisent le précurseur $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ sans cocatalyseur métallique. Des rendements de 70 à 99% sont obtenus selon la température et la nature de l'alcool, avec pour ordre de réactivité les alcools primaires \geq secondaires $>$ tertiaires [168].

La sélectivité en isomère branché, améliorée quand la réaction se fait dans des solvants tels que le toluène ou la méthyl isobutylcétone, dépend également de nombreux autres facteurs comme la température, le rapport alcool/oléfine, la masse moléculaire de l'alcool, ou la présence de HCl ou de LiCl , qui semblent également indispensables au maintien de l'activité [168, 169].

Une pression d'hydrogène permet d'obtenir de très bons rendements à basse pression tout en gardant une bonne sélectivité et ceci sans formation d'aldéhyde [169, 170] (tableau 2).

Tableau 2: Hydroestérification du propène en présence du précurseur PdCl₂(PPh₃)₂

Essai	[Pd] (%) ^a	Additifs	Milieu	CO (atm)	T (°C)	t (h)	Rdt (%)	i/n	S _{iso} (%)	A (h ⁻¹)
1	0,04	-	MeOH	100	90	70	95	1,1	52	~30
2	n.c	-	MeOH / xylène	63	92	3,3	61	0,9	48	n.c
3	n.c	HCl	MeOH / xylène	63	92	3,3	89	1,3	57	n.c
4	0,4	PPh ₃	nBuOH / MEC*	95	100	4	52	3,0	75	29
5	0,4	PPh ₃ + LiCl	nBuOH / MEC*	95	110	4	90	4,3	81	51
6	0,4	PPh ₃	nBuOH / MEC*	13 (CO) + 13 (H ₂)	110	4	99	2,0	67	56

a: Essai 1= concentration par rapport à l'alcool, en défaut vis à vis de l'oléfine ; Essais 2-6= concentration par rapport à l'oléfine.

*: MEC= Méthyl éthylcétone

n.c: non communiqué par les auteurs.

Bien qu'ayant, à notre connaissance, uniquement fait l'objet de brevets, l'utilisation de ligands de type arsine ou stibine confère aux catalyseurs de très bonnes propriétés régiosélectives dans les réactions d'hydroestérification du propène. En effet, la société Du Pont de Nemours, en utilisant un système PdCl₂(AsAr₃)₂ / AsAr₃ (Ar: Ph, o-CH₃Ph) accompagné de AlCl₃ et/ou HCl dans un milieu toluène / méthanol, obtient des sélectivités généralement supérieures à 80% (i/n > 4) d'ester branché et pouvant même atteindre 90%. Les activités annoncées sont également excellentes (~ 10000h⁻¹) (tableau 3) [171].

La société Mobil Oil revendique le même type de catalyseur mais réalise la réaction dans un milieu p-xylène / méthanol qui conduit à une activité beaucoup moindre puisque, dans les résultats présentés, elle ne dépasse pas 70h⁻¹. La seule amélioration tient à l'emploi du couple PdCl₂(AsPh₃)₂ - SbPh₃ donnant une sélectivité de 95% (i/n= 19) (tableau 3) [172].

Tableau 3: Hydroestérification du propène en présence de PdCl₂(AsPh₃)₂

[Pd] (%)	Additifs (%)	Milieu	P _{CO} (atm)	T (°C)	t (h)	Rdt (%)	i/n (%)	S _{iso} (%)	A (h ⁻¹)
0,0015	AsPh ₃ (0,2) + AlCl ₃ (0,3) + HCl (4)	Toluène + MeOH	62	80	5	60	9,7	90,7	~9400
0,14	AsPh ₃ (1,5) + HCl (0,6)	p-xylène + MeOH	63	80	6	62	4,9	83	69
0,14	SbPh ₃ (1,4) + HCl (0,6)	p-xylène + MeOH	70	80	n.c	4,1	19	95	n.c

n.c: non communiqué par les auteurs

Les triarylphosphines orthosubstituées constituent également de bons ligands, des sélectivités comprises entre 80 et 90% peuvent en effet être obtenues. Contrairement aux catalyseurs au palladium comportant des arsines comme ligands, ces systèmes permettent de plus l'obtention d'acides selon le coréactif utilisé [173-174]. Par ailleurs, des catalyseurs comportant des ligands tris-aminophosphines ont été spécialement étudiés pour la préparation des acides. Les sélectivités obtenues sont de l'ordre de 70 à 80% avec des activités tout à fait correctes (160 à 820 h⁻¹) (tableau 4) [175].

Tableau 4: résultats des brevets [173, 174, 175]

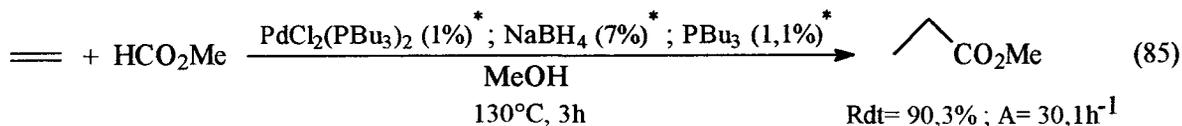
Catalyseur	Additifs	Milieu	P _{CO} (atm)	T (°C)	t (h)	Rdt (%)	i/n (%)	S _{iso} (%)	A (h ⁻¹)
PdCl ₂ (o-tolylPPh ₂) ₂	CF ₃ CO ₂ H	CHCl ₃ / MeOH	112	135	2	n.c ⁽¹⁾	12,3	92,5	n.c
PdCl ₂ (P(o-CF ₃ Ph)Ph ₂) ₂	-	H ₂ O / p-dioxane	70	120	18	46 ⁽²⁾	8,8	89,8	3,1
Pd(OAc) ₂	P(NMe ₂) ₃	H ₂ O / CH ₃ CO ₂ H	31	110	1,5	74,8 ⁽²⁾	4,23	71,1	610

(1): Obtention d'esters ; (2): Obtention d'acides

n.c: non communiqué par les auteurs

La carbonylation du propène est aussi possible à température ambiante et sous pression atmosphérique en présence du système de réoxydation O₂ / CuCl₂ / HCl bien connu dans le procédé Wacker. L'utilisation d'un formiate d'alkyle avec un tel système est proposé par Alper pour la carbonylation d'oléfines à longues chaînes (C₈-C₁₂) [176]. Malgré les bonnes sélectivités en produit branché, les faibles activités obtenues à l'heure actuelle sont réhibitoires pour un tel procédé.

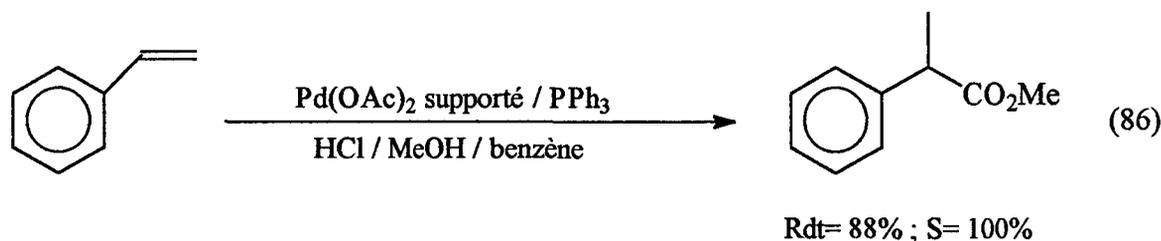
Il est à noter que l'utilisation d'un formiate d'alkyle comme véritable vecteur de CO et d'alcool est proposée par Grévin et Kalck, en présence d'un complexe $\text{PdHCl}(\text{PBu}_3)_2$ généré *in situ* [177] (eq 85).



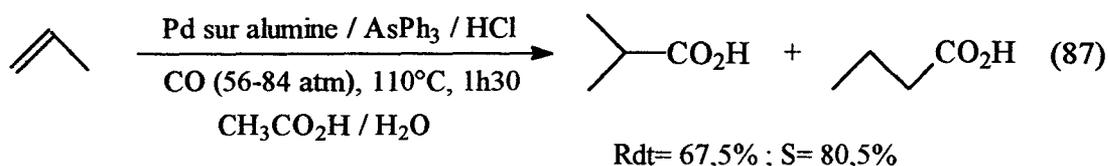
*: pourcentage par rapport à HCO_2Me

Différents essais d'hétérogénéisation ont été parallèlement entrepris. Ainsi, Chang réalise la carbométhoxylation du propène par un complexe ionique $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_3][\text{BF}_4]_2$ supporté sur résines telles que le Nafion (polymère perfluoré) sous forme acide; ou encore sur Amberlyst ou Dowex (résines échangeuse d'ions à base de polystyrène sulfoné). La réaction s'effectue à température voisine de 100°C et sous 110-140 bar environ de monoxyde de carbone. Malgré des activités allant de 30 à 800 h⁻¹, les rendements ne dépassent pas 25% et le système catalytique favorise nettement la formation d'esters linéaires (*i/n*= 0,38 à 0,9) [178].

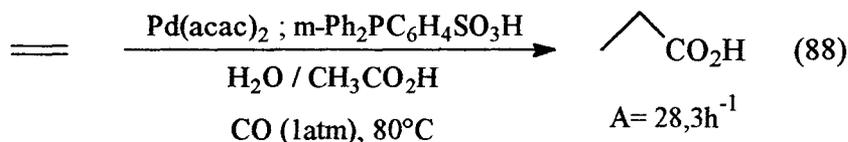
Dans la carbonylation de l'éthylène, Crocker et Herold supportent des complexes $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3(\text{NCMe})]^{2+}$ sur des argiles acides comme la montmorillonite K10 [179]. Des activités de l'ordre de 100 h⁻¹ sont obtenues. Très récemment, Alper a repris ce type de support pour fixer l'acétate de palladium $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ et carbonyler, avec de bonnes sélectivités en dérivés branchés, des oléfines à longues chaînes comme le déc-1-ène (*S*= 72%), ou des oléfines aryliques comme le styrène (*S*= 100%) (eq 86) [180].



Le palladium sur alumine en présence de AsPh_3 et HCl est une voie qui a été exploitée par la Standard Oil Co., qui donne d'assez bons résultats (eq 87) [181].

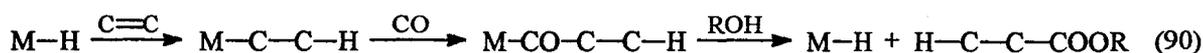
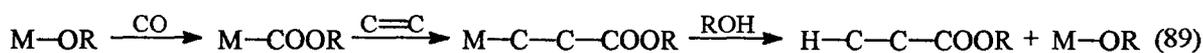


Enfin, l'emploi de phosphines sulfonées comme ligands a aussi été exploité lors de l'hydroestérification de l'éthylène (eq 88) [182].



7.3 Mécanisme

Pour la carbonylation d'oléfines en esters ou acides, les mêmes types de complexes intermédiaires que dans le cas de la carbonylation des dérivés halogénés par des catalyseurs à base de palladium sont invoqués (cf. chap. 1.3.3): à savoir, un complexe alcoxycarbonyl-métal issu de "l'insertion - migration" d'un CO dans une liaison métal-alcoxy (eq 89), ou un complexe acyl-métal, formé via des "insertion-migration" consécutivement d'une oléfine dans une liaison métal-hydrure puis d'une molécule de CO dans la liaison métal-alkyle ainsi créée (eq 90).



Quand la carbonylation est effectuée avec le précurseur catalytique $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, les complexes méthoxycarbonyle $\text{PdCl}(\text{CO}_2\text{Me})(\text{PPh}_3)_2$ (A) et le complexe acyle $\text{PdCl}(\text{COR})(\text{PPh}_3)_2$ (B) sont isolés ensemble lorsque la réaction est réalisée dans le méthanol. En revanche, quand la carbonylation se fait en présence d'un alcool plus lourd comme EtOH, PrOH ou BuOH, seul le complexe B est isolé [169, 183, 184].

7.3.1 Complexe Alcoxycarbonyl-métal

Fenton, partisan de cette voie, s'appuie sur le fait que, lorsque la réaction est effectuée en présence d'hydrogène, aucun aldéhyde n'est formé [185]. Cependant, il a été montré que, bien qu'un tel complexe puisse se former dans les conditions citées plus haut, celui-ci n'est absolument pas réactif dans les conditions de catalyse utilisées [183].

7.3.2 Complexe acyl-métal

Plusieurs études semblent prouver sans conteste possible que l'espèce (B) est un intermédiaire du cycle catalytique, Toniolo et coll. ont effectivement pu isoler ce type d'espèce en fin de manipulation. De plus, lorsque ces complexes sont pris comme précurseurs catalytiques, ils donnent les mêmes résultats qu'avec $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ [183, 186, 187].

7.3.3 Complexe hydrure de palladium

Tous les auteurs s'accordent à dire que l'espèce initiant la catalyse est un hydrure de palladium, généralement formé à partir du précurseur $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ en présence de HCl ou d'un alcool donneur de H. Cependant, aucun mécanisme détaillé n'est proposé dans la littérature.

7.3.4 Rôle de HCl et LiCl

D.M. Fenton a constaté que dans les réactions d'hydroxycarbonylation, l'ajout de HCl dans le milieu permet d'isoler $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ après réaction. D'autre part, sans ce promoteur, plusieurs complexes du palladium Pd(0) et Pd(II) sont formés [185].

Dans des réactions où le ligand est déficient, le palladium colloïdal formé est réoxydé suivant la réaction (eq 91):



G. Cavinato et L. Toniolo ont observé ce même effet dans les réactions d'hydroestérification [169].

Il a également été remarqué que LiCl, tout comme HCl, améliore la sélectivité en isomère branché, amenant à l'hypothèse que cet effet est principalement dû aux ions chlorures [168, 169, 185].

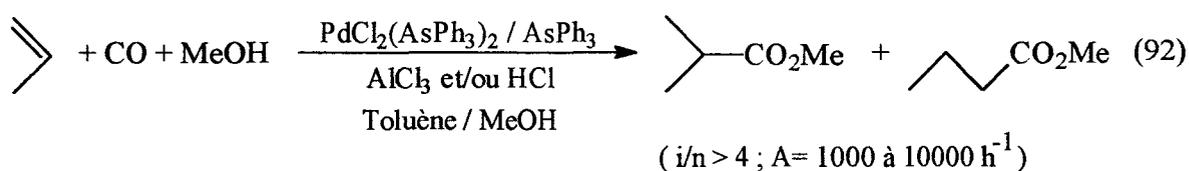
Chapitre 8

Hydroestérification du propène

Hydroestérification du propène

L'utilisation du ligand AsPh_3 , qui donne au précurseur catalytique $\text{PdCl}_2(\text{AsPh}_3)_2$ des propriétés régiosélectives très favorables en isomère branché, n'a pas fait l'objet d'étude détaillée dans la littérature. C'est pourquoi nous avons décidé dans cette dernière partie d'étudier ce système afin de pouvoir, le cas échéant, ouvrir de nouvelles perspectives.

Pour nos essais préliminaires, nous nous sommes inspirés du brevet de la société "Du Pont de Nemours" (eq 92) [171].



8.1 Hydroestérification du propène catalysée par $\text{PdCl}_2(\text{AsPh}_3)_2$

8.1.1 Reproductibilité du brevet

Avant de commencer l'étude des différents paramètres de la réaction, nous nous sommes tout d'abord attachés à reproduire au mieux les résultats du brevet cité plus haut. Les essais sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 5:

Essai	[Pd] (mmol)	AsPh_3 (mmol)	HCl (mmol)	AlCl_3 (mmol)	Toluène / MeOH (cm^3)	t (h)	C (%)	i/n	VR (h^{-1})
1 ^a	0,015	2	40	3	42,5 / 40,5	5	59	9,75	9467
2	0,01	2	20	10	21 / 20	2	1,4	4,4	70
3	0,05	6	20	10	21 / 20	4,5	37	3,9	164
4	0,1	2	20	10	42 / 8	7	46	7,0	66
5	0,45	2	20	8,3	21 / 20	2	33	4,8	72
6	0,1	2	-	13	42 / 9,5	2	82	6,4	395
7 ^b	0,1	2	40	-	42 / 8	1,3	87,3	6,3	792

[Pd] = $\text{PdCl}_2(\text{AsPh}_3)_2$ sauf essai 5 (PdCl_2) / a: essai brevet, conditions P=62 atm; T=80 °C; propène=1,2 mole.

essais 2-6: conditions opératoires P=50 atm; T= 90°C; propène=100 mmole / b: utilisation de HCl gazeux au lieu de HCl concentré en solution aqueuse.

Les sélectivités et activités obtenues dans le tableau 5 sont plus faibles que celles présentées dans le brevet (essai 1). Comme le montre l'essai 7 vis à vis des autres essais, la cause semble en partie être due à la nature de HCl, qui, utilisé sous forme anhydre (HCl gazeux dissous dans le méthanol ou généré par réaction de MeOH sur AlCl₃), procure de bien meilleurs résultats que HCl concentré en solution aqueuse. Lors de cet essai, nous avons pu observer une période d'induction de 20 min environ ainsi que des activités instantanées de l'ordre de 1950 h⁻¹ (prises sur un intervalle de 20 min), ce qui laisse penser que des activités bien supérieures peuvent avoir lieu. D'autre part, l'exothermie de la réaction (+ 3 à 4°C) fait qu'il semble préférable de ne pas chercher dans l'immédiat à accroître ces activités, afin de mieux contrôler l'évolution de la réaction lors de l'étude de ses paramètres. L'optimum du rapport i/n est pratiquement atteint dès le début de la réaction et reste constant pendant toute sa durée. Ce comportement sera également constaté dans les essais qui suivent.

8.1.2 Etude de différents paramètres

De la même manière qu'il a été reporté dans la littérature pour le système PdCl₂(PPh₃)₂ / PPh₃, nous avons étudié les différents paramètres de réactions sur le système PdCl₂(AsPh₃)₂ / AsPh₃ afin de pouvoir, le cas échéant, établir des comparaisons susceptibles d'apporter des éléments propices à une éventuelle amélioration de ce catalyseur.

8.1.2.1 Influence du milieu

Tableau 6:

Essai	Milieu (cm ³)	t (h)	C (%)	i/n	S _{iso} (%)	VR (h ⁻¹)	A max observée (h ⁻¹)	Période d'induction (min)
7	Toluène / MeOH 42 / 8	1,3	87,3	6,3	86,3	792	1950	~ 20 min
8	Toluène / MeOH 25 / 25	1,5	96	4,7	83	635	1141	<< 20 min
9	Toluène / iPrOH 35 / 15	2	13	4,5	82	64	130	~ 20 min
10	PhCOCH ₃ / MeOH 42 / 8	2	91,3	5,4	84	495	1012	~ 20 min

Conditions opératoires: PdCl₂(AsPh₃)₂= 0,1 mmol; HCl_g= 40 mmol; propène=100 mmole;

T= 90 °C; P_{CO}= 50 atm.

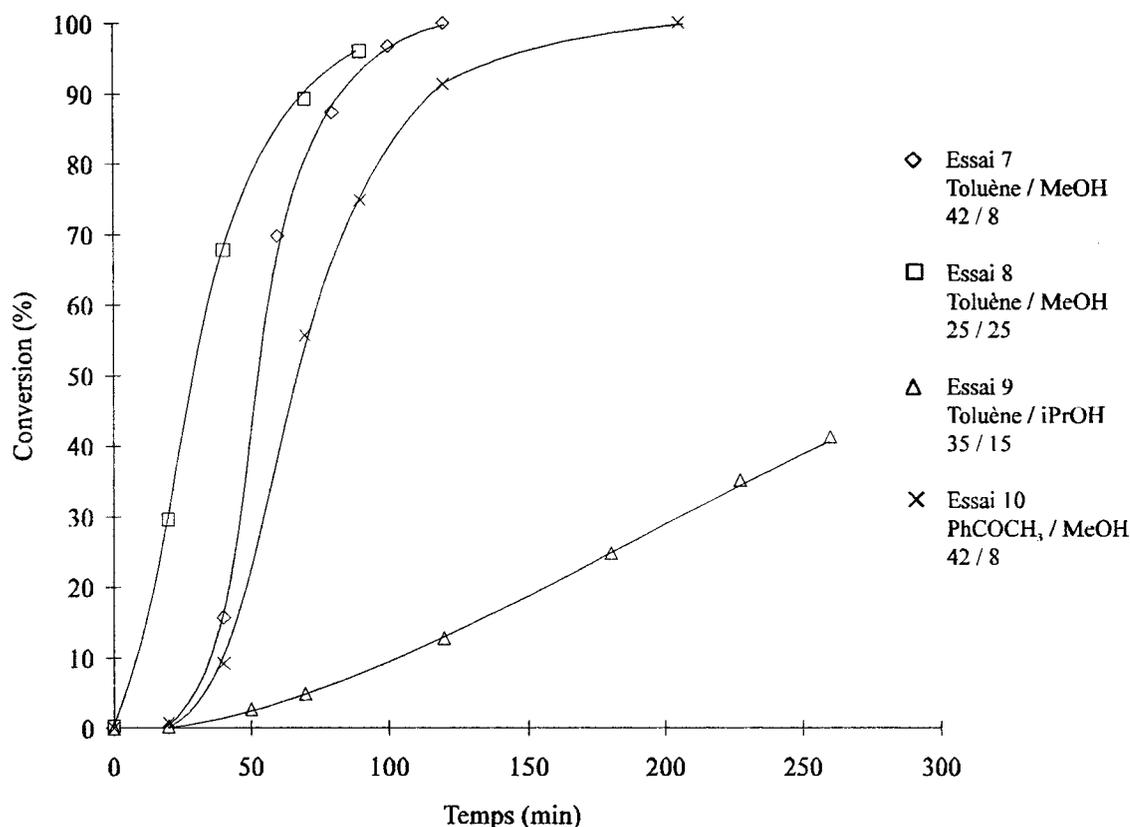


Figure 1: Influence du milieu

La comparaison des essais 7 et 8 nous indique qu'une diminution du rapport solvant / alcool contribue à diminuer, voire supprimer la période d'induction. Cependant, les turnovers restent comparables puisque cette période d'induction est par la suite compensée par une activité intrinsèque élevée. La sélectivité semble diminuer avec l'augmentation de la polarité du milieu de par l'ajout de méthanol. Il est à noter que, dans le cas de l'essai 7, et contrairement à l'essai 8, les rapports HCl_g / Toluène / MeOH font que le milieu est initialement biphasique.

