

the 2000 0294
N° d'ordre : 2312

50376
1998
205

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

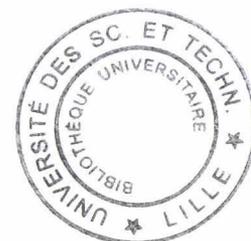
pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

par

Franck BERTOUX

Ingénieur E.N.S.C.L.



**SYNTHÈSE DE PRECURSEURS DU METHACRYLATE DE METHYLE
PAR CARBONYLATION DU PROPENE EN CATALYSE HOMOGENE
ET CATALYSE BIPHASIQUE EN PHASE AQUEUSE.
EXTENSION A L'HYDROCARBOXYLATION DES OLEFINES
GRASSES PAR CATALYSE DE TRANSFERT DE PHASE INVERSE**

Soutenue le 25 septembre 1998 devant la commission d'examen :

MM.	A. MORTREUX	Président, Directeur
	H. ARZOUMANIAN	Rapporteur
	H. DES ABBAYES	Rapporteur
	Y. CASTANET	Examineur, Directeur
	G. HECQUET	Examineur
	E. MONFLIER	Examineur
	M. SIMON	Examineur
	S. DELAVARENNE	Membre invité

à mes parents

REMERCIEMENTS :

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de Lille dirigé en début de thèse par le Professeur J.P. Bonnelle puis par Monsieur G. Hecquet. Je les remercie pour m'avoir accordé leur confiance.

Mes remerciements vont tout spécialement au Professeur A. Mortreux, Professeur à l'Université de Lille I et Directeur de la division Catalyse Homogène du Laboratoire, pour ses précieux conseils. Il me fait l'honneur de présider ce jury.

Messieurs H. Arzoumanian, Directeur de Recherche à l'Université d'Aix-Marseille, et H. Des Abbayes, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale, ont bien voulu juger ce travail. Je les en remercie vivement.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur M. Simon de la société Elf Atochem, pour le suivi de ces travaux et le point de vue industriel, très enrichissant, qu'il a apporté. Je remercie aussi vivement Monsieur S. Delavarenne, ancien Directeur scientifique de la société Elf Atochem, pour sa participation à ce jury.

En outre, je remercie le Centre National de Recherche Scientifique et la société Elf Atochem, qui ont facilité la réalisation de cette thèse.

Je voudrais adresser mes plus sincères remerciements à Monsieur Y. Castanet, Professeur à l'Université de Lille I, et à Monsieur E. Monflier, Professeur à l'Université d'Artois, pour les nombreuses discussions, les conseils, les critiques mais surtout les encouragements constants qu'ils m'ont toujours prodigués.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame C. Méliet pour son aide et sa disponibilité pour les études de résonance magnétique nucléaire. Je remercie tout particulièrement Madame B. Codeville et Monsieur G. Ricart, du service commun de spectrométrie de masse de Lille, pour l'aide qu'ils m'ont apportée. Je voudrais également remercier l'équipe du Professeur J.M. Aubry pour leur mise à disposition du tensiomètre, Madame C. Lamonier pour les clichés de microscopie électronique à transmission, Monsieur G. Pouillard pour les études en spectrométrie UV et Monsieur J. Hennion pour les études de polarographie.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire et particulièrement Madame I. Suisse et Monsieur S. Pellegrini.

Encore un grand merci au Kaiser, entraîneur du RCL (Regroupement Chimique Lensois) et à ses deux attaquants H. Bricout et F. Hapiot, qui savent se faire plaisir et rebondir. Enfin je remercie mes collègues du BIPHASIC CORPORATE GROUP constitué de S. Tilloy, dit Cyclolab pas uniquement pour être un amateur de la petite Reine et T. Mathivet, alias l'Emile du fluoré.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	9
<i>Chapitre I : Les voies d'accès au méthacrylate de méthyle</i>	11
I.1 A PARTIR D'ACETONE	12
I.2 A PARTIR D'ISOBUTENE OU D'ISOBUTANE	16
I.3 A PARTIR D'ETHYLENE	19
I.4 A PARTIR DE PROPYNE	20
I.5 A PARTIR DE PROPENE	21
I.6 CONCLUSION	23
<i>Chapitre II : Hydrocarboxylation et hydroestérification des oléfines: étude bibliographique</i>	25
II.1 A PARTIR DE METAUX CARBONYLES DU NICKEL ET DU COBALT	26
II.1.1 Au nickel	26
II.1.2 Au cobalt	28
II.2 CATALYSE AU PLATINE ET AU PALLADIUM	34
II.2.1 Au platine	34
II.2.2 Au palladium	35
II.3 CONCLUSION	43

Chapitre III : Hydroestérification du propène	45
III.1 RESULTATS EXPERIMENTAUX	46
III.1.1 Influence de la quantité de palladium	48
III.1.2 Rôle du chlorure cuivrique et essai de divers réoxydants	49
III.1.3 Influence des chlorures	53
III.1.4 Composition de la phase gaz	54
1) <i>Influence de la fraction molaire en monoxyde de carbone</i>	<i>54</i>
2) <i>Influence de la fraction molaire en oxygène</i>	<i>55</i>
3) <i>Essais en pression</i>	<i>56</i>
III.1.5 Influence des acides	56
III.1.6 Influence de l'eau et réaction de gaz à l'eau	57
III.2 ASPECTS MECANISTIQUES DE LA REACTION D'HYDROESTERIFICATION DU PROPENE	59
III.3 CONCLUSION	63
Chapitre IV : Etude bibliographique sur les méthodes d'immobilisation et de recyclage du catalyseur	64
IV.1 IMMOBILISATION DU CATALYSEUR SUR UN POLYMERE	65
IV.2 CATALYSE EN PHASE LIQUIDE SUPPORTEE	66
IV.3 CATALYSE BIPHASIQUE	66
IV.3.1 Phase alcoolique / Phase organique	67
IV.3.2 Phase de sels fondus / Phase organique	68
IV.3.3 Phase fluorée / Phase organique	69
IV.3.4 Phase aqueuse / Phase organique	71
IV.4 CHOIX DE LA METHODE DE RECYCLAGE	75
Chapitre V : Hydrocarboxylation des oléfines par catalyse biphasique en milieu aqueux	77
V.1 CHOIX DU SYSTEME CATALYTIQUE	78
V.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX	79
V.2.1 Hydrocarboxylation du styrène et du propène	79
1) <i>Rôle de l'acide HX</i>	<i>79</i>
2) <i>Rôle de la phosphine</i>	<i>83</i>

3) <i>Influence de la pression</i>	85
4) <i>Influence de la température</i>	87
5) <i>Stabilisation du système catalytique à haute température</i>	88
V.2.2 Hydrocarboxylation d'oléfines aromatiques dérivées du styrène	92
1) <i>Rôle de la solubilité de l'oléfine</i>	93
2) <i>Rôle de l'encombrement stérique de la double liaison</i>	93
3) <i>Effets électroniques</i>	94
V.2.3 Hydrocarboxylation d'oléfines aliphatiques terminales	95
V.3 ASPECTS MECANISTIQUES	97
V.3.1 Cycle catalytique supposé	97
V.3.2 Etude de différentes voies de désactivation du catalyseur	98
V.4 CONCLUSION	102
<i>Chapitre VI : Hydrocarboxylation des oléfines à longue chaîne par catalyse de transfert de phase inverse : utilisation de cyclodextrines modifiées</i>	103
VI.1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET CHOIX D'UNE METHODE	105
VI.1.1 Addition de composés tensioactifs ou de phosphines modifiées	105
1) <i>Composés tensioactifs</i>	105
2) <i>Phosphines à solubilité contrôlée</i>	106
VI.1.2 Ajout de cosolvants	107
VI.1.3 Catalyse de transfert de phase inverse	107
VI.1.4 Choix d'une méthode	111
VI.2 HYDROCARBOXYLATION DU DEC-1-ENE EN PRESENCE DE COSOLVANTS	111
VI.2.1 Résultats expérimentaux	111
VI.2.2 Interprétation des résultats	112
VI.3 HYDROCARBOXYLATION DU DEC-1-ENE PAR CATALYSE DE TRANSFERT DE PHASE INVERSE AVEC LES CYCLODEXTRINES	114
VI.3.1 Utilisation de cyclodextrines non modifiées	114
1) <i>Résultats expérimentaux</i>	114
2) <i>Interprétation des résultats</i>	114
3) <i>Le mécanisme de l'inclusion</i>	119
4) <i>Structures des α-, β- et γ-cyclodextrines</i>	119
5) <i>Conclusion sur les cyclodextrines non modifiées</i>	122

VI.3.2 Utilisation de β-cyclodextrines modifiées	123
1) <i>Résultats et interprétation</i>	123
2) <i>Etude sur les propriétés hydrotropes de la β-cyclodextrine et de la diméthyl-β-cyclodextrine</i>	127
3) <i>Théorie</i>	131
4) <i>Effet de la stabilité des complexes d'inclusion : empoisonnement de la cyclodextrine</i>	131
5) <i>Décomposition et altération de la cyclodextrine au cours de la réaction</i>	135
VI.3.3 Application du système à d'autres oléfines terminales linéaires	137
VI.3.4 Détection et caractérisation des complexes d'inclusion	139
1) <i>Présentation des techniques utilisées</i>	139
2) <i>Complexes TPPTS / β-cyclodextrines</i>	142
3) <i>Complexes Déc-1-ène / β-cyclodextrines</i>	156
4) <i>Complexes Acide undécanoïque / β-cyclodextrines</i>	156
VI.4 CONCLUSION	162
<i>Chapitre VII : Partie expérimentale</i>	164
VII.1 PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE III : HYDROESTERIFICATION DU PROPENE	165
VII.1.1 Produits	165
VII.1.2 Appareils	165
VII.1.3 Tests de catalyse	167
VII.2 PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE V : HYDROCARBOXYLATION DES OLEFINES PAR CATALYSE BIPHASIQUE	168
VII.2.1 Produits	168
1) <i>Synthèse et analyse de la triphénylphosphine trisulfonée (TPPTS)</i>	168
2) <i>Synthèse des diphosphines sulfonées (DPPETS, DPPPTS et DPPBTS)</i>	171
3) <i>Préparation et analyse de la solution de palladium colloïdal</i>	171
VII.2.2 Appareils	172
VII.2.3 Tests de catalyse	173
VII.3 PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE VI : HYDROCARBOXYLATION DES OLEFINES A LONGUE CHAINE PAR CATALYSE DE TRANSFERT DE PHASE INVERSE : UTILISATION DE CYCLODEXTRINE MODIFIEES	174
VII.3.1 Produits	174
VII.3.2 Appareils	174

VII.3.3 Tests de catalyse	175
1) <i>En présence de cosolvant</i>	175
2) <i>En présence de cyclodextrine</i>	176
VII.3.4 Détection et analyse des complexes d'inclusion avec les β-cyclodextrines	177
1) <i>Etude en spectroscopie de masse par électrospray</i>	177
2) <i>Etude en résonance magnétique nucléaire</i>	177
CONCLUSION GENERALE	183
BIBLIOGRAPHIE	186
ANNEXES	190
Spectres de masse de la β -cyclodextrine à différents cônes	191
Spectres de masse de la diméthyl- β -cyclodextrine à différents cônes	192
Spectres de masse d'un mélange équimolaire entre la β -CD et la TPPTS	193
Spectres de masse d'un mélange équimolaire entre la β -CD et l'acide undécanoïque à différents cônes	194
Spectres de masse d'un mélange équimolaire entre la DM- β -CD et l'acide undécanoïque à différents cônes	195
Spectres de masse d'une solution catalytique avec la β -CD après 1 recyclage	196
Spectres de masse d'une solution catalytique avec la DM- β -CD après 5 recyclages	197

INTRODUCTION

Bien que la catalyse hétérogène règne sur la scène industrielle avec environ 85 % de l'ensemble des procédés catalytiques connus (incluant la pétrochimie), l'impact de la catalyse homogène croit depuis les 35 dernières années, secondé par le développement parallèle de la chimie organométallique.

En effet, la meilleure connaissance de la structure et de la réactivité des composés organométalliques a permis la mise au point de nouveaux procédés industriels ou l'amélioration de procédés plus anciens. Car l'avantage majeur des catalyseurs organométalliques comparativement aux catalyseurs hétérogènes réside dans leur structure moléculaire normalement bien définie et modifiable à volonté, qui permet en principe l'obtention de catalyseurs façonnés spécifiquement pour une réaction.

En dépit des avantages incontestables de la catalyse hétérogène en terme d'application et de mise en oeuvre, la catalyse homogène permet une bien meilleure compréhension des mécanismes moléculaires (cycle catalytique) et offre la possibilité d'influer sur les propriétés stériques et électroniques de l'espèce catalytique. Il est alors possible d'optimiser les catalyseurs homogènes étape par étape pour un problème particulier.

Ainsi, des réactions telles que l'oxydation Wacker des oléfines, la carbonylation du méthanol, la télomérisation du butadiène, l'hydroformylation du propène,... ont été industrialisées avec succès en catalyse homogène.

Pour des raisons économiques et environnementales, ces procédés sont en constante amélioration. Ceci est d'ailleurs particulièrement sensible pour les réactions de carbonylation et notamment l'hydroformylation. On assiste depuis 15 ans au remplacement progressif du cobalt par le rhodium comme catalyseur, un métal qui permet d'adoucir les conditions de la réaction et d'en améliorer sa sélectivité. En 1995 près de 80 % de l'ensemble des produits de la synthèse oxo étaient ainsi obtenus à partir d'un procédé à base de rhodium (ce pourcentage dépassant même les 90 % pour la réaction d'hydroformylation du propène¹), alors qu'en 1980 cette part n'excédait pas 10 %.

¹ M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpainter, *J. Mol. Catal.* **1995**, *104*, 17

L'utilisation du rhodium, métal excessivement coûteux, met clairement en lumière une des faiblesses de la catalyse homogène : le recyclage du catalyseur. Pour pallier ce problème, de nombreux travaux ont été entrepris et ont abouti à la mise au point de nouveaux procédés. Certains ont d'ailleurs été industrialisés comme par exemple l'hydroformylation du propène avec un système catalytique biphasique en phase aqueuse (procédé Ruhrchemie-Rhône Poulenc).

Il apparaît donc que la viabilité industrielle des procédés de catalyse homogène dépend souvent fortement de la possibilité de recycler le système catalytique utilisé. De ce fait, les milieux biphasiques, en particulier ceux constitués d'une phase aqueuse et d'une phase organique, peuvent parfois remplacer avantageusement les milieux purement homogènes.

La société Elf-Atochem, afin de maintenir sa position parmi les principaux producteurs mondiaux de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), est amenée à conduire de solides activités de recherche sur ce composé et notamment tenter de concevoir de nouvelles voies de synthèse de son monomère : le méthacrylate de méthyle (MAM).

C'est cette mission qui nous a été confiée et nous proposons d'étudier une voie utilisant le propène comme produit de départ et dont la première étape serait une hydrocarboxylation ou une hydroestérification.

L'hydroestérification du propène sera tout d'abord étudiée en milieu homogène avec un système Pd/Cu/O₂/HCl particulièrement sélectif. Puis nous présenterons un **nouveau** système catalytique au palladium permettant l'hydrocarboxylation des oléfines en milieu biphasique aqueux.

Enfin, en parallèle de ces recherches sur ces différentes voies d'obtention du méthacrylate de méthyle, nous nous sommes intéressés à l'hydrocarboxylation en milieu biphasique des oléfines à longues chaînes (C₈ à C₁₄) conduisant en une seule étape aux acides gras correspondants. Actuellement ces composés sont obtenus en deux étapes par hydroformylation au cobalt en catalyse homogène suivie d'une oxydation.

L'utilisation directe du système catalytique mis au point et développé pour l'hydrocarboxylation du propène (*vide supra*) ne convient pas à cette catégorie d'oléfines, du fait de leur trop faible solubilité en phase aqueuse.

Pour résoudre ce problème nous proposons une approche originale développée au laboratoire: la catalyse de transfert de phase inverse, un concept basé sur la reconnaissance moléculaire entre un récepteur (de type cyclodextrine modifiée) et l'oléfine à longue chaîne².

² Travaux réalisés en collaboration avec S. Tilloy, Dissertation, Université d'Artois, July 6, 1998

Chapitre I

LES VOIES D'ACCES AU METHACRYLATE DE METHYLE

"Allons-y Alonso !" (J. P. Belmondo dans Pierrot Le Fou de Jean-Luc Godard)

Le Méthacrylate de Méthyle (MAM) est un monomère industriel de gros volume. La production mondiale atteint actuellement les 2 millions de tonnes par an se répartissant comme suit:

Amérique du Nord	Europe	Japon	Monde
680 kt	700 kt	460 kt	2200 kt

L'acide méthacrylique et les esters dérivés sont des composés carbonylés α - β insaturés. Leur réactivité est typique à cette classe de produits (réactions d'addition de type Michael et cycloadditions). Cependant l'acide méthacrylique (MAA) et les esters méthacryliques conduisent principalement à la fabrication d'homopolymères et de copolymères variés, ayant un large spectre d'applications.

Ainsi, le poly-MAA et ses sels neutralisés sont utilisés comme additifs dans la formulation de détergents. Les esters méthacryliques, dont le méthacrylate de méthyle est le principal représentant, donnent des polymères durs et rigides caractérisés par leur transparence, leur possibilité de coloration, leur résistance aux intempéries et leur stabilité aux UV qui permettent leur utilisation en intérieur et en extérieur. Le poly-MAM (PMMA), plus connu sous les noms commerciaux de Plexiglas® ou d'Altuglas®, est particulièrement apprécié pour ces qualités optiques (verre artificiel).

Les deux principaux procédés de production du MAM sont:

- La voie acétone-cyanhydrine (ACH) représentant 80 % de la production mondiale et utilisée par les principales sociétés.
- La voie isobutène-alcool tertiobutylique limitée au marché japonais.

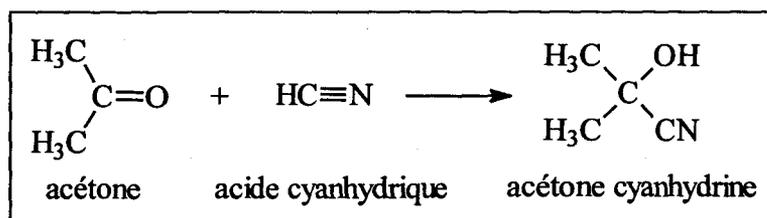
En marge de ces deux procédés, BASF a commercialisé une voie basée sur l'hydroformylation de l'éthylène en propanal et Shell a développé un procédé à partir de propyne. D'autres voies d'obtention du MAM ont été explorées, notamment via la carbonylation du propène.

Ce sont tous ces procédés qui vont être maintenant détaillés dans la suite de ce chapitre.

I.1 A PARTIR D'ACETONE

Ce procédé de conversion de l'acétone cyanhydrine en méthacrylate de méthyle via le sulfate de méthacrylamide est exploité depuis 1937; sa technologie repose sur un

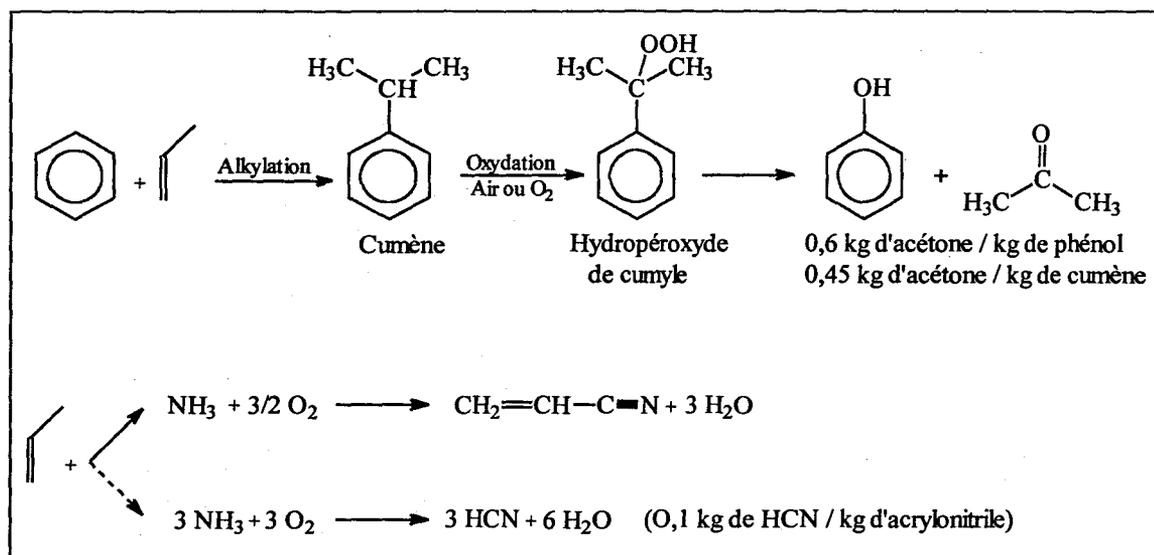
brevet de ICI de 1934¹. L'acétone cyanhydrine est préparée par réaction de l'acétone avec l'acide cyanhydrique (Schéma 1).



Préparation de l'acétone cyanhydrine

Schéma 1

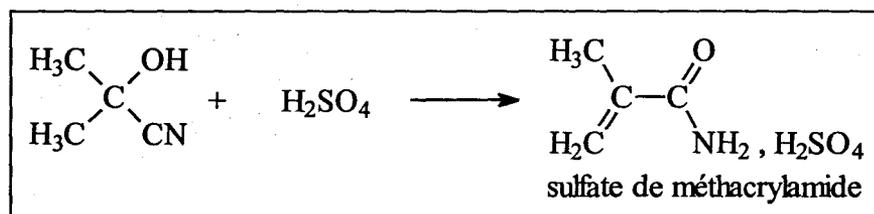
L'acétone et l'acide cyanhydrique sont, respectivement, des co-produits de la synthèse industrielle du phénol et de l'acrylonitrile (l'acide cyanhydrique peut être également obtenu directement par l'ammoxydation du méthane) (Schéma 2).



Obtention de l'acétone et de l'acide cyanhydrique

Schéma 2

L'acide sulfurique sert à la fois de réactif et de solvant dans la réaction avec l'acétone cyanhydrine pour former le sulfate de méthacrylamide (Schéma 3).

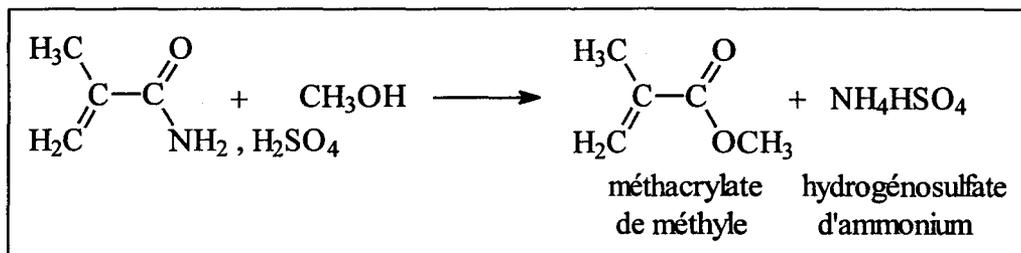


Formation du sulfate de méthacrylamide

Schéma 3

¹Brit. Pat. 405,699

Dans la dernière étape (*Schéma 4*), l'acide sulfurique sert de catalyseur dans la réaction combinée d'hydrolyse et d'estérification du sulfate de méthacrylamide en méthacrylate de méthyle et acide méthacrylique qui est recyclé. Le produit secondaire formé (hydrogénosulfate d'ammonium) est neutralisé par l'ammoniac et utilisé pour fabriquer des engrais (peu valorisé), ou décomposé thermiquement pour redonner du dioxyde de soufre conduisant à l'acide sulfurique par l'intermédiaire de SO_3 .

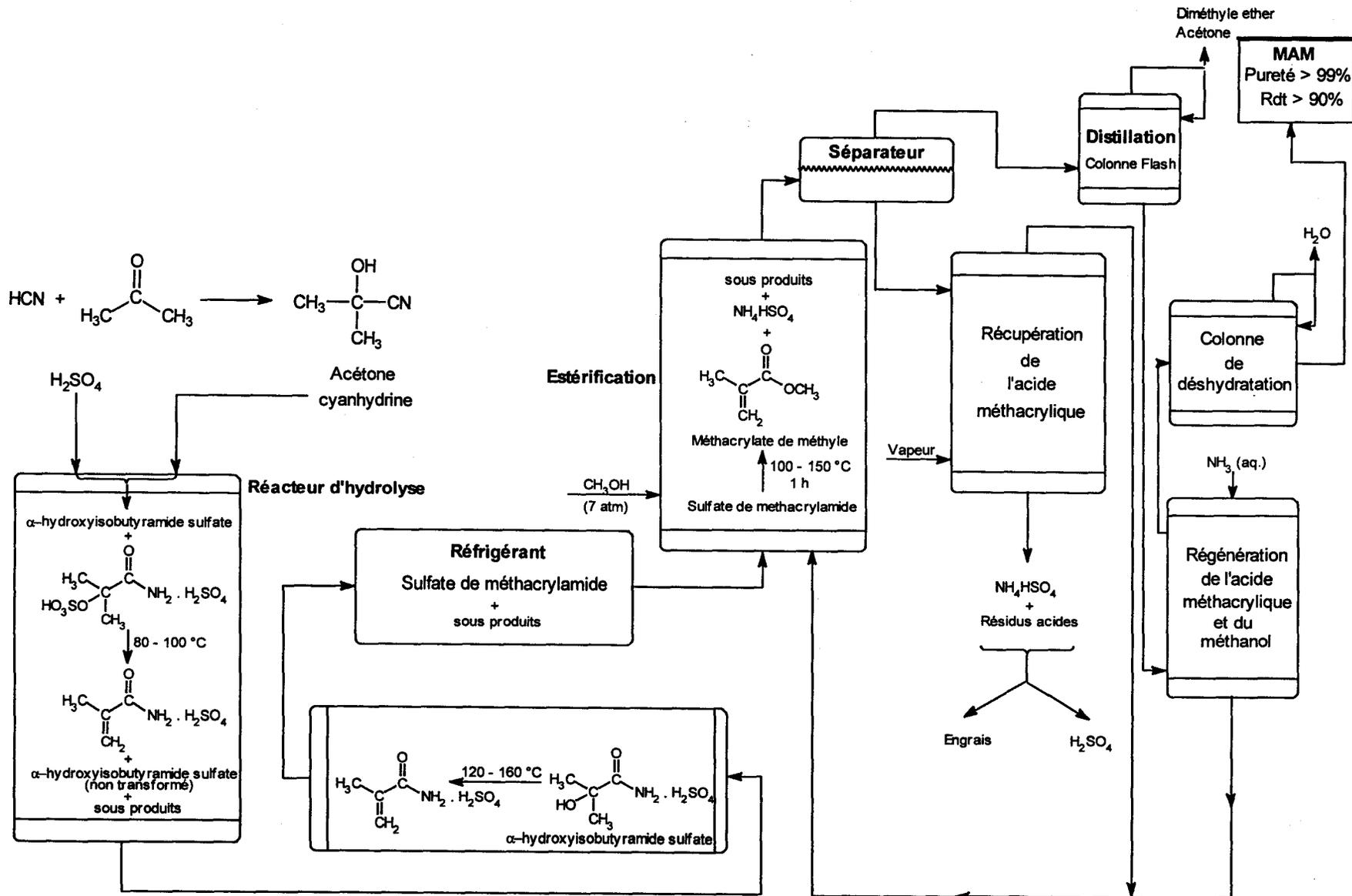


Dernière étape du procédé

Schéma 4

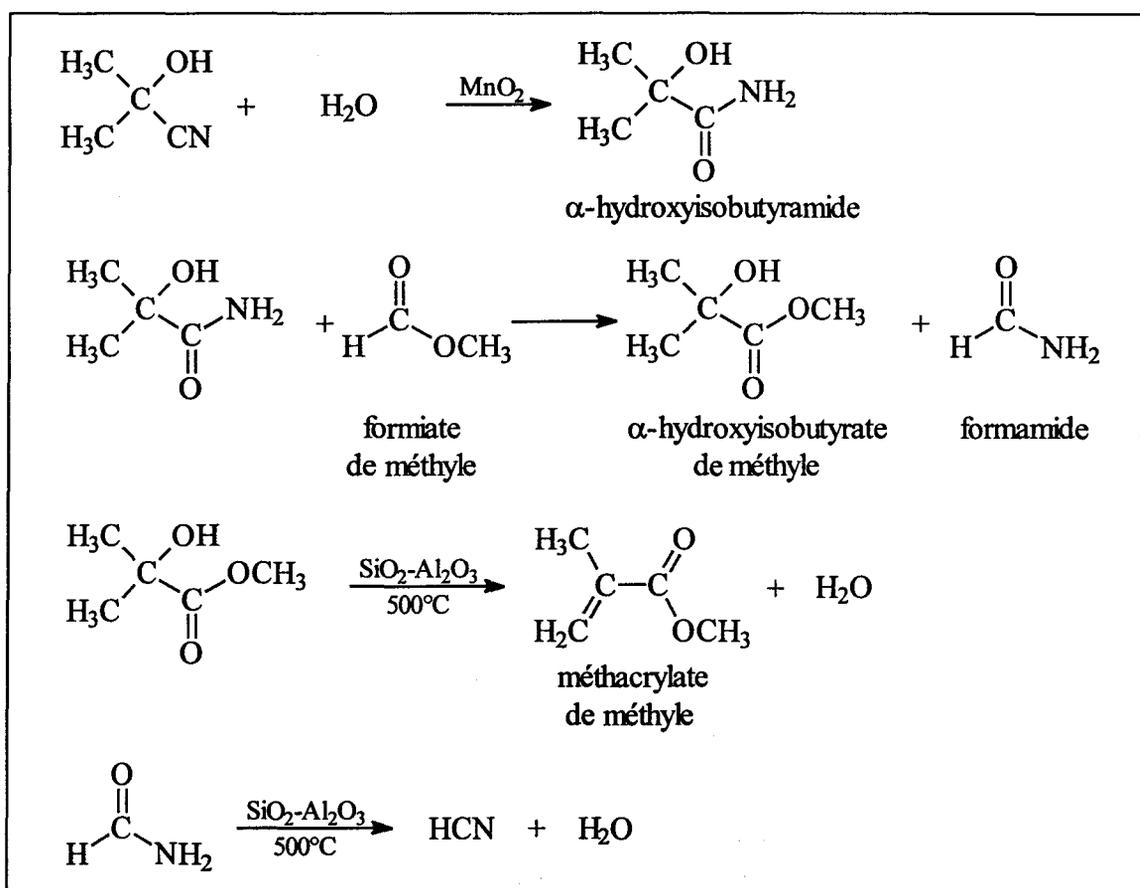
La page suivante présente un dessin schématique de l'ensemble du procédé. Le rendement global est supérieur à 90 % et la pureté du méthacrylate de méthyle est supérieure à 99 %.

Les avantages de ce procédé sont évidents: le coût des produits de base est faible, la technologie plus que cinquantenaire est bien maîtrisée et le produit est obtenu avec une excellente pureté et un excellent rendement. Cependant ce procédé souffre de l'utilisation d'acide cyanhydrique et aussi de la formation en grande quantité du sulfate d'ammonium.



La société Mitsubishi Gas Chemical propose un procédé alternatif n'utilisant pas d'acide sulfurique. Les problèmes de corrosion sont alors minimisés et les boues acides inexistantes. Le rendement en méthacrylate de méthyle atteint 84 %.

L'acétone cyanhydrine est hydrolysé en α -hydroxyisobutyramide en présence de dioxyde de manganèse. L'étape clé réside dans l'utilisation du formiate de méthyle comme agent méthylant à la place du méthanol pour la conversion de l' α -hydroxyisobutyramide en α -hydroxyisobutyrate de méthyle. Ainsi le produit secondaire formé est le formamide (et non plus comme avec le procédé ACH-H₂SO₄ traditionnel le sulfate d'ammonium). Ce dernier est déshydraté pour régénérer l'acide cyanhydrique. Avec ce procédé, le seul sous-produit est théoriquement l'eau (Schéma 5). Ce procédé n'est pas, à ce jour, exploité commercialement.



Procédé de la société Mitsubishi Gas Chemical

Schéma 5

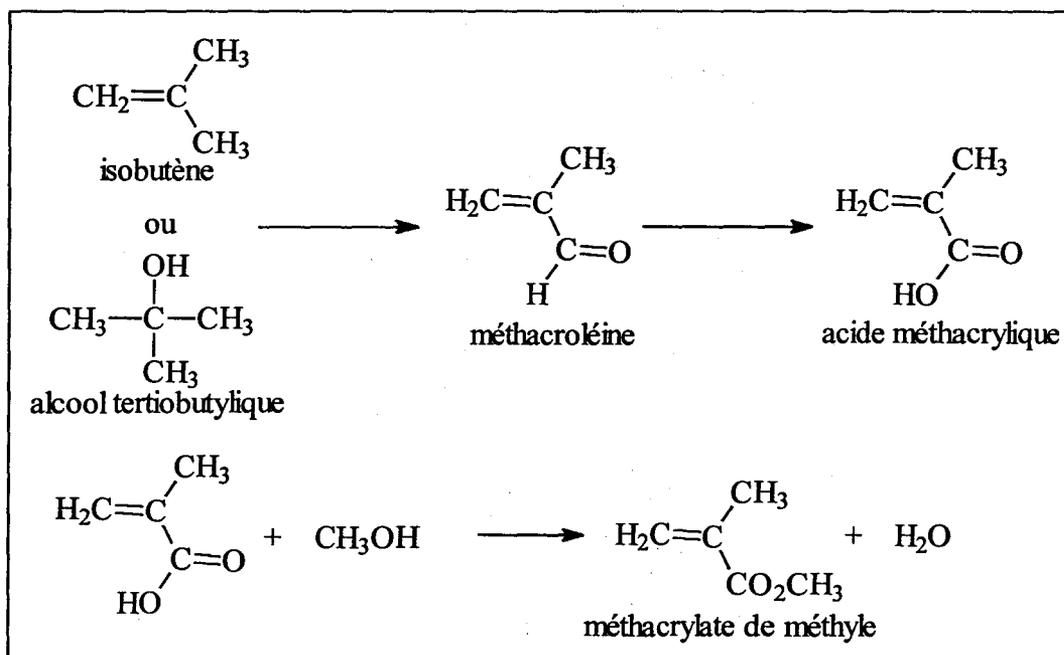
I.2 A PARTIR D'ISOBUTENE OU D'ISOBUTANE

Jusque 1982, pratiquement l'ensemble du méthacrylate de méthyle était produit via le procédé à l'acétone cyanhydrine. En 1982, la société Nippon Shokubai Kagaku

Kogyo (rapidement suivie par Mitsubishi Rayon Co. en 1983 et Sumitomo Chemical Co. en 1984), a développé un procédé partant d'isobutène.

L'isobutène est un produit de la coupe C_4 des unités d'éthylène. Après extraction du butadiène, l'isobutène est séparé directement des butènes linéaires ou bien hydraté en alcool tertiobutylique. L'isomérisation du n-butane en isobutane suivi d'une déshydrogénation conduit aussi à l'isobutène. L'alcool tertiobutylique est également obtenu lors de la synthèse du styrène, ou lors de la fabrication de l'oxyde de propène à partir d'isobutane.

L'isobutène (ou l'alcool tertiobutylique) est converti en acide méthacrylique par un procédé d'oxydation en deux étapes via la méthacroléine². L'acide méthacrylique est ensuite estérifié en méthacrylate de méthyle par catalyse acide. On emploie comme produit de départ aussi bien l'isobutène que l'alcool tertiobutylique puisque ce dernier, dans les conditions de la réaction, est déshydraté en isobutène. Les différentes étapes du procédé sont: (Schéma 6).



Procédé à partir d'isobutène ou d'isobutane

Schéma 6

Le rendement global par rapport à l'alcool tertiobutylique est compris entre 65 et 70 %.

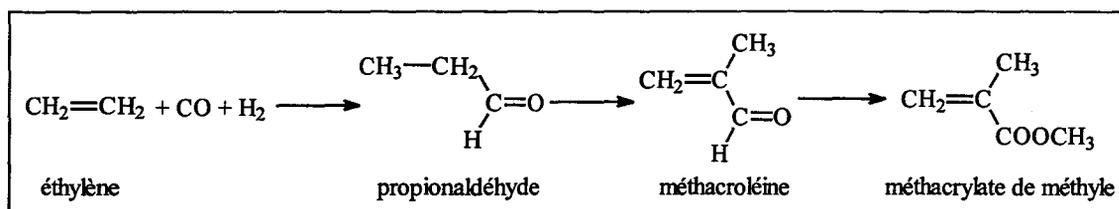
²a) U.S. Pat. 4,035,418 b) U.S. Pat. 4,051,179

croissante de carburant, on préférera peut-être l'oxyder en alcool tertiobutylique plutôt que d'en faire du méthacrylate de méthyle.

I.3 A PARTIR D'ETHYLENE

Le méthacrylate de méthyle et l'acide méthacrylique peuvent être produits à partir d'éthylène via le propanal, l'acide propionique ou le propionate de méthyle.

Le propanal est obtenu par hydroformylation de l'éthylène sur catalyseurs au cobalt ou au rhodium. Le propanal réagit alors en phase liquide avec le formaldéhyde en présence d'une amine secondaire (et, éventuellement, d'un acide carboxylique) pour donner la méthacroléine⁷. La méthacroléine est ensuite oxydée en acide méthacrylique (comme pour les voies C₄); ce dernier est finalement estérifié en méthacrylate de méthyle. En 1990, BASF a mis en route à Ludwigshafen une unité de 36000 tonnes sur ce principe. Les conversions en MAM et MAA atteignent 99 % avec des sélectivités supérieures à 98 % (Schéma 8).



Procédé BASF à partir d'éthylène

Schéma 8

L'acide propionique, quant à lui, est accessible par carbonylation en phase liquide de l'éthylène sur un catalyseur nickel carbonylé⁸, ou via un mélange éthylène-acide formique sur un catalyseur à l'iridium⁹. La condensation de l'acide propionique avec le formaldéhyde sur un catalyseur au césium conduit directement à l'acide méthacrylique avec des sélectivités variant de 80 à 90 % mais des conversions moyennes de 30-40 %¹⁰.

Enfin, la réaction en phase gaz du propionate de méthyle avec le formaldéhyde donne le MAM et le MAA avec une sélectivité satisfaisante d'environ 90 %. Malheureusement, la conversion n'est que de 30 %¹¹. L'utilisation de méthanol ou de méthylal (diméthoxyméthane) à la place du formaldéhyde, permet d'améliorer les

⁷a) U.S. Pat. 4,408,079 b) U.S. Pat. 4,496,770 c) U.S. Pat. 4,433,174 d) U.S. Pat. 4,283,564

⁸U.S. Pat. 3,835,185

⁹Eur. Pat. 92,350

¹⁰a) U.S. Pat. 4,801,571 b) U.S. Pat. 4,599,144

¹¹a) U.S. Pat. 4,743,706 b) U.S. Pat. 3,917,677 c) U.S. Pat. 4,739,111 d) U.S. Pat. 4,324,908

Les nouveaux catalyseurs au palladium montrent des performances accrues en termes de conversions et sélectivités comparativement aux catalyseurs au nickel utilisés auparavant dans les procédés de carbonylation. Ils sont de plus moins dangereux. L'utilisation de phosphines contenant un atome d'azote imine (comme la biphenyl(2-pyridyl)phosphine) semble être le point clé de ce système¹⁴. La présence d'un acide fort possédant un anion relativement peu coordinant comme un alkylsulfonate (ex: acide méthanesulfonique) est nécessaire. En vue de prolonger la durée de vie du catalyseur et d'augmenter sa résistance au propadiène, contaminant du propyne, une amine tertiaire est ajoutée au système catalytique. En fait, le propadiène, également présent dans la coupe C₃, est un poison pour les catalyseurs. Il peut cependant être maintenu à un faible taux (< 0.4 %) par isomérisation en propyne sur un catalyseur hétérogène K₂O/Al₂O₃.

La réaction a lieu à température moyenne (50 °C), sous 10 bar de CO. L'activité (> 20 000 mol-MAM/mol-Pd.h) et la sélectivité (> 99 %) sont excellentes et permettent d'obtenir du méthacrylate de méthyle d'une grande pureté (> 99.99 w%).

Le problème de ce procédé réside dans la difficulté d'approvisionnement en propyne en grande quantité. Actuellement, le propyne n'est en effet présent qu'en faible quantité dans la coupe C₃ des vapocraqueurs d'éthylène. A moins d'une avancée technologique dans les opérations de craquage pour obtenir de plus grandes quantités de propyne dans la coupe C₃, l'exploitation commerciale de ce procédé serait limitée à des unités de production de méthacrylate de méthyle de 45 000 tonnes maximum par an.

I.5 A PARTIR DE PROPENE

Cette voie a été très étudiée car les possibilités sont nombreuses. Du fait de la dissymétrie de la molécule de propène, la régiosélectivité de la réaction doit être parfaitement contrôlée. C'est pourquoi la carbonylation de Koch du propène (carbonylation catalysée par un acide fort) en acide isobutyrique a fait l'objet de nombreux travaux depuis les années 60. La principale réaction secondaire dans la réaction de Koch est la formation d'oligomères.

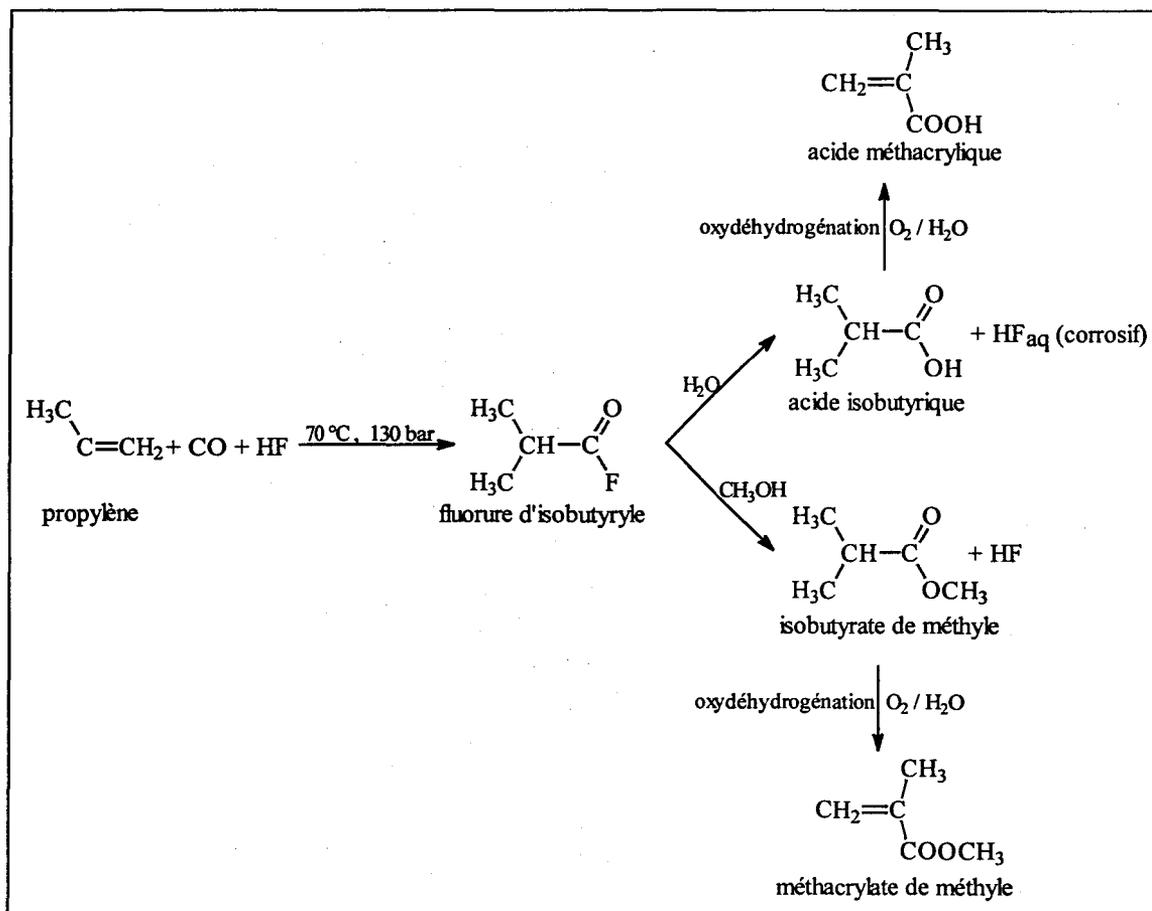
La préparation d'acide isobutyrique avec un rendement de 90 % via la réaction en phase liquide du propène, du monoxyde de carbone et de l'eau en présence d'un excès d'acide sulfurique a été rapportée¹⁵. Une autre voie utilisant l'acide fluorhydrique aqueux a été également proposée¹⁶. Mais, malgré des rendements élevés, cette voie n'a

¹⁴U.S. Pat. 5,179,225 ; U.S. Pat. 5,166,116 ; U.S. Pat. 5,028,576 ; U.S. Pat. 5,103,043

¹⁵U.S. Pat. 4,749,810

¹⁶a) Y. Takezaki and co-workers, *Bull. Jpn. Pet. Inst.* 1966, 8, 31 b) U.S. Pat. 2,975,199

pas été commercialisée, certainement à cause de la nature très corrosive de l'acide fluorhydrique aqueux. Récemment, un procédé utilisant de l'acide fluorhydrique anhydre pour donner le fluorure d'isobutyryle a vu le jour¹⁷ (Schéma 11).



Procédé à l'acide fluorhydrique

Schéma 11

L'oxydeshydrogénation est plus sélective à partir de l'acide isobutyrique mais ce dernier conduit à l'acide fluorhydrique aqueux corrosif et nécessite une étape d'estérification¹⁸. Pour éviter la formation d'un milieu trop corrosif, l'hydrolyse du fluorure d'isobutyryle en acide isobutyrique se fait avec une quantité d'eau inférieure à la stoechiométrie¹⁹. A partir de l'ester méthylique, la sélectivité de l'oxydeshydrogénation est malheureusement plus faible²⁰.

La séparation par distillation de l'acide méthacrylique et de l'acide isobutyrique non transformé est problématique car les points d'ébullition des deux produits sont très proches (respectivement 162 °C et 155 °C). Il en est de même avec les produits

¹⁷a) U.S. Pat. 4,499,029 b) U.S. Pat. 4,832,878 c) DE 3,213,395

¹⁸U.S. Pat. 4,370,490

¹⁹Brit. Pat. 2,134,113

²⁰a) Brit. Pat. 201,692 b) Eur. Pat. 88,615

estérifiés (92 °C pour l'isobutyrate de méthyle et 101 °C pour le méthacrylate de méthyle).

La société Elf Atochem a été particulièrement séduite par ce procédé car elle maîtrise parfaitement la chimie de l'oxydéshydrogénation. Norsolor, société acquise par Elf Aquitaine, s'est vu octroyer une licence européenne exclusive sur la technologie propène-acide fluorhydrique de la société Ashland Oil²¹. De son côté, Röhm GmbH a breveté un procédé de production d'acide isobutyrique avec un rendement de 98 % via l'isomérisation du formiate d'isopropyle en présence de monoxyde de carbone et d'acide fluorhydrique²².

L'utilisation de HF conduit à des considérations environnementales du même ordre que celles engendrées par l'utilisation de l'acide cyanhydrique dans le procédé à l'acétone cyanhydrine. Ce qui explique la non commercialisation de ces procédés.

Ce sont malheureusement les seules voies connues à partir de propène où la régiosélectivité est très largement en faveur du produit ramifié. En effet, l'isobutyraldéhyde, qui peut conduire au méthacrylate de méthyle²³, est très minoritaire dans la réaction d'hydroformylation du propène.

Une autre voie possible serait l'hydroestérification du propène. Un système à base de palladium, d'acide et de triphénylarsine²⁴ donne de bons résultats en terme d'activité et de sélectivité (90 % en ester branché), mais l'emploi d'un dérivé de l'arsenic pose les mêmes problèmes que l'utilisation de HF ou HCN.

I.6 CONCLUSION

De toutes les voies précédemment décrites, il ressort qu'un nouveau procédé devra se soumettre aux contraintes suivantes :

- ne pas engendrer de sous-produits (chimiosélectif)
- ne pas engendrer de co-produits (régiosélectif)
- utiliser des produits peu toxiques
- utiliser des réactifs non ou peu corrosifs
- donner de bons rendements (activité)
- utiliser un substrat de départ facilement accessible et peu coûteux

²¹Chem Week, 10-11 (Oct. 23, 1985)

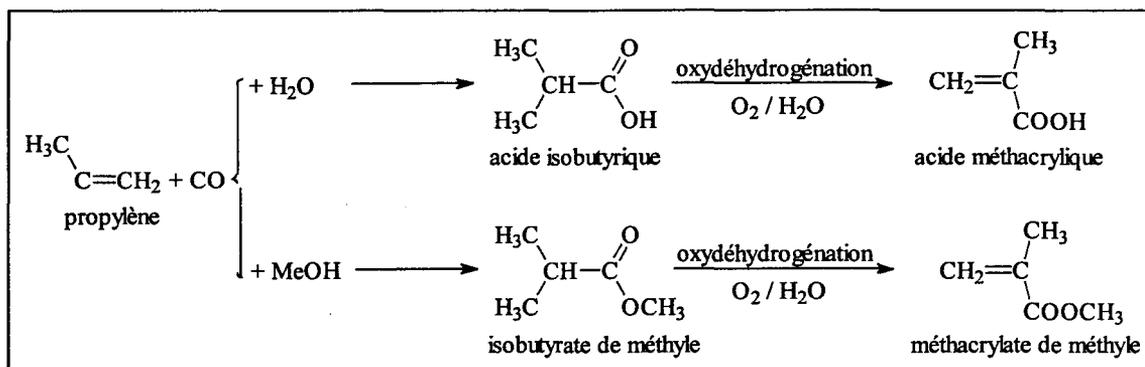
²²U.S. Pat. 4,647,696

²³U.S. Pat. 4,320,227

²⁴a) Brevet Francais 2,362,819 b) U.S. Pat. 4,245,115

Ce dernier point est d'ailleurs très relatif. En effet le coût d'un produit peut dépendre de la zone géographique où le procédé est mis en oeuvre (exemple de l'alcool tertiobutylique au Japon). Ce coût est également fonction de la société qui exploite ce procédé (exemple de la société Asahi qui se sert d'unités converties ou existantes pour réduire le coût de l'ammoxydation de l'isobutène). Enfin cette notion de coût est à mettre en perspective dans le temps. Car un produit cher aujourd'hui ne le sera peut être plus demain du fait de l'amélioration de son procédé de fabrication.

Dans ces conditions, une voie de synthèse du méthacrylate de méthyle par hydrocarboxylation ou hydroestérification du propène est envisageable (Schéma 12).



Synthèse du méthacrylate de méthyle par hydrocarboxylation du propène

Schéma 12

Le propène est en effet un substrat relativement peu coûteux (520 US\$/t). La réaction d'hydrocarboxylation est l'étape cruciale du procédé. En effet, l'étape suivante d'oxydeshydrogénation ne pose pas de l'avis de la société Elf Atochem de problèmes insurmontables, surtout en catalyse hétérogène.

Tout notre travail consiste donc à accroître la faisabilité industrielle de la réaction d'hydrocarboxylation en optimisant quatre paramètres essentiels :

- la chimiosélectivité
- la régiosélectivité en produit branché
- l'activité catalytique
- la recyclabilité du système catalytique

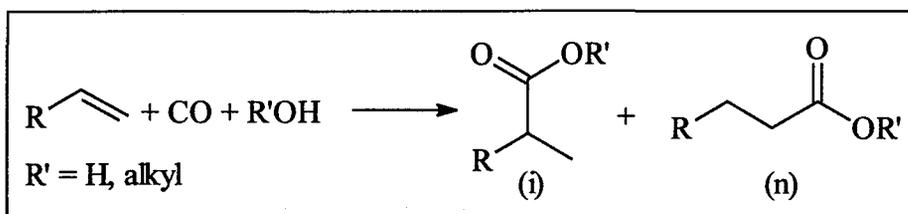
Chapitre II

**HYDROCARBOXYLATION ET HYDROESTERIFICATION DES
OLEFINES: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

"Quid novi ?" (Anonyme)

La réaction d'addition d'eau et de monoxyde de carbone à un alcène pour donner un acide carboxylique est communément appelée hydrocarboxylation. En vue d'obtenir un ester, on peut remplacer l'eau par un alcool. On parle alors d'hydroestérification. Ces deux réactions sont voisines et seront donc traitées conjointement.

La synthèse d'acides carboxyliques ou de leurs dérivés par carbonylation d'oléfines a été largement étudiée. Elle peut être catalysée par de nombreux métaux de transition (nickel, cobalt, palladium, platine, rhodium, ruthénium) et conduit généralement à deux produits: le produit linéaire, dit d'addition anti-Markovnikov, et le produit branché, dit d'addition selon Markovnikov (*Schéma 1*).



Réaction d'hydrocarboxylation et d'hydroestérification des oléfines

Schéma 1

La régiosélectivité dépend du système catalytique utilisé et des conditions opératoires. C'est un critère important de choix selon le résultat escompté. Dans le cas de la préparation d'esters d'acides gras à partir d'oléfines linéaires, comme dans celui du procédé oxo (hydroformylation), la sélectivité maximale en produit linéaire vis à vis du branché est recherchée. Par contre, pour la voie d'obtention du méthacrylate de méthyle à partir de propène, seul le produit branché est intéressant.

II.1 A PARTIR DE METAUX CARBONYLES DU NICKEL ET DU COBALT

II.1.1 Au Nickel

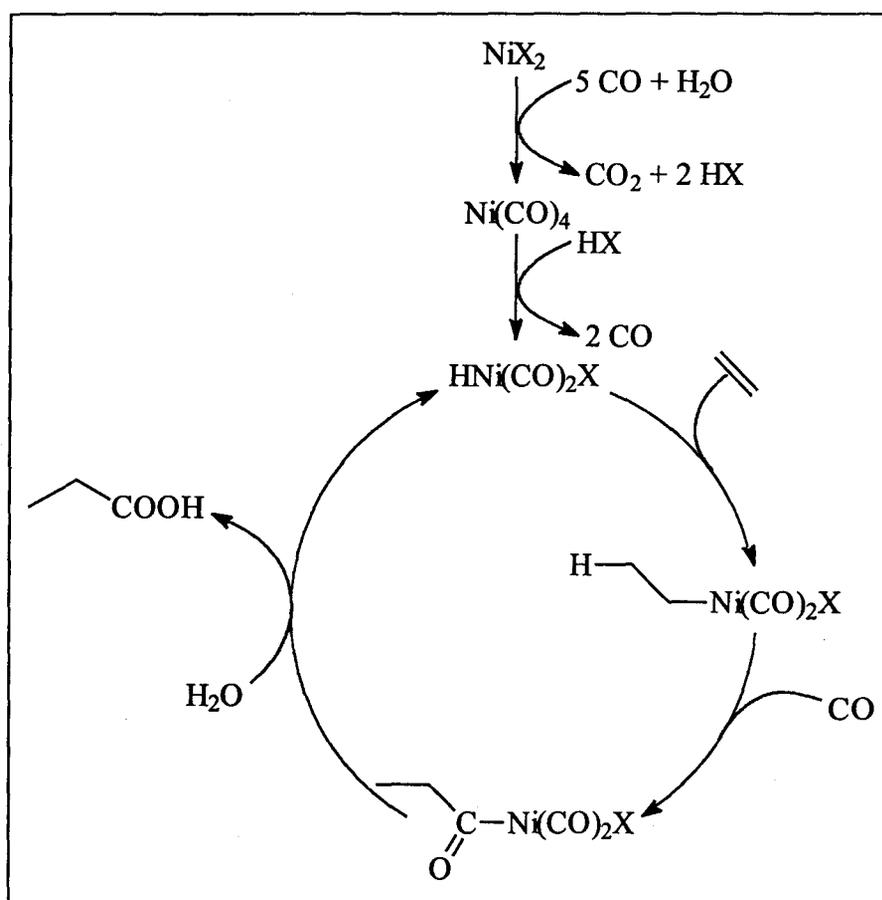
La carbonylation d'oléfines en acides ou esters a été développée par Reppe dans les laboratoires de BASF à Ludwigshafen au début des années quarante. La réaction de carbonylation de l'éthylène en acide propionique ou en esters est alors conduite avec un catalyseur au nickel: $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ou un halogénure de nickel¹. Une haute température (250-320°C) et une forte pression (150-300 bar) sont nécessaires afin d'obtenir une conversion significative de l'oléfine. Les catalyseurs au nickel nécessitent généralement la présence d'un halogénure d'hydrogène (HX) comme promoteur^{1 et 2}. Ainsi, en présence de HI, Levering et

¹a) W. Reppe, *Experientia* 1949, 5, 93 b) W. Reppe, *Liebigs Ann.* 1953, 582, 1 c) W. Reppe and H. Kröper, *Liebigs Ann.* 1953, 582, 38

²D.R. Levering and A. L. Glasebrook, *J. Org. Chem.* 1958, 23, 1836

Glasebrook ont montré qu'en hydrocarboxylation, la réactivité décroît selon l'ordre suivant: oléfines terminales > oléfines internes > oléfines cycliques. Avec des oléfines non symétriques, la réaction conduit à la formation d'au moins deux produits. Ceci pose donc le problème de la sélectivité de la réaction. Par contre pour la synthèse d'acide propionique à partir d'éthylène, le procédé développé par Reppe à BASF est très intéressant et reste d'ailleurs toujours d'actualité.

Initialement, le catalyseur breveté pour la carbonylation de l'éthylène était du chlorure de nickel³. Actuellement le système utilisé industriellement ne comporte plus d'halogénure⁴ et l'espèce active est un hydruure de nickel généré *in situ*. Le mécanisme de formation de cet hydruure n'est pas complètement élucidé. On suppose que le sel de nickel(II) est réduit sous CO en $\text{Ni}(\text{CO})_4$ qui se protone ensuite⁵. Il y a alors addition de l'éthylène sur l'hydruure pour conduire à un complexe éthyle qui, après insertion du CO et attaque nucléophile de l'eau, donne l'acide propionique avec régénération de l'hydruure (Schéma 2).



Mécanisme de synthèse de l'acide propionique catalysée au nickel

Schéma 2

³DE 862.748 (1952), DE 863.194 (1952)

⁴a) DE 2.133.349 (1973) b) K. Weissmehl, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 4th ed., VCH, Weinheim, 1994, 152

⁵R. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 2013

II.1.2 Au Cobalt

Pour la synthèse d'esters d'acides gras, on utilise préférentiellement des catalyseurs au cobalt. Comparativement au nickel, ces catalyseurs opèrent dans des conditions plus douces (150-200 °C, 130-200 bar) et ne nécessitent pas de promoteur.

Le cobalt est un catalyseur de choix en vue d'obtenir des acides (ou des esters) terminaux à partir d'oléfines internes. Le cobalt est en effet un catalyseur d'isomérisation bien meilleur que le nickel.

Ainsi dans certains cas, l'isomérisation du substrat précède la carbonylation et la composition isomérique des produits de la réaction s'en trouve complètement modifiée.

Cet effet a été notamment étudié dans la réaction d'hydrocarboxylation du pent-1-ène et du pent-2-ène catalysée par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ vers 150°C⁶. Sous faible pression de CO (35-40 bar), la même composition isomérique en produits est obtenue avec les deux oléfines. Mais à des pressions supérieures à 100 bar, la composition change. Ceci est confirmé en analysant la composition isomérique des oléfines résiduelles dans des expériences interrompues à divers degrés de conversion. Lors de l'hydrocarboxylation du pent-1-ène à 140 °C, le substrat non converti est isomérisé rapidement sous une pression de CO de 45 bar, mais on observe moins de 10 % d'isomérisation sous une pression de 190 bar (*Tableau 1*).

Oléfine	Source d'hydrogène	Température (°C)	P _{CO} (atm)	Composition (%) en oléfine résiduelle après 20 % de conversion	
				Pent-1-ène	Pent-2-ène
Pent-1-ène	H ₂ O	140	45	52	48
		140	190	92	8
Pent-1-ène	CH ₃ OH	150	30	44	56
		150	210	93	7

Isomérisation de l'oléfine durant l'hydrocarboxylation du pent-1-ène par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

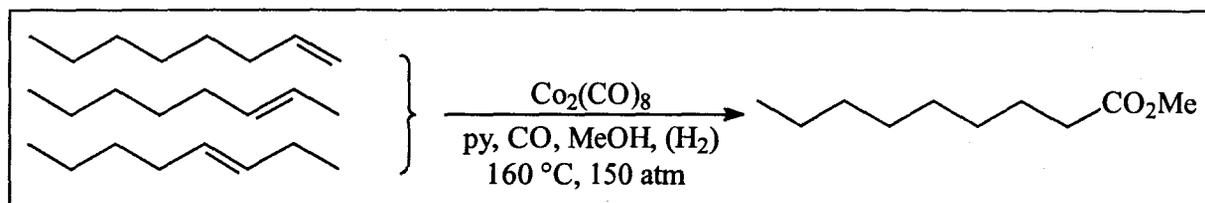
Tableau 1

De même sous 200 bar et à 140-150 °C, l'isomérisation est plus lente que l'hydrocarboxylation mais, à 200°C, elle devient plus rapide⁷.

⁶F. Piacenti, M. Bianchi and R. Lazzaroni, *Chim. Ind. (Milan)* 1968, 50, 318

⁷P. Pino, F. Piacenti, M. Bianchi and R. Lazzaroni, *Chim. Ind. (Milan)* 1968, 50, 106

Ceci peut ainsi être mis à profit dans le cas de l'hydroestérification d'un mélange d'oléfines internes et terminales catalysée au cobalt. Après réarrangement des oléfines, l'ester terminal est alors formé majoritairement (Schéma 3).



Hydroestérification d'un mélange d'isomères par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Schéma 3

La sélectivité en produit linéaire ainsi que l'activité peuvent être notablement augmentées par l'ajout de 3 à 8 équivalents de pyridine par rapport au cobalt⁸. Ce système catalytique ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$ / pyridine) est d'ailleurs utilisé industriellement pour la synthèse d'acides carboxyliques à longue chaîne. Par exemple, l'hydrocarboxylation d'isomères du undécène conduit à l'acide dodécanoïque avec une sélectivité de 80 %⁹.

L'activité et la sélectivité dépendent de nombreux paramètres, notamment, 1) du substrat utilisé 2) du nucléophile (eau ou alcool primaire, secondaire...) 3) des conditions opératoires (température, pression). Ainsi, lors de la synthèse d'acides¹⁰ ou d'esters^{8a,10}, la nature du substrat influence grandement la vitesse de réaction (Tableau 2)

Oléfine	Vitesse relative de réaction
Propène (oléfine de réf.)	1
Hex-1-ène	0.8
Hept-1-ène	0.77
Hept-2-ène	0.31
Oct-1-ène	0.68
Dec-1-ène	0.62
2-méthylpent-1-ène	0.17
2-méthylpent-2-ène	0.07
Cyclohexène	0.19

$\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{CH}_3\text{OH/pyridine}$; 190 °C; 300 bar

Vitesses de réaction relatives selon l'oléfine lors de la synthèse d'esters méthyliques

Tableau 2

^{8a)} N S. Imyanitov and D. M. Rudkovskii, *J. Appl. Chem. USSR* 1968, 41, 157; V. Yu. Gankin, M. G. Katsnel'son and D. M. Rudkovskii, in D. M. Rudkovskii Ed., *Carbonylation of Unsaturated Hydrocarbons* [in Russian], Izd. Khimiya, Leningrad, 1968, 178; *Chem. Abstr.* 1969, 71, 21653; *Chem. Abstr.* 1972, 77, 163985

^{b)} D.J. Berrisford, C. Bolm and K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1059

⁹P. Hofmann, K. Kosswig and W. Schäfer, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 1980, 19, 330

¹⁰R. Ercoli, *Chim. Ind. (Milan)* 1955, 37, 1029

Les travaux d'Ercoli et ceux de Gankin montrent que la vitesse de réaction décroît dans l'ordre suivant: α -oléfines linéaires > oléfines internes > oléfines cycliques > oléfines vinyliques et que la réactivité décroît lorsque le poids moléculaire des α -oléfines linéaires augmente. De manière générale, la réactivité décroît lorsque le degré de ramification et de substitution de l'oléfine augmente. Ainsi, les tétraalkyléthylènes sont inactifs dans les carbonylation de Reppe.

La nature du donneur d'hydrogène influence également beaucoup la réactivité du système. Avec le propène comme substrat, dans les conditions de température et de pression étudiées, il apparaît que la réaction est plus rapide avec l'eau qu'avec le méthanol. Des résultats similaires ont été observés avec le cyclohexène, l'hex-1-ène et l'éthylhex-2-ène¹⁰. De même l'activité est meilleure avec les alcools primaires qu'avec les alcools secondaires ou tertiaires¹¹(Tableau 3).

Oléfine	Source d'hydrogène	Température (°C)	P _{CO} (atm)	Temps (h)	Conversion (%)
Propène	H ₂ O	130	123	5	86
	CH ₃ OH	145	150	10	93
Cyclohexène	H ₂ O	165	197	3	89
	CH ₃ OH	165	246	6	81
	C ₄ H ₉ OH	165	230	7	45
	(CH ₃) ₂ CHOH	165	226	6	27

Hydrocarboxylation d'oléfines par Co₂(CO)₈ avec différents donneurs d'hydrogène
Tableau 3

Enfin, des études systématiques des effets de différents facteurs comme la pression et la température sur la régiosélectivité de la réaction catalysée par Co₂(CO)₈ ont été menées avec le propène, le but-1-ène, le pent-1-ène, le pent-2-ène^{6,7} et l'hex-1-ène^{8a}. Le tableau suivant présente le pourcentage maximum d'isomère linéaire obtenu dans la synthèse d'acides ou d'esters à partir du pent-1-ène⁶ en faisant varier la température, la pression de CO et la concentration en donneur d'hydrogène (Tableau 4).

¹¹P. Pino, R. Ercoli and E. Mantica, *Gazz. Chim. Ital.* 1951, 81, 635

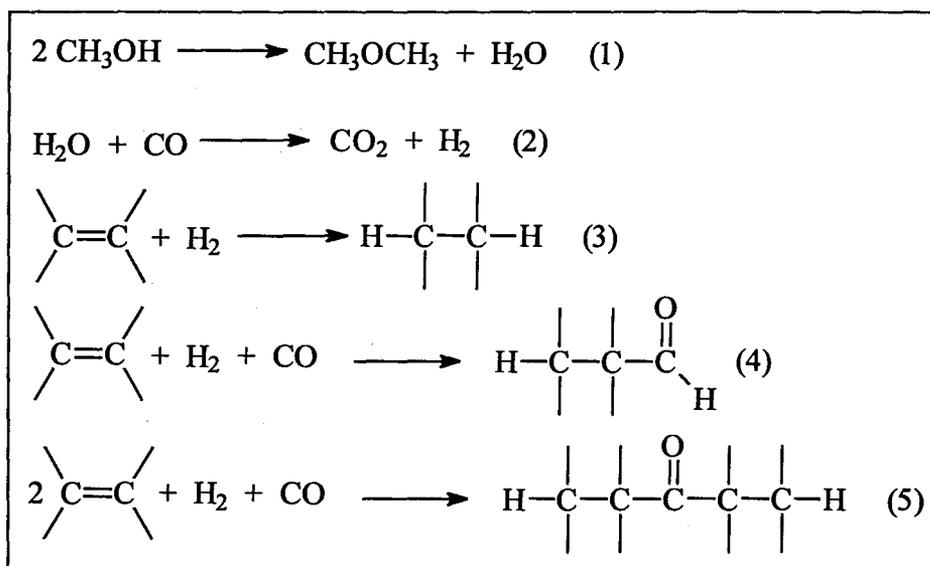
Source d'hydrogène	Variable	Valeurs	Acide Hexanoïque (%)
H ₂ O	Température	135-240°C	73-63
CH ₃ OH		150-230°C	72-64
H ₂ O	Pression de CO	38-240 atm	64-71
CH ₃ OH		35-240 atm	63-72
H ₂ O	moles de source d'hydrogène / moles	1.1-10	67-66
CH ₃ OH	oléfine	1.8-140	73-68

Effet de différents paramètres sur l'hydrocarboxylation du pent-1-ène par Co₂(CO)₈

Tableau 4

Malgré de nombreux essais pour tenter de contrôler la régiosélectivité de la réaction d'hydrocarboxylation, la formation d'au moins deux produits est généralement observée. On observe également parfois la formation de produits secondaires.

Avec les catalyseurs au nickel ou au cobalt les réactions secondaires suivantes sont possibles (Schéma 4).



Réactions secondaires observées avec les catalyseurs au nickel et au cobalt

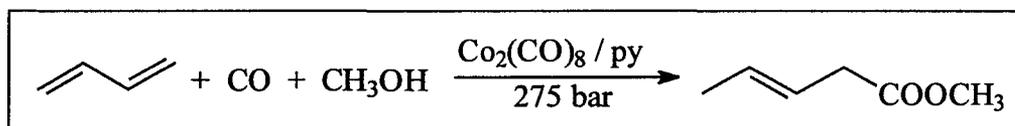
Schéma 4

Elles sont favorisées par les hautes températures. En présence de CO et d'H₂, l'oléfine peut être hydrogénée (réaction 3), hydroformylée en aldéhyde (réaction 4), ou transformée en cétone (réaction 5). L'importance de ces réactions parasites dépend du catalyseur utilisé, de la

température et de la pression de la réaction, du solvant, de l'alcool et de l'oléfine employés. Avec les catalyseurs au cobalt, on observe toujours la formation d'aldéhyde lors de la synthèse des acides ou des esters^{6,12}. Ainsi à 165°C, 5 à 10 % du cyclohexène est transformée en aldéhyde en présence d'eau, 11 à 13 % en présence de méthanol et environ 20 % en présence d'isopropanol.

Du point de vue mécanistique, deux possibilités sont envisageables pour l'hydrocarboxylation des oléfines en acides et dérivés: soit un mécanisme impliquant l'insertion de l'oléfine dans une liaison Co-H, soit un mécanisme partant d'un complexe métal-alcoycarbonyle. Il est cependant communément admis que $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ réagit avec de l'hydrogène (présent au début ou produit) ou avec l'alcool pour former l'intermédiaire actif $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Le cycle catalytique est ensuite en tout point similaire avec celui proposé pour le nickel. Avec les systèmes contenant de la pyridine, le phénomène d'accélération s'explique vraisemblablement par l'attaque de l'intermédiaire acyle par la pyridine qui conduit à l'augmentation de la vitesse de formation de l'ester.

Milstein a publié que l'hydroestérification du butadiène catalysée par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ se déroule à la fois via un intermédiaire hydrure et via un intermédiaire carbalkoxy. Ce procédé est utilisé pour la synthèse de l'adipate de diméthyle et du nylon 6,6 (Schéma 5).

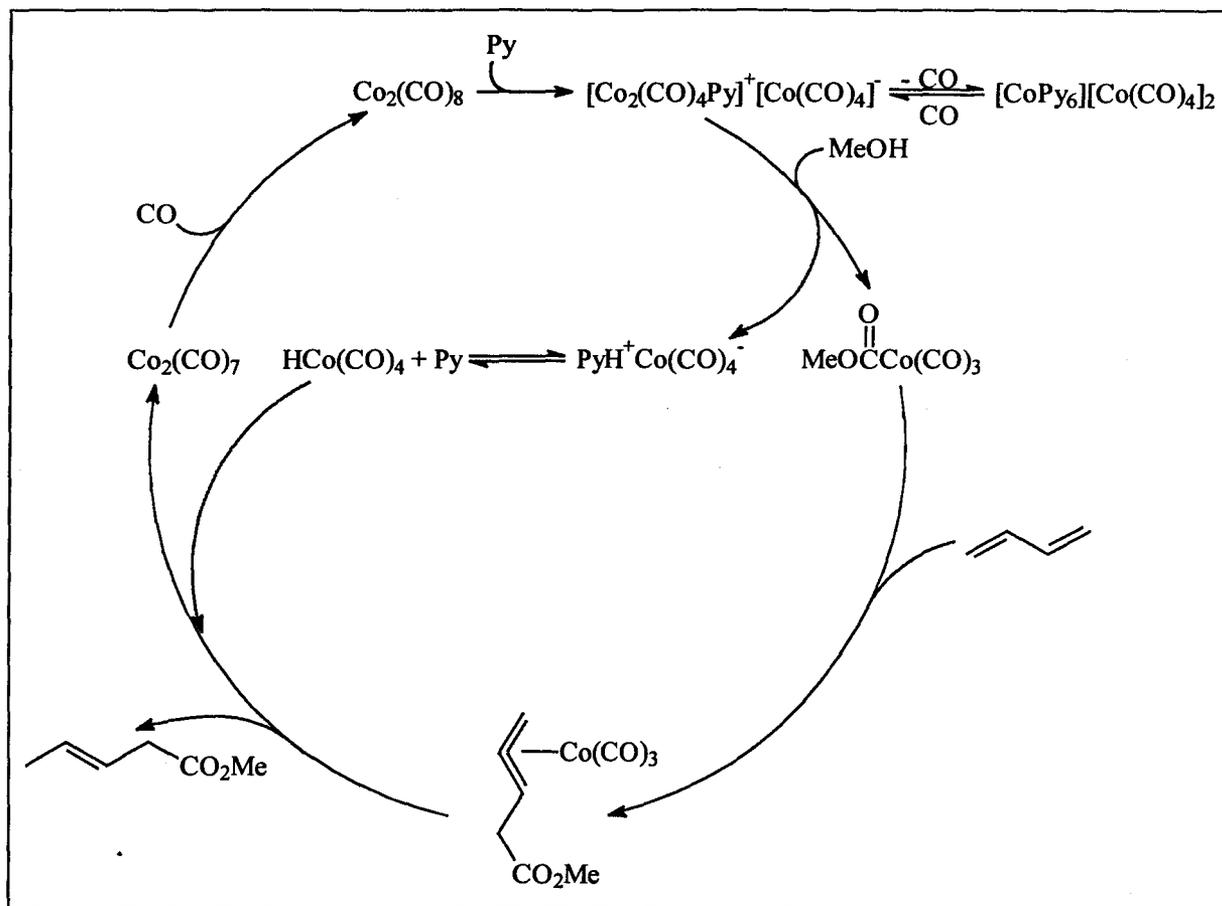


Hydroestérification du butadiène catalysée par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Schéma 5

Le mécanisme supposé est le suivant (Schéma 6).

