

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

par

Rubén GAVIÑO

**DUALITE REACTIF - EFFET INHIBITEUR DU MONOXYDE
DE CARBONE DANS LES REACTIONS DE CARBONYLATION
DE DERIVES HALOGENES ET DE L'ETHYLENE.**

Soutenu le 15 juillet 2002 devant la commission d'examen :

M.	A.	MORTREUX	Président
Mme.	C.	CLAVER	Rapporteur
MM.	D.	NEIBECKER	Rapporteur
	D.	VANHOVE	Examineur
	Y.	CASTANET	Examineur, Directeur

A Verónica,
pour sa patience, sa compréhension et sa force.

A Magdalena et Pablo, mes enfants.

A Julio et Carmen, mes parents.

Ce travail de recherche a été effectué dans le Laboratoire de Catalyse de Lille, UPRESA CNRS 8010, de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le Professeur André Mortreux pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de me faire l'honneur de présider le jury.

Je remercie Madame Carmen Claver, Professeur à l'Universitat Rovira i Virgili (Espagne), et Monsieur Denis Neibecker, Directeur de Recherches au CNRS travaillant à la Commission Européenne, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de le juger.

Je remercie Monsieur Dominique Vanhove, Professeur à Centrale Lille a bien voulu examiner ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude à Monsieur Yves Castanet, Professeur à l'Université de Lille I et Monsieur Sylvain Pellegrini, Maître de Conférence à l'Université de Lille I, par ses conseils, ses remarques et la disponibilité dont ils ont fait preuve à mon égard afin de mener à bien ce travail.

Je ne saurais oublier tous les camarades de laboratoire pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter en tines à leur exprimer ma sincère amitié, spécialement à Samuel Couve-Bonnaire et Laurent Caron.

Je tiens aussi à remercier l'Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) – la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) et Instituto de Química (MÉXICO) pour le financement qui m'a permis d'effectuer cette thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE	
CHAPITRE I : Alcoxycarbonylation de dérivés halogénés	6
Ia : Alcoxy- et hydroxycarbonylation de dérivés halogénés, étude bibliographique	6
Ia.1 Préambule: Généralités sur le monoxyde de carbone	6
Ia.2 Considérations générales sur les réactions de carbonylation de dérivés halogénés	8
Ia.3 Les différents métaux	10
Ia.3.1 Catalyseur au fer	10
Ia.3.2 Catalyseur à base de cobalt	11
Ia.3.3 Catalyse à base de nickel	14
Ia.3.4 Catalyse à base de rhodium	14
Ia.3.5 Catalyseur à base de palladium	15
Ia.3.5.1 Dérivés aromatiques	16
Ia.3.5.2 Dérivés vinyliques	17
Ia.3.5.3 Dérivés allyliques	18
Ia.3.5.4 Dérivés aliphatiques	19
Ia.3.5.5 Dérivés benzyliques	20
Ia.4 Aspects mécanistiques de l'alcoxycarbonylation catalysée au palladium	22
Ia.4.1. Catalyseur	22
Ia.4.2 Agent alcoxylant	23
Ia.4.3 Mécanisme	24
Ia.4.3.1 Complexes acyl-palladium	26
Ia.4.3.2 Complexes alcoxycarbonyl-palladium	27

Ib	Le formiate de méthyle comme source de monoxyde de carbone dans les réactions d'alcoycarbonylation de dérivés halogénés	30
Ib.5	Généralités sur le formiate de méthyle	30
Ib.5.1	Utilisation du formiate de méthyle en alcoycarbonylation	32
	Ib.5.1.1 Dérivés aromatiques	32
	Ib.5.1.2 Dérivés benzyliques	34
CHAPITRE II	Méthoxycarbonylation du chlorure de benzyle catalysée par $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ en présence de $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ sous faible pression	39
II.1	Essais préliminaires	39
II.2	Limites du système méthanol - $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ - CO	41
	II.2.1 Mise en œuvre de la réaction	42
	II.2.2 Influence de la durée de la phase de prétraitement	43
	II.2.3 Influence de la pression de CO	44
	II.2.4 Influence de la concentration des réactifs	48
	II.2.5 Influence de la nature du ligand et du rapport ligand / Palladium	50
II.3	Aspect mécanistique	52
II.4	Essai visant à éviter la désactivation du catalyseur : catalyse supportée	59
II.5	Conclusion	61

CHAPITRE III : Généralisation à la méthoxycarbonylation d'autres dérivés chlorés benzyliques	62
III.1 Influence de la nature du substituant porté par le cycle aromatique	62
III.2 Méthoxycarbonylation du 1-chloro-1-phényléthane	64
III.2.1. Voies d'accès aux dérivés de l'acide 2-arylpropionique par carbonylation	64
III.2.2. Mise en œuvre de la réaction	67
III.2.3. Optimisation de la méthoxycarbonylation du 1-chloro-1-phényléthane : influence de différents paramètres réactionnels	68
III.3 Conclusion	77
CHAPITRE IV : Hydroestérification des oléfines, étude bibliographique	78
IV.1 Réaction de Koch	79
IV.2 Réaction de Reppe	80
IV.2.1 Catalyseur de type métal carbonyle.	80
IV.2.1.1 Nickel	80
IV.2.1.2 Cobalt	81
IV.2.2 Catalyse au platine et au palladium	84
IV.2.2.1 Platine	84
IV.2.2.2 Palladium	85
IV.2.2.3 Catalyseur au ruthénium	90
IV.3 Hydroestérification d'oléfines par le formiate de méthyle	92
IV.3.1 Système RuCl ₃ , NEt ₄ I, DMF	95
IV.3.1 Système RuCl ₃ , NEt ₄ I, DMF	99
CHAPITRE V : Hydroestérification de l'éthylène catalysée au ruthénium : Comparaison des systèmes à base de formiate méthyle et utilisant le mélange CO / CH₃OH	102
V.1 Hydroestérification par le formiate de méthyle	102

V.1.1	Mise en œuvre de la réaction	102
V.2	Hydroestérification de l'éthylène en présence de CO et méthanol	109
V.3	Considérations mécanistiques	113
V.4	Conclusion	119
CONCLUSION GENERALE		120
PARTIE EXPERIMENTALE		122
1. Généralités		122
1.1	Solvants et produits	122
1.1.1	Solvants	122
1.1.2	Gaz	122
1.1.3	Produits	122
1.2	Matériel expérimental	123
1.3	Techniques d'analyse	124
1.3.1	La RMN	124
1.3.2	L'infrarouge	124
1.3.4	La chromatographie	124
1.3.4	Les Rayons-X	125
2. Synthèses initiales		125
2.1	Précurseurs catalytiques	125
2.1.1	Précurseurs catalytiques avec phosphine monodentat	125
2.1.2	Précurseurs catalytiques avec phosphine bidentat	126
2.2	Complexe du palladium	127
2.2.1	Synthèse des complexes carbonyle du palladium	127
2.2.2	Synthèse du complexe (phénylacetyl)palladium	127
2.3	Alcoycarbonylation, réaction et traitement.	128
2.4	Hydroxyestérification, réaction et traitement.	129

3. Manipulation de gaz	129
3.1 Mélange de gaz	129
3.2 Détection des fuites	130
3.3 Compatibilité avec les matériaux	131
ANNEXES	132
BIBLIOGRAPHIE GENERALE	140

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le monoxyde de carbone est une matière première de base pour l'industrie chimique. Ainsi de nombreux procédés industriels majeurs ont été développés avec succès à partir de ce substrat comme, par exemple, l'hydroformylation des oléfines, la carbonylation du méthanol en acide acétique (procédés Monsanto et Cativa) et la synthèse de l'anhydride acétique à partir de l'acétate de méthyle (procédé Eastman-Kodak). Dans ces processus, l'emploi de catalyseurs s'avère nécessaire.

De ce point de vue, cette molécule se révèle très versatile puisqu'elle peut réagir avec de nombreux types de substrats (alcools, dérivés halogénés, amines, oléfines, alcynes ...)¹. C'est ainsi que sont regroupées sous le terme générique de réactions de carbonylation toute une série de transformations faisant intervenir le monoxyde de carbone dont quelques exemples sont présentés dans le schéma 1.

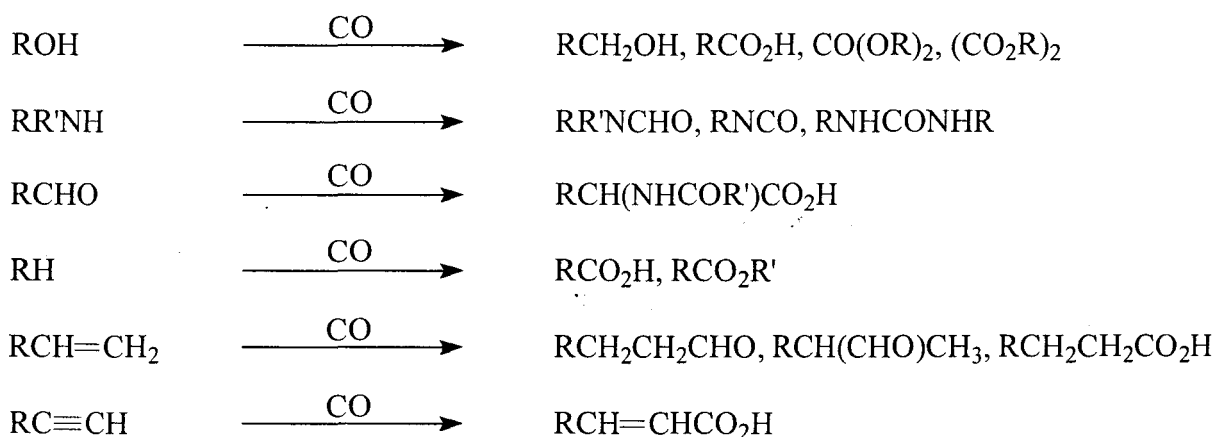


Schéma 1 : Exemples de réactions de carbonylation

¹ H. M. Colquhoun, D. J. Thompson, M. V. Twigg, *Carbonylation*, Plenum Press, New York and London, 1991.