L'essai 9 est en accord avec les observations de G. Cavinato et L. Toniolo [169] selon lesquelles la réactivité diminue avec la classe de l'alcool suivant le classement alcool primaire > alcool secondaire > alcool tertiaire. L'effet est tout de même beaucoup plus marqué dans notre cas.

L'emploi d'un solvant tel que l'acétophénone, qui a un effet bénéfique lors de l'hydroestérification du propène avec le système PdCl₂(PPh₃)₂ / PPh₃ / nBuOH [169], en apportant un rendement de 96% et une sélectivité de 65% contre 43% de rendement et 73% de sélectivité avec le toluène, est beaucoup moins évident dans notre cas (essai 10).

8.1.2.2 Influence de la température et du temps de préchauffage

Tableau 7:

Essai	[Pd] / L / HCl _g (mmol)	T (°C)	t (min)	C (%)	i / n	S _{iso} (%)	VR (h ⁻¹)	A max obs. (h ⁻¹)	Période d'induction
7	0,1 / 2 / 40	90	80	87,3	6,3	86,3	792	1950	~20 min
11	0,1 / 2 / 40	120	20	79,8	8,7	89,7	2310	2310	~5 min
12	0,1 / 2 / 40	155	5	15,7	4,7	82,7	1032	1032	-
13	0,05 / 1 / 20	90	120	100	6,0	85,7	1129	1882	< 20 min
14 ^a	0,05 / 1 / 20	90	120	100	6,1	86,0	1071	2805	-
15	0,1 / 2 / 5	90	100	51,5	6,9	87,4	303	517	~20 min
16	0,1 / 2 / 5	70	180	30,7	6,0	85,7	106	177	~40 min

Conditions: [Pd]=PdCl₂(AsPh₃)₂; L= AsPh₃; MeOH (8 cm³);Toluène (42 cm³); Propène: 100mmol;
P_{CO}= 50atm
a: préchauffage 1h à 90°C puis mise sous pression de CO.

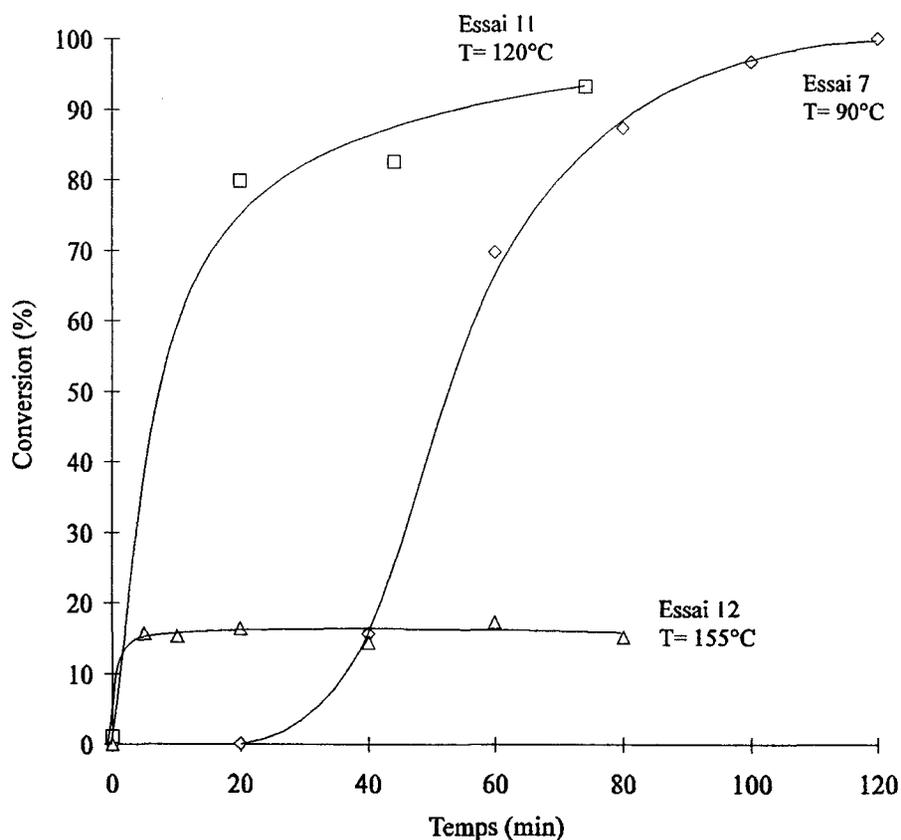


Figure 2: Influence de la température
HCl / [Pd]= 400



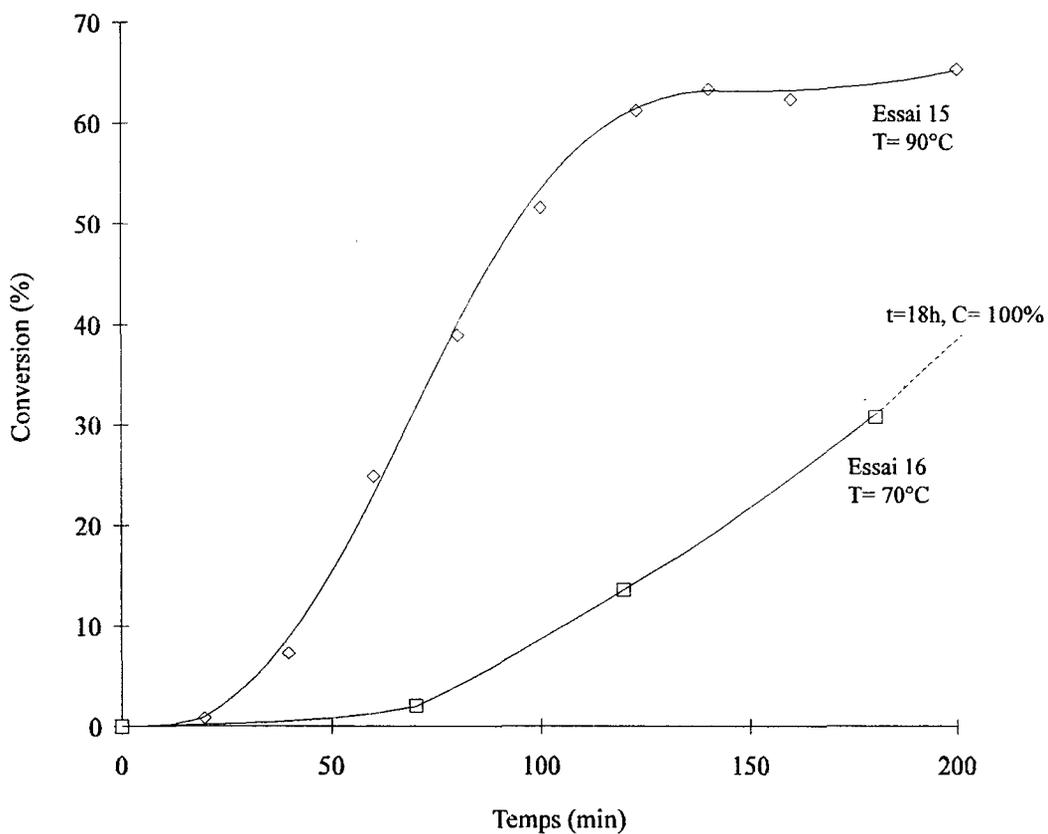


Figure 4: Influence de la température
 $\text{HCl} / [\text{Pd}] = 50$

Pour un rapport $\text{HCl}_g / [\text{Pd}] = 50$, la conversion s'arrête à environ 60% lorsque la réaction est effectuée à 90°C. Par contre, une température plus faible (70°C) permet de mener à terme la réaction; la sélectivité s'en trouve malgré tout légèrement diminuée.

8.1.2.3 Influence de la pression

Tableau 7:

Essai	P _{CO} (atm)	t (h)	C (%)	i / n	S _{iso} (%)	VR (h ⁻¹)	A max obs. (h ⁻¹)	Période d'induction
7	50	1,5	87,3	6,3	86,3	792	1950	~20 min
17	100	1,7	82,2	7,0	87,6	483	883	~20 min

Conditions: PdCl₂(AsPh₃)₂: 0,1mmol; AsPh₃: 2mmol; HCl_g: 40mmol; MeOH (8 cm³); Toluène (42 cm³); Propène: 100mmol; T= 90°C.

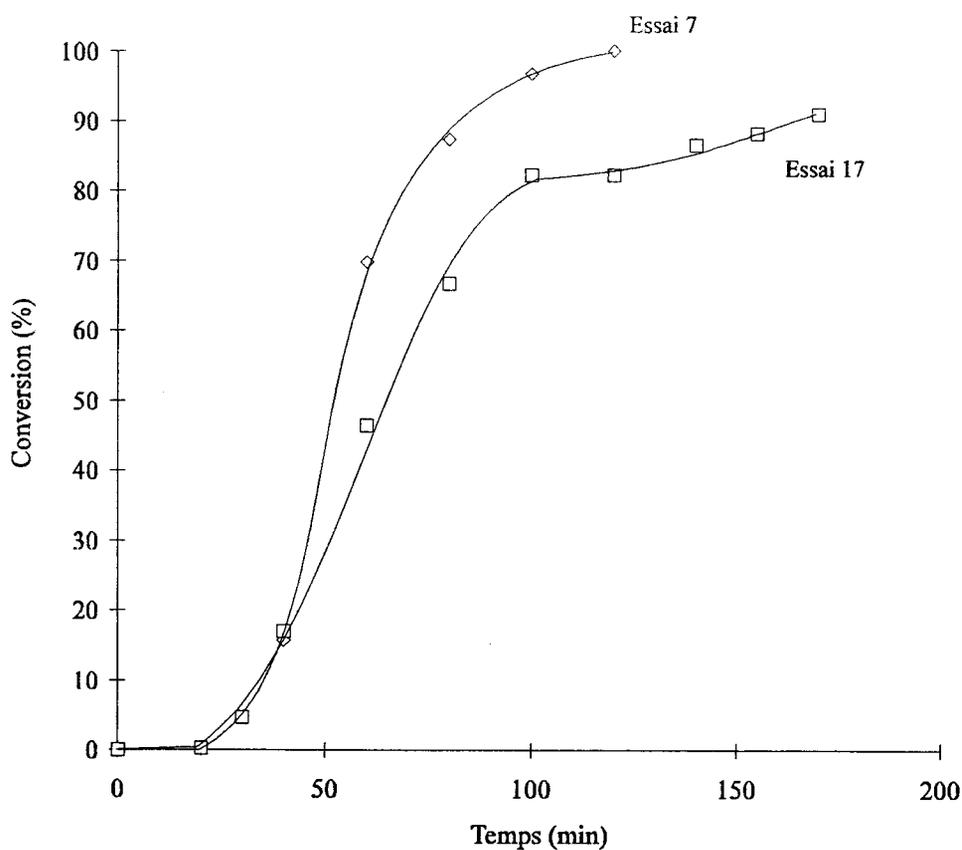


Figure 5: Influence de la pression de CO

Nous constatons qu'une pression trop élevée de monoxyde de carbone est néfaste au système de par une diminution de l'activité qui pourrait s'expliquer par la formation de complexes PdL_x(CO)_y inactifs.

8.1.2.4 Influence de la présence d'un excès de ligand

Tableau 8:

Essai	Ligand / Complexe (mmol)	t (h)	C (%)	i / n	S _{iso} (%)	VR (h ⁻¹)	A max obs. (h ⁻¹)	Période d'induction
7	20	1,5	87,3	6,3	86,3	792	1950	~20 min
18	-	1,5	91,0	4,3	81	647	1336	<<20 min

Conditions: PdCl₂(AsPh₃)₂: 0,1mmol; HCl_g: 40mmol; MeOH (8 cm³); Toluène (42 cm³); Propène: 100mmol;
T= 90°C; P_{CO}= 50 atm

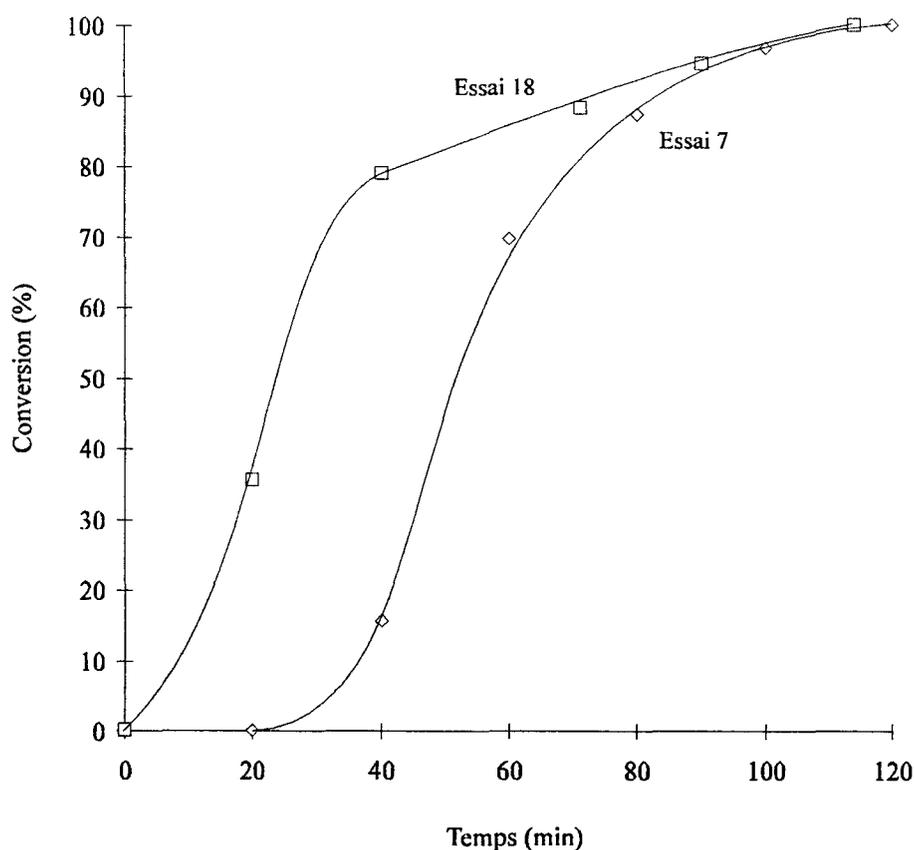


Figure 6: Influence de la présence d'un excès de ligand

La présence d'un excès de triphénylarsine induit une période d'induction mais n'améliore pas l'activité du catalyseur puisque les activités maximales observées restent voisines. Parallèlement, la sélectivité est plus influencée par cet excès. D'après ces observations, il semble donc qu'un excès de ligand permette de maintenir dans le milieu les espèces catalytiques régiosélectives en produit branché.

8.1.2.5 Influence de différents promoteurs

α- HCl et LiCl:

Tableau 9:

Essai	HCl (mmol)	LiCl (mmol)	t (h)	C (%)	i / n	S _{iso} (%)	VR (h ⁻¹)
7	40	-	1,3	87,3	6,3	86,3	792
19	20	-	1,7	93,9	5,6	84,8	650
20	10	-	1,7	78,8	6,0	85,7	465
15	5	-	1,7	51,5	6,9	87,4	303
21	-	-	20,5	1,8	5,5	84,6	0,9
22	5	2	1,7	58,8	6,0	85,7	349
23	20	2	1,5	77,7	5,7	85,1	717
24	-	2	2*	2,3	5,7	85,0	13

Conditions: PdCl₂(AsPh₃)₂: 0,1mmol; AsPh₃: 2mmol; MeOH (8 cm³); Toluène (42 cm³);

Propène: 100 mmol; T= 90 °C; P_{CO}= 50 atm.

*: la conversion s'arrête après 2h de réaction

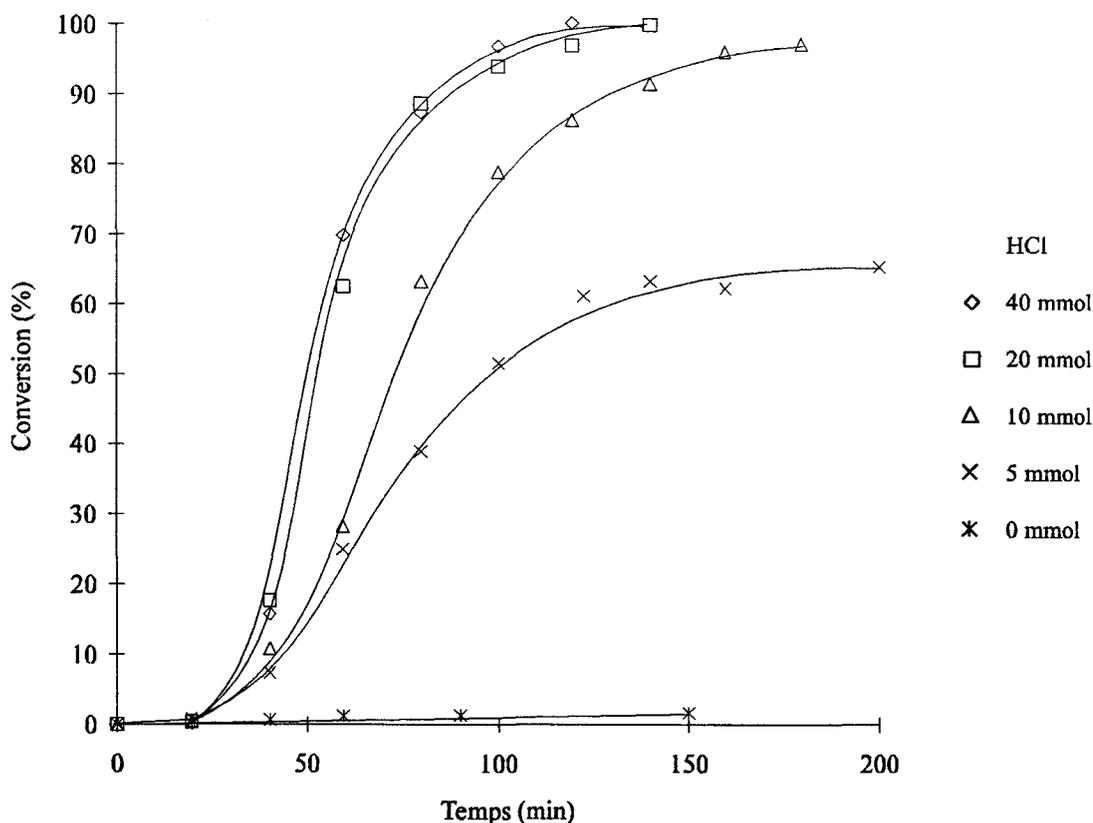


Figure 7: Influence de la quantité de HCl dans le milieu

Comme nous pouvons le constater sur la figure 7, la présence de HCl est nécessaire pour avoir une réelle activité du catalyseur. D'autre part, un rapport $\text{HCl}_g/[\text{Pd}]$ minimum est requis pour obtenir une conversion totale du substrat. L'essai 15 montre en effet qu'un rapport $\text{HCl}_g/[\text{Pd}] = 50$ est insuffisant dans les conditions opératoires où la réaction a lieu puisque, comme il a été vu précédemment lors de l'étude sur l'effet de la température, des conditions plus douces permettent une conversion totale. Pour des rapports $\text{HCl}_g/[\text{Pd}] \geq 200$, les activités sont relativement voisines.