^{12a)} F. Piacenti, P. P. Neggiani and F. Calderazzo, *Atti. Soc. Tosc. Sci. Nat.* **1962**, B, 42 b) F. Piacenti and C. Cioni, *Atti. Soc. Tosc. Sci. Nat.* **1962**, B, 1



Mécanisme d'hydroestérification du butadiène au cobalt
Schéma 6

Ainsi les principaux résultats obtenus avec les métaux carbonyles sont rassemblés dans le tableau suivant: (Tableau 5)

Oléfine	Donneur d'hydrogène	Catalyseur	Temp. (°C)	P _{CO} (atm)	Conversion (%)	% isomère linéaire	Ref.
Ethylène	H ₂ O	Co ₂ (CO) ₈	285	200	85	-	3
Propène	H ₂ O	Co ₂ (CO) ₈	130	123	84	75	12 a
Propène	H ₂ O	Ni(CO) ₄	250	50	76	43	12 a
Propène	CH ₃ OH	Co ₂ (CO) ₈	145	150	93	79	12 b
Pent-1-ène	H ₂ O	Co ₂ (CO) ₈	145	180	74	70	6
Pent-1-ène	H ₂ O	Ni(CO) ₄	250	160		61	6
Pent-1-ène	CH ₃ OH	Co ₂ (CO) ₈	150	127	83	72	6
Pent-2-ène	H ₂ O	Co ₂ (CO) ₈	145	180	72	68	6
Pent-2-ène	CH ₃ OH	Co ₂ (CO) ₈	150	140	81	68	6

Résultats d'hydrocarboxylations d'oléfines catalysées par les métaux carbonyles
Tableau 5

Que le catalyseur soit du nickel ou du cobalt, il apparaît que la régiosélectivité de la réaction est généralement faible. Avec ces catalyseurs, les réactions secondaires sont nombreuses du fait des conditions de réaction assez dures. D'autres métaux ont donc alors été étudiés.

II.2 CATALYSE AU PLATINE ET AU PALLADIUM

Les conditions opératoires avec ces deux métaux sont généralement plus douces ($T < 100^{\circ}\text{C}$), ce qui limite les réactions compétitives. De plus, selon le système catalytique utilisé, le produit formé peut être majoritairement le linéaire ou le branché.

II.2.1 Au Platine

Durant les années 70, les études ont surtout porté sur la carbonylation d'oléfines en C_5 - C_7 en vu d'obtenir le produit linéaire. Les systèmes bimétalliques platine/chlorure stanneux se sont révélés de ce point de vu très efficaces. Ainsi la carbonylation du dodéc-1-ène avec le système $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{-SnCl}_2$ ¹³ dans un mélange acétone/eau (ou acétone méthanol) à 90°C sous 200 bar de pression donne 70 % d'acide linéaire (ou 85 % d'ester linéaire). De même l'hydroestérification du propène en présence de méthanol dans les mêmes conditions de température et de pression conduit au butyrate de méthyle avec une sélectivité de 67 %.

Toujours en utilisant un système bimétallique $\text{PtCl}_2\text{L}_2\text{-MCl}_2$ (avec L = phosphine, phosphite, arsine,et M = Sn, Pb, Ge), Knifton¹⁴, quant à lui, a étudié l'influence de différents paramètres régissant l'hydroestérification d'oléfines à 80°C sous 240 bar. La nature du ligand joue un rôle très important, à la fois sur l'activité et sur la sélectivité en ester linéaire. Les meilleurs résultats (sélectivité > 90 %) sont obtenus avec des ligands de faible basicité et fortement π -accepteurs, comme AsPh_3 , AsClPh_2 et P(OPh)_3 .

La présence du cocatalyseur métallique SnCl_2 est indispensable ($\text{Sn/Pd} = 5 - 10$). En effet, la grande sélectivité en produit linéaire est supposée due au remplacement des chlorures coordonnés sur le platine par les groupes SnCl_3 plus encombrants stériquement.

Selon le nucléophile utilisé, la sélectivité est peu modifiée ; par contre l'activité diminue fortement lorsqu'on passe d'un alcool primaire à un secondaire puis à l'eau ($\text{ROH} \gg \text{H}_2\text{O} > \text{PhOH}$).

Avec ce système bimétallique au platine, seules les α -oléfines sont actives. Aucune réaction n'est observée avec les oléfines internes, cycliques ou encombrées en α ou β de la

¹³L. J. Kehoe and R. A. Shell, *J. Org. Chem.* 1970, 35, 2846

¹⁴J. F. Knifton, *J. Org. Chem.* 1976, 41, 793

double liaison. Par ailleurs, la sélectivité en produit linéaire dépend de la longueur de la chaîne de l' α -oléfine utilisée. Avec le propène elle n'est que de 75 % alors qu'avec toutes les autres α -oléfines testées (C₇ - C₂₀) la sélectivité est d'au moins 90 % (Tableau 6).

Oléfine	Conversion (%)	Produit majoritaire	S _n (%)
Propène	30	Butyrate de méthyle	75
Hept-1-ène	51	Octanoate de méthyle	95
Tétradéc-1-ène	34	Pentadécanoate de méthyle	90
Eicos-1-ène	29	Uneicosanoate de méthyle	> 95
Déc-2-ène	(-)		
Cyclohexène	(-)		

PtCl₂[(C₆H₅)₃As]₂-SnCl₂, Methyl isobutylcétone/MeOH, 80°C, 140 bar, 6 h, oléfine/Pt = 100

Hydroestérification catalysée par PtCl₂[(C₆H₅)₃As]₂-SnCl₂

Tableau 6

II.2.2 Au Palladium

Les catalyseurs au palladium ont également été très étudié pour la carbonylation d'oléfines en dérivés d'acides carboxyliques. Selon le système utilisé, la régiosélectivité de la réaction peut être totalement inversée. Ainsi, comme avec le platine, le couple bimétallique PdCl₂(PPh₃)₂-SnCl₂¹⁵ conduit majoritairement au produit linéaire. Bien que légèrement moins sélectifs que le système au platine, celui à base de palladium a un moindre coût et est moins dépendant de la structure de l'oléfine. Ainsi, les oléfines linéaires, branchés, internes et cycliques peuvent être carbonylées en ester avec de bons rendements. La présence de groupements alkyles adjacents à la double liaison contribue à augmenter la sélectivité en ester linéaire sans trop diminuer l'activité (Tableau 7).

Oléfine	Conversion (%)	Produit majoritaire	S _n (%)
Propène	90	Butyrate de méthyle	85
Hept-1-ène	> 95	Octanoate de méthyle	86.5
Eicos-1-ène	20	Uneicosanoate de méthyle	91
3-Méthylpent-1-ène	71	4-Méthylhexanoate de méthyle	98
2-Méthylpent-1-ène	30	3-Méthylhexanoate de méthyle	> 99
Cyclooctène	36	Cyclooctanecarboxylate de méthyle	> 99
cis-Hept-2-ène	54	2-Méthylheptanoate de méthyle	71

PdCl₂[P(C₆H₅)₃]₂-SnCl₂, Methyl isobutylcétone/MeOH, 70°C, 140 bar, 3 h, oléfine/Pd = 100

Hydroestérification catalysée par PdCl₂[P(C₆H₅)₃]₂-SnCl₂

Tableau 7

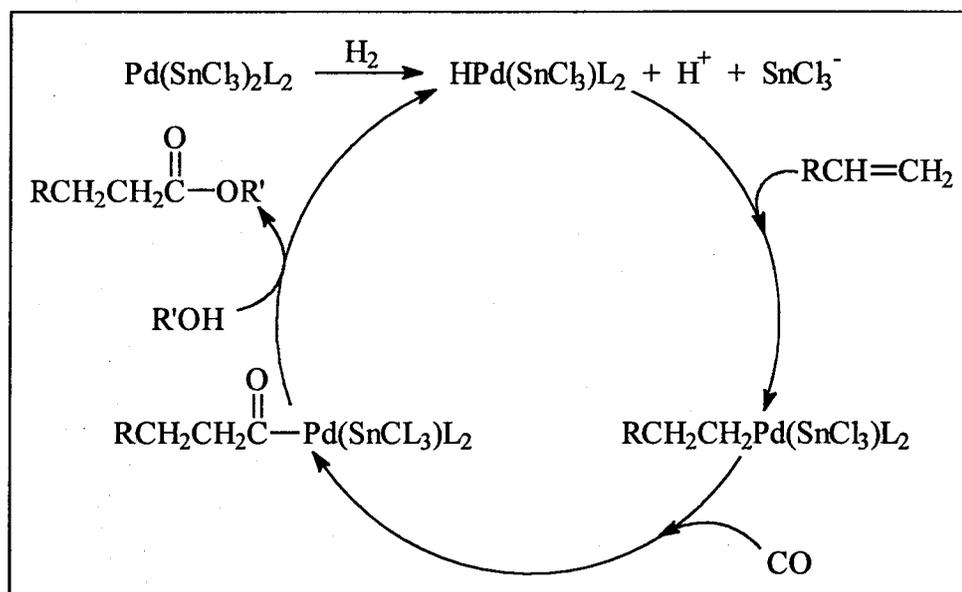
¹⁵J. F. Knifton, *J. Org. Chem.* 1976, 41, 2885

Contrairement à son homologue au platine, le couple $\text{PdCl}_2[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{-SnCl}_2$ est inactif. Les meilleurs résultats sont obtenus avec les systèmes du type $[(p\text{-XC}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2\text{-MCl}_2$ (avec $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}, \text{Cl}$ et $\text{M} = \text{Sn}$ ou Ge). Pour une série de phosphines d'angle de cône similaire, l'activité est maximale avec les arylphosphines de basicité modérée.



L'influence de la nature du nucléophile utilisé (alcool primaire, secondaire, tertiaire, eau, phénol) est la même que celle observée avec les complexes au platine.

D'un point de vue mécanistique, le chlorure stanneux, sous la forme du ligand SnCl_3^- , est présumé conduire à la formation d'un hydruure de palladium (en présence ou en absence d'hydrogène). L'oléfine terminale s'insère alors majoritairement sous la forme anti-Markovnikov dans la liaison Pd-H. L'insertion du monoxyde de carbone dans l'alkyl palladium et l'alcoolyse du complexe acyle achèvent le mécanisme réactionnel. Le ligand SnCl_3^- ne favorise pas uniquement la formation et la stabilisation de l'hydruure mais joue aussi un rôle déterminant sur l'insertion régiosélective de l'oléfine dans l'hydruure conduisant à l'ester linéaire (Schéma 7).

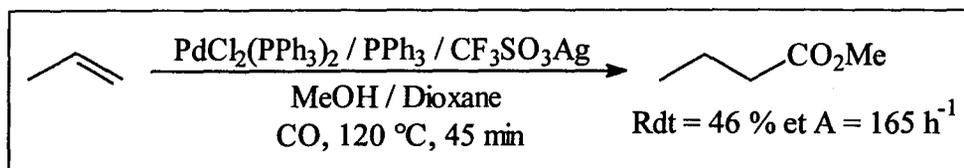


Mécanisme réactionnel d'hydroestérification catalysée par le système bimétallique Pd-Sn
Schéma 7

Afin de faciliter la séparation de l'ester formé et du catalyseur, et de rendre ce dernier moins sensible aux opérations de recyclage, la formulation du système bimétallique précédent a été améliorée par l'ajout de sels d'ammonium quaternaires $\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2^-$

$10[(C_2H_5)_4N][SnCl_3]^{16}$. Avec des oléfines C_4 à C_{10} , la sélectivité peut atteindre 99.5 % en produit linéaire.

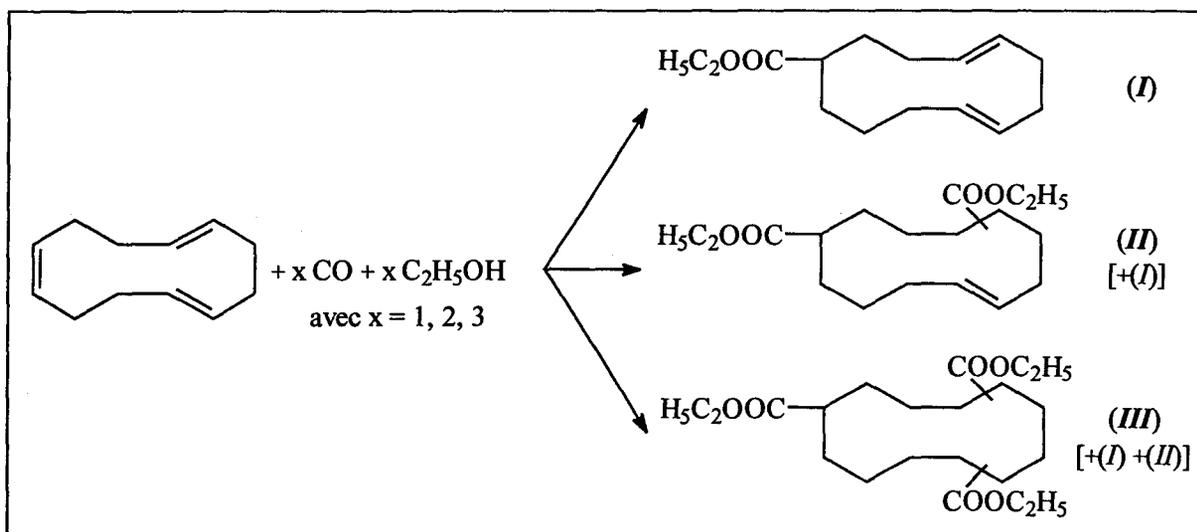
De même, en utilisant comme cocatalyseur de $PdCl_2[P(C_6H_5)_3]_2$ du triflate d'argent perfluorosulfoné¹⁷, l'hydroestérification du propène conduit exclusivement au butyrate de méthyle avec une activité supérieure à ce qui a été vu précédemment (Schéma 8).



Hydroestérification du propène catalysée par $PdCl_2[P(C_6H_5)_3]_2$ et CF_3SO_3Ag
Schéma 8

En absence de cocatalyseur, le système $PdCl_2[P(C_6H_5)_3]_2$ conduit préférentiellement, selon les conditions, au produit linéaire ou au produit branché.

Bittler et al. ont étudié l'hydroestérification sélective du 1,5,9-cyclododécatriène en monoester ((I), Schéma 9), qui est un intermédiaire dans la synthèse 13-tridécanolactame par un système $PdCl_2[P(C_6H_5)_3]_2-HCl$.



Hydroestérification du 1,5,9-cyclododécatriène par $PdCl_2[P(C_6H_5)_3]_2-HCl$
Schéma 9

Ils ont montré que $PdCl_2[P(C_6H_5)_3]_2$ et les complexes du palladium contenant de la triphénylphosphine et un ligand moins coordonnant comme $PdCl_2[P(C_6H_5)_3][pyridine]$ ou $PdCl_2[P(C_6H_5)_3][benzylamine]$ étaient plus actifs que $PdCl_2$ ou les complexes Pd-oléfine. Ceci s'explique par une stabilisation insuffisante du Pd(II) par les oléfines comme ligand en

¹⁶J. F. Knifton, *J. A. Oil Chem. Soc.* 1978, 55, 496

¹⁷Jap. Pat. 4 282 341 (1992)

présence de CO ; il y a alors réduction du Pd(II) en palladium métallique qui est inactif dans la réaction à moins qu'un halogénure d'hydrogène soit ajouté¹⁸.

De nombreuses oléfines ont été testées et, avec le propène, la régiosélectivité en produit branché atteint 66 % (Tableau 8).

Oléfine	Température (°C)	Produit	Conversion (%)
Ethylène	60 - 100	Propionate d'éthyle	90
Propène	50 - 70	Butyrate + Isobutyrate d'éthyle	90
1,5,9 Cyclododécatriène	35 - 50	4,8-Cyclododécadiène carboxylate d'éthyle	> 90
Styrène	90	2-Phenylpropionate d'éthyle	95

P_{CO}: 300 à 700 bar, 0.35 % en poids de PdCl₂[P(C₆H₅)₃]₂ par rapport à l'oléfine.

Hydroestérification de différentes oléfines catalysée par PdCl₂[P(C₆H₅)₃]₂-HCl

Tableau 8

Fenton a étudié les paramètres régissant la réaction d'hydrocarboxylation du oct-1-ène¹⁹, choisi comme molécule modèle pour la synthèse d'acides gras. Dans les conditions standards, la réaction est conduite à 125 °C sous 55 bar dans l'acide acétique contenant 5 à 10 % d'eau. Au bout de 2 heures, la conversion est de 71 % et la sélectivité en acide linéaire (S_n) atteint 66 %. L'activité croît proportionnellement avec la quantité d'oléfine introduite et la pression de monoxyde de carbone. Par contre, la sélectivité en produit linéaire décroît avec la pression. A une teneur en eau de 8 %, l'activité est alors maximale et S_n minimale. Cette dernière constatation laisse supposer qu'en augmentant la concentration en eau, les équilibres régissant la régiosélectivité de la réactions sont déplacés vers des espèces catalytiques moins encombrées. Avec une forte concentration en eau, on a un système biphasique, ce qui entraîne la chute de la concentration en eau dans la phase riche en oléfine. Les résultats sont alors comparables à ceux obtenus avec une faible teneur en eau. L'activité croît avec la température jusque 150 °C, et la sélectivité passe par un maximum à 125 °C. Au-dessus de 150 °C, la réaction inverse de déshydrocarboxylation devient compétitive. L'ajout d'ions chlorure augmente la conversion et diminue la sélectivité alors que l'ajout d'HCl conduit à une diminution de l'activité. L'addition d'un oxydant (O₂, CuCl₂) est néfaste mais celle d'un réducteur (H₂) permet d'augmenter la conversion. En absence d'acide minéral fort, Fenton suppose un mécanisme à base de complexes carboalkoxypalladium.

¹⁸J. Tsuji, M. Morikawa and J. Kiji, *Tet. Letters* 1963, 22, 1437

¹⁹D. M. Fenton, *J. Org. Chem.* 1973, 38, 3192

Afin de déterminer le mécanisme réactionnel impliqué dans l'hydroestérification des oléfines à partir de $[PdCl_2(PPh_3)_2]-PPh_3$, Cavinato et Toniolo ont réalisé de nombreux travaux, notamment sur le propène. Leur étude a permis d'orienter la réaction, en fonction des conditions opératoires, majoritairement vers le produit linéaire²⁰, ou le produit branché²¹.

De bonnes sélectivités en ester linéaire peuvent être obtenues en utilisant l'alcool comme solvant et en travaillant à faible pression de CO (Tableau 9).

Oléfine	Nucléophile	Pression (bar)	Conversion (%)	S _n (%)
Propène	MeOH	95	53	66
Propène	<i>n</i> -BuOH	95	61	73
Propène	MeOH	13	50	70
Propène	<i>n</i> -BuOH	13	13	86

P/Pd = 4, T: 100°C

*Hydroestérification du propène catalysée par $[PdCl_2(PPh_3)_2]-PPh_3$:
influence de la pression sur la sélectivité en produit linéaire*

Tableau 9

L'isolement de $Pd(COPr-n)Cl(PPh_3)_2$ ²² comme espèce active lors de l'hydroestérification du propène en *n*-butyrate de *n*-butyle, conforte l'hypothèse d'un mécanisme par insertion de l'oléfine dans une liaison Pd-H.

De manière assez surprenante, la sélectivité de la réaction peut être inversée en utilisant un autre solvant que l'alcool. Ainsi la sélectivité en isobutyrate de *n*-butyle passe de 27 % dans le cas où le solvant est le *n*-butanol, à 60-75 % avec d'autres solvants (cétone, toluène...).

Par contre, il n'existe pas de corrélation simple entre l'activité et la sélectivité. Par exemple, les sélectivités observées avec le chloroforme et l'acétophénone sont comparables (respectivement 61 % et 65 %) alors que les activités sont très différentes (respectivement 96 % et 21 % de conversion). En effet, la concentration en CO varie d'un solvant à l'autre, de même que la concentration en espèces actives présentes en solution. La meilleure sélectivité est observée avec la méthyléthylcétone. Elle augmente avec le rapport solvant/alcool, au détriment de l'activité. L'augmentation de la pression de CO ou la diminution du rapport PPh_3/Pd favorisent également la formation du produit branché. En effet, en présence d'une forte concentration en PPh_3 ou en alcool, les équilibres sont déplacés vers des espèces catalytiques plus encombrées, ce qui provoque une baisse de sélectivité (S_{iso}). Alors que sous

²⁰a) G. Cavinato and L. Toniolo, *J. Mol. Catal.* **1979**, *6*, 111 b) G. Cavinato and L. Toniolo, *Chimia* **1979**, *33*, 286

²¹G. Cavinato and L. Toniolo, *J. Mol. Catal.* **1981**, *10*, 161

²²R. Bardi, A. Del Pra, A. M. Piazzesi and L. Toniolo, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *35*, L345

haute pression de CO et faible concentration en alcool, des espèces moins encombrées prédominent, et la sélectivité augmente.

L'ajout de LiCl améliore également la sélectivité. Cet effet, déjà observé par Fenton dans l'hydrocarboxylation du oct-1-ène, s'explique vraisemblablement par la coordination sur le métal d'ions chlorures, moins encombrants que les phosphines. La nature du cation (Li^+ ou Mg^{2+}) influe également sur la sélectivité. L'activité peut être notablement améliorée, sans affecter la sélectivité, en travaillant à température plus élevée ou en ajoutant de l'hydrogène (Tableau 10). Cette dernière constatation et l'isolement de complexes acyles²³ $\text{PdCl}(\text{COR})(\text{PPh}_3)_2$ (avec $\text{R} = \text{Et}, n\text{-Pr}, n\text{-Hex}$) actifs, tendent à prouver que l'hydroestérification catalytique des oléfines implique probablement un mécanisme hydrure.

EMC/Alcool ^a	Autres Variables ^b	Rendement ^c (%)	S _{iso} (%)
0	(-)	95	33
3.7	(-)	65	65
17.8	(-)	11 (50 ^d)	75
17.8	110 °C	98 ^d	75
17.8	P _{CO} 13 bar, 110 °C	6	65
3.7	[Pd]/P = 1/4	48	55
17.8	110 °C, LiCl	90 ^d	81
17.8	110 °C, MgCl ₂	98 ^d	59
17.8	110 °C, P _{CO} = P _{H₂} = 13 bar	99 ^d	67
20 (MeOH)	(-)	27	67

^a Rapport MéthylEthylCétone/*n*-BuOH sauf indication contraire

^b 100°C, P_{CO} = 95 bar, 4h, PdCl₂(PPh₃)₂ = 0.1 mmol, [Pd]/P = 1/1, propène/Pd = 225

^c Moles d'esters par mole de propène employé (^d excepté)

^d moles d'ester par mole d'alcool

Hydroestérification du propène par [PdCl₂(PPh₃)₂]-PPh₃

Tableau 10

D'autres phosphines que la triphényl phosphine ont par ailleurs été testées. Ainsi les triarylphosphines orthosubstituées²⁴ se sont révélées être assez efficaces. Lors de l'hydroestérification du propène, les sélectivités dépassent les 90 % et sont de l'ordre de 70 à 90 % en hydrocarboxylation (Tableau 11).

²³a) R. Bardi, A. M. Piazzesi, G. Cavinato, P. Cavoli and L. Toniolo, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 224, 407 b) R. Bardi, A. M. Piazzesi, A. Del Pra, G. Cavinato and L. Toniolo, *Inorg. Chim. Acta.* **1985**, 102, 99 c) G. Cavinato and L. Toniolo, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 398, 187

²⁴a) U.S. Pat. 4 292 437 (1981) b) U.S. Pat. 4 612 390 (1986) c) Eur. Pat. 52 419 (1981)

Promoteur	Additif	Milieu	P _{CO} (bar)	T (°C)	t (h)	Rdt (%)	S _{iso} (%)
PdCl ₂ [(<i>o</i> -tolyl)PPh ₂] ₂	CF ₃ CO ₂ H	CHCl ₃ /MeOH	110	135	2	n.c.	92.5
PdCl ₂ [(<i>o</i> -CF ₃ Ph)PPh ₂] ₂	(-)	H ₂ O/Dioxane	70	120	18	46	90
Pd(OAc) ₂	P(NMe ₂) ₃	H ₂ O/CH ₃ CO ₂ H	30	110	1.5	75	71

n.c.: non communiqué par les auteurs

Hydroestérification du propène avec différentes phosphines et additifs

Tableau 11

Pour en finir avec les systèmes utilisant une phosphine comme ligand, il est intéressant de noter que différents essais d'hétérogénéisation ont été menés parallèlement²⁵. Alper a ainsi récemment mis au point un système à base d'acétate de palladium (et de triphényle phosphine), supporté sur une argile acide: la montmorillonite K10²⁶. Les sélectivités en ester branché sont relativement élevées, de l'ordre de 70 % avec les oléfines à longue chaîne comme le déc-1-ène, et atteignent même 100 % avec des oléfines aryliques comme le styrène.

Afin d'améliorer encore la régiosélectivité en isomère branché, d'autres systèmes à base de palladium et de ligands arsine ou stilbène ont été mis au point. Ces catalyseurs, exclusivement répertoriés dans des brevets, donnent de très bons résultats avec le propène. Ainsi avec un système du type PdCl₂(AsAr₃)₂/AsAr₃/AlCl₃ et/ou HCl (Ar: Ph, *o*-CH₃Ph), la société Du Pont de Nemours²⁷ revendique des sélectivités de 90 % et des activités de 10000 h⁻¹. Un système similaire (PdCl₂(AsPh₃)₂-SbPh₃), développé par la société Mobil Oil²⁸, donne une sélectivité de 95 % en milieu *p*-xylène/méthanol (Tableau 12).

Promoteur	Additif	Milieu	P _{CO} (bar)	T (°C)	t (h)	Rdt (%)	S _{iso} (%)
PdCl ₂ (AsPh ₃) ₂	AsPh ₃ + AlCl ₃ + HCl	Toluène/MeOH	60	80	5	60	91
PdCl ₂ (AsPh ₃) ₂	AsPh ₃ + HCl	<i>p</i> -xylène/MeOH	60	80	6	62	83
PdCl ₂ (AsPh ₃) ₂	SbPh ₃ + HCl	<i>p</i> -xylène/MeOH	70	80	n.c.	4	95

n.c.: non communiqué par les auteurs

Hydroestérification du propène en présence de PdCl₂(AsPh₃)₂

Tableau 12

Toujours en utilisant l'association palladium/arsine, la Standard Oil Company a par ailleurs développé un système hétérogénéisé²⁹ en déposant le palladium sur alumine. Ainsi,

²⁵a) B. H. Chang, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *150*, 245 b) M. Crocker and R. H. M. Herold, *J. Mol. Catal.* **1991**, *70*, 209

²⁶C. W. Lee and H. Alper, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 250

²⁷a) Fr. Pat. 2 362 819 (1977) b) DE. Pat. 2 739 096 (1980)

²⁸U. S. Pat. 4 245 115 (1981)

²⁹U.S. Pat. 4 652 677

après une heure et demi de réaction à 110°C et sous une pression de CO d'environ 70 bar, 70 % du propène introduit est converti en acide isobutyrique et *n*-butyrique avec une sélectivité en produit branché atteignant 80 %.

Le système suivant diffère complètement des systèmes au palladium présentés jusqu'à présent. En effet, celui-ci ne contient ni arsine, ni phosphine comme ligands.

Généralement, l'hydroestérification des oléfines menée avec des catalyseurs au palladium dans des conditions oxydantes, i.e. en présence de sels de Cu(II), conduit à la formation de monoesters insaturés, de diesters saturés ou de β -alkoxyesters. Curieusement, dans des conditions très douces et proches de celles de la carbonylation oxydante, le système PdCl₂/CuCl₂/O₂/MeOH/HCl conduit quasiment exclusivement au monoester saturé branché. Ce système, bien que peu actif, est intéressant car régiospécifique. Selon le nucléophile employé (eau ou alcool), il permet la synthèse d'acides carboxyliques³⁰ ou d'esters³¹ à partir d'oléfines (C₅-C₁₂) terminales, internes ou cycliques (*Tableau 13*). N'ayant fait l'objet que de deux brèves communications et d'un brevet³², le rôle exact joué par les différentes composantes du système et le mécanisme réactionnel restent obscurs. Néanmoins, l'oxygène et l'acide chlorhydrique (ajouté au début et en cours de réaction), semblent être deux paramètres critiques. En effet, l'absence d'oxygène provoque un blocage ou un ralentissement important de la vitesse de la réaction et demande alors l'addition en continu de CuCl₂. L'absence d'acide chlorhydrique ou de cuivre conduit à la formation de palladium métallique inactif, et l'ajout de phosphine est néfaste au système. A l'inverse des alcools en hydroestérification, l'eau ne peut être utilisée directement comme solvant pour la synthèse des acides carboxyliques. L'emploi d'un mélange tétrahydrofurane/eau, avec de faibles teneurs en eau, est alors nécessaire. Une variante de ce système consiste en l'utilisation d'un formiate d'alkyle³³ comme vecteur de CO.

³⁰H. Alper, J. B. Woell, B. Despeyroux and D. J. H. Smith, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1983**, 1270

³¹B. Despeyroux and H. Alper, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1983**, 415, 148

³²G. B. Pat. 83 00240 (1983)

³³M. Mlekuz, F. Joo and H. Alper, *Organometallics* **1987**, 6, 1591

Oléfine	Milieu: R'OH	Produit	Rdt en %(*)
Déc-1-ène	MeOH (ou THF/H ₂ O)	C ₈ H ₁₇ CH(CO ₂ R')CH ₃	100 (100)
<i>cis</i> -Déc-2-ène	MeOH (ou THF/H ₂ O)	C ₈ H ₁₇ CH(CO ₂ R')CH ₃	100 (59)
<i>trans</i> -Déc-2-ène	MeOH (ou THF/H ₂ O)	C ₈ H ₁₇ CH(CO ₂ R')CH ₃	60 (30)
Octa-1,7-diène	MeOH (ou THF/H ₂ O)	H ₃ C(R'O ₂ C)CH[CH ₂] ₄ CH(CO ₂ R')CH ₃	100 (93)
<i>p</i> -Méthylstyrène	MeOH (ou THF/H ₂ O)	4-H ₃ CC ₆ H ₄ CH(CO ₂ R')CH ₃ + 4-H ₃ CC ₆ H ₄ CH(OR')CH ₃	90 (58) + 8

Température: 25 - 35 °C, pression atmosphérique, oléfine/Pd : 10 - 25

(*) Rendement en ester, obtenu par réaction avec le méthanol (R' = CH₃) ; entre parenthèses figure le rendement en acide, obtenu par réaction avec l'eau (R' = H).

Hydrocarboxylation d'oléfines avec le système PdCl₂/CuCl₂/O₂/R'OH/HCl

Tableau 13

II.3 CONCLUSION

Le tableau suivant résume assez bien les possibilités de contrôle de la régiosélectivité lors de l'hydroestérification du propène en fonction du catalyseur utilisé (Tableau 14).

Catalyseur	Isomère branché (%)	Isomère linéaire (%)
PdCl ₂ PPh ₃ /SnCl ₂	15	85
Co ₂ (CO) ₈	20	80
Ni(CO) ₄ /PPh ₃	50	50
Ni(CO) ₄	70	30
PdCl ₂ /AsPh ₃ /AlX ₃	90	10

Régiosélectivité observée dans la réaction d'hydroestérification du propène

Tableau 14

A la vue de cette étude bibliographique, deux systèmes à base de palladium, PdCl₂(AsPh₃)₂/AsPh₃/HCl et PdCl₂/CuCl₂/O₂/HCl, semblent particulièrement intéressants pour l'hydroestérification du propène en isomère branché.

Le premier système, qui n'apparaît que dans la littérature brevet, a déjà fait l'objet d'une étude approfondie au laboratoire³⁴. Il semble que les différences observées en terme d'activité et de sélectivité entre les systèmes à base d'arsine (2000 h⁻¹ et S_{iso} = 90 %) et ceux à base de

³⁴E. Civade, Dissertation, Université des Sciences et Techniques de Lille, April 26, 1996

phosphine (300 h^{-1} et $S_{\text{iso}} = 70 \%$), soient essentiellement dues au caractère π -accepteur plus marqué du ligand AsPh_3 par rapport à PPh_3 .

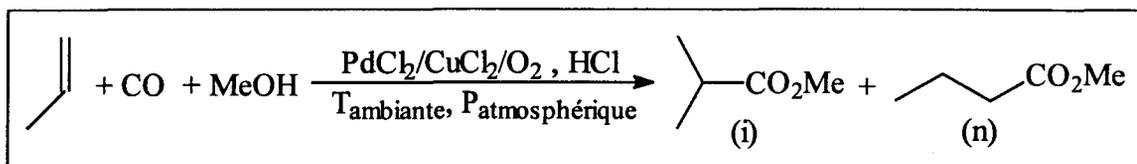
L'intérêt du second système, en dépit de faibles activités, réside dans sa capacité à conduire régiosélectivement, selon Alper, aux isomères branchés. C'est donc ce système que nous allons étudier dans le prochain chapitre. Nous nous attacherons à déterminer le rôle joué par les nombreux composants et, si possible, à augmenter l'activité en conservant une bonne sélectivité.

Chapitre III

HYDROESTERIFICATION DU PROPYLENE

"J'étais assis poursuivant la rédaction de mon Traité ; mais mon travail n'avancait pas, mes pensées étaient ailleurs. Je tournais ma chaise vers le feu et m'assoupis à moitié. A nouveau, les atomes dansèrent devant mes yeux. Cette fois-ci, les groupes les plus petits restaient modestement à l'arrière-plan. L'oeil de mon imagination, rendu plus perçant par des visions répétées de ce genre, pouvait maintenant reconnaître des structures plus étendues, dont les conformations changeaient constamment : de longues chaînes, parfois plus ou moins recroquevillées sur elles-mêmes ; toutes ondulant et se tordant comme des serpents. Mais soudain ! Que se passait-il ? Un des serpents avait mordu sa queue et cette image tournait sous mes yeux comme par dérision. Comme frappé par la foudre, je me réveillais ; et cette fois encore, je passais le reste de la nuit à étudier les conséquences de cette hypothèse." (Kékulé)

Nous allons donc étudier l'hydroestérification du propène catalysée par un système palladium/cuivre/oxygène/HCl à température ambiante et sous pression atmosphérique (Schéma 1)



Réaction d'hydroestérification du propène à T_{ambiante} et $P_{\text{atmosphérique}}$
Schéma 1

III.1 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les premières expériences ont été menées dans les mêmes conditions que celles décrites par Alper¹. Une solution catalytique contenant du chlorure de palladium(II), du chlorure cuivrique et de l'acide chlorhydrique est préparée dans le méthanol. Après dissolution complète des différents constituants, on transfère cette solution dans un ballon quadricol surmonté d'un réfrigérant, et on fait barboter les trois gaz réactionnels, le propène, le monoxyde de carbone et l'oxygène dans le liquide, à température ambiante. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant (Tableau 1).

Essai	Débit des gaz réactionnels ^a (mmol/h)			TOF(0) ^b x 10 (h ⁻¹)	TOF(5) ^c x 10 (h ⁻¹)	i/n ^d (S _{iso})
	C ₃ H ₆	CO	O ₂			
1	40	40	10	3	3	6 (86 %)
2	40	40	10	10	4	4 (80 %)
3	40	40	10	10	< 1 ^e	2 (66 %)

^a Conditions expérimentales: PdCl₂: 0.6mmol, CuCl₂: 4 mmol, HCl: 12 mmol, CH₃OH: 50 ml, C₃H₆: 40 mmol/h, CO: 40 mmol/h, O₂: 10 mmol/h. ^b TOF défini comme l'activité initiale ie nombre de moles de propène initialement converties par moles de Pd et par heure. ^c TOF défini comme l'activité après 5 heures de réaction. ^d isobutyrate de méthyle / n-butyrate de méthyle. ^e miroir de Pd métallique déposé sur les parois.

Hydroestérification du propène en système ouvert

Tableau 1

On remarque que dans ces conditions, la reproductibilité des résultats est mauvaise. Il est alors quasiment impossible de déterminer sans ambiguïté l'incidence des différents paramètres régissant la réaction sur l'efficacité du système catalytique. Ceci peut être expliqué d'une part par la difficulté à maintenir parfaitement constant le débit des gaz au cours de la

¹ a) H. Alper, J. B. Woel, B. Despeyroux and D. J. H. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1270 b) B. Despeyroux and H. Alper, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1983**, 415, 148

réaction. D'autre part, un entraînement de l'acide chlorhydrique par les gaz malgré la présence d'un réfrigérant, ayant comme conséquence la modification de la composition de la phase liquide, n'est pas exclu.

Afin de s'affranchir de ces problèmes, un montage en verre totalement fermé a été élaboré (*cf* Partie expérimentale). L'appareillage est préalablement purgé de l'air qu'il contient puis rempli avec le mélange gazeux désiré jusqu'à pression atmosphérique. Une pompe assure la circulation des gaz et leur barbotage dans la phase liquide. On obtient ainsi une bonne diffusion des gaz dans la solution catalytique. Le fait de travailler en système fermé facilite l'analyse de la phase gaz au cours de la réaction. En contrepartie, la composition de cette même phase varie avec l'avancement de la réaction par consommation des réactifs (propène et monoxyde de carbone). Ce dispositif rend également impossible tout rechargement en gaz en cours ou en fin de réaction. En utilisant ce montage, on observe une excellente reproductibilité des résultats. Cette procédure est donc adoptée pour la suite.

Lors d'un essai caractéristique à température ambiante, la phase gaz contient 20 mmol de propène, 20 mmol de monoxyde de carbone et 5 mmol d'oxygène. Dans ces conditions, le système catalytique PdCl₂/CuCl₂/HCl (1:6.6:20) dissous dans 50 ml de méthanol, conduit sélectivement aux esters butyriques avec une activité initiale (TOF(0)) de 1.15 h⁻¹. Comme escompté, la régiosélectivité est largement en faveur de l'isomère branché ($S_{iso} > 90\%$). Le rapport de l'isomère branché (i) sur le linéaire (n) est supérieure à 10 et aucun autre produit que les esters méthyliques en C₄ attendus, n'est détecté en analyse chromatographique.

La première étude a consisté à savoir si tous les constituants du système catalytique étaient nécessaires à la bonne marche de la réaction (*Tableau 2*).

Essai	Système Catalytique ^a (mmol)				TOF (0) x 10 (h ⁻¹) ^b	TOF (5) x 10 (h ⁻¹) ^c	i/n ^d (S _{iso})
	PdCl ₂	CuCl ₂	HCl	O ₂			
1	0	4	12	5	0	0	(-)
2 ^e	0.6	0	12	5	2	0.7	6 (86 %)
3	0.6	4	0	5	0.3	0.1	8 (89 %)
4 ^f	0.6	4	12	0	5.5	0.9	11 (92 %)
5	0.6	4	12	5	11.5	7.1	11 (92 %)

^a Conditions expérimentales: PdCl₂, CuCl₂, HCl, CH₃OH: 50 ml, C₃H₆: 20 mmol, CO: 20 mmol, O₂: 5 mmol.

^b TOF défini comme l'activité initiale ie nombre de moles de propène initialement converties par mole de Pd et par heure. ^c TOF défini comme l'activité moyenne après 5 heures de réaction. ^d isobutyrate de méthyle / n-butyrate de méthyle. ^e Apparition très rapide de Pd métallique. ^f Au bout de 3 heures de réaction, la solution devient brune.

Hydroestérification du propène par différents systèmes catalytiques

Tableau 2

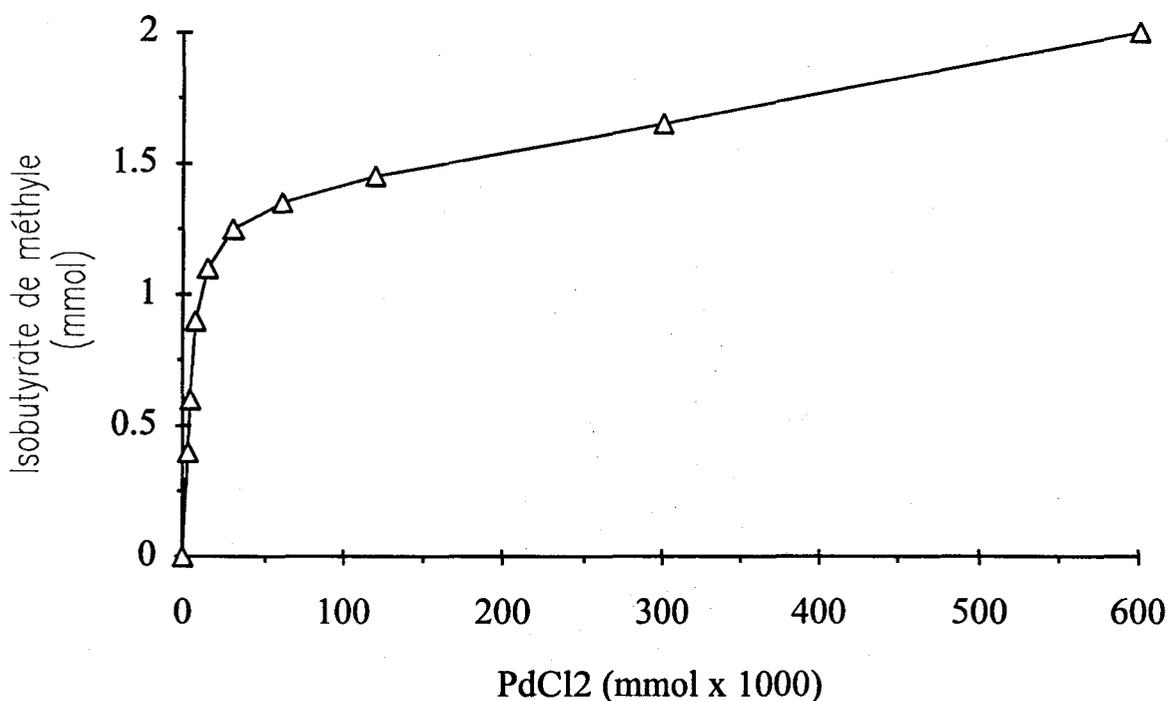
Les résultats rassemblés dans le tableau précédent montrent clairement que chaque élément est indispensable au bon déroulement de la réaction.

Ainsi, en absence d'oxygène, l'activité initiale est deux fois plus faible que celle observée lors d'une réaction classique. Après 5 heures de réaction, la chute d'activité est encore plus marquée puisque le TOF(5) est alors 8 fois moindre (essais 4 et 5 du *Tableau 2*). Sans oxygène, la réaction démarre avec une assez bonne activité par rapport à un essai standard, mais très rapidement le système catalytique perd son efficacité en dépit d'une grande quantité de CuCl_2 utilisé comme réoxydant du palladium. En effet l'activité s'effondre pour une quantité d'esters formés bien inférieure à celle du CuCl_2 initialement introduite.

Sans chlorure cuivrique, le Pd "plonge" très rapidement en palladium métallique. L'activité comme celle constatée en absence d'acide chlorhydrique, est alors très faible (essais 2 et 3 du *Tableau 2*). Il apparaît donc distinctement que d'une part, un agent de réoxydation du palladium est nécessaire et que d'autre part la présence de HCl est primordiale.

III.1.1 Influence de la quantité de palladium

La *Figure 1* rend compte de la dépendance de l'activité en fonction de la quantité de palladium introduite.



Influence de la quantité de chlorure de palladium sur l'activité après 5 h de réaction

Figure 1

On constate que l'activité n'est proportionnelle à la teneur en palladium que pour les faibles valeurs (inférieures à 0.03 mmol de Pd en solution). Dans cette zone linéaire, l'activité initiale dépasse les 20 h⁻¹. Au delà de cette zone, la concentration en palladium a peu d'influence sur l'activité. Elle est quasiment d'ordre zéro par rapport au métal. Aussi, dans ces conditions, la quantité de catalyseur n'est plus le paramètre limitant du système ; c'est pourquoi dans la suite de nos travaux, on se place systématiquement dans cette zone. On est alors certain que la limitation du système n'est pas due à un manque de palladium.

III.1.2 Rôle du chlorure cuivrique et essai de divers réoxydants

Les expériences menées en absence d'oxygène ou de cuivre(II) indiquent qu'un agent de réoxydation du palladium est nécessaire et que selon sa nature, la vitesse de la réaction est modifiée. L'influence de divers réoxydants, utilisés de manière classique dans le procédé Wacker, a donc été étudiée (Tableau 3).

Essai	Réoxydant ^a	TOF (0) ^b x 10 (h ⁻¹)	TOF(5) ^c x 10 (h ⁻¹)	i/n ^d (S _{iso})
1	Benzoquinone	2.4	1.2	6 (86 %)
2	Chloranil ^e	10.2	1	7 (88 %)
3	CuSO ₄	7.3	6.1	15 (94 %)
4	CuCl	11.5	6.5	14 (93 %)
5	CuCl ₂	11.5	7	11 (92 %)
6	Chloranil + CuCl ₂ ^f	17.5	5.2	12 (92.5 %)
7	H ₃ P _{Mo} ₁₂ O ₄₀	9	3	7 (88 %)
8	H ₄ P _{VMo} ₁₁ O ₄₀	20	4	8 (89 %)
9	H ₅ P _V ₂ Mo ₁₀ O ₄₀	28	4	5 (83 %)
10	H ₁₅ P _V ₁₂ O ₄₀	1	0	1 (50 %)
11	H ₄ P _{VW} ₁₁ O ₄₀	7	1.5	8 (89 %)
12	H ₅ P _V ₂ Mo ₁₀ O ₄₀ + CuCl ₂ ^g	20	1	4 (80 %)

^a Conditions expérimentales: PdCl₂: 0.6mmol, Réoxydant: 4 mmol, HCl: 12 mmol, CH₃OH: 50 ml, C₃H₆: 20 mmol, CO: 20 mmol, O₂: 5 mmol. ^b TOF défini comme l'activité initiale *ie* nombre de moles de propène initialement converties par mole de Pd et par heure. ^c TOF défini comme l'activité moyenne après 5 heures de réaction. ^d isobutyrate de méthyle / *n*-butyrate de méthyle. ^e tétrachlorobenzoquinone. ^f chloranil: 2.8 mmol et CuCl₂: 1.2 mmol. ^g H₅P_V₂Mo₁₀O₄₀: 4 mmol et CuCl₂: 4 mmol.

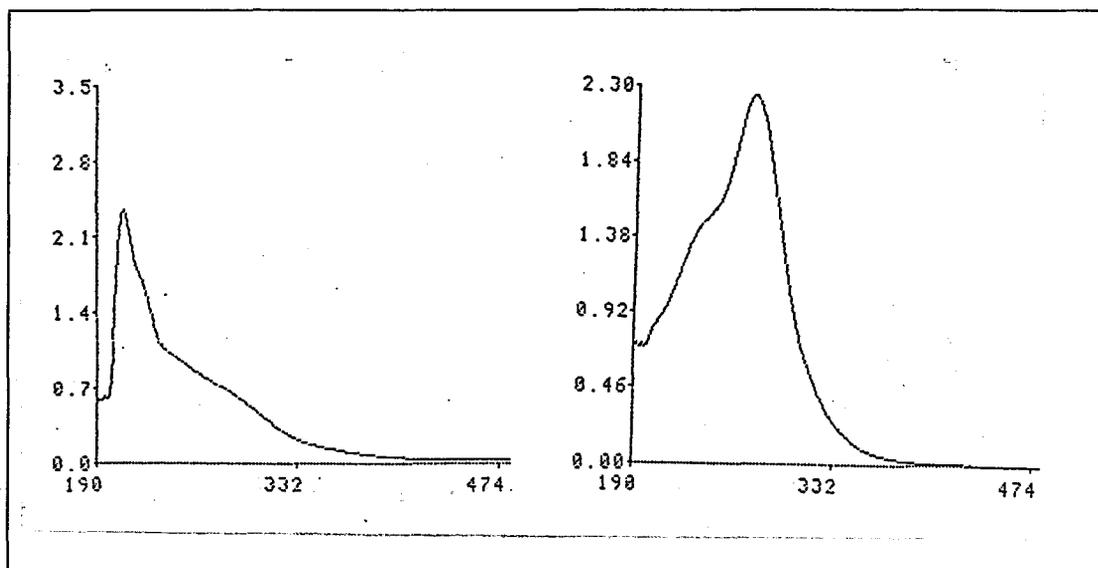
Hydroestérification du propène en présence de différents réoxydants

Tableau 3

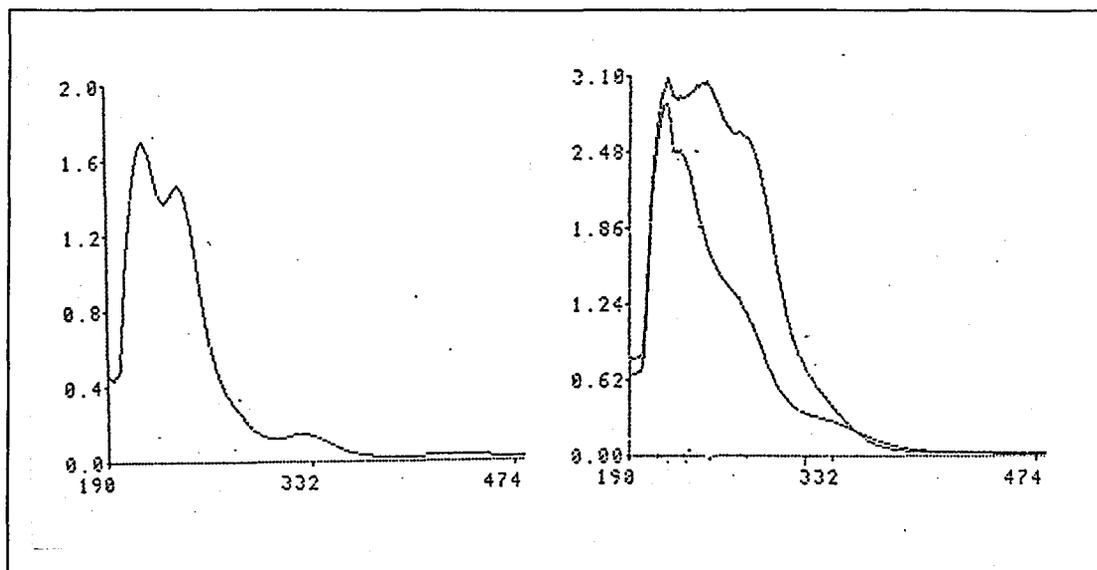
On remarque qu'après 5 heures de réaction, les oxydants à base de cuivre *i.e.* CuCl₂, CuCl et CuSO₄, ont un comportement similaire (essais 3, 4 et 5 du Tableau 3). L'activité initiale avec CuSO₄ est néanmoins plus faible. Il est assez étonnant, à priori, de constater que

le cuivre(I) et le cuivre(II) donnent des résultats comparables. L'existence d'un équilibre Cu(I)/Cu(II), rapidement atteint en milieu CO-O₂, pourrait expliquer cette constatation.

Afin de conforter cette hypothèse, une étude en spectrophotométrie UV a donc été menée. La Figure 2 représente les spectres UV de CuCl, CuCl₂, PdCl₂ et de la solution catalytique d'une réaction classique.



Spectre UV de CuCl dans le méthanol (0.8 mmol /l) λ_{\max} : 210 nm Spectre UV de CuCl₂ dans le méthanol (0.8 mmol /l) λ_{\max} : 273 nm



Spectre UV de PdCl₂ dans le méthanol (0.12 mmol /l) $\lambda_{\max 1}$: 220 nm, $\lambda_{\max 2}$: 243 nm Spectre UV d'une solution catalytique standard, diluée 100 fois avant analyse, à t = 0 min et t = 2 min
à t = 0 min: $\lambda_{\max 1}$: 215 nm, $\lambda_{\max 2}$: 245 nm, $\lambda_{\max 3}$: 267 nm
à t = 2 min: λ_{\max} : 215 nm

Spectres UV de CuCl^(a), CuCl₂^(b), PdCl₂^(c) et du mélange réactionnel^(d)

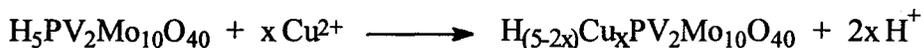
Figure 2

On remarque que le signal caractéristique de CuCl_2 (à 270 nm), décroît très rapidement lors du barbotage du mélange gazeux réactionnel dans la solution. Après seulement 2 minutes de réaction, ce pic a quasiment disparu. De même, les signaux attribués au chlorure de palladium s'affaiblissent légèrement alors que, comparativement, celui de CuCl augmente. Il faut également souligner que la concentration en CuCl_2 diminue doucement par simple contact de la phase liquide avec la phase gaz ($t = 0$). Il y a donc bien réduction partielle, quasi instantanée, du cuivre(II) en cuivre(I), les deux espèces coexistant ensuite en solution.

D'autres réoxydants ont par ailleurs été testés. Ainsi la benzoquinone se révèle totalement inefficace (essai 1 du *Tableau 3*). La complexation du palladium par cette dernière pourrait en être la cause.

Quant à la 1,4-tétrachlorobenzoquinone ou chloranil², son comportement est différent. En effet, avec ce composé, l'activité initiale est comparable à celle du chlorure cuivrique. Mais, le système est instable au cours du temps et se bloque très rapidement. L'ajout d'une petite quantité de CuCl_2 au chloranil ($\text{Cu(II)}/\text{chloranil} = 0.4$), en maintenant la quantité globale de réoxydants constante (4 mmol), provoque une stabilisation du système catalytique. On constate alors une augmentation à la fois de l'activité initiale et du TOF(5). La sélectivité est dans ce cas comparable aux systèmes contenant du cuivre (essais 2, 5 et 6 du *Tableau 3*).

Enfin, différents hétéropolyacides, utilisés dans le procédé Wacker³, ont été essayés à la même concentration molaire que celle de CuCl_2 . Les meilleurs résultats sont obtenus avec $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$. L'activité est initialement meilleure qu'avec CuCl_2 mais elle chute ensuite rapidement. La conversion globale reste d'ailleurs inférieure à celle observée avec CuCl_2 . Ces résultats sont à interpréter avec prudence. En effet, un hétéropolyacide possède plusieurs sites de réoxydation possibles et par conséquent, à quantité molaire introduite égale à celle de CuCl_2 , leur pouvoir de réoxydation peut-être bien plus grand. Curieusement, à l'inverse de ce qui a été observé avec le chloranil, l'ajout de chlorure cuivrique au système contenant $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ n'est pas bénéfique (essai 12 du *Tableau 3*). On peut supposer que dans ce cas les deux espèces réagissent entre elles par substitution d'un ou plusieurs protons de l'hétéropolyacide par le cuivre⁴ (*Schéma 2*).



Intéactions entre l'hétéropolyacide et le cuivre (II)

Schéma 2

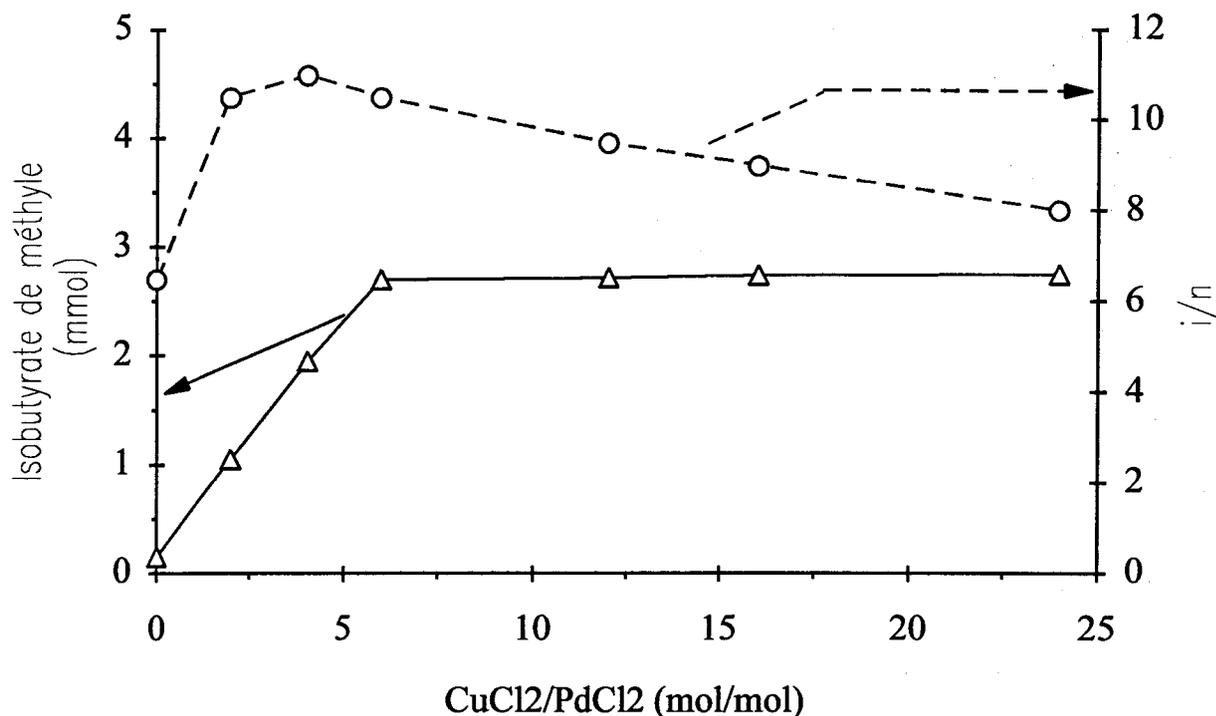
² R. Ugo and A. Chiesa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1987, 2625

³ a) E. Monflier, S. Tilloy, E. Blouet, Y. Barbaux and A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A* 1996, 109, 27 b) H. Grennberg, K. Bergstad and J. E. Bäckvall, *J. Mol. Catal. A* 1996, 113, 355

⁴ E. Crusson-Blouet, Dissertation, Université des Sciences et Technologies de Lille, Januar 10, 1994

L'hétéropolyacide complexerait le cuivre et en modifierait le potentiel d'oxydoréduction. Il serait alors moins efficace pour la réoxydation du palladium.

Il apparaît clairement que les sels de cuivre donnent les meilleurs résultats en terme d'activité, de sélectivité et de stabilité du système. Donc, afin de mieux comprendre le rôle exact joué par le cuivre, on a fait varier le rapport Cu/Pd (*Figure 3*).



Conditions expérimentales: PdCl₂: 0.6 mmol, 0 < Cu/Pd < 24, HCl: 12 mmol; MeOH: 50 ml, C₃H₆: 20 mmol, CO: 20 mmol, O₂: 5 mmol, T: 20 °C. (I) nombre de mmol d'isobutyrate de méthyle obtenues après 5 heures de réaction. (II) rapport isobutyrate de méthyle / *n*-butyrate de méthyle correspondant

Influence du rapport Cu/Pd sur l'activité et la sélectivité du système catalytique

Figure 3

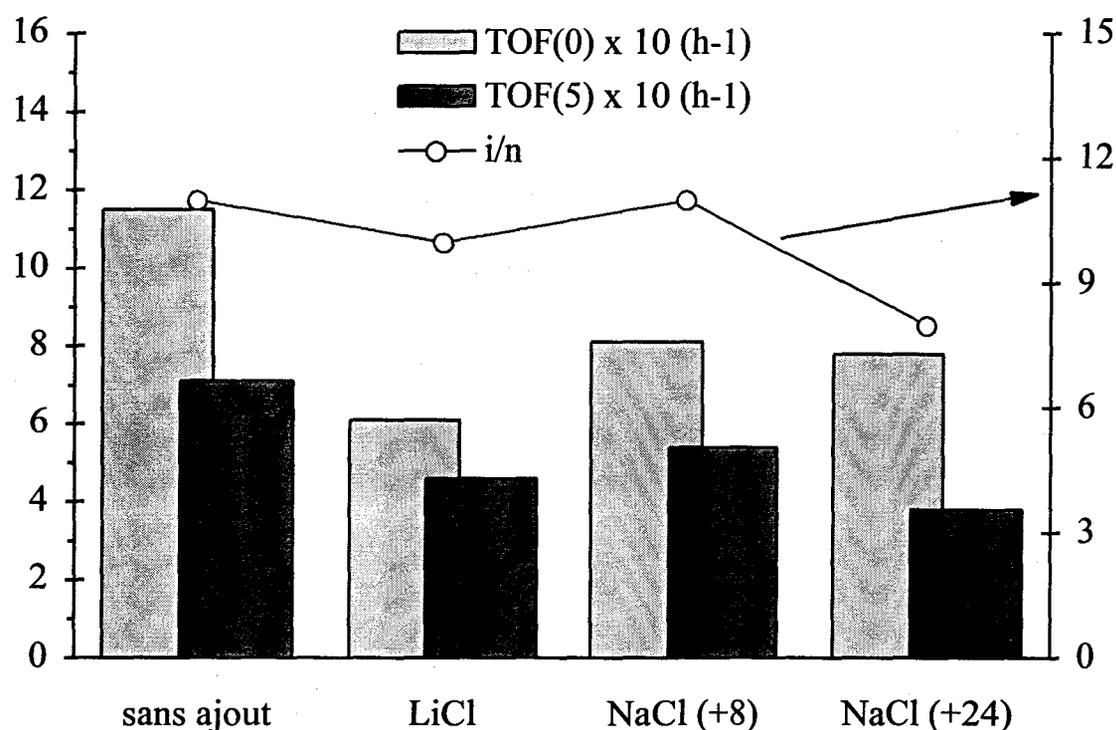
Dans le domaine étudié (0 < Cu/Pd < 24), l'activité initiale croît continuellement avec la quantité de chlorure cuivrique initialement introduite. Par contre, l'activité à 5 heures et la sélectivité se comportent différemment (*Figure 3*).

Lorsque le rapport Cu/Pd passe de 0 à 6, la quantité d'isobutyrate de méthyle formé après 5 heures de réaction augmente linéairement et la sélectivité en isomère branché atteint un maximum. Cependant, pour des valeurs plus élevées de ce rapport, l'activité reste quasiment constante et le rapport *i/n* diminue. Ainsi, de grandes quantités de réoxydant conduisent à des activités initiales élevées et des rapports *i/n* plus faibles. Ceci pourrait d'ailleurs permettre d'expliquer les résultats obtenus avec les hétéropolyacides. En effet, comme suggéré

précédemment, à concentration molaire égale, la capacité de réoxydation des hétéropolyacides peut être bien plus élevée que celle de CuCl_2 . De ce fait, leur comportement initial est similaire à ce qui est observé lors de réactions menées avec de grandes quantité de Cu(II) .

III.1.3 Influence des chlorures

On a remarqué que l'ajout de CuCl_2 au chloranil permettait de maintenir l'activité du système. Cet effet pourrait être mis en relation avec le rôle des Cl^- . De même, en modifiant comme précédemment la concentration en CuCl_2 , on introduit plus ou moins de chlorures dans le milieu. Aussi, l'étude de leur influence sur la réaction s'impose (Figure 4).



Conditions expérimentales: PdCl_2 : 0.6mmol, CuCl_2 : 4 mmol, HCl : 12 mmol, CH_3OH : 50 ml, C_3H_6 : 20 mmol, CO : 20 mmol, O_2 : 5 mmol et ajout de x mmol de chlorure alcalin. LiCl : 8 mmol, NaCl : 8 ou 24 mmol. TOF(0) défini comme l'activité initiale *ie* nombre de moles de propène initialement converties par mole de Pd et par heure. TOF(5) défini comme l'activité moyenne après 5 heures de réaction. *i/n* = isobutyrate de méthyle / *n*-butyrate de méthyle.

Influence des chlorures sur l'hydroestérification du propène

Figure 4

L'ajout de chlorure s'accompagne d'une très légère baisse du rapport *i/n*. Il en est de même de l'activité mais l'effet est plus prononcé. On peut donc supposer que les Cl^- coordinent davantage le Pd et le stabilisent trop. A l'inverse, en remplaçant simultanément CuCl_2 par CuSO_4 et HCl par H_2SO_4 (toutes choses égales par ailleurs), le système est inactif

et on constate alors la formation quasi immédiate de palladium métallique. Les chlorures ont donc bien un rôle de stabilisation du palladium.

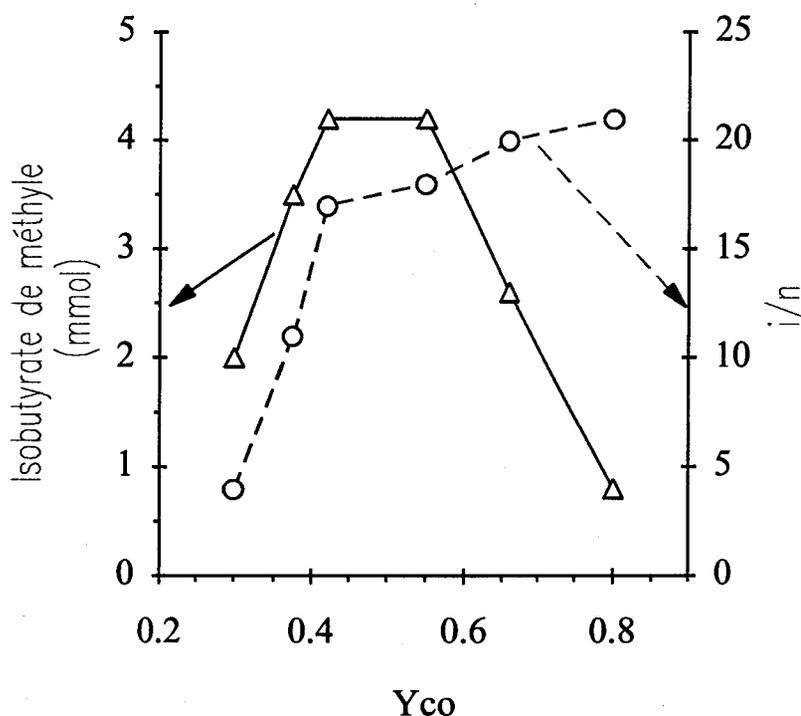
III.1.4 Composition de la phase gaz

Comme la phase gaz contient à la fois un oxydant et un réducteur et que la nature et la quantité de réoxydant du Pd en phase liquide a une grande influence sur l'efficacité de la réaction, on peut supposer que la composition de la phase gaz a également un effet sur le déroulement de la réaction.

Afin de mener correctement cette étude, on remplace le réservoir à gaz de 1 litre par un réservoir plus gros (3 litres). Ceci permet ainsi de faire varier les fractions molaires des différents gaz dans un domaine bien plus large. En outre, dans le souci de ne modifier qu'un seul facteur à la fois (la fraction molaire d'un seul gaz).

1) Influence de la fraction molaire en monoxyde de carbone

On ajuste la fraction molaire de CO désirée en ajoutant de l'azote pour maintenir le réacteur à pression atmosphérique (à quantités de propène et d'oxygène constantes)(Figure 5).



Conditions expérimentales: Variation du nombre de moles d'isobutyrate de méthyle formé après 5 heures de réaction et du rapport i/n , en fonction de la fraction molaire de CO: $y_{CO} = [n_{CO} / (n_{CO} + n_{C_3H_6} + n_{O_2} + n_{N_2})]$. $PdCl_2$: 0.6mmol, $CuCl_2$: 4 mmol, HCl : 12 mmol, CH_3OH : 50 ml, C_3H_6 : 20 mmol ($y_{C_3H_6}$: 0.16), O_2 : 5 mmol (y_{O_2} : 0.04) et ajout d'azote pour maintenir constant le nombre totale de moles de la phase gaz. i/n : isobutyrate de méthyle / n -butyrate de méthyle

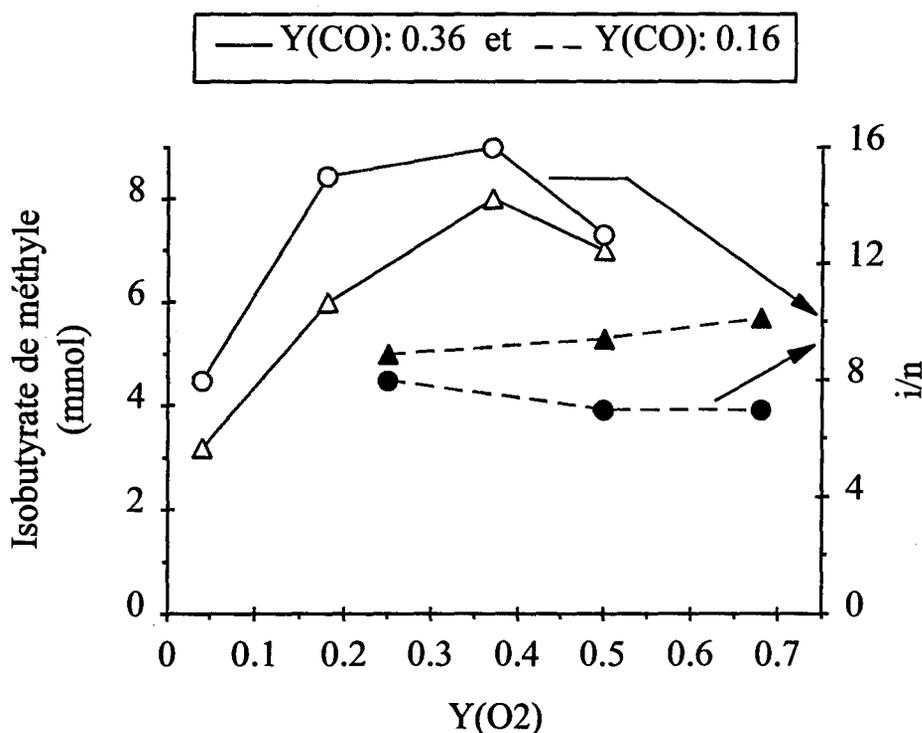
Variation de l'activité et de la sélectivité en fonction de la fraction molaire de CO

Figure 5

La Figure 5 montre que la quantité d'isopropanoate de méthyle après 5 heures de réaction passe par un maximum pour une fraction molaire en monoxyde de carbone d'environ 0.5. Au dessus de cette valeur, une augmentation de la teneur en CO inhibe fortement la réaction. De même, l'activité chute brutalement pour des fractions molaires en CO inférieures à 0.4. Cette dernière constatation ne peut être due à un manque de monoxyde de carbone car même à une fraction molaire de 0.2, la quantité de CO introduite est plus grande que celle du propène à convertir. La faible activité observée pour de basses teneurs en CO est probablement due à la formation d'espèces catalytiques inactives. A l'inverse de l'activité, la sélectivité en isomère branché augmente avec la fraction molaire en monoxyde de carbone. Cependant cette variation n'est pas uniforme puisqu'elle se produit principalement pour y_{CO} entre 0.3 et 0.5, la sélectivité en isobutyrate de méthyle passant alors de 83 % à 94 % ($5 < i/n < 15$).

2) Influence de la fraction molaire en oxygène

L'influence de la concentration en oxygène a également été étudiée (Figure 6).



Conditions expérimentales: Variation du nombre de moles d'isobutyrate de méthyle formé après 5 heures de réaction et du rapport i/n , en fonction de la fraction molaire d'oxygène: $y_{O_2} = [n_{O_2} / (n_{C_3H_6} + n_{CO} + n_{O_2} + n_{N_2})]$. $PdCl_2$: 0.6 mmol, $CuCl_2$: 4 mmol, HCl: 12 mmol, CH_3OH : 50 ml, $y_{C_3H_6}$: 0.16, y_{CO} : 0.16 (---) ou 0.36 (—) et ajout d'azote pour maintenir constant le nombre totale de moles de la phase gaz. i/n : isobutyrate de méthyle / *n*-butyrate de méthyle

Influence de la fraction molaire en oxygène sur l'activité et la sélectivité

Figure 6

Deux séries d'expériences ont été menées avec deux fractions molaires de CO différentes. Pour la première série, y_{CO} a été ajusté à 0.36 (proche de l'optimum observé précédemment). On a ainsi pu faire varier la fraction molaire en oxygène de 0.04 à 0.5. La deuxième série avec un y_{CO} de 0.16, a permis d'atteindre des fractions molaires en oxygène plus grandes (0.25 à 0.68). Dans les deux cas, une augmentation de la concentration en oxygène s'accompagne d'une meilleure conversion du propène. Par exemple, la quantité d'isobutyrate de méthyle obtenu après 5 heures de réaction est doublée lorsque la fraction molaire en oxygène passe de 0.04 à 0.4.

3) Essais en pression

Une augmentation de température permettrait certainement d'augmenter l'activité du système. Pour ce faire, la réaction devra donc être menée à une plus grande pression totale (on travaille en effet dans le méthanol). L'influence de ce paramètre a donc été étudié. On délaisse alors le réacteur en verre pour un autoclave. Ce dernier est alors gonflé à 4 et 20 bar avec un mélange gazeux $C_3H_6/CO/O_2$ en rapport 1/1/2, qui conduit en fait aux meilleures activités dans les conditions standards. Malheureusement ces essais en pression se sont révélés être infructueux. On retrouve en effet le palladium sous forme métallique déposé sur les parois de l'autoclave. Ces résultats semblent indiquer que sous forte pression partielle de CO et malgré la présence d'oxydants, le cuivre et le palladium sont sous leur forme réduite conduisant inéluctablement, en absence d'autres ligands, à la formation de colloïdes inactifs et de palladium métallique. En effet, l'hydroestérification des oléfines sous forte pression (> 40 bar) est un procédé bien connu qui fonctionne uniquement en présence de ligands phosphine ou arsine⁵, comme on l'a vu lors de l'étude bibliographique. A température ambiante, de tels systèmes sont totalement inactifs en hydroestérification du propène⁶.

III.1.5 Influence des acides

Comme déjà indiqué en début de chapitre, l'essai 3 du *Tableau 1* montre manifestement que l'acide chlorhydrique est nécessaire à la réaction. Bien que de nombreux travaux décrivent son effet promoteur en hydrocarboxylation et en hydroestérification, son rôle exact n'est pas clairement défini. D'une part, certains auteurs proposent que l'acidité du proton serait un paramètre déterminant, surtout en ce qui concerne la sélectivité. D'autre part, HCl pourrait également agir comme source en ligands chlorures qui stabiliseraient alors les espèces au palladium⁷. Afin de clarifier ceci, différents acides ont été testés (*Tableau 4*).

⁵ a) G. Cavinato and L. Toniolo, *J. Mol. Catal.* 1979, 6, 111 b) G. Cavinato and L. Toniolo, *J. Mol. Catal.* 1981, 10, 161 c) Fr. Pat. 2,362,819 (1977)

⁶ E. Civade, Dissertation, Université des Sciences et Techniques de Lille, April 26, 1996

⁷ J. Y. Yoon, E. J. Jong, K. H. Lee and J. S. Lee, *J. Mol. Catal. A* 1997, 118, 181

Essai	Acide ^a	TOF(0) ^b x 10 (h ⁻¹)	TOF(5) ^c x 10 (h ⁻¹)	i/n ^d (S _{iso})
1	HCl _{aq}	11.5	7.1	11 (92 %)
2	HCl _{gaz}	11.6	10.2	17 (94.5 %)
3	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H	17.1	8.5	14 (93.5 %)
4	CF ₃ CO ₂ H	3.1	1.5	10 (91 %)
5	CH ₃ SO ₃ H	16.4	3.2	21 (95.5 %)
6	CH ₃ SO ₃ H + LiCl	15.7	7.4	15 (94 %)
7	HCl _{aq} + LiCl	6.1	4.6	10 (91 %)
8	HCl _{aq} + NaCl	8.1	5.4	11 (92 %)
9	HCl _{aq} + NaCl	7.8	3.8	8 (89 %)
10	H ₂ SO ₄	17	5	13 (93 %)
11	HBF ₄	8	3	18 (95 %)

^a Conditions expérimentales: PdCl₂: 0.6mmol, CuCl₂: 4 mmol, Acide: 12 mmol, CH₃OH: 50 ml, C₃H₆: 20 mmol, CO: 20 mmol, O₂: 5 mmol. ^b TOF défini comme l'activité initiale *ie* nombre de moles de propène initialement converties par mole de Pd et par heure. ^c TOF défini comme l'activité moyenne après 5 heures de réaction. ^d isobutyrate de méthyle / *n*-butyrate de méthyle. ^e LiCl ou NaCl: 8 mmol. ^f NaCl: 24 mmol.