Dans ce contexte, la carbonylation de dérivés halogénés² est d'un intérêt tout particulier dans la mesure où d'une part elle est la base de nombreuses réactions de carbonylation de dérivés oxygénés (alcool ou ester - les procédés Monsanto et Eastman-Kodak procèdent via la carbonylation de $\text{CH}_3\text{-I}$) d'autre part, elle donne accès à toute une gamme de produits par la diversité des co-réactifs utilisables et la possibilité de double carbonylation (insertion formelle de deux molécules de monoxyde de carbone sur un même site du substrat) comme le montre le schéma suivant, aussi ses potentialités sont de plus en plus prises en compte.

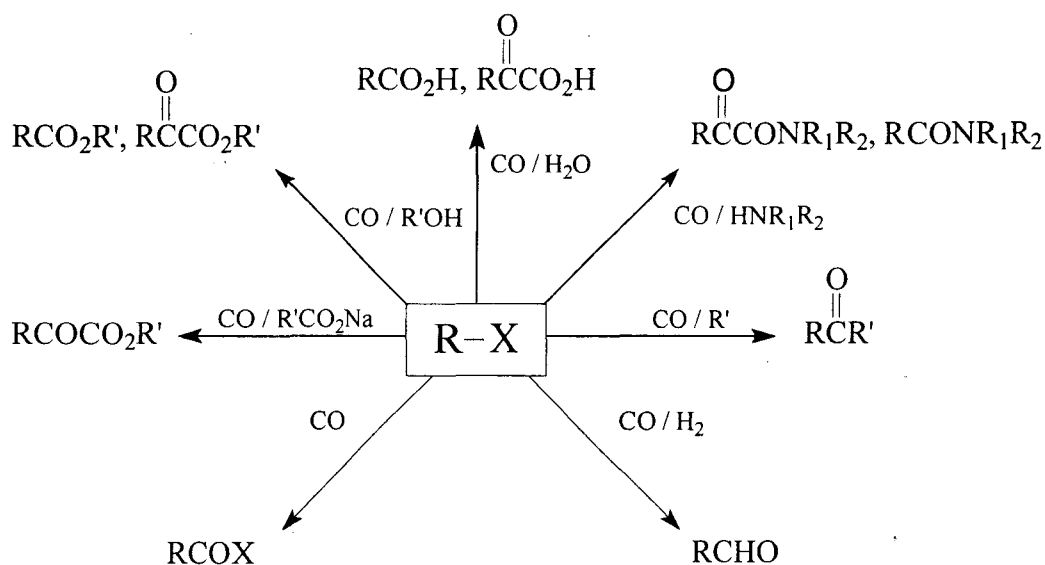


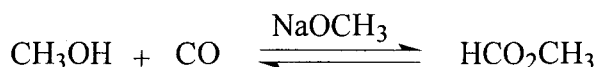
Schéma 2 : Diversité des produits issus de la carbonylation de dérivés halogénés

Néanmoins le développement de ces méthodes de synthèse en particulier en chimie fine souffre des difficultés de mise en œuvre du monoxyde de carbone sous pression compte tenu de sa grande toxicité.

² a) T. A. Weil, L. Cassar, M. Foa, « Organic Synthesis via Metal Carbonyls », Ed. I. Wender et P. Pino, Wiley Interscience, New-York, 1977, vol. 2, pp 517-543. b) R. F. Heck, « Palladium Reagents in Organic Syntheses », Ed. A. R. Katritzky, Academic Press, London, 1985, pp 348-381. c) J. Gauthier-Lafaye, R. Perron, « Industrial Applications of Homogeneous Catalysis », Ed. F. Petit et A. Mortreux, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, 1988, pp 19-64. d) J. Tsuji, « Palladium Reagents and Catalysts », John Wiley & Sons, Tokyo, 1995, pp 188-209.

Dans ces conditions, la mise au point de systèmes catalytiques efficaces sous faible pression (idéalement fonctionnant à la pression atmosphérique) pourrait constituer une première réponse permettant de pallier partiellement cet inconvénient.

Une autre approche pourrait consister à utiliser un substitut liquide au monoxyde de carbone plus facile à manipuler. Le formiate de méthyle, sous réserve que sa décomposition en CO et méthanol soit effectuée dans des conditions compatibles avec la réaction de carbonylation subséquente, peut constituer un bon candidat à cette fonction.^{3,4}



Dans ce cadre notre laboratoire a engagé depuis de nombreuses années des recherches visant à promouvoir l'utilisation de ce composé dans diverses réactions de carbonylation relevant de la chimie des grands intermédiaires ou de la chimie fine. Les plus représentatives sont résumées sur le schéma suivant.

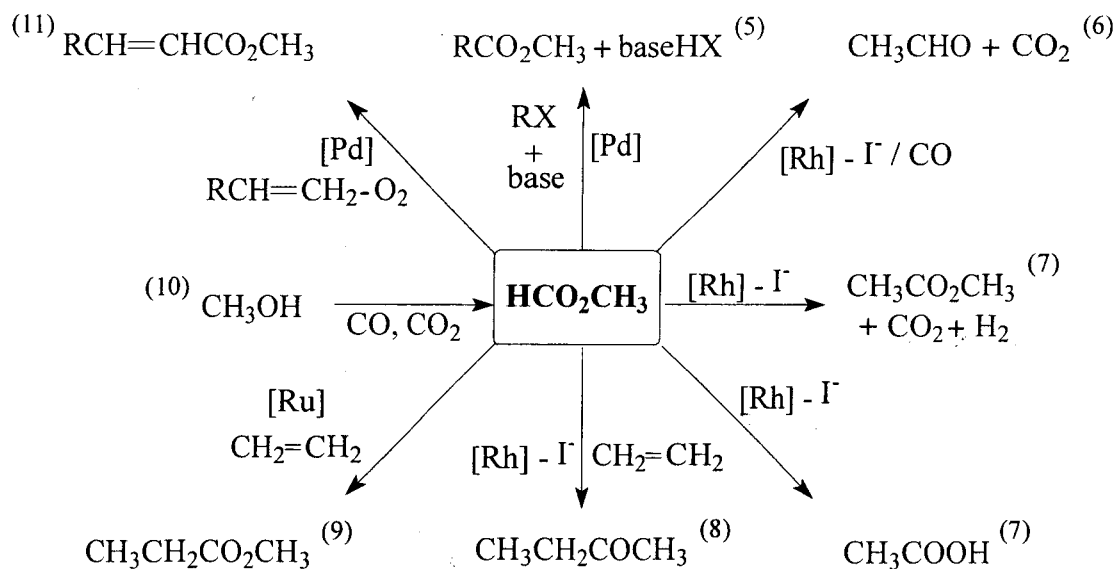


Schéma 3 : Différentes réactions étudiées au laboratoire mettant en œuvre le formiate de méthyle.

³ M. Röper, Erdöl Kohle Erdgas Petrochem. **1984**, 37, 506.

⁴ J. S. Lee, J. C. Kim, Y. G. Kim, Appl. Catal. **1990**, 57, 1.

⁵ a) J.F. Carpentier, Y. Castanet, J. Brocard, A. Mortreux, F. Petit, Tetrahedron Lett. **1991**, 32, 4705. b) J. F. Carpentier, Y. Castanet, A. Mortreux, J. Organomet. Chem. **1994**, 31, 482.

Plus récemment la carbonylation du chlorure de benzyle par le formiate de méthyle catalysée au palladium a été étudiée.¹²

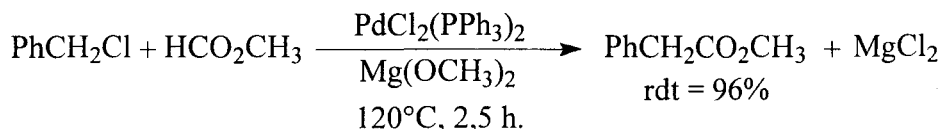


Schéma 4 : Alcoxycarbonylation du chlorure de benzyle avec le formiate de méthyle.

Dans cette réaction, qui procède sans apport de CO extérieur, la nature de la base $\text{Mg(OCH}_3)_2$ servant à la fois de catalyseur de décarbonylation du formiate et formellement à neutraliser l'acide chlorhydrique formé lors de la carbonylation du substrat, est capitale. D'autres bases telles que NEt_3 ou NaOCH_3 soit induisent une décarbonylation insuffisante du formiate, soit conduisent à l'éther par substitution nucléophile du chlorure.

De plus, de façon surprenante, l'activité obtenue avec le formiate de méthyle est largement supérieure à celle observée avec le mélange CO / CH_3OH dans des conditions similaires.

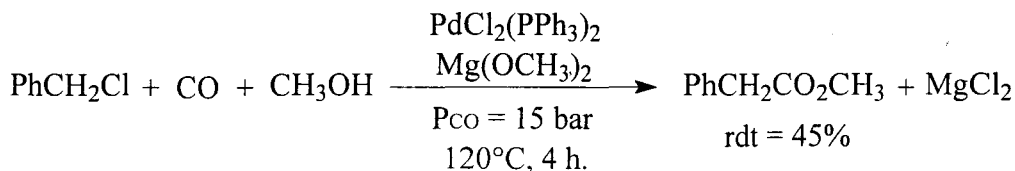


Schéma 5 : Alcoxycarbonylation du chlorure de benzyle avec CO.