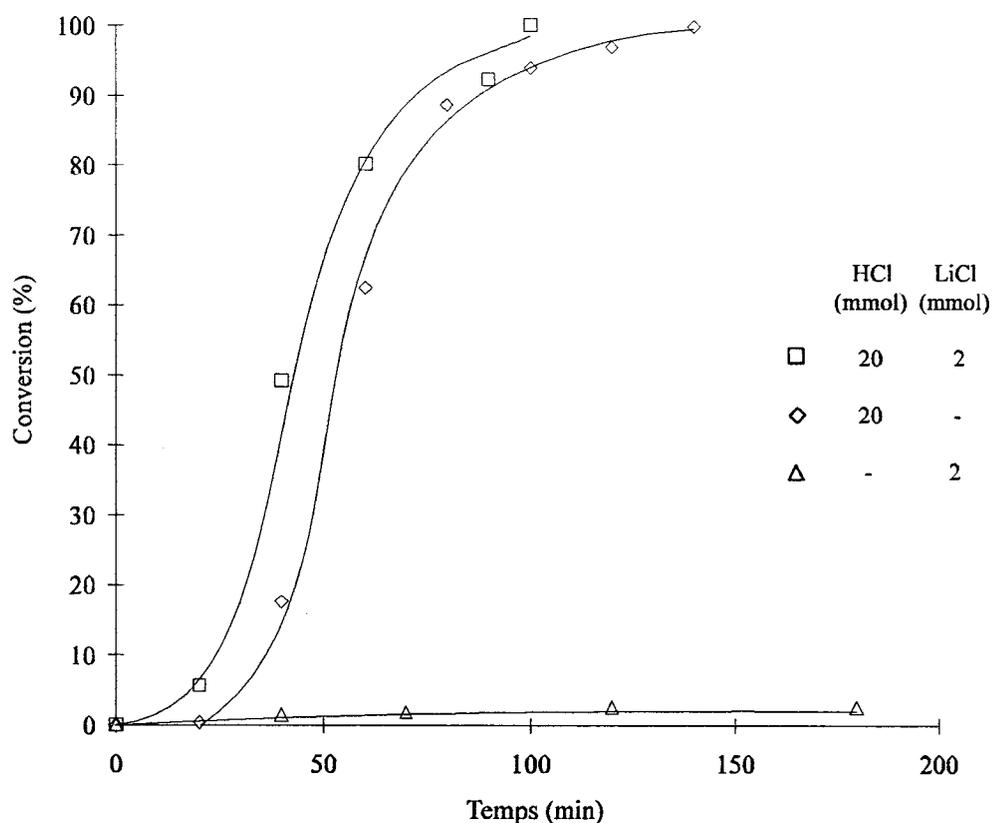


Figure 8: Association LiCl / HCl

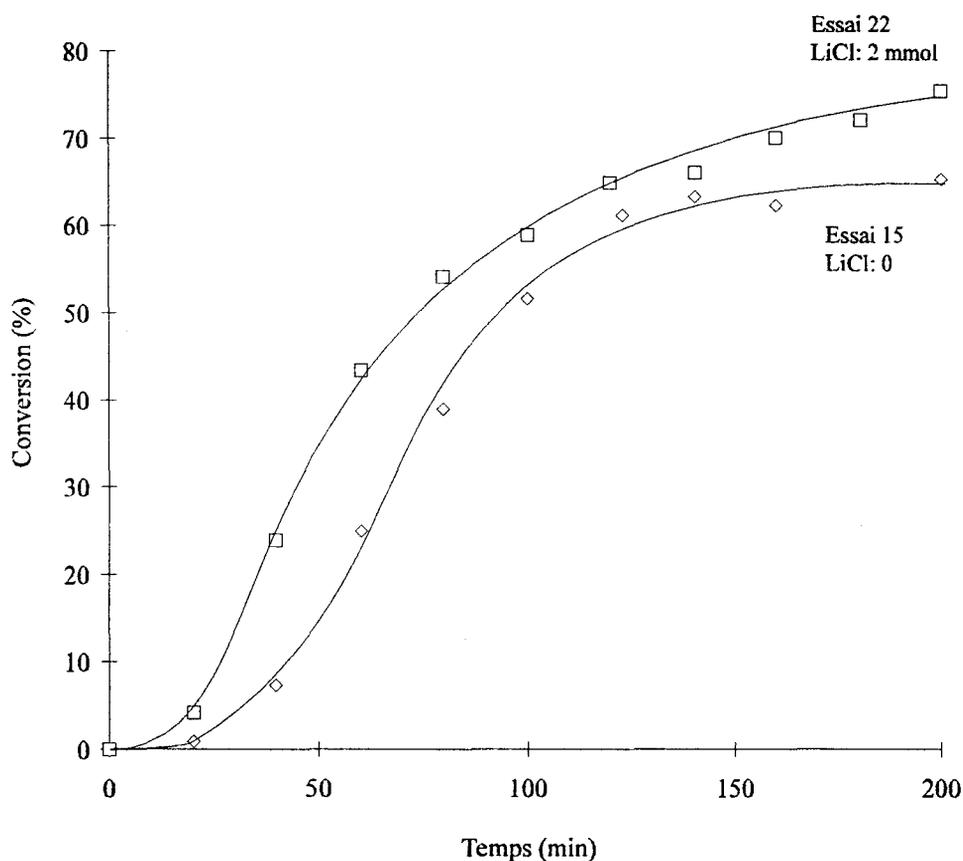


Figure 9: Effet de LiCl pour un rapport HCl/[Pd]= 50

Contrairement à ce qui a pu être observé dans la littérature avec le système $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2 / \text{PPh}_3$ [168, 169, 185], l'utilisation de LiCl n'a pas vraiment d'influence sur la sélectivité ni d'effet bénéfique sur l'activité lorsque celui-ci est utilisé seul. Cependant, nous pouvons constater une certaine synergie de la combinaison HCl/LiCl dans la mesure où LiCl semble diminuer la période d'induction. Il apparaît donc que ce promoteur, qui influe sur la formation de l'espèce catalytique, n'est pas suffisamment "puissant" pour stabiliser ou régénérer celle-ci en cours de réaction (figure 8). Malgré tout, l'association LiCl/ HCl_g permet de maintenir une certaine activité lorsque la quantité de HCl_g dans le milieu est faible ($\text{HCl}_g/[\text{Pd}] \leq 50$) (figure 9).

b- CuCl₂, H₂, CF₃CO₂H, H₂SO₄:

Tableau 10:

Essai	Acide (mmol)	promoteur (mmol)	t (h)	C (%)	i / n	S _{iso} (%)	VR (h ⁻¹)
19	HCl _g (20)	-	1,7	93,9	5,6	84,8	650
25	-	CuCl ₂ (2)	1	3,3	3,1	75,4	33
26	HCl _g (20)	CuCl ₂ (2)	1,5	88,1	3,7	78,7	674
27	-	H ₂ (10 atm)	1	-	-	-	-
28	H ₂ SO ₄ (20)	-	0,7	5,7	6,0	86	86
29	CF ₃ CO ₂ H (40)	-	1	-	-	-	-

Conditions: PdCl₂(AsPh₃)₂: 0,1mmol; AsPh₃: 2mmol; MeOH (8 cm³); Toluène (42 cm³);

Propène: 100mmol; T= 90°C; P_{CO}= 50 atm.

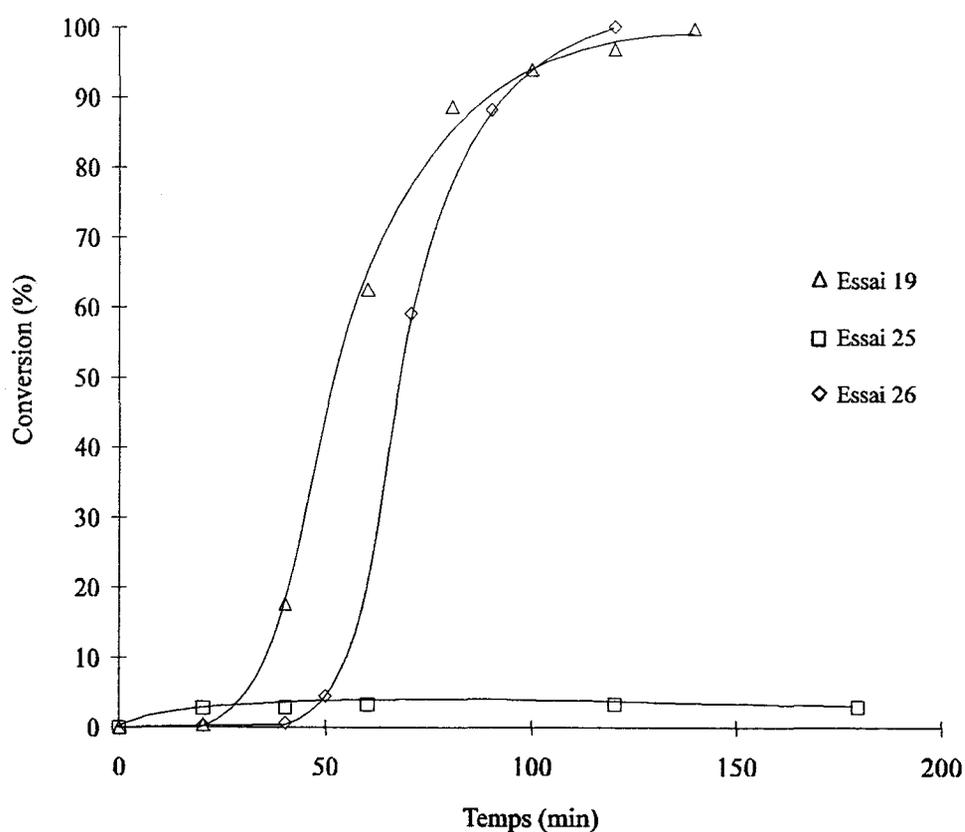


Figure 10: Effet de CuCl₂

Plusieurs rôles étaient attendus quant à l'utilisation de CuCl_2 :

CuCl_2 pourrait réoxyder le $\text{Pd}(0)$ éventuellement formé en cours de réaction ou stabiliser les espèces actives par complexation des Cl coordonnés au palladium [188].

En formant d'éventuels complexes $\text{Cu}_2(\text{AsPh}_3)_x\text{Cl}_2$ plus ou moins stables, la présence de l'excès de triphénylarsine pourrait être modulée et jouer ainsi sur la période d'induction.

A la vue de la figure 10, il s'avère que le cuivre influence surtout la période d'induction en l'augmentant. La sélectivité fortement diminuée pourrait s'expliquer par la formation d'espèces actives très encombrées également stables puisque l'activité intrinsèque est améliorée.

Cavinato et Toniolo ont pu constater avec le précurseur catalytique $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ que la réaction effectuée en présence de H_2 et sans HCl se fait avec une complète conversion du substrat [169, 170]. Quoi qu'il en soit, dans notre cas, H_2 inhibe la réaction.

L'emploi d'un acide tel que H_2SO_4 diminue la période d'induction, mais la réaction s'arrête très rapidement. Avec $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, aucune activité du catalyseur n'a été constatée.

8.1.2.6 Influence de la quantité de catalyseur et de substrat

Tableau 11:

Essai	Catalyseur (mmol)	t	C (%)	i / n	S _{iso} (%)	VR (h ⁻¹)	A max obs. (h ⁻¹)	Période d'induction
7	0,1	1,3	87,3	6,3	86,3	792	1950	~20 min
29	0,05	2	100	6,0	85,7	1129	1882	~20 min
30	0,1	1,5	100	6,6	87	1346	2554	~20-30 min

Conditions générales: AsPh₃ / Cata.= 20; HCl_g / Cata.= 400; MeOH (8 cm³); Toluène (42 cm³);

T= 90°C; P_{CO}= 50b; Propène: 100mmol (essais 7, 29) ou 200 mmol (essai 30)

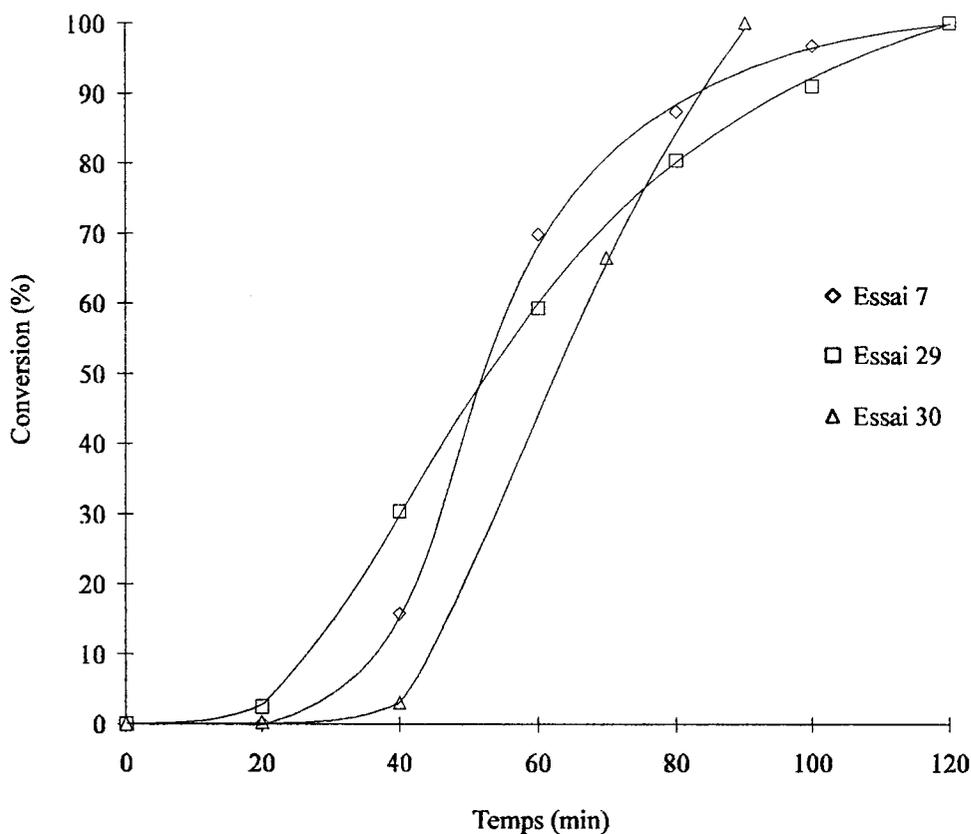


Figure 11: Influence de la quantité de catalyseur et de substrat

La comparaison des essais 7 et 29 indique qu'un effet de dilution du catalyseur est favorable à son activité, ou tout du moins permet à celui-ci d'être réactif dans son intégralité comme lorsqu'une plus grande quantité de substrat est utilisée (essai 30).

8.2 Catalyse en présence d'autres ligands

8.2.1 Complexe $PdCl_2(PPh_3)_2$

Tableau 12:

Essai	L / [Pd]	t (h)	C (%)	i / n	S _{iso} (%)	VR (h ⁻¹)
31 ^a	-	15	93	0,92	48	62
32	-	3	100	2,4	70,7	333
33	20	3	3	0,4	27,1	10
34 ^b	20	3	35,9	1,4	58,3	120

Conditions: [Pd]= $PdCl_2(PPh_3)_2$ = 0,1 mmol; HCl_g = 40 mmol; Toluène= 42ml; MeOH= 8 ml;

Propène= 100 mmol; T= 90 °C; P_{CO} = 50 atm.

^a: Résultat bibliographique [168], $PdCl_2(PPh_3)_2$ = 0,1 mmol; MeOH= 100 mmol;

Propène= 120 - 130 mmol.

^b: Ajout de 2 mmol de $CuCl_2$.

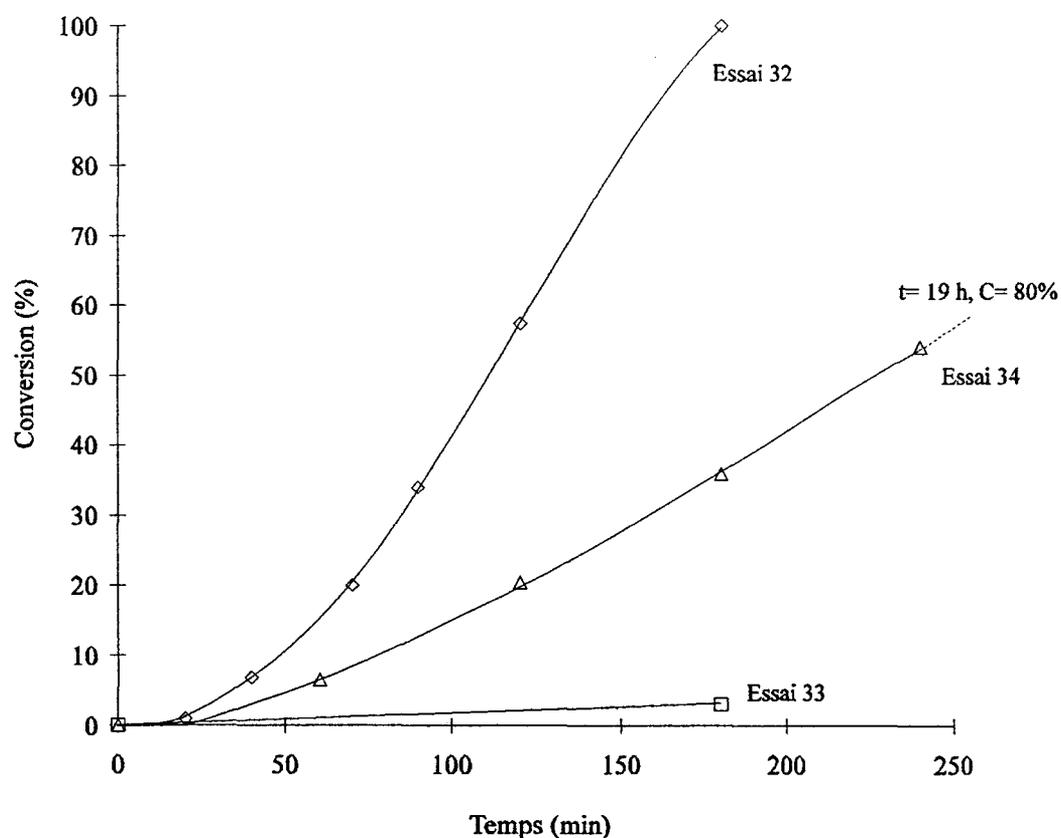


Figure 12: Utilisation du ligand PPh_3

Globalement, nous constatons des activités et des sélectivités plus faibles qu'avec la triphénylarsine. A la différence de cette dernière, un excès de PPh_3 engendre une nette diminution de l'activité et de la sélectivité, probablement due à la formation d'espèces fortement encombrées, PPh_3 étant plus coordinant que AsPh_3 (essais 32, 33). Cet effet "inhibiteur" peut être partiellement évité par l'ajout de CuCl_2 (essai 34) comme l'ont d'ailleurs proposé Yun, et Lee lors de l'hydroestérification du méthyl-4-styrène [189].

8.2.2 Complexes $\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ et $\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{OiPr})_3]_2$

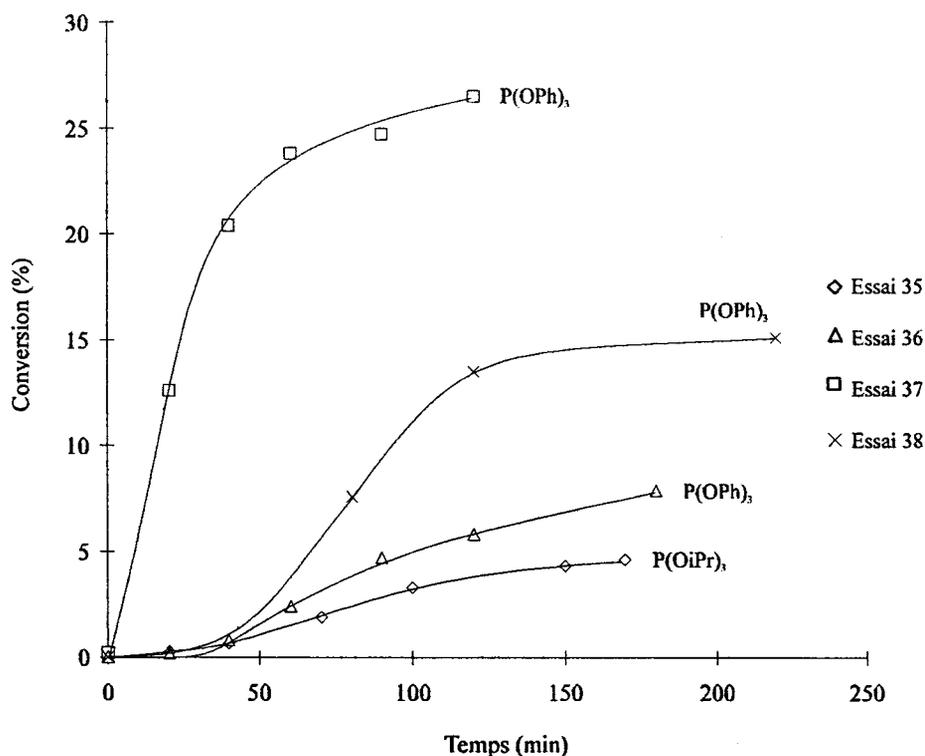
Tableau 13:

Essai	[Pd]	Ligand (mmol)	t (h)	C (%)	i / n	S_{iso} (%)	VR (h^{-1})
35	$\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{OiPr})_3]_2$	2	2,5	4,3	2,9	74,3	17
36	$\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	2	2	5,8	3,0	75	29
37	$\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	-	2	26,5	2,9	74,3	131
38 ^a	$\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	2	2	13,5	2,7	73	70

Conditions: $\text{PdCl}_2\text{L}_2=0,1$ mmol; $\text{HClg}= 40$ mmol; Toluène= 42 ml; MeOH= 8 ml; Propène= 100 mmol;

T= 90 °C; $P_{\text{CO}}= 50$ atm.

a: ajout de 2 mmol de CuCl_2 .



D'après les études menées par Tolman [190], les phosphites sont des ligands de caractère σ -donneur moins important que la triphénylphosphine. Par ailleurs, les angles de cône des deux phosphites que nous avons choisis sont comparables (128-130°) et ne constituent donc pas un paramètre entrant dans la comparaison. Les résultats obtenus nous indiquent que, malgré de meilleures sélectivités par rapport à PPh_3 , un excès de phosphite diminue toujours fortement l'activité du catalyseur. De plus, il a été observé la décomposition de ces ligands en milieu acide, donnant notamment lieu à la formation d'alcool (phénol).

8.2.3 Complexe $\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2$

En utilisant le ligand $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, nous avons cherché à augmenter le pouvoir π -accepteur du phosphore afin d'approcher au mieux les caractères de AsPh_3 .

Chang et Zink, lors d'une étude sur les complexes PtCl_3L^- , ont pu établir d'après les spectres d'absorption électronique et les paramètres de champs de ligand, une classification sommaire de différents ligands en fonction de leurs caractères σ -donneur et π -accepteur [191].

Caractère σ -donneur $\text{PEt}_3 > \text{NMe}_3 > \text{PPh}_3 > \text{AsPh}_3 > \text{C}_2\text{H}_4 > \text{Cl} > \text{Br}$

Caractère π -accepteur $\text{C}_2\text{H}_4 > \text{AsPh}_3 > \text{PPh}_3 > \text{PEt}_3 > \text{NMe}_3$

Par ailleurs, les essais qui suivent ont été réalisés en ayant à l'esprit les récents travaux de Horvath et Rabai, qui se sont inspirés du concept de la catalyse en milieu biphasique en remplaçant le système phase organique / phase aqueuse communément utilisé, par le système phase organique / phase fluorée, en présence de catalyseurs possédant des ligands comportant des chaînes fluorées. Cette association permet notamment l'hydroformylation d'oléfines peu miscibles dans l'eau ou la catalyse en présence d'espèces sensibles à l'eau. L'avantage de ce procédé est bien sûr la séparation facile du catalyseur des produits de la réaction [192].