Hydroestérification du propène en présence de divers acides

Tableau 4

Bien que les activités initiales soient identiques, HCl aqueux (solution concentrée à 37 %) s'avère être légèrement moins efficace que HCl gaz. En outre, ce dernier donne de meilleures sélectivités en isomère branché. L'acide sulfurique et les acides méthane- ou paratoluène sulfonique induisent une meilleure activité initiale que HCl gaz mais celle-ci chute rapidement. L'ajout d'ions chlorures dans le milieu réactionnel avec l'acide méthanesulfonique conduit à un TOF(5) proche de celui obtenu avec HCl aqueux. Par contre, toute addition supplémentaire de Cl⁻ au système avec HCl, quelle que soit la nature du contre-cation, est néfaste. Enfin, CF₃COOH est quasiment inactif et HBF₄ est faiblement actif. En conclusion, les acides forts permettent de bonnes activités initiales qui diminuent avec la force de l'acide. Cependant, la présence d'anions coordinants est nécessaire pour stabiliser le système. En leur absence, on observe une désactivation rapide.

La différence de réactivité observée entre l'acide chlorhydrique concentré aqueux et HCl gaz souligne l'influence négative de l'eau sur l'activité et la sélectivité. On a donc essayé d'en déterminer l'origine.

III.1.6 Influence de l'eau et réaction de gaz à l'eau

Cet effet a été confirmé en asséchant le milieu (Tableau 5).

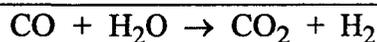
Essai	Milieu ^a	TOF(0) ^b x 10	TOF(5) ^c x 10	i/n ^d
		(h-1)	(h-1)	(Siso)
1	HCl _{aq}	11.5	7.1	11 (92 %)
2	HCl _{gaz}	11.6	10.2	17 (94.5 %)
3	HCl _{gaz} + MeOH _{distillé} ^e	11	10.1	16 (94 %)
4	HCl _{gaz} + MeOH _{distillé} + H(COMe) ₃ ^f	13	10	18 (95 %)
5	HCl _{gaz} + MeOH _{distillé} + Tamis moléculaire ^g	17	10.1	15 (93.5 %)

^a Conditions expérimentales: PdCl₂: 0.6mmol, CuCl₂: 4 mmol, Acide: 12 mmol, CH₃OH: 50 ml, C₃H₆: 20 mmol, CO: 20 mmol, O₂: 5 mmol. ^b TOF défini comme l'activité initiale ie nombre de moles de propène initialement converties par mole de Pd et par heure. ^c TOF défini comme l'activité moyenne après 5 heures de réaction. ^d isobutyrate de méthyle / *n*-butyrate de méthyle. ^e Méthanol séché sur Mg. ^f Méthanol séché sur Mg et addition de H(COMe)₃: 2 ml. ^g Méthanol séché sur Mg et ajout de tamis moléculaire 3 Å.

Influence de l'eau

Tableau 5

On constate indubitablement un gain en activité et en sélectivité en réduisant la teneur en eau dans le milieu. Dans les conditions expérimentales standards, l'analyse de la phase gaz révèle la formation de dioxyde de carbone en cours de réaction. Il proviendrait vraisemblablement de la réaction entre le monoxyde de carbone et l'eau selon la réaction du gaz à l'eau ou *water gas shift* (Schéma 3).



Réaction du gaz à l'eau

Schéma 3

L'étude de la phase gaz n'a pas permis de détecter la présence d'hydrogène. En revanche, on remarque que, dans les conditions opératoires classiques, la formation du CO₂ est rapide et d'autant plus faible que la quantité d'eau introduite dans le milieu est limitée. Divers essais ont alors été menés afin de déterminer le mécanisme de cette réaction du gaz à l'eau (Tableau 6).

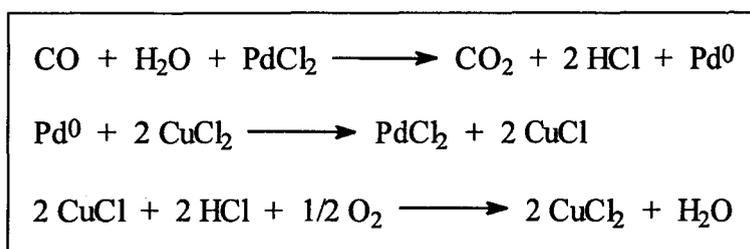
Essai	Système catalytique ^a (mmol)			Formation de CO ₂
	PdCl ₂	CuCl ₂	O ₂	
1	0	0	5	non ^b
2	0	4	5 ou 0	non ^b
3	0.6	0	5 ou 0	? ^c
4	0.6	4	5	oui ^d

^a Conditions expérimentales: PdCl₂: 0.6mmol, CuCl₂: 4 mmol, HCl_{aq}: 12 mmol, CH₃OH: 50 ml, C₃H₆: 0 mmol, CO: 20 mmol, O₂: 5 mmol. ^b On ne détecte pas la formation de CO₂. ^c Dès le barbotage des gaz, on observe la formation d'un miroir de Pd métallique sur les parois du réacteur. L'analyse des gaz révèle un très petit pic de CO₂. ^d On détecte la formation d'un grand pic de CO₂.

Etude qualitative du Water Gas Shift avec divers systèmes catalytiques

Tableau 6

Ces essais ont été réalisés en absence de propène qui, après vérification, n'intervient pas dans le mécanisme de formation du dioxyde de carbone. Malheureusement, il s'est avéré très difficile de doser quantitativement la phase gaz. Néanmoins, il est indéniablement prouvé que le palladium catalyse cette réaction. En son absence, on n'observe pas de CO_2 (essais 1 et 2 du *Tableau 6*). Sans cuivre (essai 3 du *Tableau 6*), PdCl_2 est réduit très rapidement en Pd^0 métallique et on détecte un peu de CO_2 . On en déduit que la réaction du gaz à l'eau s'accompagne de la réduction du Pd^{II} en Pd^0 avec formation de HCl . Sans cuivre, le système reste bloqué à cette première étape. Par contre, en présence de cuivre, le Pd^0 est réoxydé en PdCl_2 et CuCl_2 réduit en CuCl . L'oxygène intervient ensuite pour établir un équilibre $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ (*Schéma 4*).



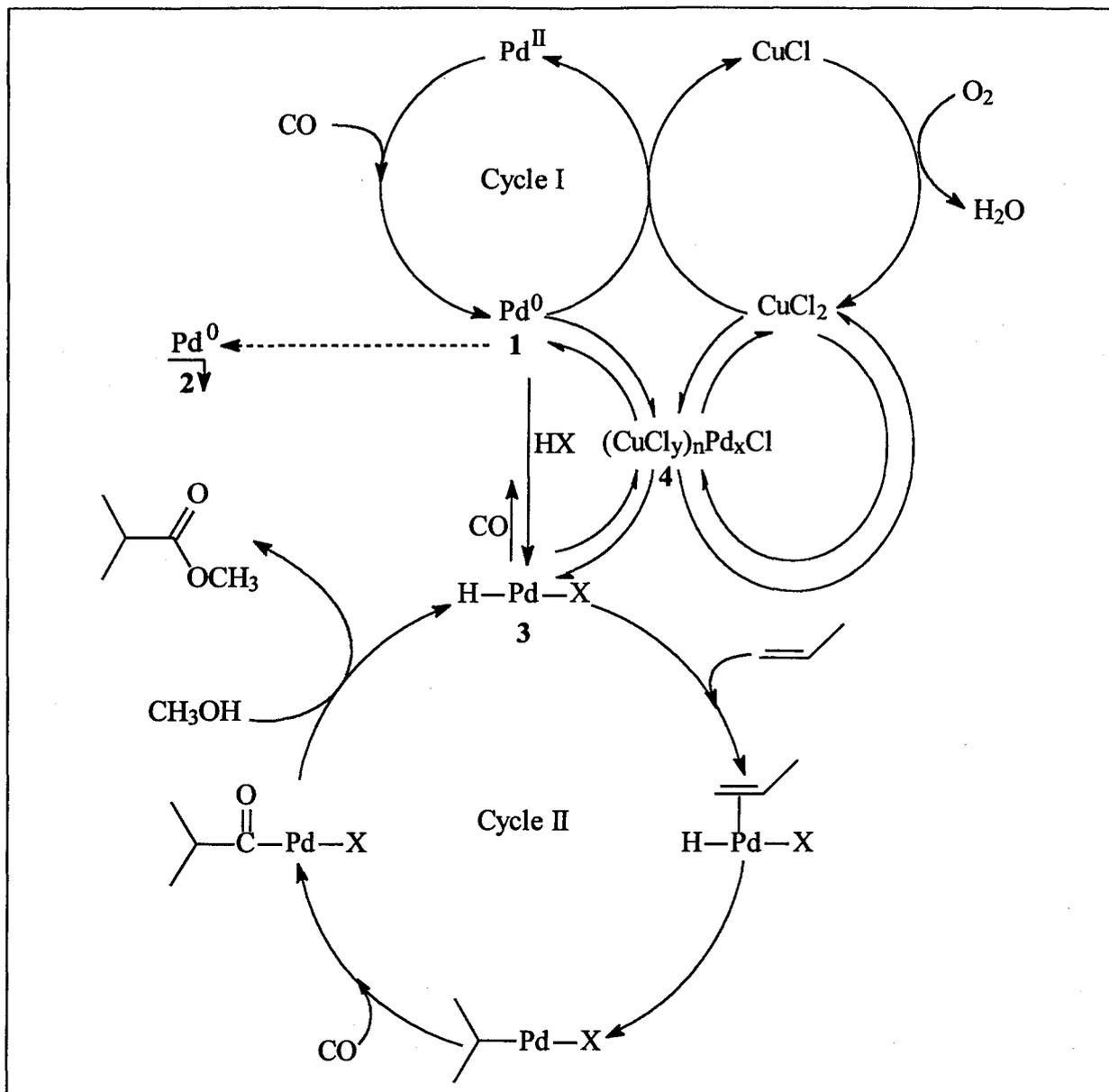
Mécanisme de formation du CO_2

Schéma 4

III.2 ASPECT MECANISTIQUE DE LA REACTION D'HYDROESTERIFICATION DU PROPENE

Au vu de l'ensemble des résultats expérimentaux décrits précédemment, il apparaît difficile de décrire un cycle catalytique détaillé. Cependant, certains points méritent d'être soulignés. Premièrement, la présence d'un agent oxydant est absolument indispensable et parmi les oxydants testés, le couple $\text{CuCl}_2\text{-O}_2$ est le plus efficace. Deuxièmement, on remarque que l'activité décroît avec la concentration en réducteur et tend vers zéro lorsque la pression partielle en monoxyde de carbone atteint 1 à 1.5 bar. Troisièmement, la présence d'un acide fort et d'anions Cl^- est essentielle.

Cette dernière remarque laisse penser que l'espèce catalytique active pourrait être un hydrure de palladium tel que H-Pd-Cl , **3**, provenant de la réaction entre le méthanol et le PdCl_2 , selon le mécanisme décrit à la *Schéma 5*, ou plus vraisemblablement de l'addition oxydante de HCl sur un Pd^0 obtenu après réduction du PdCl_2 par le monoxyde de carbone.



Cycle catalytique présumé pour l'hydroestérification du propène par le système $PdCl_2/CuCl_2/O_2/HCl$ à température ambiante et sous pression atmosphérique

Schéma 6

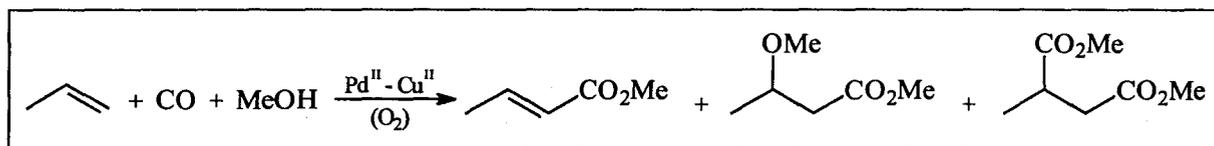
Le rôle du chlorure cuivrique consisterait à réoxyder le palladium métallique inactif en Pd^{II} (cycle I du Schéma 6). En effet, en absence de ligands phosphorés, l'espèce palladium 1, qui est simplement stabilisée par le CO, le solvant et Cl⁻..., est très instable et se transforme rapidement en palladium métallique. De même la réaction parasite de gaz à l'eau favorise la formation de telles espèces. Donc, sans CuCl₂, le cycle I n'existe pas et tout le palladium précipite rapidement. En revanche, en présence de phosphines L, comme par exemple PPh₃, 1 est stabilisé en une espèce du type PdL₄ qui évite la formation et donc la précipitation de 2. Il est alors inutile de travailler en présence de CuCl₂ et d'oxygène, comme précédemment rapporté⁵.

CuCl_2 pourrait également stabiliser l'espèce HPdCl sous la forme de complexes du type $(\text{CuCl}_y)_n\text{Pd}_x\text{H}^8$, 4, avec $y = 1$ ou 2.

Comme l'hydrure 3 est supposé être l'espèce catalytique pour l'hydroestérification du propène, l'activité est fonction de sa concentration en solution. Celle-ci dépend non seulement de la quantité de PdCl_2 initialement introduite dans le réacteur mais aussi des conditions du cycle I (P_{CO} , P_{O_2} , quantité de CuCl_2 ,...). Par exemple lorsque la pression partielle de CO est trop élevée (expériences menées en autoclave) la concentration en 3 diminue fortement et l'activité chute.

La bonne sélectivité obtenue en ester branché avec ce système catalytique ainsi que la haute activité en comparaison des résultats rapporté dans la littérature avec PPh_3 dans les mêmes conditions, peuvent être expliquées par le fait que l'espèce active est coordinativement insaturée. En effet il est connu (par exemple en hydroformylation) que les ligands phosphorés provoquent une gêne stérique qui favorise l'insertion de l'oléfine dans la liaison $[\text{M}]-\text{H}$ sous la forme linéaire.

Enfin, le système Pd^{II} , Cu^{II} (en quantité catalytique ou stoechiométrique), CO (et O_2 quand le Cu^{II} est utilisé en quantités catalytiques) est également connu pour conduire à la carbonylation oxydante des alcènes⁹ et donner principalement des méthoxyesters, des diesters et des esters insaturés (Schéma 7) et ceci même dans des conditions douces (température ambiante, 3 bar de CO).



Carbonylation oxydante avec un système Pd^{II} , Cu^{II} (avec ou sans O_2)

Schéma 7

Il faut noter que dans nos conditions de réaction, aucun de ces produits n'a été observé. La différence de comportement entre les deux systèmes est probablement dû au fait que la carbonylation oxydante est conduite en milieu neutre ou basique. Ainsi il est supposé que la réaction se déroule via la formation d'une espèce méthoxy ou méthoxycarbonyle palladium suivi de l'insertion de l'oléfine dans la liaison métal méthoxy ou carbométhoxy. Une nouvelle insertion de CO et une alcoololyse ou une β -H élimination conduit aux produits escomptés. Dans notre cas, la présence d'un acide fort favorise la formation d'un hydrure de palladium tel

⁸ T. Hosakawa, M. Takano and S. I. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 3990

⁹ a) D. E. James and J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 1810 b) D. M. Fenton and P. J. Steinwand, *J. Org. Chem.* 1972, 37, 2034 c) P. Pennequin, M. Fontaine, Y. Castanet, A. Mortreux and F. Petit, *Appl. Catal. A: General* 1996, 135, 329 d) Eur. Pat. 152,075 (1985) e) Eur. Pat. 186, 349 (1984)

que 3 plutôt qu'une espèce du type Pd-OMe ou Pd-CO₂Me. La réaction évolue alors différemment.

III.3 CONCLUSION

Le système constitué de Pd^{II}, Cu^{II} et d'HCl catalyse en présence de méthanol et sous pression atmosphérique de monoxyde de carbone et d'oxygène l'hydroestérification du propène en isobutyrate de méthyle avec une bonne sélectivité. En effet les esters méthyliques en C₄ sont les seuls produits de la réaction et le rapport branché sur linéaire peut atteindre 20. Il apparaît également que tous les composants du système catalytique sont nécessaires pour avoir une bonne activité (comparativement à une réaction menée en présence de phosphine). Cependant l'activité reste trop faible pour envisager des applications industrielles surtout que dans des conditions plus dures l'activité chute à cause de la réduction du Pd^{II} en palladium métallique par le monoxyde de carbone pour des pressions supérieures à un bar.

Nous avons donc décidé de changer de stratégie. Le problème du recyclage du catalyseur étant capital en catalyse homogène, nous avons cherché à développer un nouveau système catalytique prenant en compte cet aspect.

Dans le chapitre suivant, différentes méthodes d'immobilisation et de recyclage du catalyseur sont donc présentées.

Chapitre IV

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES METHODES D'IMMOBILISATION ET DE RECYCLAGE DU CATALYSEUR

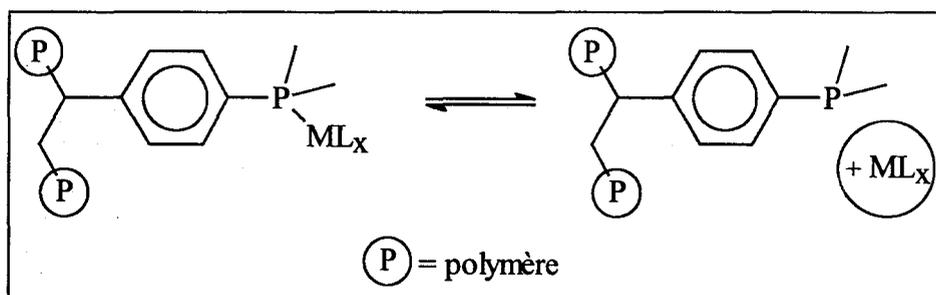
"Apprenons à rêver, Messieurs, et alors peut-être trouverons nous la vérité... mais attention ! N'accordons à nos rêves de publicité qu'après les avoir mis à l'épreuve de l'intelligence au réveil !"
(Kékulé)

Un des avantages de la catalyse homogène sur la catalyse hétérogène réside dans l'obtention de hautes activités et surtout sélectivités dans des conditions douces d'utilisation par simple modification de la sphère de coordination du métal de transition utilisé comme catalyseur. Cependant, avec de tels systèmes homogènes, la séparation entre le catalyseur, souvent onéreux, et les produits de la réaction, ainsi que la récupération quantitative du catalyseur sous sa forme active, s'avèrent généralement délicates. Cette séparation, effectuée habituellement par distillation, s'accompagne souvent d'une dégradation d'une partie des produits de la réaction en composés lourds (oligomérisation, polymérisation,...) qui restent ainsi dans la phase catalytique, et provoque parfois la désactivation du catalyseur. Une étape supplémentaire de régénération de ce dernier est alors nécessaire.

Par conséquent, différentes méthodes d'hétérogénéisation des catalyseurs homogènes ont été mises au point afin de faciliter le recyclage.

IV.1 IMMOBILISATION DU CATALYSEUR SUR UN POLYMERE

La première consiste à attacher le catalyseur par liaisons covalentes à des polymères organiques (polystyrène, copolymère de styrène et de divinylbenzène), ou inorganiques (polysiloxanes)¹. Cependant, cette approche ne donne des résultats satisfaisants que dans un nombre limité de cas comme dans les réactions d'hydrogénation ou de polymérisation avec des catalyseurs métallocéniques immobilisés. En effet, dans les réactions impliquant des réactifs fortement coordinants, on observe un lessivage du centre métallique par dissociation entre ce dernier et un des ligands ancré au polymère (*Schéma 1*). Ceci entraîne une non reproductibilité des résultats en terme d'activité et de sélectivité et bien sûr une contamination des produits par le catalyseur. Ces problèmes expliquent pourquoi ce concept n'a pas encore été exploité industriellement.



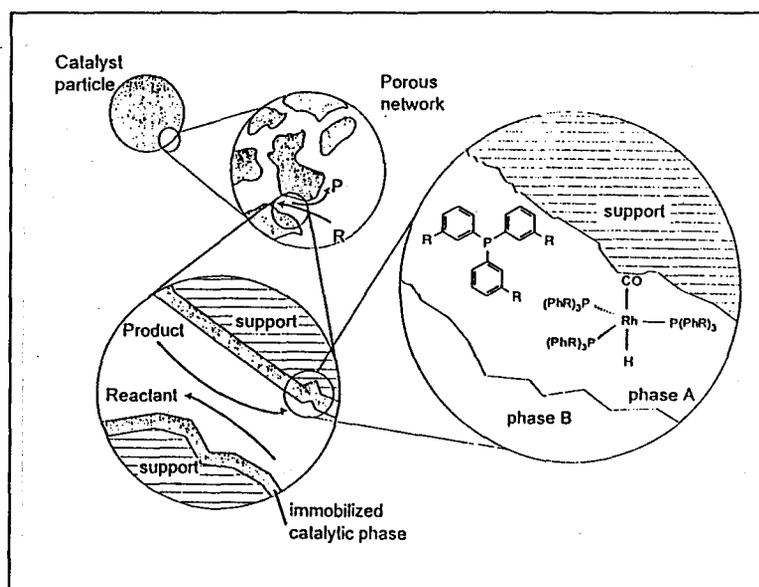
Immobilisation d'un catalyseur sur un polymère et lessivage

Schéma 1

¹F. R. Hartley, *Supported Metal Complexes. A New Generation of Catalysts*, Reidel, Dordrecht, 1985

IV.2 CATALYSE EN PHASE LIQUIDE SUPPORTEE

La seconde revient à imprégner un support poreux solide avec une solution contenant le catalyseur homogène dissous. Si le liquide imprégné est organique, on parle de catalyseur en phase liquide supportée (SLPC)²; s'il s'agit d'eau, on parle de catalyseur en phase aqueuse supportée (SAPC)³. Le schéma suivant représente un catalyseur en phase liquide (ou aqueuse) supportée (*Schéma 2*). Le liquide (ou l'eau) absorbé sur le support poreux forme un film sur sa surface interne. Ceci facilite le transfert gaz-liquide ou augmente l'aire interfaciale (liquide-liquide), donc le transfert de matière entre les réactifs et le centre catalytique actif est amélioré. Dans le cas du SLPC, la phase A est un solvant organique non volatile (par exemple R = H); la phase B est gazeuse (couramment des oléfines légères et un mélange CO/H₂). Dans le cas du SAPC, la phase A est l'eau (R = SO₃Na); la phase B est un liquide organique, généralement une oléfine à longue chaîne.



Représentation schématique de la catalyse en phase liquide supportée

Schéma 2

Ces systèmes restent cependant complexes et moins sélectifs que leurs homologues homogènes. En outre, le lessivage du catalyseur n'a pu être évité dans certaines réactions.

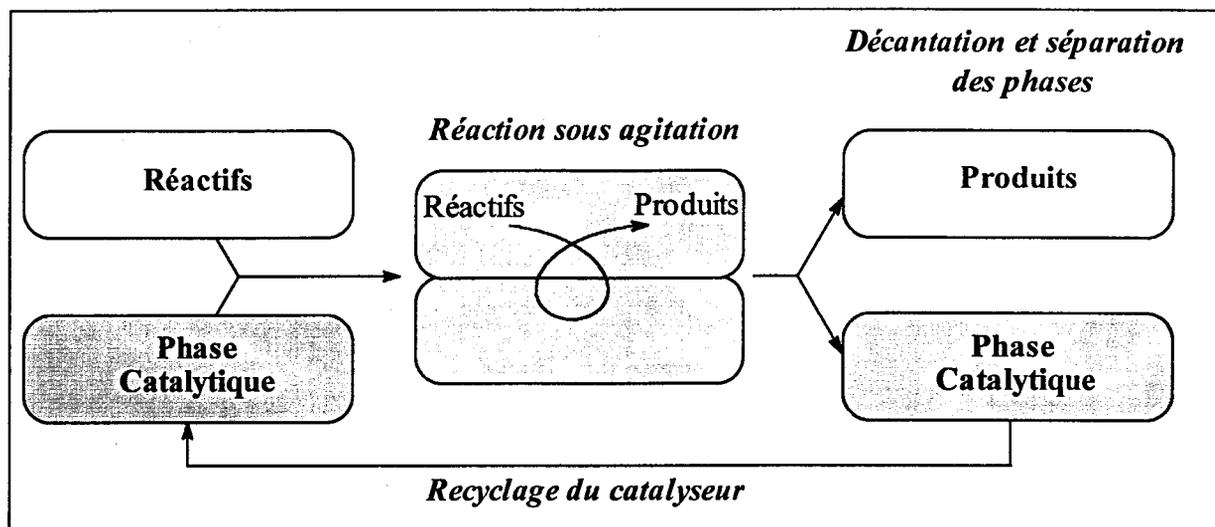
IV.3 CATALYSE BIPHASIQUE

Au contraire des systèmes précédents où le catalyseur est ancré à un support dit fixe, la méthode suivante revient à ancrer le catalyseur à un support dit mobile, ceci correspond en

²B. Cornils and W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis by Organometallic Complexes*, VCH, Weinheim, 1996, 617

³a) M. E. Davis, *CHEMTECH* 1992, 22, 498 b) I. T. Horvath, *Catal. Lett.* 1990, 6, 43

particulier à la catalyse biphasique. Le principe de cette technique repose sur l'existence de deux phases liquides non miscibles, l'une contenant le catalyseur *immobilisé* par des ligands adéquats (phase alcoolique, aqueuse, fluorée ou de sels fondus) et l'autre contenant les réactifs et/ou produits de la réaction (généralement une phase organique). Sous forte agitation, la réaction se déroule à l'interface et/ou dans la phase catalytique. En fin de réaction, après une simple décantation, les deux phases sont séparées et la phase catalytique peut être directement réutilisée (*Schéma 3*).



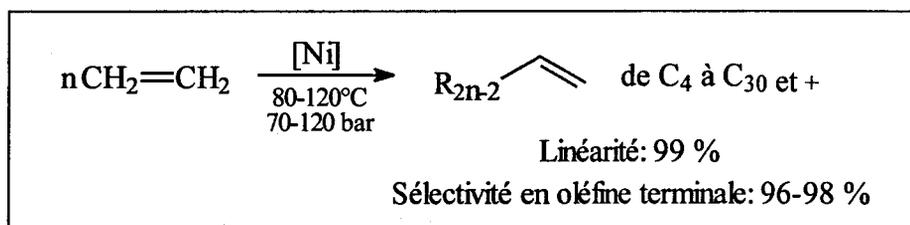
Principe de la catalyse biphasique: le recyclage du catalyseur

Schéma 3

Nous allons maintenant présenter quelques exemples de la catalyse biphasique dans différents milieux.

IV.3.1 Phase alcoolique / Phase organique

Cette combinaison est à l'origine du procédé SHOP (Shell Higher Olefin Process) développé par Keim⁴ d'oligomérisation de l'éthylène en α -oléfines, et constitue le premier exemple industrialisé et commercialisé de la catalyse biphasique avec une capacité totale de production d'environ un million de tonnes par an (*Schéma 4*).



Procédé SHOP

Schéma 4

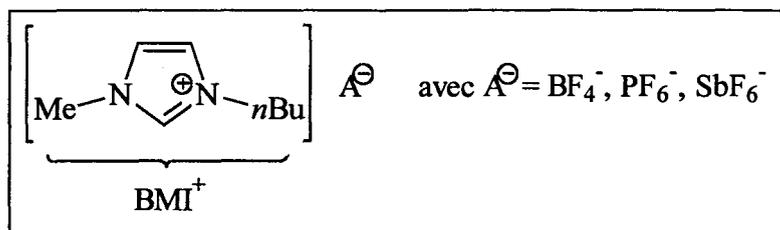
⁴a) DE Pat. 2.054.009 (1969) b) W. Keim, *Chem. Ing. Techn.* 1984, 56, 850

Le catalyseur au nickel est dissous dans le butan-1,4-diol, un bon solvant de l'éthylène, par coordination d'une phosphine (R_2PCH_2COOH) soluble dans les diols. Au début de la réaction, le système est homogène. Mais au cours de celle-ci, la taille des produits augmentant, une seconde phase constituée d' α -oléfines lourdes apparaît. La séparation des produits et du catalyseur est alors possible.

Il existe d'autres exemples en catalyse biphasique qui utilisent également une phase alcoolique. Ainsi, l'hexène peut être hydroformylé en présence d'un cluster cobalt carbonyle possédant des chaînes oxoéthylénées permettant sa dissolution dans le polyéthylène glycol⁵.

IV.3.2 Phase de sels fondus / Phase organique

Des solutions de sels fondus, à base de 1-n-butyl-3-méthylimidazolium (BMI^+ , Schéma 5), ont également été employées comme solvant dans des systèmes biphasiques pour les réactions d'hydrogénation, d'hydroformylation, d'isomérisation et de dimérisation des oléfines⁶.



Principaux sels de 1-n-butyl-3-méthylimidazolium utilisés en catalyse biphasique

Schéma 5

Le rôle joué par le contre anion est primordial. Ainsi, lors de l'hydrogénation du pent-1-ène catalysée par un rhodium cationique, le meilleur système est $BMI^+SbF_6^-$. Il conduit majoritairement au pentane avec des vitesses cinq fois supérieures à celles obtenues avec le système homogène correspondant. Par contre, avec BMI^+Cl^-CuCl dans les mêmes conditions opératoires, on observe majoritairement l'isomérisation du pent-1-ène en *cis*-pent-2-ène avec une sélectivité de 98 %. Ces résultats s'expliquent par la modification des propriétés de ces solutions en terme de solvation des espèces en fonction du contre-anion employé.

En effet, ces liquides ioniques sont d'excellents solvants des espèces chargées. Ainsi les catalyseurs possédant un caractère ionique peuvent être *immobilisés* directement dans ces milieux sans avoir à ajouter de ligand spécifique. Par contre, les complexes non chargés doivent impérativement être coordonnés par des ligands polaires afin de maintenir le catalyseur dans la solution de sel fondu. C'est le cas lors de l'hydroformylation du pent-1-ène à partir de

⁵U. Ritter, N. Winkhofer, H.G. Schmidt and H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 524

⁶a) Y. Chauvin and H. Olivier, *CHEMTECH* 1995, septembre, 26 b) Y. Chauvin, L. Mussmann and H. Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2698

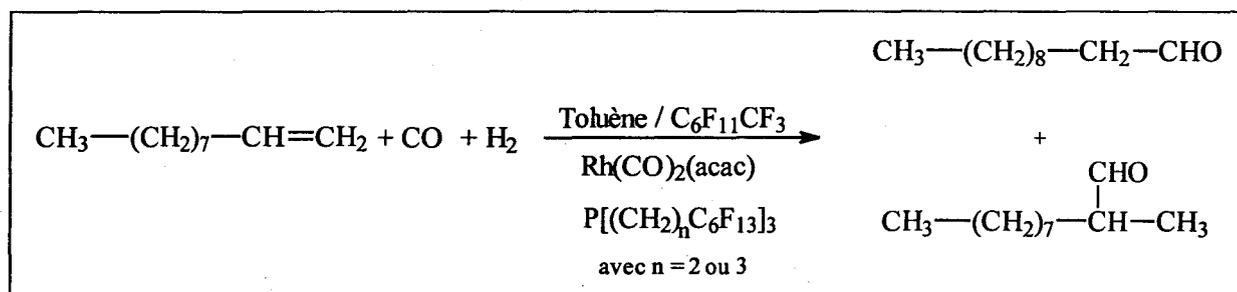
[Rh(CO)₂(acac)]. Il est alors nécessaire de remplacer la triphénylphosphine généralement employée par un ligand polaire comme les sels de sodium de triphénylphosphine monosulfonée ou trisulfonée pour éviter l'entraînement du catalyseur en phase organique. Dans ces conditions, le système catalytique peut être recyclé quasiment sans perte d'activité.

IV.3.3 Phase fluorée / Phase organique

Les hydrocarbures perfluorés sont des composés apolaires, inertes chimiquement et non toxiques. A température ambiante, ils sont non miscibles avec de nombreux solvants organiques comme le toluène, le tétrahydrofurane, l'acétone ou les alcools. A chaud, par contre, la solubilité augmente et on observe dans certains cas une seule phase. En refroidissant, le système redevient cependant biphasique. Ces propriétés, très intéressantes, ont donc été exploitées en catalyse biphasique.

Afin d'immobiliser à froid le catalyseur homogène en phase fluorée, il a fallu synthétiser de nouveaux ligands capables de coordonner le métal et de le solubiliser dans cette phase. Suivant la règle ancestrale *similia similibus solvuntur*, ils doivent eux même posséder des entités fluorées. Différents types de ligands, phosphines, porphyrines, phtalocyanines ont alors été développés.

Horvath et al.⁷ ont ainsi mis au point une phosphine permettant l'hydroformylation du déc-1-ène en milieu perfluorométhylcyclohexane/toluène avec une activité satisfaisante et une sélectivité en aldéhyde linéaire de 75 % (Schéma 6), le recyclage de la solution catalytique s'effectuant avec succès.



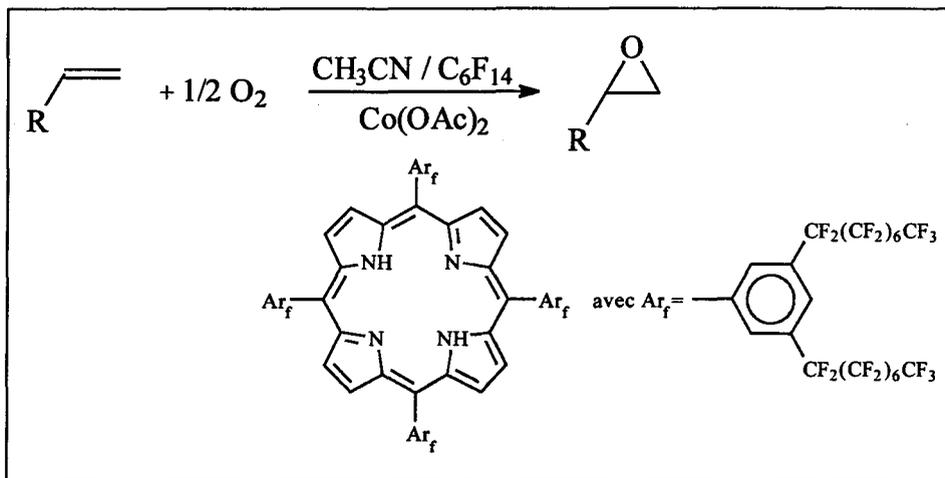
Hydroformylation du déc-1-ène en milieu biphasique fluoré

Schéma 6

Cette phosphine est substituée par de longues chaînes perfluoroalkyles espacées du phosphore par deux ou trois groupes -CH₂- afin de diminuer l'effet électroattracteur de la chaîne fluorée.

⁷I. T. Horváth and J. Rábai, *Science* 1994, 266, 72

La catalyse en milieu biphase fluoré a également été utilisée en hydroboration⁸ et dans les réactions d'oxydation⁹. Pour ces dernières, l'utilisation de solvant fluorés s'avère particulièrement judicieuse du fait de la grande solubilité de l'oxygène dans ces milieux. Ainsi, pour l'époxydation des oléfines, Pozzi et al.¹⁰ utilisent un catalyseur à base de cobalt et de tétraalkylporphyrines modifiées par des chaînes fluorées (Schéma 7).



Epoxydation des oléfines en milieu biphase fluoré

Schéma 7

La catalyse biphase avec phase fluorée apparaît donc comme une méthode prometteuse. La différence de miscibilité des phases en fonction de la température permet d'effectuer à chaud la réaction dans une seule phase homogène. Ainsi, on s'affranchit des problèmes de transfert de matière. Après refroidissement du mélange réactionnel, le système redevient biphase. Par simple décantation puis séparation des phases, on sépare les produits de la réaction, du catalyseur. Celui-ci est ensuite réutilisé directement.

Par contre, l'intérêt industriel est encore difficile à déterminer. En effet, ces systèmes nécessitent l'emploi de ligands spécifiques, façonnés "sur mesure". Ils sont par conséquent chers. Le problème du recyclage ne s'exprime donc pas uniquement en terme de coût du métal noble utilisé mais doit également prendre en compte et limiter au maximum les pertes en ligand.

Enfin, l'impact sur l'environnement, notamment sur la potentialité pour ces composés fluorés inertes chimiquement de détruire l'ozone ou d'être des agents favorisant l'effet de serre, et le devenir de ces produits, même sous forme de traces, lors des étapes ultérieures du procédé (comme par exemple l'hydrogénation des aldéhydes en alcool), restent à étudier.

⁸J. J. Juliette, I. T. Horváth and J. A. Gladysz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 1610

⁹I. Klement, H. Lütjens and P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 1454

¹⁰G. Pozzi, F. Montanari and S. Quici, *Chem. Commun.* 1997, 69

IV.3.4 Phase aqueuse / Phase organique

Le développement de la catalyse biphasique en phase aqueuse est relativement récent. En effet, bien que l'eau ait été utilisée depuis des siècles par les chimistes dans diverses applications, jusqu'au milieu des années 1970 son implication en catalyse homogène était limitée. Pourtant, les propriétés physico-chimiques de l'eau, son innocuité, sa non-inflammabilité, son absence d'odeur et surtout son abondance sur Terre, en font un solvant de choix notamment dans les procédés industriels pour des raisons de sécurité et de respect de l'environnement.

Son utilisation comme solvant en catalyse homogène était bien sûr subordonnée au développement de ligands capables de solubiliser le catalyseur dans l'eau. Ceci peut être obtenu par l'introduction sur des phosphines de substituants fortement polaires. Ainsi, en 1958, Ahrland et Chatt¹¹ ont synthétisé la première phosphine sulfonée hydrosoluble, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{Na})$ ou TPPMS. Sa solubilité dans l'eau à 20 °C est de 80 g/l mais ce ligand possède encore trop d'affinité avec la phase organique pour être véritablement efficace en terme de recyclage du catalyseur.

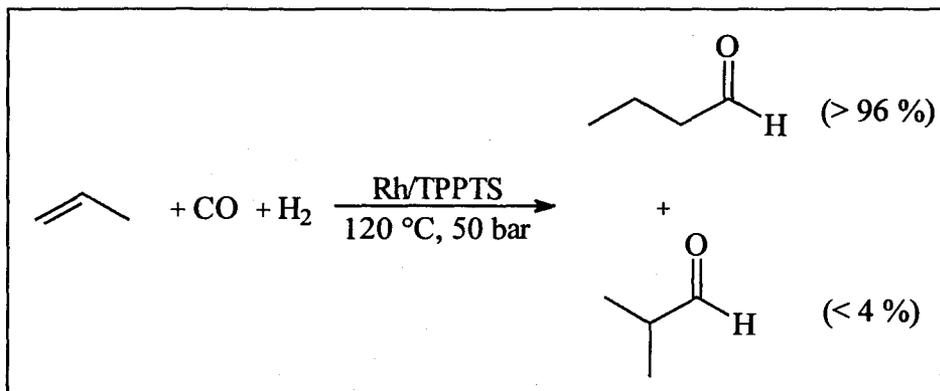
Il faut alors attendre 1974 et la synthèse du sel de sodium de la triphénylphosphinetrisulfonée (TPPTS) par Emile Kuntz¹² pour voir éclore véritablement la catalyse biphasique en phase aqueuse. La haute solubilité de la TPPTS dans l'eau (1100 g/l à 20 °C) et son insolubilité dans la plupart des solvants organiques en constitue le fondement.

Les premiers essais furent menés, avec succès en terme d'activité, sélectivité et surtout de recyclage du catalyseur au rhodium, sur la réaction d'hydroformylation du propène par Rhône-Poulenc. Ruhrchemie AG développa, après optimisation de la synthèse et de la purification de la TPPTS, un procédé industriel d'hydroformylation du propène en milieu biphasique¹³. Ainsi, la première unité de synthèse oxo utilisant ce procédé, a été mise en service en 1984. Actuellement, plus de 300 000 tonnes de *n*-butyraldéhyde y sont produites par an (Schéma 8).

¹¹S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies and A. A. Williams, *J. Chem. Soc.* **1958**, 276

¹²a) DE 2 627 354 (1976), Neth Pat. 7 606 634 (1976) b)E. Kuntz, *CHEMTECH* **1987**, 17, 570

¹³a) B. Cornils and E. Kuntz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 502, 177 b)DE 3 234 701 (1983), EP 103 810 (1984); DE 3 413 427 (1984); DE 3 415 968 (1984); DE 3 546 123 (1987); DE 3 530 839 (1987)



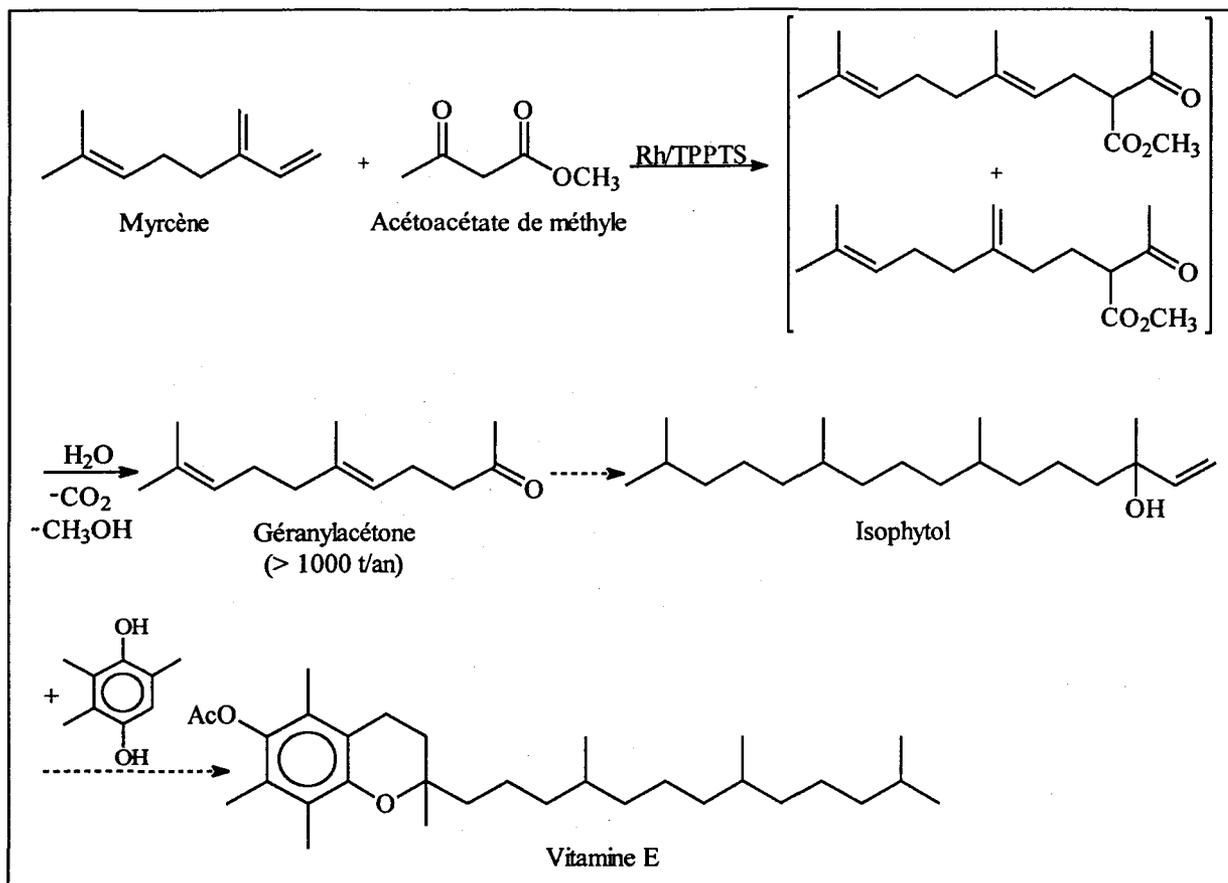
Procédé Ruhrchemie / Rhône-Poulenc d'hydroformylation du propène

Schéma 8

La faisabilité industrielle (en fait, économique) de tels systèmes a ainsi été prouvée. Ceci nécessite que le métal (surtout s'il est cher) soit parfaitement *immobilisé* dans la phase aqueuse et que les pertes en métal lors des opérations de recyclage soient minimales. Dans le cas présent les pertes en rhodium sont inférieures à 10^{-6} g/kg de *n*-butyraldéhyde produit.

Ce concept a été ensuite étendu à d'autres réactions à l'échelle industrielle. Rhône-Poulenc a ainsi commercialisé un nouveau procédé pour la synthèse du géranylacétone¹⁴, un précurseur dans la fabrication de la vitamine E. L'étape clé consiste en l'addition de l'acétoacétate de méthyle sur le myrcène catalysée par le système Rh/TPPTS en milieu biphasique (*Schéma 9*). Le myrcène (15 FF/kg) remplace ainsi avantageusement le linalol (40 FF/kg) qui est le produit de base du procédé actuel.

¹⁴a) FR 2.338.253 (1980); FR 2.505.322 b) D. Morel, G. Mignani and Y. Colleuille, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 6337; **1986**, 27, 2591 c) C. Mercier and J. M. Grosselin, *J. Mol. Catal.* **1990**, 63, L 25 d) C. Mercier and P. Chabardes, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1509



Procédé Rhône-Poulenc de synthèse de la vitamine E

Schéma 9

Rhône-Poulenc a également appliqué la catalyse biphasique à l'hydrogénation sélective des aldéhydes α,β -insaturés^{14d} et ¹⁵ soit en leurs alcools allyliques correspondants avec un système Ru/TPPTS, soit en aldéhydes saturés avec un catalyseur à base de rhodium (Schéma 10).

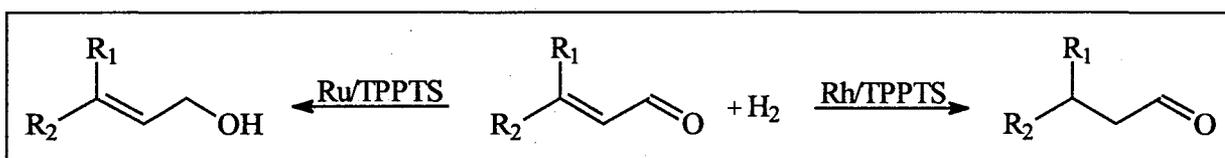
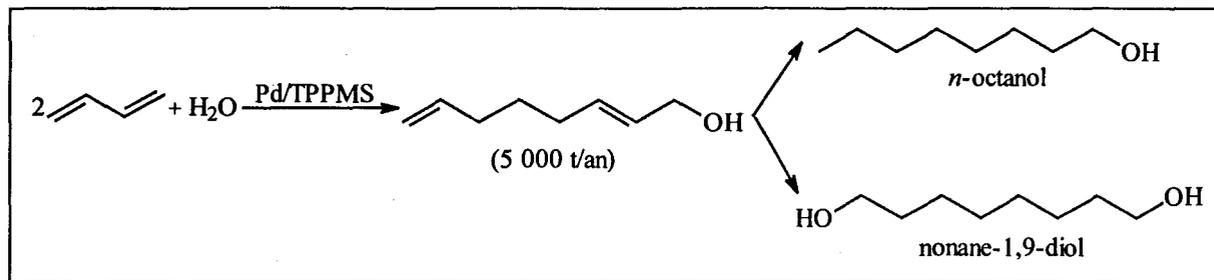
Hydrogénation des aldéhydes α,β -insaturés

Schéma 10

Enfin, la dernière application présentée concerne le procédé Kuraray¹⁶ d'hydrodimérisation du butadiène en *n*-octanol ou en nonane-1,9-diol catalysée par le système Pd/TPPMS (Schéma 11).

^{15a}) EP 362.037 (1989) b) J. M. Grosselin, C. Mercier, G. Allmang and F. Grass, *Organometallics* **1991**, 10, 2126

^{16a}) US 4.808.756 (1989), US 4.215.077 (1980), US 4.567.305 (1986); US 4.356.333 (1982), US 4.417.079 (1983), US 4.927.960 (1990), US 5.057.631 (1991), EP 287.066 (1988), EP 436.226 (1990), FR 2.499.978 (1982), GB 2.074.156 (1980) b) FP 2.366.237 (1976)



Procédé Kuraray d'hydrodimérisation du butadiène

Schéma 11

Pour conclure, la catalyse en phase aqueuse biphasique combine les avantages de la catalyse homogène et hétérogène:

- obtention d'activités et de sélectivités élevées dans des conditions de réactions douces par une modulation fine de la sphère de coordination du métal.
- récupération aisée et quantitative du catalyseur sous sa forme active par simple décantation et séparation de phase.

De plus, ces systèmes répondent mieux que les procédés actuels aux exigences environnementales qui sont de plus en plus contraignantes. En effet, de nombreuses étapes de procédés classiques deviennent superflues. L'engineering s'en trouve simplifié avec à la clé des économies d'énergie et une réduction des émissions. La non-toxicité de l'eau et sa non-inflammabilité vont également dans ce sens.

Cependant, un problème majeur lié à ces systèmes, réside dans la solubilité très faible de certains substrats organiques dans l'eau. En effet, les procédés menés en catalyse aqueuse biphasique nécessitent l'emploi de substrats possédant une certaine solubilité dans l'eau. Sinon, le transfert de matière entre les deux phases devient l'étape limitante et la vitesse de réaction diminue fortement. Il existe néanmoins des solutions susceptibles de contourner ce problème. Nous les étudierons au chapitre 6.

IV.4 CHOIX DE LA METHODE DE RECYCLAGE

De l'étude des différents moyens d'immobiliser le catalyseur, il ressort que la catalyse biphasique en phase aqueuse semble la mieux adaptée à nos besoins. Ce concept a été très étudié et est assez simple de mise en oeuvre. De plus le laboratoire possède une solide expérience dans ce domaine, notamment en ce qui concerne la synthèse de phosphines sulfonées hydrosolubles.

La carbonylation du propène en milieu biphasique aqueux permettrait ainsi l'obtention directe des acides carboxyliques correspondants. Une étude approfondie de la littérature a montré qu'il n'existait aucune référence d'hydrocarboxylation des oléfines en milieu biphasique (*Schéma 12*). Les seules références de carbonylation dans l'eau (l'hydroformylation mise à part) concernent la carbonylation du bromure de phénéthyle en acide benzylpyruvique et benzylacétique¹⁷, celle du bromobenzène en acide benzoïque¹⁸, celle du chlorure de benzyle¹⁹ et ²⁰ ou de l'alcool benzylique²¹ en acide phénylacétique et celle du 1-(4-isobutylphényl)éthanol²² en acide 2-(4-isobutylphényl)propanoïque (ibuprofen). Enfin la carbonylation du 5-hydroxyméthylfurfural conduit à l'acide 5-formylfuran-2-acétique¹⁹ et ²³, un précurseur de l'acide 2,5-furandiactique utilisé dans la synthèse des polyesters et des polyamides.

¹⁷ a) B. Fell, H. Chrobaczek and W. Kohl, *Chem. Zeitung* **1984**, *108*, 291 b) B. Fell, H. Chrobaczek and W. Kohl, *Chem. Zeitung* **1985**, *109*, 167 c) E. Monflier A. Mortreux and F. Petit, *Appl. Catal.* **1993**, *102*, 53 d) E. Monflier and A. Mortreux, *J. Mol. Catal.* **1994**, *88*, 295

¹⁸ F. Monteil and P. Kalck, *J. Organometal. Chem.* **1994**, *482*, 45

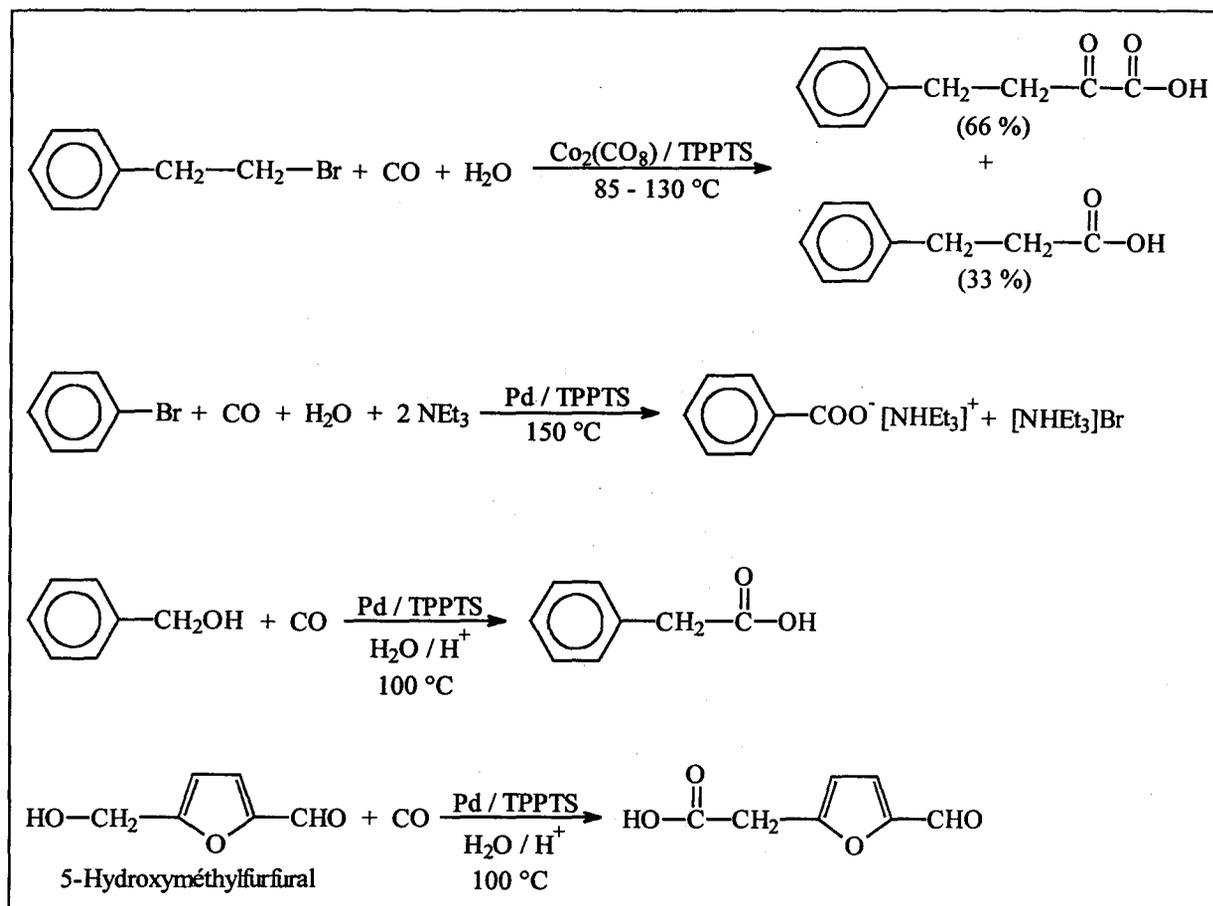
¹⁹ T. Okano, I. Uchida, T. Nakagaki, H. Konishi and J. Kiji, *J. Mol. Catal.* **1989**, *54*, 65

²⁰ C. W. Kohlpainter and M. Beller, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *116*, 259

²¹ G. Papadogianakis, L. Maat and R. A. Sheldon, *J. Mol. Catal.* **1997**, *116*, 179

²² G. Papadogianakis, L. Maat and R. A. Sheldon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, *70*, 83

²³ G. Papadogianakis, L. Maat and R. A. Sheldon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2659



Carbonylations réalisées en phase aqueuse

Schéma 12

L'objectif fixé est clair: trouver et développer un nouveau système catalytique recyclable permettant l'hydrocarboxylation des oléfines en milieu biphasique aqueux, puis chercher à orienter la réaction avec le propène sur l'isomère branché en vue d'obtenir l'acide isobutyrique.

Chapitre V

HYDROCARBOXYLATION DES OLEFINES PAR CATALYSE BIPHASIQUE EN MILIEU AQUEUX

"En ce qui concerne la connaissance théorique du réel, c'est-à-dire en ce qui concerne une connaissance qui dépasse la portée d'une simple description - en laissant aussi de côté l'arithmétique et la géométrie -, tout ce qui est facile à enseigner est inexact."

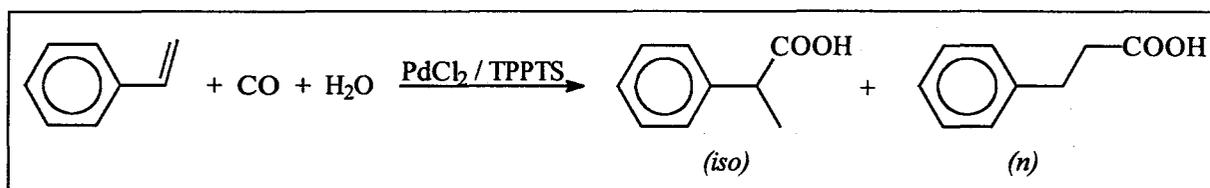
(Gaston Bachelard dans La philosophie du non)

V.1 CHOIX DU SYSTEME CATALYTIQUE

L'étude bibliographique menée sur la réaction d'hydrocarboxylation des oléfines (*cf. Chapitre II*) a montré que le palladium est à priori le métal de choix. Il catalyse ces réactions, en milieu organique homogène, dans des conditions relativement douces de pression (1 à 150 bar) et de température (40 à 150 °C). L'équivalent hydrosoluble de la triphénylphosphine, la triphénylphosphine trisulfonée (TPPTS) pourra être utilisée comme ligand. Ceci permettra ainsi de maintenir la palladium en phase aqueuse.

La tris(*m*-sulfophényl)phosphine est accessible par sulfonation directe de la triphénylphosphine dans l'oléum suivie d'une neutralisation à la soude (*cf. Partie expérimentale*). La TPPTS est très soluble dans l'eau et insoluble dans de nombreux solvants organiques. C'est donc un ligand très bien adapté à la catalyse biphasique en phase aqueuse.

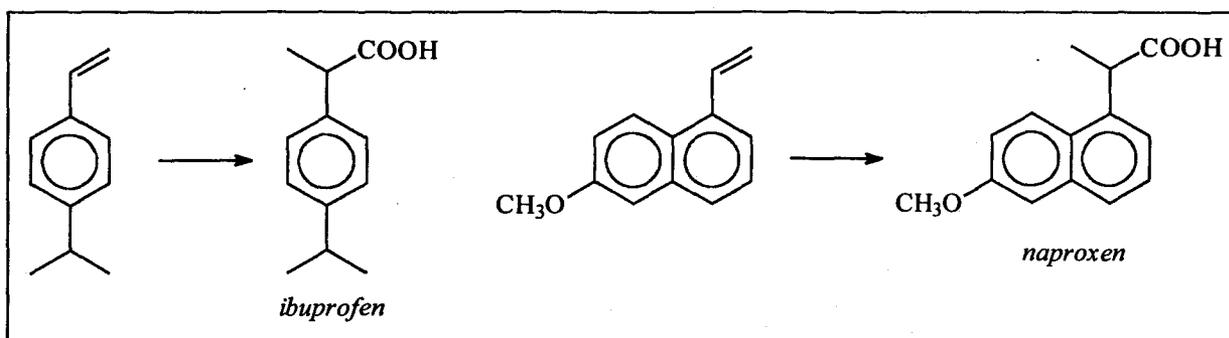
Cette nouvelle réaction d'hydrocarboxylation des oléfines a été mise au point avec le styrène comme substrat et non le propène. En effet, le styrène étant liquide, il est plus commode à manipuler, à doser et permet donc un meilleur suivi de la réaction (*Schéma 1*). L'hydrocarboxylation du styrène peut conduire à deux produits, le linéaire (*n*) et l'isomère branché (*iso*).



Hydrocarboxylation du styrène en milieu biphasique

Schéma 1

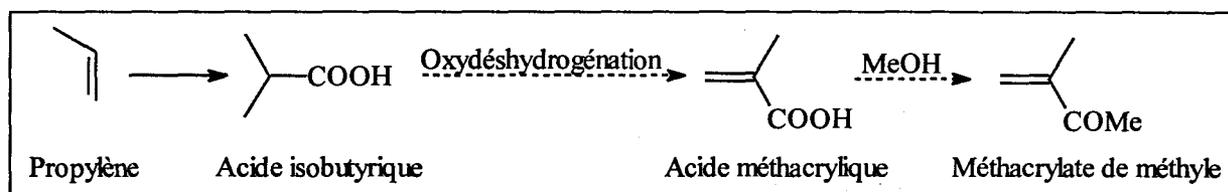
Par ailleurs, le choix de cette oléfine aromatique n'est pas innocent. En effet, certains dérivés de l'acide phénylpropionique ont des applications considérables dans l'industrie pharmaceutique. Ce nouveau procédé pourrait donc offrir une nouvelle voie de synthèse de l'ibuprofène ou du naproxène, deux anti-inflammatoires non stéroïdiens produits en grande quantité (*Schéma 2*).



Applications pharmaceutiques potentielles: synthèse de l'ibuprofène ou du naproxène

Schéma 2

La réaction avec le propène sera étudiée dans un deuxième temps en vue d'obtenir majoritairement l'acide isobutyrique, un intermédiaire pour la synthèse d'acide méthacrylique (Schéma 3).



Synthèse d'acide méthacrylique à partir de propène

Schéma 3

V.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

V.2.1 Hydrocarboxylation du styrène et du propène

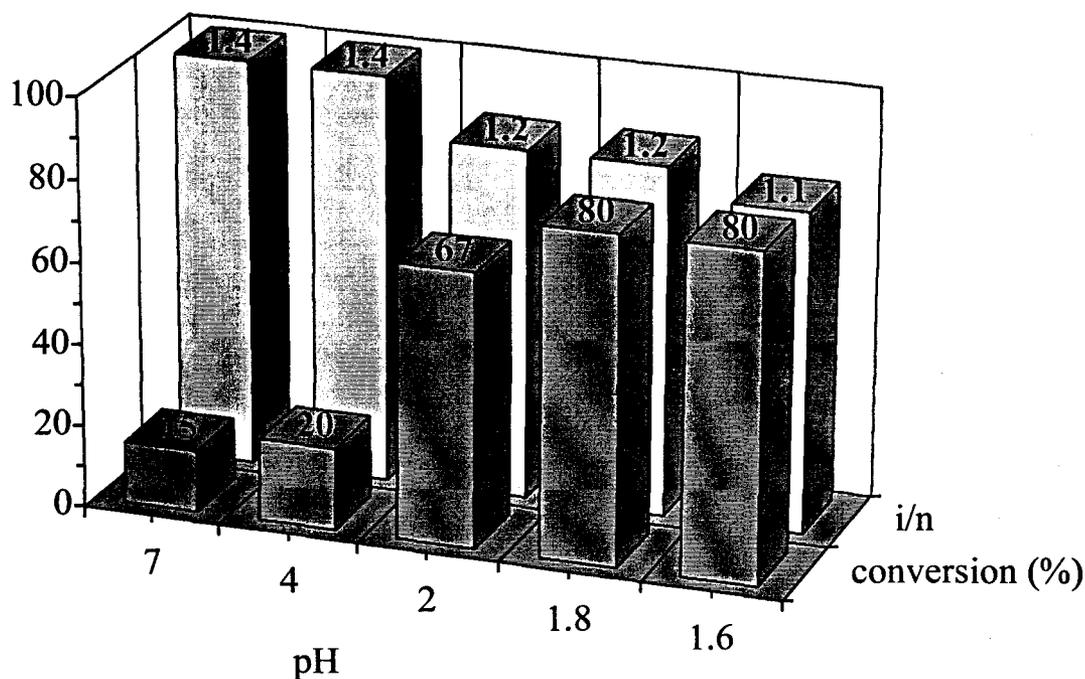
1) Rôle de l'acide HX :

Les premiers essais ont été menés en utilisant simplement le système palladium/TPPTS. Dans ces conditions (100 °C et 40 bar de CO), on observe bien la formation des deux acides attendus mais l'activité est très faible (activité initiale de 2 h⁻¹, essai 1 du *Tableau 1*). Il est important de signaler qu'en absence de palladium ou de TPPTS, aucune réaction n'a lieu.

En milieu homogène, l'hydrocarboxylation des oléfines est souvent conduite en milieu acide et un mécanisme hydrure est généralement énoncé (*cf. Chapitre II*). L'influence du pH de la phase aqueuse sur l'activité de la réaction a donc été étudiée.

a) Influence du pH de la solution aqueuse

Le premier acide testé a été l'acide sulfurique. Il apparaît que la conversion du système augmente de façon substantielle en ajoutant à la solution catalytique un acide de Brønsted (*Figure 1*).



Conditions expérimentales: PdCl_2 : 0.25 mmol, TPPTS: 1.5 mmol, ajout de H_2SO_4 pour obtenir le pH souhaité, eau: 35 ml, toluène: 35 ml, styrène: 12.5 mmol, T: 100 °C, P(CO): 40 bar. ¹⁾ conversion après 6 heures de réaction. ²⁾ i/n = moles d'isomère branché / moles d'isomère linéaire.

Influence du pH de la solution catalytique sur l'hydrocarboxylation du styrène

Figure 1

On constate par ailleurs clairement que l'activité initiale du système dépend fortement du pH de la solution catalytique, les activités maximales étant obtenues pour des pH inférieurs à 1.8 (*Tableau 1*). En dessous de cette valeur, il n'y a plus de gain d'activité initiale.

Bien que les résultats ne soient pas présentés dans le *Tableau 1*, des expériences ont été menées à des valeurs de pH élevées, en ajoutant de la soude au système. L'activité du système palladium/TPPTS est alors négligeable (activité initiale inférieure à 0.5 h⁻¹).

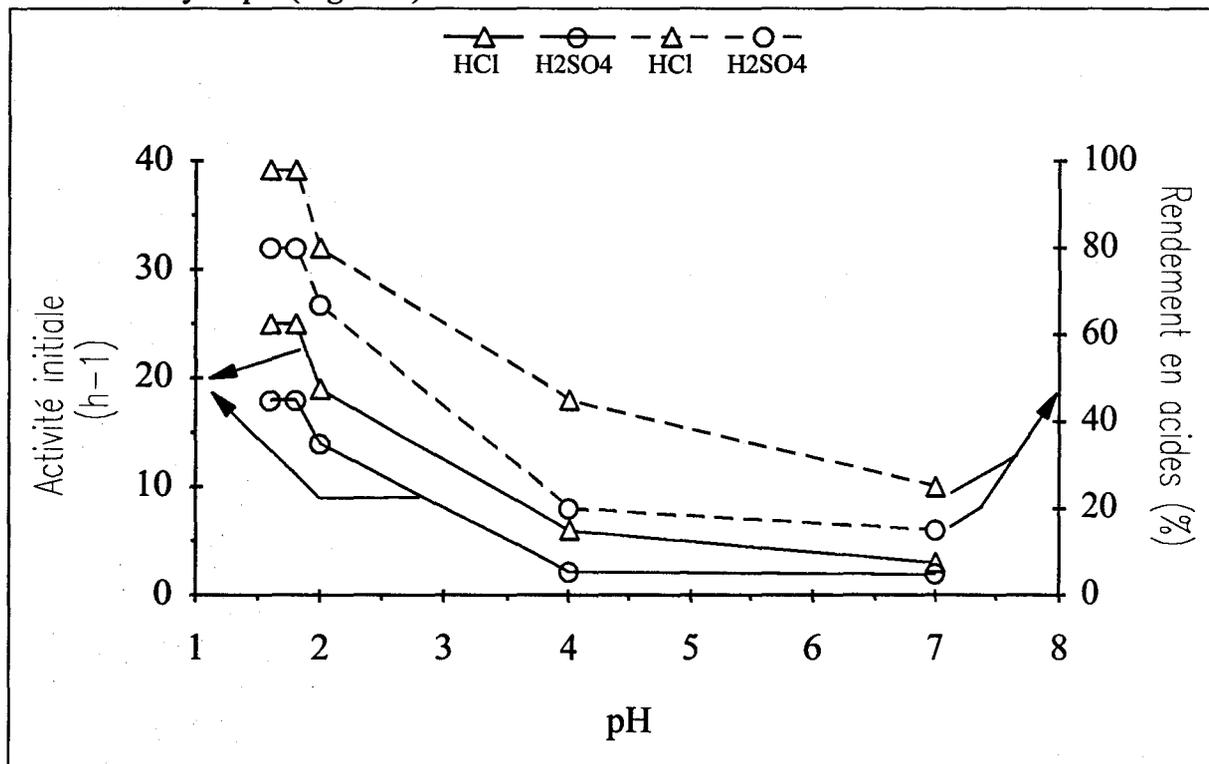
Essai ^a	Acide	pH	Activité initiale ^b (h ⁻¹)	Rendement en acides ^c (%)	i/n (S _{iso}) ^d
1	H ₂ SO ₄	7	2	15	1.4 (59 %)
2	H ₂ SO ₄	3.8	2	20	1.4 (59 %)
3	H ₂ SO ₄	2.0	14	67	1.2 (55 %)
4	H ₂ SO ₄	1.8	18	80	1.2 (55 %)
5	H ₂ SO ₄	1.6	18	80	1.1 (52.5 %)

^a Conditions expérimentales: PdCl₂: 0.25 mmol, TPPTS: 1.5 mmol (P/Pd: 6), ajout de H₂SO₄ pour obtenir le pH souhaité, eau: 35 ml, toluène: 35 ml, styrène: 12.5 mmol, T: 100 °C, P(CO): 40 bar. ^b Activité initiale définie comme le nombre de moles de substrat converti par moles de palladium par heure. ^c rendement en acides après 6 heures de réaction, déterminé par CPG. ^d i/n = moles d'isomère branché / moles d'isomère linéaire et entre parenthèses, sélectivité en isomère branché.

Hydrocarboxylation du styrène avec différentes teneurs en H₂SO₄

Tableau 1

Afin de confirmer cette influence du pH, nous avons remplacé l'acide sulfurique par de l'acide chlorhydrique (Figure 2).



Conditions expérimentales: PdCl₂: 0.25 mmol, TPPTS: 1.5 mmol, ajout de H₂SO₄ ou HCl pour obtenir le pH souhaité, eau: 35 ml, toluène: 35 ml, styrène: 12.5 mmol, T: 100 °C, P(CO): 40 bar. ¹) conversion indiquée correspondant au rendement en acides après 6 heures de réaction. ²) i/n = moles d'isomère branché / moles d'isomère linéaire.

Différence de comportement entre HCl et H₂SO₄

Figure 2

Les deux systèmes se comportent de manière analogue. On en déduit que parmi les deux mécanismes précédemment présentés, à savoir soit avec un intermédiaire carbalkoxy soit avec un hydruure de palladium, ce dernier semble plus probable.

On remarque tout de même systématiquement une meilleure activité avec HCl. Ceci met en lumière le rôle joué par le contre-anion X^- lors de l'ajout d'un acide HX dans la phase aqueuse. C'est donc cet effet sur l'activité du système mais également sur sa sélectivité, qui a été étudié par la suite.

b) Influence de la nature de l'acide HX

Divers acides ont été testés (*Tableau 2*).

Essai ^a	Acide	pH	Activité initiale ^b (h-1)	Rendement en acides ^c (%)	i/n ^d (S_{iso})
1	HCl	1.8	25	98 (95) ^e	1.1 (52.5 %)
2	HBr	1.8	23	98	1.1 (52.5 %)
3	HI	1.8	23	96	1.1 (52.5 %)
4	CF ₃ CO ₂ H	1.8	25	98	1.2 (55 %)
5	CH ₃ SO ₃ H	1.8	16	90	1.2 (55 %)
6	H ₂ SO ₄	1.8	18	80	1.2 (55 %)
7	HPF ₆	1.8	18	79	1.1 (52.5 %)

^a Conditions expérimentales: PdCl₂: 0.25 mmol, TPPTS: 1.5 mmol (P/Pd: 6), ajout d'acide HX pour obtenir le pH souhaité, eau: 35 ml, toluène: 35 ml, styrène: 12.5 mmol, T: 100 °C, P(CO): 40 bar. ^b Activité initiale définie comme le nombre de moles de substrat converti par mole de palladium et par heure. ^c rendement en acides après 6 heures de réaction, déterminé par CPG. ^d i/n = moles d'isomère branché / moles d'isomère linéaire et entre parenthèses, sélectivité en isomère branché. ^e Rendement isolé et analyse RMN ¹³C, ¹H, IR et MS correspondant à la structure attendue.

Influence du contre-anion X⁻ de différents acides HX

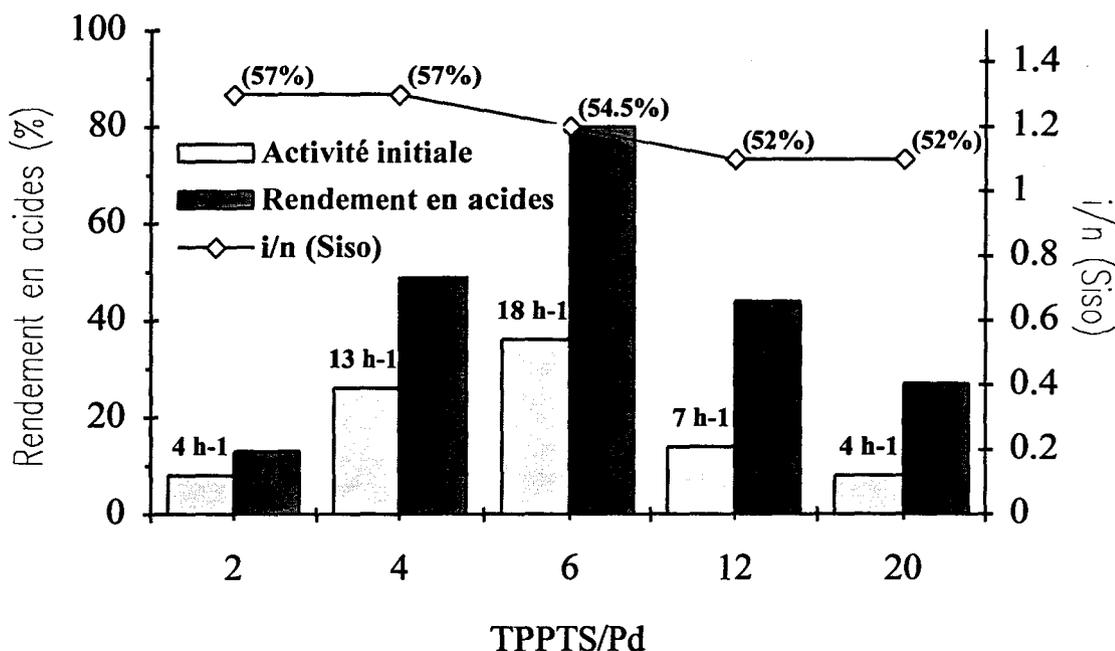
Tableau 2

On s'aperçoit que la nature de l'anion de l'acide influe légèrement sur la vitesse de la réaction. Les meilleurs résultats en terme d'activité initiale sont obtenus avec les acides possédant des anions coordinants comme l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique ou l'acide iodhydrique. En outre, avec ces acides, on n'observe pas la formation de palladium métallique ou de petites particules comme c'est le cas avec les acides possédants des anions non-coordinants. Cette constatation semble suggérer que ces anions contribuent vraisemblablement à la stabilisation des espèces catalytiques. Par contre, l'influence des X^- sur la sélectivité est faible. Ils ne jouent donc pas un rôle majeur dans la régiosélectivité de la réaction.

Afin de mieux cerner les différents paramètres régissant la réaction en terme d'activité et de sélectivité, on a fait varier le rapport phosphine sur palladium.