En analysant ce phénomène, il est apparu que dans le cas du formiate la vitesse de décarbonylation est du même ordre de grandeur que celle de la carbonylation du chlorure de benzyle et de ce fait la pression de CO reste toujours faible pendant toute la réaction. En

⁶ a) D. Vanhoye, S. Melloul, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, (5) 683.

b) Y. Castanet, M. Fontaine, A. Mortreux, F. Petit, *J. Catal.* **1997**, 167, 324.

⁷ S. Melloul, B. Seuillet, Y. Castanet, A. Mortreux and F. Petit, *J. Mol. Catal.* **1990**, 60, L15

⁸ F. Mathe, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3989.

⁹ C. Legrand, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1173.

¹⁰ E. Gerard, H. Gotz, S. Pellegrini, Y. Castanet, A. Mortreux, *Applied Catal. A: General* **1998**, 170, 297.

¹¹ P. Pennequin, M. Fontaine, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit, *Applied Catalysis A: General* **1996**, 135, 329.

¹² S. Pellegrini, Y. Castanet, A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1999**, 138, 103.

revanche avec le mélange CO / CH₃OH et avec un réacteur fonctionnant en discontinu, la pression de CO en début de réaction doit être beaucoup plus élevée pour assurer la stœchiométrie de la réaction ce qui conduit à la désactivation du catalyseur.

De ce fait, il nous a semblé judicieux d'entreprendre une étude systématique de l'influence de la pression de monoxyde de carbone sur diverses réactions de carbonylation dans le domaine des basses pressions (au voisinage de la pression atmosphérique) en se focalisant d'une part sur la carbonylation de dérivés halogénés catalysée au palladium et d'autre part sur l'hydroestérification des oléfines catalysée au ruthénium.

De fait, des travaux antérieurs avaient abouti à la mise au point d'un système catalytique à base de ruthénium très performant lors de l'hydroestérification de l'éthylène par le formiate de méthyle en absence de CO.⁹ Ce dernier se révèle de plus, comme dans le cas du chlorure de benzyle, être un inhibiteur de la réaction et le mélange CO / CH₃OH conduit aussi à des activités plus faibles que le formiate.

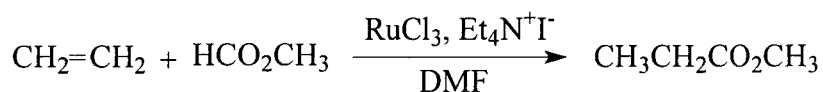


Schéma 6 : Hydroestérification de l'éthylène par le formiate de méthyle.

Bien que certains résultats obtenus précédemment, peuvent conduire à attribuer la supériorité du formiate à son activation directe par l'espèce catalytique sans décomposition en CO / CH₃OH, il n'est pas interdit de penser à la lumière des observations faites avec le chlorure de benzyle, qu'une pression trop élevée dans le cas du mélange CO / CH₃OH, conduit aussi à une désactivation du catalyseur. C'est dans ce cadre que nous avons repris cette étude.

PREMIERE PARTIE

**ALCOXYCARBONYLATION
DE DERIVES HALOGENES**

Chapitre I

Ia Alcoxy et hydroxycarbonylation de dérivés halogénés : étude bibliographique

Ia.1 Préambule : Généralités sur le monoxyde de carbone.

La chimie du monoxyde de carbone est extraordinairement variée. Préparé à partir de matières premières aussi diverses que le méthane, les bruts pétroliers, le charbon ou la biomasse, il réagit en présence de catalyseurs avec la majorité des fonctions de la chimie organique et permet de préparer les produits les plus divers.

Initiée par Sabatier et Senderens¹³ en 1902, la chimie du monoxyde de carbone connaît son premier essor en Allemagne. L'arrivée massive des produits pétroliers lui ôte tout intérêt économique. La Chimie redécouvre le gaz de synthèse (CO / H₂) à l'occasion de la crise pétrolière au cours des années 70 et organise dans les années qui suivent une fantastique course poursuite à la recherche de procédés nouveaux.

Dans les conditions ambiantes, le monoxyde de carbone est un gaz incolore, inodore et très toxique. Du point de vue de la thermodynamique, il s'agit en fait d'une molécule qui ne devrait être stable qu'à haute température; son existence à température ambiante correspond donc à un état métastable. La description de la répartition électronique est la même que pour la molécule de diazote N₂.



Ce composé possède des propriétés réductrices très intéressantes qui lui permettent de réduire un grand nombre d'oxydes; en particulier, pour la plupart des oxydes métalliques, la réaction suivante est favorisée à température élevée (un exemple industriel est celui des oxydes de fer réduits dans les hauts fourneaux).

¹³ P. Sabatier, J. B. Senderens, C. R. Acad. Sci. **1902**, 134, 512.

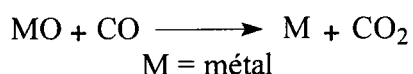


Schéma 7 : Réduction des oxydes métalliques

Il possède également des propriétés oxydantes qui se manifestent lorsqu'on le met en présence de dihydrogène gazeux et d'un catalyseur métallique (Fe, Co, Ni, Rh, Ru, Pd, Pt,...). Suivant les conditions de température et de pression, on obtient des paraffines $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ou bien des oléfines C_nH_{2n} .

L'existence de doublets d'électrons non liés en fait un bon coordinat pouvant se fixer sur les métaux de transition. Ainsi l'on peut obtenir des composés appelés métaux carbonyles.

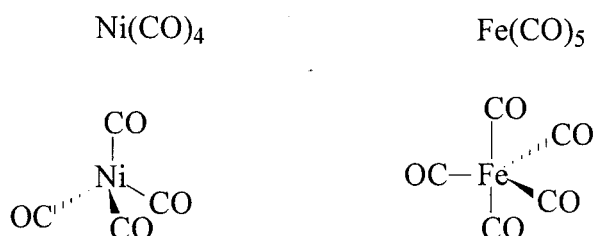


Schéma 8 : Exemples de métaux carbonyles

L'intérêt de ces composés réside dans le fait qu'ils sont précurseurs de catalyseurs intéressants et également des intermédiaires permettant une très grande purification du métal qui y est engagé.

Remarquons aussi que c'est sa qualité de complexant qui est responsable de sa toxicité; le monoxyde de carbone se substitue au dioxygène sur l'atome de fer porté par l'hémoglobine du sang, l'empêchant ainsi de jouer son rôle de transporteur au sein des tissus biologiques.

Notons que lorsque l'air en contient 20 molécules par million (concentration éventuelle dans un tunnel de circulation automobile ou dans une rue encombrée), les facultés mentales commencent à être amoindries.

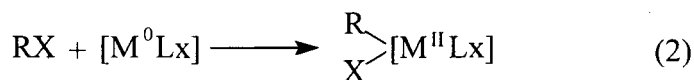
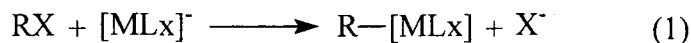


Schéma 10

Cette étape est suivie de l'insertion d'une molécule de CO conduisant à un acyle métal (équation 3 ou 3'). Finalement une élimination réductrice ou une attaque du nucléophile sur le complexe acyle conduit au produit de réaction (équation 4 ou 4').

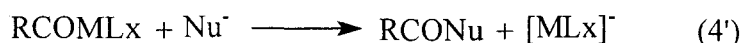
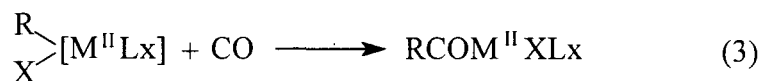
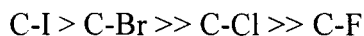


Schéma 11

Typiquement lorsque l'halogène est porté par un atome de carbone hybridé sp^3 (halogénure aliphatique, benzylique ou allylique), la première étape peut relever de l'un ou l'autre mode d'activation.

En revanche dans le cas d'halogénures aryliques ou vinyliques, la substitution nucléophile est plus difficile et les complexes anioniques sont généralement peu performants. De ce fait leur carbonylation est essentiellement initiée par leur addition oxydante.

La réactivité des dérivés halogénés décroît selon le classement indiqué ci-dessous en parfait accord avec la variation de l'énergie de la liaison carbone-halogène.



De même, il a été reporté dans le cas de l'alcoxycarbonylation ($NuH =$ alcool) l'ordre suivant de réactivité du dérivé halogéné :

allylique > benzylique > arylique > vinylique

De ce fait, les chlorures aryliques et vinyliques non activés réagissent très difficilement et leur carbonylation reste encore un défi.

Pour faire suite à ces généralités sur la carbonylation, les principaux métaux actifs en alcoxy- et hydroxycarbonylation ($\text{NuH} = \text{H}_2\text{O}$) de dérivés halogénés benzyliques vont être décrits (ces deux réactions étant très proches et ce type de substrat ayant été utilisé dans ce travail).

Néanmoins concernant le palladium, compte tenu de sa grande activité et versatilité, une description plus générale de sa réactivité vis à vis des différentes classes de substrats halogénés sera présentée.