Les deux essais réalisés sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 14:

Essai	$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 / [\text{Pd}]$	t (h)	C (%)	i / n	S_{iso} (%)	VR (h^{-1})
39	-	1,5	49,4	2,8	73,7	322
40	20	1,5	40,4	2,9	74,3	264

Conditions: $[\text{Pd}] = \text{PdCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2 = 0,1 \text{ mmol}$; Propène = 100 mmol; Toluène = 42 ml; MeOH = 8ml;

$P_{\text{CO}} = 50 \text{ atm}$; $T = 90^\circ\text{C}$

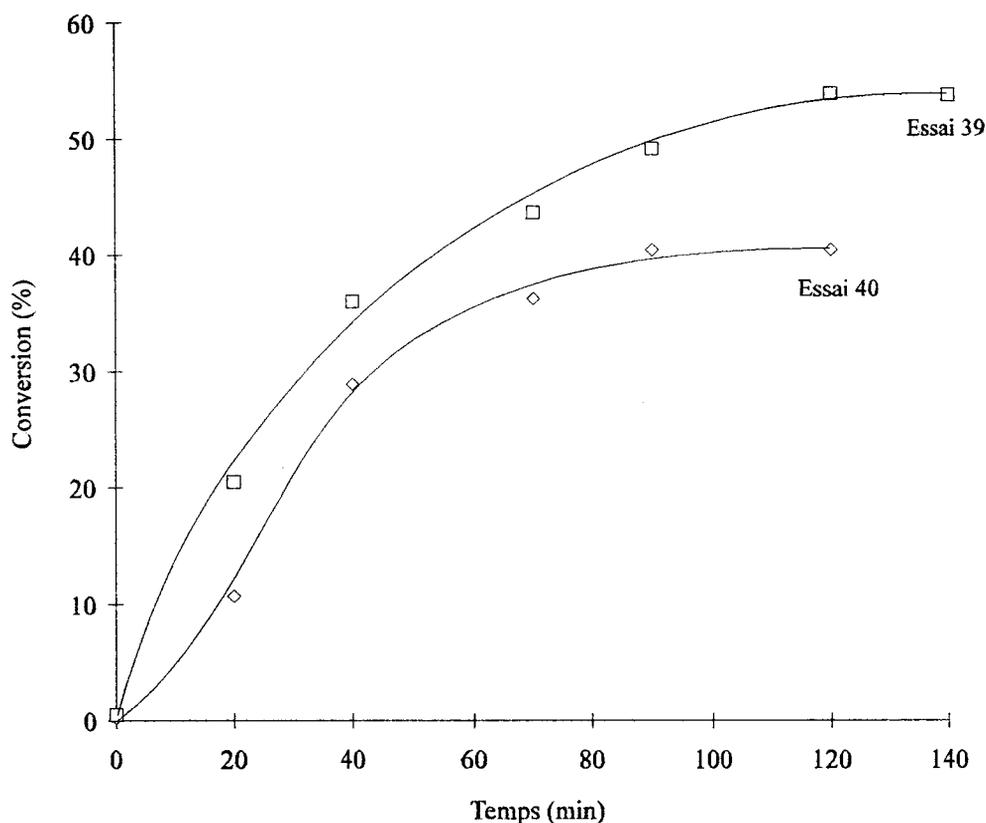


Figure 14: Utilisation du ligand $P(C_6F_5)_3$

Nous constatons que l'effet inhibiteur d'un excès de ligand est bien moindre que ce qui a été rencontré avec d'autres phosphines. De plus, la sélectivité est améliorée par rapport au ligand PPh_3 . Malgré tout, la conversion s'arrête après 1h30 à 2h de réaction, ce qui laisse penser à une décomposition du ligand ou du catalyseur sur lequel $P(C_6F_5)_3$ ne serait pas assez coordonnant pour assurer la stabilité des espèces actives dans le milieu.

8.2.4 Autres complexes

Il nous est paru utile de tester des ligands très divers de par leurs caractéristiques (angle de cône, caractères σ -donneurs et π -accepteurs, etc...) afin de voir s'il était possible d'en tirer une quelconque corrélation.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 15:

Essai	[Pd] (mmol)	Ligand et promoteur (mmol)	t (h)	C (%)	i/n	S _{iso} (%)	TOF (h ⁻¹)
41	PdCl ₂ (0,1)	HCl _g (40)	1,7	47,6	2,7	73,1	244
42	PdCl ₂ (0,1)	PPh ₂ (o-tolyl) (2) HCl _g (40) + CuCl ₂ (2)	16	67,3	2,2	68,7	110
43	PdCl ₂ (0,1)	P(NMe ₂) ₃ (2) HCl _g (40) + CuCl ₂ (2)	4,5	5,7	2,5	71,4	13
44	PdCl ₂ (0,1)	Ph ₂ As(CH ₂) ₂ AsPh ₂ (2) HCl _g (40)	1,5	-	-	-	-
45	PdCl ₂ (0,1)	Ph ₂ As(CH ₂) ₂ PPh ₂ (1) HCl _g (40)	19	0,7	3,8	79,2	
46	PdCl ₂ [PPh ₂ SC ₂ H ₅] ₂ (0,1)	HCl _g (40)	2	6	2,2	68,7	30
47	PdCl ₂ (phen) (0,05)	HCl _g (20)	1,7	7,4	2,9	74,2	86,3
48	PdCl ₂ (0,1)	phénanthroline (2) HCl _g (40) + CuCl ₂ (2)	2	12,2	2,6	72,2	61
49	PdCl ₂ (1,1'-Bis (dpp) ferrocène) (0,1)	HCl _g (40)	1,3	8,5	2,5	71,1	62,4
			26	97,7	0,4	29,8	36,1
50	PdCl ₂ (TPPMS) ₂ (0,05)	HCl _g (20)	3,3	37,2	1,5	60,6	204

Conditions: Toluène (42 cm³); MeOH (8 cm³); propène: 100 mmol; T= 90°C; P_{CO}= 50 atm

La première remarque que nous pouvons faire à la vue de ces résultats est la chute de l'activité du catalyseur pratiquement dans tous les cas, sauf lorsqu'un ligand tel que le 1,1'-Bis(dpp)ferrocène, connu notamment pour favoriser l'élimination réductrice [193, 194], est

utilisé. Lors de cet essai, nous avons pu noter l'évolution inhabituelle du rapport i/n qui, jusque-là, était constant tout au long de la réaction. Ici, le rapport atteint rapidement un optimum à 2,7 puis diminue pour être finalement de 0,4 en fin de réaction.

Même si l'utilisation de CuCl_2 diminue légèrement la sélectivité en produit branché, nous pouvons dire que les rapports i/n sont relativement homogènes et ne semblent pas être trop dépendants de l'angle de cône du ligand (tableau 16).

Tableau 16:

	P(OPh)_3	P(OiPr)_3	PPh_3	$\text{P(NMe}_2)_3$	$\text{P(C}_6\text{F}_5)_3$
θ (°)	128	130	145	157	184
i/n	2,9	3,0	2,4	2,5	2,8

8.2.5 Triphénylarsine modifiée et catalyse homogène supportée

Dans cette partie, nous avons modifié la triphénylarsine, afin de la rendre plus acide en la dotant pour cela de groupements SO_3Na (SO_3H en milieu acide) dans l'espoir d'une augmentation des activités et sélectivités du catalyseur, et également dans le but de mettre en oeuvre un procédé de catalyse homogène supportée, qui faciliterait le recyclage du palladium. Ainsi, nous avons déposé notre catalyseur sur de la silice en phase méthanolique.

Les résultats suivants ont été obtenus:

Tableau 17:

Essai	[Pd] (mmol)	Milieu (cm^3)	t (h)	C (%)	i/n	S_{iso} (%)	VR (h^{-1})
51	PdCl_2 (0,1) $\text{As(C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na)}_3$ (3,3)	MeOH / Toluène (8 / 42)	1,3	87,9	4,2	80,7	696
52	Na_2PdCl_4 (0,2) $\text{As(C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na)}_3$ (0,64) Silice 60Å (9g)	MeOH / Toluène (9,8 / 42)	0,7	41,6	4,2	80,7	309

Conditions: propène: 100 mmol; HCl_g : 40 mmol; $T=90^\circ\text{C}$; $P_{\text{CO}}=50\text{atm}$

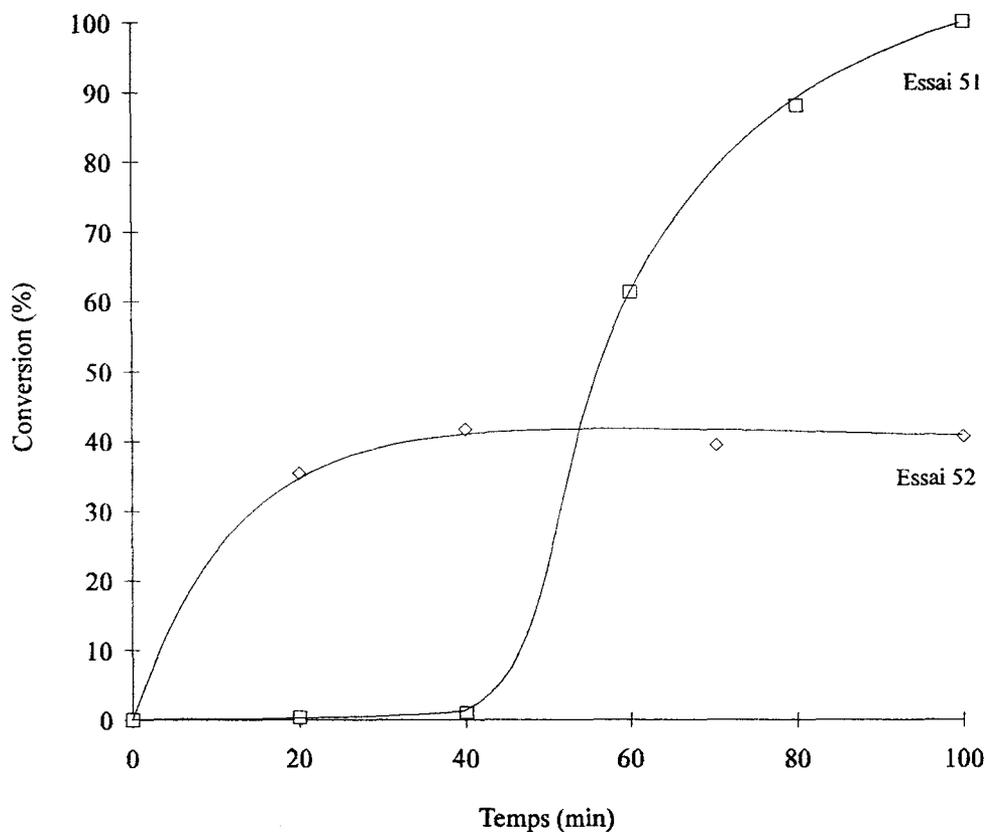


Figure 15: Essai de catalyse supportée en phase homogène

L'utilisation du système $\text{PdCl}_2 / \text{As}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$ en phase homogène donne de moins bons résultats que $\text{PdCl}_2(\text{AsPh}_3)_2$ en ce qui concerne la sélectivité. Au niveau du temps de réaction, la période d'induction de 40 min est compensée par une forte activité intrinsèque.

Le fait de déposer le catalyseur sur de la silice engendre une suppression de la période d'induction mais également une chute rapide du système catalytique que nous n'avons pas été en mesure d'expliquer.

8.3 Etude des complexes intermédiaires

8.3.1 Réactivité des complexes $(iPrCO)PdCl(PPh_3)_2$

et $(nPrCO)PdCl(PPh_3)_2$

Afin de mieux comprendre le rôle des différents éléments du milieu, nous avons testé la réactivité du complexe intermédiaire acyl-palladium avec le méthanol, HCl_g et $LiCl$, selon la température.

Nous avons pour cela opté pour le ligand PPh_3 , principalement pour des raisons de facilité d'analyse.

8.3.1.1 Résultats:

Tableau 18:

Essai	Complexe	MeOH (cm^3)	Promoteur (mmol)	P (atm)	T (°C)	C (%)	S_{iso} (%)
53	$(iPrCO)PdCl(PPh_3)_2$	1	-	10 (N_2)	90	~100	100
54	$(iPrCO)PdCl(PPh_3)_2$	1	-	10 (N_2)	25	5	100
55	$(iPrCO)PdCl(PPh_3)_2$	1	-	30 (CO)	90	~100	100
56	$(iPrCO)PdCl(PPh_3)_2$	-	HCl_g (4,3)	30 (CO)	90	~100	100
57	$(iPrCO)PdCl(PPh_3)_2$	-	-	30 (CO)	90	10	100
58	$(iPrCO)PdCl(PPh_3)_2$	1	HCl_g (4,3)	30 (CO)	25	0	0
59	$(nPrCO)PdCl(PPh_3)_2$	-	HCl_g (4,3)	30 (CO)	90	~100	100% n
60	$(iPrCO)PdCl(PPh_3)_2$	-	$LiCl$ (4,3)	30 (CO)	90	0	0

Conditions: Complexe: 0,2mmol ; Toluène pour $V_{tot}= 5 cm^3$; temps de chauffage: 1h

C(%): rendement en composé RCOX (R=iPr, nPr ; X= -OMe, -Cl)

S_{iso} : pourcentage de composé iPrCOX sur l'ensemble RCOX formé.

Nous pouvons constater que les complexes acyl-palladium ne sont totalement convertis que lorsqu'il y a activation thermique, en présence de méthanol (essais 55, 57) ou de HCl (essais 56, 57) pour donner un butyrate de méthyle ou un chlorure de butyryle.

L'essai 60 nous montre que $LiCl$ n'a manifestement pas le même effet que HCl puisqu'aucune conversion n'est observée.

8.3.1.2 Analyse du complexe après réaction:

Les analyses RMN du ^{31}P ont été réalisées sur les solides récupérés après évaporation des solutions brutes.

Tableau 19:

Essai	(iPrCO)PdCl(PPh ₃) ₂	(nPrCO)PdCl(PPh ₃) ₂	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	O=PPh ₃	inconnus (ppm)
53	+	-	+	+	221,3 (majoritaire) 19,5; 12,6; 11,8; 11,1
54	+	-	+	ε	-
55	ε	-	+	+	22,0; 32,9
56	-	-	+	-	-
57	+	+	+	+	-
58	+	-	ε	-	-
59	-	-	+	-	-
60	+	-	ε	ε	-

+ / -: présence ou absence du pic RMN ^{31}P caractéristique de l'espèce considérée, ε: pic de l'espèce considérée minoritaire vis à vis des autres pic RMN ^{31}P ; (CDCl₃, 25°C)

Celles ci nous indiquent que le complexe acyl-palladium est majoritairement transformé en PdCl₂(PPh₃)₂, sauf lorsque la réaction se fait sous pression d'azote. Il apparaît en effet un sous-produit majoritaire à 221 ppm, non caractérisé, ainsi que des quantités notables de benzène qui pourraient être formées via la formation d'espèces palladium orthométallé [185]. Ce premier sous-produit n'est plus observé quand l'essai est effectué sous pression de monoxyde de carbone.

Un autre sous-produit identifié est l'oxyde de triphénylphosphine, dont la formation peut être évitée par la présence dans le milieu de HCl anhydre.

8.3.2 Formation et isomérisation des complexes acyl-palladium

Comme nous l'avons souligné dans la partie bibliographique au chapitre 6.1.3, les complexes (RCO)PdCl(PPh₃)₂ peuvent être isolés lorsque la réaction est effectuée en présence d'un nucléophile tel que l'éthanol.

Nous avons donc reproduit ces essais en les appliquant au complexe PdCl₂(AsPh₃)₂, afin de se faire une idée de la stabilité des complexes acyl-palladium correspondants.

Tableau 20:

Essai	Complexe	Esters formés (RCO)PdClL ₂ *	
		i/n	i/n
61	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	0,3	0,05
62	PdCl ₂ (AsPh ₃) ₂	4,5	non détectés

Conditions: Complexe: 0,5 mmol; Ligand: 1 mmol

EtOH: 20 cm³; propène: 100 mmol

16h à 90°C sous 80 atm de CO puis 24h à 25°C

*: identifié par RMN ³¹P et ¹H

Il apparaît avec le complexe PdCl₂(PPh₃)₂ une différence notable entre le rapport i/n des esters et des complexes acyl-palladium formés, qui pourrait s'expliquer par une vitesse de réaction différente de ces complexes vis à vis du composé nucléophile.

Outre ces espèces, il a également été observé la présence de PdCl₂(PPh₃)₂ restant et d'oxyde de triphénylphosphine.

Pour ce qui est de PdCl₂(AsPh₃)₂, plusieurs tentatives ont été réalisées en écourtant le temps de réaction, mais les analyses RMN ¹H et ¹³C n'ont révélé que la présence de AsPh₃. Nous avons aussi constaté la formation de Pd(0) métallique sur les parois de l'autoclave. Les complexes acyl-palladium arséniés seraient donc bien moins stables que leurs homologues phosphinés.

Pour clore ce chapitre, nous avons étudié le comportement des complexes (RCO)PdCl(PPh₃)₂ dans les conditions usuelles de catalyse, mais en absence de coréactif nucléophile.

Tableau 21: Sélectivité en groupement iso sur le complexe (RCO)PdCl(PPh₃)₂ après isomérisation

Essai	Complexe	Sélectivité en groupement iso (%)	
		³¹ P	¹ H
63	(iPrCO)PdCl(PPh ₃) ₂	58	52
64	(nPrCO)PdCl(PPh ₃) ₂	59	66

Conditions: complexe: 0,2mmol, Toluène: 10ml, propène: 100mmol

55b CO à 90°C pendant 24h puis 55b CO à 25°C pendant 17h

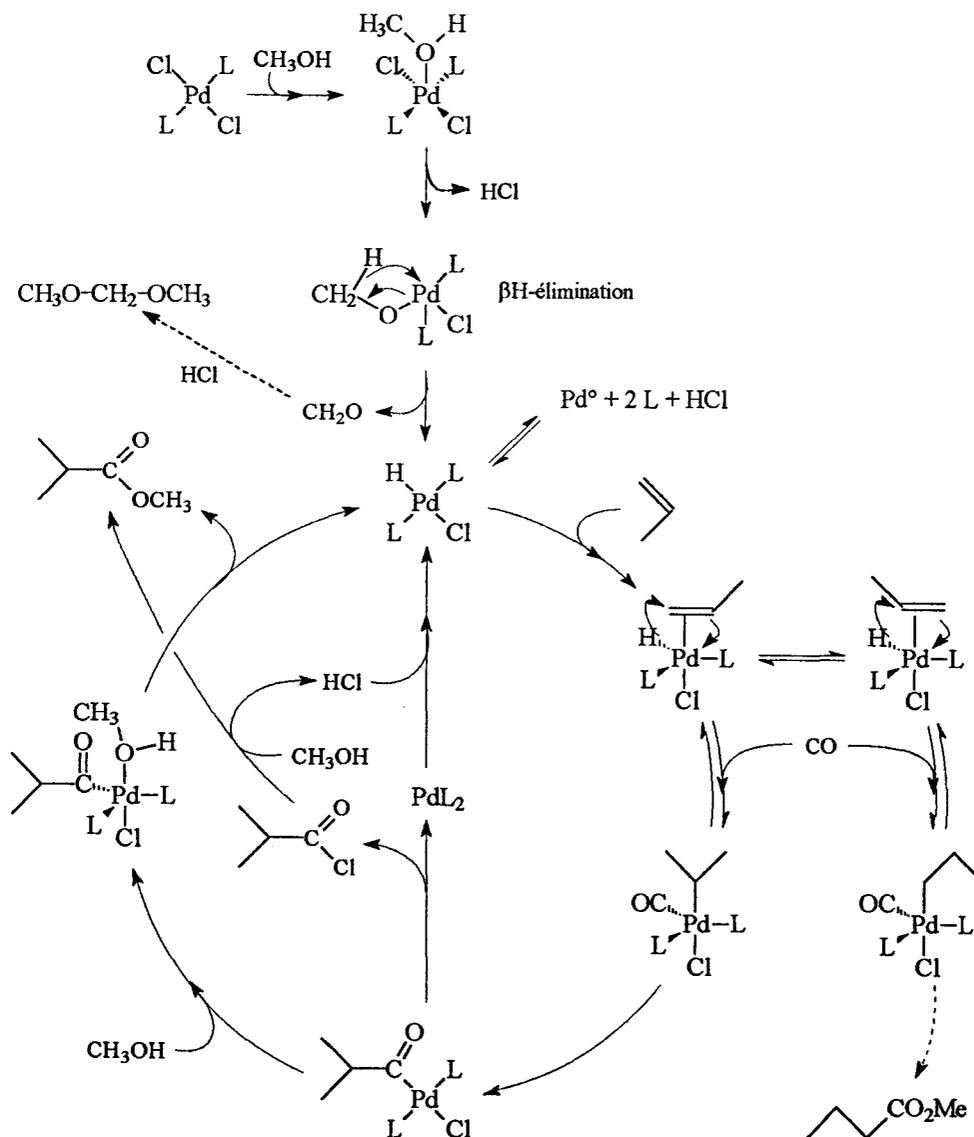
Les résultats ci-dessus indiquent que l'isomérisation des complexes acyl-palladium a lieu sous pression de CO, en présence de propène, et évolue vers un état d'équilibre où le rapport i/n est d'environ 1,5.

La sélectivité plus élevée que nous obtenons en catalyse ($i/n= 2,4$ sans excès de ligand) peut s'expliquer par le fait que cette étape d'isomérisation soit d'une part lente et, d'autre part, fortement minimisée en présence d'un nucléophile comme le méthanol.

Ainsi, le rapport i/n serait majoritairement gouverné par l'étape d'insertion de l'oléfine dans la liaison H-[Pd].

8.4 Proposition d'un cycle catalytique

En prenant compte de tout ce que nous venons de voir, nous pouvons proposer le cycle catalytique suivant:



Bien que la présence de méthylal n'est put être, dans nos conditions, détectée avec certitude, il semble que cette voie de formation d'un hydrure de palladium via une β H-élimination sur un complexe alcoypalladium soit tout de même concevable [195], car elle peut expliquer que la réaction soit catalytique avec un système $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2 / \text{PPh}_3 / \text{EtOH}$ sans HCl.

Selon le caractère π -accepteur du ligand, la liaison H-Pd, sur le complexe HPdCIL_2 , est plus ou moins affaiblit par l'effet de rétrodonation au niveau de la liaison Ligand-Pd. Ainsi, la réaction d'insertion-migration de l'oléfine dans la liaison H-Pd peut être vu comme l'addition formelle de H^+ (conduisant au dérivé branché) ou de H^- (conduisant au dérivé linéaire).

D'après ce qui a été observé à partir de notre étude des complexes intermédiaires, nous avons pu constater qu'il pouvait se former le chlorure d'acide à partir des complexes acyl-palladium, par une étape d'élimination réductrice. Nous avons donc intégré cette voie dans notre cycle catalytique.