2) Rôle de la phosphine :

a) Modification du rapport TPPTS/PdCl₂



Conditions expérimentales: PdCl₂: 0.25 mmol, 2 < TPPTS/Pd < 20, pH ajusté à 1.8 par ajout de H₂SO₄, eau: 35 ml, toluène: 35 ml, styrène: 12.5 mmol, T: 100 °C, P(CO): 40 bar. ¹⁾ Activité initiale définie comme le nombre de moles de substrat converti par mole de palladium et par heure. ²⁾ rendement en acides après 6 heures de réaction. ³⁾ i/n = moles d'isomère branché / moles d'isomère linéaire.

Influence du rapport molaire TPPTS/Palladium

Figure 3

La vitesse de la réaction dépend fortement du rapport molaire entre la TPPTS et le palladium. En effet, l'activité passe par un maximum pour un rapport d'environ 6. Le moindre écart à cette valeur s'accompagne d'une baisse notable de l'activité.

En dessous d'un rapport TPPTS/Pd de 6, des particules noires de palladium métallique sont parfois observées. Le système catalytique est alors instable. Au dessus de 6, la vitesse de réaction diminue également.

Dans ce cas, la chute d'activité est due soit à la formation d'espèces plus stables et donc moins actives, soit à l'augmentation de la force ionique de la phase aqueuse qui entraîne alors le relargage du styrène en phase organique.

b) Utilisation d'autres phosphines que la TPPTS

En présence d'autres phosphines (Tableau 3)

Essai ^a	Substrat	Phosphine	P/Pd	Activité initiale ^b (h ⁻¹)	Rendement en acides ^c (%)	i/n (S _{iso}) ^d
1	Styrène	TPPTS	6	25	98	1.1 (52.5 %)
2		DPPBTSe	6	2	12	0.8 (44 %)
3		DPPPTSF	6	0.5	4	indéterminé
4		TPPg	6	(-)	(-)	(-)
5		TPPh	6	3	30	0.3 (23 %)
6		AsPh ₃	6	(-)	(-)	(-)
7	Propène	TPPTS	6	280	96	0.75 (43 %)
8		DPPBTSe	6	100	70	1.1 (52.5 %)
9		DPPBTSe	3	250	84	1.1 (52.5 %)
11		DPPPTSi	3	55	25	1.2 (54.5 %)
12		DPPPTSi	2	65	40	1.2 (54.5 %)
13		DPPETSj	6	(-)	(-)	(-)
14		DPPETS ^k	3	(-)	(-)	(-)

^a Conditions expérimentales: PdCl₂: 0.25 mmol, TPPTS: 1.5 mmol (P/Pd: 6), pH ajusté à 1.8 avec HCl, eau: 35 ml, toluène: 35 ml, styrène: 12.5 mmol ou propène: 100 mmol, T: 100 °C, P(CO): 40 bar. ^b Activité initiale définie comme le nombre de moles de substrat converti par moles de palladium par heure. ^c rendement en acides déterminé par CPG, après 6 heures de réaction avec le styrène et après 3 heures pour le propène. ^d i/n = moles d'isomère branché / moles d'isomère linéaire et entre parenthèses, sélectivité en isomère branché. ^e Diphénylphosphinobutanetétrasilfonate de sodium ^f Diphénylphosphinopropanetétrasilfonate de sodium ^g catalyseur maintenu en phase organique par la TPP, toutes choses égales par ailleurs. ^h catalyseur dissous dans 65 ml d'acide acétique en présence de 0.2 ml d'acide trifluoroacétique et de 5 ml d'eau. ⁱ En plus des acides attendus, on observe la formation d'oligomères propène-CO identifiés par spectrométrie de masse. ^j Diphénylphosphinoéthanetétrasilfonate de sodium ; la réaction ne tourne pas, la phase aqueuse est blanche. ^k On observe la formation de palladium métallique.

Hydrocarboxylation du styrène et du propène avec différentes phosphines

Tableau 3

Que ce soit avec le styrène ou le propène, on remarque que les meilleurs résultats en terme d'activité sont obtenus avec la TPPTS. Cependant on constate également qu'avec le propène, l'emploi de diphosphine permet d'améliorer légèrement la sélectivité en acide branché. Cette dernière passe en effet de 43 % avec la TPPTS à 55 % avec la DPPPTS. Néanmoins ce résultat reste très insuffisant dans une perspective de synthèse le l'acide méthacrylique.

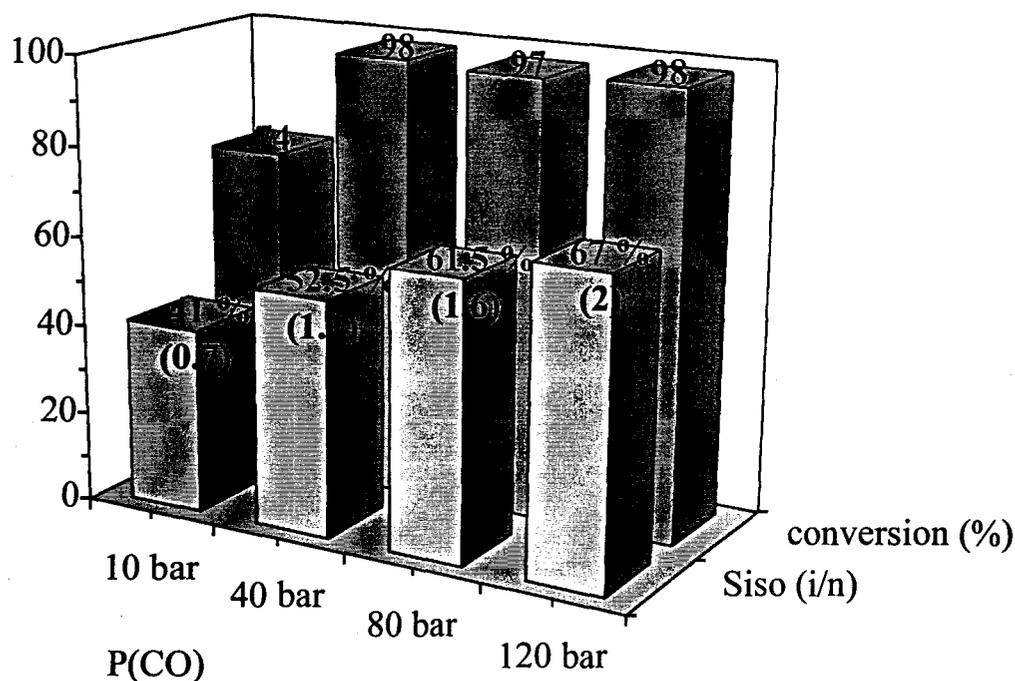
De manière générale avec les diphosphines, il est préférable de diminuer le rapport phosphine/palladium comparativement aux résultats avec la TPPTS. Ceci vient du fait que le pouvoir coordinant des diphosphines est plus important que celui de la TPPTS. Ainsi, en

présence d'un large excès de diphosphine, l'activité catalytique est très faible, le système étant vraisemblablement trop stabilisé. Curieusement aucune activité n'est observée avec la DPPETS.

Par ailleurs, il est intéressant de noter la formation d'oligomères propène-CO lors des réactions menées en présence de DPPPTS. Cependant cette réaction ne conduit pas à des polymères à haut degrés de polymérisation. Il faudrait, pour ce faire, travailler dans des conditions différentes et notamment en éliminant les anions coordinants.

D'ailleurs très récemment un système catalytique comparable, adapté à la copolymérisation de l'éthylène et du monoxyde de carbone, a été décrit dans la littérature¹. Le catalyseur est préparé *in situ* par addition d'un équivalent de DPPPTS à une solution aqueuse de $[\text{Pd}\{\text{OTs}\}_2\{\text{NCMe}\}_2]$. La stabilité du catalyseur est améliorée par l'addition d'un acide de Brønsted possédant un anion peu coordinant (CF_3CO_2^- ou TsO^-).

3) Influence de la pression (Figure 4) :



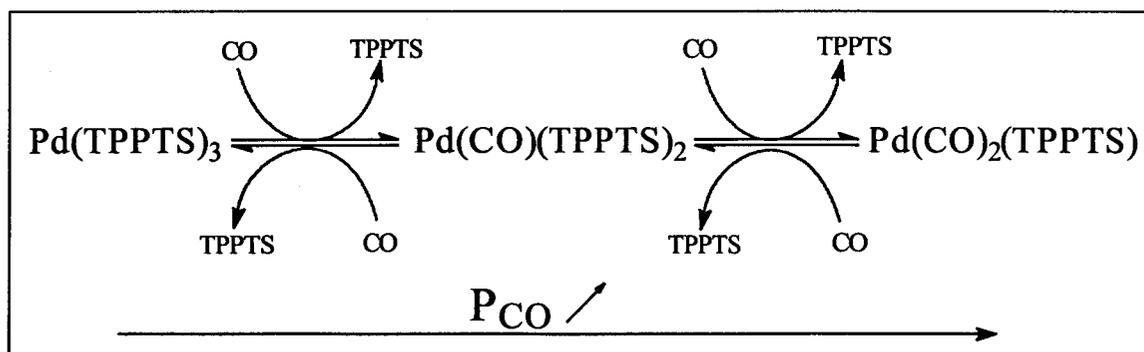
Conditions expérimentales: PdCl_2 : 0.25 mmol, TPPTS/Pd: 6, pH ajusté à 1.8 par ajout de HCl, eau: 35 ml, toluène: 35 ml, styrène: 12.5 mmol, T: 100 °C, 10 bar <math>P(\text{CO}) < 120 \text{ bar}</math>. ¹) La conversion correspond au rendement en acides après 6 heures de réaction. ²) S_{iso} est la sélectivité en isomère branché (entre parenthèses figure le rapport $i/n = \text{moles d'isomère branché} / \text{moles d'isomère linéaire}$).

Hydrocarboxylation du styrène à différentes pressions

Figure 4

¹ G. Verspui, G. Papadogianakis and R. A. Sheldon, *J. Chem. Soc., Chem Commun* 1998, 401

A faible pression de CO, l'activité et la sélectivité en produit branché sont faibles. Au dessus de 40 bar, l'activité demeure constante mais le rapport iso/n augmente continûment. Ainsi, à 120 bar la sélectivité en acide branché atteint 67 %. Ceci peut s'expliquer par la formation de différentes espèces selon la pression en monoxyde de carbone (*Schéma 4*).



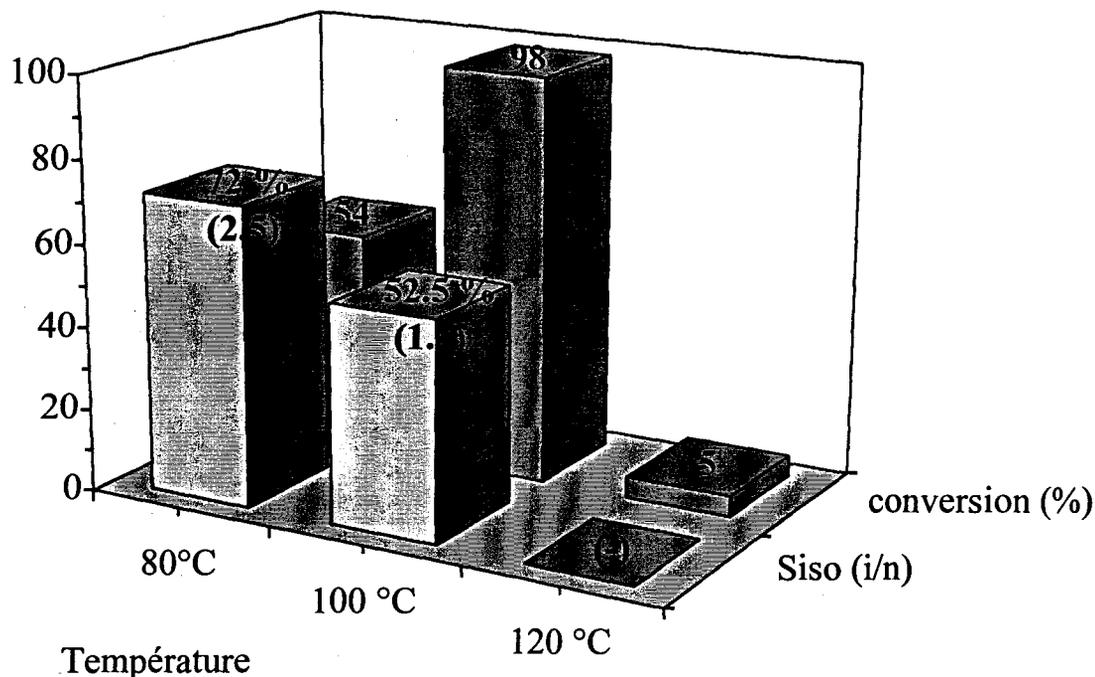
Influence de la pression de CO sur les espèces en solution

Schéma 4

A faible pression de CO, les phosphines coordinent majoritairement les espèces. Celles-ci sont de ce fait assez encombrées. L'insertion de l'oléfine dans la liaison Pd-H s'effectue donc principalement sous sa forme linéaire et la sélectivité en produit branché est minimale (41 %). Le même phénomène a été observé en modifiant le rapport TPPTS/Pd. En augmentant ce rapport, l'activité et la sélectivité diminuent. Les espèces fortement coordonnées par la TPPTS seraient donc moins actives et moins sélectives en isomère branché.

Par contre, à de forte pression en monoxyde de carbone, les ligands CO, moins volumineux, se substituent à la TPPTS. L'insertion de l'oléfine dans la liaison palladium hydrure sous la forme branchée s'en trouve donc favorisée. La sélectivité est alors maximale (S_{iso} : 67 %).

4) Influence de la température (Figure 5) :

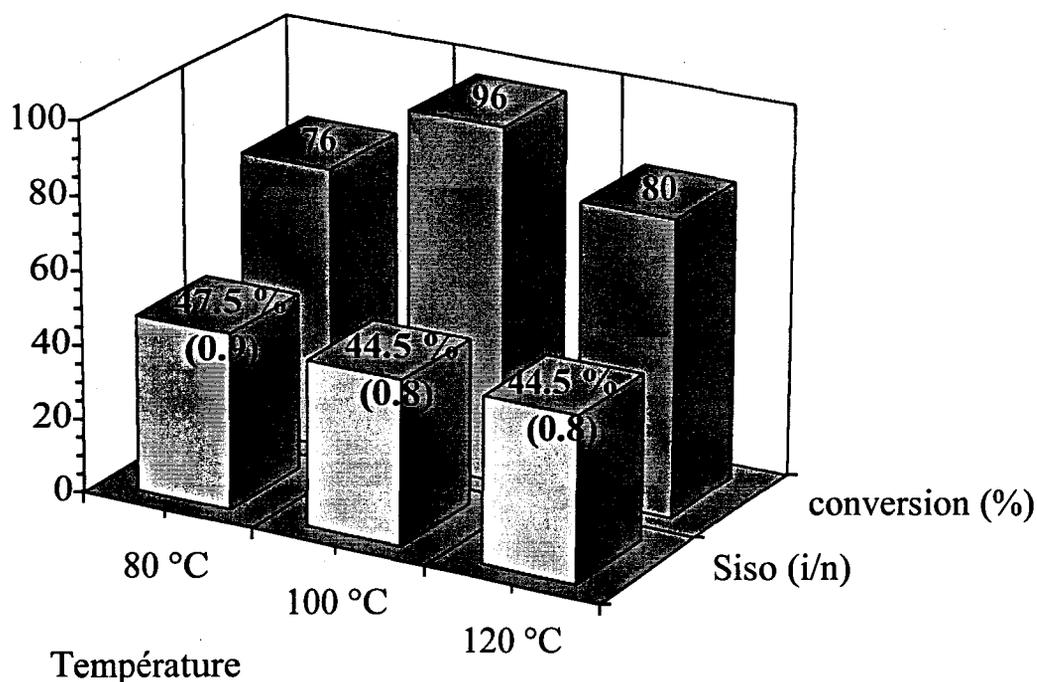


Conditions expérimentales: PdCl₂: 0.25 mmol, TPPTS/Pd: 6, pH ajusté à 1.8 par ajout de HCl, eau: 35 ml, toluène: 35 ml, styrène: 12.5 mmol, 80 °C < T < 120 °C, P(CO): 40 bar. ¹⁾ La conversion correspond au rendement en acides après 6 heures de réaction. ²⁾ S_{izo} est la sélectivité en isomère branché (entre parenthèses figure le rapport i/n = moles d'isomère branché / moles d'isomère linéaire).

Hydrocarboxylation du styrène à différentes températures

Figure 5

Jusqu'à 100 °C, l'activité augmente de façon classique avec la température. Mais, au dessus de 100 °C, le système catalytique est instable et se décompose rapidement en palladium métallique inactif. Par ailleurs, la diminution de la température rend la réaction plus régiosélective en isomère branché. En diminuant la température de 20 °C, la sélectivité en produit branché lors de l'hydrocarboxylation du styrène passe ainsi de 52.5 % à 72 %. Les mêmes essais en température ont donc été menés avec le propène (Figure 6).



Conditions expérimentales: PdCl₂: 0.25 mmol, TPPTS/Pd: 6, pH ajusté à 1.8 par ajout de HCl, eau: 35 ml, toluène: 35 ml, propène: 100 mmol, 80 °C < T < 120 °C, P(CO): 40 bar. ¹⁾ La conversion correspond au rendement en acides après 3 heures de réaction. ²⁾ S_{iso} est la sélectivité en acide isobutyrique (entre parenthèses figure le rapport i/n = moles d'isomère branché / moles d'isomère linéaire).

Hydrocarboxylation du propène à différentes températures

Figure 6

Il apparaît donc qu'en durcissant les conditions de réaction, le système catalytique devient instable et l'activité chute avec apparition de Pd métallique. Pour pallier ce problème divers agents stabilisants par coordination du métal ont été testés à haute température.

5) Stabilisation du système catalytique à haute température :

L'ajout d'agents stabilisants permet de prévenir la décomposition du système catalytique observée à haute température.

a) Ajout de sels inorganiques

Lors de l'hydrocarboxylation du propène à 120 °C, on observe une perte complète d'activité catalytique après une heure de réaction, alors qu'aucune chute d'activité ne se produit la première heure à 100 °C (Tableau 4).

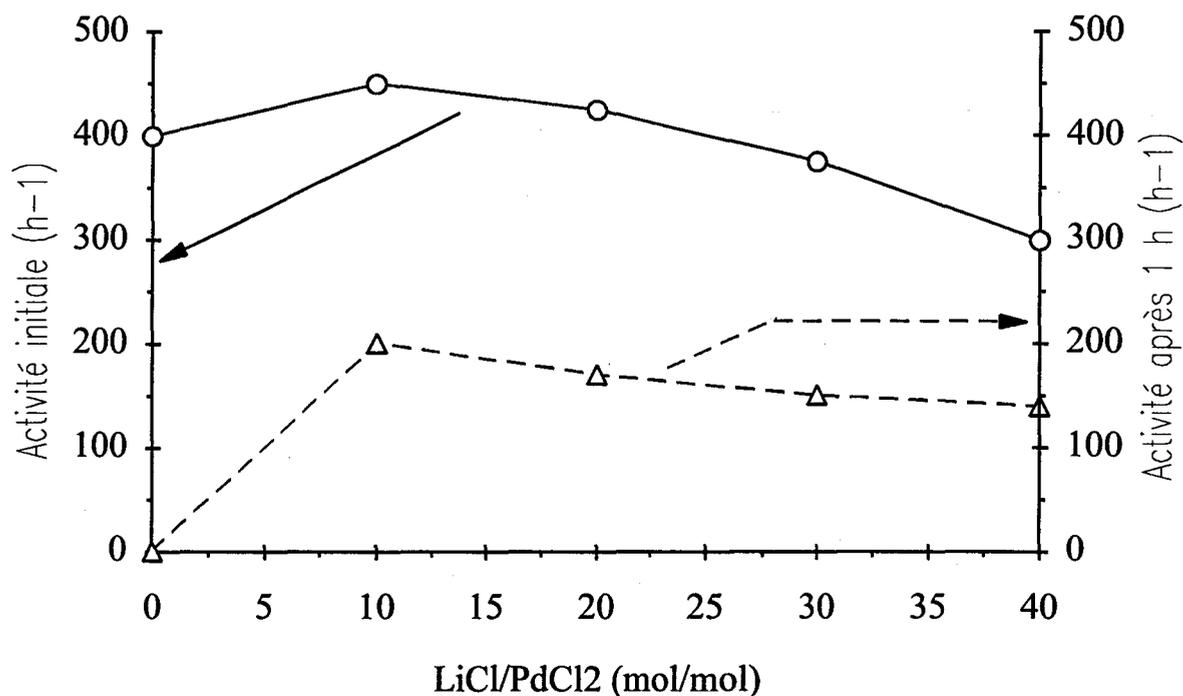
Essai	Système catalytique ^a	Temp. (°C)	TOF(0) ^b (h ⁻¹)	TOF(1) ^c (h ⁻¹)	Rdt en acides après 1h ^d	Rdt en acides après 3h ^e	i/n ^f	Pd métal. ^g
1	PdCl ₂ /TPPTS/HCl	100	250	230	66	96	0.8	+
2	PdCl ₂ /TPPTS/HCl	120	400	0	80	80	0.8	++++
3	PdCl ₂ /TPPTS/HCl/LiCl ^h	120	450	200	100	100	0.8	-

^a Conditions expérimentales : PdCl₂: 0.0146 g (0.08 mmol) ; TPPTS: 0.283 g (0.5 mmol) ; pH ajusté à 1.8 avec HCl ; eau: 11.5 ml ; toluène: 11.5 ml ; propène: 33 mmol; cumène (étalon interne: 0.13 mmol) ; P_{CO}: 40 bar. ^b TOF(0) défini comme le nombre de mol de propène converti initialement par mol de palladium et par heure. ^c TOF(1) défini comme l'activité après 1 heure de réaction. ^d Rendement en acides après 1 heure de réaction déterminé par CPG. La chimiosélectivité en acide est de 100 %. ^e Rendement en acides après 3 heures de réaction déterminé par GPC. ^f Rapport entre l'acide isobutyrique et l'acide butanoïque. ^g Formation d'un précipité de palladium métallique. ^h Ajout de 0.0356 g (0.84 mmol) de LiCl.

Hydrocarboxylation du propène à 120 °C en présence de LiCl

Tableau 4

De façon surprenante, l'ajout de chlorure de lithium à la solution catalytique, permet de conserver une bonne activité catalytique. En effet, l'activité initiale et le TOF(1) atteignent respectivement 450 h⁻¹ et 200 h⁻¹ contre 400 h⁻¹ et 0 h⁻¹ en absence de sel. En outre, aucune précipitation de palladium métallique ni de changement de coloration de la solution aqueuse (de jaune à noire) n'ont été observés dans cette expérience. Nous avons alors étudié l'influence de la quantité de chlorure de lithium sur la vitesse de la réaction (*Figure 7*).

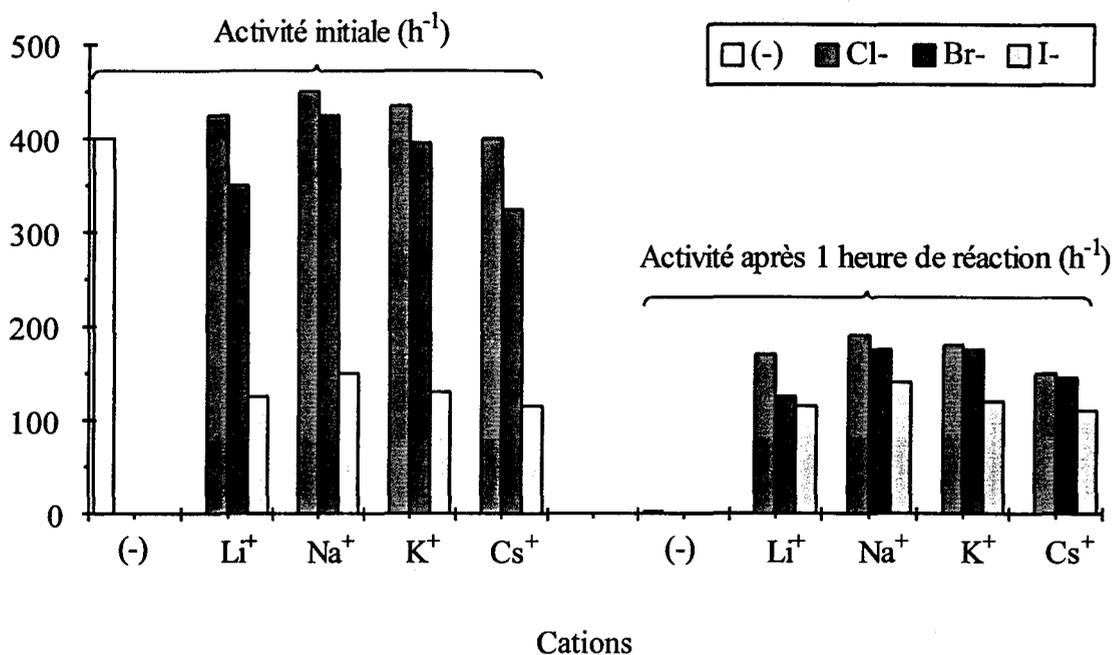


Conditions expérimentales: PdCl₂: 0.25 mmol, TPPTS/Pd: 6, pH ajusté à 1.8 par ajout de HCl, eau: 35 ml, toluène: 35 ml, propène: 100 mmol, T: 120 °C, P_{CO}: 40 bar.

Influence du rapport LiCl/PdCl₂ sur l'activité initiale et après 1 heure de réaction

Figure 7

L'activité maximale est obtenue pour un rapport molaire de chlorure de lithium/palladium compris entre 10 et 20. Comme l'addition à une solution aqueuse d'un sel soluble dans l'eau augmente la force ionique du milieu et diminue ainsi la solubilité du propène dans l'eau, une baisse d'activité est attendue lorsque l'on ajoute un sel à la solution catalytique. La figure précédente montre que ceci n'est observé que pour de forts rapports (> 20). L'augmentation d'activité observée pour des rapports inférieurs à 20 apparaît ainsi encore plus surprenante et l'effet bénéfique du chlorure de lithium sur l'activité et la stabilité du catalyseur nous a conduit à tester d'autres halogénures de métaux alcalins à rapport 20 vis à vis du palladium (*Figure 8*).



Conditions expérimentales : PdCl₂: 0.0146 g (0.08 mmol) ; TPPTS: 0.283 g (0.5 mmol) ; pH ajusté à 1.8 avec HCl ; (halogénure alcalin)/Pd = 20 ; eau: 11.5 ml ; toluène: 11.5 ml ; propène: 33 mmol; cumène (étalon interne: 0.13 mmol) ; P_{CO}: 40 bar.

Activité initiale et après une heure de réaction d'hydrocarboxylation du propène avec différents halogénures de métaux alcalins

Figure 8

Dans tous les cas, les activités catalytiques après 1 heure de réaction sont plus élevées que celles obtenues sans ajout de sel. Cependant, il faut souligner que le comportement des différents sels varie. Ainsi, quel que soit le métal alcalin utilisé, l'activité catalytique initiale décroît lorsque le pouvoir coordinant de l'anion augmente, i.e. Cl⁻ > Br⁻ > I⁻. La diminution d'activité catalytique durant la première heure de réaction est moins marquée avec les anions fortement coordinants. Par exemple, les vitesses d'hydrocarboxylation décroissent d'un facteur 2 à 3 avec les chlorures et uniquement d'un facteur 1.5 avec les iodures pendant la première

heure de réaction. La nature du cation influe également sur l'activité catalytique, mais de manière moins marquées. Les meilleurs résultats sont obtenus avec Na^+ et K^+ .

Bien qu'aucune évidence probante n'ait été obtenue, on peut supposer que le rôle des halogénures de métaux alcalins est probablement d'éviter la formation d'espèces de palladium sous coordonnées et instables. L'interprétation de ces résultats d'un point de vue mécanistique sera présentée dans la partie V.3 de ce chapitre.

b) Ajout d'un stabilisant de colloïdes : l'alcool polyvinylique

L'activité catalytique peut être également maintenue en ajoutant de l'alcool polyvinylique (PVA) dans la phase aqueuse (Tableau 5). Par exemple, après l'ajout de 0.25 équivalent de PVA (M_w : 13000-23000), les résultats sont identiques à ceux obtenus en ajoutant 10 équivalents de LiCl. L'ajout d'une quantité plus petite ou d'un PVA de masse molaire plus faible conduisent à des activités moindres (essais 6 et 7 du Tableau 5).

Essai	Système catalytique ^a	Temp. (°C)	TOF(0) ^b (h ⁻¹)	TOF(1) ^c (h ⁻¹)	Rdt en acides après 1h ^d	Rdt en acides après 3h ^e	i/n ^f	Pd métal. ^g
1	PdCl ₂ /TPPTS/HCl	100	250	230	66	96	0.8	+
2	PdCl ₂ /TPPTS/HCl/PVA ^h	100	250	220	64	96	0.8	-
3	PdCl ₂ /TPPTS/HCl	120	400	0	80	80	0.8	++++
5	PdCl ₂ /TPPTS/HCl/PVA ^h	120	400	240	100	100	0.8	-
6	PdCl ₂ /TPPTS/HCl/PVA ⁱ	120	410	100	78	100	0.8	-
7	PdCl ₂ /TPPTS/HCl/PVA ^j	120	415	130	84	100	0.8	-

^a Conditions expérimentales : PdCl₂: 0.0146 g (0.08 mmol) ; TPPTS: 0.283 g (0.5 mmol) ; pH ajusté à 1.8 avec HCl ; eau: 11.5 ml ; toluène: 11.5 ml ; propène: 33 mmol; cumène (étalon interne: 0.13 mmol) ; P_{CO}: 40 bar. ^b TOF(0) défini comme le nombre de mol de propène converti initialement par mol de palladium et par heure. ^c TOF(1) défini comme l'activité après 1 heure de réaction. ^d Rendement en acides après 1 heure de réaction déterminé par CPG. La chimiosélectivité en acide est de 100 %. ^e Rendement en acides après 3 heures de réaction déterminé par GPC. ^f Rapport entre l'acide isobutyrique et l'acide butanoïque. ^g Formation d'un précipité de palladium métallique. ^h Ajout de 0.375 g d'alcool polyvinylique (M_w : 13000-23000 ; Aldrich). ⁱ Ajout de 0.125 g d'alcool polyvinylique (M_w : 13000-23000 ; Aldrich). ^j Ajout de 0.375 g d'alcool polyvinylique (M_w : 31000-50000 ; Aldrich).

Hydrocarboxylation du propène à 100 °C et 120 °C en présence d'alcool polyvinylique

Tableau 5

L'alcool polyvinylique permet donc de stabiliser le système en empêchant la formation de palladium métallique. On peut supposer que l'alcool polyvinylique joue le rôle d'agent de protection d'espèces de type palladium colloïdal et évite leur agrégation qui conduit au palladium métallique. Ces propriétés de protecteur de colloïdes en phase aqueuse sont bien

connues pour l'alcool polyvinylique. Elles ont d'ailleurs déjà été utilisées par C. Larpent et al.² lors de l'hydrogénation d'oléfines en milieu biphasique. Ces résultats seront développés d'un point de vue mécanistique dans la partie V.3 de ce chapitre.

V.2.2 Hydrocarboxylation d'oléfines aromatiques dérivées du styrène (Tableau 6)

Essai	Substrat ^a	Solubilité dans l'eau ^b (10 ⁻⁴ mol/l)	Activité initiale ^c (h ⁻¹)	Conversion ^d (%)		n/i ^e (S _n)
				3 h	20 h	
1	Styrène	11	25	88	100 (95) ^{f,g}	0.8 (44.5 %)
2	2-Méthylstyrène	2.8	9	42	100 (96) ^{f,g}	2.8 (73.5 %)
3	3-Méthylstyrène	2.8	16	63	100 ^g	1 (50 %)
4	4-Méthylstyrène	3.1	16	60	100 (97) ^{f,g}	0.7 (41 %)
5	2,4-Diméthylstyrène	0.8	3.5	19	100 ^g	2.6 (72 %)
6	2,4,6-Triméthylstyrène	0.1	0.1	2	12	18 (95 %)
7	α-Méthylstyrène	2.6	1	5	32	(-) ^h
8	β-Méthylstyrène	2.7	<0.1	1	5	(-) ⁱ
9	4-Chlorostyrène	4.6	7	45	98 ^g	0.7 (41%)
10	4-Bromostyrène	2.5	3.4	22	70	0.7 (41 %)
11	4-Fluorostyrène	13.2	15	63	100 (95) ^{f,g}	0.9 (47.5 %)
12	4-Trifluorométhylstyrène	0.8	2.5	15	60	1 (50 %)
13	4-Acétoxystyrène	17	36	100 (96) ^f	(-)	0.6 (37.5 %)

^a Conditions expérimentales: PdCl₂: 0.25 mmol, TPPTS: 1.5 mmol (P/Pd: 6), pH ajusté à 1.8 avec HCl, eau: 35 ml, toluène: 35 ml, substrat: 12.5 mmol, cumène (étalon interne): 1.2 mmol, T: 100 °C, P(CO): 40 bar. ^b calculée selon la référence ³. ^c Activité initiale définie comme le nombre de moles de substrat converti par moles de palladium par heure. ^d (nombre de moles d'acides)/(nombre de moles de substrat converti) x 100 après 3 heures et 20 heures de réaction. ^e i/n = moles d'isomère linéaire / moles d'isomère branché et entre parenthèses, sélectivité en isomère linéaire. ^f rendement isolé. ^g temps de réaction non optimisé. ^h pas d'acide branché détecté. ⁱ non déterminé.

Hydrocarboxylation de divers dérivés du styrène

Tableau 6

Le tableau précédent regroupe l'ensemble des résultats obtenus. Afin d'en faciliter leur interprétation, nous allons fragmenter ce tableau pour mettre en évidence : (i) l'effet de la solubilité de l'oléfine, (ii) les effets stériques et enfin (iii) les effets électroniques influençant la réaction.

² C. Larpent, E. Bernard, F. Brisse-Le Menn and H. Patin, *J. Mol. Catal.* 1997, 116, 277

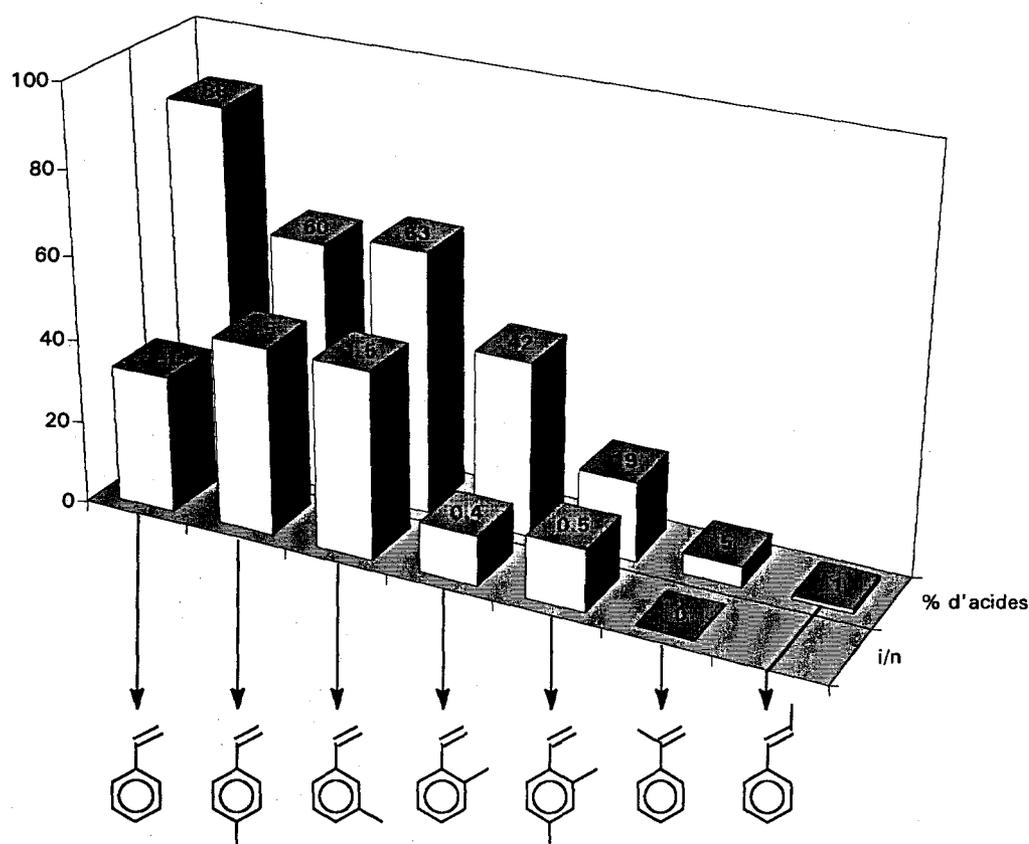
³ P. Ruelle and U. W. Kesselring, *Chemosphere* 1997, 34, 275 et références citées dans l'article

1) Rôle de la solubilité de l'oléfine

On remarque une diminution de l'activité initiale de la réaction lorsque la solubilité de l'oléfine dans l'eau diminue. Ainsi on observe une baisse d'activité sensible en passant du styrène au 4-méthylstyrène (essais 1 et 4 du *Tableau 6*).

Cette constatation est d'ordre général en catalyse biphasique en phase aqueuse. En effet, pour avoir une activité suffisante, il est nécessaire que le substrat possède une certaine solubilité dans l'eau. Les vitesses d'hydrocarboxylation dépendent donc de la solubilité dans l'eau des dérivés du styrène. Les meilleurs résultats en terme d'activité ont été obtenus avec des substrats partiellement solubles dans l'eau. Ceci suggère que l'étape cinétiquement déterminante est le transfert de matière entre la phase organique et la phase aqueuse.

2) Rôle de l'encombrement stérique de la double liaison



Conditions expérimentales: PdCl_2 : 0.25 mmol, TPPTS: 1.5 mmol (P/Pd: 6), pH ajusté à 1.8 avec HCl, eau: 35 ml, toluène: 35 ml, substrat: 12.5 mmol, cumène (étalon interne): 1.2 mmol, T: 100 °C, P(CO): 40 bar.

Influence de la solubilité et de l'encombrement stérique de l'oléfine sur sa réactivité

Figure 9

On constate que les vitesses d'hydrocarboxylation diminuent lorsque l'encombrement stérique de la double liaison réactive augmente. Ainsi, en dépit de solubilités comparables, la

réactivité du 2-méthylstyrène, de l' α -méthylstyrène et du β -méthylstyrène par rapport à celle du 4-méthylstyrène est diminuée respectivement d'un facteur 2, 16 et 160 (essais 2, 7 et 8 du *Tableau 6*). Par ailleurs, le rapport n/i dépend fortement de l'encombrement stérique de l'atome de carbone en α de la double liaison. En effet, la sélectivité en acide linéaire augmente lorsque l'encombrement stérique du carbone en α augmente. C'est pourquoi un groupe méthyle en position 2 sur le cycle benzénique a beaucoup plus d'effet sur la régiosélectivité de la réaction qu'un méthyle en position 3 ou 4. Avec le 2,4,6-triméthylstyrène, cette tendance est encore plus marquée à cause des deux méthyles en position 2 et 6, et la sélectivité en acide linéaire atteint alors 95 %.

Il est intéressant de noter que l' α -méthylstyrène conduit exclusivement à l'acide linéaire. Ceci est probablement dû à l'encombrement stérique particulièrement important avec ce substrat.

3) Effets électroniques

On constate que la présence d'un groupement électro-attracteur sur le noyau aromatique s'accompagne d'une baisse de la vitesse d'hydrocarboxylation. D'ailleurs, malgré des solubilités dans l'eau moindres, les vitesses d'hydrocarboxylation du 4-méthylstyrène et du styrène sont deux fois plus élevées que celles observées respectivement avec le 4-chlorostyrène ou le 4-fluorostyrène (comparer les essais 4,9 et 1,11 du *Tableau 6*).

En conclusion, ces résultats prouvent que le système catalytique tolère une large gamme de groupes fonctionnels sur le styrène. Les avantages d'un tel procédé incluent à la fois la simplicité de mise en oeuvre et de récupération quantitative du système catalytique. Avec le styrène, la solution catalytique a été recyclée 5 fois sans observer de perte d'activité.

V.2.3 Hydrocarboxylation d'oléfines aliphatiques terminales

Ce nouveau système catalytique permet également l'hydrocarboxylation de nombreuses α -oléfines aliphatiques. Cependant, l'activité et la chimiosélectivité dépendent fortement de leur structure (Tableau 7).

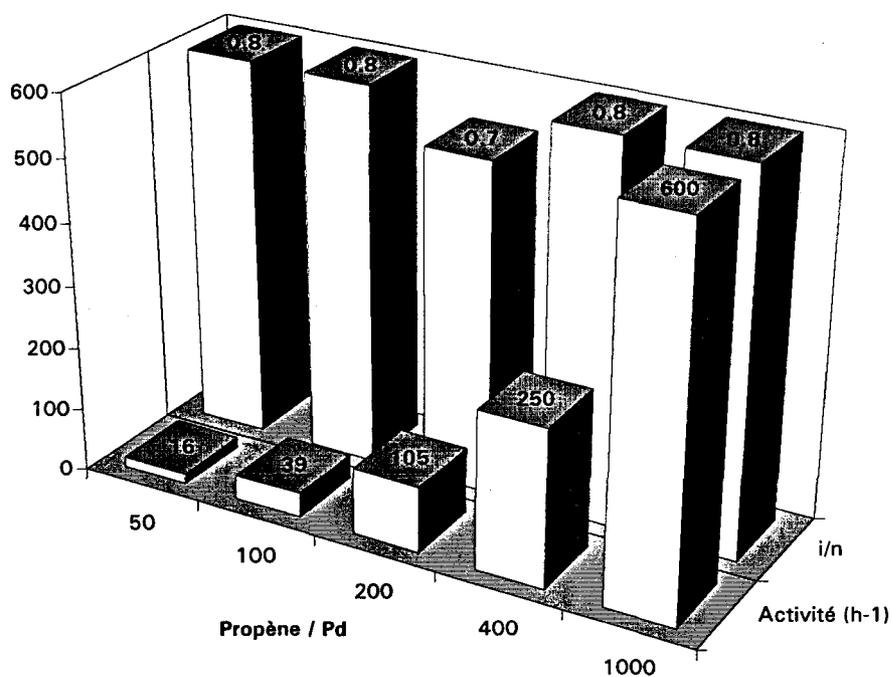
Essai	Substrat ^a	Activité initiale ^b (h ⁻¹)	Rendement en acide ^c (%)	i/n ^d (Siso)
1	Ethylène	25	98	(-)
2	Propène	16	65	0.8 (44.5 %)
3	Hex-1-ène ^e	7	40 ^f	1 (50 %)
4	Oct-1-ène ^e	5	30 ^g	0.6 (37.5 %)
5	Déc-1-ène ^e	1	2 ^h	1 (50 %)

^a Conditions expérimentales: PdCl₂: 0.25 mmol, TPPTS: 1.5 mmol (P/Pd: 6), pH ajusté à 1.8 avec HCl, eau: 35 ml, toluène: 35 ml, substrat: 12.5 mmol, T: 100 °C, P(CO): 40 bar. ^b Activité initiale définie comme le nombre de moles de substrat converti par moles de palladium par heure. ^c (nombre de moles d'acides)/(nombre de moles de substrat converti) x 100 après 6 heures de réaction. ^d i/n = moles d'isomère linéaire / moles d'isomère branché et entre parenthèses, sélectivité en isomère linéaire. ^e Réaction menée sans toluène. ^f 40 % de hex-2-ène et hex-3-ène sont également formés durant la réaction. ^g 35 % de oct-2-ène et oct-3-ène sont également formés durant la réaction. ^h 8 % d'isomères du déc-1-ène sont formés durant la réaction.

Hydrocarboxylation de différentes α -oléfines

Tableau 7

Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'éthylène et le propène. Avec l'éthylène on ne forme bien sûr qu'un seul produit: l'acide propionique. Par contre, le propène conduit aux deux isomères et la régiosélectivité en acide isobutyrique reste malheureusement assez faible. On remarque par ailleurs que la vitesse de la réaction est proportionnelle à la quantité de propène initialement introduite dans l'autoclave (Figure 10). Les activités initiales atteignent alors les 600 h⁻¹ pour un rapport oléfine sur palladium de 1000.



Conditions expérimentales: PdCl_2 : 0.25 mmol, TPPTS: 1.5 mmol (P/Pd: 6), pH ajusté à 1.8 avec HCl, eau: 35 ml, toluène: 35 ml, 12.5 mmol < propène < 250 mmol, T: 100 °C, P(CO): 40 bar.

Influence du rapport propène sur palladium

Figure 10

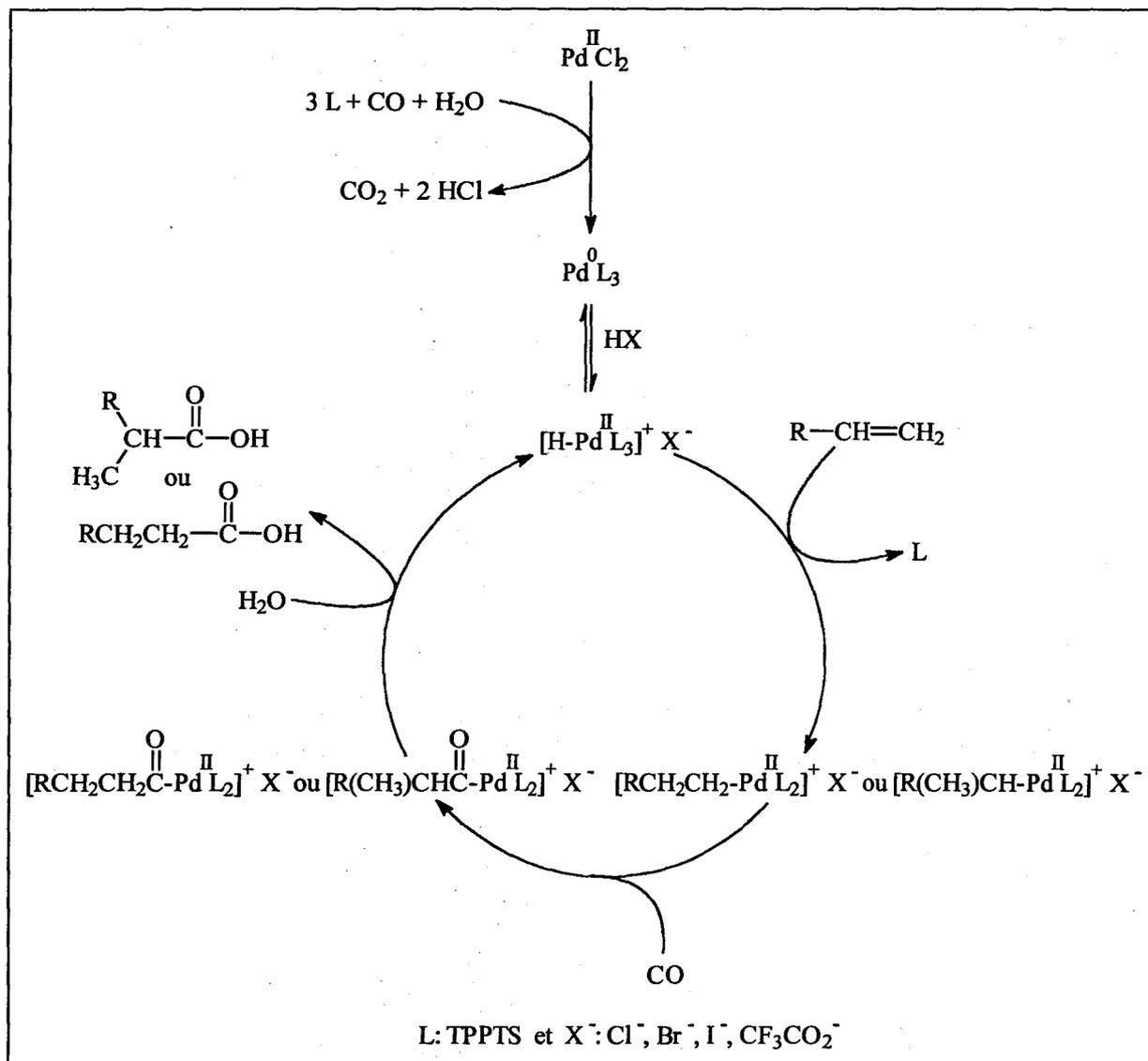
Avec des oléfines plus lourdes, le faible transfert de matière entre la phase organique et la phase aqueuse, et l'isomérisation de la double liaison provoquent une chute importante de l'activité et de la sélectivité. Par exemple, avec l'hex-1-ène on observe la formation de 40 % de hex-2-ène et hex-3-ène. Avec le déc-1-ène, le transfert de matière devient un paramètre très limitant en plus de l'isomérisation de l'oléfine terminale en oléfine interne. Après 6 heures de réaction, le rendement en acides n'est que de 2 % et 8 % d'isomères du déc-1-ène sont également formés.

Dans le chapitre suivant nous verrons comment résoudre en partie ces problèmes et pouvoir ainsi conduire l'hydrocarboxylation des oléfines lourdes afin d'obtenir des acides gras et augmenter le champ d'applications de ce nouveau système catalytique.

V.3 ASPECTS MECANISTIQUES

V.3.1 Cycle catalytique supposé

Il a été récemment démontré qu'en présence de TPPTS et de monoxyde de carbone, le palladium(II) est rapidement converti en Pd(0)(TPPTS)₃⁴. Aussi pour expliquer les résultats obtenus avec ce système catalytique, on peut proposer le cycle simplifié suivant (Schéma 5).



Cycle catalytique supposé pour l'hydrocarboxylation des oléfines en milieu biphasique

Schéma 5

Bien qu'aucune évidence probante n'ait pu être obtenue, on peut supposer, par analogie avec le comportement du complexe hydrophobe Pd(PPh₃)₄ en solution aqueuse d'acide

⁴ a) C. Amatore, E. Blart, J.P. Genêt, A. Jutand, S. Lemaire-Audoire and M. Savignac, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6829 b) G. Papadogianakis, J.A. Peters, L. Matt. and R.A. Sheldon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1105

trifluoroacétique⁵ qu'un hydrure de palladium est formé à partir du complexe Pd(0)(TPPTS)₃ en milieu fortement acide (pH < 2).

Cette hypothèse est d'ailleurs en parfait accord avec le fait que l'activité augmente lorsque le pH de la solution catalytique diminue.

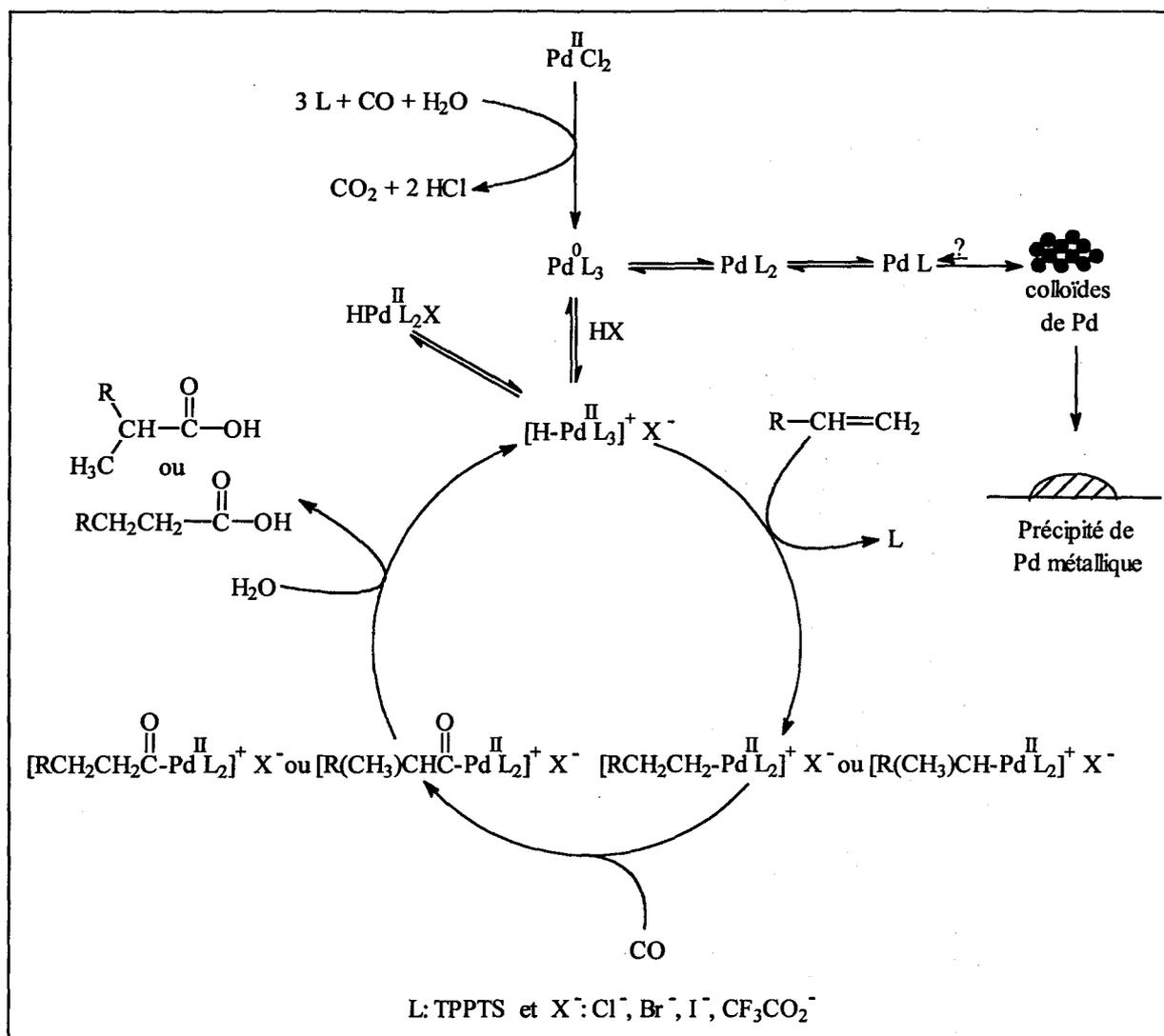
Les principales étapes du cycle catalytique présenté au *Schéma 5* rappelle les étapes bien connues dans la littérature pour les analogues avec PPh₃⁶, à savoir l'insertion de l'oléfine dans la liaison palladium-hydrogène, suivie successivement de l'insertion du monoxyde de carbone et de l'attaque nucléophile de l'eau qui conduit aux acides carboxyliques. L'hydrure de palladium peut alors être régénéré.

V.3.2 Etude de différentes voies de désactivation du catalyseur

L'effet de stabilisation du catalyseur par les halogénures de métaux alcalins et l'alcool polyvinylique peut être interprété en considérant les différentes espèces impliquées dans le cycle catalytique de la *Schéma 6*.

⁵ V.V. Grushin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2011 et références citées

⁶ I. Ojima, M. Eguchi and M. Tzamarioudaki in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; E.W. Abel, F.G.A. Stone and G. Wilkinson, Eds., Pergamon, Oxford, **1995**, *Vol. 12*, p. 9.



Cycle catalytique et voies de désactivation du catalyseur

Schéma 6

Dans ce cycle catalytique, on suppose que la principale voie de désactivation du catalyseur provient de la formation de particules de Pd(0) colloïdal à partir de l'espèce clé Pd(0)(TPPTS)₃.

Ces particules de Pd(0) colloïdal, qui peuvent être stabilisées par la TPPTS⁷, conduisent à des agglomérats de palladium métallique. Un tel procédé de désactivation a d'ailleurs déjà été rapporté lors de la carbonylation au palladium du chlorure de benzyle⁸.

⁷ a) C. Larpent and H. Patin, *J. Mol. Catal.* **1988**, *44*, 191 b) C. Larpent, R. Dabard and H. Patin, *Tetrahedrons Lett.* **1987**, *28*, 2507 c) C. Larpent, F. Brisse-Le Menn and H. Patin, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 361 d) C. Larpent, F. Brisse-Le Menn and H. Patin, *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, L35 e) C. Larpent and H. Patin, *J. Mol. Catal.* **1990**, *61*, 65 f) G. Schmid and A. Lehnert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 780 g) G. Schmid, U. Kreibitz, Z. Adamczyk and P.Z. Belouschek, *Naturforsch.* **1990**, *45b*, 989

⁸ C. W. Kohlpainter and M. Beller, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *116*, 259

L'observation d'importants dépôts noirs de palladium métallique à la fin de certaines réaction conforte cette hypothèse. Le rôle probable de l'alcool polyvinylique serait alors de protéger les suspensions dans l'eau de palladium colloïdal contre l'agrégation.

On suppose par ailleurs que le rôle des halogénures de métaux alcalins est d'éviter la formation d'espèces instables de palladium sous-coordinés. Ceci procéderait via la stabilisation des complexes du palladium et/ou via la formation d'un complexe hydrure de palladium neutre $\text{HPdX}(\text{TPPTS})_2$ à partir du complexe cationique d'hydrure de palladium⁵.

La stabilisation de l'hydrure de palladium cationique $[\text{HPd}(0)(\text{TPPTS})_3]^+$ ou de $\text{Pd}(0)(\text{TPPTS})_3$ pourrait être due à l'augmentation de la force ionique de la phase aqueuse. En effet, comme il a été précédemment rapporté pour $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ dans l'eau⁹, une force ionique élevée réduit la dissociation des phosphines et donc la formation d'espèces riches en monoxyde de carbone telles que $\text{Pd}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2$ ou $\text{Pd}(\text{CO})_2(\text{TPPTS})$ qui peuvent former plus facilement des agglomérats à cause de leur plus faible stabilisation électrostatique (cf. l'équilibre de voie de désactivation du *Schéma 6*).

En accord avec cette hypothèse, nous avons observé que l'augmentation du rapport molaire phosphine sur palladium permet d'améliorer la stabilité du système catalytique. Cependant il faut signaler que dans le cas où ce rapport dépasse 15, la vitesse d'hydrocarboxylation chute fortement probablement parce que la première étape du cycle catalytique requiert la dissociation d'une phosphine.

Ainsi une forte concentration en halogénure déplace l'équilibre entre $[\text{HPd}(0)(\text{TPPTS})_3]^+$ et $\text{HPdX}(\text{TPPTS})_2$ en faveur de cette dernière espèce. Ceci a pour conséquence une diminution de la concentration en hydrure de palladium cationique et en espèces de valence nulle. Ceci est en accord avec la diminution d'activité initiale observée lorsque le pouvoir coordinant des anions augmente. Comme aucune variation de régiosélectivité n'apparaît selon le sel de métal alcalin ajouté, on peut penser que le complexe $\text{HPdX}(\text{TPPTS})_2$ n'est pas actif en catalyse et que l'anion ne modifie pas la sphère de coordination de l'espèce impliquée dans le cycle catalytique conduisant aux acides carboxyliques.

Afin de mieux comprendre les propriétés des colloïdes de palladium et des précipités noirs de palladium métallique, nous avons recueilli des agglomérats à la fin de certaines expériences et avons également synthétisé des colloïdes de palladium solubles dans l'eau (cf. *Partie expérimentale*). Les colloïdes de palladium ont été préparés par réduction du chlorure de palladium dans une solution aqueuse d'alcool polyvinylique et caractérisés par microscopie

⁹ a) H. Ding and B. E. Hanson, *J. Mol. Catal.* **1995**, *99*, 131 b) H. Ding and B.E. Hanson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2747 c) H. Ding, B.E. Hanson and T.E. Glass, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *229*, 329

électronique par transmission. Ces colloïdes sont constitués de particules d'environ 50 Å. En dépit de nombreux tests, ces composés, utilisés seuls, ne montrent aucune activité en hydrocarboxylation (Tableau 8).

Essai	Système catalytique ^a	Temp. (°C)	TOF(0) ^b (h ⁻¹)	TOF(1) ^c (h ⁻¹)	Rdt en acides après 1h ^d	Rdt en acides après 3h ^e	i/n ^f	Pd métal. ^g
1	PdCl ₂ /TPPTS/HCl	100	250	230	66	96	0.8	+
2	Colloïdes de Pd ^h	100	0	0	0	0	(-)	-
3	Colloïdes de Pd / TPPTS ⁱ	100	20	5	6	12	0.8	-
4	PdCl ₂ /TPPTS/HCl	120	400	0	80	80	0.8	++++
5	Colloïdes de Pd ^h	120	0	0	0	0	(-)	-
6	Colloïdes de Pd / TPPTS ⁱ	120	90	85	19	51	0.8	-

^a Conditions expérimentales : PdCl₂: 0.0146 g (0.08 mmol) ; TPPTS: 0.283 g (0.5 mmol) ; pH ajusté à 1.8 avec HCl ; eau: 11.5 ml ; toluène: 11.5 ml ; propène: 33 mmol; cumène (étalon interne: 0.13 mmol) ; P_{CO}: 40 bar. ^b TOF(0) défini comme le nombre de mol de propène converti initialement par mol de palladium et par heure. ^c TOF(1) défini comme l'activité après 1 heure de réaction. ^d Rendement en acides après 1 heure de réaction déterminé par CPG. La chimiosélectivité en acide est de 100 %. ^e Rendement en acides après 3 heures de réaction déterminé par GPC. ^f Rapport entre l'acide isobutyrique et l'acide butanoïque. ^g Formation d'un précipité de palladium métallique. ^h La phase aqueuse est constituée d'une solution de particules de Pd(0) dissous dans l'eau et stabilisées par de l'alcool polyvinylique (Mw: 13000-23000 ; Aldrich). Ces particules sont préparées selon une méthode décrite en *Partie expérimentale*.

Hydrocarboxylation du propène par des colloïdes de Pd stabilisés par du PVA

Tableau 8

Pendant le tableau précédent montre que les particules de Pd(0) possèdent une activité catalytique moyenne en présence de TPPTS à 100 °C et à 120 °C. Nous avons alors vérifié par voltamétrie qu'aucune trace de Pd(II) n'était encore présente dans la solution préparée de Pd(0) colloïdal. Ce résultat surprenant pose le problème de la nature de l'espèce catalytique impliqué dans cette réaction particulière. Comme le rapport n/i n'est pas modifié vis à vis d'une réaction classique, il est peu probable que l'activité catalytique observée soit due à ces particules colloïdales stabilisées par la TPPTS. Par contre, la dissociation de ces particules colloïdales en palladium moléculaire, qui agirait alors comme le catalyseur homogène, pourrait rationaliser ces résultats.

V.4 CONCLUSION

En conclusion, pourvu que la structure et la solubilité dans l'eau de l'oléfine soient adéquates, les résultats précédents montrent que l'hydrocarboxylation en milieu biphasique est une nouvelle méthode efficace pour conduire directement aux acides carboxyliques. Les résultats avec le propène sont cependant insuffisants en terme de régiosélectivité pour proposer une voie nouvelle de synthèse du méthacrylate de méthyle.

Malgré de nombreux effort pour sulfoner la triphénylarsine, cette synthèse n'a pu aboutir. Il serait tout de même très intéressant de pouvoir tester cette nouvelle phosphine en catalyse biphasique et comparer les résultats avec le système homogène existant.

Par ailleurs l'étude sur la désactivation du catalyseur avec la température a permis de mettre en lumière la complexité de tels systèmes catalytiques.

Avec les oléfines à longue chaîne, le faible transfert de matière entre la phase organique et la phase aqueuse, et l'isomérisation de la double liaison provoquent une chute importante de l'activité et de la sélectivité.

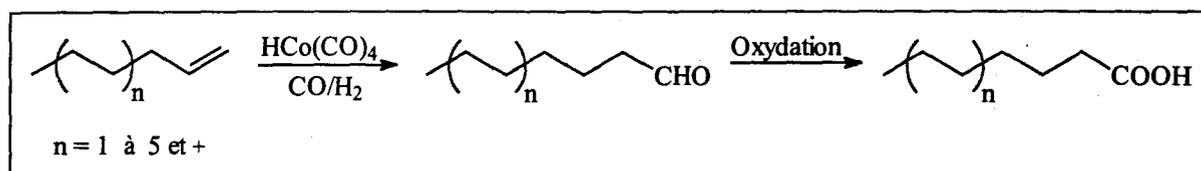
Dans le chapitre suivant nous verrons comment résoudre en partie ces problèmes et pouvoir ainsi mener l'hydrocarboxylation des oléfines lourdes afin d'obtenir des acides gras et augmenter le champ d'applications de ce nouveau système catalytique.

Chapitre VI

**HYDROCARBOXYLATION DES OLEFINES A LONGUE
CHAINE PAR CATALYSE DE TRANSFERT DE PHASE
INVERSE: UTILISATION DE CYCLODEXTRINES MODIFIEES**

"Sapiens nihil affirmat quod non probet"

L'hydrocarboxylation des oléfines à longue chaîne représente un intérêt industriel important. On obtiendrait en effet **directement** les acides carboxyliques correspondants. Actuellement, ces produits, utilisés notamment comme détergents, sont produits en deux étapes par hydroformylation au cobalt des oléfines à longue chaîne suivie d'une oxydation (Schéma 1).



Synthèse actuelle des acides carboxyliques à longue chaîne

Schéma 1

L'application directe du nouveau système catalytique biphasique développé au chapitre précédent est malheureusement impossible. En effet, pour être efficace, les systèmes biphasiques en phase aqueuse requièrent des substrats possédant une certaine solubilité dans l'eau. Cette solubilité diminuant avec le nombre de carbones, les oléfines à longue chaîne ne remplissent pas cette condition et les activités observées sont alors très faibles.

Ainsi, lors de l'hydrocarboxylation en milieu biphasique de l'hex-1-ène, de l'oct-1-ène et du déc-1-ène, les activités chutent fortement (respectivement 7 h^{-1} , 5 h^{-1} et 1 h^{-1}).

On observe évidemment le même phénomène en hydroformylation au rhodium en milieu biphasique quand on passe de l'hex-1-ène à l'oct-1-ène puis au déc-1-ène^{1a}, avec des activités respectives de 17 h^{-1} , 5 h^{-1} et 1 h^{-1} . Avec le tétradéc-1-ène, elle est quasi nulle^{1b}.

Afin de remédier à ce problème, diverses solutions ont donc été envisagées.

- Ajout de composés tensioactifs
- Utilisation de ligands solubles dans l'eau et aux propriétés tensioactives modifiées ou à solubilité contrôlée.
- Ajout de cosolvants.
- Catalyse de transfert de phase inverse.

^{1a}) I.T. Horvath, *Catal. Lett.* 1990, 6, 43 b) J.P. Arhancet, M. E. Davis and B. E. Hanson, *J. Catal.* 1991, 129, 94

VI.1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET CHOIX D'UNE METHODE

VI.1.1 Addition de composés tensioactifs ou de phosphines modifiées

1) Composés tensioactifs:

Les composés tensioactifs possèdent à la fois une partie apolaire hydrophobe (longue chaîne alkyle) et une partie polaire hydrophile (tête cationique ou anionique, ou chaîne polyoxyéthylénée). Lors de la dissolution de ces composés dans le milieu, la tension superficielle diminue et il existe une concentration singulière dite concentration micellaire critique (cmc) au dessus de laquelle on observe la formation de micelles.

Pour des concentrations en composé tensioactif inférieures à la cmc, la solubilité de molécules apolaires dans cette phase est quasi constante. Par contre, au dessus de la cmc, leur solubilité augmente linéairement avec la concentration en tensioactif. Par ailleurs, dans le cas de la catalyse biphasique, l'activité augmente lorsque la tension interfaciale diminue.

Ces propriétés ont été mises à profit dans les réactions d'hydrogénation² et d'hydroformylation³. Ainsi, on note par exemple que l'emploi de chlorure de triméthyl dodécylammonium ou de bromure de triméthyl dodécylphosphonium permet d'atteindre 74 % de conversion lors de l'hydroformylation du tétradéc-1-ène^{3a}. En absence d'agent tensioactif, la conversion n'excède pas 1 %.

Cependant, cette méthode ne permet pas un recyclage aisé du catalyseur. En effet, on obtient généralement en fin de réaction une émulsion stable qui rend difficile la séparation des deux phases. En outre, une partie du catalyseur peut être entraînée en phase organique.

Une méthode voisine a alors été envisagée. En effet, la modification du ligand en catalyse biphasique influe souvent d'une part sur l'activité et la sélectivité de la réaction, et d'autre part sur la solubilité des composés organiques en phase aqueuse. De nouvelles phosphines possédant à la fois un environnement électronique et stérique appropriés à la réaction, et des propriétés tensioactives, ont donc été développées^{4, 5} et ⁶. Cette voie particulièrement élégante rencontre malheureusement les mêmes difficultés de recyclage que celles mentionnées avec les composés tensioactifs simples.

²a) G. Oehme, E. Paetzold and R. Selke, *J. Mol. Catal.* **1992**, *71*, L1 b) *Tetrahedron* **1993**, *49*, 6605 c) *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2272

³ a) EP 602.463 (1994) b) DE 3.411.034 (1984), DE 3.443.474 (1985), EP 216.315 (1986)

⁴ B. Fell and G. Papadogianakis, *J. Mol. Catal.* **1991**, *66*, 143

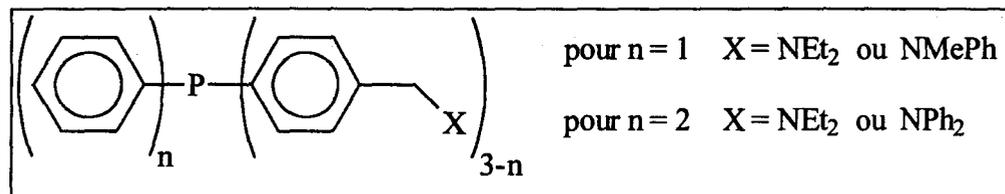
⁵a) H. Ding, B. E. Hanson, T. Bartik and B. Bartik, *Organometallics* **1994**, *13*, 3761 b) B. E. Hanson, T. Bartik and B. Bartik, *J. Mol. Catal.* **1994**, *88*, 43 c) T. Bartik, B. Bartik, I. Guo and B. E. Hanson, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 15

⁶ DE 3.942.954 (1989)

2) Phosphines à solubilité contrôlée

Le principe de cette méthode réside sur l'utilisation de phosphines dont les solubilités dans les deux phases varient fortement en fonction de certaines conditions expérimentales (pH, température).

Van Leuwen⁷ joue sur la variation de la solubilité de certaines phosphines en fonction du pH de la phase aqueuse (Schéma 2).



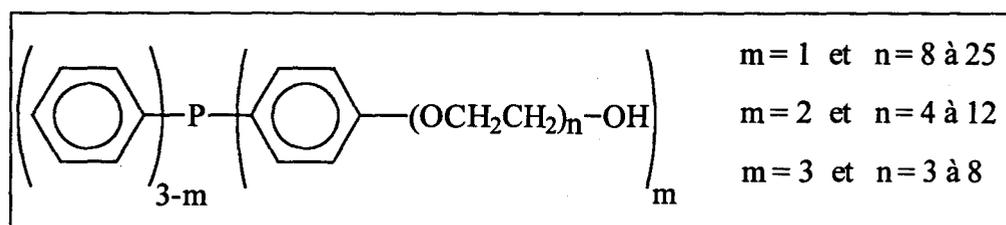
80 °C, 20 bar CO/H₂, Ligand/Rh = 20, Oct-1-ène/Rh = 5000, TOF = 2200 mol aldéhyde/(mol Rh . h)

Phosphines à solubilité variable en fonction du pH

Schéma 2

Dans les conditions de la réaction d'hydroformylation du oct-1-ène en milieu biphasique à un pH voisin de 6, ces phosphines sont solubles en phase organique. Le substrat et le catalyseur sont alors dans la même phase comme dans le cas d'une catalyse homogène classique. Mais, en fin de réaction, on acidifie le milieu (pH 1.5) et la phosphine devient alors hydrosoluble. Elle quitte ainsi la phase organique entraînant avec elle le métal qui lui est lié. On peut ensuite séparer les phases et recycler le système catalytique.

Dans le même ordre d'idée, des phosphines dont la solubilité dans les différentes phases dépend de la température⁸, permettent l'hydroformylation au rhodium des oléfines grasses (C₆ à C₁₂) avec des conversions d'au moins 90 % et des sélectivités moyennes en aldéhyde linéaire de 85 % (Schéma 3).



T: 100 °C, 50 bar CO/H₂, Phosphine/Rh = 13, Oléfine/Rh = 250

Phosphines à solubilité thermorégulée

Schéma 3

A température élevée, dans les conditions de la réaction de catalyse, ces phosphines sont solubles en phase organique. Une fois la réaction terminée, on refroidit le système et la

⁷ A. Buhling, P. C. J. Kamer and P. W. N. M. Van Leeuwen, *J. Mol. Catal.* **1995**, *98*, 69

⁸ Z. Jin, X. Zheng and B. Fell, *J. Mol. Catal.* **1997**, *116*, 55

phosphine retourne alors en phase aqueuse. On se retrouve ainsi avec un système biphasique classique permettant le recyclage du catalyseur.

VI.1.2 Ajout de cosolvants

L'emploi de cosolvants permet également d'améliorer le transfert de matière entre la phase organique et la phase aqueuse en modifiant la polarité de ces deux phases. Les cosolvants les plus couramment utilisés appartiennent aux familles des alcools (méthanol, éthanol), des cétones (acétone), des nitriles (acétonitrile) et des éthers (diéthyléther, tétrahydrofurane).

Il a été montré que l'ajout de cosolvant n'agissait pas uniquement sur l'activité du système, mais pouvait également influencer sur la sélectivité. Ainsi, lors de l'hydroformylation du oct-1-ène⁹ en présence d'éthanol, on observe une isomérisation accrue de l'oct-1-ène en oléfine interne, et une baisse significative de la régiosélectivité en aldéhyde linéaire de 96 % à 83 %.

Comme avec les agents tensioactifs, l'ajout d'un cosolvant s'accompagne parfois d'une perte d'une partie du catalyseur en phase organique. Le problème du recyclage du système catalytique n'est alors pas résolu.

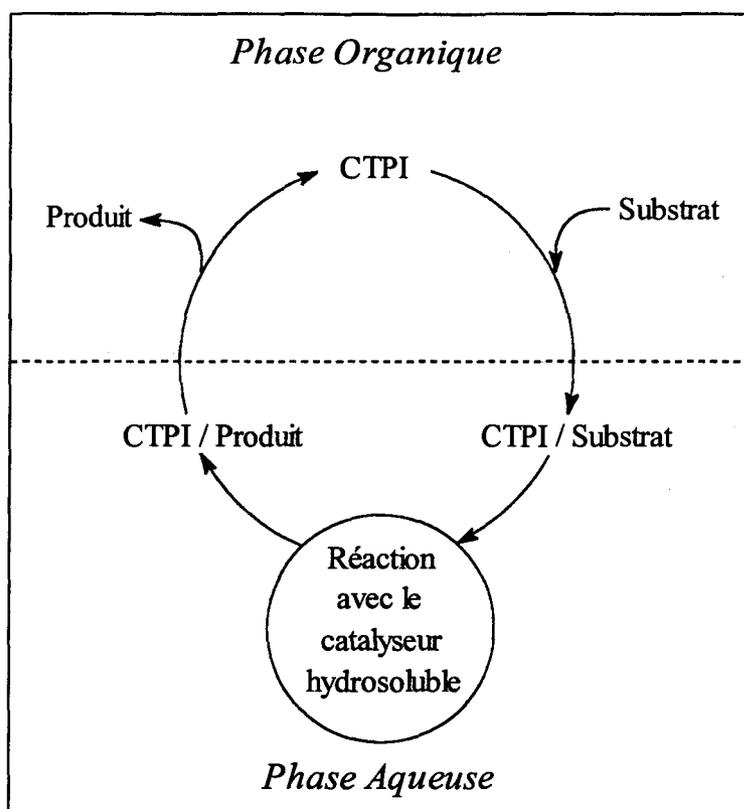
VI.1.3 Catalyse de transfert de phase

La catalyse de transfert de phase consiste à emmener le catalyseur de la phase aqueuse vers la phase organique au moyen d'un catalyseur de transfert de phase qui, une fois la réaction produite, retourne en phase aqueuse. Ce concept recèle les mêmes inconvénients que ce qui a été vu précédemment, à savoir qu'une partie du catalyseur reste en phase organique.