Ia.3 Les différents métaux

Ia.3.1 Catalyseur au fer

L'utilisation de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ¹⁴ et de son complexe anionique $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ ^{2,15} en quantité stœchiométrique dans les réactions de carbonylation des halogénures d'alkyle est connue depuis le début des années 1970. Toutefois l'emploi d'espèces carbonyles du fer dans des conditions catalytiques lors de l'alcoxycarbonylation des bromures ou des chlorures de benzyle ne conduit pas à de très bons résultats même en présence de base.¹⁶

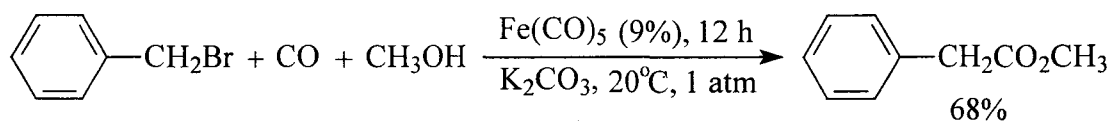


Schéma 12

¹⁴ a) M. Yamashita, K. Mizushima, Y. Watanabe, T. A. Mitsudo, Y. Takegami, Chem. Lett. **1977**, 1355. b) F. Reyne, P. Brun, B. Waegell, Tetrahedron Lett. **1990**, 31, 4597.

¹⁵ a) T. A. Weil, L. Cassar, M. Foa, "Organic Synthesis via Metal Carbonyls", Ed. I. Wender et P. Pino, Wiley Interscience, New York, 1977, Vol. 2, pp 517-543. b) H. Masada, M. Mizuno, S. Suga, Y. Watanabe, Y. Takegami, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1970**, 43, 3824. c) J. P. Collman, S. R. Winter, R. G. Komoto, J. Am. Chem. Soc. **1973**, 95, 249.

¹⁶ a) G. C. Tustin, R. T. Hembre, J. Org. Chem. **1984**, 49, 1761. b) S. G. Davies, A. J. Smallridge, A. Iboston, J. Organomet. Chem. **1990**, 386, 195. c) J. J. Brunet, C. Sidot, P. Caubere, J. Org. Chem. **1981**, 46, 3147.

Dans des conditions de transfert de phase et en utilisant la soude comme base un meilleur rendement est toutefois observé; néanmoins l'efficacité en terme de cycles du catalyseur est faible (nombre de cycles maximum ≈ 10 à 20).

Ia.3.2 Catalyseur à base de cobalt

Heck a le premier décrit la méthoxycarbonylation d'halogénures aliphatiques, allyliques, benzyliques par l'ion tetracarbonylcobaltate $\text{Co}(\text{CO})_4^-$.¹⁷ La réaction n'est catalytique qu'en présence d'un excès de base par rapport au dérivé halogéné. Depuis lors le cobalt a été très utilisé dans les réactions de carbonylation de bromures ou chlorures benzyliques. Son emploi a même été étendu à la carbonylation d'halogénures aromatiques. L'espèce catalytique est dans ce cas un alkyle-cobalt de type $\text{ECH}_2\text{Co}(\text{CO})_4$ ou E est un groupement attracteur (CO_2R , F, CN...).¹⁸

Généralement la forme active $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ peut être synthétisée au préalable ou formée in situ soit par dismutation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en présence de base¹⁹ ou de solvant, soit par réduction d'un sel de cobalt (CoCl_2) par NaBH_4 en présence de CO^{20} ou encore avec le système $\text{CoCl}_2 / \text{Mn-Fe} / \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.²¹

La réaction peut être conduite en milieu homogène en présence d'un alcool pour conduire à un ester, ou encore en présence d'eau, le plus souvent en milieu biphasique et dans des conditions de transfert de phase.

Dans le cas de l'alcoxycarbonylation, diverses bases ont été employées : NEt_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOMe ,..., plus la base est soluble dans l'alcool et plus elle est forte, plus la substitution nucléophile parasite conduisant à l'éther (réaction de Williamson) est importante.



Schéma 13 : Réaction de substitution nucléophile

¹⁷ R. F. Heck, D. S. Breslow, J. Am. Chem. Soc. **1963**, 85, 2779.

¹⁸ M. Foa, F. Francalanci, E. Bencini, A. Gardano, J. Organomet. Chem. **1985**, 285, 293.

¹⁹ W. Hieber, J. Sedlmeir, W. Abeck, Chem. Ber. **1953**, 86, 700.

²⁰ a) L. O. Nindakova, F. K. Schmidt, O. M. Reshetnikova, T. V. Dmitrieva, Zh. Org. Khim. 1991, 27 (11), 2276; CA : 116, 235020j. b) N. Satyanarayana, M. Periasamy, J. Organomet. Chem. **1987**, 333 (2), C33.

²¹ Z. Wu, CN Pat. 85 100 362 A, 1986; CA : 107, 77430a.

Pour pallier cet inconvénient, les réactifs (substrat ou base) peuvent être introduits lentement dans le réacteur au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Une autre méthode consiste à adsorber la base sur un support solide (alumine) pour limiter sa concentration en solution.

Dans le cas de l'hydroxycarbonylation comme nous l'avons signalé plus haut, la réaction est le plus souvent conduite dans des conditions de transfert de phase et l'acide phénylacétique est obtenu sous forme de sel. L'halogénure se trouve en phase organique dans un solvant de type éther, toluène, dichlorométhane, etc. La phase organique est une solution de soude (ou de KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) contenant un transporteur, généralement un sel d'ammonium quaternaire tel que $\text{PhCH}_2\text{NMe}_3\text{Cl}$, $\text{PhCH}_2\text{NEt}_3\text{Cl}$, ..., utilisé en quantité catalytique par rapport au substrat mais en excès par rapport au catalyseur. Le cycle catalytique représenté ci-dessous a été proposé par H. des Abbayes et coll. pour rendre compte du mécanisme de carbonylation du bromure de benzyle.²²

Un des avantages de cette catalyse biphasique, outre une séparation plus aisée du catalyseur et des produits de réaction, est qu'elle permet d'éviter l'hydrolyse basique du substrat en séparant ce dernier de la base.

Il est ainsi à noter que dans des conditions de pression plus dures, le cobalt peut catalyser la carbonylation du bromure ou chlorure de benzyle en acide benzylpyruvique. D'un point de vue mécanistique, les premières étapes du cycle catalytique de cette double carbonylation sont similaires à celles de la monocarbonylation. L'étape clef est l'énolisation des espèces acyl-cobalt permettant l'insertion d'une molécule de CO supplémentaire.

²² a) H. Des Abbayes, A. Buloup, G. Tanguy, *Organometallics* **1983**, 2, 1730. b) H. Des Abbayes, A. Buloup, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 4343.

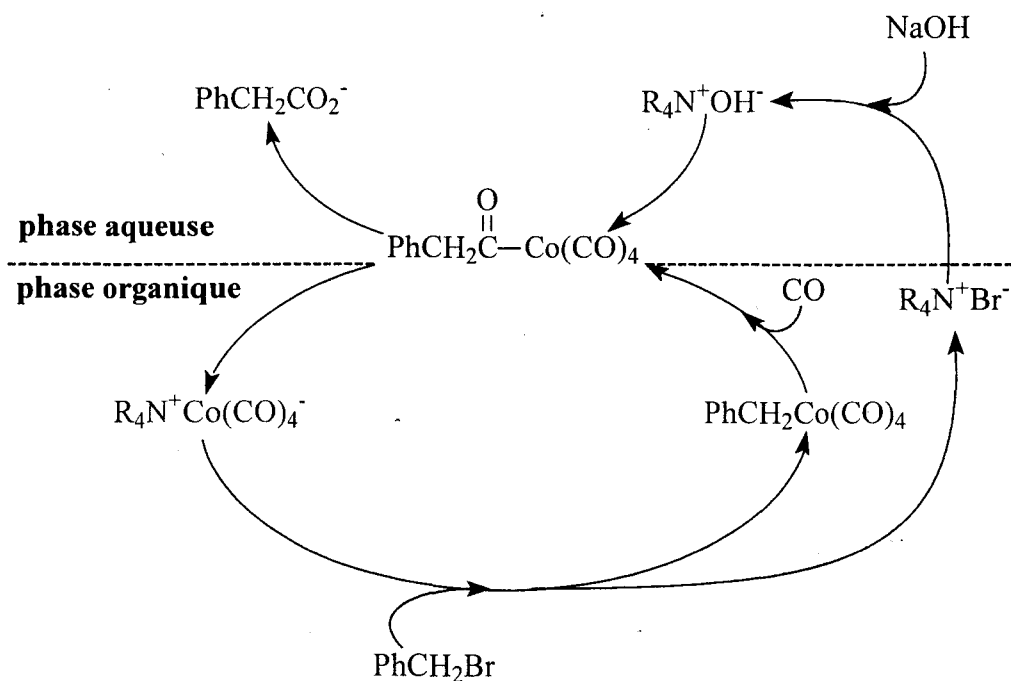


Schéma 14 : Cycle catalytique d'hydroxycarbonylation du bromure de benzyle catalysée par $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ dans des conditions de transfert de phase.

De même la double carbonylation du bromure de phénéthyle a aussi été décrite avec un bon rendement.²³

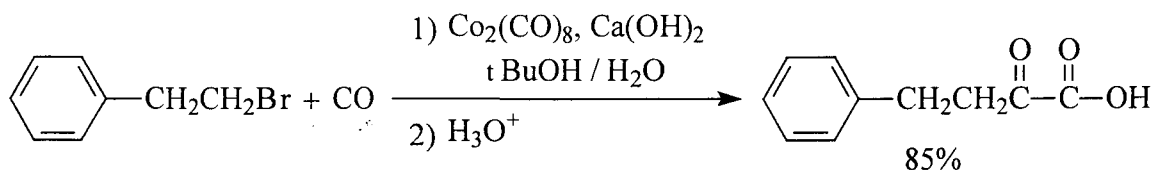


Schéma 15

Dans cette réaction, le choix de la base et du cosolvant est crucial, le produit de double carbonylation n'est obtenu efficacement qu'en présence de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et d'un alcool tertiaire (typiquement tBuOH).