8.5 Conclusion

La comparaison des ligands AsPh_3 et PPh_3 , dans l'hydroestérification du propène catalysée par le système $[\text{Pd}] / \text{HCl} / \text{L}$, nous a permis de constater de nettes différences quant à la sélectivité en produit branché et l'effet inhibiteur d'un excès de PPh_3 sur l'activité de la réaction.

Il semble que ces différences soient à attribuer au caractère π -accepteur du ligand, celui de AsPh_3 étant plus important que PPh_3 .

Comparé à l'utilisation de ce dernier, celle d'une phosphine modifiée, comme $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, apporte une légère amélioration de la sélectivité et un effet inhibiteur nettement moins marqué. Cependant, la conversion du substrat n'est pas complète et est peut être due à un pouvoir π -accepteur trop important ou σ -donneur trop faible qui rend la coordination de ce ligand sur le métal difficile.

Nous avons également pu observer que cet effet inhibiteur peut être partiellement relevé par l'ajout de CuCl_2 , régulant probablement l'excès de phosphine dans le milieu par formation de complexes $\text{Cu}_2\text{L}_x\text{Cl}_2$.

La présence d' HCl paraît être indispensable au système $[\text{Pd}] / \text{AsPh}_3$ et ne peut être remplacée par LiCl .

Enfin, l'étude des différents paramètres régissant la réaction a montré que ceux-ci influencent peu la sélectivité et jouent surtout sur la période d'induction et l'activité intrinsèque.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ces travaux, nous avons été amenés à étudier trois voies de synthèse pouvant conduire à des précurseurs du méthacrylate de méthyle:

* La première est la carbonylation d'un halogénure d'isopropyle ou, plus particulièrement, des chlorures, bromures et iodures d'isopropyle. Trois modes d'activation ont été examinés:

- l'addition oxydante en présence d'un catalyseur au rhodium se révèle peu active et semble, à l'heure actuelle, difficile à améliorer.

- la substitution nucléophile, en présence d'un complexe carbonyle du cobalt, présente de relativement bonnes réactivité et sélectivité avec l'iodure d'isopropyle. Cette réactivité est nettement moindre avec le bromure qui est, de plus, sujet à une réaction secondaire donnant lieu à la formation d'isopropanol, mais qui semble pouvoir être modulée par l'ajout d'un agent de transfert de phase. Bien qu'industriellement ce système ne soit actuellement pas viable pour des raisons que nous avons déjà invoquées, une étude plus poussée dans ce domaine pourrait être scientifiquement intéressante.

- la formation d'un carbocation par réaction d' AlCl_3 sur le chlorure d'isopropyle offre sans conteste la meilleure sélectivité en isomère branché mais a l'énorme désavantage d'être une réaction stoechiométrique. Si le changement de la nature même de l'acide de Lewis ou la modulation de l'acidité d' AlCl_3 par des sels fondus d'imidazolium n'ont pu rendre le système catalytique, les efforts doivent se poursuivre et, dans ce sens, l'association acide de Lewis et composé organométallique serait une voie à exploiter.

* La seconde est la carbonylation de l'isopropanol, dont le procédé repose sur celui de carbonylation du méthanol (procédé Monsanto). Ce procédé a l'inconvénient de donner lieu à de faibles sélectivités en isomère branché, du fait de phénomènes de β H-élimination, dont nous n'avons pas été en mesure de nous affranchir.

Actuellement, les recherches concernent surtout le méthanol et s'orientent vers l'utilisation de ligands bidentates qui permettent d'abaisser les conditions de température et de pression, ou d'augmenter l'activité.

Par ailleurs, les ligands bidentates sont connus pour stabiliser les espèces alkyl-métal contre la β H-élimination. En considérant notre cas, nous pourrions donc continuer dans cette voie en nous inspirant également de ligands tels que le 1,1'-bis (diphénylphosphino) ferrocène, qui sont capables de rendre l'élimination réductrice beaucoup plus rapide que la β H-élimination [193].

* La troisième est l'hydroestérification du propylène, catalysée par le système [Pd] / L / HCl, qui présente des activités bien supérieures aux deux voies précédentes.

Nous avons pu, au cours de son étude, comparer les effets de différents ligands et des divers paramètres qui régissent la réaction.

Les bons résultats obtenus avec AsPh_3 semblent devoir être accordés au pouvoir π -accepteur de celui-ci.

Des tentatives d'approches de ce caractère avec des phosphines se révèlent délicates. Elle restent néanmoins à approfondir et, plus particulièrement, avec des phosphines modifiées comportant des chaînes alkyles fluorées, qui pourraient ainsi offrir la possibilité de moduler le pouvoir π -accepteur, et de travailler dans un milieu biphasique composé d'une phase organique et d'une phase fluorée.

D'autre part, l'hydroestérification du propylène à température ambiante et pression atmosphérique, catalysée par le palladium en présence du système de réoxydation HCl / CuCl_2 / O_2 , présente de l'intérêt au niveau des sélectivités qui peuvent être obtenues ($i/n \sim 20$) mais se trouve limitée par sa faible activité ($< 10 \text{ h}^{-1}$).

Quelques essais de transfert de cette réaction en autoclave, sous pression et température plus élevées, n'ont pas été concluants. L'utilisation du milieu biphasique cité plus haut serait à exploiter, car les solvants fluorés utilisés sont connus pour permettre une bonne solubilité de l'oxygène, ce qui pourrait ainsi favoriser la réoxydation du palladium.

Partie expérimentale

Partie expérimentale

1 Solvants et produits

Les solvants utilisés pour la synthèse des complexes ainsi que pour les réactions catalytiques et l'étude des complexes intermédiaires ont été distillés sous azote (Air Liquide, Qualité U) sur un agent desséchant. L'éther éthylique et le toluène, après avoir été préalablement préséchés et déperoxydés par passage sur de l'alumine basique (WOELM superactivée), ont été distillés sur le céthyle de l'acétophénone formé en présence de sodium ou de l'amalgame sodium / potassium.

Le dichlorométhane et le chloroforme ont été distillés sur le chlorure de calcium. Le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol et le tertibutanol ont été obtenus par distillation magnésienne. Ces produits ont été conservés en tube de Schlenk sous azote.

Les dérivés halogénés ont été préalablement déperoxydés par passage sur de l'alumine neutre (WOELM superactivée) puis convenablement dégazés par barbotage d'azote sous agitation puis de rapides purges cycliques vide - azote.

Le chlorure d'aluminium (AlCl_3) est purifié par sublimation sous courant d'azote dans un appareil en verre spécialement conçu pour pouvoir sublimer 10 à 15g d' AlCl_3 et pour permettre sa récupération sous azote.

2 Autoclaves

Sauf précision, la plupart des réactions de catalyse ont été réalisées dans un autoclave en Hastelloy de 100 ml, pouvant supporter une pression de 300 bar et une température de 250 °C. Ce réacteur est équipé des éléments suivants:

- deux pastilles d'éclatement calibrées à 200 bar,
- un manomètre,
- un gobelet en Téflon,
- un puits thermométrique muni d'une gaine en Téflon,

- une prise d'échantillon,
- une entrée pour l'introduction des gaz,
- un orifice pour l'introduction des liquides, et pouvant être surmonté d'un ballast à liquide composé d'un réservoir en acier de 50 ml et équipé de la tuyauterie nécessaire pour l'isolement ou l'équilibrage sous la même pression que l'autoclave.
- un ballast à gaz permettant de maintenir la pression désirée pendant toute la durée de la réaction.

Le chauffage est assuré par un four électrique équipé d'un régulateur de température et muni d'un disjoncteur en cas de surchauffe.

Selon le volume de solution mis en jeu, l'agitation est assurée par un agitateur mécanique ou magnétique.

Les différents essais pour l'étude des complexes intermédiaires dans l'hydroestérification du propène, ont été effectués dans un autoclave en acier inox d'une capacité de 50 ml, muni d'une double paroi prévue pour la circulation d'un fluide thermostaté.

L'équipement est composé des deux pastilles de sécurité, d'un manomètre, d'une entrée pour l'introduction des gaz et d'un orifice pour l'introduction des liquides. L'agitation est assurée magnétiquement.

3 Analyses

3.1 Chromatographie phase vapeur

Les analyses chromatographiques sont réalisées sur une colonne capillaire FFAP-CB (25 m x 0,32 mm) lorsque les produits cibles sont l'acide iso et n-butyrique, et sur une colonne capillaire CP SIL 5 CB (25 m x 0,12 mm) lorsque les produits cibles sont des butyrates.

Le chromatographe est un appareil CHROMPACK CP 9001 muni d'un détecteur à ionisation de flamme. Le gaz vecteur est l'azote (0,35 bar).

3.2 Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN du proton ^1H , du carbone ^{13}C et du phosphore ^{31}P ont été obtenus à l'aide d'un appareil Brücker AC-300.

3.3 Spectrométrie de masse

Les analyses spectroscopiques de masse ont été obtenues sur un spectromètre NERMAG R10-10H quadripolaire, couplé à une colonne chromatographique BPX5 (gaz vecteur: hélium)

3.4 Infra-Rouge

Les analyses infra-rouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier NICOLET 510FT. La résolution est de 4 cm^{-1} . Les fenêtres du porteur liquide sont en NaCl, et les spectres de solides sont réalisées à partir de pastilles en KBr.

4 Carbonylation du chlorure d'isopropyle en présence d'un acide de Lewis

4.1 Exemple typique de test catalytique

Nous présentons ici l'essai 7 comme référence:

4,98g (37,4 mmol) d' AlCl_3 pesés sous azote sont introduits dans l'autoclave qui est alors mis sous atmosphère inerte après avoir été purgé.

28 ml (311 mmol) de chlorure d'isopropyle sous azote, sont transférés par seringue dans le ballast à liquide préalablement purgé et mis sous atmosphère inerte.

L'autoclave est ensuite refroidit à $\sim 0^\circ\text{C}$ à l'aide d'un bain d'azote liquide. L'ensemble autoclave + ballast à liquide est alors pressurisé à 50 bar de CO à l'aide du ballast à gaz.

Le chlorure d'isopropyle est ajouté lentement dans l'autoclave sous agitation. La température est maintenue à la valeur désirée pendant les 40 min de réaction.

Un excès d'isopropanol est introduit dans le ballast à liquide, après que celui-ci est été isolé de l'autoclave par fermeture des vannes adéquates, puis purgé et remis sous azote.

Le ballast à liquide est remis sous la même pression que l'autoclave, et l'alcool est lentement ajouté au milieu sous agitation, en laissant la température remonter.

L'autoclave est purgé puis le milieu est filtré. Une quantité connue d'étalon (n-butyrate de n-propyle) est ajouté à la solution qui est analysée par chromatographie en phase vapeur.

4.2 Synthèse d'un sel fondu

4.2.1 Synthèse du chlorure de 1-méthyl-3-butyl-imidazolium

La synthèse de différents chlorures de dialkylimidazolium a été décrite par Wilkes et son équipe [196]. Le chlorure de 1-méthyl-3-butyl-imidazolium est obtenu en portant à reflux

pendant 24 heures, sous azote, un mélange de 150,6g (1,62 mol) de chlorobutane séché sur tamis, et de 87,2g (1,06 mol) de méthylimidazole préalablement distillé.

L'excès de chlorobutane est éliminé sous vide. Le produit obtenu après cristallisation est composé de cristaux blanc très hygroscopiques. Ce sel est ensuite recristallisé dans un mélange acétonitrile / acétate d'éthyle, sous azote. (spectres RMN en annexe 5)

4.2.2 Préparation du sel fondu à base de chlorure d'aluminium

Le sel fondu $\text{AlCl}_3\text{-MeBuImCl}$ est préparé en mélangeant des masses données de sel d'imidazolium et de chlorure d'aluminium de manière à avoir la composition désirée, dans notre cas, un sel à 67% molaire d' AlCl_3 . L'addition doit être réalisée sous azote et très lentement car la réaction est exothermique et toute surchauffe peut entraîner la décomposition partielle du sel organique. Par conséquent, le chlorure d'aluminium est ajouté par petites portions, sous agitation rapide, au sel d'imidazolium qui est refroidit dans un bain acétone-glace. On laisse ensuite revenir à température ambiante et toujours sous agitation. Le sel ainsi obtenu est stocké sous azote.

Pour la préparation du sel à partir d' EtAlCl_2 le même mode opératoire a été utilisé. La seule différence provient de l'emploi du dichloroéthylaluminium qui est en solution dans l'hexane.

5 Carbonylation de l'iodure et du bromure d'isopropyle par catalyse au cobalt

Dans un tube de Schlenk muni d'un agitateur magnétique et sous atmosphère contrôlée, 2,28g (56 mmol) de NaOH sont dissous dans 26,5 ml d'eau préalablement dégazée par barbotage d'azote. La solution obtenue est transférée à l'aide d'une seringue, dans le réacteur préalablement purgé et placé sous azote.

Dans un second tube de Schlenk, également équipé d'une agitation magnétique, on introduit successivement sous atmosphère contrôlée, 0,19g (0,56 mmol) de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 10 ml (105 mmol) de tBuOH et 3,6 ml (35 mmol) de iPrI. Une fois le catalyseur entièrement dissous, le mélange est transféré dans l'autoclave, par seringue, sous atmosphère inerte.

Le milieu est porté à 90 °C sous 20 bar de CO (régulé par ballast), et sous agitation. Après 2 h de réaction, le réacteur est refroidi jusqu'à température ambiante, puis lentement dépressurisé.

Le milieu réactionnel est transféré dans un ballon et acidifié, sous agitation, jusqu'à pH~1 à l'aide d'une solution d'HCl. La phase aqueuse est séparée de la phase organique par décantation, puis subit un relargage avec NaCl et des extractions avec 5x10 ml d'éther.

La totalité de la phase organique est concentrée au rotavapeur, puis analysée en CPV en présence d'une quantité connue d'étalon (CH₃COOH).

6 Carbonylation du bromure d'isopropyle par catalyse au rhodium

L'essai 11 est ici présenté:

0,14g (0,54 mmol) de RhCl₃.3H₂O et 2,84g (10,8 mmole) de PPh₃ sont introduits à l'air libre dans l'autoclave. Une fois le réacteur clos, celui-ci est soumis à une purge cyclique vide - azote.

Une solution de 17,3 ml de n-heptane, 20,4 ml (218 mmol) de iPrBr et 2,1 ml (21,6 mmol) de iPrI est préparée dans un tube de Schlenk, sous azote, puis transférée par seringue dans l'autoclave.

Le réacteur est pressurisé à température ambiante, avec 5 bar de H₂ et 75 bar de CO. L'ensemble est porté, sous agitation, à 180°C; la pression totale est alors d'environ 100 bar. Après le temps de réaction désiré, le milieu est refroidi à température ambiante, l'autoclave est dépressurisé et la solution récupérée est mélangée à un excès d'eau pendant quelques minutes afin d'obtenir les acides. Le milieu est ensuite séché sur MgSO₄ pour être analysée en CPV après ajout d'une quantité connue d'étalon dans le milieu.

7 Carbonylation de l'isopropanol par catalyse au rhodium

7.1 Système [Rh] / PCTP

1,12g (4 mmol) de PCTP et 0,25g (1 mmol) de RhCl₃.3H₂O sont chargés dans l'autoclave à l'air libre. Celui-ci est ensuite clos et placé sous atmosphère contrôlée après avoir subi une purge cyclique vide - azote. On introduit ensuite sous azote 40 ml d'isopropanol.

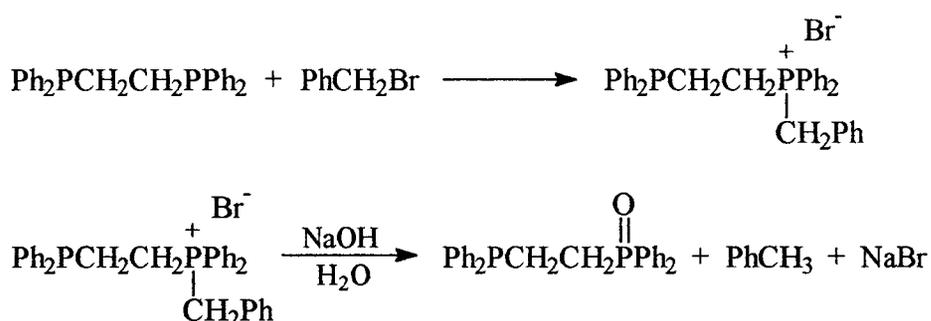
Le réacteur est pressurisé à température ambiante avec 30 bar de CO, puis chauffé jusqu'à 175 °C (en 45 min environ); la pression est alors ajustée à 55 bar à l'aide du ballast.

Après le temps de réaction désiré, l'autoclave est refroidit jusqu'à température ambiante et dépressurisé. Une quantité connue d'étalon (Ethylbenzène) est ajouté au milieu qui est ensuite analysé en CPV.

7.2 Système [Rh] / dppeO

7.2.1 Synthèse de la dppeO:

La synthèse du 1-diphénylphosphino-2-diphénylphosphinoxydo éthane est réalisée selon le mode opératoire revendiqué par la société Union Carbide [197]. Les réactions mises en jeu sont les suivantes:



Un ballon tricol est équipé d'un agitateur magnétique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant surmonté d'une arrivée d'azote. Sous atmosphère contrôlée, on y dissout 10g (25 mmol) de dppe dans 150 ml de toluène anhydre dégazé, puis on ajoute goutte à goutte 3 ml (25 mmol) de bromure de benzyle.

La solution est chauffée à 80 °C sous agitation, le sel de monophosphonium précipite au bout de quelques minutes. Lorsque la réaction est complète (au bout de 6 à 8 heures), le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et le précipité est filtré sous atmosphère inerte. Le sel est lavé avec 3x15 ml de toluène anhydre dégazé, puis séché sous vide. Le rendement est d'environ 90%.

Dans le montage précédent, et toujours sous azote, la totalité du sel de phosphonium est ajouté à 120 ml d'une solution aqueuse de NaOH à 10% massique. Le mélange est agité vigoureusement et chauffé à 50-60 °C au bain marie pendant 2 heures. Le solide insoluble en suspension se change en un amalgame hydrophobe. Après refroidissement à température ambiante, le solide est récupéré par filtration, lavé abondamment à l'eau distillée pour ôter tout excès de soude, séché sous vide, recristallisé avec de l'isopropanol et analysé par RMN ³¹P et IR. Le rendement en dppeO est d'environ 65%. (spectres en annexe 6)

7.2.2 Test catalytique:

Dans un tube de Schlenk, sous azote, on introduit 0,093g (0,5 mmol) de complexe $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, 0,21g (0,5 mmol) de dppeO et 7 ml de méthanol. On agite magnétiquement le mélange, et lorsque le dégagement de CO est terminé et que la solution est jaune, on ajoute 0,5 ml (7,8 mmol) de CH_3I .

Après transfert de la solution dans l'autoclave de 50 ml, sous azote, on applique environ 1,5 bar de CO, on purge jusqu'à 1 bar puis on chauffe sous agitation à 80 °C. Une fois la température atteinte, la pression est ajustée à 5,5 bar de CO.

Après le temps de réaction désiré, le réacteur est refroidit jusqu'à température ambiante, dépressurisé, et le milieu réactionnel recueilli est analysé en CPV.

8 Hydroestérification du propène

8.1 Synthèse de PdCl_2L_2

($L = \text{AsPh}_3$; $P(\text{C}_6\text{F}_5)_3$; TPPMS; 1,1'-Bis(dpp)ferrocène)

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on introduit 0,35g (1 mmol) de $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0,61g (2 mmol) d' AsPh_3 et 50 ml de CHCl_3 .

Le mélange est porté 2 heures à reflux, sous agitation, puis est refroidi à température ambiante.

La solution est filtrée pour éliminer NaCl, puis CHCl_3 est évaporé sous vide. $\text{PdCl}_2(\text{AsPh}_3)_2$, solide jaune, est ainsi obtenu avec un rendement supérieur à 90%. (spectre en annexe 7)

Dans le cas où le ligand est la 1,10-phénanthroline, la synthèse est réalisée en ajoutant à une solution de 0,18g (1 mmol) de ce ligand dans 20 ml d'acétonitrile, une solution de 0,18g (1 mmol) de PdCl_2 dans 30 ml d'acétonitrile chaud. L'ensemble est agitée durant 2 heures, à 25 °C. Le précipité jaune est filtré et lavé à l'acétonitrile, puis séché sous vide. Le rendement est d'environ 90%.

8.2 Test catalytique

0,079g (0,1 mmol) de $\text{PdCl}_2(\text{AsPh}_3)_2$ et 0,61g (2 mmol) d' AsPh_3 sont chargés dans l'autoclave à l'air libre. Le réacteur est clos et placé sous atmosphère inerte après une purge cyclique vide - azote. Une solution de 5 ml (43 mmol) d'éthylbenzène (étalon interne) dans 37 ml de toluène est ajoutée par seringue, dans l'autoclave.

Dans un tube de Schlenk muni d'un agitateur magnétique, on prépare, sous azote, une solution de 1,46g (40 mmol) de HCl anhydre dans 8 ml de méthanol, par barbotage de HCl gazeux dans l'alcool en maintenant la solution froide à l'aide d'un bain marie acétone / glace. La solution est alors rapidement introduite par seringue dans le réacteur. 100 mmol de propène (contrôle par débitmètre massique) sont ensuite introduites, sous faible agitation, dans l'autoclave. Au besoin, ce dernier peut être refroidit par un bain dans l'azote liquide.

Le réacteur est porté à 90 °C, puis pressurisé et régulé à 50 bar de CO à l'aide du ballast. Des prises d'échantillon régulières sont analysées en CPV.