Par contre, la catalyse de transfert de phase inverse semble plus adaptée à notre problème. En effet dans ce cas, le substrat est transféré, à l'aide d'un transporteur appelé catalyseur de transfert de phase inverse¹⁰ (CTPI), de la phase organique vers la phase aqueuse où il peut alors réagir avec le catalyseur hydrosoluble (*Schéma 4*).

⁹ F. Monteil, R. Queau and P. Kalck, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 177

¹⁰ Y. Goldberg, *Phase Transfer Catalysis, Selected Problems and Applications*, Gordon and Breach Science Publishers (1992)



Principe de la catalyse de transfert de phase inverse

Schéma 4

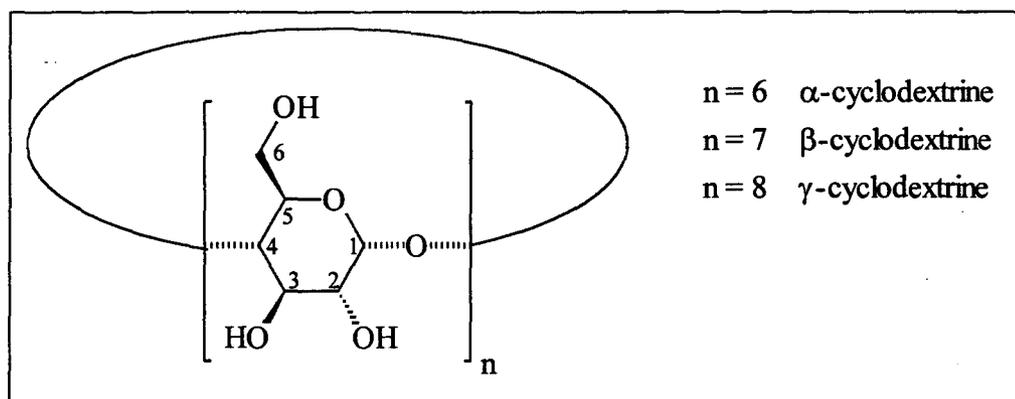
On distingue deux grands types de catalyseurs de transfert de phase inverse selon la nature des interactions établies avec le substrat. S'il y a réaction chimique entre le transporteur et le substrat pour conduire à un composé hydrosoluble, on parle d'agent réactif. Dès que la réaction a eu lieu, le transporteur est libéré et repart en phase organique pour réagir à nouveau avec le substrat. Cette solution ne convient pas à notre système. Il est en effet difficile de concevoir une réaction chimique entre un catalyseur de transfert de phase inverse et une oléfine grasse afin d'obtenir un composé soluble dans l'eau, sachant que cet intermédiaire doit ensuite être hydrocarboxylé.

Le deuxième type concerne les catalyseurs de transfert de phase inverse dits inertes et repose sur le concept de la reconnaissance moléculaire. Dans ce cas, le substrat interagit avec le récepteur par liaisons intermoléculaires (interactions électrostatiques, liaisons hydrogènes, forces de Van der Waals) pour donner un complexe intermédiaire substrat-CTPI, soluble dans l'eau. Ce dernier peut alors réagir avec le métal en phase aqueuse. Ensuite, le complexe produit-CTPI ainsi formé, se dissocie pour libérer d'un côté le produit de la réaction et, de l'autre le catalyseur de transfert de phase inverse qui fait alors de nouveau office de récepteur potentiel.

Il existe de nombreux types de récepteurs moléculaires¹¹ parmi lesquels les cyclodextrines présentent de nombreux avantages.

Les cyclodextrines sont tout d'abord facilement disponibles par conversion enzymatique de l'amidon. Leur coût est donc modéré. Elles sont en outre non toxiques et biodégradables (leur dégradation conduit principalement au glucose). Leur spectre d'applications est très large¹²: industrie pharmaceutique, cosmétique, alimentaire, textile, plastique, papier ... et sont utilisés dans divers procédés: formulation, catalyse, séparation, stabilisation ...

Du point de vue de la structure, les cyclodextrines sont constituées d'un assemblage cyclique de 6, 7 ou 8 unités glucosiques pontées en α_{1-4} (Schéma 5).



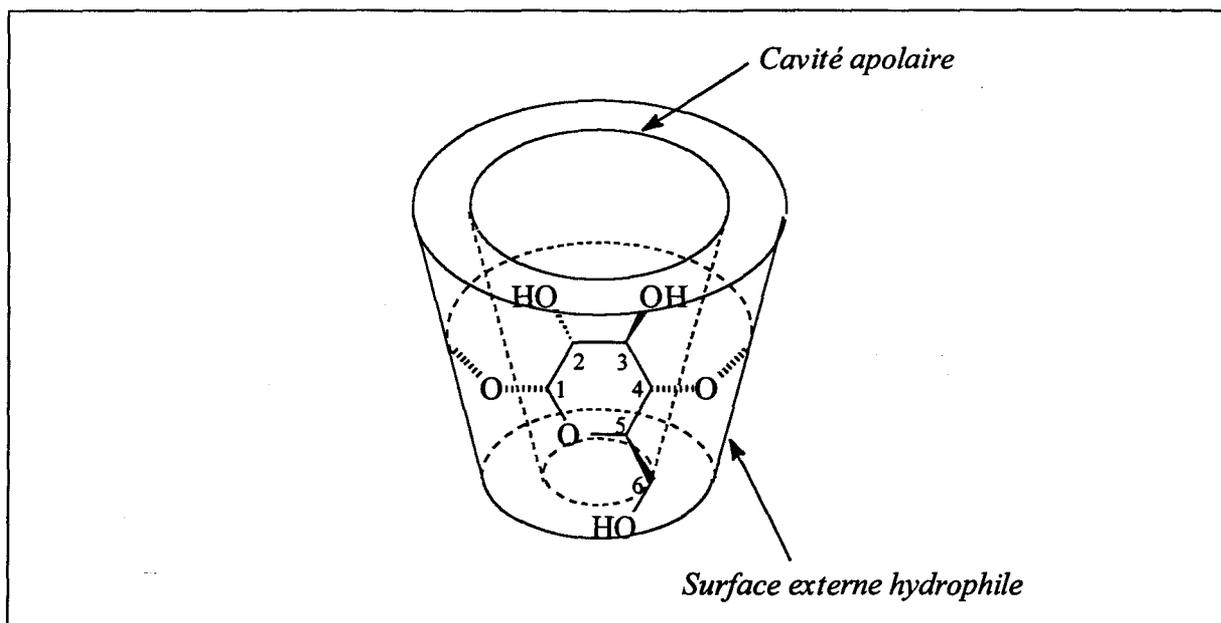
Représentation plane des cyclodextrines α , β et γ

Schéma 5

Ces enchaînements s'orientent en fait dans l'espace en tronc de cône creux laissant apparaître ainsi une cavité hydrophobe qui constitue la pierre angulaire de la formation de complexes d'inclusion. Les groupements hydroxyles se situent en effet principalement sur la surface externe de ce cône, ceci lui confère des propriétés hydrophiles et assure ainsi la solubilité de la cyclodextrine ou du complexe d'inclusion dans l'eau (Schéma 6).

¹¹ J. M. Lehn, *La Chimie Supramoléculaire*, De Boeck Université (1997)

¹² J. Szejtli, *J. Mater. Chem.* 1997, 7, 575



Représentation spatiale des cyclodextrines en forme de cône tronqué

Schéma 6

Car la caractéristique la plus importante les concernant, réside dans leur capacité à piéger divers composés à l'intérieur de leur cavité sans formation d'aucune liaison covalente. Les cyclodextrines forment ainsi de nombreux complexes d'inclusion avec des composés aussi variés que des gaz rares, des produits inorganiques ou organiques, polaires ou non polaires.

Cependant, les cyclodextrines ont encore été peu utilisées dans les réactions catalysées par les métaux de transition.

L'une des premières applications concerne l'oxydation des oléfines grasses en cétones par un système palladium/cuivre/oxygène¹³. En présence de β -cyclodextrine, l'activité catalytique est multipliée par 20. Par contre, avec l' α - ou la γ -cyclodextrine, le gain d'activité est moindre.

Les autres références faisant appel à un couple oléfine-cyclodextrine, concernent l'époxydation du norbornène¹⁴, l'hydrogénation d'acides α,β -insaturés¹⁵ et la réduction sélective de diènes conjugués¹⁶.

¹³ H. A. Zahalka, K. Januszkiewicz and H. Alper, *J. Mol. Catal.* **1986**, *35*, 249

¹⁴ P. A. Ganeshpure and S. Satish, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 981

¹⁵ J. T. Lee and H. Alper, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1941

¹⁶ J. T. Lee and H. Alper, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1854

VI.1.4 Choix d'une méthode

Au terme de cette recherche bibliographique, deux solutions ont retenu notre attention. Tout d'abord l'utilisation de cosolvants semble assez simple à mettre en oeuvre. Elle sera donc étudiée dans un premier temps. Nous nous intéresserons ensuite à la catalyse de transfert de phase inverse par les cyclodextrines qui apparaît particulièrement bien adaptée au problème auquel nous sommes confrontés, à savoir étendre le champ d'application du système biphasique d'hydrocarboxylation mis au point au chapitre précédent aux oléfines grasses, insolubles en phase aqueuse. Le déc-1-ène sera pris comme substrat modèle.

VI.2 HYDROCARBOXYLATION DU DEC-1-ENE EN PRESENCE DE COSOLVANTS

VI.2.1 Résultats expérimentaux

Les manipulations suivantes ont systématiquement été réalisées en absence de toluène afin d'éviter la dilution du substrat en phase organique et d'améliorer ainsi le contact entre les réactifs et le catalyseur (Tableau 1).

Essai	Cosolvant ^a	Conversion ^b (%)	Sélectivité en acide ^c (mol %)	Isomérisation de l'oléfine ^d (%)	n/i (S _n) ^d
1	(-)	10	20 (15)	80	1 (50 %)
2	Méthanol	38	44 (35) ^e	56	1.5 (60 %)
3	Acétone	22	49 (38)	51	1.8 (64 %)
4	Acide Acétique	31	53 (40)	47	2 (66 %)
5	Tétrahydrofurane	11	52 (44)	48	2 (66 %)
6	1-Méthyl-2-pyrrolidinone	23	53 (42)	47	2 (66 %)
7	Acétonitrile	41	45 (40)	55	3.3 (76.5 %)
8	Acétonitrile ^f	70	46 (39)	54	3.3 (76.5 %)

^a Conditions expérimentales: PdCl₂: 0.035 g (0.2 mmol); TPPTS: 0.68 g (1.2 mmol); H₂O: 11 g; pH ajusté à 1.8 par HCl; cosolvant: 2 g; déc-1-ène: 2.8 g (20 mmol); étalon interne: undécane (1.25 mmol); T: 100 °C; P(CO): 40 bar. ^b Conversion du déc-1-ène après 6 heures de réaction. ^c Sélectivité en acide = (rendement en acide undécanoïque, 2-méthyldécanoïque, 2-éthylnonanoïque et 2-propyloctanoïque)/(conversion en déc-1-ène)x100. La valeur entre parenthèse correspond à (rendement en acide undécanoïque et 2-méthyldécanoïque)/(conversion en déc-1-ène)x100. Les principaux produits secondaires sont les produits d'isomérisation de la double liaison à savoir le déc-2-ène, le déc-3-ène et le déc-4-ène. ^d n/i = (rendement en acide undécanoïque)/(rendement en acide 2-méthyldécanoïque). ^e On observe la formation de undécanoate de méthyle et de 2-méthyldécanoate de méthyle; la sélectivité présentée dans le tableau inclus ces produits. ^f Cosolvant: 6 g; eau: 7 g.

Hydrocarboxylation du déc-1-ène en présence de cosolvants

Tableau 1

En absence d'agent de transfert de matière, la conversion et la sélectivité en acide sont très faibles (essai 1 du *Tableau 2*). En effet, après 6 heures de réaction, seulement 10 % du déc-1-ène sont convertis avec une sélectivité de 20 % en acide et une régiosélectivité de 50 % ($n/i = 1$).

Comme escompté, l'ajout de cosolvants augmente généralement de façon significative la conversion. Le tétrahydrofurane est inefficace. La conversion en déc-1-ène observée est en effet quasi égale à celle d'une réaction menée sans cosolvant. Les meilleurs résultats en terme d'activité sont obtenus avec le méthanol et l'acétonitrile. Mais, avec le méthanol, on note la formation des esters correspondants à l'hydroestérification du déc-1-ène. Ce cosolvant ne convient donc pas à notre système, il doit être inerte dans la réaction pour éviter une diminution de la chimiosélectivité. Avec l'acétonitrile, la conversion en déc-1-ène est multipliée par un facteur 4 ou 7 selon la quantité de cosolvant introduite dans le milieu, respectivement 15 % et 45 % en poids. Au bout de 6 heures, 70 % du déc-1-ène est alors converti.

VI.2.2 Interprétation des résultats

L'ajout d'un cosolvant a pour effet de modifier la polarité des deux phases. Ainsi, la concentration en produits organiques dans l'eau augmente. Par ailleurs, les cosolvants modifient la tension superficielle des solutions (*Tableau 2*).

Essai	Cosolvant ^a	Tension superficielle ^b (mN/m)
1	(-)	74
2	Tétrahydrofurane	45
3	Acétone	41
4	1-Méthyl-2-pyrrolidinone	43
5	Acide acétique	52
6	Acétonitrile	36
7	Acétonitrile ^d	32

^a Conditions Expérimentales: eau: 11 g; cosolvant: 2 g. ^b Tension superficielle mesurée à 25 °C avec un étrier.

^c Tension interfaciale eau/déc-1-ène mesurée à 25 °C avec un étrier; déc-1-ène: 2.8 g. ^d cosolvant: 6g; eau: 7g.

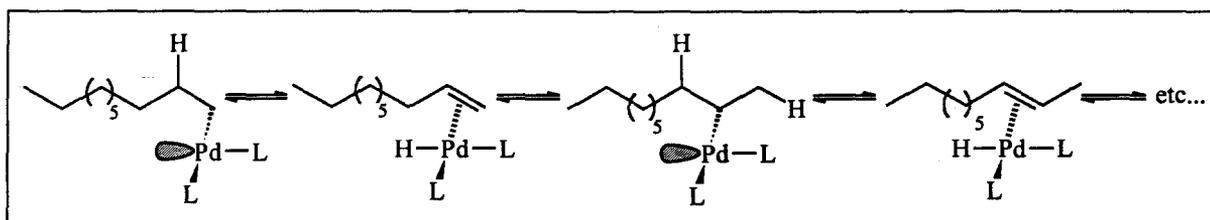
Mesures de tension superficielle et interfaciale pour le système eau/déc-1-ène

Tableau 2

Les mesures de tensions superficielles corroborent assez bien les conversions observées en catalyse.

Tous les cosolvants employés influent sur la chimio- et la régio-sélectivité de la réaction. Le rapport n/i passe ainsi de 1 en absence de cosolvant à 3.3 avec l'acétonitrile.

Malheureusement la chimiosélectivité, bien que meilleure en présence de cosolvants, reste faible (40 %). On constate parallèlement à la carbonylation une forte isomérisation de l'oléfine terminale en oléfine interne. En absence de cosolvant, cette réaction parasite est même majoritaire. En effet, 80 % du déc-1-ène converti s'isomérisent en oléfine interne. L'isomérisation de l'oléfine terminale en oléfine interne s'opère via des β -H éliminations successives. Ceci suppose que le centre métallique est sous coordonné et possède donc un site vacant (*Schéma 7*).



Espèces favorisant la β H élimination

Schéma 7

En revanche, en présence d'un cosolvant on note une diminution marquée de l'isomérisation. Cette constatation suppose soit une modification de la cinétique des réactions d'isomérisation et de carbonylation (insertion plus rapide du CO dans la liaison Pd-alkyle par augmentation de la teneur en monoxyde de carbone dans la phase aqueuse), soit une modification de l'espèce catalytique. Le site vacant serait alors comblé par coordination du cosolvant au centre métallique. Cette idée est d'ailleurs en accord avec la modification du rapport n/i . L'augmentation de l'encombrement stérique par coordination du cosolvant favorise en effet l'insertion de l'oléfine dans la liaison Pd-H pour conduire majoritairement à l'intermédiaire linéaire.

L'utilisation de cosolvants permet donc d'une part d'améliorer la conversion en facilitant le transfert de matière entre les deux phases et, d'autre part, de réduire le pourcentage d'isomérisation de l'oléfine terminale en oléfines internes. Cette amélioration du système est encore insuffisante. En effet, la sélectivité en acides n'excède pas 53 %.

Nous avons donc modifié notre stratégie en adaptant le concept de la catalyse de transfert de phase inverse à notre système.

VI.3 HYDROCARBOXYLATION DU DEC-1-ENE PAR CATALYSE DE TRANSFERT DE PHASE INVERSE AVEC LES CYCLODEXTRINES

On utilise le système précédent en remplaçant simplement le cosolvant par un catalyseur de transfert de phase inverse, en l'occurrence des cyclodextrines.

VI.3.1 Utilisation de cyclodextrines non modifiées

1) Résultats expérimentaux

Les premiers essais ont été menés en employant les hydrates d' α -, de β -, et de γ -cyclodextrines ou cyclodextrines dites non modifiées (*Tableau 3*).

Essai	Cyclodextrine ^a	Conversion ^b (%)	Sélectivité en acide ^c (mol %)	Isomérisation de l'oléfine (%)	n/i (S _n) ^d
1	(-)	10	20 (15)	80	1 (50 %)
2	α -Cyclodextrine	24	66 (60)	34	2.3 (70 %)
3	β -Cyclodextrine	27	68 (63)	32	2.2 (69 %)
4	γ -Cyclodextrine	19	62 (57)	38	2.4 (71 %)

^a Conditions expérimentales: PdCl₂: 0.035 g (0.2 mmol); TPPTS: 0.68 g (1.2 mmol); H₂O: 11 g; pH ajusté à 1.8 par HCl; cyclodextrine: 1.4 mmol; déc-1-ène: 2.8 g (20 mmol); étalon interne: undécane (1.25 mmol); T: 100 °C; P(CO): 40 bar. ^b Conversion du déc-1-ène après 6 heures de réaction. ^c Sélectivité en acide = (rendement en acide undécanoïque, 2-méthyldécanoïque, 2-éthylnonanoïque et 2-propyloctanoïque)/(conversion en déc-1-ène)x100. La valeur entre parenthèse correspond à (rendement en acide undécanoïque et 2-méthyldécanoïque)/(conversion en déc-1-ène)x100. Les principaux produits secondaires sont les produits d'isomérisation de la double liaison à savoir le déc-2-ène et le déc-3-ène. ^d n/i = (rendement en acide undécanoïque)/(rendement en acide 2-méthyldécanoïque).

Hydrocarboxylation du déc-1-ène en présence d'hydrate d' α -, de β - ou de γ -cyclodextrines

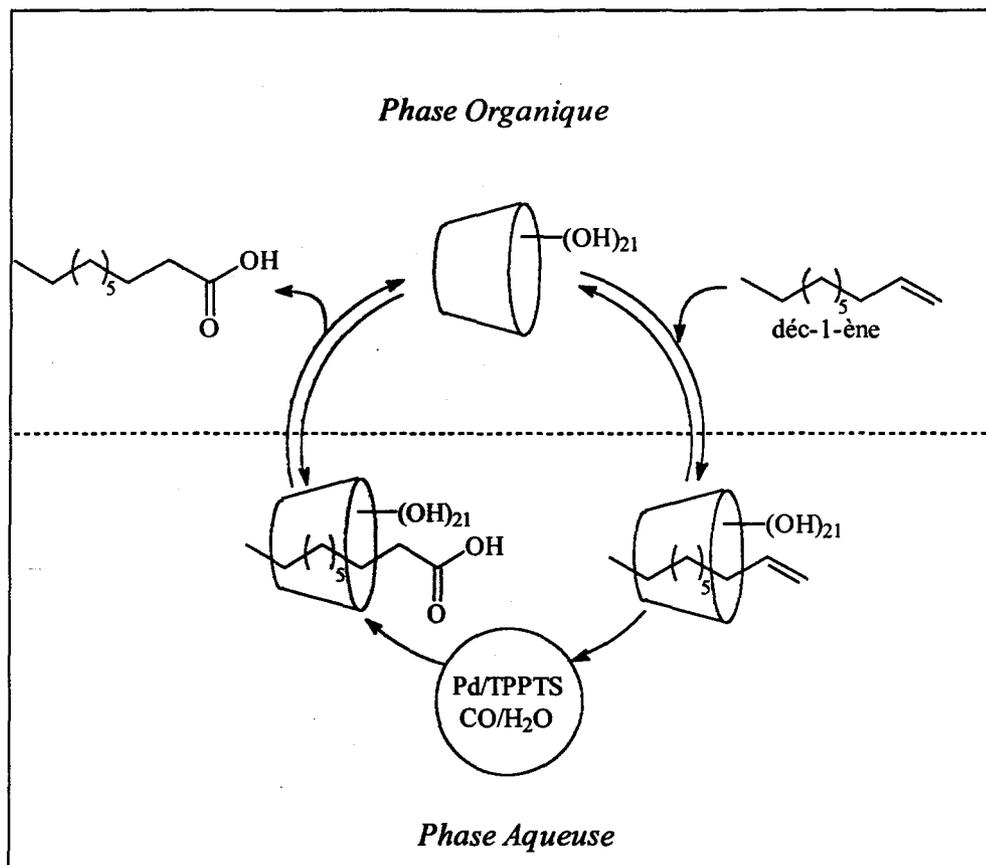
Tableau 3

Nous allons tout d'abord dégager les tendances générales relevée lors de l'utilisation de ces trois cyclodextrines non modifiées, puis nous analyserons plus en détail les différences constatées entre l' α -, la β - et la γ -cyclodextrine.

2) Interprétation des résultats

Quelle que soit la cyclodextrine utilisée, on observe systématiquement une augmentation à la fois de l'activité et de la sélectivité (chimio- et régio-).

L'augmentation de l'activité s'explique aisément par le mode d'action supposé des cyclodextrines (*Schéma 8*).

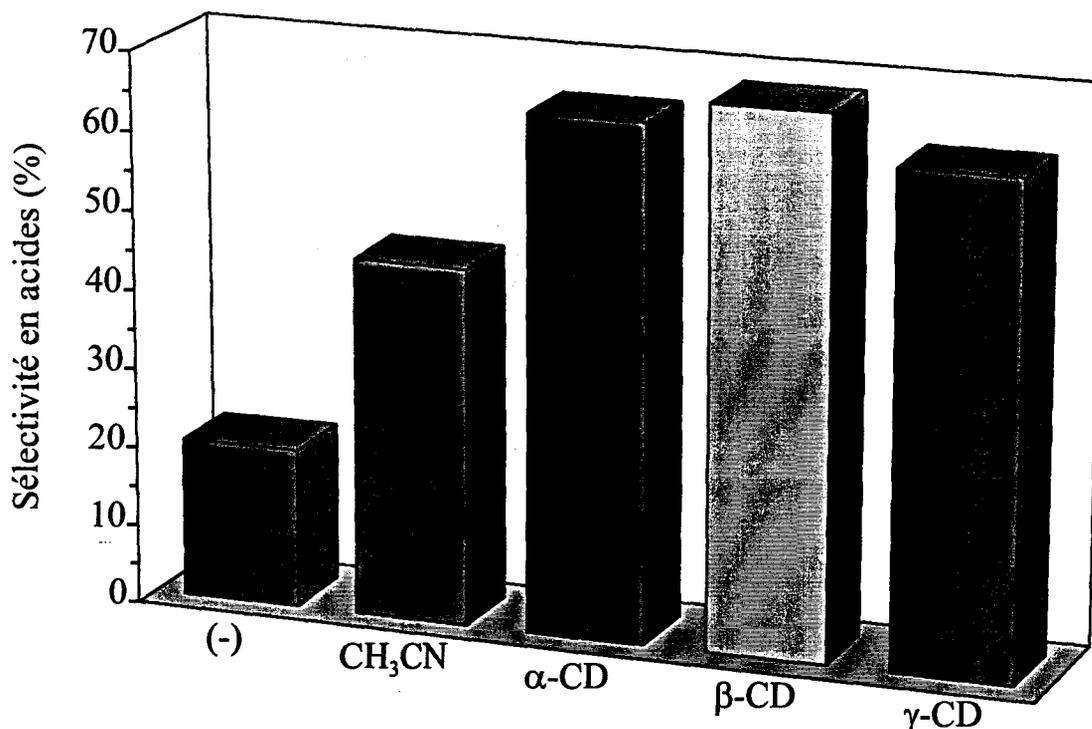


Hydrocarboxylation du déc-1-ène en catalyse de transfert de phase inverse avec des cyclodextrines

Schéma 8

En effet, la cyclodextrine améliore le transfert de matière entre la phase organique et la phase aqueuse en formant un complexe d'inclusion avec le substrat, plus soluble dans l'eau que le substrat seul. Ces cyclodextrines non modifiées sont cependant moins efficaces en terme de conversion que certains cosolvants comme l'acétonitrile.

Par contre, la chimiosélectivité en acides est bien meilleure et approche 70 % (contre 45 % pour l'acétonitrile). Cette constatation est capitale car, avec les cyclodextrines, la réaction de carbonylation devient alors prépondérante devant celle d'isomérisation (*Figure 1*).



Chimiosélectivités obtenues en fonction de l'agent de transfert de matière utilisé

Figure 1

Pour expliquer ceci, on peut considérer que la cyclodextrine, en enveloppant l'oléfine, protège la double liaison en position terminale. Il faut d'ailleurs noter qu'aucun gain de sélectivité n'est observé avec des oligosaccharides acycliques composés d'unités glucopyranose (maltose, maltoheptaose). Ces produits sont constitués des mêmes sous-unités que les cyclodextrines mais ne possèdent pas de cavité lipophile, et ne peuvent donc pas former de complexes d'inclusion. En fait, la réaction d'isomérisation du déc-1-ène suppose la migration du palladium le long de la chaîne alkyle, par insertions de l'oléfine dans la liaison Pd-H suivies de β H éliminations successives. Mais, la chaîne alkyle se trouvant à l'intérieur de la cavité, la migration du centre métallique est difficile voire impossible (cf. *Schéma 10*).

Afin de confirmer cette hypothèse il est intéressant de comparer la distribution du déc-2-ène et du déc-3-ène, à isoconversion, en fonction de l'agent de transfert de phase employé (*Tableau 4*).

Essai	Agent de transfert de phase	Isomérisation de l'oléfine (%)	Déc-2-ène (%)	Déc-3-ène (%)
1	(-)	80	51	49
2	Acétonitrile	55	52	48
3	α -Cyclodextrine	35	67	33
4	β -Cyclodextrine	32	69	31
5	γ -Cyclodextrine	38	64	36

Distribution des isomères de position du déc-1-ène après 20 % de conversion

Tableau 4

On constate qu'en présence de cyclodextrine, l'isomère majoritaire est le déc-2-ène. Ceci est en accord avec l'effet de cage protecteur présumé de la cyclodextrine et constitue un argument en faveur de la formation d'un complexe d'inclusion entre la cyclodextrine et le déc-1-ène.

On peut également supposer, du fait de la proximité de la cyclodextrine et du centre métallique, que le site vacant nécessaire à la β H élimination est partiellement occupé, par coordination des groupes hydroxyles de la cyclodextrine avec le palladium. La β H élimination est alors inhibée (Schéma 9).

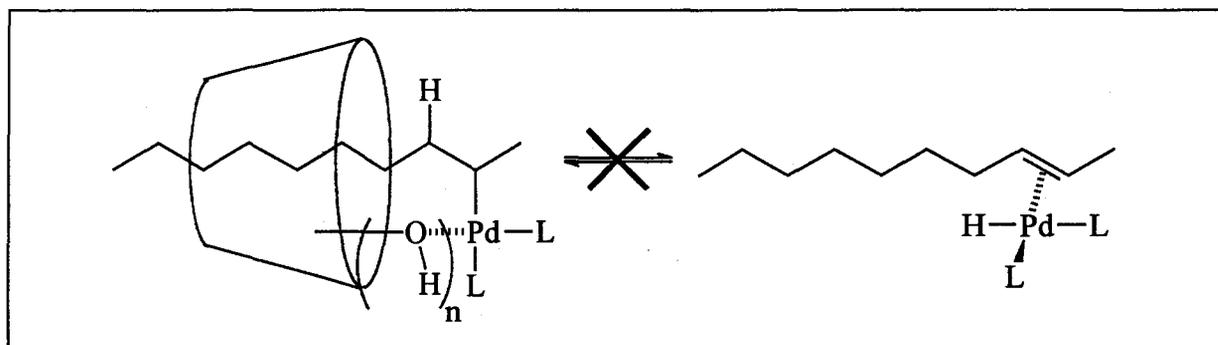
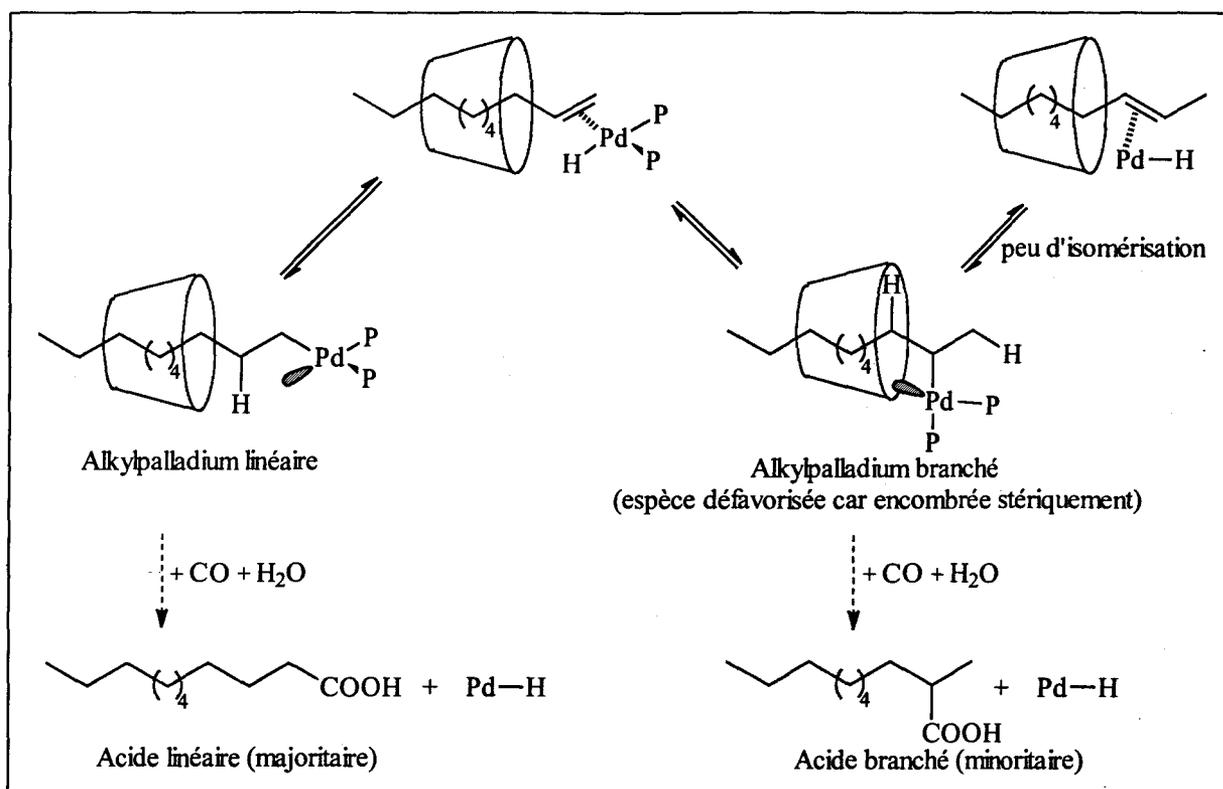


Schéma d'interaction entre la cyclodextrine et le centre métallique

Schéma 9

En ce qui concerne la régiosélectivité, elle augmente en faveur de l'acide linéaire et passe ainsi de 50 % pour la réaction sans promoteur de transfert de matière à environ 70 % de produit linéaire avec les cyclodextrines. Ce résultat valide également l'hypothèse faite lors de l'étude de la chimiosélectivité, à savoir qu'en présence de cyclodextrine, la formation de l'intermédiaire alkylpalladium ramifié, plus encombré stériquement que l'intermédiaire linéaire, est défavorisée (Schéma 10).



Conséquences de la présence de cyclodextrine sur la chimio- et la régio-sélectivité

Schéma 10

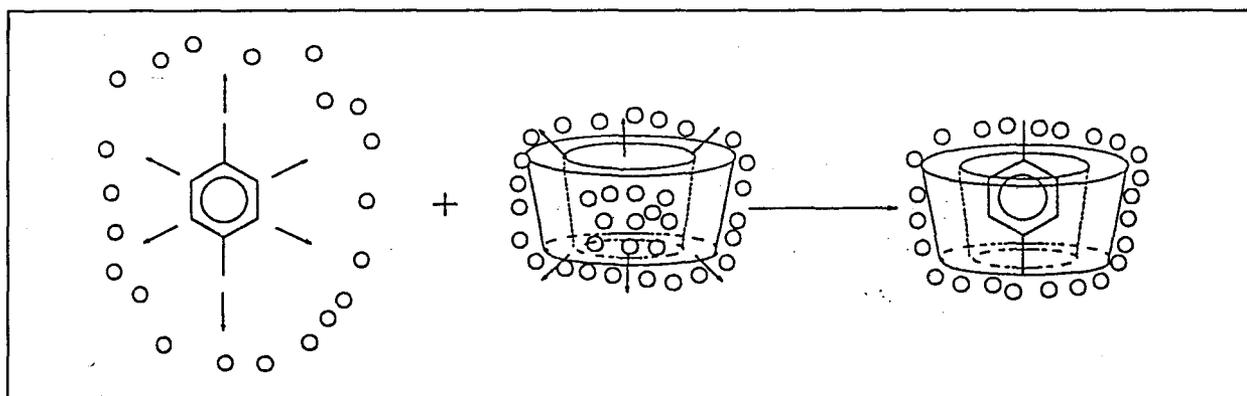
Après ces constatations d'ordre général valables pour l'ensemble des cyclodextrines testées, nous allons analyser les résultats obtenus en fonction du type de cyclodextrine utilisée et les comparer entre eux.

On note tout d'abord que la régiosélectivité est très peu affectée par la nature de la cyclodextrine ($S_n \sim 70\%$). En revanche, l'activité et la chimiosélectivité témoignent d'une plus grande dépendance.

L' α - et la β -cyclodextrine se comportent de manière assez similaire avec un léger avantage pour la β -CD en terme d'activité. Par contre, la γ -cyclodextrine semble moins efficace. Ces différences de réactivité sont probablement dues à la plus ou moins grande facilité pour la cyclodextrine (α , β ou γ) à former un complexe d'inclusion avec le déc-1-ène. Il est donc nécessaire dans un premier temps de définir le mécanisme et les règles globales régissant la formation d'un complexe d'inclusion entre une molécule hôte (dans notre cas la cyclodextrine), et une molécule invité (ici le déc-1-ène). Dans un deuxième temps, les structures de l' α -, de la β - et de la γ -cyclodextrine seront détaillées afin d'interpréter correctement les résultats de la catalyse.

3) Le mécanisme de l'inclusion:

La clef de voûte de l'inclusion réside avant tout dans le bon ajustement de la molécule invitée avec la cavité de la cyclodextrine. Ensuite, l'inclusion de molécules neutres dans la cavité de la cyclodextrine implique différents types d'interactions. On note tout d'abord des interactions dites hydrophobes. Elles correspondent à la substitution des interactions énergétiquement défavorables, d'une part entre les molécules d'eau préalablement incluses dans la cavité de la cyclodextrine et cette même cavité, et d'autre part entre l'eau et la molécule invitée, par une interaction plus favorable de type apolaire-apolaire entre la molécule invitée et la cavité de la cyclodextrine et une interaction de type polaire-polaire entre l'eau en tant que solvant et les molécules d'eau libérées de la cavité (Schéma 11).



Principe du mécanisme d'inclusion dans une cyclodextrine

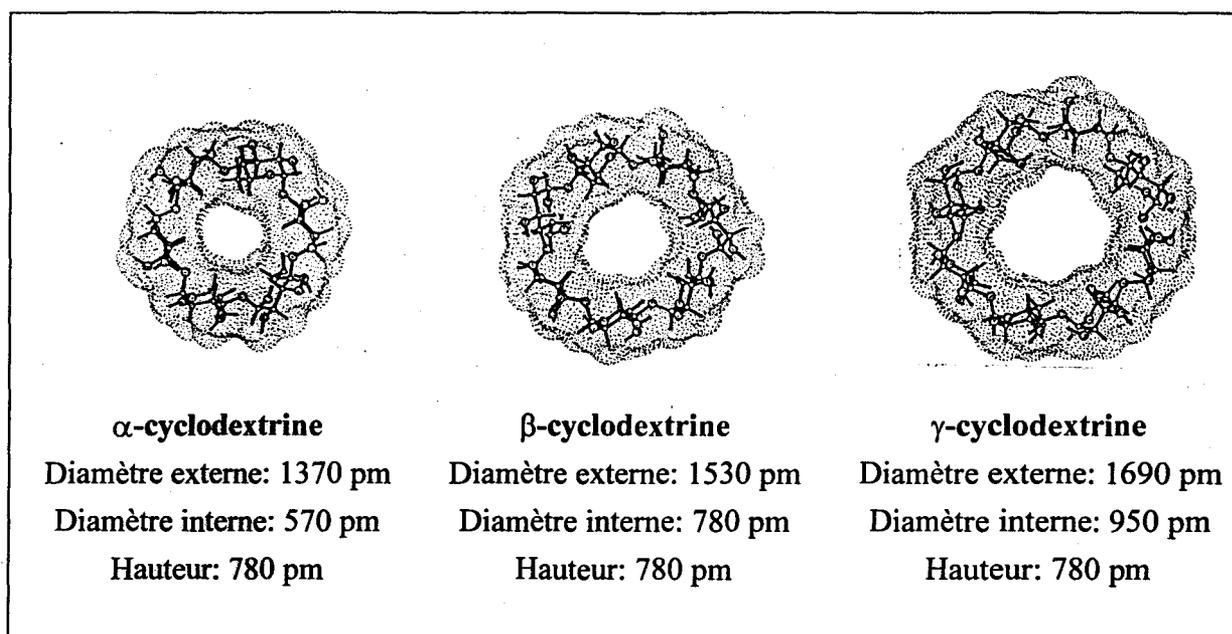
Schéma 11

Enfin, lorsque la molécule invitée est entrée dans la cavité, d'autres types d'interactions peuvent apparaître, comme des interactions de van der Waals ou des liaisons hydrogène qui contribuent encore à stabiliser le système.

Il apparaît donc primordial de bien connaître la structure spatiale des cyclodextrines.

4) Structures des α -, β - et γ -cyclodextrines

On rappelle que les cyclodextrines sont des macrocycles contenant respectivement 6, 7 et 8 unités glucosiques qui s'orientent dans l'espace en forme de cône tronqué où les groupements hydroxyles 2-OH et 3-OH occupent le bord large du cône et les groupes primaires 6-CH₂OH le bord plus étroit. Cette orientation donne donc naissance à une cavité dont les dimensions varient selon la nature de la cyclodextrine (Schéma 12).



Représentations structurales des α -, β - et γ -cyclodextrines vues du côté grand cône
Schéma 12

Ainsi, la surface intérieure de la cavité représente environ 10 à 15 % de la surface totale de la cyclodextrine et le volume de la cavité passe approximativement de 175 Å³ pour l' α -CD à 265 Å³ pour la β -CD et 430 Å³ pour la γ -CD¹⁷.

Le calcul du volume molaire du déc-1-ène ($V_{\text{déc-1-ène}} \sim 189 \text{ cm}^3/\text{mol} \sim 314 \text{ Å}^3/\text{molécule}$) laisse apparaître que la taille de la cavité de la β -cyclodextrine serait la mieux adaptée pour inclure ce substrat. Ceci est d'ailleurs en accord avec les résultats de catalyse.

Ainsi on peut supposer que la cavité de l' α -cyclodextrine est trop petite pour accueillir le substrat et que seulement quelques groupes méthylènes du décène sont inclus dans la cavité. Le complexe α -CD/déc-1-ène serait alors moins stable que le complexe β -CD/déc-1-ène, ceci ayant pour conséquence un transfert de matière de la phase organique vers la phase aqueuse moins efficace. Par ailleurs, une étude menée avec des surfactants¹⁸ possédant une tête polaire non ionique et une longue chaîne hydrocarbonée corrobore ce résultat. En effet il a été montré que la cyclodextrine interagissait avec la partie hydrophobe du surfactant et non avec sa tête polaire et surtout que seulement six groupes CH₂ pouvaient être inclus dans la cavité d'une α -CD, les autres méthylènes restant *collés* à la surface externe de la cyclodextrine, qui est cependant nettement moins hydrophobe que l'intérieur de la cavité. Par contre, le diamètre plus grand de la β -cyclodextrine permet à la chaîne hydrocarbonée de s'enrouler à l'intérieur de la cavité¹⁹.

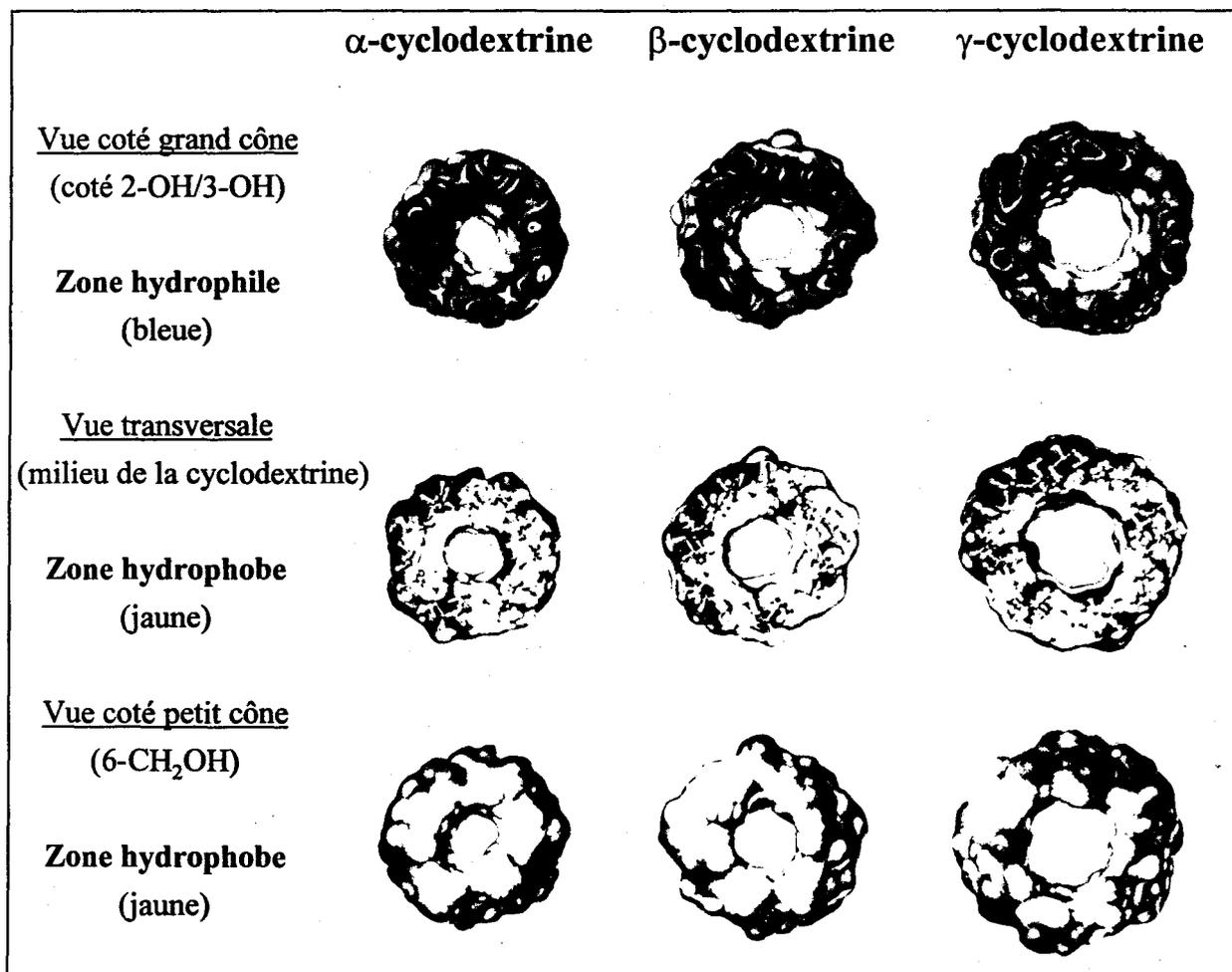
¹⁷ J. Szejtli, *Cyclodextrin Technology*, Kluwer, Dordrecht (1988)

¹⁸ T. Okubo, Y. Maeda and H. Kitano, *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 3721

¹⁹ N. J. Turro and P. C. Kuo, *Langmuir* 1995, 1, 170

En revanche, la γ -cyclodextrine semble trop grande pour accommoder correctement une molécule de déc-1-ène. En outre, la γ -CD apparaît comme la moins flexible des trois cyclodextrines étudiées. Elle peut donc difficilement modifier sa structure pour augmenter les interactions avec le déc-1-ène. En effet des mesures de distances moyennes entre les oxygènes 2-O et 3-O' portés par deux unités glucosiques adjacentes ont montré que celles-ci diminuent lorsque la taille du cycle augmente. Le rapprochement de ces deux atomes d'oxygène favorise sans aucun doute la liaison hydrogène 2-O...HO-3' qui rigidifie la structure de la γ -cyclodextrine. Des analyses par infrarouge ont montré que ce type interactions ne sont pas limitées aux structures à l'état solide mais existent aussi en solution²⁰.

Outre ces considérations purement géométriques et stériques, il est nécessaire de prendre en compte les interactions hydrophobes qui sont une véritable force motrice pour ce type d'inclusion. La modélisation moléculaire et le traitement informatique permettent de visualiser de manière spectaculaire les zones hydrophiles et les zones hydrophobes dans les α -, β - et γ -cyclodextrines (Schéma 13).



Modélisation des zones hydrophiles et hydrophobes dans les α -, β - et γ - CD

Schéma 13

²⁰ B. Casu, M. Reggiani, G. G. Gallo and A. Vigevani, *Tetrahedron* 1968, 24, 803

Ces images confirment que le coté large du cône constitué des groupes hydroxyles 2-OH et 3-OH est très hydrophile (zone bleue) alors que le coté opposé, plus étroit à cause de l'arrangement spatial des groupes CH_2OH est hydrophobe (zone jaune). Ceci est particulièrement vrai pour l' α -CD et la β -CD mais est moins marqué pour la γ -CD (encore un élément défavorable pour la formation d'un complexe d'inclusion entre le déc-1-ène et la γ -cyclodextrine).

Du fait de la conformation des unités glucosiques, l'intérieur de la cavité est tapissé avec les hydrogènes 3-H et 5-H, et les oxygènes 1-O de type éther ce qui rend cette zone très hydrophobe (jaune). Ainsi, en solution, la cavité fournit un espace hydrophobe dans un environnement hydrophile.

5) Conclusion sur les cyclodextrines non modifiées

En conclusion, parmi les trois cyclodextrines non-modifiées testées, la β -cyclodextrine semble présenter les meilleures caractéristiques structurales. Nonobstant, l'activité catalytique reste relativement faible. En 6 heures de réaction, la conversion n'atteint que 27 %.

Il se peut que certaines propriétés physico-chimiques de la β -cyclodextrine, notamment en terme de solubilité, ne soient pas les mieux adaptées au rôle qui lui est confié de transporter le déc-1-ène de la phase organique vers la phase aqueuse.

En effet la solubilité dans l'eau à 25°C de la β -cyclodextrine est de 18.5 g/l, une valeur étonnamment faible par rapport aux solubilités de l' α - et de la γ -cyclodextrine (respectivement 145 g/l et 232 g/l)²¹. C'est en réalité une fonction croissante de la température (53 g/l à 50 °C et de 197 g/l à 80 °C)²². La β -cyclodextrine est donc très peu soluble à froid dans la phase aqueuse mais relativement bien soluble à chaud.

Il serait intéressant de tester d'autres β -cyclodextrines présentant des propriétés de solubilité différentes et voir les conséquences sur l'activité catalytique.

Dans la suite nous avons donc utilisé des β -cyclodextrines modifiées chimiquement comme catalyseur de transfert de phase inverse.

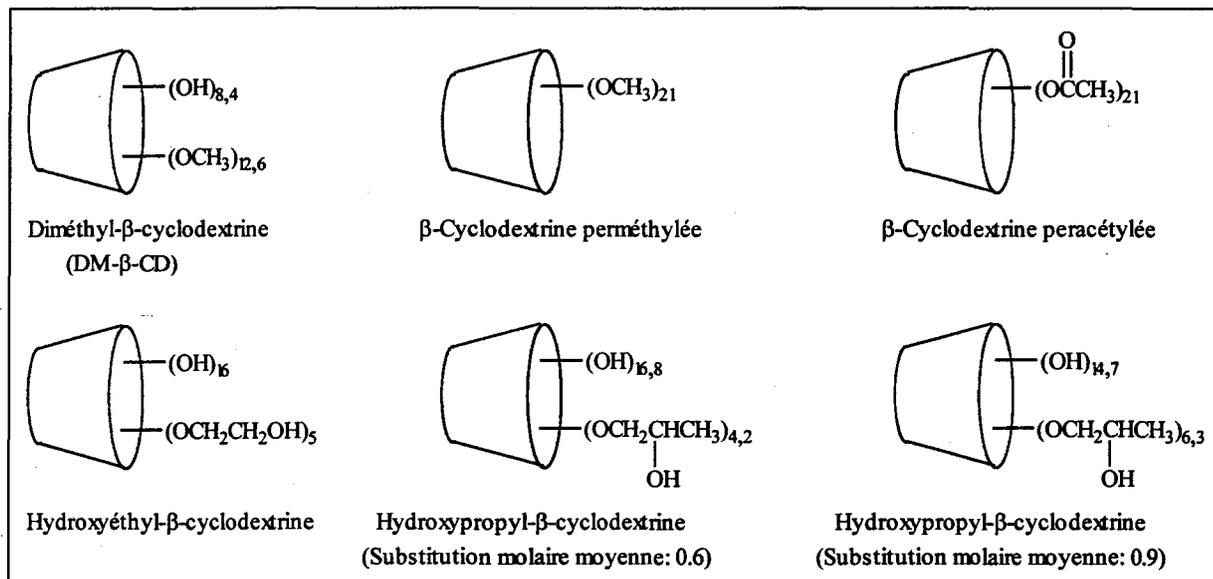
²¹ D. French, M. L. Lewine, J. H. Pazur and E. Norberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 353

²² M. J. Jozwiakowski and K. A. Connors, *Carbohydr. Res.* **1985**, *143*, 51

VI.3.2 Utilisation de β -cyclodextrines modifiées

1) Résultats et interprétation

Il existe un grand nombre de modifications possibles. Au cours de cette étude nous avons travaillé avec les β -cyclodextrines modifiées suivantes (Schéma 14).



Formules des différentes β -cyclodextrines modifiées utilisées

Schéma 14

Ces transformations modifient les propriétés physico-chimiques des cyclodextrines mais peuvent également influencer sur les caractéristiques hydrophiles/hydrophobes de la cavité ou encore conduire à un allongement de cette dernière. La capacité à former des complexes d'inclusion plus ou moins stables s'en trouve changée.

L'utilisation de ces β -cyclodextrines modifiées comme agent de transfert de phase dans la réaction d'hydrocarboxylation du déc-1-ène menée en milieu biphasique donne les résultats suivants (Tableau 5):

Essai	Cyclodextrine ^a	Conversion ^b (%)	Sélectivité en acide ^c (mol %)	n/i (S _n) ^d
1	β-cyclodextrine	27	68 (63)	2.2 (69 %)
2	2- <i>O</i> -Hydroxyéthyl-β-cyclodextrine ^e	21	73 (64)	2.4 (70.5 %)
3	2- <i>O</i> -Hydroxypropyl-β-cyclodextrine ^f	29	76 (68)	2.4 (70.5 %)
4	2- <i>O</i> -Hydroxypropyl-β-cyclodextrine ^g	31	76 (66)	2.5 (71.5 %)
5	Diméthyl-β-cyclodextrine ^h	66	90 (86)	2.7 (73 %)
6	Diméthyl-β-cyclodextrine ⁱ	95	90 (86)	2.7 (73 %)
7	β-Cyclodextrine perméthylée	7	23 (20)	1.1 (52.5 %)
8	β-Cyclodextrine peracétylée	8	30 (26)	1.2 (54.5 %)

^a Conditions expérimentales: PdCl₂: 0.035 g (0.2 mmol); TPPTS: 0.68 g (1.2 mmol); H₂O: 11 g; pH ajusté à 1.8 par HCl; cyclodextrine: 1.4 mmol; déc-1-ène: 2.8 g (20 mmol); étalon interne: undécane (1.25 mmol); T: 100 °C; P(CO): 40 bar. ^b Conversion du déc-1-ène après 6 heures de réaction. ^c Sélectivité en acide = (rendement en acide undécanoïque, 2-méthyldécanoïque, 2-éthylnonanoïque et 2-propyloctanoïque)/(conversion en déc-1-ène)x100. La valeur entre parenthèse correspond à (rendement en acide undécanoïque et 2-méthyldécanoïque)/(conversion en déc-1-ène)x100. Les principaux produits secondaires sont les produits d'isomérisation de la double liaison à savoir le déc-2-ène et le déc-3-ène. ^d n/i = (rendement en acide undécanoïque)/(rendement en acide 2-méthyldécanoïque). ^e Substitution molaire moyenne (SMM): 0.7; Poids moléculaire moyen (PMM): 1355g. ^f SMM: 0.6; PMM: 1380 g. ^g SMM: 0.9; PMM: 1500g. ^h SMM: 1.8; PMM: 1310 g. ⁱ Temps de réaction : 24 heures.

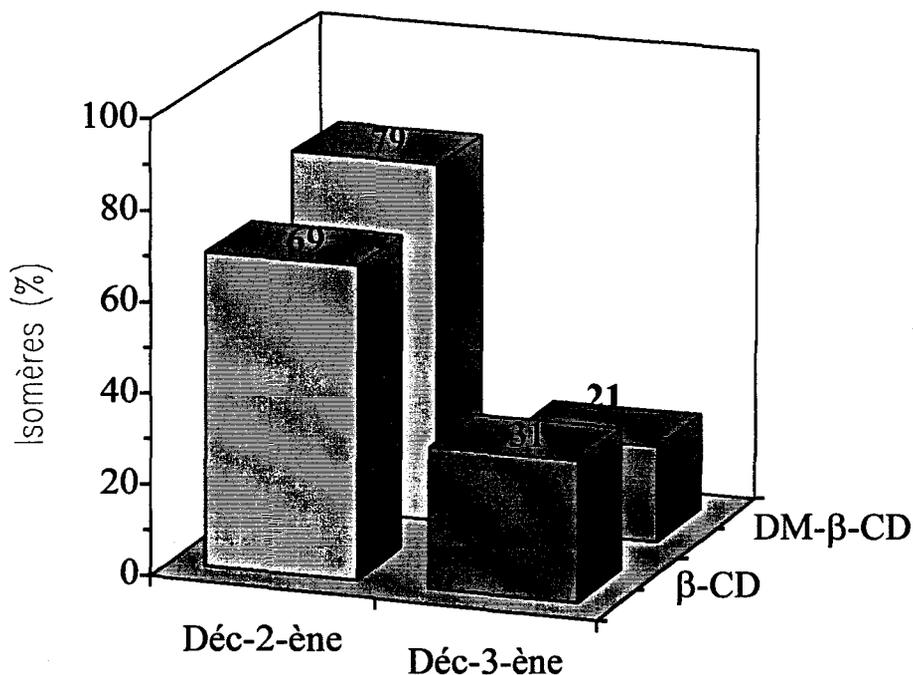
Hydrocarboxylation du déc-1-ène en milieu biphasique par des β-cyclodextrines modifiées
Tableau 5

L'activité des différentes β-cyclodextrines modifiées dépend fortement de la nature du groupe substituant et du degré de substitution. Ainsi la β-cyclodextrine, la 2-*O*-hydroxyéthyl et la 2-*O*-hydroxypropyl-β-cyclodextrine sont moins actives que la diméthyl-β-cyclodextrine (DM-β-CD, en réalité l'heptakis (2,6-di-*O*-méthyl)-β-cyclodextrine) qui donne les meilleurs résultats tant en terme d'activité que de chimiosélectivité (90 %). En revanche aucun gain d'activité n'est observé avec la β-cyclodextrine perméthylée et la β-cyclodextrine peracétylée.

Ainsi ces cyclodextrines persubstituées ne remplissent pas leur rôle de catalyseur de transfert de phase inverse. Les activités, chimiosélectivités et régiosélectivités observées sont comparables à celles obtenues lors d'une réaction menée sans agent de transfert de phase. Il semble donc que dans ces deux cas le complexe d'inclusion déc-1-ène/cyclodextrine ne se forme pas ou est très instable. La persubstitution s'accompagne en fait de profondes modifications structurales de la cyclodextrine. Ainsi, les liaisons hydrogène habituellement établies entre les atomes 2O...H-O3' sont bloquées et les cyclodextrines persubstituées deviennent beaucoup plus flexibles. Cette perte de rigidité permet le réarrangement des unités glucosiques qui s'orientent dans l'espace pour minimiser les gênes stériques entre les différents substituants. Ainsi, soit la géométrie de la cavité hydrophobe de la DM-β-CD est

complètement bouleversée par rapport à celle de la β -CD et son accessibilité, réduite à cause des gênes stériques, ne permet pas l'inclusion du déc-1-ène, soit l'inclusion du déc-1-ène a bien lieu mais le complexe formé n'est pas suffisamment soluble dans l'eau pour permettre le transfert du substrat en phase aqueuse.

A l'inverse, le comportement de la diméthyl- β -cyclodextrine est remarquable. Sa structure semble particulièrement bien adaptée pour accueillir le déc-1-ène. La double liaison est en effet mieux protégée de l'isomérisation qu'avec la β -CD et la chimiosélectivité atteint 90 %. Du fait de la méthylation, la cavité de la cyclodextrine s'allonge (~ 11 Å de profondeur pour la DM- β -CD au lieu de 8 Å pour la β -CD) et son caractère hydrophobe augmente²³. Ainsi, le déc-1-ène peut s'inclure plus profondément dans la cavité. L'isomérisation est alors réduite et le rapport n/i augmente. Ceci concorde parfaitement avec les résultats expérimentaux. Par ailleurs cette hypothèse se confirme lorsqu'on compare la distribution des isomères du décène en fonction de la cyclodextrine utilisée (Figure 2).



Distribution des isomères du déc-1-ène avec la β -CD et la DM- β -CD à 20 % de conversion

Figure 2

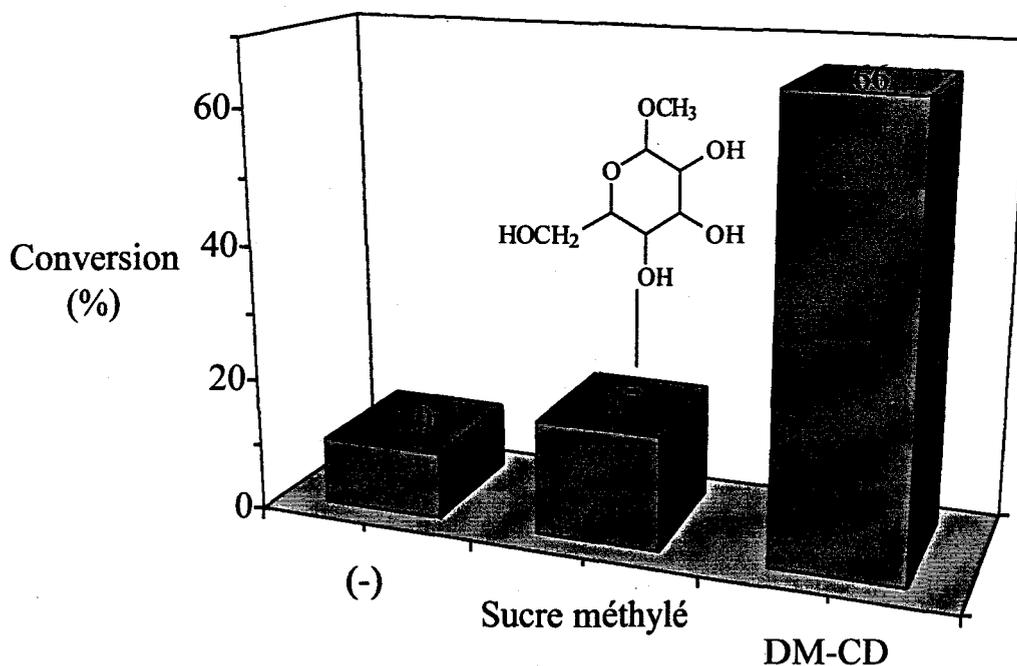
On constate que la proportion de déc-3-ène obtenue avec la diméthyl- β -CD est inférieure à celle obtenue avec la β -cyclodextrine. L'effet de protection de la double liaison est plus efficace.

²³ a) M. Czugler, E. Ecke and J. J. Stezowski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1291 b) N. Tanaka, A. Yamaguchi, Y. Araki and M. Araki, *Chem. Lett.* **1987**, 715

Outre le gain en sélectivité, la diméthyl- β -cyclodextrine est la plus active des cyclodextrines testées. Ceci ne s'explique bien sûr pas uniquement par des considérations purement géométriques de structure mais trouve son origine dans les modifications des propriétés physico-chimiques qu'implique la méthylation des groupes hydroxyles.

En effet, à l'inverse de la β -cyclodextrine et de la 2-O-hydroxypropyl- β -cyclodextrine qui sont respectivement totalement insoluble et légèrement soluble en phase organique, la diméthyl- β -cyclodextrine est soluble en phase aqueuse et partiellement soluble en phase organique²⁴. Elle peut alors transférer l'oléfine plus rapidement de la phase organique dans la phase aqueuse.

Il faut par ailleurs noter que l'ajout d'un sucre méthylié tel que le méthyl- α -D-glucopyranose, composé **acyclique** comparable à l'unité glucosique formant la DM- β -CD mais ne possédant pas de cavité hydrophobe et ne pouvant, par conséquent, pas former de complexe d'inclusion, s'accompagne d'un léger gain d'activité par rapport à une expérience menée en absence d'agent facilitant le transfert de matière (*Figure 3*).



Conditions expérimentales: PdCl₂: 0.035 g (0.2 mmol); TPPTS: 0.68 g (1.2 mmol); H₂O: 11 g; pH ajusté à 1.8 par HCl; méthyl- α -D-glucopyranose: 2 g ou diméthyl- β -cyclodextrine: 1.4 mmol; déc-1-ène: 2.8 g (20 mmol); étalon interne: undécane (1.25 mmol); T: 100 °C; P(CO): 40 bar. Conversion du déc-1-ène après 6 heures de réaction.

Effet hydrotrope du méthyl- α -D-glucopyranose

Figure 3

²⁴ a) G. Wenz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 803 b) W. Saenger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 344

Cette constatation est très importante. Elle met en effet en lumière la complexité de ce système et notamment que certaines propriétés physico-chimiques des deux phases en présence comme par exemple la tension interfaciale peuvent être modifiées. En effet des mesures de tension superficielle ont montré que le sucre méthylé possède des propriétés hydrotrope c'est à dire qu'il modifie la tension superficielle du liquide dans lequel il est dissous sans former de micelles. Il en est vraisemblablement de même avec la diméthyl- β -cyclodextrine. C'est ce que nous allons vérifier dans la suite.

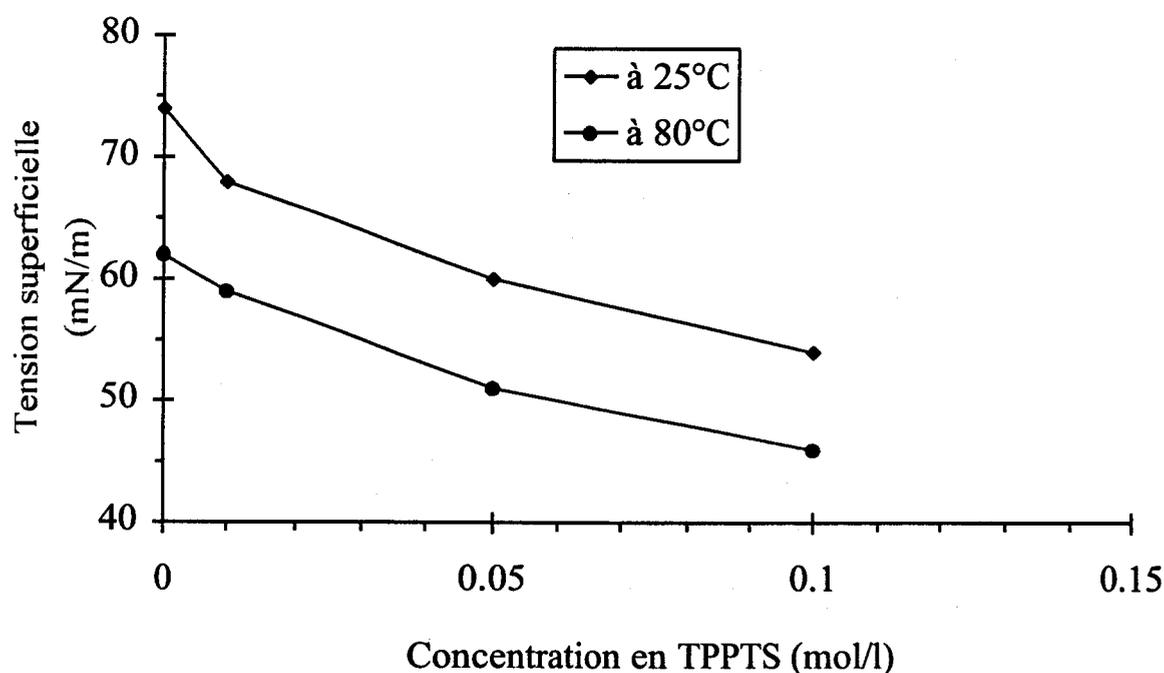
Le gain d'activité observé entre la diméthyl- β -cyclodextrine et la β -cyclodextrine pourrait ainsi provenir non seulement de la meilleure solubilité de la DM- β -CD en phase organique mais également à son caractère hydrotrope. Nous avons donc étudié et comparé les tensions superficielles des deux systèmes.

2) Etude sur les propriétés hydrotropes de la β -cyclodextrine et de la diméthyl- β -cyclodextrine

Ces mesures de tensions superficielles (γ) ont été réalisées avec un tensiomètre muni d'un étrier, à deux températures différentes par utilisation d'un bain thermostaté (25 °C et 80 °C).

a) Etude préliminaire

L'eau distillée est la même que celle employée lors des tests de catalyse. La tension superficielle de l'eau passe de 74 mN/m à 25 °C à 62 mN/m à 80 °C. Nous avons tout d'abord étudié la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en triphénylphosphinetrisulfonée (*Figure 4*).

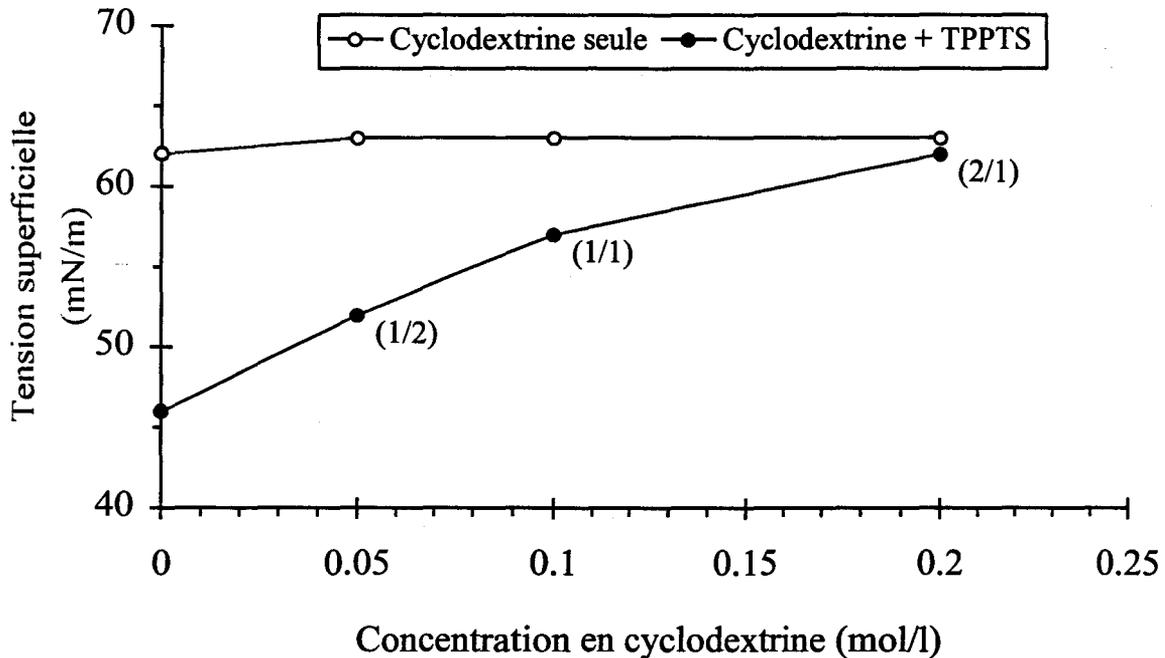


Tension superficielle de la TPPTS dans l'eau
Figure 4

L'ajout de TPPTS dans l'eau diminue la tension superficielle de la solution. Elle possède donc des propriétés légèrement hydrotropes.

b) Système avec la β -cyclodextrine

Pour éviter les problèmes de solubilité de la β -cyclodextrine dans l'eau, les mesures suivantes ont été faites à 80 °C (Figure 5).



*Tension superficielle de la β -cyclodextrine dans l'eau et dans une solution de TPPTS
(entre parenthèses figure le rapport molaire β -CD/TPPTS)*

Figure 5

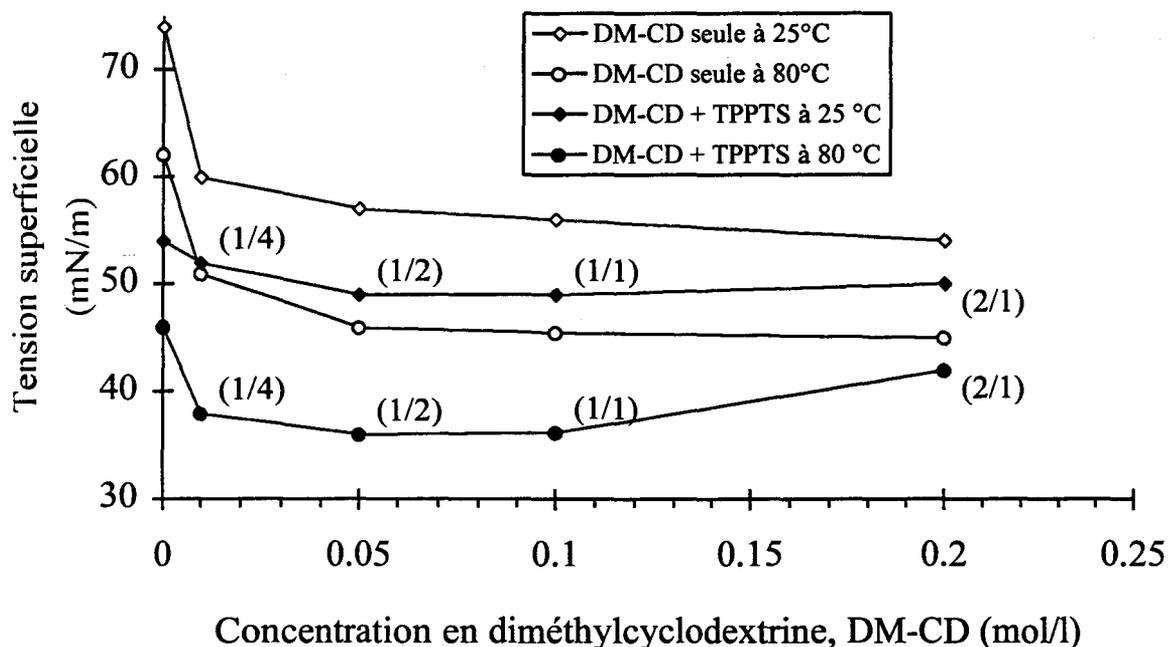
La β -cyclodextrine n'influe pas sur la tension superficielle de l'eau (droite horizontale) ; elle ne possède donc pas de propriétés tensioactives. Par contre, on remarque que l'ajout de β -cyclodextrine à une solution 0,1 M de TPPTS provoque une augmentation du γ de la solution. Il semble donc, de manière inattendue, que la β -cyclodextrine interagisse avec la TPPTS. L'augmentation du γ laisse supposer qu'une partie de la TPPTS est complexée par la β -CD. Ainsi lorsqu'on ajoute de la β -CD, la concentration en TPPTS libre en solution diminue et la tension superficielle augmente pour atteindre la valeur de l'eau seule quand la β -cyclodextrine est en excès par rapport à la TPPTS. Cette dernière constatation semble prouver que le complexe TPPTS/ β -CD n'est pas hydrotrope.

La présence de β -cyclodextrine réduit donc l'effet hydrotrope apporté par la TPPTS. Cette interaction est à prendre en considération lors de l'analyse des résultats de catalyse mais également lors de la préparation des solutions catalytiques. Une étude approfondie sur la nature et la structure du complexe β -CD/TPPTS a été réalisée en employant d'autres

techniques d'analyse (RMN, spectrométrie de masse). Les résultats seront présentés dans le chapitre suivant.

La même étude a été réalisée sur le système contenant de la diméthyl- β -cyclodextrine

c) Système avec la diméthyl- β -cyclodextrine (*Figure 6*)



Tension superficielle de la diméthyl- β -cyclodextrine dans l'eau et dans une solution de TPPTS

(entre parenthèses figure le rapport molaire DM- β -CD/TPPTS)

Figure 6

Les courbes précédentes montrent que la diméthyl- β -cyclodextrine possède des propriétés hydrotropes. En effet l'ajout de DM- β -CD à de l'eau provoque une diminution substantielle du γ . Cependant la tension superficielle varie très peu en fonction de la quantité de cyclodextrine ajoutée dans la gamme de concentrations étudiée, correspondant aux tests de catalyse. En ajoutant de la TPPTS, on remarque un comportement différent. A 25°C, l'addition de DM- β -CD influe peu sur le γ qui diminue légèrement puis augmente aux fortes teneurs en cyclodextrine en se rapprochant ainsi de la valeur relevée pour une solution de DM- β -CD seule. Par contre à 80 °C, les effets hydrotropes de la diméthyl- β -cyclodextrine et de la TPPTS semblent s'ajouter tant que la DM- β -CD est en défaut par rapport à la TPPTS mais en présence d'un excès de cyclodextrine, la tension superficielle augmente.