²³ J. Collin, Bull. Soc. Chim. Fr. 1988, 6, 976.

Ia.3.3 Catalyse à base de nickel.

Le nickel-tétracarbonyle utilisé en quantité stœchiométrique comme source de CO peut permettre la carbonylation des dérivés halogénés en ester, la fonction alcoolate de l'ester formé étant apportée par un alcoolate alcalin. Cette méthode initiée par Corey est applicable à l'ensemble des dérivés halogénés.²⁴ Elle est utilisée en particulier en chimie fine sur des substrats possédant des groupes susceptibles de réagir avec un réactif de Grignard classique.²⁵

La mise en œuvre d'une catalyse en présence de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nécessite le plus souvent des conditions relativement sévères et une proportion notable de catalyseur (5 à 10%).²⁶ Néanmoins la carbonylation du chlorure de benzyle peut s'effectuer dans des conditions douces en présence d'ions halogénures et en milieu DMF- H_2O .

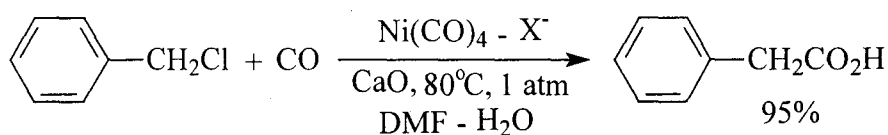


Schéma 16

La formation de l'espèce catalytique anionique $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{X}^-$ dans ces conditions est avancée pour expliquer ces résultats.

La carbonylation du chlorure de benzyle a aussi été réalisée dans des conditions de transfert de phase avec $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ comme précurseur catalytique. Des sels de lanthanides (CeCl_3 , LaCl_3 , ...) ont dans ces conditions un effet promoteur très marqué (rdt : 35% sans CeCl_3 , 89% avec 8% CeCl_3).²⁷

Ia.3.4 Catalyse à base de rhodium

Le rhodium est le métal de choix pour la carbonylation du méthanol via l'iodure de méthyle en acide acétique (procédé Monsanto).

²⁴ E. J. Corey, L. S. Hegedus, J. Am. Chem. Soc. **1969**, 91, 1233.

²⁵ J. K. Crandall, W. J. Michaely, J. Organomet. Chem. **1973**, 51, 375.

²⁶ I. Amer, H. Alper, J. Org. Chem. **1988**, 53, 5147.

²⁷ I. Amer, H. Alper, J. Am. Chem. Soc. **1989**, 111, 927.

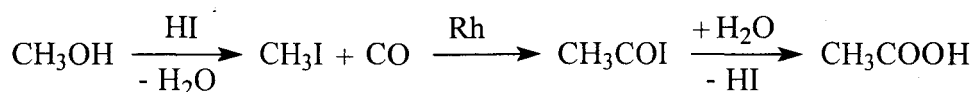


Schéma 17

Plus récemment des systèmes catalytiques au rhodium tels [HD-RhCl]₂ [chloro(hexa-1,5-diène)-rhodium] (I) ont été décrits pour la carbonylation de dérivés benzyliques mais les rendements en acide ou ester restent faibles.²⁸

Ia.3.5 Catalyseur à base de palladium²⁹

L'équipe de Heck a été la première à décrire en 1974 l'alcoxycarbonylation d'halogénures organiques (iodures et bromures aryliques ou vinyliques) catalysée par des complexes du palladium [PdCl₂(PPh₃)₂, Pd(OAc)₂,...].³⁰ Le système utilisé met le dérivé halogéné en présence de n-butanol et de tributylamine comme base, les esters butyliques sont obtenus dans des conditions relativement douces (100°C, 1 atm CO, 15-80h), rdt = 60%.

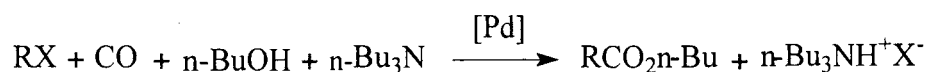


Schéma 18

Depuis ces premiers travaux, le palladium s'est imposé comme le métal de choix pour carbonyler les dérivés halogénés aryliques ou vinyliques mais son domaine d'application s'est largement étendu aux autres halogénures.

²⁸ H. Alper, D. J. M. Smith, J. B. Woell, Eur. Pat. 132 144, 1985; CA : 102, 2200578j.

²⁹ T-Y. Luh, M-K. Leung, K-T Wong, Chem. Rev. 2000, 100, 3187.

³⁰ A. Schoenberg, I. Bartoletti, R. F. Heck, J. Org. Chem. 1974, 39, 3318.

Ia.3.5.1 Dérivés aromatiques.

La réaction d'alcoxycarbonylation des halogénures aromatiques est sélective et n'affecte pas les principaux groupes fonctionnels : CO_2R , OR , CN , NO_2 ,³¹ COR , CHO ,³² OH , CO_2H , CF_3 .³³ Les homologues supérieurs du benzène (dérivés du naphthalène, de l'anthracène, du phénanthrène³⁴ ainsi que des halogénures hétérocycliques thiophène, thiazole, pyrrole, pyridines, pyrimidines, pyrazines³⁵) peuvent également être utilisés.

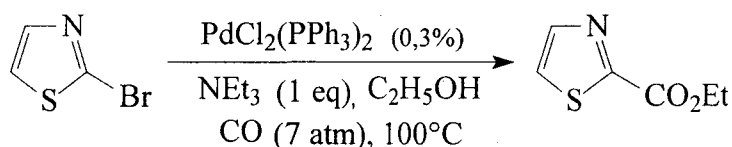


Schéma 19

Dans les conditions standard, les chlorures aromatiques ne sont réactifs que s'ils sont activés par un groupe électroattracteur (hétéroatome d'un hétérocycle, chrome-carbonyle venant complexer le cycle aromatique ou plus classiquement substituant aryle attracteur).

Néanmoins, du fait de leur faible coût comparativement aux iodures et même aux bromures, les chlorures d'aryle sont beaucoup plus attrayants dans l'optique du développement d'une réaction de carbonylation à l'échelle industrielle. Une stratégie pour améliorer les résultats consiste en l'emploi de phosphines fortement basique et assez encombrées ($160^\circ < \text{angle de cône} < 180^\circ$)³⁶ telles que PCy_3 , $\text{P}(\text{iPr})_3$ ³⁷ ou certaines issues de la série $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$

³¹ Y. Ban, M. Mori, *J. Synth. Org. Chem.* 1979, 37, 430.

³² B. Nageswara Rao, B. Krishnakumari, M. Pardihasardhi, *J. Mol. Catal.* 1989, 50, L27.

³³ V. Dufaud, J. Thivolle-Cazat, J. M. Basset, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, 426.

³⁴ N. A. Bumagin, Y. V. Gulevich, I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.* 1985, 285, 415.

³⁵ a) R. A. Head, *Tetrahedron Lett.* 1984, 25, 5939. b) R. Takeuchi, K. Suzuki, N. Sato, *J. Mol. Catal.* 1991, 66, 277.

³⁶ a) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* 1977, 77, 313. b) C. A. Tolman, W. C. Seidel, L. W. Gosser, *Inorg. Chem.* 1971, 10, 1540.

³⁷ M. Huser, M. T. Youinou, J. A. Osborn, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1989, 28, 1386.

($n = 2-4$, $R = iPr, Ph, Me$),³⁸ ou plus récemment de phosphines bidentates ferrocéniques³⁹ qui facilitent l'addition oxydante de la liaison C-Cl du substrat sur le complexe palladié zérovalent.

Le palladium permet aussi de catalyser la double carbonylation des iodures et dans une moindre mesure celles des bromures aryliques en cétoester.⁴⁰

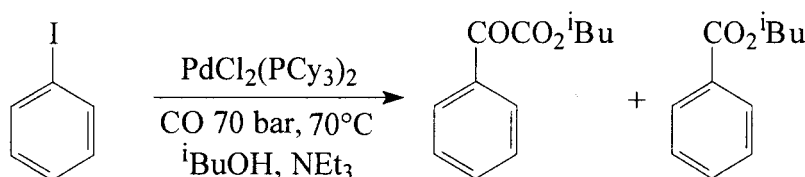


Schéma 20

Dans la réaction de cétoestérification, la nature de l'alcool (alcool secondaire), de la base (amine tertiaire), du solvant (faible polarité), de la phosphine liée au palladium (phosphine basique encombrée) ainsi que les conditions expérimentales (forte pression de CO, faible température) sont cruciales pour favoriser la formation de cétoesters.

Ia.3.5.2 Dérivés vinyliques.

L'alcoxycarbonylation des halogénures vinyliques a été étudié par Heck³⁰. De bons rendements sont obtenus au départ d'iodures et de bromures dans des conditions similaires à celles employées pour les dérivés aromatiques.

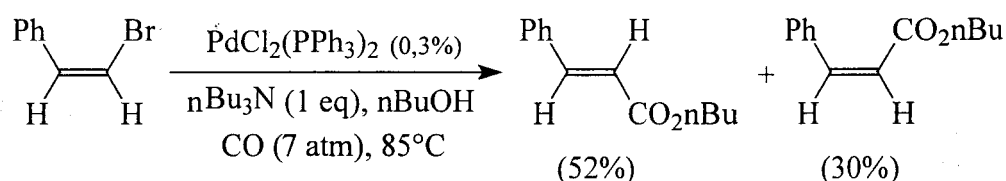


Schéma 21

³⁸ Y. Ben-David, M. Portnoy, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8742.