8.3 Etude des complexes intermédiaires

8.3.1 Synthèse de $(\text{RCO})\text{PdCl}(\text{PPh}_3)_2$ ($R=i\text{Pr}$, $n\text{Pr}$)

A une solution de 0,58g ($0,5 \cdot 10^{-3}$ mole) de tétrakis(triphénylphosphine)palladium (0) dans 60 ml de toluène, on additionne une solution de 0,26g ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mole) de chlorure d'isobutyryle dans 10 ml de toluène. L'ensemble est agité magnétiquement sous azote à température ambiante pendant environ 20 h. Une partie du toluène est alors évaporée (~40 ml), puis l'on ajoute 40 ml de pentane. Le précipité est successivement filtré, lavé à l'éther éthylique (6 x 10 ml) puis séché sous vide. (spectres en annexe 8)

8.3.2 Synthèse de $(\text{CH}_3\text{OOC})\text{PdCl}(\text{PPh}_3)_2$

Dans un tube de Schlenk contenant une solution de 0,7g (10^{-3} mole) de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 4,5 ml ($31 \cdot 10^{-3}$ mole) de triéthylamine et 15 ml de méthanol, agitée magnétiquement, on applique un léger barbotage de CO pendant 6h30. Le précipité rose orangé est filtré puis lavé au méthanol (4 x 10 ml) puis séché sous vide. (spectres en annexe 9)

8.3.3 Réactivité des complexes

0,2 mmol de complexe $(\text{RCO})\text{PdCl}(\text{PPh}_3)_2$ ou $(\text{CH}_3\text{OOC})\text{PdCl}(\text{PPh}_3)_2$ est introduite sous azote, dans l'autoclave de 50 ml. 5 ml de toluène sont ajoutés dans le réacteur avec, selon

le cas, 1 ml de méthanol et / ou 4,3 mmol d'HCl ou de LiCl. Le réacteur est pressurisé à 30 bar de CO à la température désirée. Après 1h de chauffage, l'autoclave est refroidit et dépressurisé, puis le milieu est transféré sous azote dans un tube de Schlenk à l'aide d'un tube de transfert.

La solution est alors évaporée sous vide et piégée par un bain d'azote liquide. Le solide récupéré est analysé en RMN ^{31}P , ^{13}C , ^1H .

Un excès de méthanol ainsi qu'une quantité connue d'étalon (Ethylbenzène) sont ajoutés à la solution, qui est ensuite analysée en CPV.

Références bibliographiques

Chapitre 2

- [1] J.P. Collman,
Account Chem. Res. **1975**, *8*, 342.
- [2] M. Yamashita, K. Mizushima, Y. Watanabe, T.A. Mitsudo, Y. Takegami,
Chem. Lett. **1977**, 1355.
- [3] F. Reyne, P. Brun, B. Waegell,
Tetrahedron Lett. **1990**, *31*, 4597.
- [4] M.P. Cooke,
J. Am. Chem. Soc. **1970**, *92*, 6080.
- [5] H. Masada, M. Mizuno, S. Suga, Y. Watanabe, Y. Takegami,
Bull. Chem. Soc. Jpn. **1970**, *43*, 3824.
- [6] J.P. Collman, S.R. Winter, R.G. Komoto,
J. Am. Chem. Soc. **1973**, *95*, 249.
- [7] T.A. Weil, L. Cassar, M. Foà, "Organic Synthesis via Metal Carbonyls", Ed. I. Wender et P. Pino, Wiley Interscience, New York, 1977, Vol. 2, pp 517-543.
- [8] T.A. Mitsudo, A. Ishihara, T. Suzuki, Y. Watanabe,
Organometallics **1990**, *9*, 1357.
- [9] G.C. Tustin, R.T. Hembre,
J. Org. Chem. **1984**, *49*, 1761.
- [10] G. Tangy, B. Weinberger, H. des Abbayes,
Tetrahedron Lett. **1983**, *24*, 4005.
- [11] J.J. Brunet, C. Sidot, P. Caubere,
J. Org. Chem. **1981**, *46*, 3147.
- [12] US Pat. 1313360, 1960,
Hercules Powder Co.
- [13] R.F. Heck, D.S. Breslow,
J. Am. Chem. Soc. **1963**, *85*, 2779.
- [14] R.F. Heck,
"Organic syntheses via Metal Carbonyls"
Ed. I. Wender et P. Pino, Interscience
New York, 1968, Vol. 2.
- [15] L. Cassar, G.P. Chiusoli, F. Guerrieri,
Synthesis **1973**, 509.
- [16] J.J. Brunet, C. Sidot, B. Loubinoux, P. Caubere,
J. Org. Chem. **1979**, *44*, 2199.
- [17] T. Kashimura, K. Kudo, S. Mori, N. Sugita,
Chem. Lett. **1986**, 851.
- [18] T. Kondo, Y. Tsuji, Y. Watanabe,
Tetrahedron Lett. **1988**, *29*, 3833.
- [19] M.M. Colquhoun, D.J. Thompson, M.V. Twigg, "Carbonylation - Direct Synthesis of Carbonyl Compounds", Ed. Plenun Press 1991, pp 98.
- [20] L. Cassar, M. Foà,
J. Organomet. Chem. **1977**, *134*, C15.
- [21] H. Alper, H. des Abbayes,
J. Organomet. Chem. **1977**, *134*, C11.
- [22] H. des Abbayes, A. Buloup,
Tetrahedron Lett. **1980**, *21*, 4343.
- [23] S.C. Shim, C.H. Doh, W.H. Park, Y.G. Kwon, H.S. Lee,
J. Organomet. Chem. **1990**, *382*, 419.
- [24] J.J. Brunet, C. Sidot, P. Caubere,
Tetrahedron Lett. **1981**, *22*, 1013.
- [25] J.J. Brunet, C. Sidot, P. Caubere,
J. Org. Chem. **1993**, *48*, 1166.
- [26] M. Foà, F. Francalanci, E. Bencini, A. Gardano,
J. Org. Chem. **1985**, *285*, 293.
- [27] M. Miura, K. Itoh, M. Nomura,
J. Mol. Cat. **1988**, *48*, 11.
- [28] J.T. Lee, H. Alper,
Organometallics **1990**, *9*, 3064.
- [29] H. Urata, N.X. Hu, H. Maekawa, T. Fuchikami,
Tetrahedron Lett. **1991**, *32*, 4733.
- [30] H. Urata, H. Maekawa, S. Takahashi, T. Fuchikami,
J. Org. Chem. **1991**, *56*, 4320.
- [31] M. Foà, F. Francalanci, A. Gardano, G. Gainelli, A. Umani-Ronchi,
J. Organomet. Chem. **1983**, *248*, 225.
- [32] E.J. Corey, L.S. Hegedus,
J. Am. Chem. Soc. **1969**, *91*, 1233.
- [33] J.K. Crandall, W.J. Michaely,
J. Organomet. Chem. **1973**, *51*, 375.
- [34] E.J. Corey, H.A. Kirst,
J.A. Katzenellenbogen,
J. Am. Chem. Soc. **1969**, *92*, 6314.

- [35] L.A. Paquette, G.D. Annis, H.Schostarez,
J. Am. Chem. Soc. **1982**, *104*, 6646.
- [36] a) US Pat. 2 914 554, **1959**, *BASF*
b) Ger. Pat. 1 074 028, **1961**, *BASF*
- [37] a) L. Cassar, M. Foà,
Inorg. Nucl. Chem. Lett. **1970**, *6*, 291.
b) Italian Pat. 845 993, **1969**
- [38] F. Joo, H. Alper
Organometallics **1985**, *4*, 1775.
- [39] H. Alper, I. Amer, G. Vasapollo,
Tetrahedron Lett. **1989**, *30*, 2615
- [40] I. Amer, H. Alper,
J. Am. Chem. Soc. **1989**, *111*, 927.
- [41] I. Amer, H. Alper,
J. Org. Chem. **1988**, *53*, 5147.
- [42] a) PCT Int. Appl. WO 8700829
Eastman Kodak Co., CA 107: 39408s.
b) US 4 845 280, *Eastman Kodak Co.*,
CA 111: 232312s.
c) PCT Int. Appl. WO 8904296, *Eastman
Kodak Co.*, CA 111: 214249x.
d) US 4912250, *Eastman Kodak Co.*,
CA 113: 152067s.
- [43] a) Jpn. Pat. 78 63 307, **1976**,
CA 89: 129066t.
b) Jpn. Pat. 78 63 308, **1976**,
CA 89: 146443f.
c) Jpn. Pat. 78 46 912, **1976**,
CA 89: 90070n.
- [44] a) Eur. Pat. 48335, **1981**.
b) Eur. Pat. 39413, **1981**.
- [45] H. Alper, S. Antebi, J.B. Woell,
Angew. Chem. Int. Ed. **1984**, *23*, 732.
- [46] J.B. Woell, H. Alper,
Tetrahedron Lett. **1984**, 3791.
- [47] K.E. Hashem, J.B. Woell, H. Alper,
Tetrahedron Lett. **1984**, *25*, 4879.
- [48] H. Alper, N. Hamel, D.J.H. Smith,
J.B. Woell,
Tetrahedron Lett. **1985**, *26*, 2273.
- [49] J.B. Woell, S.B. Fergusson, H. Alper
J. Org. Chem. **1985**, *50*, 2134.
- [50] C. Buchan, N. Hamel, J.B. Woell,
H. Alper
Tetrahedron Lett. **1985**, *26*, 5743.
- [51] C. Buchan, N. Hamel, J.B. Woell,
H. Alper
J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1986**, 167.
- [52] H. Urata, Organometallics. Kosukegawa,
Y. Ishii, H. Alper,
Tetrahedron Lett. **1989**, *30*, 4403.
- [53] Int. Appl. 8805036, **1988**,
CA 110: 57317b, *Eastman Kodak Co.*
- [54] Jpn. Pat. 87 36 342, **1987**,
CA 106: 213423j, *Denki Kagaku*.
- [55] M.C. Simpson, M.J. Payne,
D.J. Cole-Hamilton
J. Chem. Soc. Dalton. Trans. **1994**, 2899.
- [56] W.S. Weston, R.C. Gash.,
D.J. Cole-Hamilton
J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1994**, 745.
- [57] R. Takeuchi, Y. Tsuji, Y. Watanabe,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1986**, 351.
- [58] R. Takeuchi, Y. Tsuji, M. Fujita,
T. Kondo, Y. Watanabe,
J. Org. Chem. **1989**, *54*, 1831.
- [59] a) A. Schoenberg, I. Bartoletti, R.F. Heck,
J. Org. Chem. **1974**, *39*, 3318.
b) US Pat. 3 988 358, **1976**.
- [60] Y. Ban, M. Mori,
J. Synth. Org. Chem. **1979**, *37*, 430.
- [61] B. Nageswara Rao, B. Krishnakumari,
M. Pardiharsardhi,
J. Mol. Cat. **1989**, *50*, L27.
- [62] V. Dufaud, J. Thivolle-Cazat, J-M. Basset,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1990**, 426.
- [63] H. Urata, Organometallics. Kosukegawa,
Y. Ishii, H. Yugari, T. Fuchikami.
Tetrahedron Lett. **1989**, *30*, 4403.
- [64] J.A. Scheben,
Conf. Catal. Org. Synth. **5th** **1975**.
- [65] British Pat. 1 149 359, **1959**,
National Distillers and Chem Corp.
- [66] C.A. Tolman,
Chem. Rev. **1977**, *77*, 313.
- [67] a) M. Huser, M.T. Youinou, J.A. Osborn,
Angew. Chem. Int. Ed. **1989**, *28*, 1386.

- b) Eur. Pat. 352167, 1989,
Rhône Poulenc.
- [68] Y. Ben-David, M. Portnoy, D. Milstein,
J. Am. Chem. Soc. **1989**, *111*, 8742.
- [69] UK Pat. Appl. GB 2 261 662, 1993,
Shell Int. Res. M.
- [70] a) R. Mutin, C. Lucas, J. Thivolle-Cazat,
V. Dufaud, F. Dany, J-M. Basset.
J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1988**, 896.
b) Fr. Pat. 85 09675, *Rhône Poulenc.*
- [71] V. Dufaud, J. Thivolle-Cazat, J-M. Basset,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1990**, 426
- [72] N.A. Bumagin, Y.V. Gulevich,
I.P. Beletskaya,
J. Organomet. Chem. **1985**, *285*, 415.
- [73] Eur. Pat. 397418, 1990, CA 114: 163788z
- [74] R.A. Head,
Tetrahedron Lett. **1984**, *25*, 5939.
- [75] R. Takeuchi, K. Suzuki, N. Sato,
J. Mol. Cat. **1991**, *66*, 277.
- [76] J.K. Stille, P.K. Wong,
J. Org. Chem. **1975**, *40*, 532.
- [77] T. Takahashi, H. Ikeda, J. Tsuji,
Tetrahedron Lett. **1980**, *21*, 3885.
- [78] T.A. Kobayashi, M. Tanaka,
J. Mol. Cat. **1988**, *47*, 41.
- [79] T.A. Kobayashi, F. Abe, M. Tanaka,
J. Mol. Cat. **1988**, *45*, 91.
- [80] S.R. Adapa, C.S.N. Prasad,
J. Chem. Soc. Perkin Trans. I **1989**, 1706.
- [81] T. Okano, I. Uchida, T. Nakagaki,
H. Konishi, J. Kiji,
J. Mol. Cat. **1989**, *54*, 65.
- [82] J. Kiji, T. Okano, W. Nishiumi,
H. Konishi,
Chem. Lett. **1988**, 957.
- [83] J. Kiji, T. Okano, W. Nishiumi,
H. Konishi,
Chem. Lett. **1989**, 1873.
- [84] V.V. Grushin, H. Alper
Organometallics **1993**, *12*, 3846.
- [85] a) M. Hidai, M. Kokura, Y. Uchida,
J. Organomet. Chem. **1973**, *52*, 431.
b) K. Kudo, M. Hidai, Y. Uchida,
J. Organomet. Chem. **1971**, *33*, 393.
- [86] P. Fitton, M.P. Johnson, J.E. Mc Keon,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1968**, 6
- [87] P. Fitton, E.A. Rick,
J. Organomet. Chem. **1971**, *28*, 287.
- [88] K. Kudo, M. Sato, M. Hidai, Y. Uchida,
Bull. Chem. Soc. Jpn. **1973**, *46*, 2820.
- [89] a) D. Milstein,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1986**, 817.
b) D. Milstein,
Acc. Chem. Res. **1988**, *21*, 428.
- [90] P.E. Garrou, R.F. Heck,
J. Am. Chem. Soc. **1976**, *98*, 4115.
- [91] G.K. Anderson,
Organometallics **1983**, *2*, 665.
- [92] M. Hidai, T. Hikita, Y. Wada,
Y. Fujikura, Y. Uchida,
Bull. Chem. Soc. Jpn. **1975**, *48*, 2075.
- [93] W.R. Moser, A.W. Wang, N.K. Kildahl,
J. Am. Chem. Soc. **1988**, *110*, 2816.
- [94] F. Ozawa, N. Kawasaki, H. Okamoto,
T. Yamamoto, A. Yamamoto,
Organometallics **1987**, *6*, 1640.
- [95] R.F. Heck,
Adv. Catal. **1977**, *26*, 323.
- [96] P.C. Ford, A. Rokicki,
Adv. Organomet. Chem. **1988**, *28*, 139.
- [97] M. Imbeaux, H. Mestdagh,
K. Moughamir, C. Rolando,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1992**,
1678.
- [98] W. Douglas, J.K. Ruff,
J. Organomet. Chem. **1974**, *65*, 65
- [99] E.C. Alyea, A. Malek, J. Malito,
Inorg. Chem. Acta. **1985**, *101*, 147.
- [100] J.F. White, M.F. Faron, A.
J. Organomet. Chem. **1972**, *37*, 119.
- [101] Ger. Pat. 568 129, 1928,
I.G. Farbenindustrie A.G.
- [102] Fr. Pat. 671 241, 1928,
I.G. Farbenindustrie A.G.

- [103] U.S. Pat 1 891 930, 1932, Bayer.
- [104] Ger. Pat. 3 128 445, 1981, Bayer.
- [105] Ger. Pat. 3 623 422, 1986, BASF.
- [106] Eur. Pat. 301 446, 1988, BASF.
- [107] U.S. Pat. 2 580 070, 1951,
Du Pont de Nemours.
- [108] Fr. Pat. 2 623 496, 1987, SNPE.
- [109] J.J. Brunet, P. Legars, Y. Peres,
I. Tkatchenko,
Tetrahedron Lett. 1988, 29, 4569.
- [110] U.S. Pat. 2 570 793, 1951,
Du Pont de Nemours.
- [111] U.S. Pat. 2 411 982, 1944,
Du Pont de Nemours.
- [112] Brit. Pat. 604 579, 1948,
Du Pont de Nemours.
- [113] U.S. Pat. 2 378 048, 1945, CA 39: 4085,
Du Pont de Nemours.
- [114] Brit. Pat. 581 278, 1946,
Du Pont de Nemours.
- [115] C.E. Frank, A.T. Hollowell,
C.W. Theobald, G.T. Vaala,
Ind. Eng. Chem. 1949, 41, 2061.
- [116] Ger. Pat 2 648 134, 1978, CA 89:42465y,
Hoechst.
- [117] a) E. Monflier,
" Carbonylation de dérivés halogénés:
mise en oeuvre de la synthèse de l'acide
benzylpyruvique et nouveau système
catalytique pour la synthèse du chlorure de
trichloroacétyle",
Thèse, 13 mars 1992, Lille.
b) Fr. Pat. 9 107 359, 1991, SNPE.
c) E. Monflier, A. Mortreux, F. Petit,
S. Lécolier,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992, 439.
- Chapitre 3**
- [118] W.V.E. Doering, T.I. Taylor, L.M. Nash,
J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 1516.
- [119] G.A. Olah,
"Friedel-Craft and Related Reactions"
- Interscience publishers
1963, vol I, pp630-646.
- [120] H.C. Brown, W.J. Wallace,
J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 6279.
- [121] P.J. Trotter,
J. Org. Chem. 1963, 28, 2093.
- [122] F.A. Cotton, G. Wilkinson,
Adv. Inorg. Chem. 1988, 5^{ème} édition, 219
Wiley New York.
- [123] D. Cassimatis, P. Gagnaux, B.P. Susz,
Helvetica Chimica Acta, 1960, 53, 424.
- [124] B.P. Susz, J.J. Wuhrmann,
Helvetica Chimica Acta, 1957, 112, 972.
- [125] D. Cassimatis, J.P. Bonnin,
T. Theophanides
Can. J. Chem. 1970, 48, 3860.
- [126] G.A. Olah, S.J. Kuhn, W.S. Tolgyesi,
E.B. Baker,
J. Am. Chem. Soc. 1962, 84, 2733.
- [127] a) G.A. Olah, W.S. Tolgyesi, S.J. Kuhn,
M.E. Moffatt, I.J. Bastien, E.B. Baker,
J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 1328.
b) H. Pines, V.N. Ipatieff,
J. Am. Chem. Soc. 1947, 69, 1337.
- [128] F. Hurley, T. Wier,
J. Electrochem. Soc. 1951, 98, 203.
- [129] C.L. Hussey,
Advance in Molten Salt Chemistry,
Elsevier, 1983, vol. 5, pp.185-230.
- [130] J.S. Wilkes,
Franck J. Seiler Laboratory Technical
Report, FJSRL TR-81 ADA,
Octobre 1981, 107, 989.
- [131] T.A. Zawodzinski, R.A. Osteryoung,
Inorg. Chem. 1989, 28, 1710.
- [132] T. Matsamuso, K. Ichikawa,
J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 4306.
- [133] M. Lipsztajn, R.A. Osteryoung,
J. Electrochem. Soc. 1985, 132, 1126.
- [134] J.A. Boon, J.A. Levisky, J.L. Pflug,
J.S. Wilkes,
J. Org. Chem. 1986, 51, 480.
- [135] Y. Chauvin, A. Hirschauer, H. Olivier,
J. Mol. Cat. 1994, 92, 155.

[136] Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1990**,
1715.

[137] Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard,
Vib. Spectro. **1991**, *1*, 299.

Chapitre 4

[138] V.B. Fell, H. Chrobaczek,
Chem. Zeitung **1984**, *108*, 291.

[139] V.B. Fell, H. Chrobaczek, W. Kohl,
Chem. Zeitung **1985**, *109*, 167.

[140] V.B. Fell, W. Kohl,
Chem. Zeitung **1986**, *110*, 401.

[141] V.B. Fell, W. Kohl,
Chem. Zeitung **1987**, *111*, 171.

[142] PCT WO 84/ 02699, **1984**,
Ethyl Corporation.

[143] Can. Pat. 1 205 821,
Ethyl Corporation.

[144] Can. Pat. 1 199 336,
Ethyl Corporation.

[145] F. Francalanci, E. Bencini, A. Gardano,
T.M. Vincenti, M. Foà,
J. Organomet. Chem. **1986**, *301*, C11.

Chapitres 5 et 6

[146] U.S. Pat. 4 690 912, **1987**,
Monsanto.

[147] T.W. Dekleva, D. Forster,
J. Am. Chem. Soc. **1985**, *107*, 3565.

[148] D. Forster, T.W. Dekleva,
J. Chem. Educ. **1986**, *63*, 204.

[149] T.W. Dekleva, D. Forster,
J. Am. Chem. Soc. **1985**, *107*, 3568.

[150] T.W. Dekleva, D. Forster,
Adv. Cat. **1986**, *34*, 81.

[151] D. Brodzki, B. Denise, G. Pannetier,
J. Mol. Cat. **1977**, *2*, 149.

[152] K.M. Webber, B.C. Gates, W. Drenth,
J. Cat. **1977**, *47*, 269.

[153] Eur. Pat. 42 633, **1981**, *Shell*.

[154] K.M. Webber, B.C. Gates, W. Drenth,
J. Mol. Cat. **1977/78**, *3*, 1.

[155] R.W. Wegman, A.G. Abatjoglou,
A.M. Harrison,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1987**,
1891.

[156] PCT WO 86/ 00888, **1985**,
Union Carbide.

[157] J. Freiberg, A. Weigt, H. Dichler,
J. Prakt. Chem. **1993**, *335*, 337.

[158] M.J. Baker, M.F. Giles, A.G. Orpen,
M.J. Taylor, R.J. Watt,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1995**, 197.

[159] A.A. Kelkar, R.S. Ubale, R.V. Chaudhari,
J. Cat. **1992**, *136*, 605.

[160] J.P. Thoret-Bauchet,
Stage Post-doctoral, **1992**.

[161] C.E. Hickey, P.M. Maitlis,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1984**,
1609.

Chapitres 7 et 8

[162] L.J. Kehoe, R.A. Schell,
J. Org. Chem. **1970**, *35*, 2846.