Il résulte de ces observations que:

- la TPPTS et la diméthyl- β -cyclodextrine interagissent entre elles.
- les interactions entre ces deux molécules sont plus fortes à 25 °C qu'à 80 °C.
- dans des conditions expérimentales identiques (80°C), le complexe entre la β -cyclodextrine et la TPPTS semble se former plus facilement que celui avec la diméthyl- β -cyclodextrine. Il serait donc plus stable.

Cette étude se révèle particulièrement intéressante pour l'analyse des résultats de catalyse obtenus en faisant varier la quantité de diméthyl- β -cyclodextrine (Tableau 6).

Essai	DM- β -CD/Pd ^a	DM- β -CD/TPPTS	Conversion ^b (%)	n/i ^c (S _n)
1	0	0	10	1 (50 %)
2	3.5	0.55	33	2.7 (73 %)
3	7	1.1	66	2.7 (73 %)
4	14	2.2	100	2.7 (73 %)

^a Conditions expérimentales: PdCl₂: 0.035 g (0.2 mmol); TPPTS: 0.68 g (1.2 mmol); H₂O: 11 g; pH ajusté à 1.8 par HCl; 0<diméthyl- β -cyclodextrine/Pd<14; déc-1-ène: 2.8 g (20 mmol); étalon interne: undécane (1.25 mmol); T: 100 °C; P(CO): 40 bar. ^b Conversion du déc-1-ène après 6 heures de réaction. ^c n/i = (rendement en acide undécanoïque)/(rendement en acide 2-méthyldécanoïque). Entre parenthèses figure la sélectivité en acide linéaire.

Hydrocarboxylation du déc-1-ène en fonction de la quantité de diméthyl- β -cyclodextrine

Tableau 7

Lorsqu'on divise la quantité de diméthyl- β -cyclodextrine par 2 (DM- β -CD/Pd=3.5), l'activité diminue de moitié. Or la *Figure 6* montre que dans ces conditions (1/2<DM- β -CD/TPPTS<1/1), la tension de surface est quasi constante. On en déduit que le gain d'activité n'est pas dû à la modification de la tension interfaciale mais bien à un phénomène de transfert du substrat dans la phase organique par la cyclodextrine. Ceci constitue une nouvelle preuve induite de la formation d'un complexe d'inclusion entre le déc-1-ène et la diméthyl- β -cyclodextrine.

Il en est de même lorsqu'on double la quantité de diméthyl- β -cyclodextrine (DM- β -CD/Pd=14), la conversion atteint alors 100 % en 6 heures..

Ces résultats mettent en lumière la complexité du système. L'activité est en effet gouvernée par de nombreux paramètres qui agissent sur les propriétés physiques de l'interface et/ou sur la concentration de l'oléfine dans l'eau.

3) Théorie

On pourrait donc rationaliser ces résultats en considérant que la réaction d'hydrocarboxylation du déc-1-ène s'effectue à la fois à l'interface et au coeur de la phase aqueuse. L'activité globale serait alors la somme de ces deux contributions:

$$A_{globale} = R_{interface} + R_{coeur\ H_2O}$$

Selon les conditions expérimentales, le poids de l'une ou l'autre contribution varie.

Ainsi tout paramètre qui diminuera la tension interfaciale entre la phase aqueuse et la phase organique permettra d'augmenter la part de $R_{interface}$. A l'inverse, tout élément qui contribuera à augmenter la solubilité ou du moins la concentration en déc-1-ène dans l'eau jouera en faveur du terme $R_{coeur\ H_2O}$.

Le tableau suivant présente de manière qualitative l'action des différents agents de transfert de matière employés (Tableau 7).

Agent de transfert de matière	$R_{interface}$	$R_{coeur\ H_2O}$
Cosolvant	↗	↗
β -CD + TPPTS	↘	↗
DM- β -CD + TPPTS	↗	↗

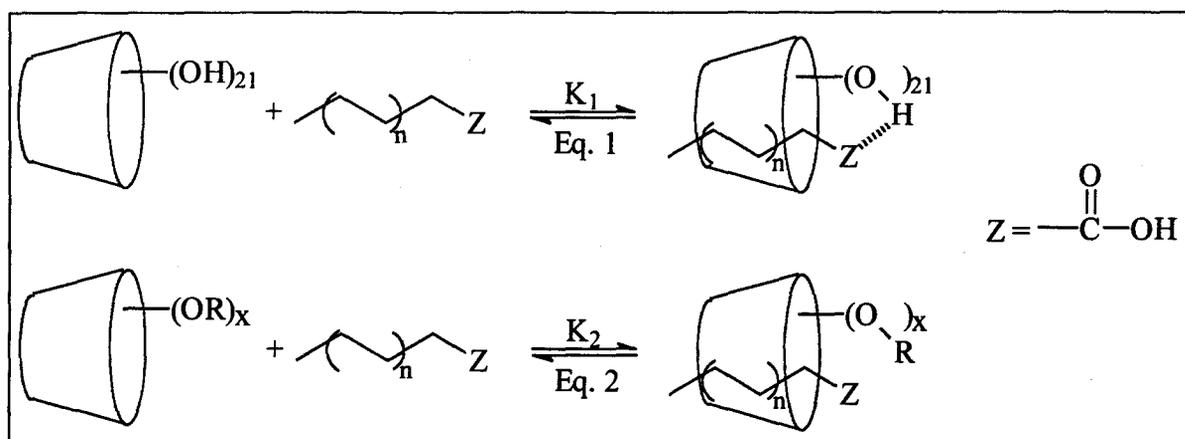
Action de différents agents de transfert de matière sur $R_{interface}$ et $R_{coeur\ H_2O}$

Tableau 7

4) Effet de la stabilité des complexes d'inclusion: empoisonnement de la cyclodextrine

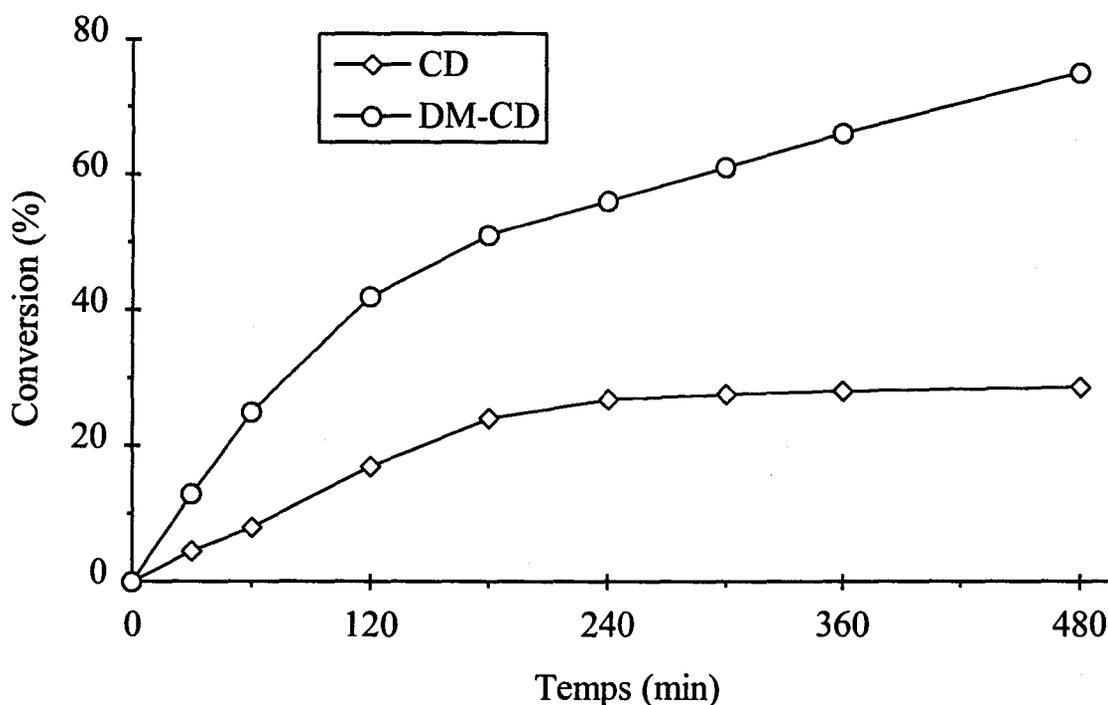
Si la polarité des deux phases et la solubilité de la cyclodextrine dans la phase aqueuse et organique ainsi que la solubilité du complexe en phase aqueuse apparaissent comme des paramètres déterminants, la stabilité des complexes d'inclusion sont également à prendre en considération. En effet, un transfert de matière efficace entre la phase aqueuse et la phase organique nécessite des réactions rapides d'association-dissociation entre la cyclodextrine et les réactifs ou les produits de la réaction d'hydrocarboxylation. En d'autres termes, l'empoisonnement de la cyclodextrine par les produits de la réaction doit être évité. Cependant, comme les liaisons hydrogène intermoléculaires entre les groupes hydroxyles de la cyclodextrine et le groupe carbonyle de l'acide peuvent jouer un rôle important dans la stabilisation du complexe intermédiaire produit/cyclodextrine, la réduction du nombre de ces groupements hydroxyles libres dans les cyclodextrines modifiées conduit à limiter ce type d'interactions intermoléculaires avec les composés polaires. Ainsi la constante de stabilité K_2 du complexe acide carboxylique/ β -cyclodextrine modifiée (Eq. 2 de la Schéma 15) est probablement plus faible que la constante de stabilité K_1 du complexe acide carboxylique/ β -

cyclodextrine (Eq. 1 de la Schéma 15). Ceci contribue sans aucun doute à améliorer les propriétés de transfert de matière des cyclodextrines modifiées.



Importance des liaisons hydrogène dans la stabilisation du complexe produit/cyclodextrine
Schéma 15

Cet empoisonnement possible de la cyclodextrine pourrait expliquer en partie l'allure des courbes suivantes qui représentent la conversion du déc-1-ène en fonction du temps en présence de β -cyclodextrine et de diméthyl- β -cyclodextrine (Figure 7).



Conversion du déc-1-ène en fonction du temps avec la β -CD et la DM- β -CD
Figure 7

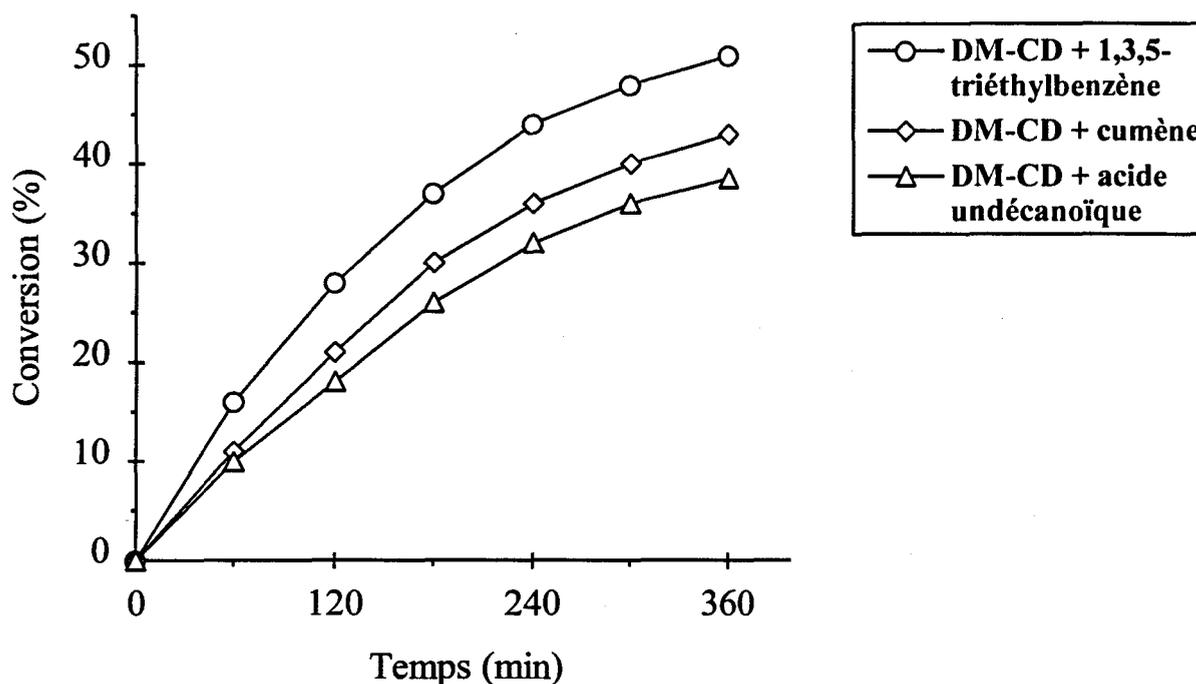
On constate en effet que dans les deux cas l'activité décroît avec l'avancement de la réaction. Cependant le phénomène est nettement plus marqué avec la β -cyclodextrine. Avec

un rapport oléfine/cyclodextrine de 15 et une sélectivité en acide d'environ 70 %, il suffit de simplement 10 % de conversion du déc-1-ène pour que la quantité d'acide carboxylique formée soit en excès vis à vis de la cyclodextrine. Avec la diméthyl- β -cyclodextrine le ralentissement de l'activité apparaît plus tardivement. Ceci prouverait que le produit de la réaction s'associe plus difficilement avec la DM- β -CD qu'avec la β -CD.

Afin de vérifier si cette diminution d'activité est bien due à un pseudo empoisonnement d'une partie de la cyclodextrine par l'acide et non à un simple effet cinétique de dilution du déc-1-ène, plusieurs expériences ont été menées en ajoutant différents solvants organiques judicieusement choisis pour leur capacité ou non à former des complexes d'inclusion avec les β -cyclodextrines. Pour s'affranchir du problème de dilution, qui pourrait fausser l'interprétation des résultats dans le cas où la réaction serait simplement d'ordre un par rapport au substrat, il est primordial de travailler à volume de phase organique constant. Par rapport à une réaction classique, on met donc moitié moins de déc-1-ène au départ. Ceci permet de simuler une réaction habituelle commençant à 50 % de conversion. On complète le volume de la phase organique d'abord par de l'acide undécanoïque (1^{ère} expérience), puis par du cumène (2^{ème} expérience) et enfin par du 1,3,5-triéthylbenzène (3^{ème} expérience). Le choix du cumène et du 1,3,5-triéthylbenzène n'est pas arbitraire. Le cumène forme en effet des complexes stables avec les β -cyclodextrines. Sa constante de stabilité avec la β -cyclodextrine²⁵ est de 1200. Par contre, le 1,3,5-présente une constante de stabilité inférieure à celle du 1,3,5-triméthylbenzène²⁵ ($K = 60$), moins encombrant stériquement.

Les courbes de conversion du déc-1-ène en fonction du temps de ces trois expériences sont les suivantes (*Figure 8*):

²⁵ I. Sanemasa and Y. Akamine, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 1987, 60, 2059



Hydrocarboxylation du déc-1-ène en présence de DM- β -CD et 1) d'acide undécanoïque, 2) de cumène et 3) de 1,3,5-triéthylbenzène

Figure 8

On remarque tout d'abord qu'en divisant la quantité de déc-1-ène par deux, l'activité initiale chute aussi d'un rapport deux vis à vis d'une réaction classique. La cinétique de la réaction semble donc d'ordre 1 par rapport au substrat. Mais ceci ne constitue pas la seule cause du ralentissement du système au cours de l'avancement de la réaction. On constate en effet que l'inclusion dans la cavité de la cyclodextrine d'un produit potentiellement fort complexant, comme le cumène, s'accompagne d'une baisse d'activité. La position de la courbe de l'acide undécanoïque, légèrement en dessous de celle du cumène, prouve clairement et sans ambiguïté possible que l'acide undécanoïque s'associe suffisamment avec la diméthyl- β -cyclodextrine pour venir en bloquer une partie. Ainsi, au fur et à mesure du déroulement de la réaction, un équilibre s'établit entre la cyclodextrine libre et la cyclodextrine empoisonnée, qui, du fait de l'inclusion de l'acide, ne peut plus jouer son rôle de catalyseur de transfert de phase inverse. Le système travaille alors avec moins de cyclodextrine libre et perd donc de son efficacité.

Néanmoins avec la diméthyl- β -cyclodextrine, cet effet ne provoque pas le blocage complet de la catalyse comme dans le cas de la β -cyclodextrine, mais la ralentit simplement aux fortes conversions. Comme pressenti, le complexe acide undécanoïque/ β -cyclodextrine semble donc plus stable que le complexe acide undécanoïque/diméthyl- β -cyclodextrine.

5) Décomposition et altération de la cyclodextrine au cours de la réaction

Le net ralentissement de l'activité avec la β -cyclodextrine pourrait également se justifier par une dégradation de la cyclodextrine au cours du temps dans les conditions de l'expérience.

Il ne faut pas oublier que le milieu réactionnel est acide (pH de 1.8). Une partie de la cyclodextrine pourrait donc subir une hydrolyse acide conduisant à du glucose et à une série de maltosaccharides acycliques. Comme le montre le tableau suivant cette réaction dépend de la température et de l'acidité et l'ouverture du cycle de la β -cyclodextrine ($k_{cycl.}$) est un procédé plus lent que l'hydrolyse des maltosaccharides linéaires ($k_{lin.}$) formés (Tableau 8).

Température (°C)	Concentration en HCl (mol/l)	$10^3 k_{lin.}$ (min ⁻¹)	$10^3 k_{cycl.}$ (min ⁻¹)
100	1.15	82	48
"	0.115	5.1	2.7
"	0.0115	0.27	0.13
80	1.15	8.2	3.7
"	0.115	0.43	0.19
60	1.15	0.75	0.27
40	2.30	0.14	0.06
"	1.15	0.03	0.01
25	5.00	0.37	0.20

Constantes de vitesse de l'hydrolyse acide de la β -cyclodextrine²⁶

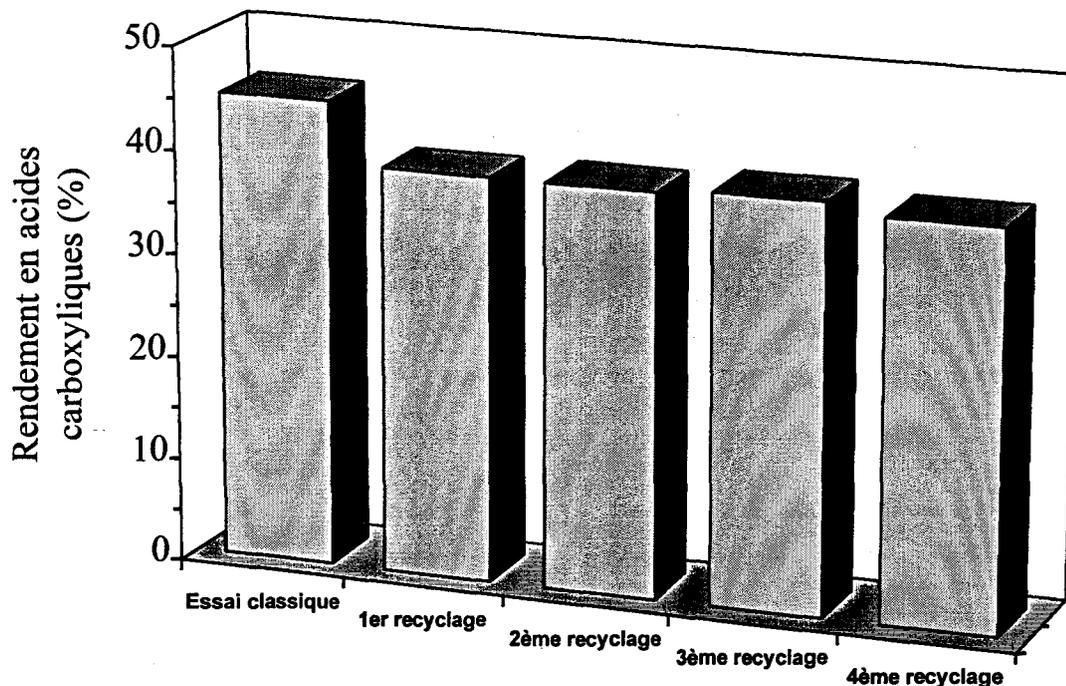
Tableau 8

Nous avons donc étudié des bruts réactionnels en spectrométrie de masse (électronébulisation) qui est la méthode la plus adaptée pour observer d'éventuelles décompositions. Après 24 heures de réaction à 100 °C à pH 1.8, très peu de décomposition a été observée avec la diméthyl- β -cyclodextrine. Par contre la β -cyclodextrine semble nettement moins résistante dans ces conditions et une forte décomposition est observée (cf. spectres de masses des solutions catalytiques placés en annexes en fin de thèse).

Par ailleurs ces analyses ont permis de révéler qu'une petite fraction de la β -cyclodextrine ou de la diméthyl- β -cyclodextrine réagit avec l'acide carboxylique pour former un ester et ceci malgré la présence d'un très large excès d'eau. Il est difficile de quantifier avec précision la quantité de cyclodextrine ainsi modifiée. Il faut cependant noter que lors de l'analyse RMN (¹³C et ¹H) après concentration de ces mêmes solutions, aucun pic correspondant à ces esters n'a été détectée. On en déduit que la teneur en cyclodextrine estérifiée en fin de réaction est très faible (inférieure à 5 %).

²⁶ J. Szejtli and Zs Budai, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 1976, 91, 73

Ces résultats se sont d'ailleurs confirmés lors d'une étude sur le recyclage du système catalytique (*Figure 9*).



Rendement en acides en fonction du nombre de recyclages du système Pd/TPPTS/DM-β-CD

Figure 9

En effet, aucune baisse significative d'activité n'est observée excepté lors du premier recyclage. Des analyses élémentaires ont montré d'une part qu'il n'y avait pas de lessivage ni du palladium, ni de la phosphine en phase organique ($\text{Pd} < 1 \text{ ppm}$; $\text{P} < 10 \text{ ppm}$) et que d'autre part moins de 1 % de la diméthyl-β-cyclodextrine initialement introduite en phase aqueuse se retrouve à température ambiante dans phase organique. La séparation des phases organique et aqueuse est rapide (< 1 minute) et très aisée. On n'observe pas de formation d'émulsion stable. Ainsi toutes les conditions sont remplies pour permettre un recyclage simple et quantitatif de la solution catalytique. La légère diminution d'activité constatée à la suite du premier recyclage peut être attribuée à l'empoisonnement partiel et réversible de la cyclodextrine par les acides carboxyliques produits. Ainsi un équilibre s'établit entre la cyclodextrine libre et la cyclodextrine "empoisonnée" par l'acide. L'ajout d'une solution fraîche de déc-1-ène lors des recyclages permet de déplacer momentanément cet équilibre en faveur de la cyclodextrine libre mais ce dernier est très vite atteint de nouveau.

VI.3.3 Application du système à d'autres oléfines terminales linéaires

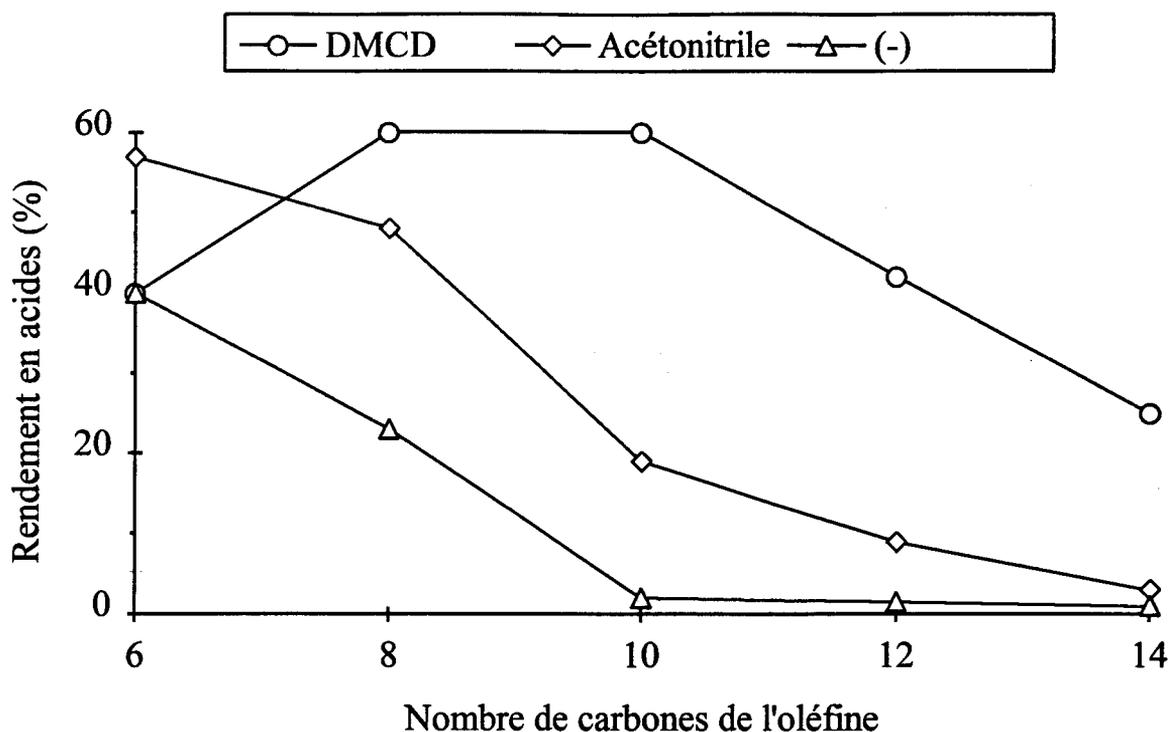
Le *Tableau 9* présente les résultats obtenus avec l'oct-1-ène, le dodéc-1-ène et le tétradéc-1-ène avec et sans agent de transfert de matière (diméthyl- β -cyclodextrine ou acétonitrile).

Essai	Substrat ^a	Agent de transfert de matière	Temps (h)	Conversion ^b (%)	Sélectivité en acides ^c (%)	n/i ^d (S _n)
1	Oct-1-ène	(-)	6	65	36 (31)	0.6 (37.5 %)
2		Acétonitrile	6	94	51 (44)	2.6 (72 %)
3		DM- β -CD	4	100	60 (54)	2.4 (70.5 %)
4	Déc-1-ène	(-)	6	10	20 (15)	1 (50 %)
5		Acétonitrile	6	41	45 (40)	3.3 (76.5 %)
6		DM- β -CD	6	66	90 (86)	2.7 (73 %)
7	Dodéc-1-ène	(-)	6	7	19 (15)	1.1 (52.5 %)
8		Acétonitrile	6	20	45 (39)	2.1 (68 %)
9		DM- β -CD	6	51	83 (78)	2.6 (72 %)
10	Tétradéc-1-ène	(-)	6	6	19 (15)	1.2 (54.5 %)
11		Acétonitrile	6	8	39 (35)	1.8 (64 %)
12		DM- β -CD	6	31	79 (74)	2.4 (70.5 %)

Hydrocarboxylation d'oléfines terminales à longue chaîne avec différents systèmes

Tableau 9

Avec ces différentes oléfines, l'utilisation de diméthyl- β -cyclodextrine permet encore d'augmenter l'activité de manière significative. Cependant le comportement varie en fonction de la longueur de la chaîne (*Figure 10*).



Rendement en acides en fonction de la longueur de la chaîne

Figure 10

On note que la courbe passe par un maximum pour le déc-1-ène. On en déduit que le couple diméthyl- β -cyclodextrine/déc-1-ène est optimum. Avec des oléfines plus longues on constate que l'activité et la sélectivité diminuent. La reconnaissance moléculaire est alors certainement moins efficace. La cavité de la diméthyl- β -cyclodextrine est vraisemblablement trop petite pour accommoder de telles molécules et la taille de la partie de chaîne alkyle non incluse dans la cyclodextrine augmente. Donc la solubilité dans l'eau du complexe intermédiaire substrat/cyclodextrine diminue et le transfert de matière entre les deux phases est moins efficace, d'où la perte d'activité. Il en est de même pour la sélectivité, la double liaison étant certainement plus éloignée de la cyclodextrine et donc moins bien protégée de l'isomérisation.

Ces problèmes pourraient certainement être résolus par utilisation d'autres cyclodextrines soit plus larges (γ -cyclodextrine méthylée), soit plus profondes (β -cyclodextrines modifiées).

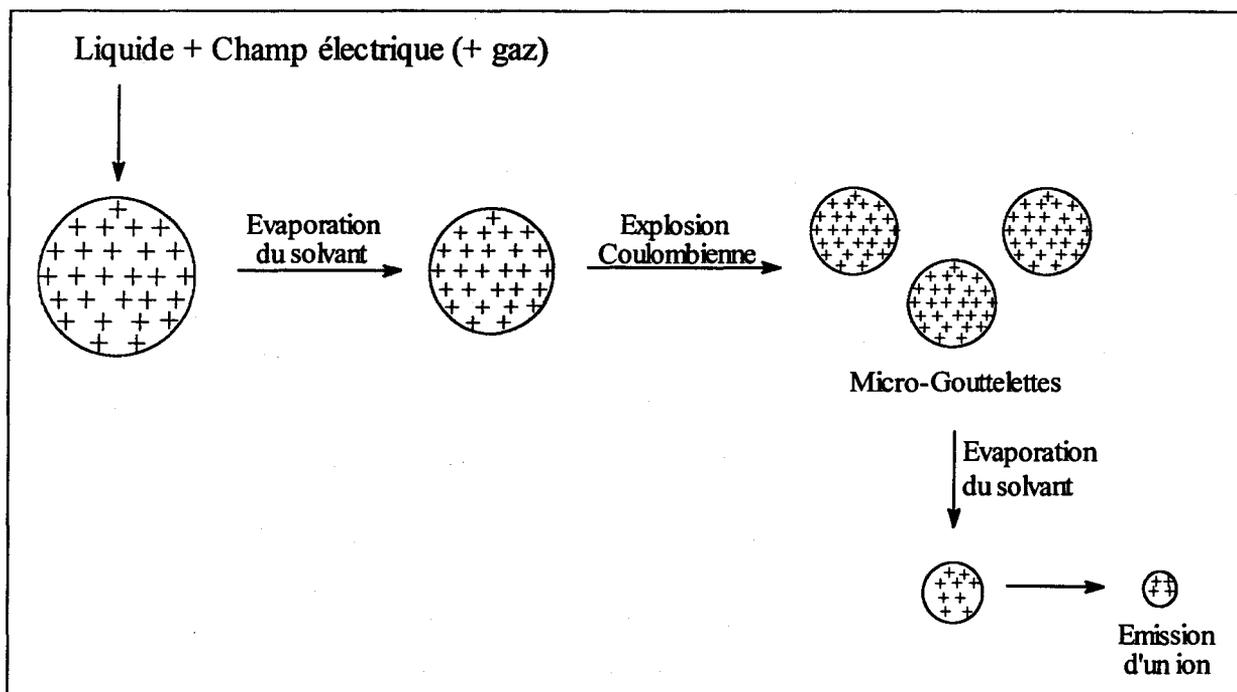
Il existe donc de nombreuses possibilités pour adapter le système au substrat à transformer. On en conclut que ce système catalytique novateur est particulièrement efficace pour l'hydrocarboxylation des oléfines grasses en milieu biphasique.

VI.3.4 Détection et caractérisation des complexes d'inclusion

1) Présentation des techniques utilisées

Nous avons essayé de mettre en évidence les complexes d'inclusion, dont nous avons précédemment supposé l'existence, par spectrométrie de masse (électronébulisation ou électrospray, E.S.) et RMN. Ces deux techniques sont complémentaires et particulièrement bien adaptées au problème posé.

L'électronébulisation est une méthode douce d'ionisation qui, couplée à un spectromètre de masse, permet la détection de l'ion moléculaire du complexe en phase vapeur et donne ainsi des indications sur sa stœchiométrie. En fait, à pression atmosphérique, sous l'influence d'un fort champ électrique, une solution contenant un soluté dilué dans un solvant approprié est transformée en un nuage de fines gouttelettes multi-chargées. Afin de minimiser les répulsions coulombiennes, les charges se répartissent à la surface de chaque gouttelette. Sous l'effet d'une élévation de température et/ou d'un contre courant gazeux, le solvant est évaporé. Lorsque les charges deviennent trop proches les gouttelettes émettent des mini-gouttelettes. Le processus continue jusqu'à ce que celles-ci atteignent une taille critique permettant la libération des ions (*Schéma 16*). Ces derniers sont alors acheminés vers le spectromètre de masse pour être analysés.



Principe de l'ionisation par électronébulisation

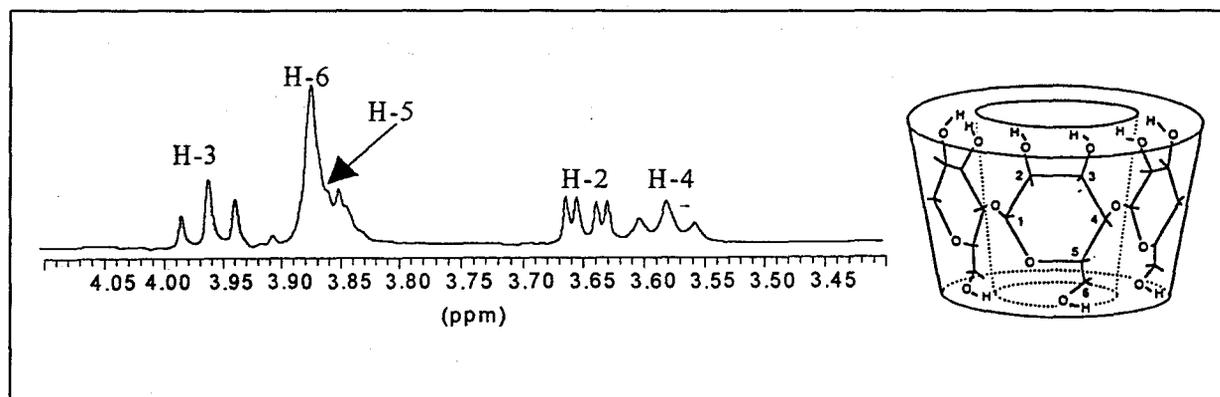
Schéma 16

Un appareil E.S.-M.S. comprend donc trois parties: une source où les gouttelettes chargées sont créées et désolvatées pour libérer des ions ; une zone de collision où les ions s'affranchissent des dernières molécules de solvant et se fragmentent ; un analyseur de masse

où les ions sont analysés (détermination du rapport m/z entre le nombre de masse m de l'ion et son nombre de charge z). L'électronébulisation est donc une méthode d'ionisation très douce et très sensible qui permet d'observer des complexes entre des entités reliées par des interactions non covalentes comme c'est le cas avec les complexes d'inclusion avec les cyclodextrines. La possibilité de favoriser la formation de fragments en jouant sur la différence de potentiel en zone de collision constitue un autre avantage de cette technique pour obtenir des indications sur la stabilité des différents complexes formés. En revanche, pour obtenir des informations sur la structure géométrique des complexes étudiés, il faut faire appel à d'autres techniques d'analyse comme la RMN.

En effet l'inclusion d'un composé modifie généralement les déplacements chimiques des protons H-3 et H-5 de la cyclodextrine qui se trouvent à l'intérieur de la cavité. En réalité les déplacements chimiques observés correspondent à la moyenne entre les déplacements chimiques de la molécule invitée (ou de l'hôte) à l'état libre et ceux à l'état complexé, pondérée par la fraction molaire des molécules dans chaque état. Effectivement, les réactions d'association-dissociation sont rapides à l'échelle de temps RMN.

La figure suivante présente le spectre proton de la β -cyclodextrine dans D_2O (Figure 11). Une seule série de résonances apparaît, comme si la cyclodextrine n'était constituée que d'une seule unité glucosique. Ceci révèle la symétrie de la β -cyclodextrine et la rapidité d'interconversion entre les différentes conformations possibles du macrocycle et des différentes unités glucosiques. La séquence de RMN 2D COSY de corrélation homonucléaire 1H - 1H permet d'attribuer les différents pics (cf. *Partie Expérimentale*).



Spectre RMN 1H de la β -cyclodextrine

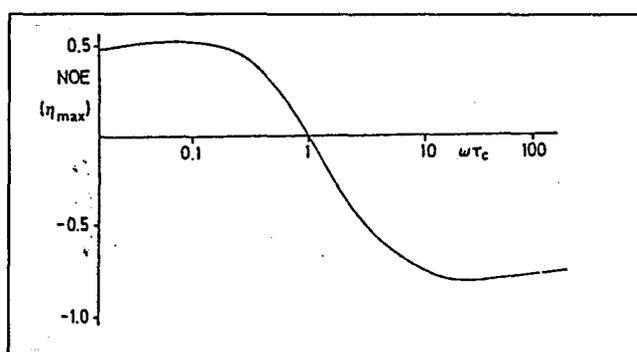
Figure 11

A l'inverse de la β -cyclodextrine, les spectres RMN des cyclodextrines modifiées sont généralement plus complexes et l'attribution des pics est nettement plus délicate.

Afin de déterminer plus facilement la structure des molécules organiques en solution, différentes séquences en spectroscopie RMN à deux dimensions ont été mises au point

(notamment NOESY et ROESY). L'objectif de ces expériences de corrélation dipolaire à deux dimensions est de mettre en valeur la proximité de certains noyaux dans l'espace. Le résultat de ce type d'expériences est une carte 2D dont les signaux hors diagonales (tâches de corrélations) proviennent de l'effet Overhauser entre deux noyaux proches dans l'espace ou en échange chimique.

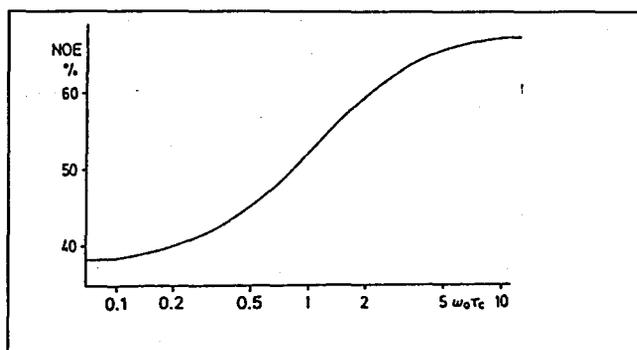
Cet effet Overhauser dépend d'un paramètre, le temps de corrélation (τ_c) qui varie avec la taille de la molécule. Ainsi la séquence NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) est particulièrement bien adaptée aux petites ($\omega\tau_c < 1$) et aux très grandes molécules ($\omega\tau_c > 1$) comme les protéines. Par contre pour les macromolécules de masse molaire voisine de 1000 ($\omega\tau_c \sim 1$) l'effet Overhauser ou plus précisément l'effet NOE est proche de zéro (Figure 12). Cette expérience n'est donc pas adaptée aux cyclodextrines.



Dépendance de l'effet NOE en fonction de $\omega\tau_c$ et donc de la taille de la molécule

Figure 12

Il faut alors faire appel à une autre séquence, la ROESY (Rotation Overhauser Effect Spectroscopy) dont l'effet Overhauser correspondant (ROE) est toujours positif quel que soit la taille des molécules (Figure 13). C'est donc cette séquence qui a été privilégiée pour l'étude des complexes d'inclusion avec les cyclodextrines.



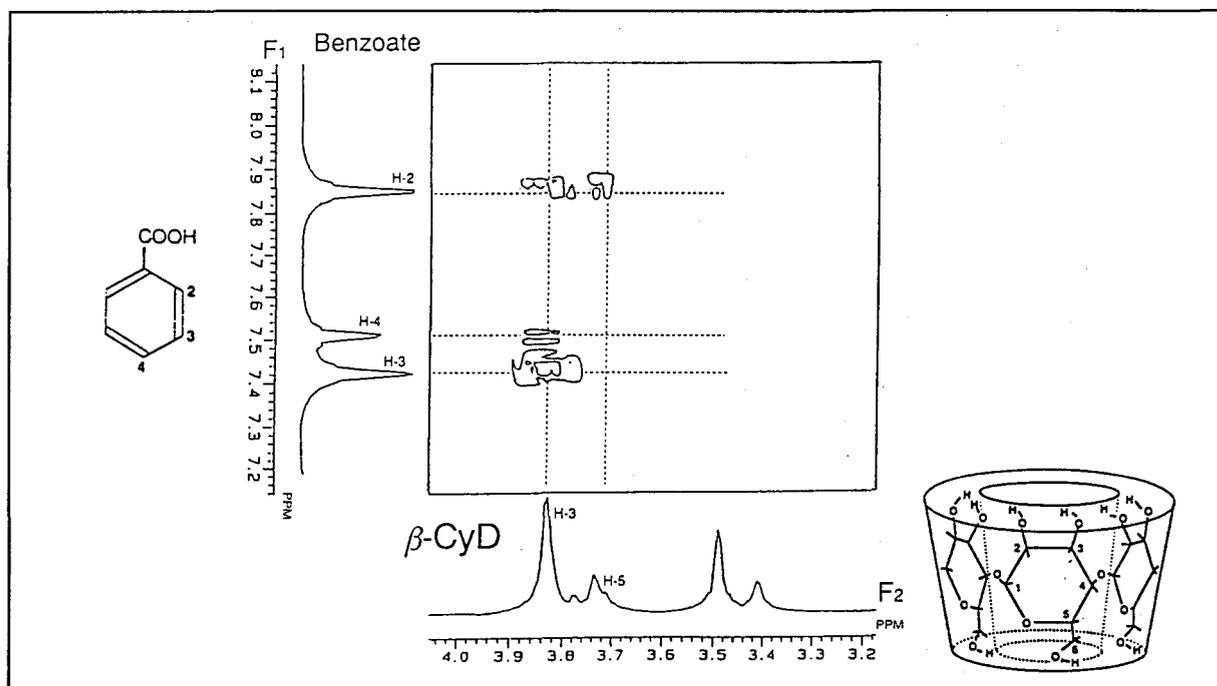
Dépendance de l'effet ROE en fonction de $\omega\tau_c$

Figure 13

Les pics de corrélation signalant la proximité de certains noyaux dans l'espace sont de signe opposé aux pics de la diagonale. Par contre, les pics de corrélation provenant d'un

phénomène d'échange chimique sont de même signe que la diagonale. L'expérience ROESY permet ainsi de séparer facilement les contributions dipolaires des contributions d'échange.

Par exemple, Hirai et al²⁷ ont étudié la structure du complexe d'inclusion entre la β -cyclodextrine et le benzoate de sodium. Le spectre ROESY permet d'observer un couplage spatial entre les protons H-3, H-5 de la cyclodextrine et les protons H-2, H-3 et H-4 du benzoate. Ceci prouve clairement qu'il y a inclusion (Figure 14).



Spectre ROESY 2D d'une solution aqueuse de β -cyclodextrine et de benzoate de sodium
Figure 14

Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus avec ces différentes techniques.

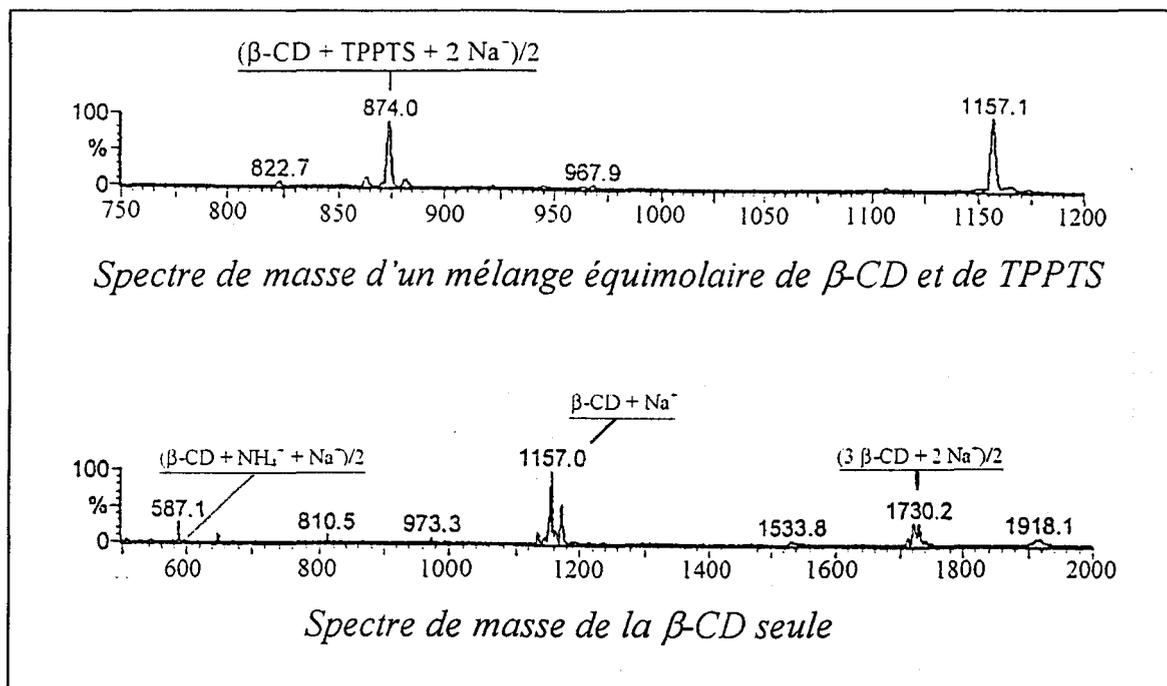
2) Complexes TPPTS/ β -cyclodextrines

Les mesures de tension de surface ont dévoilé que la TPPTS semblait interagir avec les β -cyclodextrines (β -CD et DM- β -CD). Nous avons donc cherché à approfondir la question.

a) Complexe TPPTS/ β -cyclodextrine (β -CD)

La Figure 15 présente les spectres de masse d'une part de la β -CD seule, et d'autre part d'un mélange équimolaire entre la β -CD et la TPPTS.

²⁷ H. Hirai, Y. Shiraishi, H. Mihori, K. Saito and T. Kawamura, *Polym. J.* 1996, 28, 91



Spectres de masse de la $\beta\text{-CD}$ (a) et d'un mélange équimolaire $\beta\text{-CD}/\text{TPPTS}$ (b)

Figure 15

Dans les deux spectres on retrouve les espèces cationiques mono et dichargées ($M+n\text{H}^+$, $M+n\text{NH}_4^+$, $M+n\text{Na}^+$ ou $M+n\text{K}^+$ avec $n = 1$ ou 2) correspondant à la cyclodextrine libre. Par ailleurs le spectre du mélange $\beta\text{-CD}/\text{TPPTS}$ montre clairement la présence de complexes apparaissant sous la forme d'espèces dichargées.

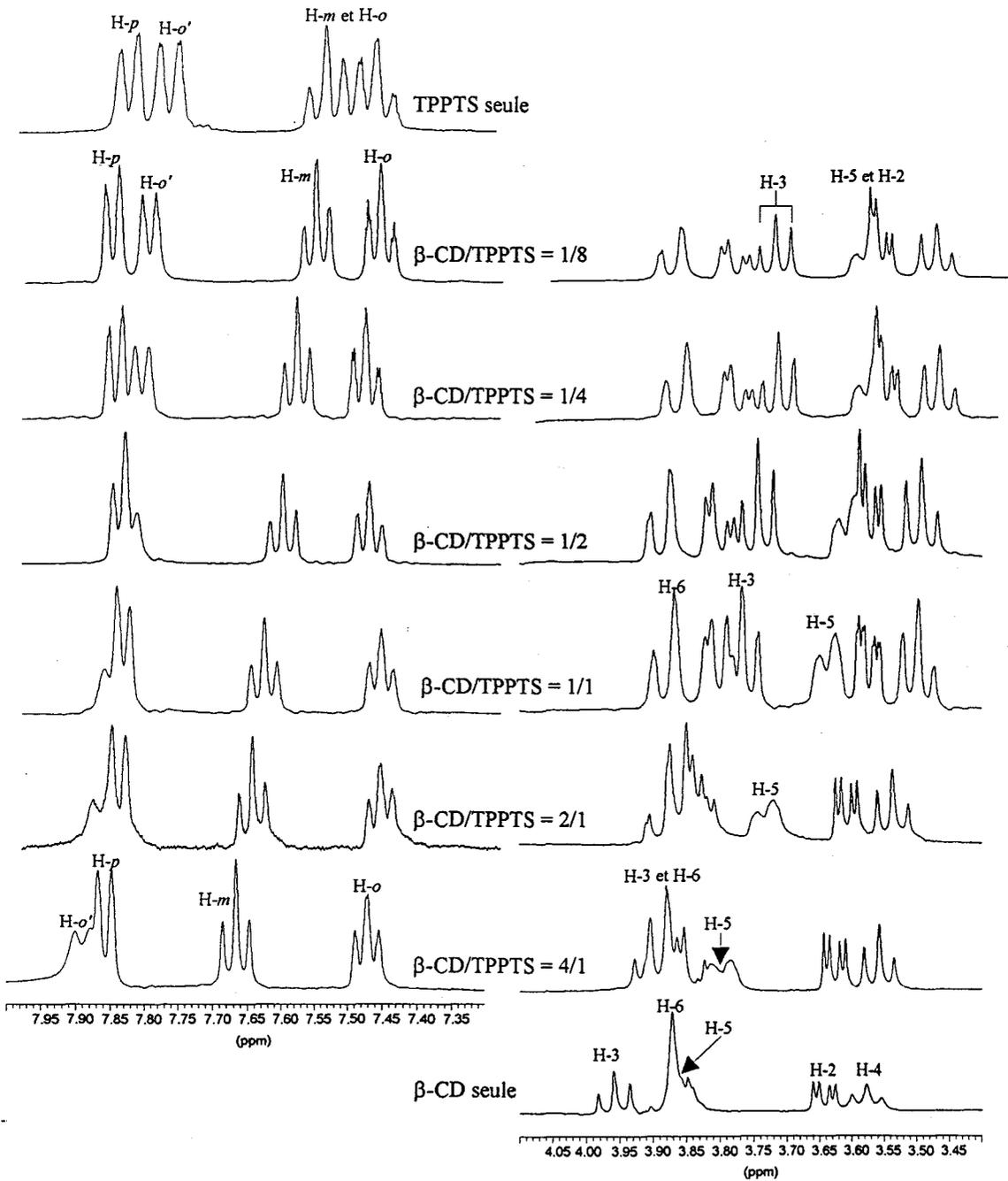
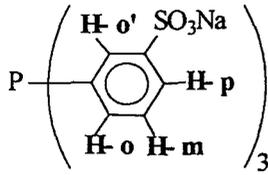
La stœchiométrie des complexes $\beta\text{-CD}/\text{TPPTS}$ formés est à priori préférentiellement de 1:1 (aucun autre complexe d'inclusion n'est détecté).

Nous avons ensuite poursuivi cette étude en RMN.

Les spectres proton réalisés avec différents rapports cyclodextrine/TPPTS indiquent également nettement les interactions entre ces deux espèces (Figure 16).

Protons de la TPPTS

Protons de la β -cyclodextrine



Spectres partiels de RMN ¹H 400 MHz pour différents mélanges β -CD/TPPTS

Figure 16

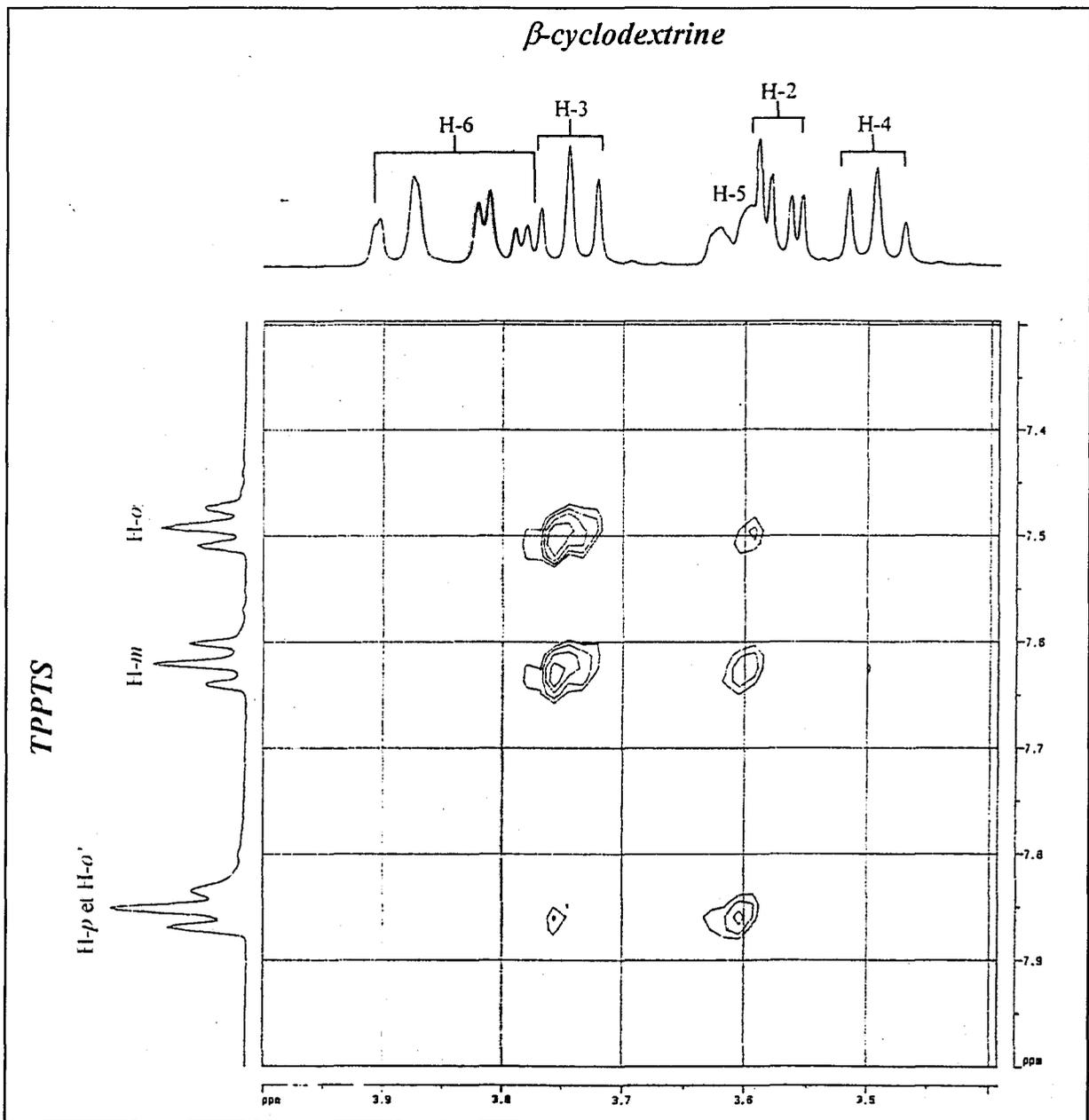
En effet on observe de profondes modifications des spectres lorsque le rapport β -CD/TPPTS passe de 4 à 0,125. Les déplacements chimiques des protons de la TPPTS ($H-o'$, $H-o$ et $H-m$ attribués à l'aide des séquences COSY et 2D Homonucléaire J-Resolue *cf.* Partie Expérimentale) et des protons internes de la cyclodextrine ($H-3$ et $H-5$) varient fortement. Par contre les protons externes de la β -CD ($H-2$, $H-4$ et $H-6$) ne bougent pratiquement pas (Tableau 10). Ceci constitue une preuve irréfutable de l'inclusion de la TPPTS dans la β -cyclodextrine.

Rapport β -CD/TPPTS	Protons de la TPPTS (ppm)				Protons de la β -cyclodextrine (ppm)				
	$\Delta\delta_{H-o'}$	$\Delta\delta_{H-o}$	$\Delta\delta_{H-m}$	$\Delta\delta_{H-p}$	$\Delta\delta_{H-2}$	$\Delta\delta_{H-3}$	$\Delta\delta_{H-4}$	$\Delta\delta_{H-5}$	$\Delta\delta_{H-6}$
0 \rightarrow 4/1					-0.01	-0.06	-0.02	-0.08	0.007
4/1 \rightarrow 1/1	-0.018	0.005	-0.017	-0.003	-0.04	-0.12	-0.05	-0.16	0.01
1/1 \rightarrow 1/2	-0.016	0.017	-0.027	-0.01	-0.001	-0.03	-0.004	-0.03	0.007
1/2 \rightarrow 1/8	-0.03	0.012	-0.045	-0.01	-0.004	-0.009	-0.003	-0.008	0.004

Variation des déplacements chimiques des protons de la TPPTS et de la β -cyclodextrine

Tableau 10

Cependant pour définir une structure géométrique probable de ce complexe d'inclusion il est nécessaire d'effectuer de la spectroscopie ROESY à deux dimensions (*Figure 17*).



Spectre partiel ROESY 2D 400 MHz d'une solution équimolaire β -cyclodextrine/TPPTS

Figure 17

Comme prévu les protons de la TPPTS interagissent spatialement avec ceux de la cyclodextrine (Tableau 11).

		Protons de la β -cyclodextrine				
		H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
P r o t o n s	T H- <i>o'</i>	-	++	-	+++	-
	P H- <i>o</i>	-	++	-	++	-
	T H- <i>m</i>	-	+++	-	+	-
	S H- <i>p</i>	-	-	-	-	-

Interactions spatiales entre les protons de la β -cyclodextrine et ceux de la TPPTS

Tableau 11

En analysant plus précisément le spectre, on remarque que le proton H-*o'* de la TPPTS est celui qui couple le plus fortement avec le H-5 de la β -CD. Ceci suppose donc que H-*o'* est le plus profondément enfoncé dans la cavité et qu'il est le plus proche de la paroi. Son interaction, moyenne en intensité, avec H-3 permet de le situer en hauteur entre les deux plans parallèles formés respectivement par les protons H-5 et H-3 de la cyclodextrine. On en déduit que la TPPTS pénètre par le phosphore, du côté du grand cône de la cyclodextrine. Le phosphore est donc à l'intérieur de la cavité hydrophobe et les groupes sulfonates pointent vers l'extérieur.

Par ailleurs, H-*o* est plus éloigné de H-5 que H-*o'* (interactions moins intenses). Cette constatation semble signifier que les cycles aromatiques de la TPPTS s'orientent dans l'espace, par rotation autour de la liaison phosphore-carbone, certainement pour minimiser les répulsions entre les groupes sulfonates. On peut alors imaginer deux structures limites (*Schéma 17*).

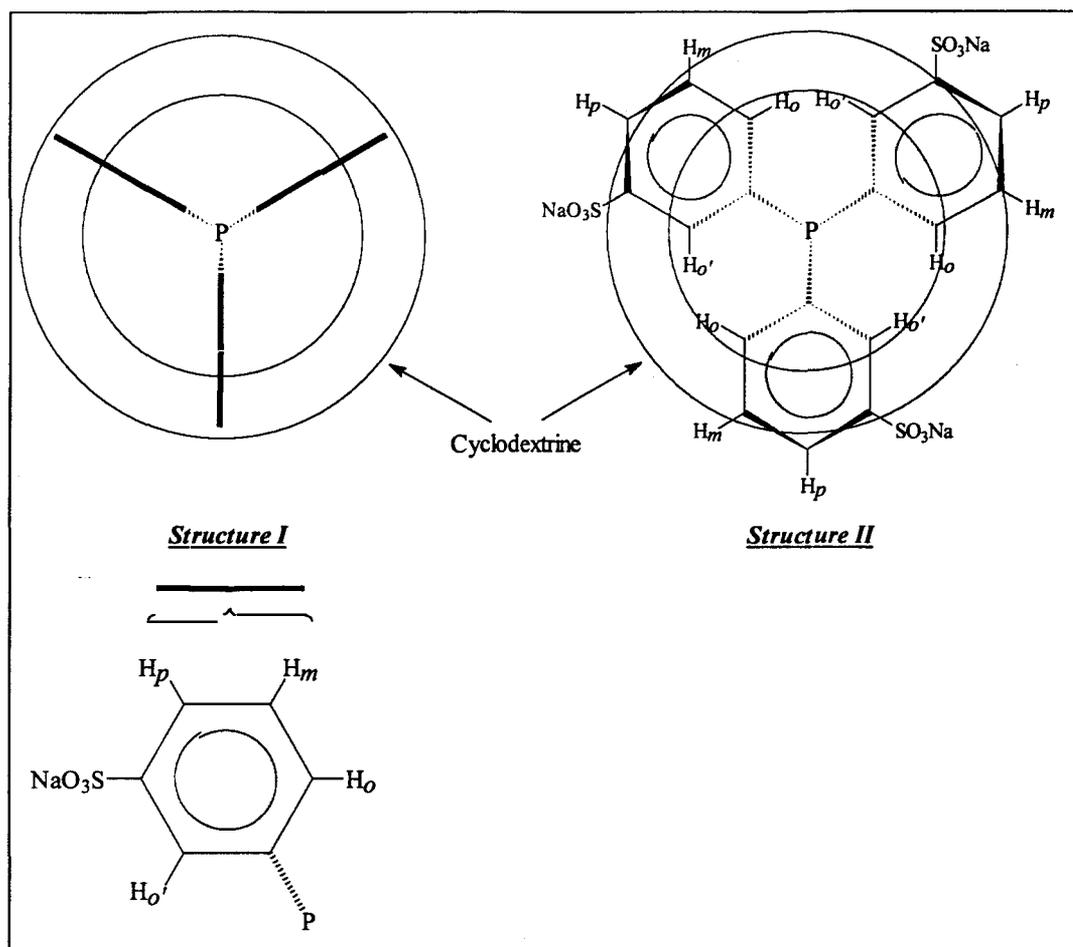
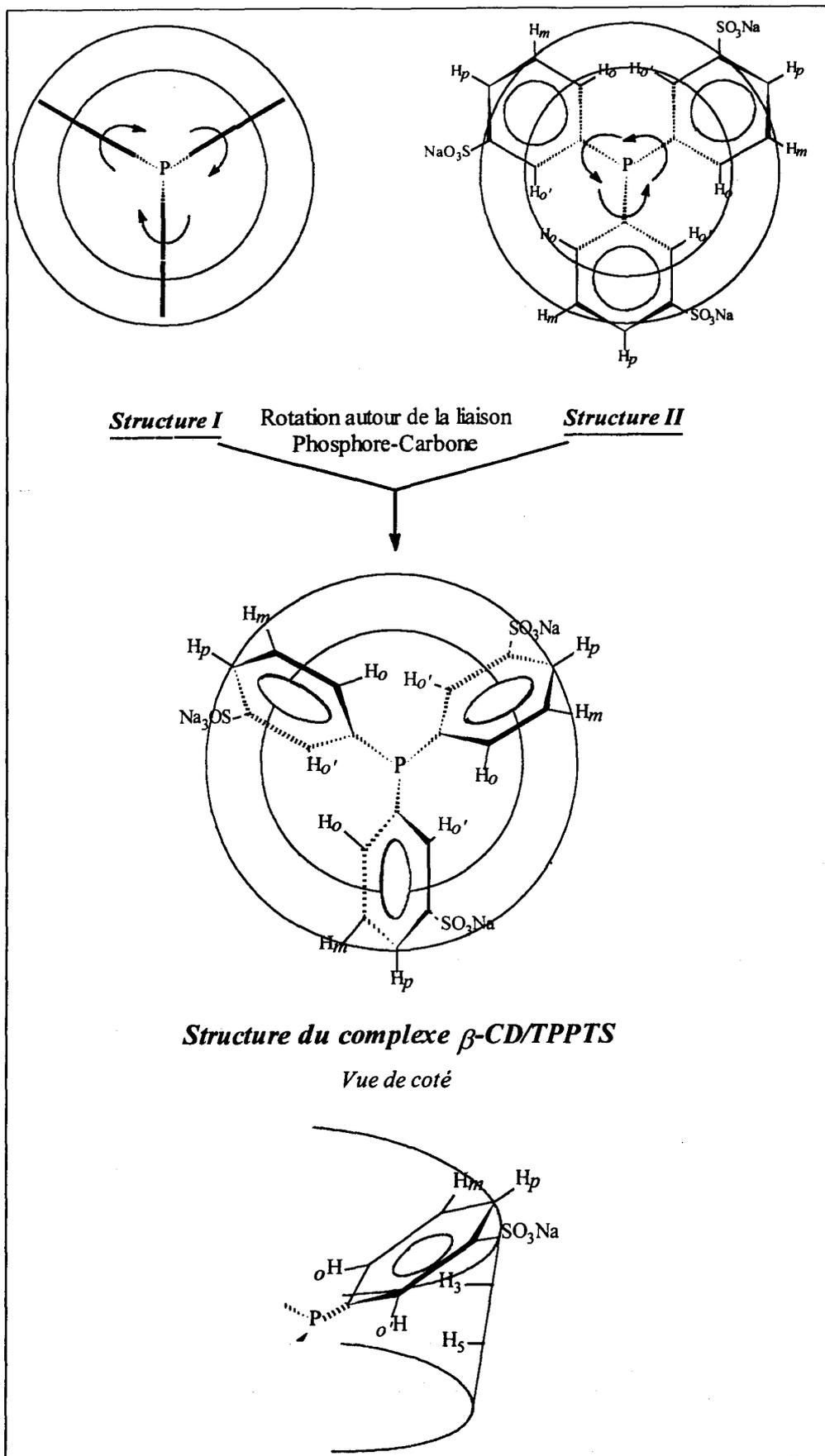


Schéma d'orientation limite des cycles aromatiques de la TPPTS dans la β -CD

Schéma 17

Dans la première structure (I), les cycles aromatiques sont perpendiculaires à la tangente au cercle (représentant schématiquement la cavité de la cyclodextrine) alors que dans la deuxième structure (II) les cycles benzéniques sont parallèles à cette tangente. Malheureusement aucune de ces deux structures ne permet d'expliquer complètement les interactions observées. Par contre une structure intermédiaire entre ces deux extrêmes pourrait convenir. En effet, il faut noter que la TPPTS est une molécule relativement horizontale (angle de cône 165°) par rapport à l'inclinaison des parois de la cyclodextrine. Les unités glucosiques de la β -cyclodextrine forment effectivement un angle assez faible avec la verticale ($\tau = 10^\circ \pm 10^\circ$). Ceci signifie donc que les protons de la TPPTS proches du phosphore (H-o et H-o'), situés plus au centre de la cavité, sont relativement éloignés de la paroi. Cependant, la rotation du phényle autour de la liaison phosphore carbone, à partir de la structure limite II, permet le rapprochement de H-o' avec la paroi de la cyclodextrine et donc le H-5 ; en contrepartie, H-o s'en éloigne d'où des interactions moins intenses. Dans ces conditions, les H-p pointent en dehors de la cavité de même que les sulfonates qui se trouvent certes assez proches de la paroi mais du côté du grand cône de la cyclodextrine (zone très hydrophile). Toutes ces considérations conduisent donc à la structure suivante (Schéma 18).

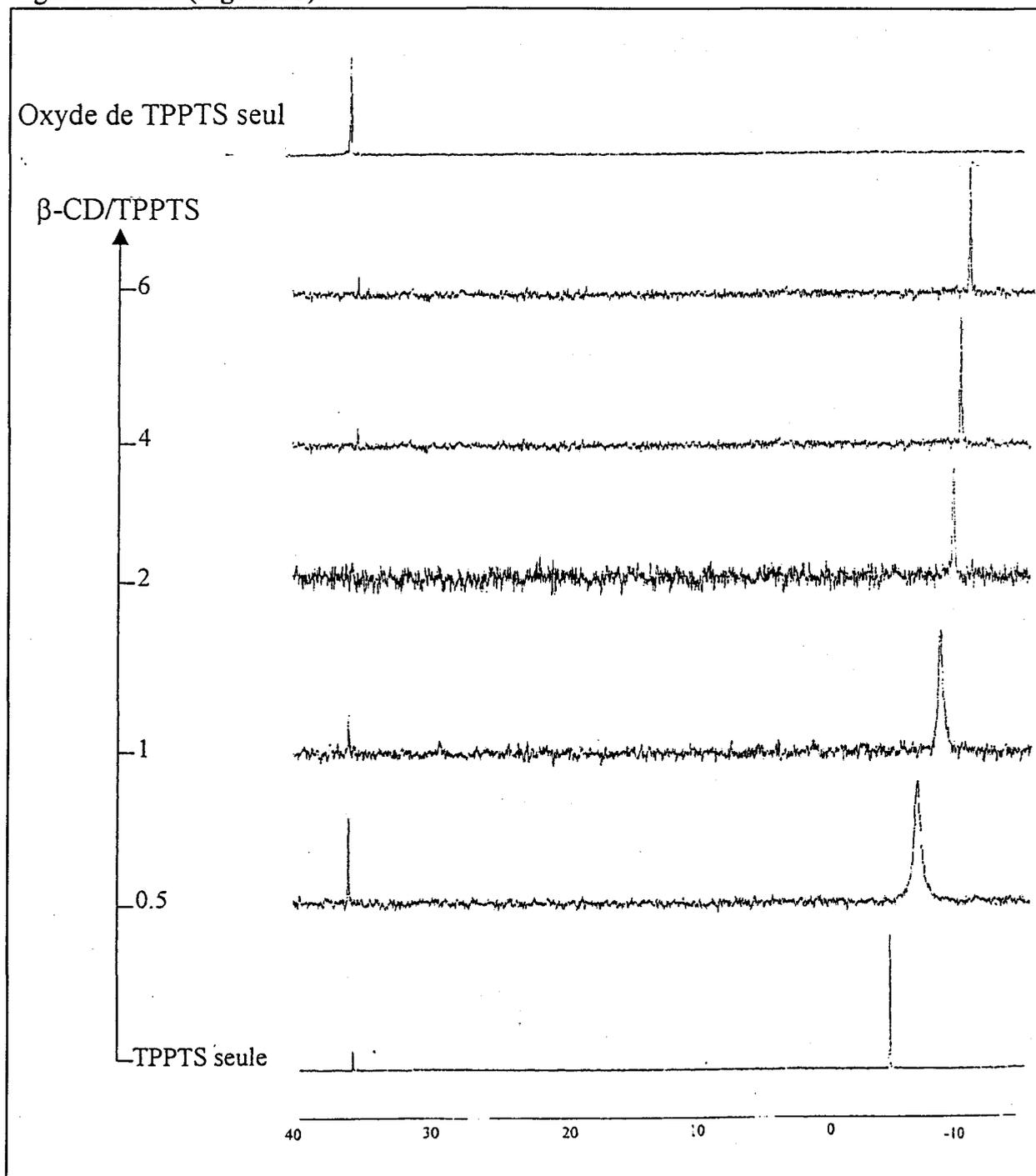


Structure supposée du complexe d'inclusion entre la TPPTS et la β -cyclodextrine

Schéma 18

Après avoir proposé une structure probable du complexe entre la TPPTS et la β -cyclodextrine, il reste un élément capital pour décrire complètement ce complexe d'inclusion: déterminer sa constante de stabilité.

Pour ce faire, nous avons mené une étude en RMN du ^{31}P . On constate en effet une forte variation du déplacement chimique du phosphore de la TPPTS lors de l'inclusion dans la cyclodextrine. Cette variation est fonction du rapport β -CD/TPPTS comme en témoigne la figure suivante (Figure 18).



Spectres ^{31}P 300 MHz de différents mélanges entre la TPPTS et la β -cyclodextrine

Figure 18

Par contre on remarque que le déplacement chimique de l'oxyde de TPPTS n'est pas modifié par la présence de β -cyclodextrine. Les deux espèces n'interagissent donc pas entre elles. Ceci a d'ailleurs été confirmé par une analyse ROESY 2D. Cette différence de comportement entre la TPPTS et son oxyde s'explique assez bien et constitue en outre une preuve indirecte que l'inclusion de la TPPTS se fait par le phosphore. En effet, le groupe P=O est polaire et a plus d'affinité pour l'eau. Il ne rentre donc pas dans la cavité hydrophobe de la cyclodextrine.

Les déplacements chimiques observés (δ_{obs}) pour la TPPTS correspondent en fait aux moyennes des déplacements chimiques des molécules de TPPTS non complexées (δ_{nc}) et complexées (δ_c) pondérées par les fractions molaires respectives (N_{nc} et N_c). Comme la stœchiométrie du complexe est de 1:1 (cf. spectrométrie de masse), on a la relation suivante:

$$\delta_{obs} = N_{nc} \cdot \delta_{nc} + N_c \cdot \delta_c \quad \text{avec} \quad N_{nc} + N_c = 1 \quad (1)$$

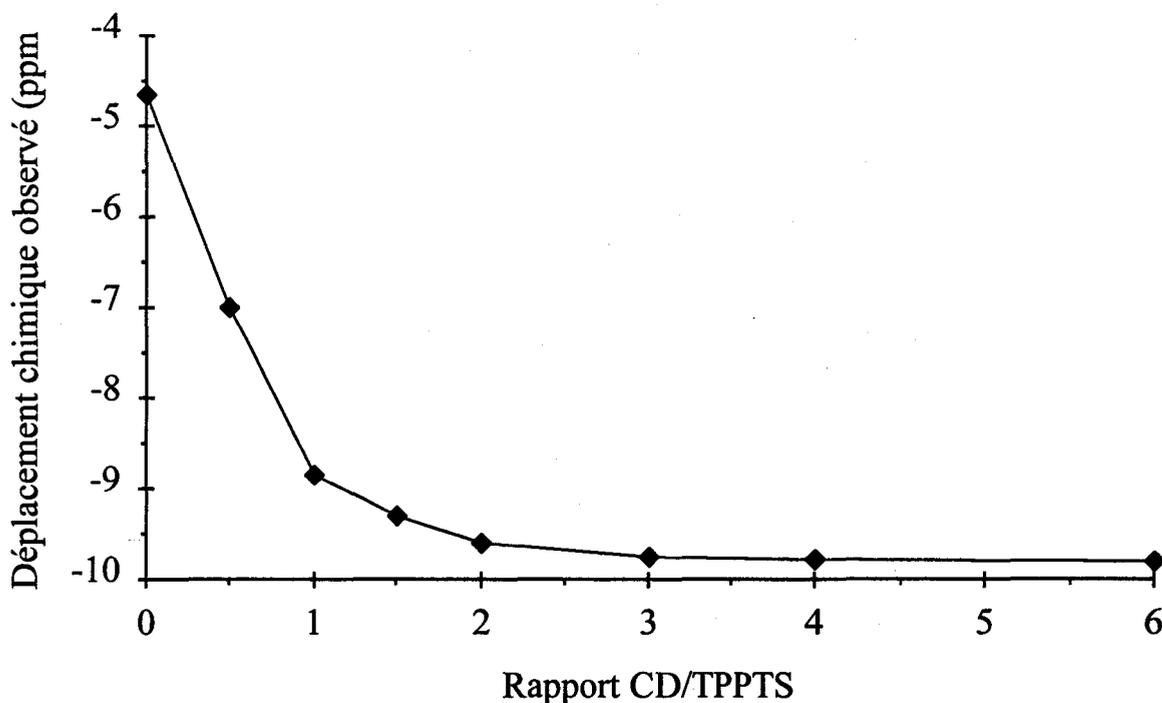
D'autre part, la constante d'équilibre d'association K est définie par l'équation (2) où le terme $[\beta\text{-CD/TPPTS}]$ se rapporte à la concentration en solution du complexe d'inclusion.

$$K = \frac{[\beta\text{-CD/TPPTS}]}{[\beta\text{-CD}][\text{TPPTS}]} \quad (2)$$

On déduit alors aisément l'expression de K en fonction des concentrations initiales en β -cyclodextrine et en TPPTS :

$$K = \left(\frac{1 - N_{nc}}{N_{nc}} \right) \left(\frac{1}{[\beta\text{-CD}]_0 - (1 - N_{nc}) \cdot [\text{TPPTS}]_0} \right) = \left(\frac{\delta_{nc} - \delta_{obs}}{\delta_{obs} - \delta_c} \right) \left(\frac{1}{[\beta\text{-CD}]_0 - \left(\frac{\delta_{nc} - \delta_{obs}}{\delta_{nc} - \delta_c} \right) \cdot [\text{TPPTS}]_0} \right)$$

Pour déterminer δ_{nc} et δ_c il suffit de tracer les déplacements chimiques observés en fonction du rapport $\beta\text{-CD/TPPTS}$ (Figure 19).