³⁹ W. Mägerlien, A. F. Indolese, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2856.

⁴⁰ a) T.-M. Huang, J.-T. Chen, G.-H. Lee, Y. Wang, *Organometallics* **1991**, 10, 175. b) F. Ozawa, H. Soyama, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 3383. c) H. Urata, Y. Ishii, T. Fuchikami, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4407.

Pour un même substrat, l'isomère (E) réagit plus vite que l'isomère (Z) et, dans la majorité des cas, on observe une isomérisation de la double liaison dont la proportion est fonction de la nature du catalyseur et de la température. Il est néanmoins possible dans certaines conditions d'obtenir une rétention de la configuration supérieure à 90%.

Ia.3.5.3 Dérivés allyliques.

Wilkinson⁴¹ en 1964, a décrit la carbonylation du chlorure d'allyle par le bis[(μ-chloro) (η³-allyl) palladium(II)] en présence d'éthanol.

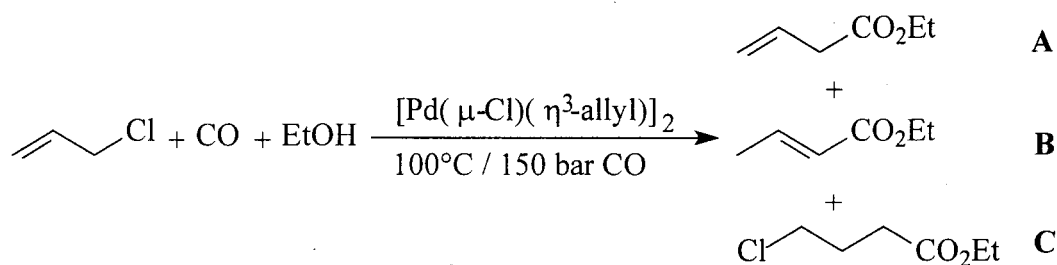


Schéma 22

Cette réaction entraîne la formation de nombreux produits dont le but-3-énoate de méthyle **A** qui réagit avec l'acide chlorhydrique généré pour former le γ-chloro-butyrate de méthyle **C**. De plus, l'ester **A** s'isomérisé pour donner le but-2-énoate de méthyle **B**. Cette isomérisation est également décrite par Tsuji⁴² lorsqu'il étudie la carbonylation du chlorure d'allyle catalysée par le chlorure de palladium(II).

L'auteur note aussi la formation d'isobutyrate d'éthyle, produit par carbonylation du propène issu de l'hydrogénolyse du chlorure d'allyle catalysée par le couple palladium / éthanol.

D'autre part, Tsuji constate et prouve le rôle majeur de l'acide chlorhydrique à la fois produit et réactif. Pour cela, il réalise la carbonylation de l'halogénure allylique en présence d'un composé sans hydrogène labile, le tétrahydrofurane. Le tétrahydrofurane réagit donc avec le chlorure d'acyle par ouverture du cycle suivant un mécanisme concerté.

⁴¹ W. T. Dent, R. Long, A. J. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1964, 1558.

⁴² J. Tsuji, J. Kijji, S. Imamura, M. Morikawa, J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 4350.

La température joue également un rôle sur la nature des produits. Ainsi, à haute température, le système $\text{PdCl}_2 / \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ réagit via le bis[(μ -chloro)-(η^3 -allyl)palladium(II)] pour synthétiser le chlorure d'acide but-3-énoïque. A l'inverse, à température ambiante, le chlorure d'allyle se comporte comme un alcène simple formant l'intermédiaire **D**, détaillé dans le schéma 21 qui évolue pour donner le chlorure d'acide 3,4-dichlorobutanoïque.

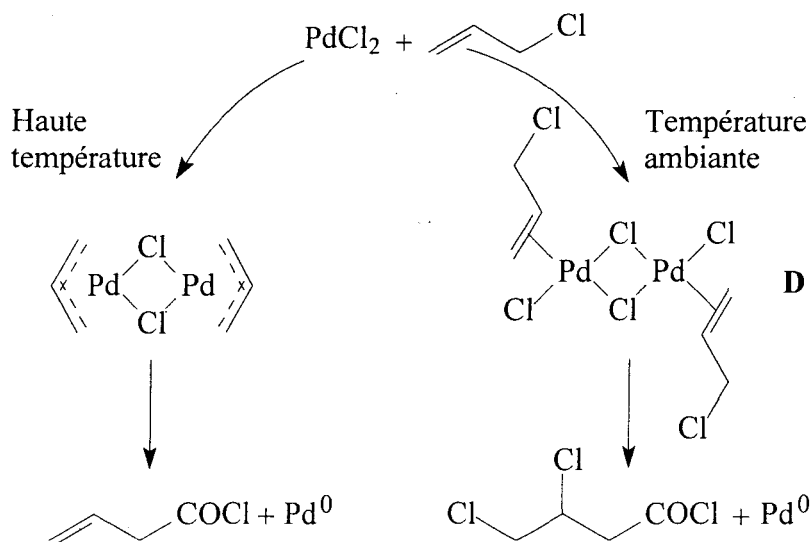
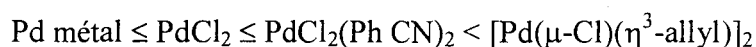


Schéma 23 : Influence de la température sur la nature du complexe formé.

Medema et Van Helden⁴³ ont montré que la nature du complexe du palladium influe sur le rendement. Ils ont ainsi établi l'ordre des activités catalytiques suivant :



Ia.3.5.4 Dérivés aliphatiques.⁴⁴

Les catalyseurs à base de palladium ne peuvent être utilisés avec les halogénures aliphatiques possédant un hydrogène sur le carbone en β de l'halogène car le processus de β -H

⁴³ D. Medema, R. Van Helden, C. F. Kohll, *Inorg. Chim. Acta*, **1969**, 3, 255.

⁴⁴ M. Beller, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol 1 : Applications, edited by B. Cornils, W. A. Herrmann, VCH, **1996**.

élimination est plus rapide que celui de carbonylation (formation d'espèces acyl-palladium) et conduit à la formation irréversible d'alcènes.

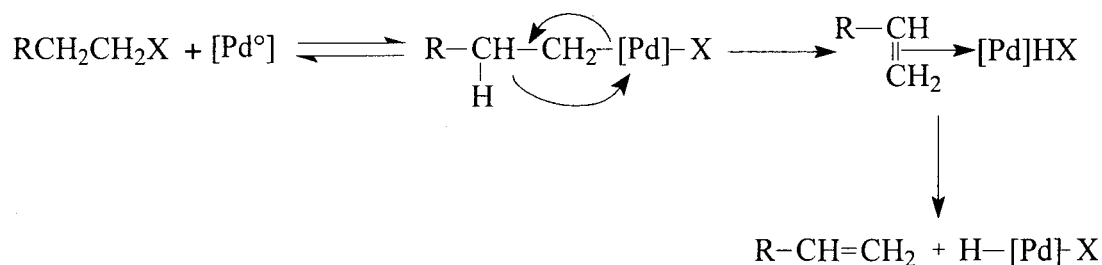


Schéma 24

Ia.3.5.5 Dérivés benzyliques.

Les dérivés halogénés benzyliques sont très réactifs vis à vis de catalyseurs au palladium et il existe de nombreux exemples d'utilisation des chlorures benzyliques.⁴⁵

Ainsi en particulier Stille et coll.⁴⁶ et plus récemment Yamamoto et coll.^{47a} ont étudié la réactivité des dérivés benzyliques en s'attachant à examiner chaque étape du cycle catalytique d'alcooxycarbonylation et à établir ainsi le mécanisme réactionnel. Comme dans le cas du cobalt, la sélectivité de la réaction est souvent affectée par la réaction de substitution nucléophile (RCH₂Cl / RCH₂OR). Ainsi l'utilisation de bases particulières comme des tétraalkylurées^{47b} ou des zéolites ("éponge" à HCl)⁴⁸ a été proposé pour limiter la quantité d'éther formé dans le cas de l'alcooxycarbonylation. De même l'hydroxycarbonylation a souvent été réalisée en milieu biphasique dans des conditions de transfert de phase ou en présence de phosphines hydrosolubles.

⁴⁵ a) J. K. Stille, P. K. Wong, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 532. b) T. Kobayashi, M. Tanaka, *J. Mol. Catal.* **1988**, 47, 41. c) T. Kobayashi, F. Abe, M. Tanaka, *J. Mol. Catal.* **1988**, 45, 91. d) S. R. Adapa, C. S. Prasad, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1989**, 1, 1706.

⁴⁶ a) J. K. Stille, P. K. Wong, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 532. b) T. Kobayashi, M. Tanaka, *J. Mol. Catal.* **1988**, 47, 41. c) T. Kobayashi, F. Abe, M. Tanaka, *J. Mol. Catal.* **1988**, 45, 91. d) S. R. Adapa, C. S. Prasad, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1989**, 1, 1706.

^{47a} a) Y. S. Lin, A. Yamamoto, *Organometallics* **1998**, 17, 3466. b) H. Urata, H. Maekawa, S. Takahashi, T. Fuchikami, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4320.

⁴⁸ a) H. Urata, N-X. Hu, H. Maekawa, T. Fuchikami, *Tetrahedron Letters* **1991**, 32, 4733. b) H-U. Blaser, A. Indolese, A. Schnyder, H. Steiner, M. Studer *J. Mol. Catal.* **2001**, 173, 3.