[163] J.F. Knifton,
J. Org. Chem. **1976**, *41*, 793.

[164] K. Bittler, N.v. Kutepow, D. Neubauer,
H. Reis,
Angew. Chem. Int. Ed. **1968**, *7*, 329.

[165] J.F. Knifton,
J. Org. Chem. **1976**, *41*, 2885.

[166] J.F. Knifton,
J. A. Oil Chem. Soc. **1978**, *55*, 496.

[167] Jap. Pat. 4 282 341, **1992**,
Mitsubishi Kasei Corp.

[168] G. Cavinato, L. Toniolo,
J. Mol. Cat. **1979**, *6*, 111.

[169] G. Cavinato, L. Toniolo,
J. Mol. Cat. **1981**, *10*, 161.

[170] G. Cavinato, L. Toniolo,
Chimia **1979**, *33*, 286.

[171] a) Fr. Pat 2 362 819, **1977**.

- b) DE. Pat 2 739 096, 1980,
Du Pont de Nemours.
- [172] U.S. Pat. 4 245 115, 1981,
Mobil Oil Corp.
- [173] U.S. Pat. 4 292 437, 1981,
Du Pont de Nemours.
- [174] U.S. Pat. 4 612 390, 1986,
C.A. 106: 35085r,
Atlantic Richfield Co.
- [175] Eur. Pat. 52 419, 1981,
Standard Oil Co.
- [176] M. Mlekuz, F. Joo, H. Alper,
Organometallics 1987, 6, 1591.
- [177] J. Grévin, P. Kalck,
J. Organomet. Chem. 1994, 476, C23-
C24.
- [178] B.H. Chang,
Inorg. Chim. Acta 1988, 150, 245.
- [179] M. Crocker, R.H.M. Herold,
J. Mol. Cat. 1991, 70, 209.
- [180] C.W. Lee, H. Alper,
J. Org. Chem. 1995, 60, 250.
- [181] U.S. Pat. 4 652 677,
Standard Oil Co.
- [182] E.G. Chepaikin, A.P. Bezruchenko,
A.A. Leshcheva, G.N. Boiko,
Russian Chem. Bull. 1994, 43, 360.
- [183] G. Cavinato, L. Toniolo,
J. Organomet. Chem. 1990, 398, 187.
- [184] R. Bertani, G. Cavinato, L. Toniolo,
G. Vasapollo,
J. Mol. Cat. 1993, 84, 165.
- [185] D.M. Fenton,
J. Org. Chem. 1973, 38, 3192.
- [186] R. Bardi, A. Del Pra, A.M. Piazzesi,
L. Toniolo,
Inorg. Chim. Acta 1979, 35, L345.
- [187] R. Bardi, A.M. Piazzesi, A. Del Pra,
G. Cavinato, L. Toniolo,
Inorg. Chim. Acta 1985, 102, 99.
- [188] "Catalyse homogène par les complexes des
métaux de transition", J.M. Bregeault, Ed.
Masson, p. 245.
- [189] H.S. Yun, K.H. Lee, J.S. Lee,
J. Mol. Cat. A: Chemical, 1995, 95, 11.
- [190] C.A. Tolman,
Chemical Reviews 1977, 77, 313.
- [191] T.H. Chang, J.I. Zink,
Inorg. Chem. 1986, 25, 2736.
- [192] I.T. Horvath, J. Rabai,
Science, 1994, 266, 72.
- [193] J.M. Brown, N.A. Cooley,
Organometallics 1990, 9, 353.
- [194] T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobori,
M. Kumada, T. Higuchi, K. Hirotsu,
J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 158.
- [195] Piet W.N.M van Leeuwen,
COMETT, Péniscola, 1995.

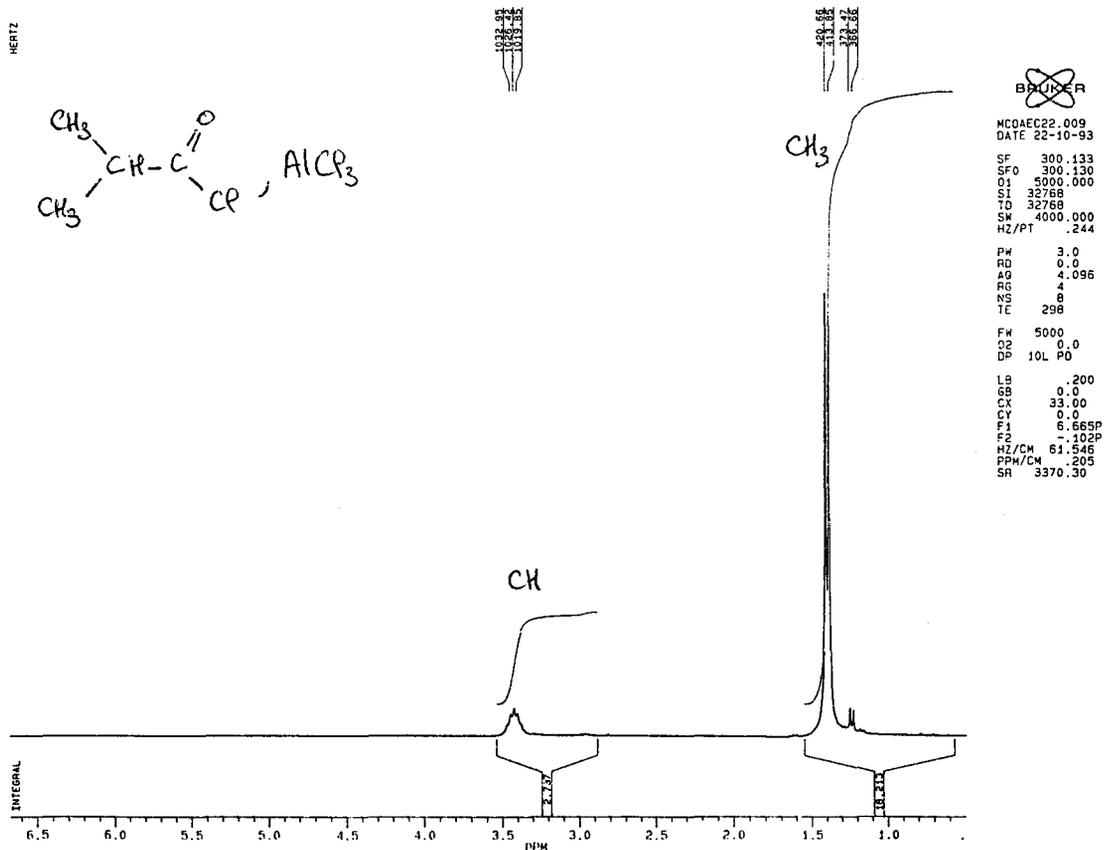
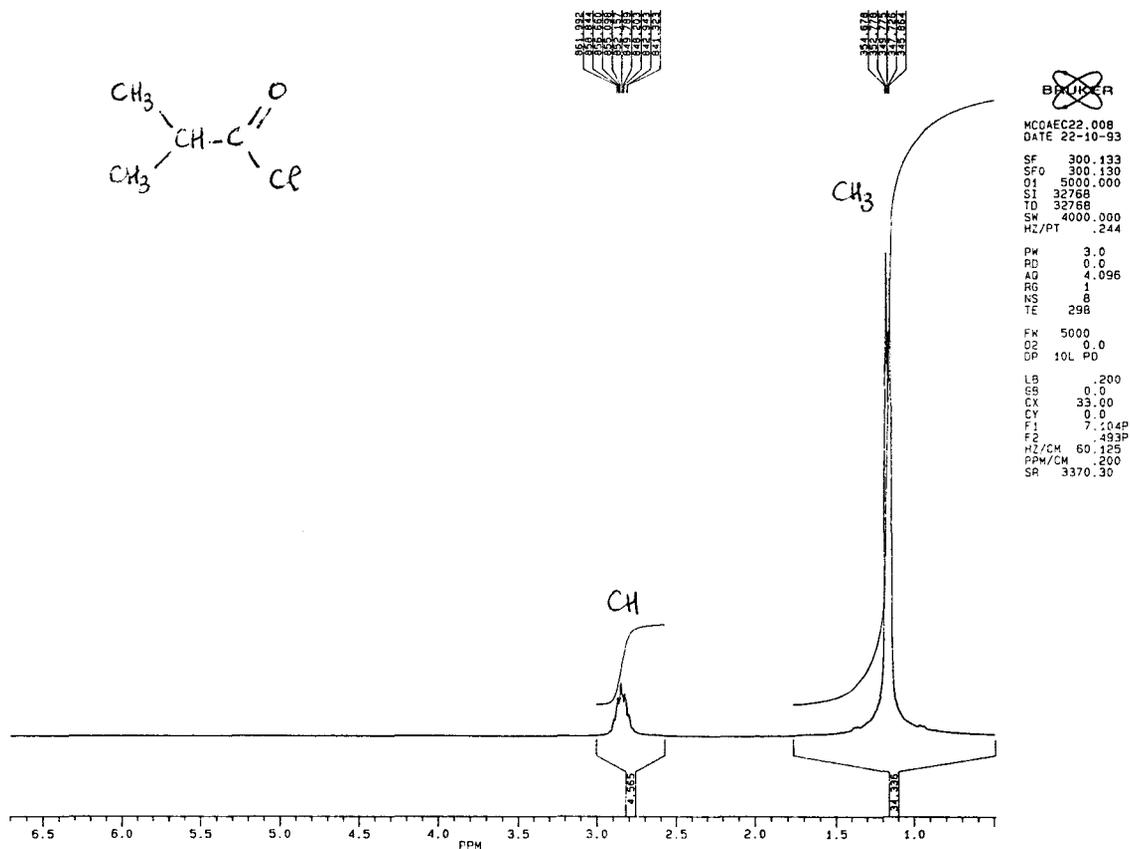
Partie expérimentale

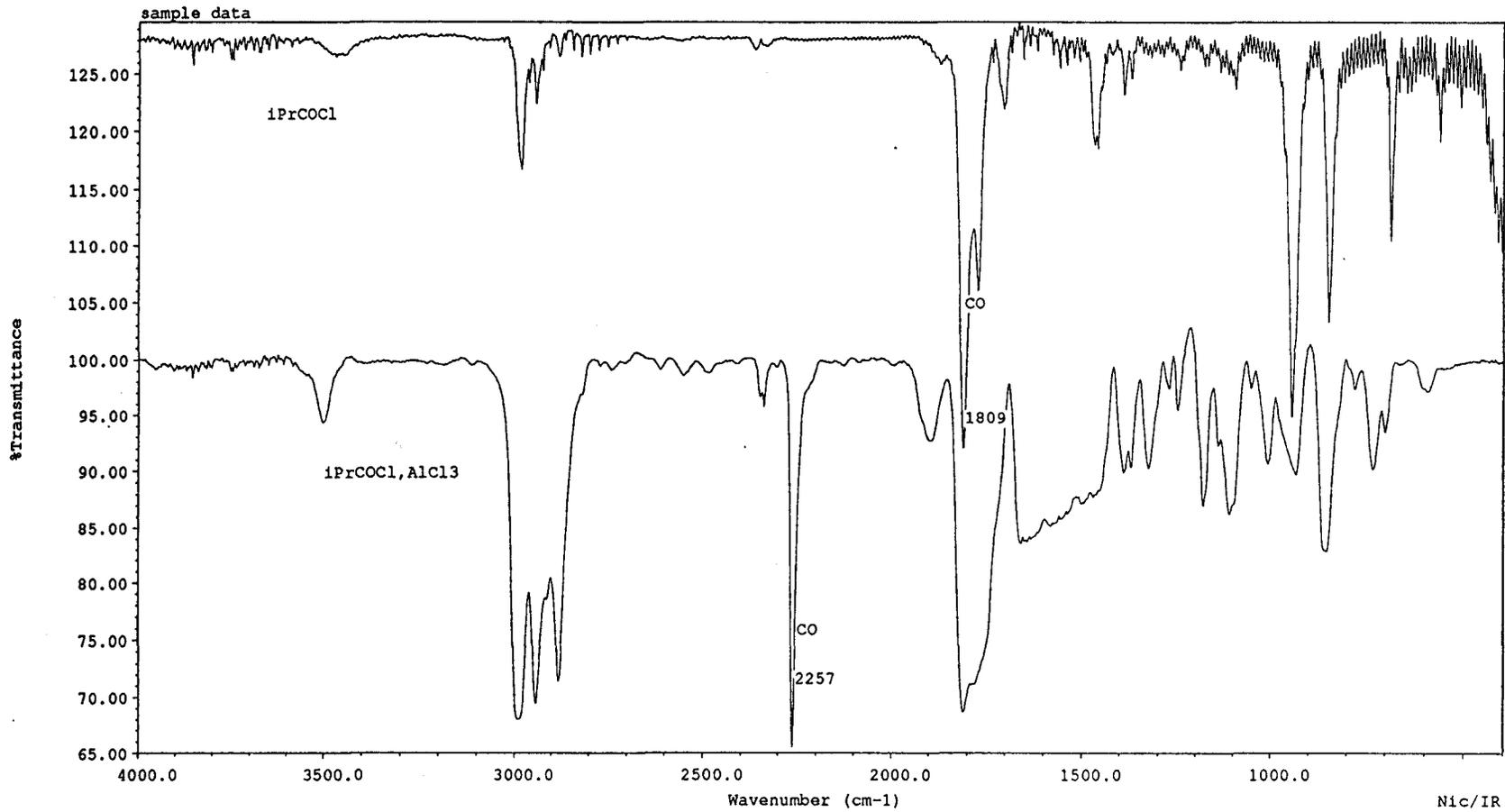
- [196] J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson,
C.L. Hussey,
Inorg. Chem. 1982, 21, 1263.
- [197] Eur. Pat. 72 560, 1990,
Union Carbide.

Annexes

Annexe 1

Spectres RMN ¹H de iPrCOCl et [iPrCOCl, AlCl₃] dans CDCl₃

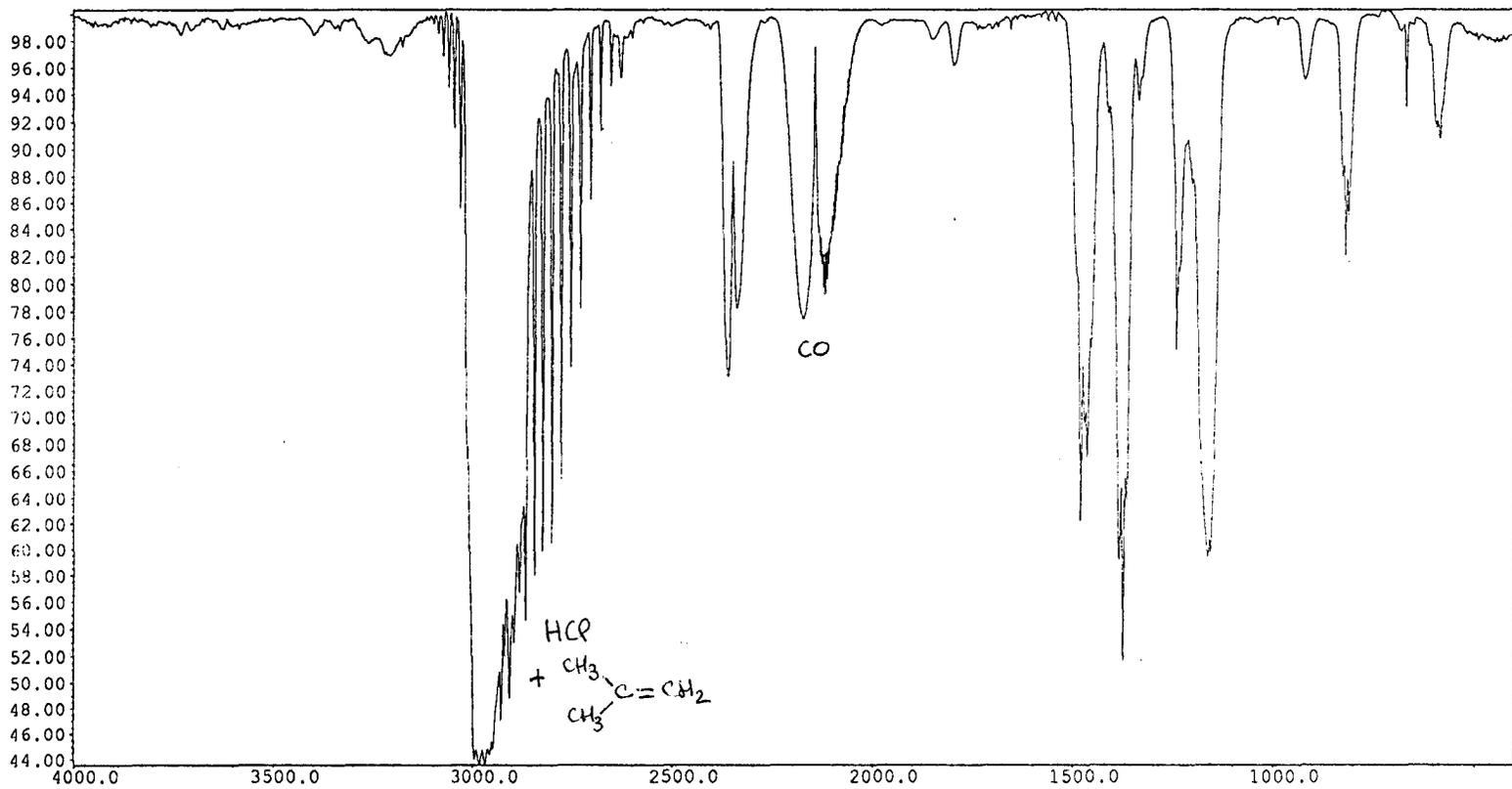




Spectre IR de iPrCOCl et [iPrCOCl, AlCl₃]

Annexe 4

Spectre IR du gaz issu du mélange tBuCOCl + AlCl₃



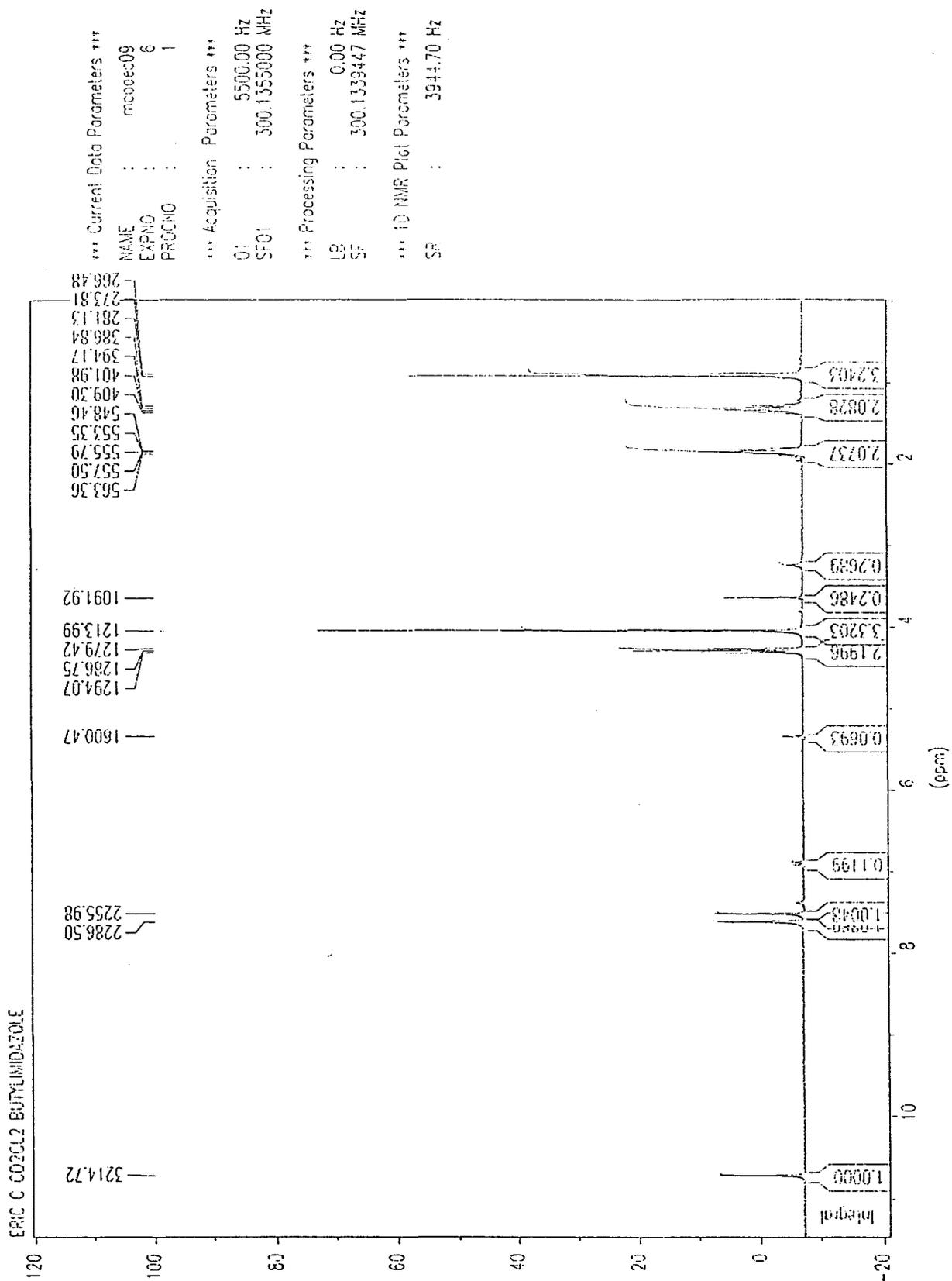
Nombre d'onde (cm-1)