Déplacements chimiques observés en RMN ^{31}P à 25°C en fonction du rapport $\beta\text{-CD/TPPTS}$

Figure 19

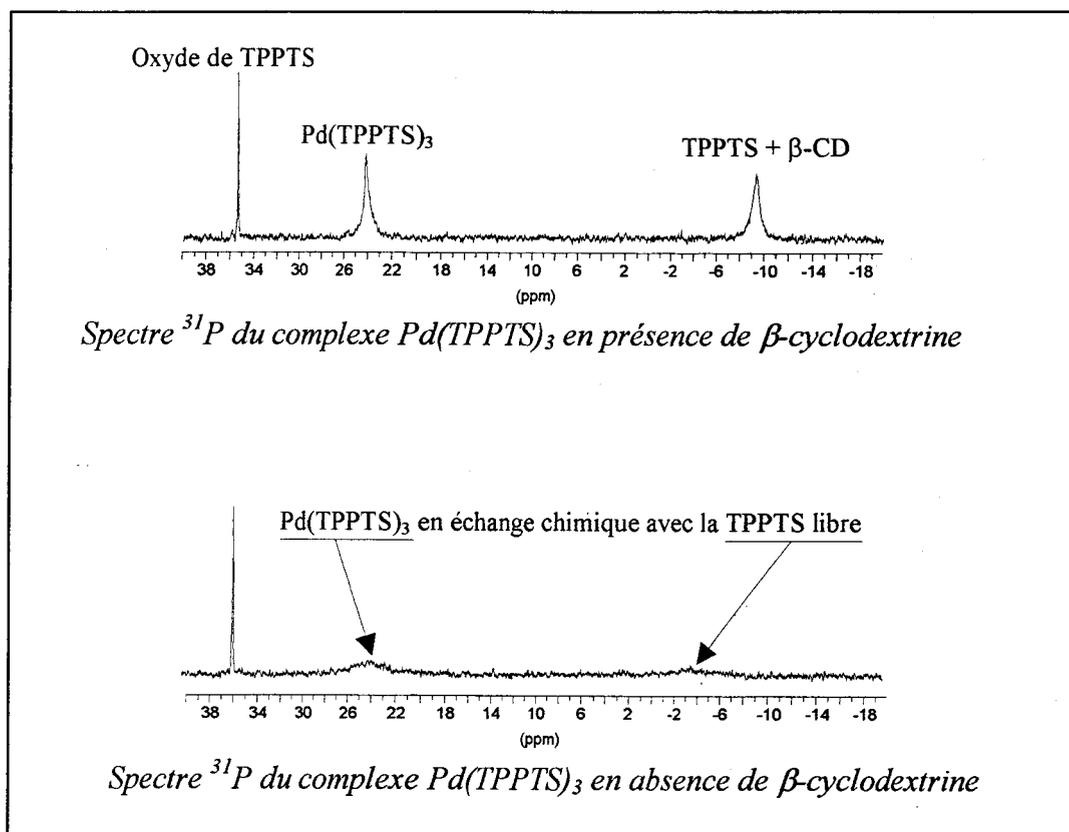
On obtient ainsi pour K une valeur de $2500 \pm 250 \text{ M}^{-1}$ dans l'eau à 25°C .

Cette valeur est relativement importante et témoigne donc d'une bonne affinité entre la TPPTS et la β -cyclodextrine.

Cette observation est capitale pour la bonne préparation des solutions catalytiques. En effet il est nécessaire de former prioritairement les complexes $[\text{PdCl}(\text{TPPTS})_3]^+$ et $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$ avant d'ajouter la β -cyclodextrine pour éviter toute compétition entre la coordination de la TPPTS sur le palladium et l'inclusion de la TPPTS libre en solution dans la cyclodextrine.

Néanmoins cette interaction peut être mise à profit lors d'études RMN de complexes coordonnés par la TPPTS. Prenons par exemple le cas des complexes du palladium (*ut supra*). En absence de cyclodextrine, le spectre du complexe $[\text{PdCl}(\text{TPPTS})_3]^+$ apparaît clairement sous forme de deux pics ($\delta + 35.2$ (t, 1P, *P-trans-Cl*) et $+ 32.0$ (d, 2P, *P-cis-Cl*)) ; par contre le spectre du complexe $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$ est difficilement observable (bosse vers $\delta + 24$ ppm) sans doute à cause de phénomènes d'échange avec la TPPTS libre (pics très élargis). En présence de cyclodextrine, le spectre de $[\text{PdCl}(\text{TPPTS})_3]^+$ reste inchangé, en revanche celui de $\text{Pd}(\text{TPPTS})_3$ est bien mieux résolu (un pic à $+ 24.2$ pour le complexe et un pic à $- 9.3$ correspondant à la TPPTS en interaction avec la $\beta\text{-CD}$). Ainsi l'ajout de cyclodextrine a

permis de faire ressortir le pic du complexe et de la TPPTS du bruit de fond en limitant les échanges entre ces deux espèces (*Figure 20*).



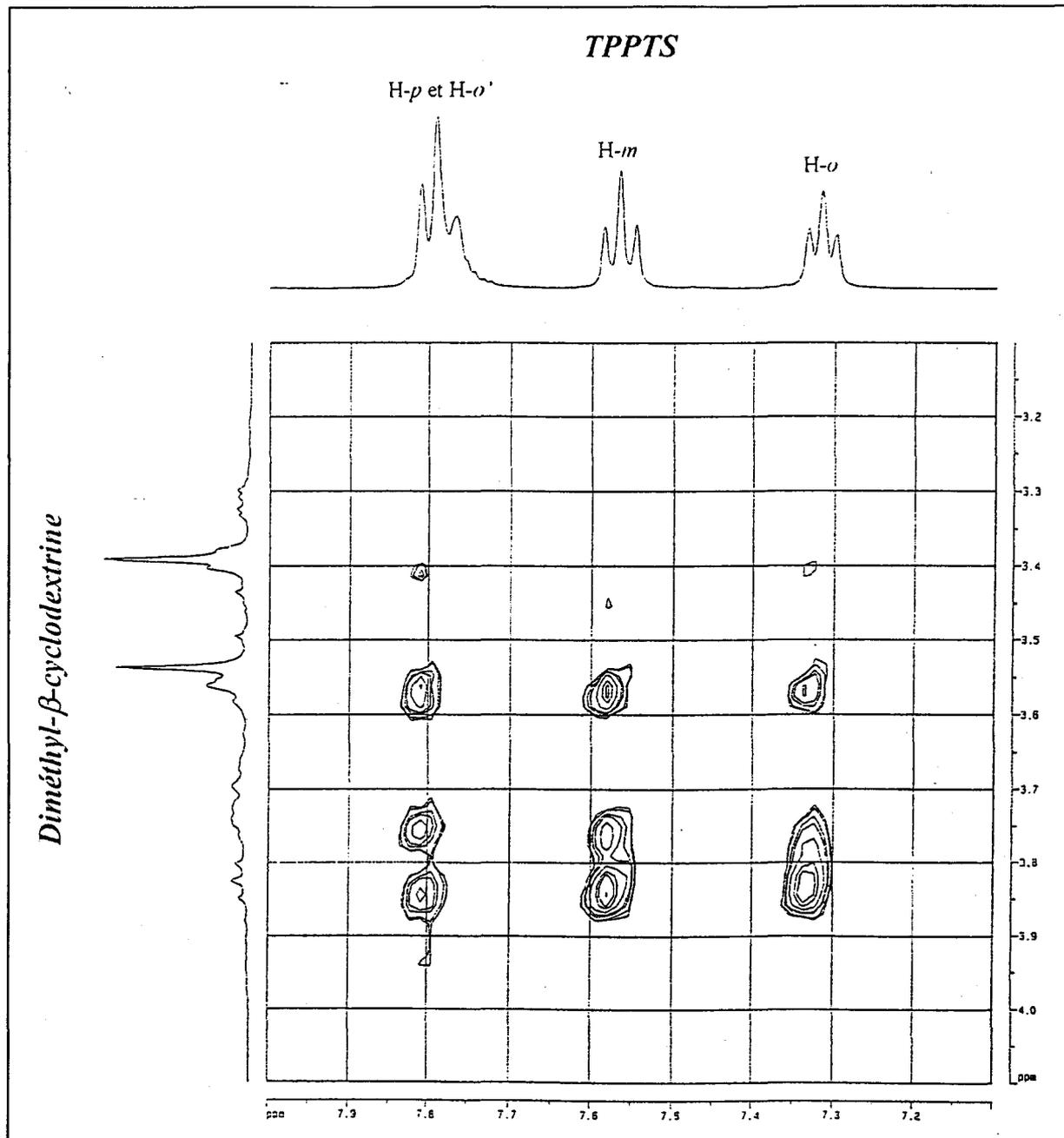
Spectres ^{31}P 300 MHz de $[Pd(TPPTS)_3]^+$ en absence et en présence de β -cyclodextrine

Figure 20

b) Complexe TPPTS/diméthyl- β -cyclodextrine (DM- β -CD)

En spectrométrie de masse, aucun ion moléculaire correspondant à la formation d'un complexe entre la TPPTS et la diméthyl- β -cyclodextrine n'a pu être observé. Pourtant des analyses RMN ont montré que ces deux espèces interagissaient en solution. L'absence d'ion moléculaire en spectrométrie de masse montre les limites de cette technique mais indique ainsi que l'interaction entre la TPPTS et la diméthyl- β -cyclodextrine est nettement plus faible qu'avec la β -cyclodextrine.

L'interprétation des spectres RMN 1D ou ROESY 2D est rendue difficile à cause de la mauvaise résolution des pics des protons de la diméthyl- β -cyclodextrine (*Figure 21*). Ceci est dû au fait que la diméthyl- β -cyclodextrine utilisée n'est pas pure (son degré de substitution n'est pas de 14 exactement) et que les protons des groupes méthyles tombent dans le massif de la cyclodextrine.



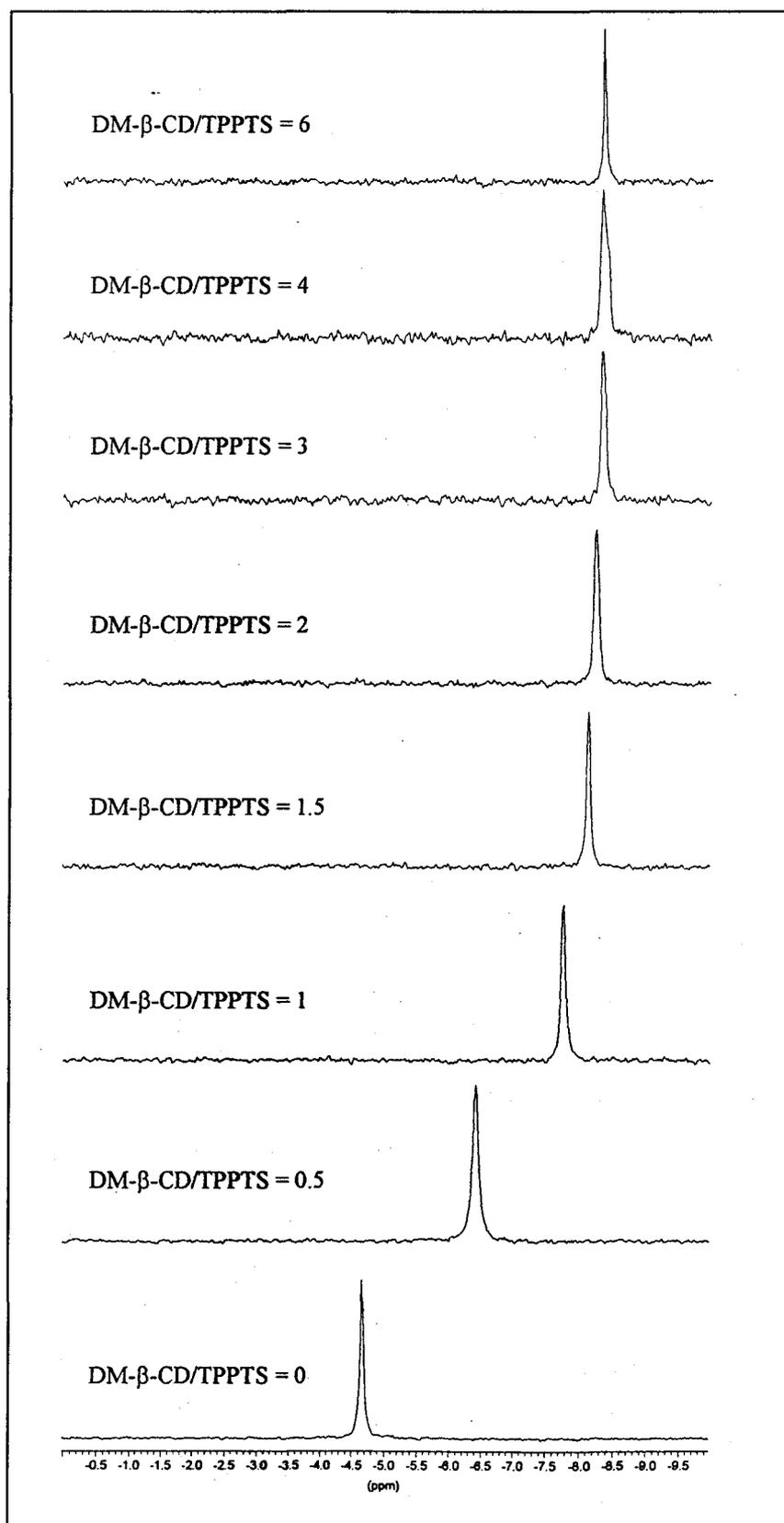
Spectre partiel ROESY 2D 400 MHz d'une solution équimolaire DM- β -CD et de TPPTS

Figure 21

On note tout de même que les protons de la TPPTS interagissent spatialement avec ceux de la diméthyl- β -cyclodextrine (tâches de corrélation). Une nouvelle fois ce sont les protons H-o', H-o et H-m de la TPPTS qui subissent les plus fortes variations de déplacements chimiques. On peut alors supposer que l'inclusion de la TPPTS dans la DM- β -CD s'effectue de la même manière qu'avec la β -CD mais que la méthylation partielle de la cyclodextrine affaiblit les interactions entre les deux molécules.

Pour le confirmer, nous avons donc mené une étude en RMN du ^{31}P pour déterminer la constante de stabilité du complexe TPPTS/DM- β -CD. En faisant l'hypothèse que la

stœchiométrie du complexe est également de 1:1 (ce qui semble vraisemblable), la constante K' , déterminée par la méthode précédemment décrite, est de $1000 \pm 150 \text{ M}^{-1}$ (Figure 22).



Déplacements chimiques observés en ^{31}P à 25 °C en fonction du rapport DM- β -CD/TPPTS

Figure 22

On constate, comme prévu que la constante de stabilité du complexe β -CD/TPPTS est plus grande que celle du complexe DM- β -CD/TPPTS (Tableau 12).

Complexe	K (M ⁻¹)	δ_{nc} (D ₂ O) (ppm)	δ_c (ppm)
TPPTS/ β -CD	2500 \pm 250	-4.7	-9.8
TPPTS/DM- β -CD	1000 \pm 150	-4.7	-8.4

Constantes d'équilibre pour les complexes d'inclusion de la TPPTS avec les β -CD à 25 °C

Tableau 12

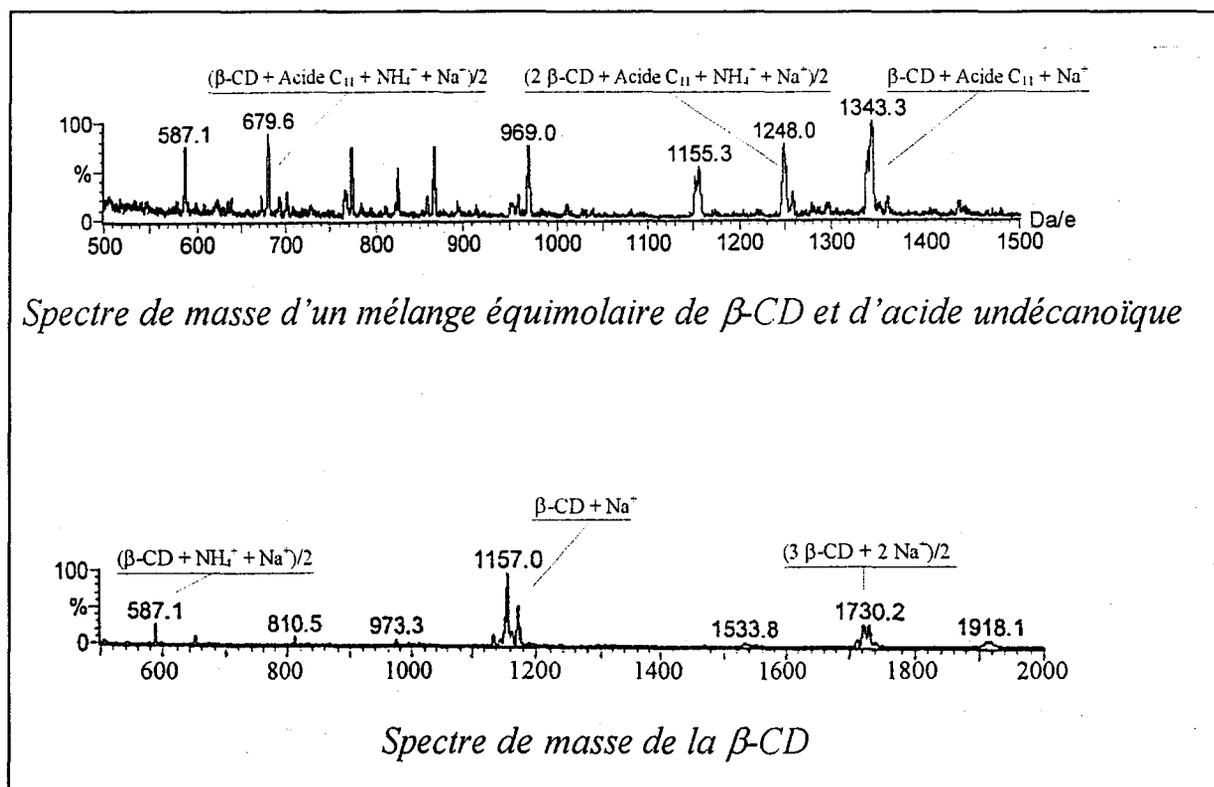
3) Complexes Déc-1-ène/ β -cyclodextrines

Quelle que soit la cyclodextrine utilisée (β -CD ou DM- β -CD) aucune interaction avec le déc-1-ène n'a pu être mise en évidence en RMN ou en spectrométrie de masse. Ceci ne signifie pas que l'inclusion n'a pas lieu (les tests de catalyse, la chimio- et la régio-sélectivité le prouvent de manière indirecte) mais simplement que la vitesse d'association-dissociation entre ces molécules est élevée.

4) Complexes acide undécanoïque/ β -cyclodextrines

a) Complexe acide undécanoïque/ β -cyclodextrine (β -CD)

L'étude en spectrométrie de masse par électrospray conduit au spectre suivant (Figure 23).



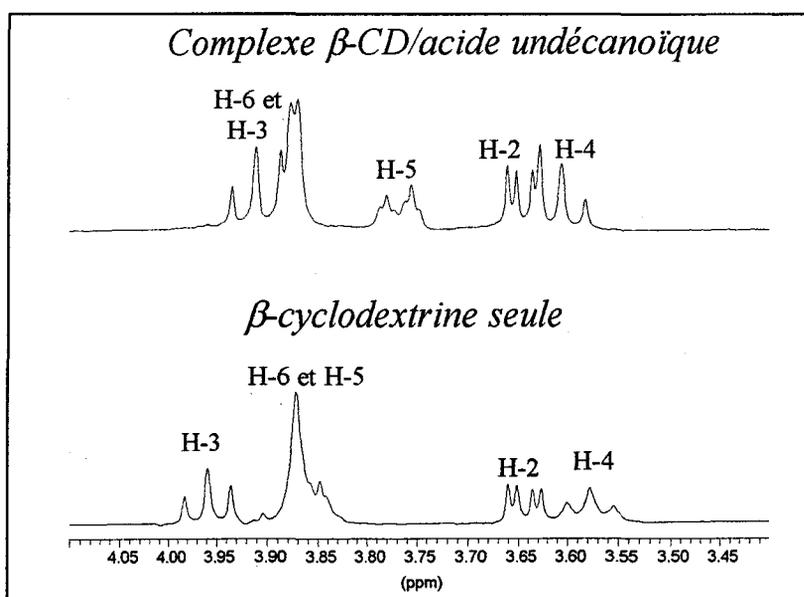
Spectre de masse d'un mélange équimolaire d'acide undécanoïque et de β -cyclodextrine

Figure 23

On retrouve les espèces cationiques mono et dichargées ($M+nH^+$, $M+nNH_4^+$ et $M+nNa^+$ avec $n = 1$ ou 2) correspondant à la cyclodextrine libre (pics à 1152 et 585) mais également au complexe 1:1 entre l'acide undécanoïque et la β -cyclodextrine (pics à 1343 et 680.5). Le pic à 1247.5 est attribué au complexe 1:2 dichargé. Ainsi la complexation de l'acide undécanoïque avec la β -cyclodextrine conduit à un mélange de complexe 1:1 et 1:2. La spectrométrie de masse par électronébulisation n'étant pas une méthode très fiable quantitativement parlant nous avons dû adapter notre stratégie pour déterminer le pourcentage respectif de ces deux complexes.

En se plaçant à la limite de solubilité de la β -CD dans l'eau, on remarque que les complexes avec l'acide undécanoïque précipitent. Ceci permet ainsi de les isoler et de les analyser par RMN du proton dans le DMSO deutérié, un solvant connu pour dissocier les complexes d'inclusion. Le calcul des intégrales a permis de déterminer que la stœchiométrie est de 1:1 pour 80 % du complexe et de 1:2 pour 20 %.

Le spectre proton témoignent également des interactions entre ces deux espèces (Figure 24).

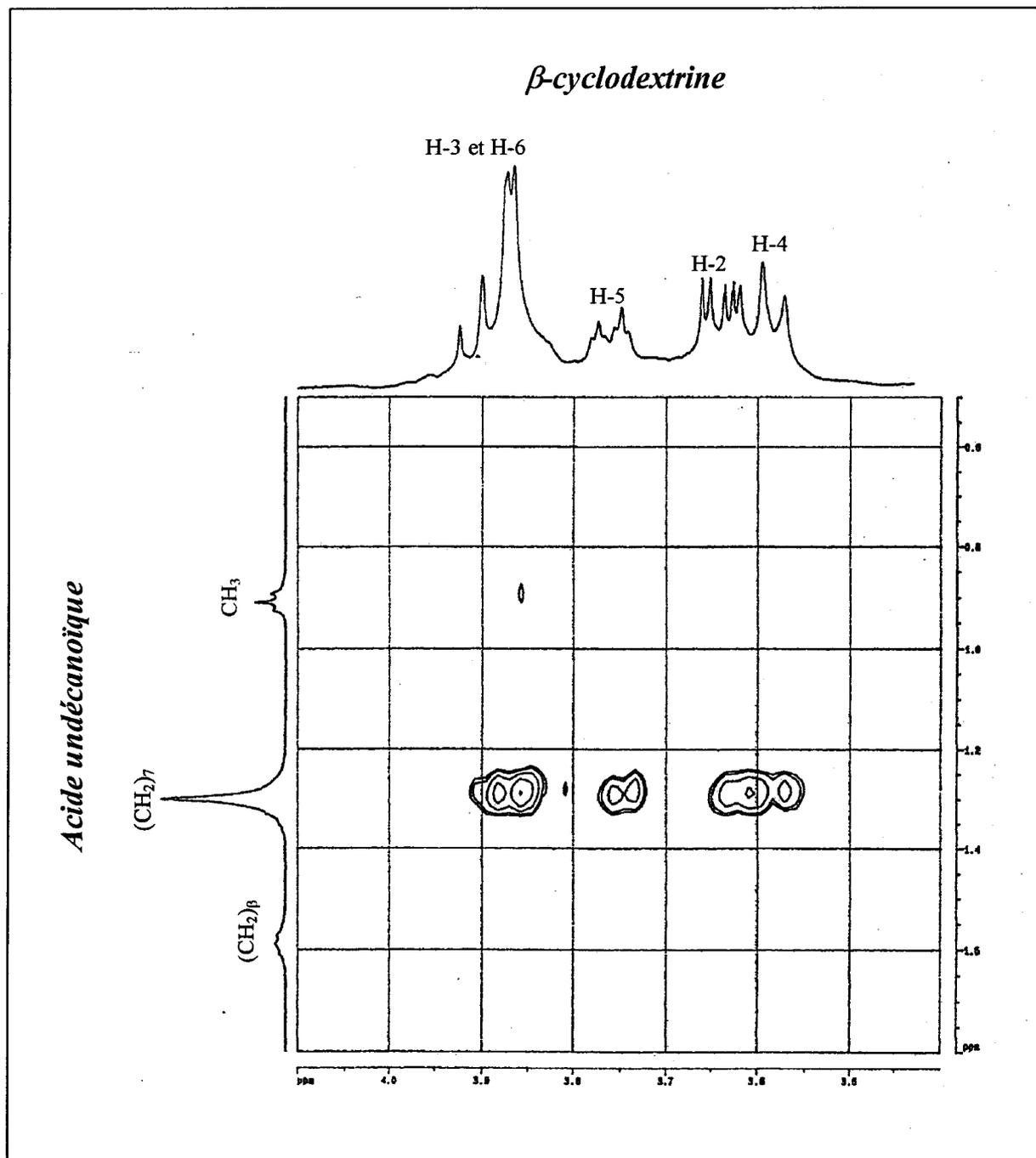


Spectres 1H 400 MHz de la β -CD et d'un mélange équimolaire acide undécanoïque/ β -CD

Figure 24

En effet on observe de profondes modifications du spectre de la β -cyclodextrine. Les déplacements chimiques des protons internes de la cyclodextrine (H-3 et H-5) varient fortement. Par contre les protons externes (H-2, H-4 et H-6) ne bougent pratiquement pas. On mesure pour $\Delta\delta_{H-2}$, $\Delta\delta_{H-3}$, $\Delta\delta_{H-4}$, $\Delta\delta_{H-5}$ et $\Delta\delta_{H-6}$ respectivement 0.001, -0.05, 0.02, -0.1 et 0.001 ppm. Ceci constitue une preuve irréfutable de l'inclusion de l'acide undécanoïque dans la β -cyclodextrine.

Cependant pour définir une structure géométrique probable de ces complexes d'inclusion il est nécessaire d'effectuer de la spectroscopie ROESY à deux dimensions (Figure 25).



Spectre partiel ROESY 2D 400 MHz d'une solution équimolaire d'acide undécanoïque/ β -CD

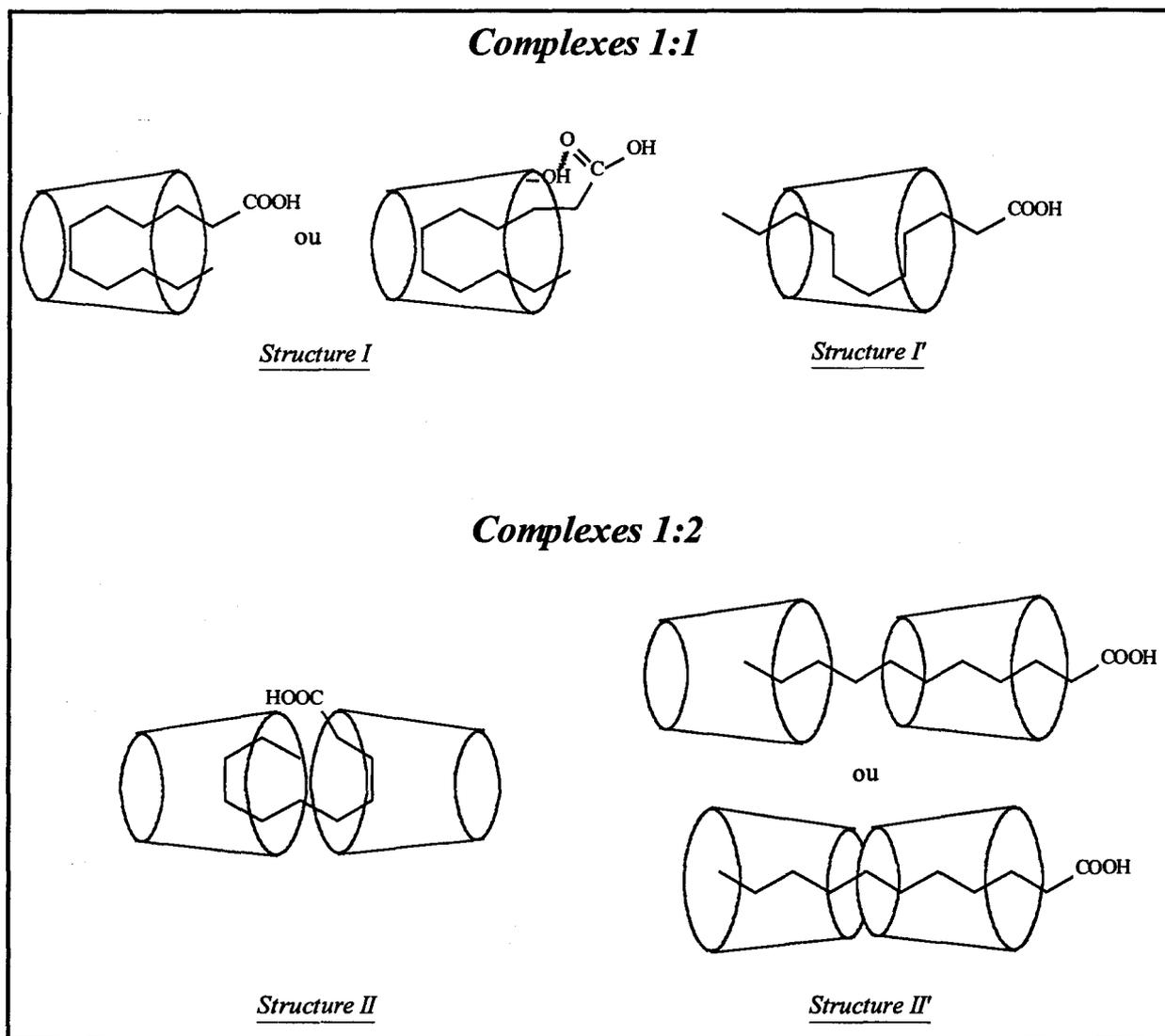
Figure 25

Comme prévu les protons de l'acide interagissent spatialement avec ceux de la cyclodextrine. On remarque tout d'abord que les méthylènes de l'acide couplent avec H-2 (faible), H-3 (fort) et H-5 (moyen). Par contre le CH_2 en α du groupe acide n'interagit pas avec les protons de la cyclodextrine. Cela prouve d'une part que l'inclusion se fait bien entre

la chaîne alkyle de l'acide et la cavité hydrophobe de la cyclodextrine et que d'autre part le COOH se trouve à l'extérieur de la cavité, ce qui semble logique vu son caractère polaire et plus hydrophile.

Le méthyle interagit avec H-2 et H-3 mais pas avec H-5. Il ne se trouve donc pas profondément inclus dans la cavité mais semble plutôt être à sa périphérie.

D'après ces résultats on peut imaginer les structures suivantes pour les complexes 1:1 et 1:2 (Schéma 19).



Structures probables des complexes 1:1 et 1:2 entre l'acide undécanoïque et la β -CD

Schéma 19

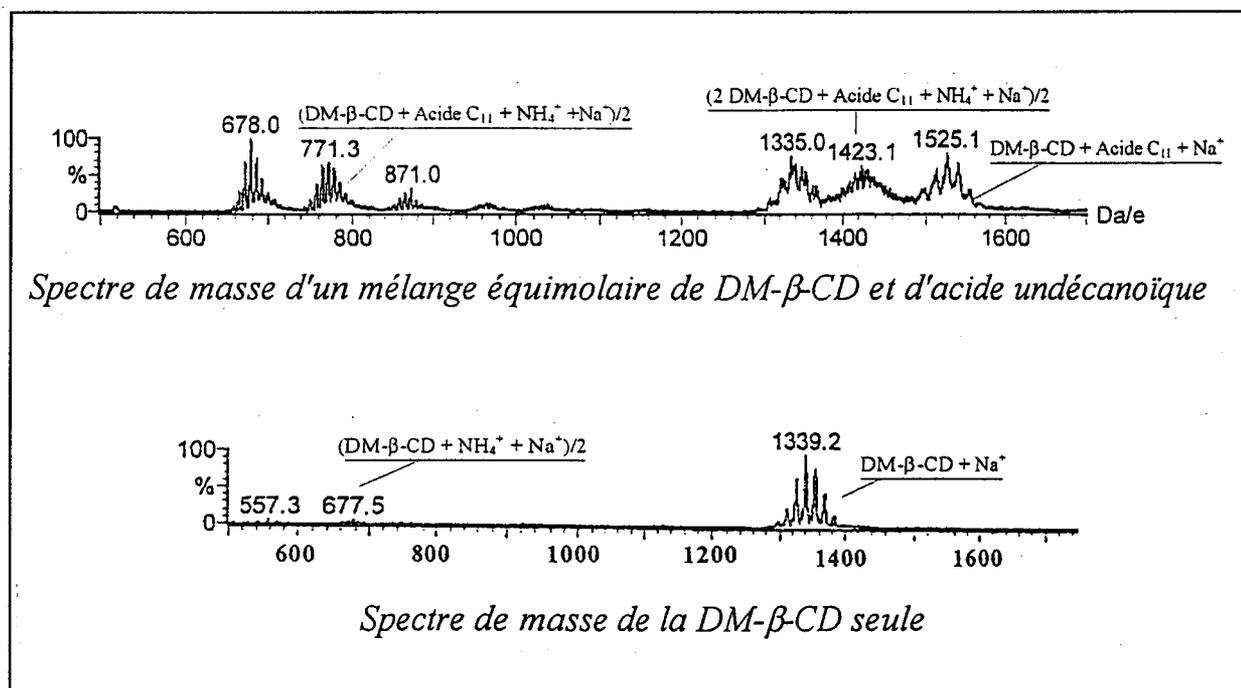
Les interactions des CH_2 de l'acide avec les H-3 et H-5 de la cyclodextrine laissent supposer que la chaîne alkyle vient s'enrouler dans la cavité de la β -cyclodextrine qui peut accommoder environ huit méthylènes du côté du grand cône. L'acide prend ainsi une forme courbée, le méthyle terminal et la tête acide se trouvant ainsi du même côté de la

cyclodextrine (Structure I majoritaire du complexe 1:1). Une structure où le méthyle et la tête acide seraient de part et d'autre de la cyclodextrine n'est cependant pas exclue pour le complexe 1:1 (structure I') mais semble minoritaire (aucune interaction avec H-6). Les couplages avec les H-2 de la cyclodextrine peuvent signifier que la tête acide n'est pas libre en solution mais vient interagir avec les OH externes de la cyclodextrine par liaison hydrogène. Une étude menée en RMN du ^{13}C n'a pas permis de confirmer (ni d'infirmer) cette hypothèse à cause de la faible solubilité dans l'eau de l'acide. Cependant il paraît raisonnable d'imputer la différence de comportement entre le déc-1-ène et l'acide undécanoïque sur la formation de complexes d'inclusion à ces liaisons hydrogène.

On peut également proposer deux structures différentes pour les complexes 1:2. Dans la structure II, deux cyclodextrines se mettent face à face pour former un tunnel hydrophobe dans lequel la chaîne alkyle vient s'enrouler. Dans la structure II', les deux cyclodextrines sont l'une derrière l'autre et le groupe méthyle reste du côté du grand cône de la seconde cyclodextrine (interactions avec H-2 et H-3).

b) Complexe acide undécanoïque/diméthyl- β -cyclodextrine (DM- β -CD)

En spectrométrie de masse, on retrouve les mêmes types de complexes que ceux observés avec la β -cyclodextrine (Figure 26).



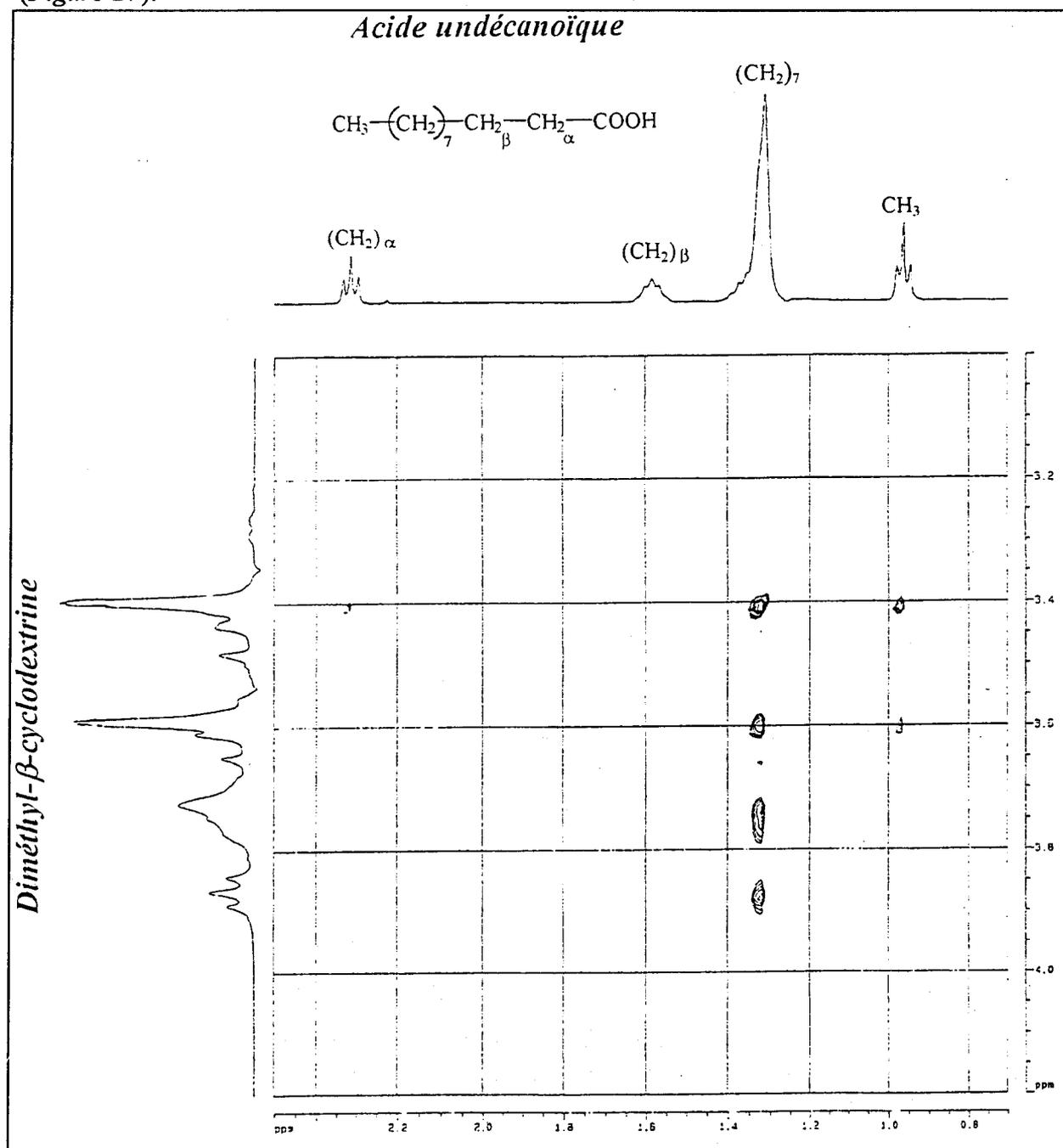
Spectre de masse d'un mélange équimolaire d'acide undécanoïque et de DM- β -CD

Figure 26

On retrouve ainsi les espèces cationiques mono et dichargées correspondant à la cyclodextrine libre et ceux du complexe 1:1 entre l'acide undécanoïque et la diméthyl- β -cyclodextrine. La diméthyl- β -cyclodextrine n'étant pas exactement substituée par quatorze

méthyles, la DM- β -CD apparaît sous forme d'une série de pics distants de 14 unités m/z (CH_2) pour les espèces monochargées et de 7 pour les dichargés. Les pics situés vers 1415 sont attribués au complexe 1:2 chargé. La complexation de l'acide undécanoïque avec la diméthyl- β -cyclodextrine conduit donc également à un mélange de complexe 1:1 et 1:2. La teneur entre ces deux formes n'a pas été déterminée faute de pouvoir isoler les complexes.

Comme avec la TPPTS, l'interprétation des spectres RMN 1D ou ROESY 2D est rendue difficile du fait de la mauvaise résolution des pics des protons de la diméthyl- β -cyclodextrine (Figure 27).



Spectre partiel ROESY 2D 400 MHz d'une solution équimolaire de DM- β -CD et d'acide C_{11}

Figure 27

On note tout de même que les protons de l'acide undécanoïque (CH_2 de la chaîne alkyle, α excepté, et CH_3) interagissent spatialement avec ceux de la diméthyl- β -cyclodextrine. Cependant il est impossible de proposer une structure précise des complexes.

VI.4 CONCLUSION

Le système catalytique d'hydrocarboxylation des oléfines en milieu biphasique mis au point au chapitre précédent, a pu être adapté avec succès aux oléfines terminales à longue chaîne.

Dans un premier temps, l'emploi de cosolvants a permis d'améliorer le transfert de matière entre les deux phases mais la chimiosélectivité de la réaction restait insuffisante (53 %).

Dans un deuxième temps nous avons donc fait appel à la chimie supramoléculaire. L'utilisation de β -cyclodextrines modifiées chimiquement comme catalyseur de transfert de phase inverse, a permis en effet d'obtenir de bonnes conversions (jusque 100 %) et de hautes chimiosélectivités (jusque 90 %).

Ces résultats renforcent ainsi l'idée qu'une fine reconnaissance moléculaire entre un substrat et un composé hôte adapté, constitue un rempart efficace contre les réactions secondaires.

En outre le système catalytique est parfaitement recyclable par simple séparation de la phase organique et de la phase aqueuse. Ceci renforce considérablement son intérêt.

Cependant l'étude approfondie du mécanisme de l'inclusion ou plus précisément de la nature des complexes d'inclusion formés, met clairement en lumière la complexité de tels systèmes catalytiques.

Différents complexes d'inclusion ont ainsi été caractérisés par spectrométrie de masse à électrospray et par résonance magnétique nucléaire.

Les structures proposées (notamment pour le complexe TPPTS/ β -cyclodextrine) ne sont qu'indicatives. En effet, bien que le système étudié semble relativement simple, il ne faut pas oublier qu'il est en échange dynamique et que la RMN ne transmet qu'une réponse moyenne. En photographie, ceci correspondrait à une vitesse d'obturation trop lente par rapport à la vitesse de l'événement à photographier ; ceci ayant pour conséquence une image floue, aux contours imprécis.

Afin de conforter ces modèles, nous avons lancé une campagne de modélisation moléculaire des différentes espèces. Cette technologie prend malheureusement beaucoup de temps (calculs) et les données sont actuellement en cours d'exploitation.

Enfin, en ce qui concerne le mode d'action précis des différentes cyclodextrines et avoir un ordre d'idées des deux contributions R_{coeur} et $R_{\text{interface}}$, une collaboration avec le laboratoire de résonance magnétique nucléaire de l'Institut Pasteur de Lille a été mise sur pied.

Son objectif principal est de définir des profils de concentration des différentes espèces en solution par RMN à 3 dimensions sur des échantillons biphasiques, et savoir ainsi où se trouve la cyclodextrine vis à vis de l'interface.

L'ensemble de ces travaux apportera une pierre nouvelle à l'édifice pour une meilleure compréhension des mécanismes intervenant en catalyse de transfert de phase inverse par les cyclodextrines.

De nouvelles cyclodextrines modifiées chimiquement pourront alors être synthétisées pour convenir parfaitement aux objectifs fixés. L'ère de la sélectivité de forme s'ouvrira alors à nous...

Chapitre VII

PARTIE EXPERIMENTALE

"Si vous croyez vraiment que, dans la vie de tous les jours, la logique serve principalement à déduire une conclusion de prémisses correctes et à vérifier que les conclusions que d'autres ont déduites sont exactes, je ne peux qu'approuver, mais également déplorer vos illusions ! Car s'il en était effectivement ainsi, l'humanité serait plus rarement victime de paniques et autres erreurs de jugement ; la vie politique en particulier, serait totalement différente de ce qu'elle est, si la majorité, à tout le moins, des arguments que l'on répond à travers le monde, étaient logiquement exacts ! Mais je crains fort qu'il n'en aille tout autrement." (Lewis Carroll dans Logique sans peine)

VII.1 PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE III : HYDROESTERIFICATION DU PROPENE

VII.1.1 Produits

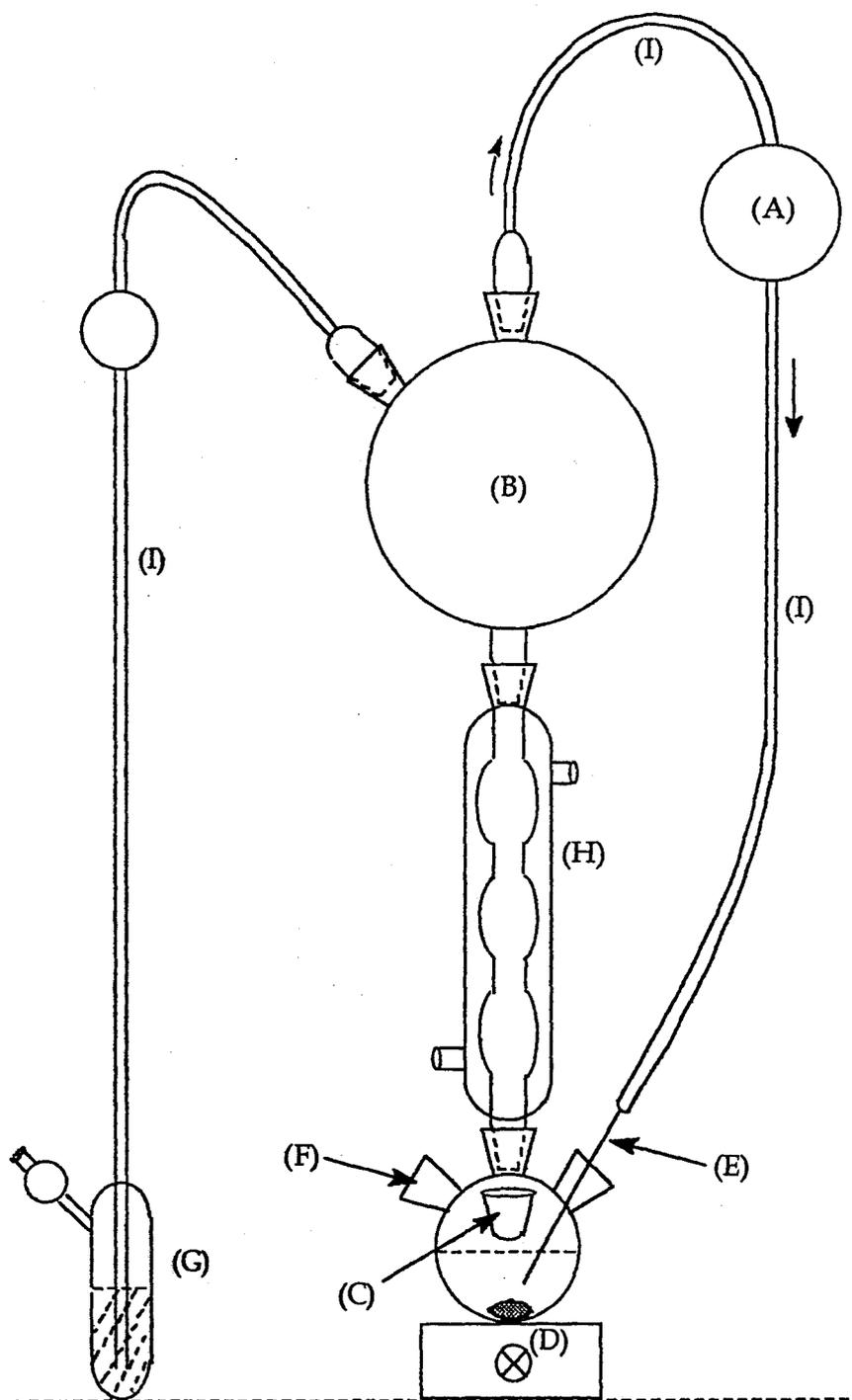
Le méthanol (99.8 + %), les divers réoxydants (1,4-benzoquinone (98 %), tétrachloro-1,4-benzoquinone (99 %), sulfate de cuivre (99.99 + %), chlorure cuivreux (99.995 %), chlorure cuivrique (99.95 + %)) et les acides (acide *p*-toluènesulfonique (98.5 %), acide chlorhydrique (à 37 % dans l'eau, 99.99 %), acide trifluoroacétique (99 + %), acide méthanesulfonique (99 %)) ont été achetés chez Aldrich Chemical et utilisés directement sans autre purification. Le chlorure de palladium (99 %) provient de Acros Chemical. Les hétéropolyacides $H_{3+x}PV_xMo_{12-x}O_{40}$ ont été préparés selon la méthode décrite dans la littérature¹. HCl gaz (> 99.9 %; Aldrich Chemical), le monoxyde de carbone (> 99.9 %, L'Air Liquide), l'oxygène (>99.9 %; L'Air Liquide) et le propène (> 99.9 %; L'Air Liquide) ont été utilisés directement à partir de leur bouteille de stockage.

VII.1.2 Appareils

Toutes les expériences ont été menées sous atmosphère inerte d'azote en utilisant des tubes de Schlenk.

Toutes les expériences menées à pression atmosphérique ont été conduites dans le montage décrit à la figure suivante (*Schéma 1*).

¹ a) G. A. Tsigdinos and C. J. Hallada, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 437 b) P. Courtin, *Rev. Chim. Miner.* **1971**, *8*, 75
c) I. V. Kozhevnikov, K. I. Matveev and V. E. Tarabanko, *Koord.Khim.* **1978**, *4*, 952



Réacteur en verre utilisé pour l'hydroestérification du propène sous pression atmosphérique

Schéma 1

Dans une hotte aspirante bien ventilée, un ballon quadricol de 100 ml est relié à une rampe à vide (F) et est équipé d'une entrée gaz/liquide (C), d'un barreau magnétique (D), d'un septum Suba Seal® percé avec un tube en Téflon® (E), et d'un réfrigérant (H) surmonté d'un réservoir à gaz (B) de 1 litre ou 3 litres. Le réservoir à gaz est relié à un bulleur à mercure (G) qui permet d'éviter toute surpression dans le réacteur en verre ainsi que de contrôler le vide et la consommation des gaz. Afin de prévenir la corrosion par HCl, les connections entre les différentes parties du dispositif sont assurées par des tubes en verre (I) (diamètre: 8 mm). La circulation du mélange gazeux est assurée par une pompe à membrane Fluorel® (A) (Air Cadet-Cole Parmer Instruments). Le débit de gaz pendant une réaction est de 5 litres par minute. Des quantités précises de propène, d'oxygène et de monoxyde de carbone sont introduites dans le réacteur via l'entrée (C) en utilisant un débitmètre massique muni d'un intégrateur (Aalborg Instrument). L'ajout du mélange réactionnel liquide s'effectue à l'aide d'une seringue.

Les expériences sous pression sont conduites dans un autoclave en acier inoxydable de 100 ml (Autoclave Engineer) relié à un ballast. L'autoclave est muni d'une pastille d'éclatement et d'un dispositif de chauffage et d'agitation à vitesse variable.

Les analyses en chromatographie phase gaz sont réalisées sur un appareil Chrompack 9001 équipé d'une colonne CP Sil 5-CB (25 m x 0.32 mm) et d'un détecteur à ionisation de flamme ou sur un appareil Chrompack 9000 muni d'une colonne Poraplot Q (25 m x 0.53 mm) et d'un détecteur à catharomètre. Les gaz vecteurs sont respectivement l'azote et l'hélium. Les spectres UV ont été enregistrés à 20 °C sur un spectrophotomètre Perkin Elmer 15 UV/Vis (résolution de 0.25 nm) avec des cellules en quartz.

VII.1.3 Tests de catalyse

Dans un test typique sous pression atmosphérique, on dissout 0.6 mmol de chlorure de palladium, 4 mmol de CuCl_2 et 12 mmol de HCl_{aq} dans 50 ml de méthanol sous azote. La solution résultante est alors introduite dans l'appareillage en verre préalablement rempli de 20 mmol de propène, 20 mmol de monoxyde de carbone et 5 mmol d'oxygène (quantité introduites contrôlées à l'aide d'un débitmètre massique). On démarre enfin l'agitation magnétique (1000 tr/min) et la pompe (5 l/h).

Pour les réactions sous pression, on opère comme suit. On charge l'autoclave sous azote avec une solution de méthanol (50 ml) contenant 0.6 mmol de chlorure de palladium, 4 mmol de CuCl_2 et 12 mmol d'HCl. Après préssurisation à 4 ou 20 bar par un mélange gazeux de propène, de monoxyde de carbone et d'oxygène (1/2/1), l'agitation mécanique est mise en route (1000 tr/min).

Chaque expérience est suivie par analyse chromatographique en utilisant l'éthylbenzène comme étalon interne. Les produits sont identifiés par comparaison avec les temps de rétention et les caractéristiques spectrales des produits purs.

VII.2 PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE V : HYDROCARBOXYLATION DES OLEFINES PAR CATALYSE BIPHASIQUE

VII.2.1 Produits

L'eau utilisée pour la préparation des solutions catalytiques est préalablement distillée, déionisée et dégazée avant utilisation, soit par barbotage d'azote pendant au moins 15 minutes soit par la technique de congélation sous vide.

Les divers substrats (styrène (99 %), 2-méthylstyrène (99 %), 3-méthylstyrène (99 %), 4-méthylstyrène (96 %), 2,4-diméthylstyrène (97 %), 2,4,6-triméthylstyrène (95 %), 4-chlorostyrène (97 %), 4-bromostyrène (98 %), 4-fluorostyrène (99 %), 4-trifluorométhylstyrène (98 %), 4-acétoxystyrène (97 %), hex-1-ène (99 %), oct-1-ène (98 %), déc-1-ène (95 %)) la triphénylphosphine (99 %), les halogénures de métaux alcalins, les acides (acide sulfurique (à 96 % dans l'eau, 99.9 %), acide bromhydrique (99 %), acide chlorhydrique (à 37 % dans l'eau, 99.99 %), acide iodhydrique (99 %), acide trifluoroacétique (99 + %), acide méthanesulfonique (99 %), acide hexafluorophosphorique (99 %), oléum à 65%) et les étalons utilisés pour les analyses chromatographiques (cumène (99 %), éthylbenzène (99 %)) ont été achetés chez Aldrich Chemical et utilisés directement sans autre purification. Le chlorure de palladium (99 %) provient de Acros Chemical. Les différentes phosphines sulfonées hydrosolubles (TPPTS, DPPBTS, DPPPTS, DPPETS) ont été préparées selon la méthode décrite ci dessous. Le monoxyde de carbone (> 99.9 %, L'Air Liquide), l'éthylène (> 99.9 %) et le propène (> 99.9 %; L'Air Liquide) ont été utilisés directement à partir de leur bouteille de stockage.

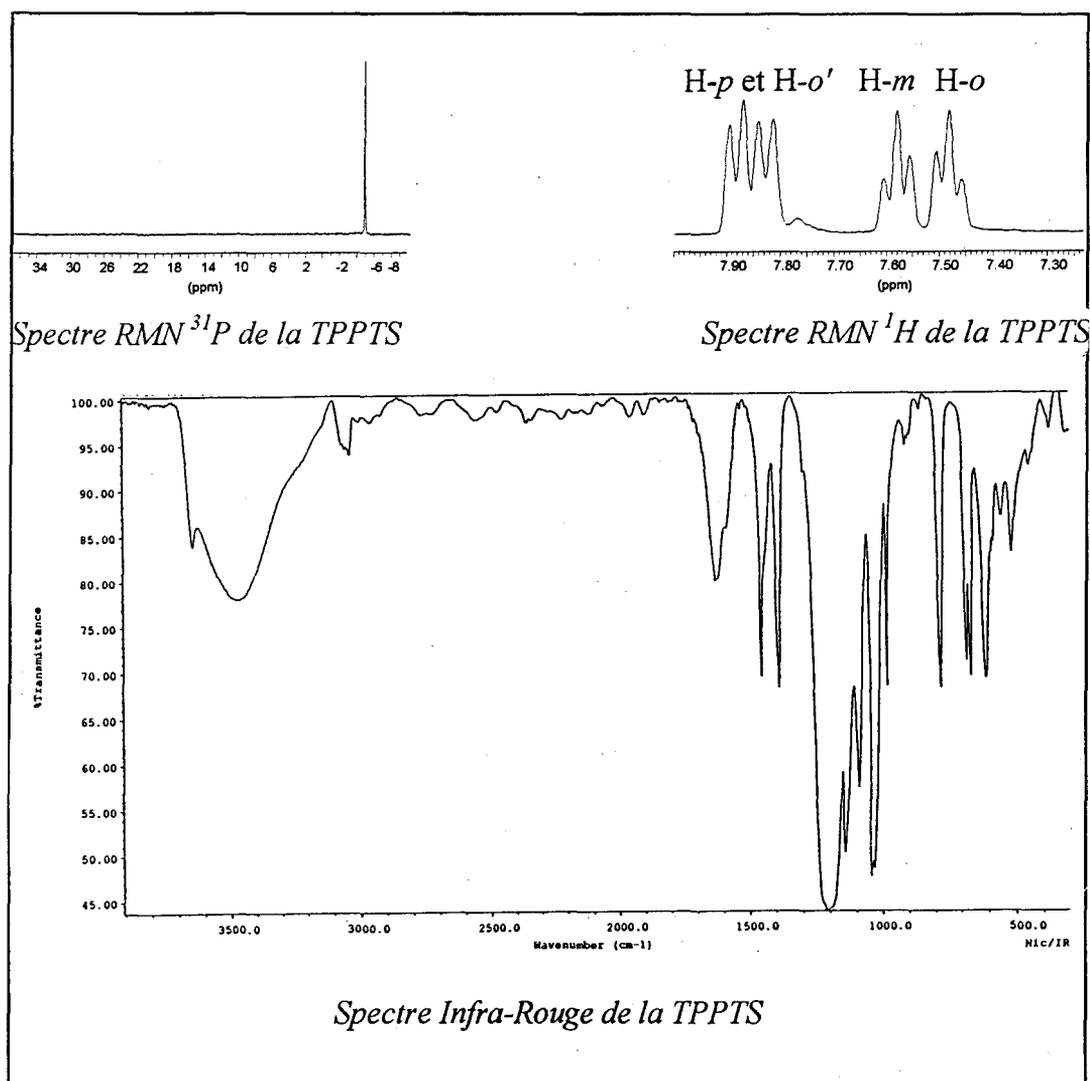
1) Synthèse et analyses de la triphénylphosphine trisulfonée (TPPTS) :

On prépare tout d'abord une solution d'acide sulfurique à 100 %. Ainsi, dans un ballon tricol de 500 ml à double enveloppe, on introduit 125 g d'acide sulfurique à 96 %. Par une ampoule de coulée, on ajoute ensuite 35 g d'oléum à 65 %.

L'acide sulfurique à 100 % est maintenu à 15 °C pendant l'introduction de 40 g de triphénylphosphine (0.15 mol). Puis on introduit 224 g d'oléum à 65 % en veillant à ne pas dépasser 20 °C. Le système est alors maintenue sous agitation à température ambiante pendant 72 heures. L'étape suivante concerne la neutralisation de l'oléum en excès par ajout de 33 g d'eau en maintenant la température de la double enveloppe à 10 °C. On verse ensuite

le milieu réactionnel dans 1 litre d'un mélange eau/glace. On ajoute à la solution précédente 40 g de dipentylamine. On agite pendant 1 heure et on observe la formation d'un précipité blanc (sel d'ammonium) que l'on isole par filtration sur un fritté n°3. Le précipité est alors lavé à l'eau froide afin d'éliminer au maximum l'acidité et obtenir un pH voisin de 6. Le précipité recueilli est mis en suspension dans le minimum d'eau (170 ml) et on coule une solution de soude 2 M jusqu'à redissolution complète du précipité. On laisse décanter une nuit pour séparer l'amine relarguée de la solution aqueuse de TPPTS. La phase aqueuse est finalement évaporée à sec à l'évaporateur rotatif.

On recueille ainsi 70 g de TPPTS (0.12 mol) à plus de 98 % de pureté. La pureté de la TPPTS est déterminée par : analyse élémentaire, infrarouge, RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P . Le produit synthétisé selon ce mode opératoire contient au moins 98 % de TPPTS et moins de 2 % d'oxyde de TPPTS (Figure 1).

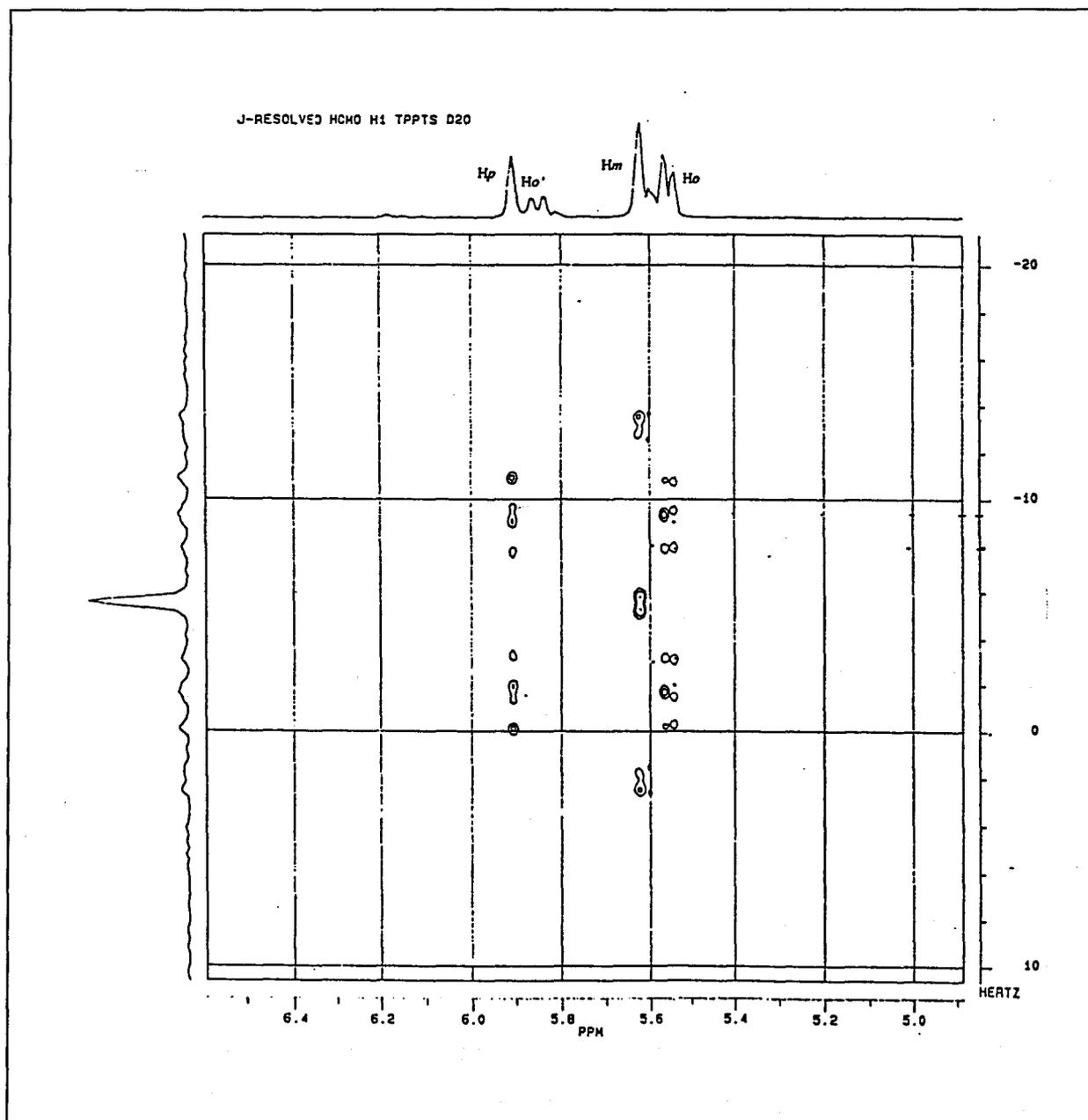


Spectres RMN ^1H , ^{31}P et infrarouge de la TPPTS

Figure 1

L'attribution des pics en RMN du proton a été rendue possible en effectuant des irradiations sélectives des différents massifs et une séquence 2D J-résolue homonucléaire ^1H - ^1H .

Cette séquence permet en effet d'obtenir les constantes de couplages sur l'axe F_1 et le déplacement chimique de chaque proton découplé sur l'axe F_2 . Bien sûr, les couplages provenant d'hétéronoyaux (^{31}P couplés aux ^1H , comme c'est le cas avec la TPPTS), sont toujours présents en dimension F_2 (Figure 2).



Specre RMN 300 MHz 2-D J-résolue homonucléaire ^1H - ^1H de la TPPTS dans D_2O

Figure 2

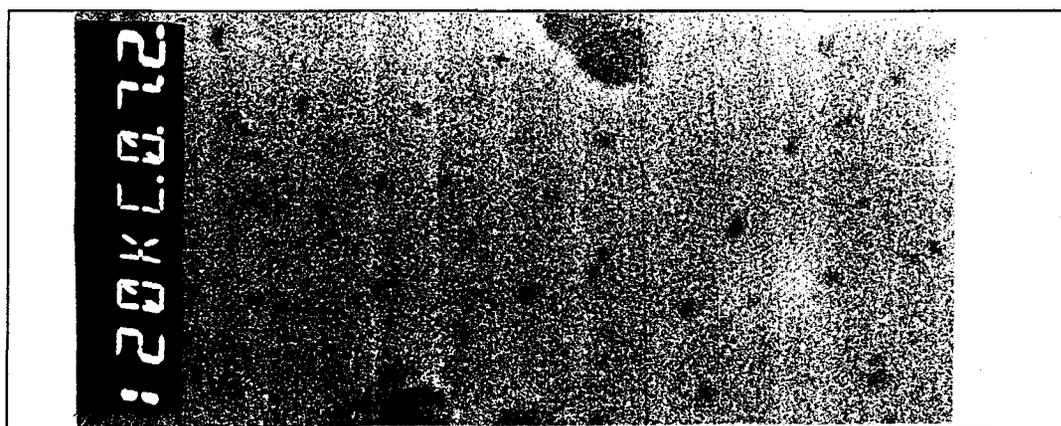
On détermine tout d'abord H_o , qui apparait sous forme d'un doublet en dimension F_2 (couplage avec le phosphore) et n'interagit avec aucun proton en F_1 . Le second doublet en F_2 correspond donc à H_o . On en déduit ensuite H_m (2 constantes J_3 de l'ordre de 8 Hz) et H_p (une constante de couplage J_3 de l'ordre de 8 Hz et deux constantes J_4 plus faibles).

2) Synthèse des diphosphines sulfonées (DPPETS, DPPPTS et DPPBTS) :

La sulfonation des diphosphines DPPE DPPP et DPPB s'effectue selon le même mode opératoire que celui décrit pour la TPPTS en augmentant simplement les quantités d'oléum et de dipentylamine d'un facteur 4/3.

3) Préparation et analyse de la solution de palladium colloïdal :

La dispersion de palladium colloïdal est préparée selon une méthode modifiée de la littérature². On dissout 1.1 g d'alcool polyvinylique (M_w : 15000-25000 ; Aldrich) et 0.0438 g (0.25 mmol) de chlorure de palladium dans un mélange d'eau (190 ml) et de méthanol (190 ml). Cette solution est ensuite laissée à reflux pendant 4 heures sous azote. On obtient alors une solution de palladium colloïdal caractérisée par microscopie électronique à transmission (Figure 3).



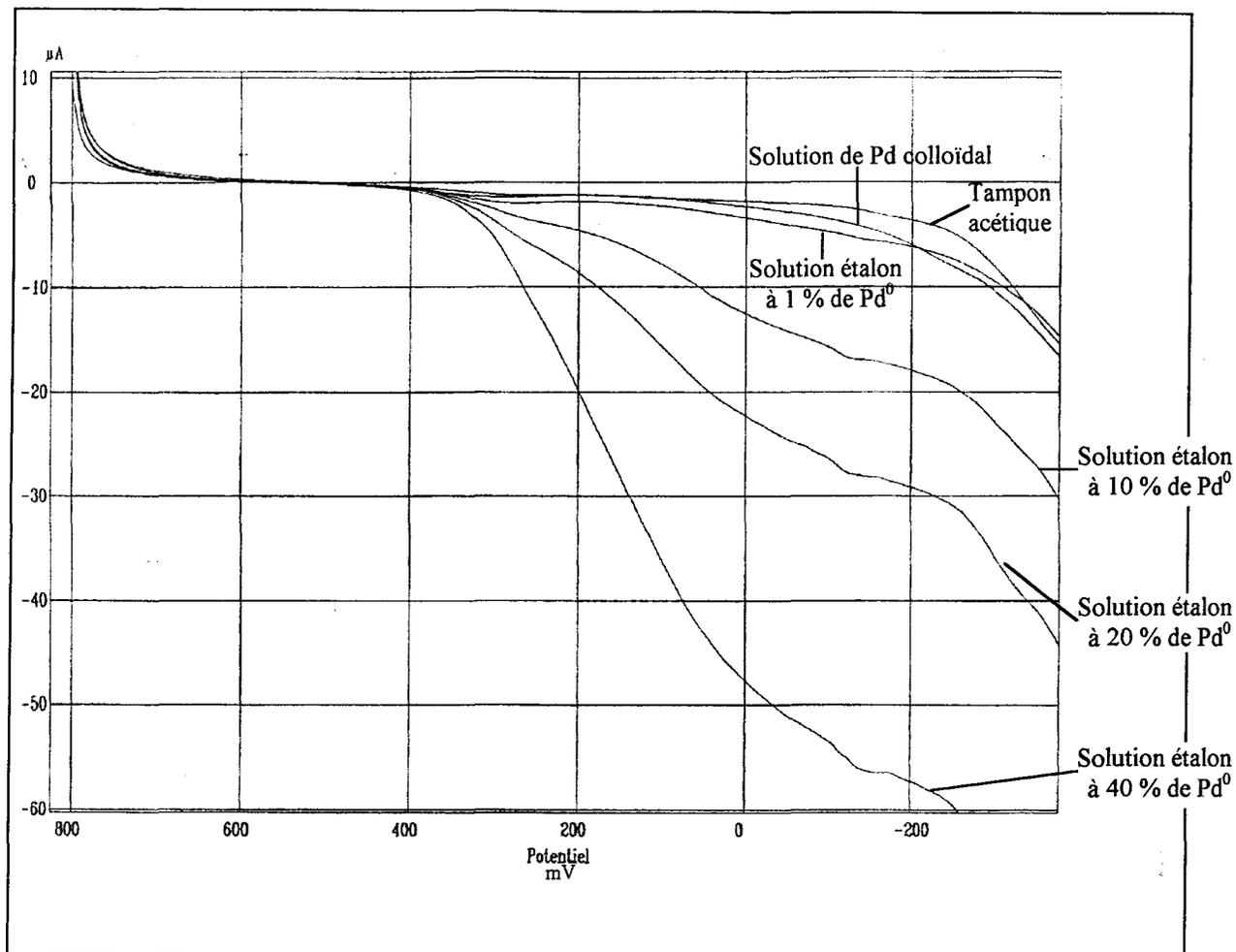
Cliché de la solution colloïdale de palladium observée par MET (2.6 mm photo $\sim 100 \text{ \AA}$)

Figure 3

Le volume de la solution précédente est ensuite réduit à 35 ml et cette dernière est utilisée telle quelle en catalyse.

Des expériences de voltamétrie indiquent qu'il reste moins de 1 % de palladium(II) dans cette solution de palladium colloïdal. L'étalonnage a été réalisé avec une solution de chlorure de palladium(II) à 0.1 mol/l par la méthode des ajouts dosés. L'étude a été conduite entre 800 mV et -400 mV avec une vitesse de 2.5 mV/s.

² a) H. Hirai, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1979**, *A13*, 633 b) H. Hirai, Y. Nakao and N. Toshima, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1979**, *A13*, 727 c) H. Hirai, Y. Nakao and N. Toshima, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1979**, *A13*, 1117



Courbes de polarographie de la solution de palladium colloïdal et de différentes solutions étalons de Pd(II)

Figure 4

VII.2.2 Appareils

Toutes les expériences ont été menées sous atmosphère inerte d'azote en utilisant les techniques standards de Schlenk.

Les expériences sous pression sont conduites dans un autoclave en acier inoxydable de 100 ml (Autoclave Engineer) relié à un ballast. L'autoclave est muni d'une pastille d'éclatement et d'un dispositif de chauffage et d'agitation à vitesse variable.

Les analyses en chromatographie phase gaz sont réalisées sur un appareil Chrompack 9001 équipé d'une colonne CP Sil 5-CB (25 m x 0.32 mm) et d'un détecteur à ionisation de flamme. Le gaz vecteur est l'azote avec une pression en tête de colonne de 0.3 bar.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ^1H (300 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.5 MHz) et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121 MHz) ont été obtenus sur un appareil Brücker AC-300. Les spectres ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ont été établis à 25 °C en prenant comme référence le TMS. Les spectres $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ sont référencés par rapport à l'acide phosphorique à 85 % dans D_2O (référence externe).

Le spectrophotomètre à infra-rouge est un appareil à transformée de Fourier Nicolet 510FT (résolution 4 cm^{-1}). Les fenêtres du porteur liquide sont en NaCl et les spectres de solides sont réalisés à partir de pastilles en KBr.

Les microanalyses élémentaires ont été effectuées par les laboratoires Wolff (Clichy, France).

Les observations en microscopie électronique à transmission (MET) ont été réalisées sur un microscope analytique Philips CM 30 à 300 kV en déposant la solution de palladium colloïdal sur une grille de cuivre recouverte d'un mince film de carbone.

Les expériences de voltamétrie ont été réalisées sur un appareil POL 150 Radiometer Copenhagen. L'électrode de travail était une électrode tournante à disque de platine (1 mm^2). La contre-électrode consistait en un fil de platine et l'électrode de référence était une électrode au calomel. Toutes les expériences ont été menées sous azote en utilisant un tampon acétique.