Le tableau 1 résume la liste des résultats les plus marquants.^{49,50,51,52}

La réaction peut avoir lieu dans des conditions douces : 1 bar - 50°C, en particulier dans le cas de l'hydroxycarbonylation en milieu biphasique. Mais généralement elle est effectuée à des pressions variant de quelques bars à quelques dizaines de bar et aux environs de 70 - 100°C. Par ailleurs les rendements sont généralement meilleurs en hydroxycarbonylation qu'en alcoxycarbonylation. Dans ce dernier cas le complexe PdCl₂(PPh₃)₂ est le précurseur catalytique le plus fréquemment employé.

⁴⁹ A. M. Trzeciak, J. J. Ziółkowski, *J. Mol. Catal. A* **2000**, 154, 93.

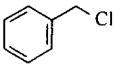
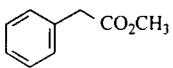
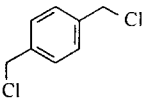
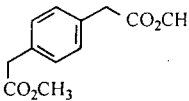
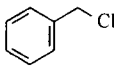
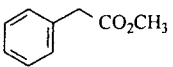
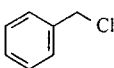
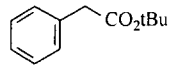
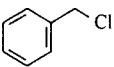
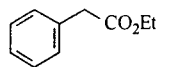
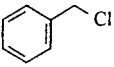
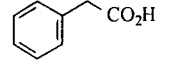
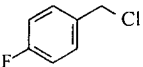
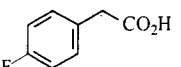
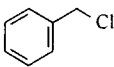
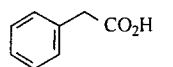
⁵⁰ S. R. Adapa, C. S. N. Prasad, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1989**, 1706.

⁵¹ C. W. Kohlpainter, M. Beller, *J. Mol. Catal.* **1997**, 116, 259.

⁵² a) B. M. Choudary, N. P. Reddy, B. Ashok, *Appl. Catal.* **1987**, 32, 357. b) A. L. Lapidus, K. B. Petruskii, I. P. Beletskaya, *Russian J. Org. Chem.* **1997**, 33, 1083. c) A. L. Lapidus, K. B. Petruskii, I. P. Beletskaya, *Russian J. Org. Chem.* **1997**, 33, 1159. d) Y. Zhong, V. M. Godfrey, P. K. Lim, P. A. Brown, *Chem. Engineering Sci.* **1996**, 51, 757. e) E. Valls, J. Suades, R. Mathieu, J. F. Piniella, A. Alvarez-Larena, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 626, 139.

Alcoxycarbonylation de dérivés halogénés.

Tableau 1 : Exemples de la carbonylation d'halogénures benzyliques.

substrat	P _{co} (bar)	temp (°C)	catalyseur	milieu	Rdt (%)	produit	ref
	5	70	PdCl ₂ (cod) 4 PNS	MeOH H ₂ O	85		49
	24	80	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	MeOH	49		45b,c
	20	100	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ zeolite	THF MeOH	42		48
	1	70	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	<i>t</i> BuOH NaOAc	60		50
	50	100	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	EtOH TMU	47		47b
	20	70	Pd(OAc) ₂ TPPTS	Xylene H ₂ O	88		51
	1	70	Pd(OAc) ₂ TPPTS	Xylene H ₂ O	82		51
	1	50	PdCl ₂ (Ph ₂ PPhSO ₃ Na) ₂	H ₂ O NaOH PhOMe	93		51, 52

La substitution de PPh₃ par des phosphines hydrosolubles (TPPMS : triphénylphosphine monosulfonée ou TPPTS : triphénylphosphine trisulfonée) permet de solubiliser l'espèce catalytique en phase aqueuse et d'effectuer la carbonylation du chlorure de benzyle en milieu biphasique en absence d'agent transporteur. Toutefois la séparation du catalyseur, des produits de réactions devient plus difficile bien qu'il soit possible en ajustant la quantité de base d'obtenir l'acide phénylacétique en fin de la réaction sous sa forme libre en phase organique.

Il convient aussi de remarquer qu'alors que le cobalt permet la double carbonylation d'halogénure benzylique et arylique, aucun exemple de double carbonylation de dérivés halogénés benzyliques n'a été reporté à notre connaissance.^{47a}

Ia.4 Aspects mécanistiques de l'alcoxycarbonylation catalysée au palladium.

Ayant choisi le palladium comme catalyseur de nos réactions d'alcoxycarbonylation en raison de sa grande activité, il nous a paru bon de préciser les principaux éléments mécanistique de cette réaction.

Ia.4.1. Catalyseur.

Bien que l'entité active soit parfois directement introduite comme par exemple $(\text{PhPdX}(\text{PPh}_3)_2)$,^{30,53} les complexes utilisés sont en général des précurseurs catalytiques. Dans la majorité des cas, on utilise des complexe trialkylphosphine-palladium (II) du type $\text{PdX}_2(\text{PR}_3)_2$ dont le plus courant est incontestablement $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. S'il n'existe apparemment aucun effet d'halogène ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), la nature de la phosphine influe quant à elle énormément sur l'activité du catalyseur.

Sans pour autant être systématiquement le meilleur ligand, PPh_3 conduit souvent à de bons résultats. L'emploi de phosphines plus complexes, telles que les phosphines bidentates *dppe,⁵⁴ *dppp, *dppb, *dppf,⁵⁵ permet d'améliorer ponctuellement les résultats mais leur champ d'action est beaucoup plus limité que celui de PPh_3 et elles sont très souvent totalement inactives.²⁶

D'autres composés tels que des complexes alcoxycarbonyl-palladium (II), ou des espèces palladiées zérovalentes comme des complexes carbonyles ou $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ³⁷ peuvent également servir de précurseurs. Dans ce dernier cas, la présence d'un excès de phosphine ($\text{PR}_3/\text{Pd} > 2$) peut contribuer à stabiliser le catalyseur en évitant la formation de palladium "métallique" et peut améliorer les résultats globaux, mais au détriment de l'activité.^{45c}

⁵³ N. A. Bumagin, Y. V. Gulevich, I. P. Beletskaya, J. Organomet. Chem. **1985**, 285, 415.

⁵⁴ J. Kiji, T. Okano, H. Konishi, W. Nishiumi Chem. Lett. **1989**, 1873.

*dppe = 1,2-diphénylphosphino éthane, *dppp = 1,3-diphénylphosphino propane, *dppb = 1,4-diphénylphosphino butane

⁵⁵ H. Urata, O. Kosukegawa, Y. Ishii, H. Yugari, T. Fuchikami, Tetrahedron Lett. **1989**, 30, 4403.

*dppf = 1,1'-bis(diphénylphosphino) ferrocène

Ia.4.2 Agent alcoxyant

Parmi les agents alcoxyants possibles, les alcools sont de loin les plus employés. Outre leur disponibilité, ils sont souvent d'excellents solvants des réactifs et des produits de la réaction. D'une façon générale,^{53,56} il a été constaté que, bien que la réaction soit possible au départ de tous les alcools (aliphatiques, benzyliques, aromatiques, polyols), leur réactivité croît avec leur nucléophilie et décroît avec leur encombrement stérique. Ainsi le méthanol est l'alcool le plus actif en opposition avec le phénol. Certains alcools très complexes ont été utilisés pour accéder à des produits naturels ou du moins à leurs précurseurs.

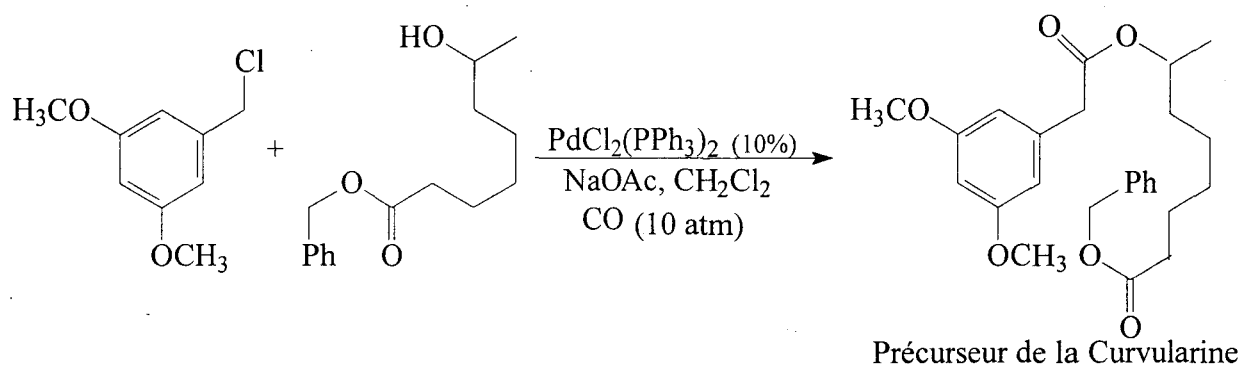


Schéma 25

Les alcoolates alcalins ou alcalinoterreux, peuvent être directement introduits dans le milieu. Etant donné leur forte basicité ($pK_a = 15-20$), ils servent simultanément de base et de nucléophile. Les activités dans ce cas sont très supérieures à celles obtenues avec l'alcool correspondant en présence d'une base plus faible et les réactions peuvent se dérouler dans des conditions bien plus douces. Néanmoins, les alcoolates ne peuvent être utilisés avec les composés dont l'halogène est labile car dans ce cas une substitution nucléophile quasi immédiate est observée comme nous l'avons rappelé plus haut.^{46b, 55}

Les vitesses dépendent ainsi du solvant utilisé car celui-ci peut modifier la nucléophilie de l'alcoolate, sa solubilité dans le milieu et par là même la concentration en ion RO^- . Le contre ion de l'alcoolate (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , ...) modifie également la réactivité. De même des alcoolates peu dissociés tels que ceux d'aluminium, bore, zirconium, titane, ... peuvent également servir d'agent alcoxyant. Ils ne présentent ni les avantages (en terme d'activité) ni les inconvénients (substitution nucléophile) des précédents.