Nic/IR

Transmission %

Annexe 5

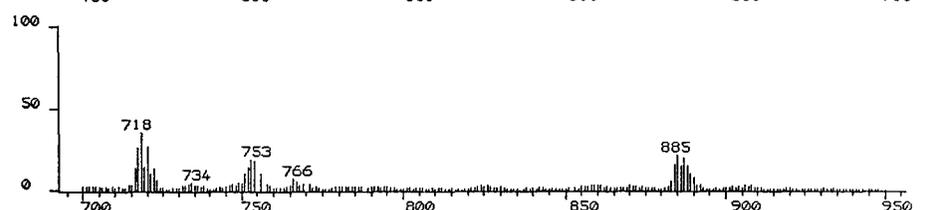
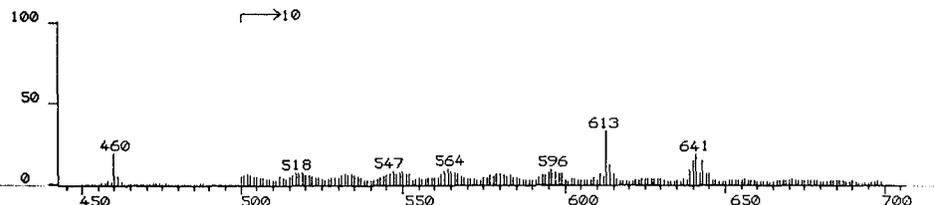
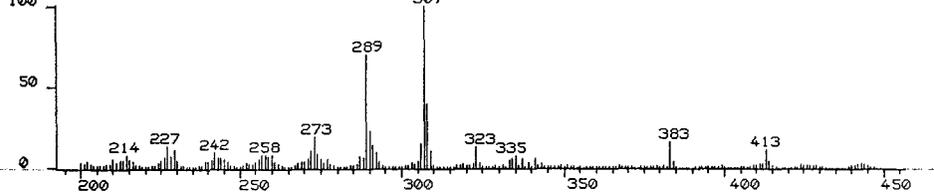
Spectre RMN ¹H du chlorure de 3-n-butyl-1-méthylimidazolium dans CDCl₃



Annexe 7

Spectre FAB de PdCl₂(AsPh₃)₂

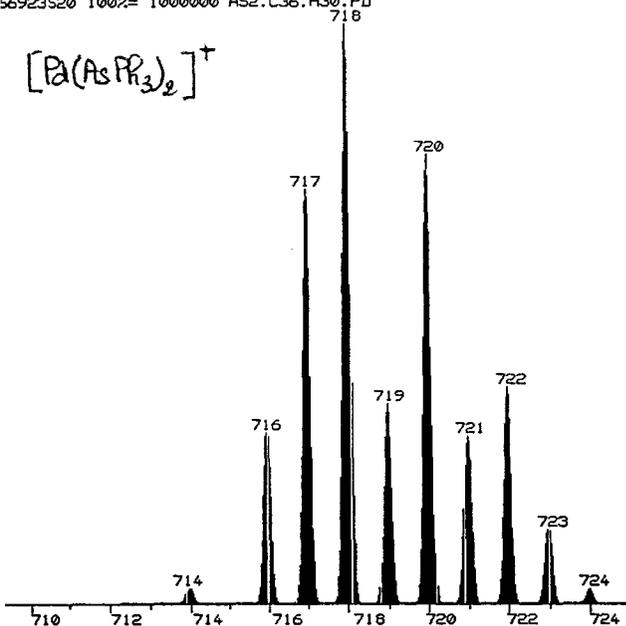
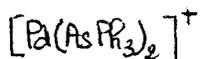
DS90 20JA0002.15 RT= 02:52 +FAB LRP 20-Jan-95 14:22
TIC= 41887740 100%= 1566016 CIVADE PdCl₂(AsPh₃)₂ pdre ds nba fab pos



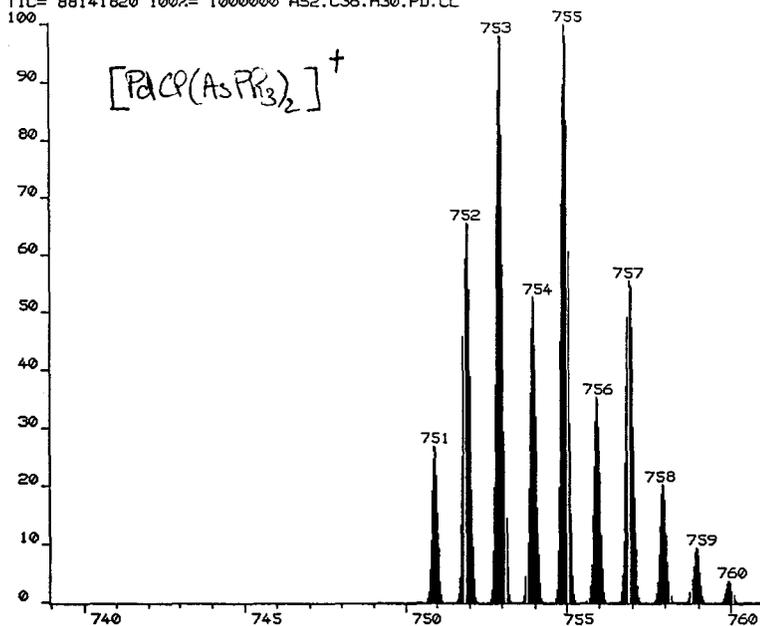
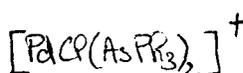
- 289 [2M-OH]⁺
- 307 [M+H]⁺
- [L+H]⁺
- 323 [LO+H]⁺
- 383 [AsPh₄]⁺
- 413 [PdL]⁺
- 460 [3M+H]⁺
- 613 [2L+H]⁺
- [4M+H]⁺
- 641 [PdL₂-Ph]⁺
- 718 [PdL₂]⁺
- 753 [PdL₂Cl]⁺

Figures isotopiques des principaux fragments

CIVPD.1 RT= 00:00 Atom 20-Jan-95 14:50 Av
56923520 100%= 1000000 AS2.C36.H30.PD



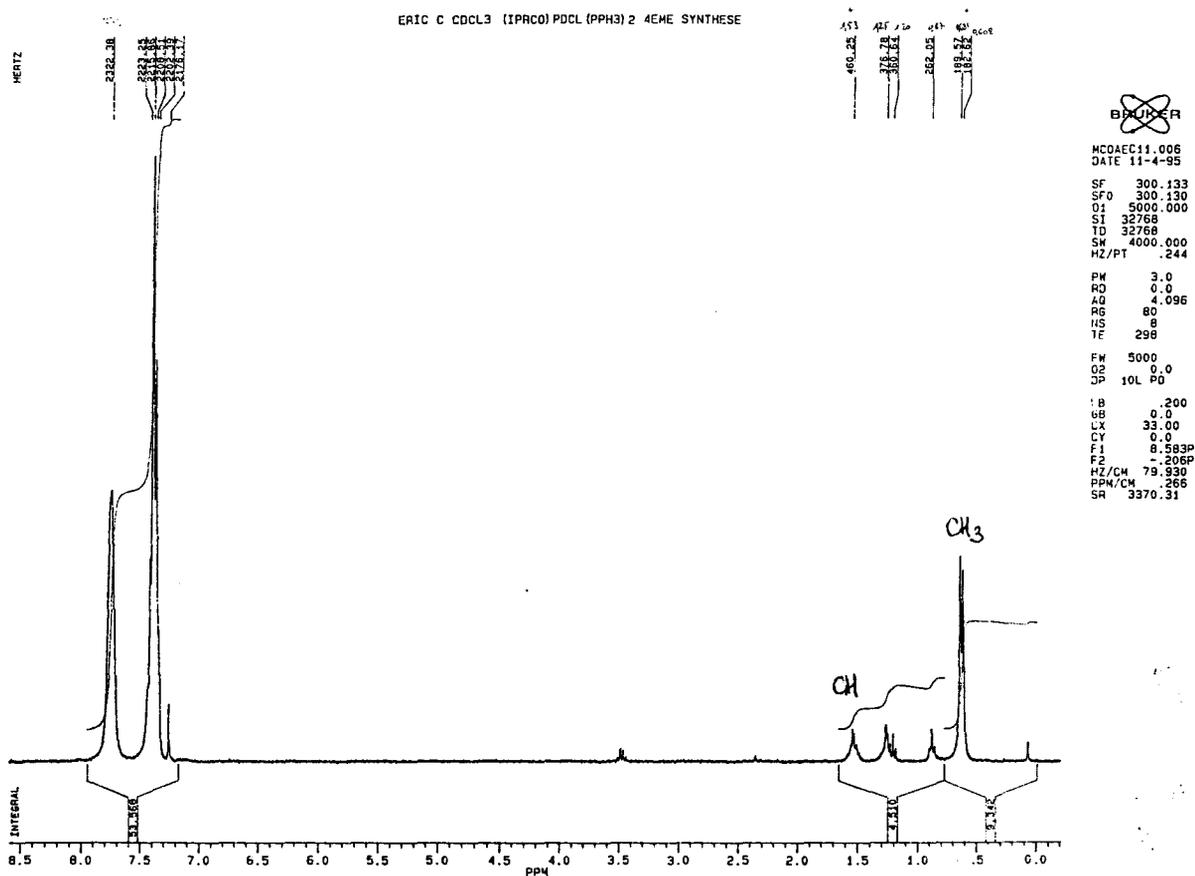
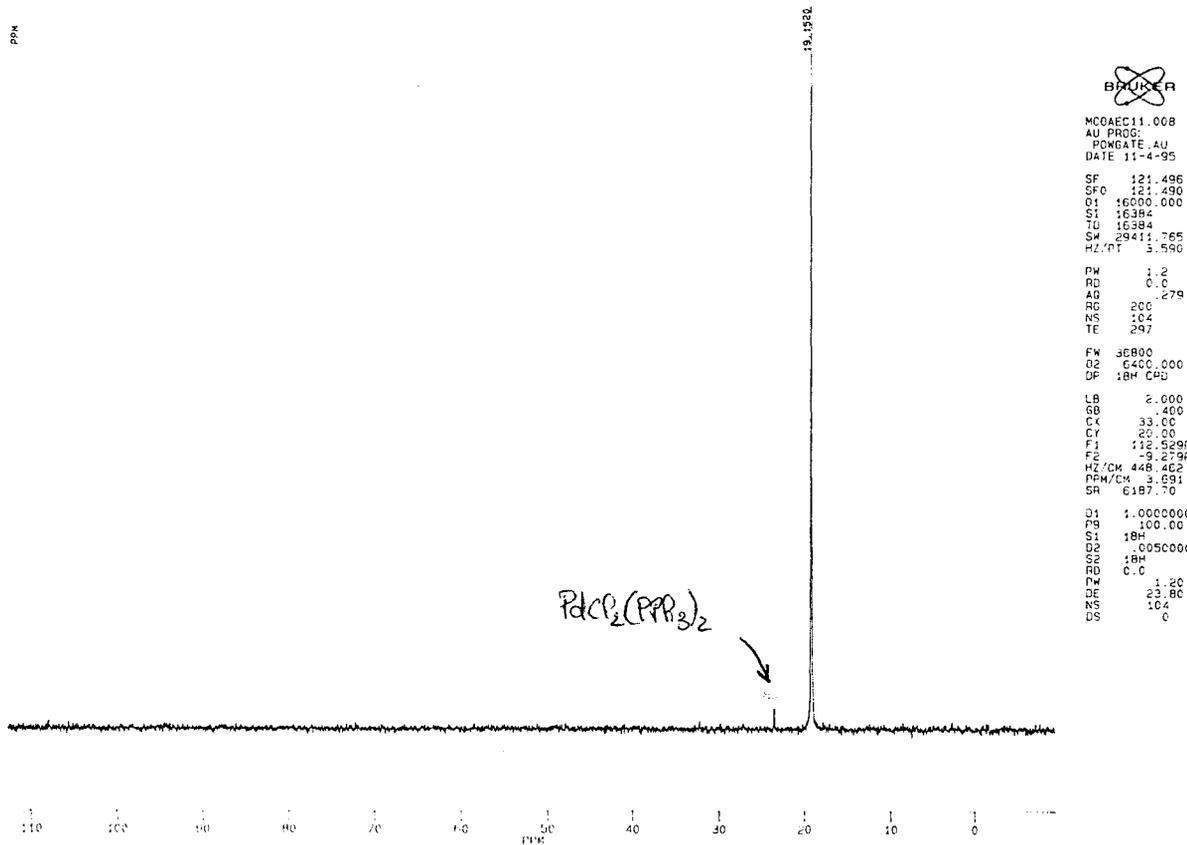
DS90 CIVCL.1 RT= 00:00 Atom 20-Jan-95 15:13 Av
TIC= 88141820 100%= 1000000 AS2.C36.H30.PD.CL



Annexe 8

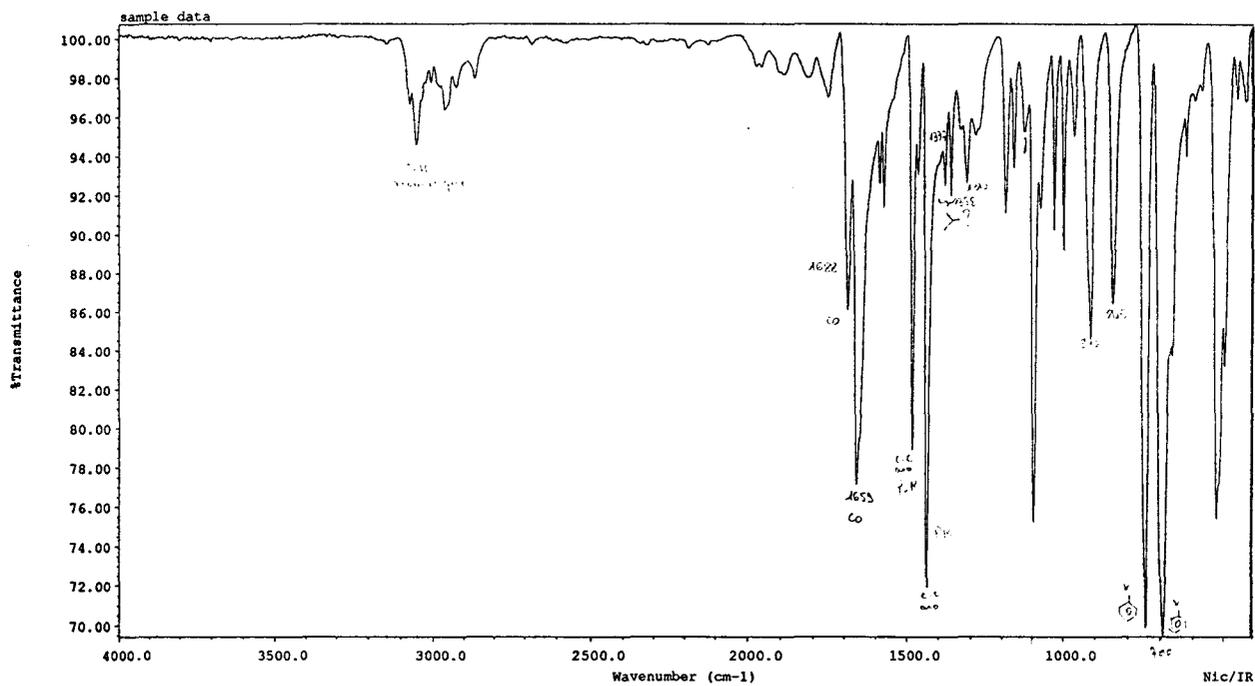
Spectres RMN ^{31}P et ^1H de $(i\text{PrCO})\text{PdCl}(\text{PPh}_3)_2$ dans CDCl_3

ERIC C CDCL3 (IPRACO) PDCL (PPH3) 2 4EME SYNTHESE



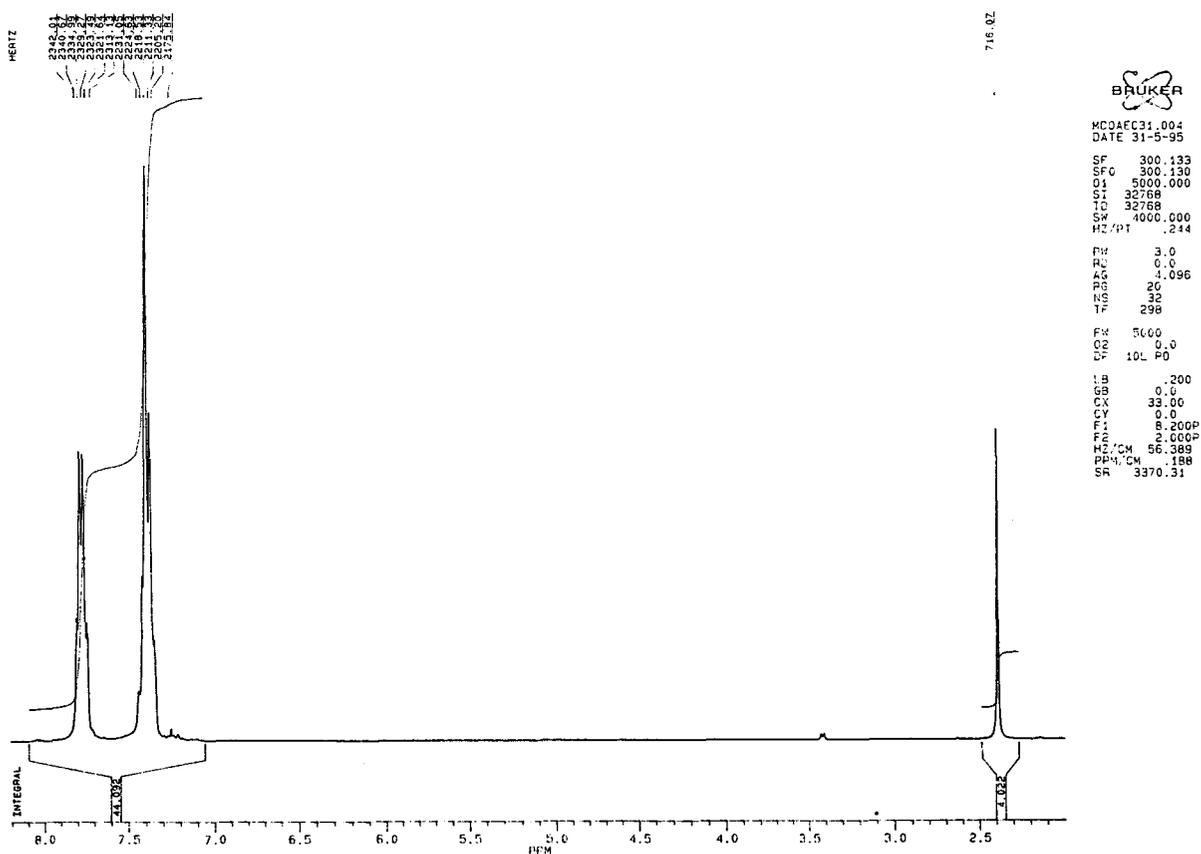
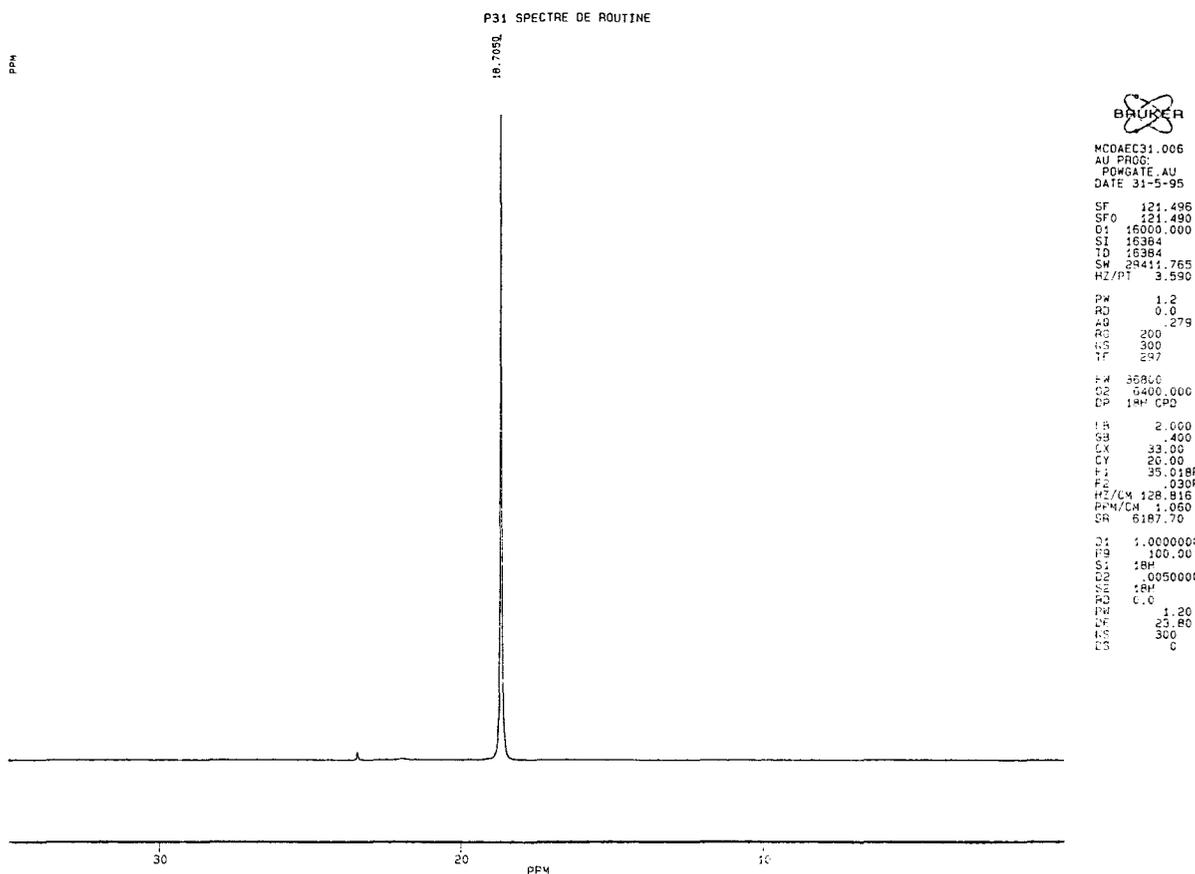
Annexe 8

Spectre IR de (iPrCO)PdCl(PPh₃)₂



Annexe 9

Spectres RMN ³¹P et ¹H de (CH₃OOC)PdCl(PPh₃)₂ dans CDCl₃



Annexe 9

Spectres IR de $(\text{CH}_3\text{OOC})\text{PdCl}(\text{PPh}_3)_2$