VII.2.3 Tests de catalyse

Dans une expérience typique, 0.0438 g de PdCl_2 (0.25 mmol), 0.85 g de TPPTS (1.5 mmol) sont dissous dans 35 ml d'eau distillée et dégazée sous atmosphère inerte. Puis on additionne HCl pour ajuster le pH de la solution aqueuse à 1.8.

Parallèlement, une solution de 35 ml de toluène contenant 12.5 mmol d'oléfine et 1.25 mmol d'étalon interne (choisi en fonction du substrat) est préparée puis dégazée. Les deux solutions sont alors rassemblées puis transférées sous azote dans un autoclave en acier inoxydable de 100 ml. Pour les réactions avec le propène, 100 mmol de ce gaz sont introduites avec précision directement dans l'autoclave en utilisant un débitmètre muni d'un intégrateur (Aalborg Instrument).

L'agitation est réglée à 1500 tr/min et l'ensemble est chauffé à 100 °C à l'aide d'un chauffage électrique et maintenu sous pression de 40 bar de monoxyde de carbone par l'intermédiaire d'un ballast.

Des échantillons sont prélevés au cours du déroulement de la réaction en maintenant l'agitation et, après décantation (< 1 min) la phase organique est analysée par chromatographie en phase gaz. La conversion de l'oléfine est calculée à partir de la

diminution de son pic chromatographique par rapport à l'étalon. De la même manière, les rendements et sélectivités sont calculés en tenant compte du coefficient de réponse des produits par rapport à l'étalon.

Les produits sont identifiés par comparaison avec les temps de rétention et les caractéristiques spectrales des produits purs (RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$).

VII.3 PARTIE EXPERIMENTALE DU CHAPITRE VI : HYDROCARBOXYLATION DES OLEFINES A LONGUE CHAINE PAR CATALYSE DE TRANSFERT DE PHASE INVERSE PAR LES CYCLODEXTRINES

VII.3.1 Produits

L'eau utilisée pour la préparation des solutions catalytiques est préalablement distillée, déionisée et dégazée avant utilisation, soit par barbotage d'azote pendant au moins 15 minutes soit par la technique de congélation sous vide.

Les divers substrats (hex-1-ène (99 %), oct-1-ène (98 %), déc-1-ène (95 %), dodéc-1-ène (95 %), tétradéc-1-ène (92 %)), l'acide chlorhydrique (à 37 % dans l'eau, 99.99 %) et le undécane (99 %) utilisé comme étalon pour les analyses chromatographiques ont été achetés chez Aldrich Chemical et utilisés directement sans autre purification. Les cyclodextrines proviennent d'Aldrich pour les non modifiées et de Cyclolab (Budapest, Hongrie) pour les cyclodextrines modifiées. Le chlorure de palladium (99 %) provient de Acros Chemical. La triphénylphosphine trisulfonée (TPPTS) a été préparée selon la méthode décrite au paragraphe VII.2.1. Le monoxyde de carbone (> 99.9 %, L'Air Liquide) a été utilisé directement à partir de sa bouteille de stockage.

VII.3.2 Appareils

Toutes les expériences ont été menées sous atmosphère inerte d'azote en utilisant les techniques standards de Schlenk.

Les expériences sous pression sont conduites dans un autoclave en acier inoxydable de 25 ml (Parr Instrument) relié à un ballast. L'autoclave est muni d'une pastille d'éclatement et d'un système d'agitation mécanique réglé à 1500 tr/min. Le chauffage est assuré par un four électrique relié à un régulateur de température.

Les analyses en chromatographie phase gaz sont réalisées sur un appareil Chrompack 9001 équipé d'une colonne CP Sil 5-CB (25 m x 0.32 mm) et d'un détecteur à ionisation de flamme. Le gaz vecteur est l'azote avec une pression en tête de colonne de 0.3 bar.

L'étude RMN sur les complexes d'inclusion entre les cyclodextrines et les différents composés organiques a été menée en proton ^1H (400 MHz) sur un appareil Brücker ASX-400. Les spectres ROESY-2D ont été réalisés à l'aide d'une séquence établie par Brücker avec un temps de mélange de 500 ms. Certaines expériences ont été conduites avec des temps de mélanges supérieurs (800 ms) sans modification notable des spectres.

Les microanalyses élémentaires ont été effectuées par les laboratoires Wolff (Clichy, France).

Les spectres de masse électrospray ont été obtenus sur un appareil Micromass Quattro II. L'appareil avait été préalablement calibré avec du polypropène glycol. Les échantillons sont injectés avec un débit de 3 $\mu\text{l}/\text{min}$. Les analyses ont été conduites en mode positif à un potentiel de 3100 V. La tension de l'orifice (OR) varie entre 10 et 120 V, la température étant maintenue à 80 °C.

Les mesures de tension de superficielle ont été faites à l'aide d'un appareil Lauda TD1 muni d'un étrier de mesure. Les caractéristiques de cet étrier sont les suivantes : longueur 20 ± 0.2 mm, \varnothing 0.5 mm et 0.68 g. L'utilisation d'une cuve double enveloppe raccordée à un bain thermostaté a permis d'effectuer des mesures à 25 °C et à 80 °C. L'eau utilisée comme solvant dans ces expériences était la même eau distillée et déionisée que celle employée pour les tests de catalyse.

VII.3.3 Tests de catalyse

1) En présence de cosolvant :

Dans une expérience typique, 0.035 g de PdCl_2 (0.2 mmol), 0.68 g de TPPTS (1.2 mmol) sont dissous dans 11 ml d'eau distillée et dégazée sous atmosphère inerte. Puis on additionne HCl pour ajuster le pH de la solution aqueuse à 1.8.

Parallèlement, une solution contenant 2 g de cosolvant (acétone, tétrahydrofurane, 1-méthyl-2-pyrrolidinone ou acétonitrile), 2.8 g de déc-1-ène (20 mmol) et 1.25 mmol d'undécane (étalon interne) est préparée puis dégazée. Les deux solutions sont alors rassemblées puis transférées sous azote dans un autoclave en acier inoxydable de 25 ml.

L'agitation est réglée à 1500 tr/min et l'ensemble est chauffé à 100 °C à l'aide d'un chauffage électrique et maintenu sous pression de 40 bar de monoxyde de carbone par l'intermédiaire d'un ballast.

Des échantillons sont prélevés au cours du déroulement de la réaction en maintenant l'agitation et, après décantation (< 1 min) la phase organique est analysée par

chromatographie en phase gaz. La conversion de l'oléfine est calculée à partir de la diminution de son pic chromatographique par rapport à l'étalon. De la même manière, les rendements et sélectivités sont calculés en tenant compte du coefficient de réponse des produits par rapport à l'étalon.

Les produits sont identifiés par comparaison avec les temps de rétention et les caractéristiques spectrales des produits purs (RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$).

2) En présence de cyclodextrine

Dans une expérience typique, 0.035 g de PdCl_2 (0.2 mmol), 0.68 g de TPPTS (1.2 mmol) sont dissous dans 11 ml d'eau distillée et dégazée sous atmosphère inerte. Puis on additionne HCl pour ajuster le pH de la solution aqueuse à 1.8.

Parallèlement, une solution contenant 1.4 mmol de cyclodextrine, 2.8 g de déc-1-ène (20 mmol) et 1.25 mmol d'undécane (étalon interne) est préparée puis dégazée. Les deux solutions sont alors rassemblées puis transférées sous azote dans un autoclave en acier inoxydable de 25 ml.

L'agitation est réglée à 1500 tr/min et l'ensemble est chauffé à 100 °C à l'aide d'un chauffage électrique et maintenu sous pression de 40 bar de monoxyde de carbone par l'intermédiaire d'un ballast.

Des échantillons sont prélevés au cours du déroulement de la réaction en maintenant l'agitation et, après décantation (< 1 min) la phase organique est analysée par chromatographie en phase gaz. La conversion de l'oléfine est calculée à partir de la diminution de son pic chromatographique par rapport à l'étalon. De la même manière, les rendements et sélectivités sont calculés en tenant compte du coefficient de réponse des produits par rapport à l'étalon.

Les produits sont identifiés par comparaison avec les temps de rétention et les caractéristiques spectrales des produits purs (RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$).

VII.3.4 Détection et analyse des complexes d'inclusion avec les β -cyclodextrines

1) Etude en spectroscopie de masse par électrospray :

Les échantillons de spectrométrie de masse sont préparés en introduisant des quantités équimolaires de cyclodextrine et de produit organique. Par exemple, on dissout 0.08 g de β -cyclodextrine ($7.0 \cdot 10^{-5}$ mol, $C = 2.8 \cdot 10^{-3}$ mol/l) dans 25 ml d'eau distillée puis on ajoute le produit organique pour obtenir un mélange équimolaire. Les préparations sont ensuite maintenues sous agitation pendant au moins 24 heures à température ambiante. Avant d'être analysées, les solutions sont diluées dans une solution d'acétate d'ammonium et un mélange eau/acétonitrile pour obtenir une concentration en soluté de l'ordre du $\mu\text{mol/l}$.

L'ensemble des spectres réalisés à différents potentiels de cône est placé en annexe en fin de manuscrit.

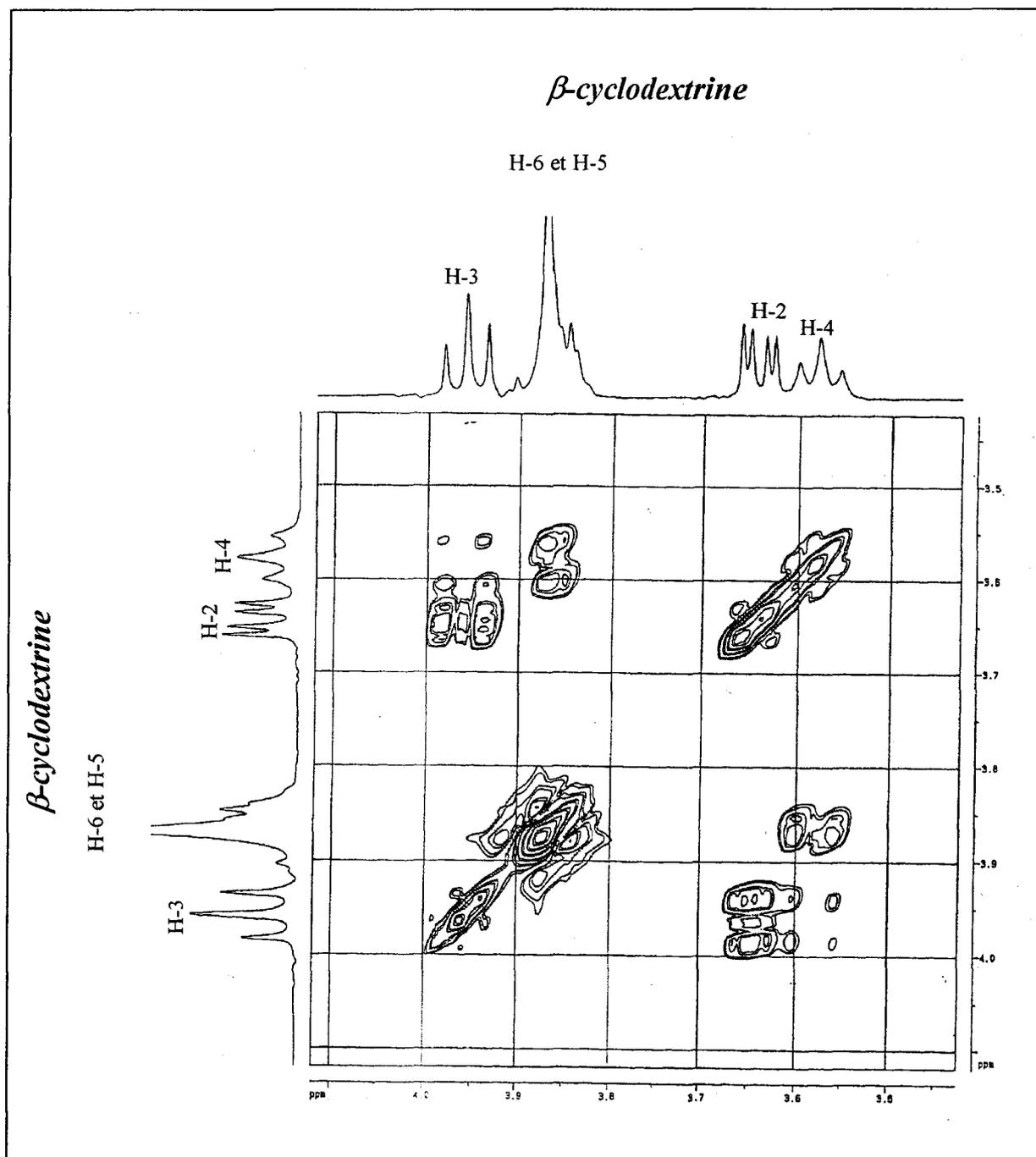
2) Etude en résonance magnétique nucléaire :

a) préparation des échantillons

Les échantillons sont systématiquement préparés en tube de Schlenk sous atmosphère inerte. Les quantités de cyclodextrine et de produit organique sont ajustées pour obtenir un mélange équimolaire (sauf lors des études en concentration menées à différents rapports). Par exemple, on dissout 0.05 g de β -cyclodextrine ($4.4 \cdot 10^{-5}$ mol, $C = 8.8 \cdot 10^{-3}$ mol/l) dans 5 ml de D_2O puis on ajoute le produit organique. Le mélange est ensuite maintenu sous agitation pendant au moins 24 heures à température ambiante.

b) attributions des protons de la β -cyclodextrine

Une expérience COSY 45 a permis d'attribuer sans ambiguïté les protons de la β -cyclodextrine (Figure 5). Cette séquence a pour objet de corrélérer les signaux des protons vicinaux entre eux.

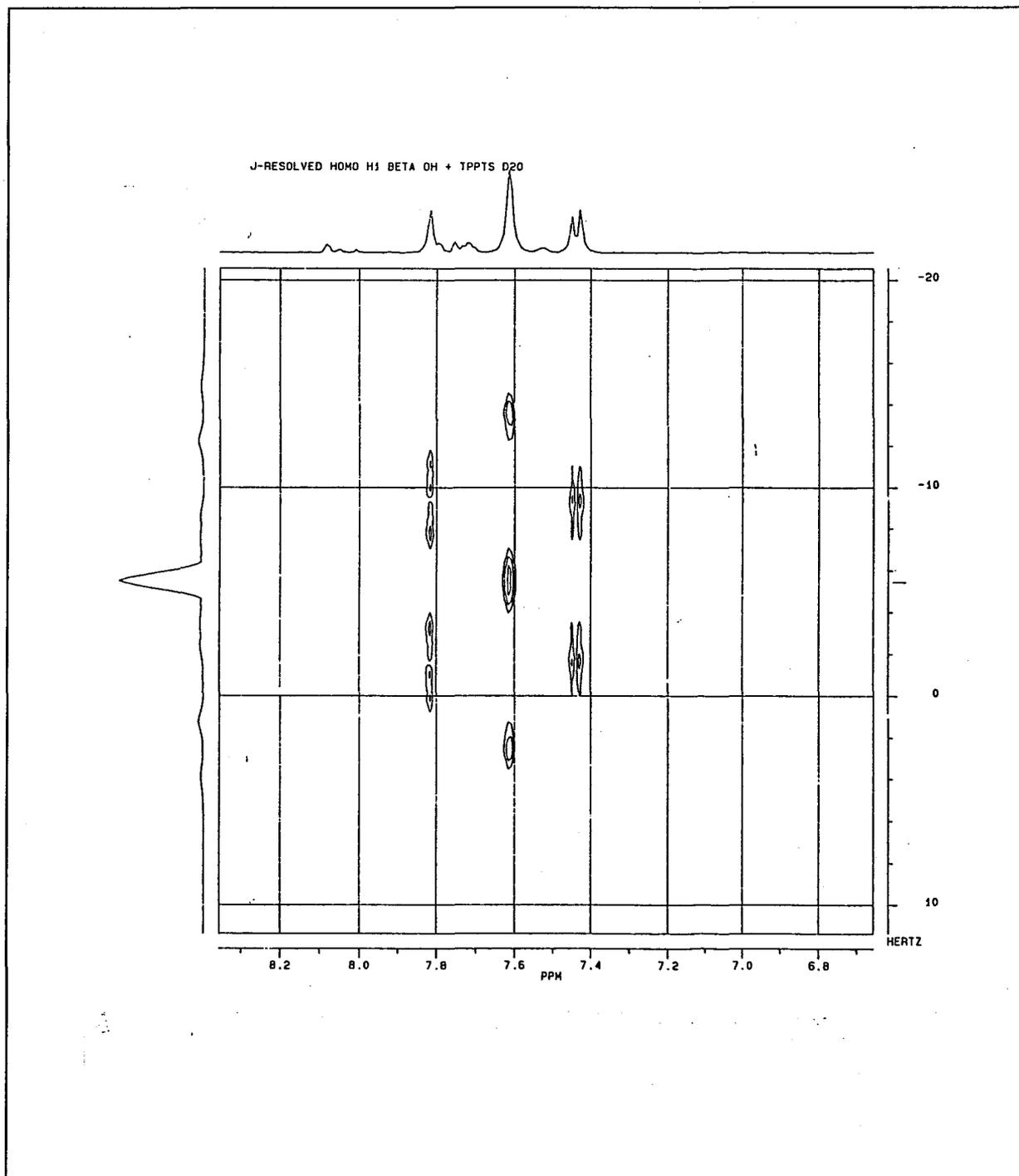


Spectre RMN 400 MHz Cosy 45 de la β -cyclodextrine dans D_2O

Figure 5

c) attribution des protons de la TPPTS dans un complexe équimolaire avec la β -cyclodextrine

Différentes techniques ont été utilisées pour attribuer les divers massifs du spectre aux protons de la TPPTS, notamment des expériences d'irradiations sélectives et de séquence 2D J-résolue homonucléaire. Cette séquence permet en effet d'obtenir les constantes de couplages sur l'axe F_1 et le déplacement chimique de chaque proton découplé sur l'axe F_2 . Bien sûr, les couplages provenant d'hétéronoyaux (^{31}P couplés aux ^1H , comme c'est le cas avec la TPPTS), sont toujours présents en dimension F_2 (Figure 6).

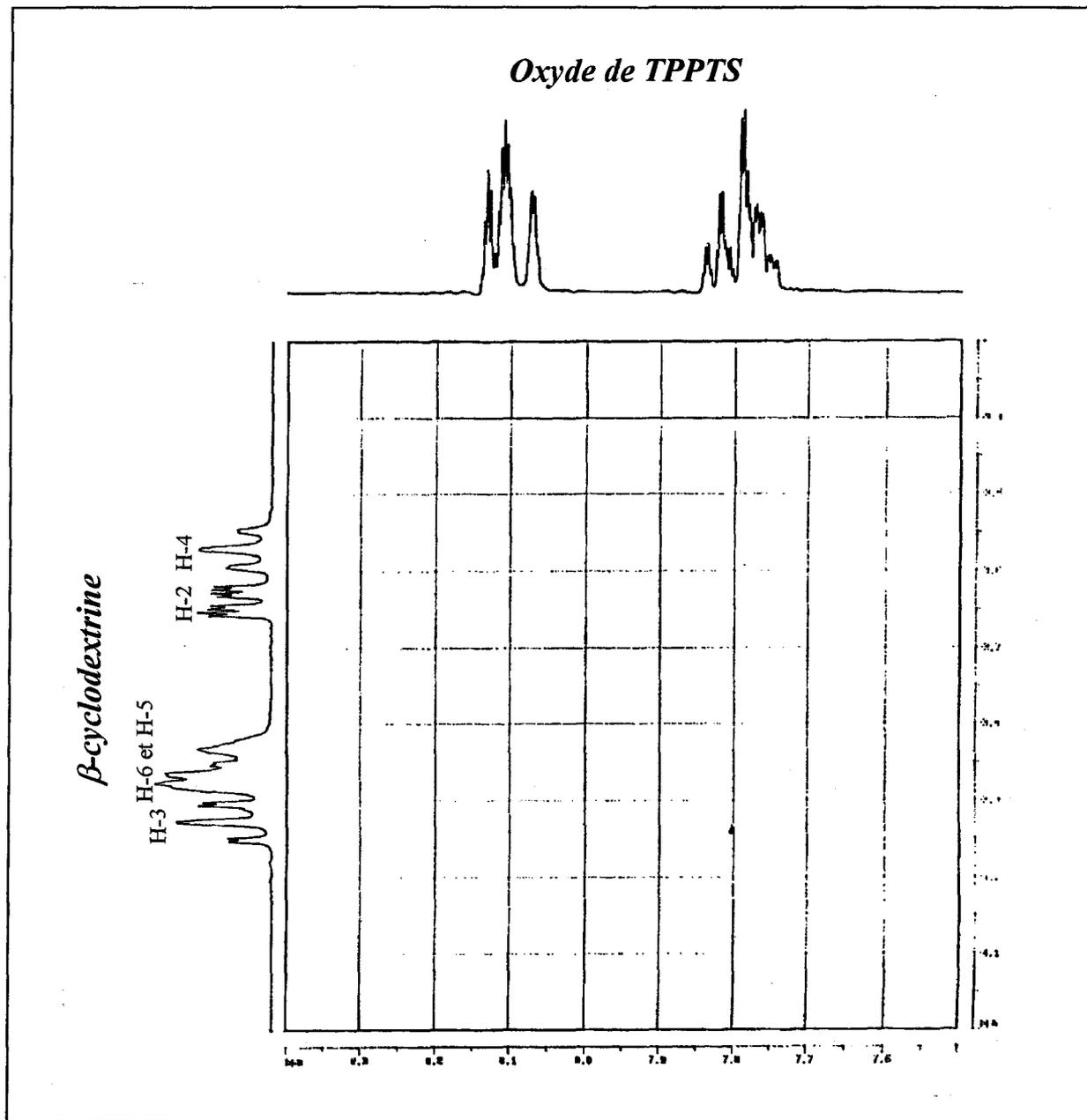


Spectre RMN 300 MHz 2-D J-résolue homonucléaire ^1H - ^1H

Figure 6

d) Spectre RMN ROESY-2D d'un mélange équimolaire d'oxyde de TPPTS et de β -cyclodextrine

Aucune tache de corrélation n'est observée. Il semble donc qu'il ne se forme pas de complexe d'inclusion entre ces deux espèces. Ceci est certainement dû au fait que la liaison P=O est polaire et ne rentre pas dans la cavité hydrophobe de la cyclodextrine (*Figure 7*).



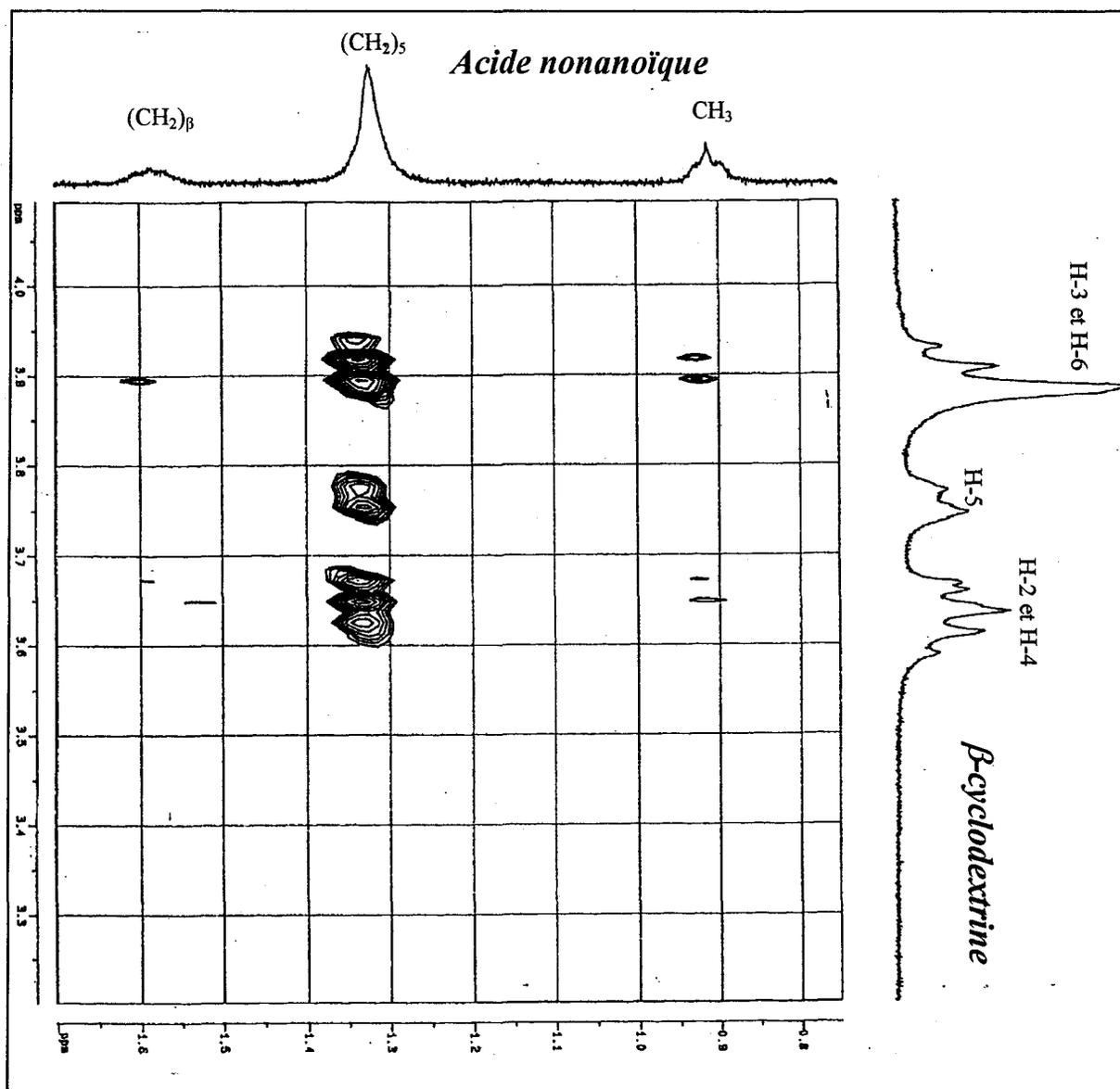
Spectre RMN 400 MHz ROESY 2D d'un mélange équimolaire entre l'oxyde de TPPTS et la β -cyclodextrine

Figure 7

e) Spectre RMN ROESY-2D d'un mélange équimolaire d'acide nonanoïque et de β -cyclodextrine

En diminuant la longueur de la chaîne alkyle de l'acide carboxylique, on observe encore la formation d'un complexe d'inclusion comme le prouve la séquence ROESY 2D. On remarque en plus des taches de corrélation avec les CH_2 de l'acide nonanoïque, des taches entre le CH_3 de l'acide en C_9 et les protons H-2 et H-3 de la β -cyclodextrine. Cette constatation confirme l'hypothèse que le CH_3 est situé du côté grand cône de la cyclodextrine.

Par ailleurs, la réduction de la taille de la chaîne alkyle permet de rapprocher les extrémités de l'acide et fait ainsi apparaître des interactions entre les CH_2 en α et β de l'acide et les H-2 et H-3 de la cyclodextrine. Cette observation confirme à nouveau la position de la tête acide du côté du grand cône de la β -cyclodextrine (Figure 8).

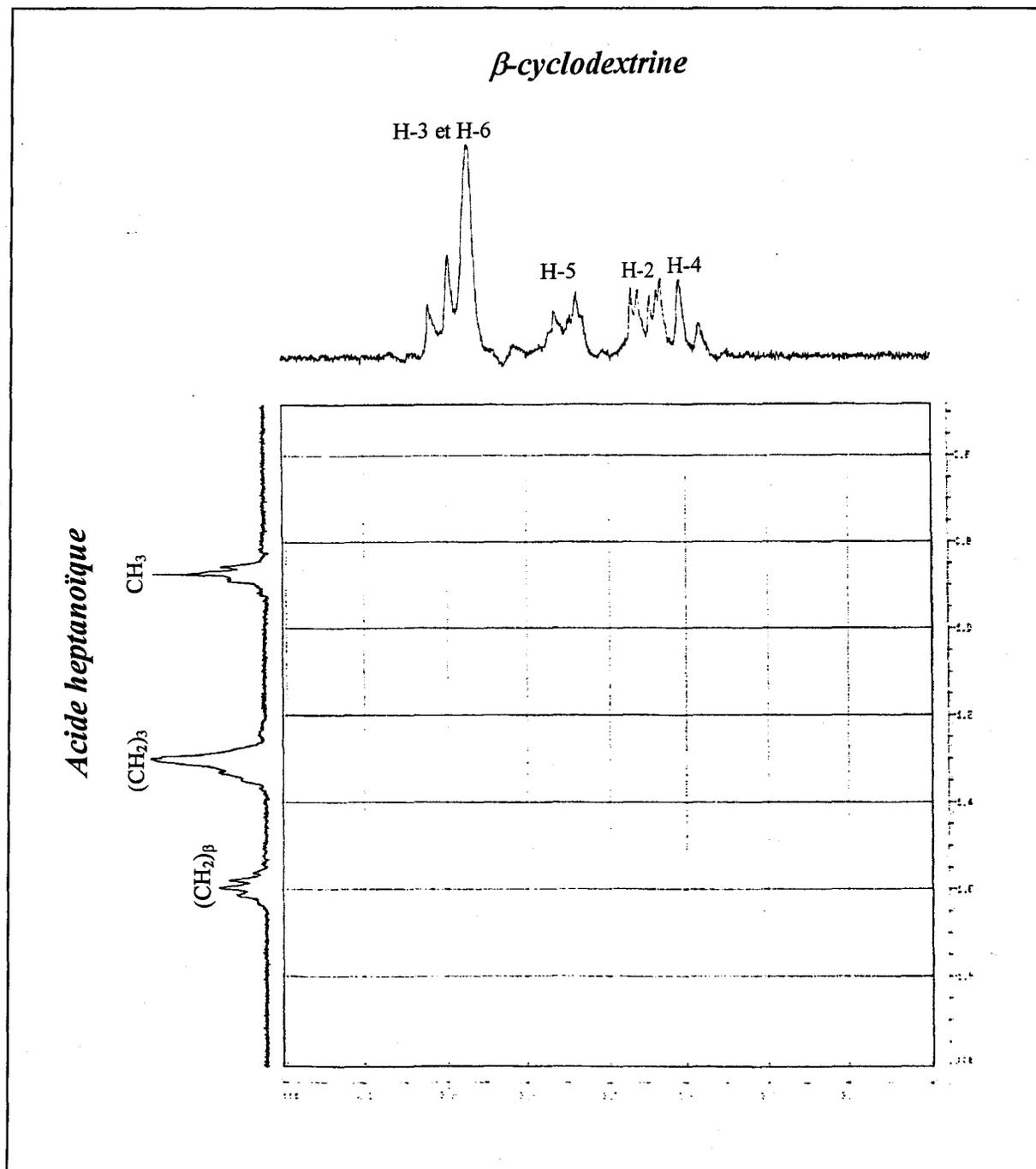


Spectre RMN 400 MHz ROESY 2D d'un mélange équimolaire entre l'acide nonanoïque et la β -cyclodextrine

Figure 8

f) Spectre RMN ROESY-2D d'un mélange équimolaire d'acide heptanoïque et de β -cyclodextrine

Par contre avec l'acide heptanoïque, on n'observe aucune tache de corrélation. Il semble donc qu'il ne se forme pas de complexe d'inclusion entre ces deux composés. Ceci est vraisemblablement dû au fait que la solubilité dans l'eau de cet acide en C_7 , est assez bonne (Figure 9).

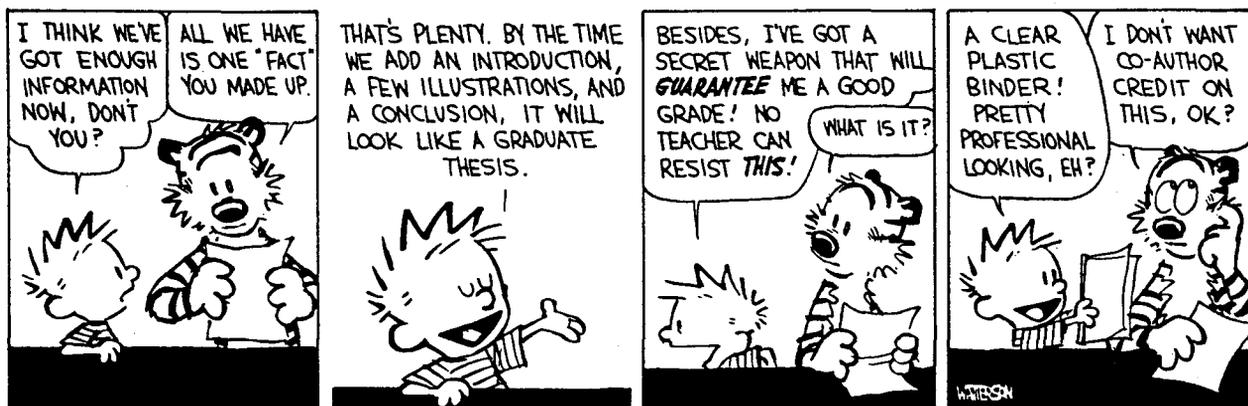


Spectre RMN 400 MHz ROESY 2D d'un mélange équimolaire entre l'acide heptanoïque et la β -cyclodextrine

Figure 9

CONCLUSION GENERALE

« La chimie fait évoluer la condition des hommes. Partout. Dans tout. Tirant ses ressources de l'air, de l'eau et de la terre, elle doit utiliser ces éléments sans en perturber l'équilibre. Pour une chimie constamment novatrice, c'est un défi permanent. Et l'un des grands défis du monde. » (Elf Atochem : La chimie des grands défis)



Cette étude, menée sur la carbonylation des oléfines et tout particulièrement du propène, a permis la mise au point de deux systèmes catalytiques au palladium.

D'un point de vue conceptuel, ces deux systèmes s'opposent radicalement. Cependant, leur objectif final reste commun, à savoir proposer une alternative nouvelle au procédé actuel de production du méthacrylate de méthyle.

Ainsi, le premier système constitué de Pd^{II}, Cu^{II} et d'HCl concerne l'hydroestérification du propène en catalyse homogène à température ambiante et sous pression atmosphérique de monoxyde de carbone et d'oxygène. Ce système se révèle particulièrement sélectif en isomère branché, l'intermédiaire recherché conduisant au méthacrylate de méthyle (> 95 %). Malheureusement, l'activité demeure trop faible pour envisager toute application industrielle surtout que dans des conditions plus dures de réaction, l'activité chute à cause de la réduction du Pd^{II} en palladium métallique.

Le deuxième système mis au point, diffère complètement du premier et prend en compte dès sa conception le recyclage du catalyseur, par immobilisation du palladium en phase aqueuse à l'aide d'une phosphine hydrosoluble. Le milieu réactionnel est donc constitué de deux phases : une phase organique et une phase aqueuse catalytique.

Pourvu que la structure et la solubilité dans l'eau de l'oléfine soient adéquates (c'est le cas du propène), le système PdCl₂, TPPTS, HCl conduit efficacement et directement aux acides carboxyliques correspondants dans des conditions assez douces de température et de pression.

Malgré de nombreux efforts menés avec le propène, la régiosélectivité en isomère branché reste, dans l'état actuel, insuffisante pour proposer une nouvelle voie de synthèse du méthacrylate de méthyle.

Cependant, l'utilisation de nouveaux ligands hydrosolubles pourraient peut être améliorer cette sélectivité. Aussi, il serait intéressant de pouvoir tester, par exemple, la triphénylarsine trisulfonée dont l'homologue non sulfoné donne d'excellents résultats en catalyse homogène classique.

Par ailleurs de nouveaux développements pourraient être envisagés en changeant de métal. Actuellement une étude est en cours pour mener cette réaction d'hydrocarboxylation des oléfines avec un système au nickel immobilisé dans l'eau.

D'autres voies d'obtention du méthacrylate de méthyle sont également concevables. A l'instar du procédé développé par Shell, on pourrait envisager la carbonylation du propyne en

acide méthacrylique par catalyse biphasique aqueuse en modifiant, par exemple par sulfonation la biphényl(2-pyridyl)phosphine.

La progression constante de l'utilisation de polyméthacrylate de méthyle mais surtout le respect de nouvelles contraintes environnementales et économiques justifient pleinement cet effort de recherche, notamment pour une société comme Elf Atochem qui doit défendre une position stratégique dans ce secteur.

En marge de cette étude sur les nouvelles voies de synthèse possibles du méthacrylate de méthyle, nous avons étendu le champ d'application du système catalytique biphasique développé avec des oléfines possédant une certaine solubilité dans l'eau (styrène, propène) aux oléfines à longue chaîne, pratiquement insolubles, en vue d'obtenir en une seule étape des acides gras.

Ceci a été rendu possible en faisant appel à la catalyse de transfert de phase inverse secondée par la chimie supramoléculaire. En effet l'utilisation de cyclodextrines modifiées chimiquement permet des gains d'activité et de sélectivité supérieurs aux cosolvants classiques. Alors qu'un cosolvant ne peut, afin d'accroître le transfert de matière et donc leur solubilité, qu'augmenter l'aire interfaciale et/ou modifier la polarité des deux phases, certaines cyclodextrines sont capables de transporter le substrat insoluble dans la phase aqueuse catalytique, par formation d'un complexe d'inclusion entre les deux espèces.

Ainsi, les cyclodextrines permettent la fonctionnalisation d'un large éventail d'oléfines et, contrairement aux cosolvants, elles peuvent induire une sélectivité de forme.

Par ailleurs, ce concept est généralisable comme en témoigne leur utilisation avec succès en tant que récepteurs moléculaires dans de nombreux autres procédés de la catalyse biphasique développés parallèlement au laboratoire (couplage C-C entre un β -cétoester et un diène conjugué, hydrogénation d'aldéhydes gras, oxydation Wacker et hydroformylation d'oléfines à longue chaîne)¹.

Cette nouvelle approche s'avère donc très prometteuse, surtout du fait de la facilité à recycler la solution catalytique mais également des multiples modifications possibles des cyclodextrines par synthèse, susceptibles de conduire à une sélectivité de forme affinée, d'améliorer encore l'efficacité du transfert de matière ou d'augmenter leur résistance à la dégradation en milieu acide. On pourrait également envisager l'utilisation d'autres récepteurs moléculaires comme des calixarènes, des dérivés amyliques ou des dérivés peptidiques.

¹ S. Tilloy, Dissertation, Université d'Artois, July 6, 1998

BIBLIOGRAPHIE

Introduction

¹ M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpainter, *J. Mol. Catal.* **1995**, *104*, 17

² S. Tilloy, Dissertation, Université d'Artois, July 6, 1998

Chapitre I

¹ Brit. Pat. 405,699

^{2a)} U.S. Pat. 4,035,418 b) U.S. Pat. 4,051,179

^{3a)} *Eur. Chem. News* 57, 1500 (Dec. 9, 1991) b) Ger. Offen. 2,848,369

⁴ Eur. Pat. 10,902

⁵ U.S. Pat. 4,413,147

^{6a)} U.S. Pat. 4,408,079 b) U.S. Pat. 4,496,770 c) U.S. Pat. 4,433,174 d) U.S. Pat. 4,283,564

⁷ U.S. Pat. 3,835,185

⁸ Eur. Pat. 92,350

^{9a)} U.S. Pat. 4,801,571 b) U.S. Pat. 4,599,144

^{10a)} U.S. Pat. 4,743,706 b) U.S. Pat. 3,917,677 c) U.S. Pat. 4,739,111 d) U.S. Pat. 4,324,908

^{11a)} U.S. Pat. 4,945,179 b) U.S. Pat. 5,028,576

^{12a)} E. Drent, P. Arnoldy, P. H. M. Budzelaar, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *455*, 247-253 b) U.S. Pat. 5,158,921 ; U.S. Pat. 5,099,062 ; Eur. Pat. 279,477 ; Eur. Pat. 271,144 ; U.S. Pat. 4,739,109 ; Eur. Pat. 186,228

¹³ U.S. Pat. 5,179,225 ; U.S. Pat. 5,166,116 ; U.S. Pat. 5,028,576 ; U.S. Pat. 5,103,043

¹⁴ U.S. Pat. 4,749,810

^{15a)} Y. Takezaki and co-workers, *Bull. Jpn. Pet. Inst.* **1966**, *8*, 31 b) U.S. Pat. 2,975,199

^{16a)} U.S. Pat. 4,499,029 b) U.S. Pat. 4,832,878 c) DE 3,213,395

¹⁷ U.S. Pat. 4,370,490

¹⁸ Brit. Pat. 2,134,113

^{19a)} Brit. Pat. 201,692 b) Eur. Pat. 88,615

²⁰ Chem Week, 10-11 (Oct. 23, 1985)

²¹ U.S. Pat. 4,647,696

²² U.S. Pat. 4,320,227

^{23a)} Brevet Francais 2,362,819 b) U.S. Pat. 4,245,115

Chapitre II

^{1a)} W. Reppe, *Experientia* **1949**, *5*, 93 b) W. Reppe, *Liebigs Ann.* **1953**, *582*, 1 c) W. Reppe and H. Kröper, *Liebigs Ann.* **1953**, *582*, 38

² D.R. Levering and A. L. Glasebrook, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1836

³ DE 862.748 (1952), DE 863.194 (1952)

^{4a)} DE 2.133.349 (1973) b) K. Weissmehl, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 4th ed., VCH, Weinheim, **1994**, 152

⁵ R. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2013

⁶ F. Piacenti, M. Bianchi and R. Lazzaroni, *Chim. Ind. (Milan)* **1968**, *50*, 318

⁷ P. Pino, F. Piacenti, M. Bianchi and R. Lazzaroni, *Chim. Ind. (Milan)* **1968**, *50*, 106

^{8a)} N S. Imyanitov and D. M. Rudkovskii, *J. Appl. Chem. USSR* **1968**, *41*, 157; V. Yu. Gankin, M. G. Katsnel'son and D. M. Rudkovskii, in D. M. Rudkovskii Ed., *Carbonylation of Unsaturated Hydrocarbons* [in Russian], Izd. Khimiya, Leningrad, **1968**, 178; *Chem. Abstr.* **1969**, *71*, 21653; *Chem. Abstr.* **1972**, *77*, 163985 b) D.J. Berrisford, C. Bolm and K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1059

⁹ P. Hofmann, K. Kosswig and W. Schäfer, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* **1980**, *19*, 330

¹⁰ R. Ercoli, *Chim. Ind. (Milan)* **1955**, *37*, 1029

¹¹ P. Pino, R. Ercoli and E. Mantica, *Gazz. Chim. Ital.* **1951**, *81*, 635

- ¹²a) F. Piacenti, P. P. Neggiani and F. Calderazzo, *Atti. Soc. Tosc. Sci. Nat.* **1962**, B, 42 b) F. Piacenti and C. Cioni, *Atti. Soc. Tosc. Sci. Nat.* **1962**, B, 1
- ¹³L. J. Kehoe and R. A. Shell, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 2846
- ¹⁴J. F. Knifton, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 793
- ¹⁵J. F. Knifton, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2885
- ¹⁶J. F. Knifton, *J. A. Oil Chem. Soc.* **1978**, 55, 496
- ¹⁷Jap. Pat. 4 282 341 (1992)
- ¹⁸J. Tsuji, M. Morikawa and J. Kiji, *Tet. Letters* **1963**, 22, 1437
- ¹⁹D. M. Fenton, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 3192
- ²⁰a) G. Cavinato and L. Toniolo, *J. Mol. Catal.* **1979**, 6, 111 b) G. Cavinato and L. Toniolo, *Chimia* **1979**, 33, 286
- ²¹G. Cavinato and L. Toniolo, *J. Mol. Catal.* **1981**, 10, 161
- ²²R. Bardi, A. Del Pra, A. M. Piazzesi and L. Toniolo, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 35, L345
- ²³a) R. Bardi, A. M. Piazzesi, G. Cavinato, P. Cavoli and L. Toniolo, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 224, 407 b) R. Bardi, A. M. Piazzesi, A. Del Pra, G. Cavinato and L. Toniolo, *Inorg. Chim. Acta.* **1985**, 102, 99 c) G. Cavinato and L. Toniolo, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 398, 187
- ²⁴a) U.S. Pat. 4 292 437 (1981) b) U.S. Pat. 4 612 390 (1986) c) Eur. Pat. 52 419 (1981)
- ²⁵a) B. H. Chang, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 150, 245 b) M. Crocker and R. H. M. Herold, *J. Mol. Catal.* **1991**, 70, 209
- ²⁶C. W. Lee and H. Alper, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 250
- ²⁷a) Fr. Pat. 2 362 819 (1977) b) DE. Pat. 2 739 06 (1980)
- ²⁸U. S. Pat. 4 245 115 (1981)
- ²⁹U.S. Pat. 4 652 677
- ³⁰H. Alper, J. B. Woell, B. Despeyroux and D. J. H. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1270
- ³¹B. Despeyroux and H. Alper, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1983**, 415, 148
- ³²G. B. Pat. 83 00240 (1983)
- ³³M. Mlekuz, F. Joo and H. Alper, *Organometallics* **1987**, 6, 1591
- ³⁴E. Civade, Dissertation, Université des Sciences et Technologies de Lille, April 26, 1996

Chapitre III

- ¹ a) H. Alper, J. B. Woel, B. Despeyroux and D. J. H. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1270 b) B. Despeyroux and H. Alper, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1983**, 415, 148
- ² R. Ugo and A. Chiesa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1987**, 2625
- ³ a) E. Monflier, S. Tilloy, E. Blouet, Y. Barbaux and A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A* **1996**, 109, 27 b) H. Grennberg, K. Bergstad and J. E. Bäckvall, *J. Mol. Catal. A* **1996**, 113, 355
- ⁴ E. Crusson-Blouet, Dissertation, Université des Sciences et Technologies de Lille, January 10, 1994
- ⁵ a) G. Cavinato and L. Toniolo, *J. Mol. Catal.* **1979**, 6, 111 b) G. Cavinato and L. Toniolo, *J. Mol. Catal.* **1981**, 10, 161 c) Fr. Pat. 2,362,819 (1977)
- ⁶ E. Civade, Dissertation, Université des Sciences et Technologies de Lille, April 26, 1996
- ⁷ J. Y. Yoon, E. J. Jong, K. H. Lee and J. S. Lee, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 118, 181
- ⁸ T. Hosakawa, M. Takano and S. I. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3990
- ⁹ a) D. E. James and J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1810 b) D. M. Fenton and P. J. Steinwand, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2034 c) P. Pennequin, M. Fontaine, Y. Castanet, A. Mortreux and F. Petit, *Appl. Catal. A: General* **1996**, 135, 329 d) Eur. Pat. 152,075 (1985) e) Eur. Pat. 186, 349 (1984)

Chapitre IV

- ¹F. R. Hartley, *Supported Metal Complexes. A New Generation of Catalysts*, Reidel, Dordrecht, **1985**
- ²B. Cornils and W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis by Organometallic Complexes*, VCH, Weinheim, **1996**, 617
- ³a) M. E. Davis, *CHEMTECH* **1992**, 22, 498 b) I. T. Horvath, *Catal. Lett.* **1990**, 6, 43
- ⁴a) DE Pat. 2.054.009 (1969) b) W. Keim, *Chem. Ing. Techn.* **1984**, 56, 850
- ⁵U. Ritter, N. Winkhofer, H.G. Schmidt and H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1996**, 35, 524
- ⁶a) Y. Chauvin and H. Olivier, *CHEMTECH* **1995**, september, 26 b) Y. Chauvin, L. Mussmann

and H. Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2698

⁷I. T. Horváth and J. Rábai, *Science* **1994**, *266*, 72

⁸J. J. Juliette, I. T. Horváth and J. A. Gladysz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1610

⁹I. Klement, H. Lütjens and P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1454

¹⁰G. Pozzi, F. Montanari and S. Quici, *Chem. Commun.* **1997**, 69

¹¹S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies and A. A. Williams, *J. Chem. Soc.* **1958**, 276

¹²a) DE 2 627 354 (1976), Neth Pat. 7 606 634 (1976) b) E. Kuntz, *CHEMTECH* **1987**, *17*, 570

¹³a) B. Cornils and E. Kuntz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 177 b) DE 3 234 701 (1983), EP 103 810 (1984); DE 3 413 427 (1984); DE 3 415 968 (1984); DE 3 546 123 (1987); DE 3 530 839 (1987)

¹⁴a) FR 2.338.253 (1980); FR 2.505.322 b) D. Morel, G. Mignani and Y. Colleuille, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6337; **1986**, *27*, 2591 c) C. Mercier and J. M. Grosselin, *J. Mol. Catal.* **1990**, *63*, L 25 d) C. Mercier and P. Chabardes, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1509

¹⁵a) EP 362.037 (1989) b) J. M. Grosselin, C. Mercier, G. Allmang and F. Grass, *Organometallics* **1991**, *10*, 2126

¹⁶a) US 4.808.756 (1989), US 4.215.077 (1980), US 4.567.305 (1986); US 4.356.333 (1982), US 4.417.079 (1983), US 4.927.960 (1990), US 5.057.631 (1991), EP 287.066 (1988), EP 436.226 (1990), FR 2.499.978 (1982), GB 2.074.156 (1980) b) FP 2.366.237 (1976)

¹⁷ a) B. Fell, H. Chrobaczek and W. Kohl, *Chem. Zeitung* **1984**, *108*, 291 b) B. Fell, H. Chrobaczek and W. Kohl, *Chem. Zeitung* **1985**, *109*, 167 c) E. Monflier A. Mortreux and F. Petit, *Appl. Catal.* **1993**, *102*, 53 d) E. Monflier and A. Mortreux, *J. Mol. Catal.* **1994**, *88*, 295

¹⁸ F. Monteil and P. Kalck, *J. Organometal. Chem.* **1994**, *482*, 45

¹⁹ T. Okano, I. Uchida, T. Nakagaki, H. Konishi and J. Kiji, *J. Mol. Catal.* **1989**, *54*, 65

²⁰ C. W. Kohlpainter and M. Beller, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *116*, 259

Chapitre V

¹ G. Verspui, G. Papadogianakis and R. A. Sheldon, *J. Chem. Soc., Chem Commun* **1998**, 401

² C. Larpent, E. Bernard, F. Brisse-Le Menn and H. Patin, *J. Mol. Catal.* **1997**, *116*, 277

³ P. Ruelle and U. W. Kesselring, *Chemosphere* **1997**, *34*, 275 et références citées dans l'article

⁴ a) C. Amatore, E. Blart, J.P. Genêt, A. Jutand, S. Lemaire-Audoire and M. Savignac, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6829 b) G. Papadogianakis, J.A. Peters, L. Matt. and R.A. Sheldon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1105

⁵ V.V. Grushin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2011 et références citées

⁶ I. Ojima, M. Eguchi and M. Tzamarioudaki in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; E.W. Abel, F.G.A. Stone and G. Wilkinson, Eds., Pergamon, Oxford, **1995**, Vol. 12, p. 9.

⁷ a) C. Larpent and H. Patin, *J. Mol. Catal.* **1988**, *44*, 191 b) C. Larpent, R. Dabard and H. Patin, *Tetrahedrons Lett.* **1987**, *28*, 2507 c) C. Larpent, F. Brisse-Le Menn and H. Patin, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 361 d) C. Larpent, F. Brisse-Le Menn and H. Patin, *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, L35 e) C. Larpent and H. Patin, *J. Mol. Catal.* **1990**, *61*, 65 f) G. Schmid and A. Lehnert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 780 g) G. Schmid, U. Kreibitz, Z. Adamczyk and P.Z. Belouschek, *Naturforsch.* **1990**, *45b*, 989

⁸ C. W. Kohlpainter and M. Beller, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *116*, 259

⁹ a) H. Ding and B. E. Hanson, *J. Mol. Catal.* **1995**, *99*, 131 b) H. Ding and B.E. Hanson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2747 c) H. Ding, B.E. Hanson and T.E. Glass, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *229*, 329

Chapitre VI

¹a) I.T. Horvath, *Catal. Lett.* **1990**, *6*, 43 b) J.P. Arhancet, M. E. Davis and B. E. Hanson, *J. Catal.* **1991**, *129*, 94

²a) G. Oehme, E. Paetzold and R. Selke, *J. Mol. Catal.* **1992**, *71*, L1 b) *Tetrahedron* **1993**, *49*, 6605 c) *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2272

³ a) EP 602.463 (1994) b) DE 3.411.034 (1984), DE 3.443.474 (1985), EP 216.315 (1986)

⁴ B. Fell and G. Papadogianakis, *J. Mol. Catal.* **1991**, *66*, 143

- ⁵a) H. Ding, B. E. Hanson, T. Bartik and B. Bartik, *Organometallics* **1994**, *13*, 3761 b) B. E. Hanson, T. Bartik and B. Bartik, *J. Mol. Catal.* **1994**, *88*, 43 c) T. Bartik, B. Bartik, I. Guo and B. E. Hanson, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 480, 15
- ⁶ DE 3.942.954 (1989)
- ⁷ A. Buhling, P. C. J. Kamer and P. W. N. M. Van Leeuwen, *J. Mol. Catal.* **1995**, *98*, 69
- ⁸ Z. Jin, X. Zheng and B. Fell, *J. Mol. Catal.* **1997**, *116*, 55
- ⁹ F. Monteil, R. Queau and P. Kalck, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 480, 177
- ¹⁰ Y. Goldberg, *Phase Transfer Catalysis, Selected Problems and Applications*, Gordon and Breach Science Publishers (1992)
- ¹¹ J. M. Lehn, *La Chimie Supramoléculaire*, De Boeck Université (1997)
- ¹² J. Szejtli, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 575
- ¹³ H. A. Zahalka, K. Januszkiewicz and H. Alper, *J. Mol. Catal.* **1986**, *35*, 249
- ¹⁴ P. A. Ganeshpure and S. Satish, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 981
- ¹⁵ J. T. Lee and H. Alper, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1941
- ¹⁶ J. T. Lee and H. Alper, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1854
- ¹⁷ J. Szejtli, *Cyclodextrin Technology*, Kluwer, Dordrecht (1988)
- ¹⁸ T. Okubo, Y. Maeda and H. Kitano, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3721
- ¹⁹ N. J. Turro and P. C. Kuo, *Langmuir* **1995**, *1*, 170
- ²⁰ B. Casu, M. Reggiani, G. G. Gallo and A. Vigevani, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 803
- ²¹ D. French, M. L. Lewine, J. H. Pazur and E. Norberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 353
- ²² M. J. Jozwiakowski and K. A. Connors, *Carbohydr. Res.* **1985**, *143*, 51
- ²³ a) M. Czugler, E. Ecke and J. J. Stezowski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1291 b) N. Tanaka, A. Yamaguchi, Y. Araki and M. Araki, *Chem. Lett.* **1987**, 715
- ²⁴ a) G. Wenz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 803 b) W. Saenger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 344
- ²⁵ I. Sanemasa and Y. Akamine, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1987**, *60*, 2059
- ²⁶ J. Szejtli and Zs Budai, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1976**, *91*, 73
- ²⁷ H. Hirai, Y. Shiraishi, H. Mihori, K. Saito and T. Kawamura, *Polym. J.* **1996**, *28*, 91

Partie expérimentale

- ¹ a) G. A. Tsigdinos and C. J. Hallada, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 437 b) P. Courtin, *Rev. Chim. Miner.* **1971**, *8*, 75 c) I. V. Kozhevnikov, K. I. Matveev and V. E. Tarabanko, *Koord.Khim.* **1978**, *4*, 952
- ² a) H. Hirai, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1979**, *A13*, 633 b) H. Hirai, Y. Nakao and N. Toshima, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1979**, *A13*, 727 c) H. Hirai, Y. Nakao and N. Toshima, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1979**

ANNEXES

Spectres de masse de la β -cyclodextrine à différents cônes

Spectres de masse de la diméthyl- β -cyclodextrine à différents cônes

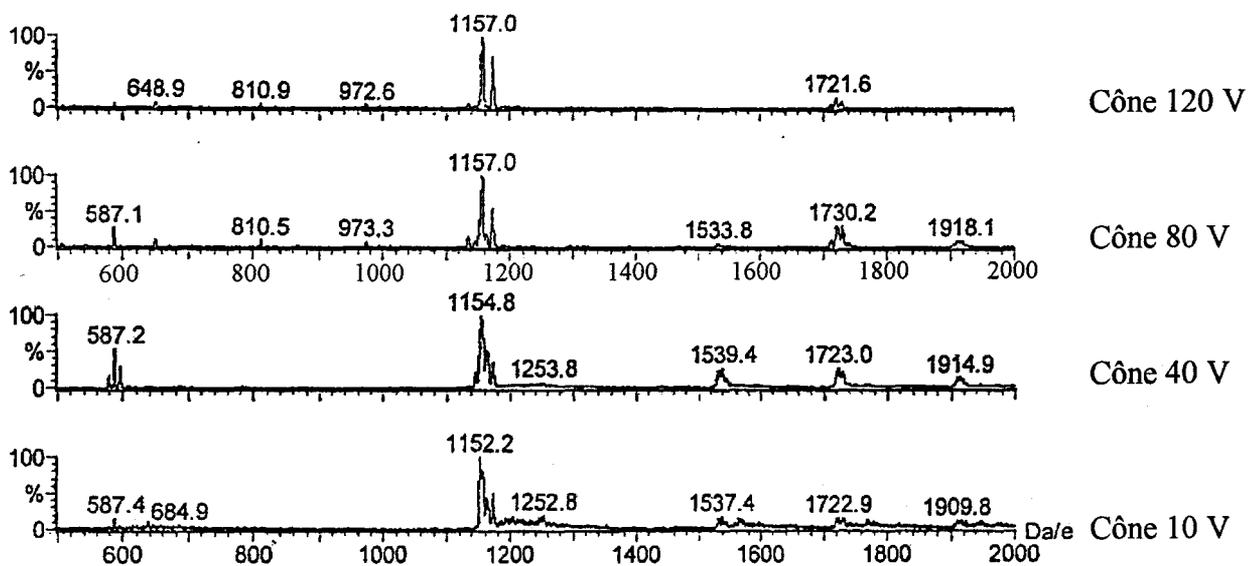
Spectre de masse d'un mélange équimolaire entre la β -CD et la TPPTS

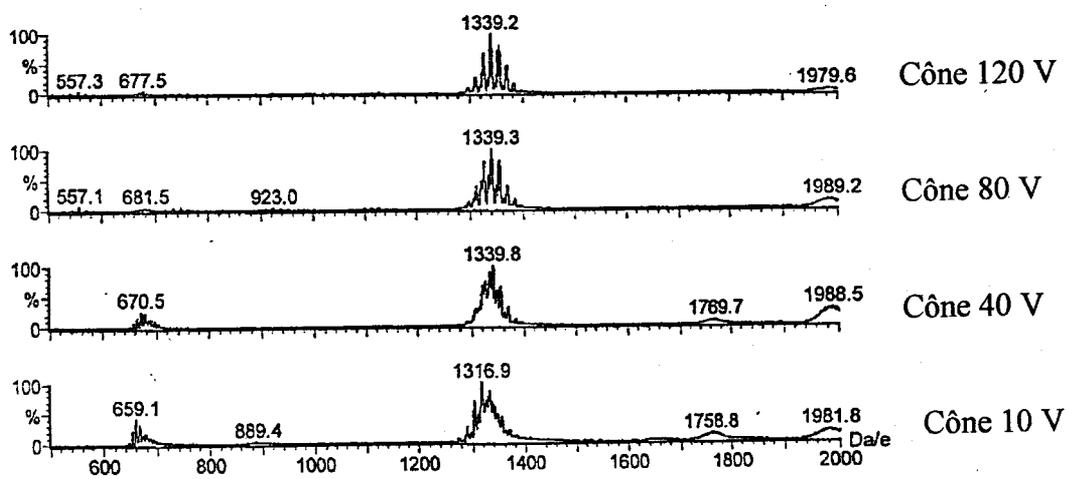
Spectre de masse d'un mélange équimolaire entre la β -CD et l'acide undécanoïque à différents cônes

Spectre de masse d'un mélange équimolaire entre la DM- β -CD et l'acide undécanoïque à différents cônes

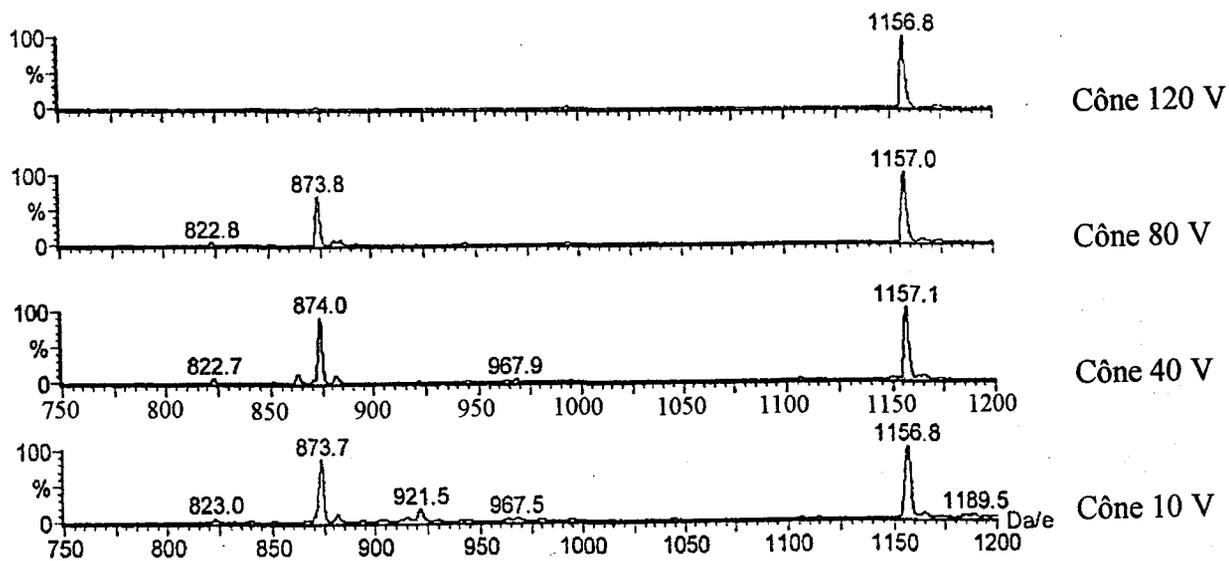
Spectre de masse d'une solution catalytique avec la β -CD après 1 recyclage

Spectre de masse d'une solution catalytique avec la DM- β -CD après 5 recyclages

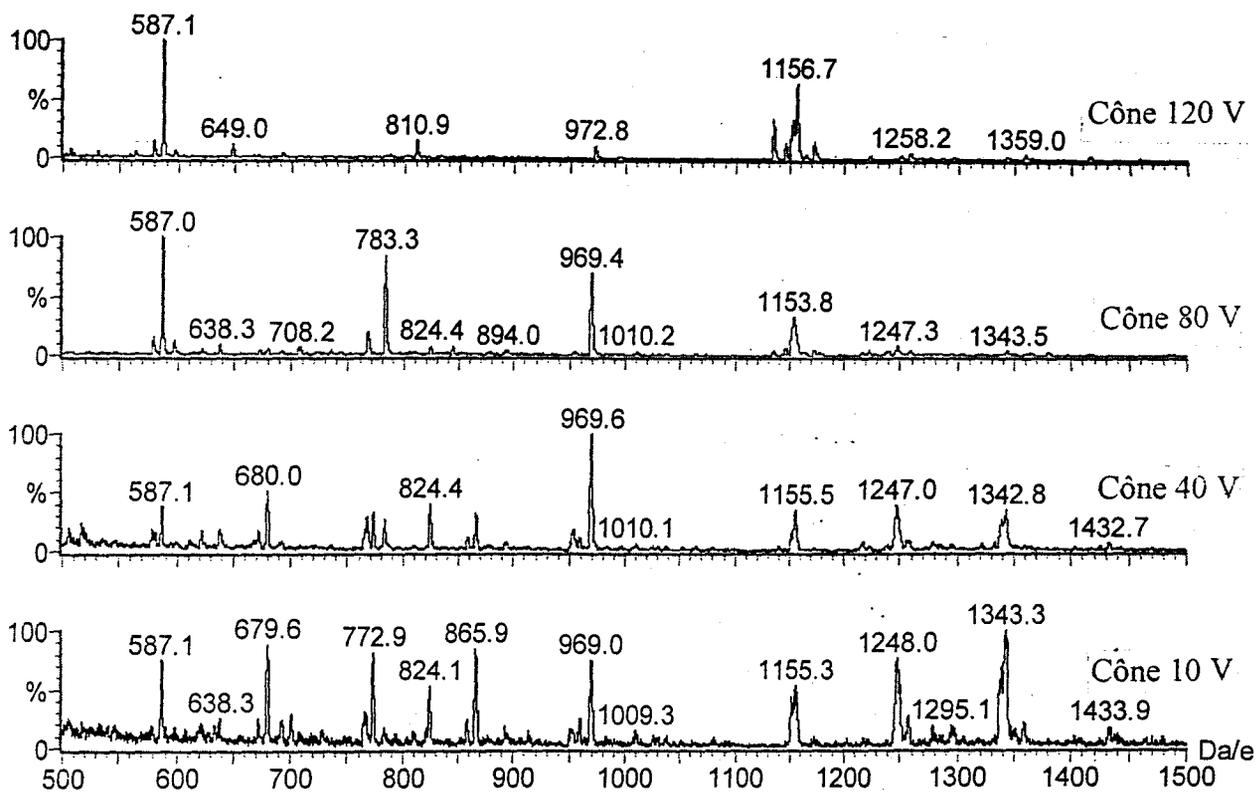
Spectres de masse de la β -cyclodextrine à différents cônes

Spectre de masse de la DM- β -CD seule

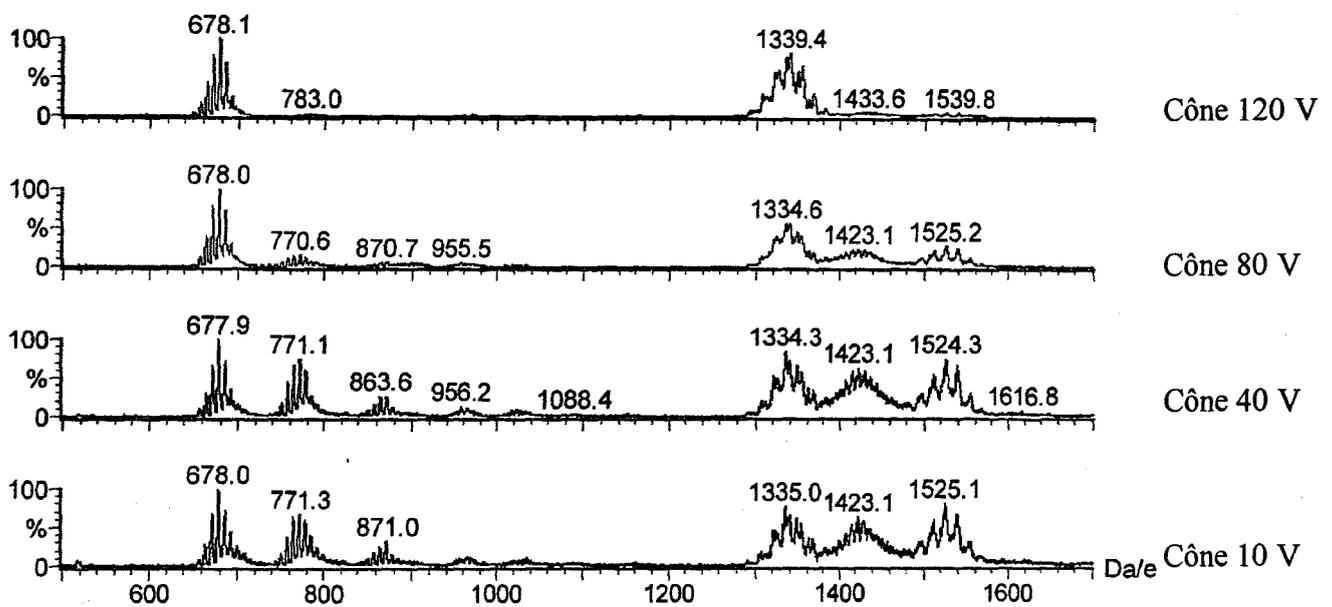
Spectre de masse d'un mélange équimolaire de β -CD et de TPPTS

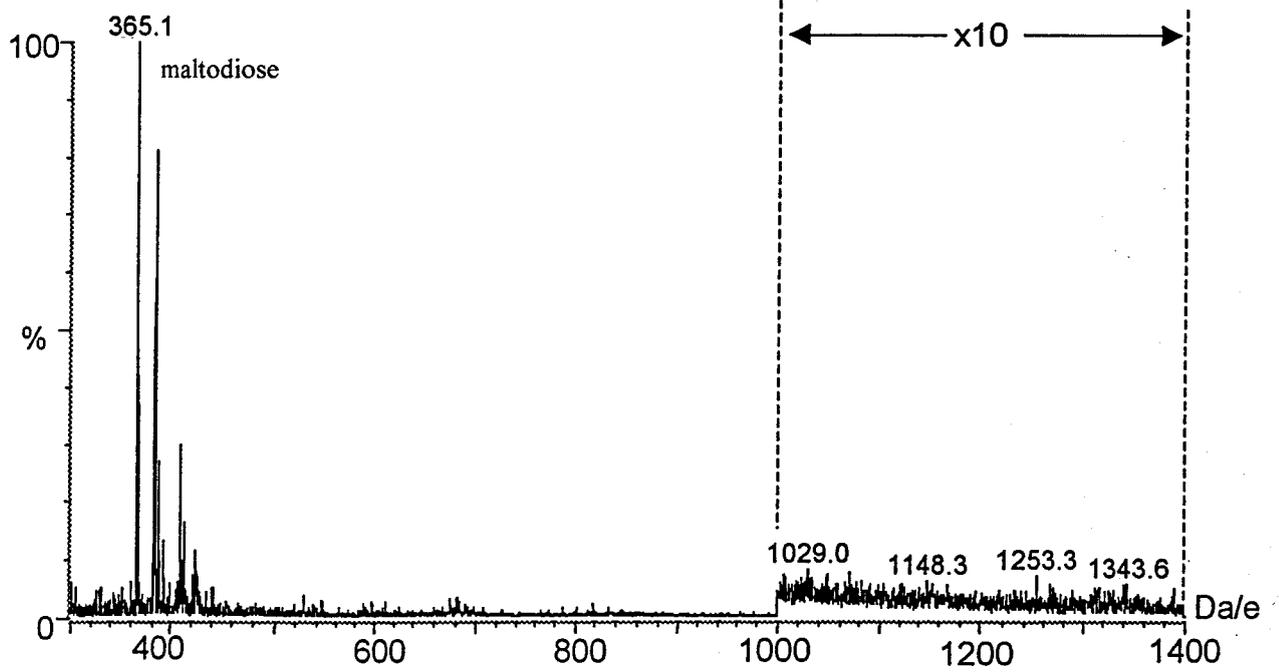


Spectre de masse d'un mélange équimolaire entre la β -CD et l'acide undécanoïque

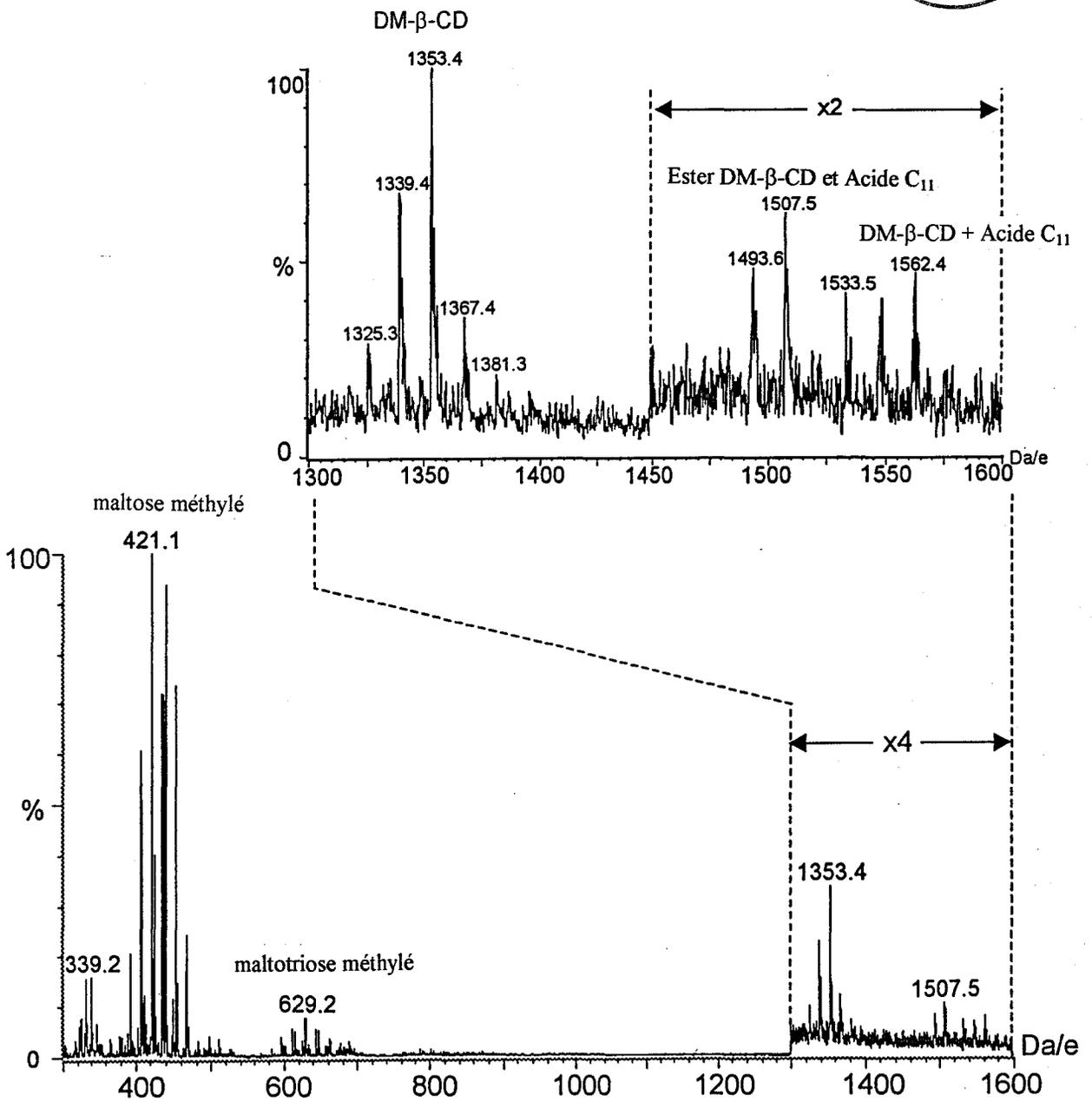
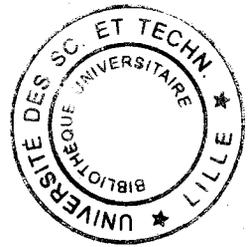


Spectre de masse d'un mélange équimolaire de DM- β -CD et d'acide undécanoïque





Spectre de masse d'une solution catalytique avec la β -CD après 1 recyclage



Spectre de masse d'une solution catalytique avec la DM-β-CD après 5 recyclages