⁵⁶ M. Huser, M. T. Youinou, J. A. Osborn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1386.

Ia.4.3 Mécanisme.

Il est communément admis par l'ensemble des auteurs que l'espèce intervenant dans l'étape initiale du cycle catalytique est une espèce palladiée zérovalente. Lorsque celle-ci n'est pas directement introduite, elle se forme in situ par réduction du précurseur catalytique (espèce palladiée de degré II) par des ligands phosphines,^{57,58} par des substrats de type oléfine;⁵⁹ par des amines,⁶⁰ ou par le solvant⁶¹ lui-même. Dans le cas de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, cette réduction a été démontrée de façon synthétique en utilisant des amines primaires ou secondaires telles que la cyclohexylamine ou la diéthylamine en présence de monoxyde de carbone.^{62,63}

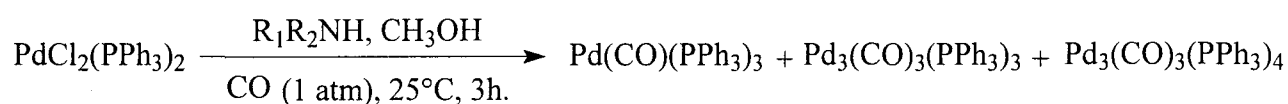


Schéma 26

La première étape du cycle catalytique consiste comme indiqué précédemment en l'addition oxydante du dérivé halogéné RX sur le complexe palladié zérovalent conduisant à une espèce du type $\text{trans-RPdL}_2\text{X}$.

En ce qui concerne les étapes suivantes du cycle catalytique conduisant à l'ester, deux principaux mécanismes peuvent être envisagés.³⁰

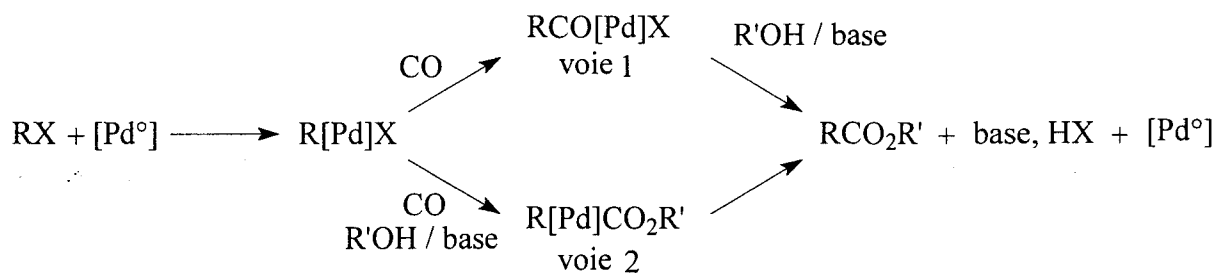


Schéma 27

⁵⁷ W. A. Herrmann, C. Brossmer, K. Ofele, M. Beller, H. Fischer, *J. Mol. Catal. A* **1995**, 103, 133.

⁵⁸ C. Amatore, A. Jutand, M. A. M'Barki, *Organometallics*, **1992**, 11, 3009.

⁵⁹ B. M. Trost, D. J. Murphy, *Organometallics* **1985**, 4, 1143.

⁶⁰ R. McCrindle, G. Ferguson, G. Arsenault, A. J. McAlees, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 571.

⁶¹ K. Ohrai, K. Kondo, M. Sodeoka, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11737.

⁶² M. Hidai, M. Kokura, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 52, 431.

⁶³ A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai, K. Kudo, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 20, P7.

La grande majorité des travaux réalisés vont dans le sens de l'alcoolyse d'un complexe acylpalladium formé par insertion d'une molécule de CO dans la liaison Pd-C (voie 1) mais, certains résultats privilégient la formation d'ester par élimination réductrice à partir d'une espèce alcoycarbonyl-palladium (voie 2).

Ia.4.3.1 Complexes acyl-palladium.

La carbonylation d'espèces halobis(phosphine)organo-palladium est une réaction qui se produit généralement dans des conditions douces (25°C, 1 atm CO) et qui conduit, souvent de façon quantitative, à des complexes acyl-palladium dont de nombreux représentants ont pu être isolés et caractérisés.^{34,47a,64,65} Des études cinétiques ont montré que la réaction procède vraisemblablement par la coordination d'une molécule de CO sur le palladium pour former un intermédiaire pentacoordiné du type $XL_2Pd(CO)R$ (un complexe identique a pu être isolé dans le cas du platine);⁶⁴ le complexe acyl-palladium se forme par attaque nucléophile intramoléculaire du groupement R sur le CO coordiné. Le bilan global de cette étape peut être alors perçu comme une insertion de CO dans la liaison Pd-C.

La vitesse de la réaction d'insertion de CO dans la liaison Pd-C dépend de la nature électronique des substituants ainsi que de celle des phosphines. Ainsi, si l'on remplace PPh_3 par PEt_3 , on observe une chute importante de la vitesse d'insertion. Cette étape est irréversible comme le prouvent, d'une part la stabilité de $PhCOPd(PPh_3)_2Br$ sous azote et d'autre part, les tests stœchiométriques réalisés en présence de ^{13}CO où aucune insertion de CO marqué n'est observée ni dans l'ester ni dans le complexe résiduel.^{66,67}

De nombreuses hypothèses ont été émises sur l'alcoolyse des complexes acyl-palladium, mais cette étape reste le point essentiel à préciser dans ce mécanisme. Il a néanmoins été établi que la formation de l'ester ne se produit pas par alcoolyse d'un halogénure d'acide, qui serait le résultat de l'élimination réductrice d'une espèce acyl-halogéno-palladium.⁶⁴

⁶⁴ P. E. Garrou, R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4115.

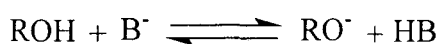
⁶⁵ a) G. K. Anderson, *Organometallics* **1983**, *2*, 665. b) A. M. Trzeciak, J. J. Ziokowski, *Monatsshefte für Chemie* **2000**, *131*, 1281.

⁶⁶ D. Milstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 817.

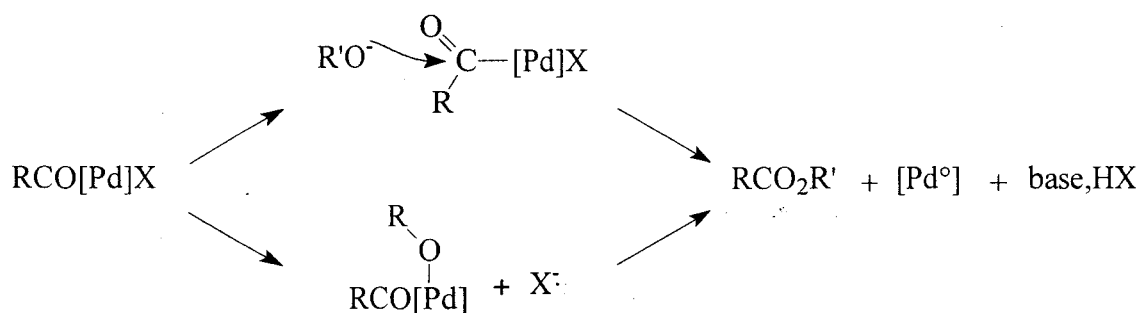
⁶⁷ F. Ozawa, N. Kawasaki, H. Okamoto, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Organometallics* **1987**, *6*, 1640.



L'alcoolyse des complexes acyl-palladium ne se produit qu'en présence d'une base, généralement à chaud, parfois instantanément à température ambiante. Il a d'autre part été constaté que l'alcool le plus acide conduit au meilleur rendement en ester et que la vitesse de formation de ce dernier croît avec la basicité de l'amine. L'ensemble de ces résultats met en évidence la participation d'un ion alcoolate. Le rôle de la base serait donc, en plus de capter l'acide libéré par la réaction, de déplacer l'équilibre acido-basique de l'alcool.



Selon certains auteurs,⁶⁸ l'attaque de cet ion alcoolate se ferait directement sur l'atome de carbone du groupement acyle ce qui conduirait à la formation d'ester en une seule étape alors que, selon d'autres auteurs, l'attaque se produirait sur l'atome de palladium et la formation d'ester se ferait via des intermédiaires acyl-alcoxy-palladium. Néanmoins, ces derniers n'ont jamais pu être mis en évidence et, jusqu'à présent, aucun élément ne permet de trancher entre ces deux possibilités



Ia.4.3.2 Complexes alcoxycarbonyl-palladium.

Les complexes alcoxycarbonyl-palladium sont les produits intermédiaires de la réduction des complexes palladiés tels que $\text{PdCl}_2(\text{PR}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}$) ou $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$.^{69,70}

⁶⁸ T. M. Huang, J. T. Chen, G. H. Lee, Y. Wang, *Organometallics* **1991**, 10, 175.

⁶⁹ F. Rivetti, U. Romano, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 6, 976.

Ils peuvent être isolés dans des conditions similaires à celles employées pour la réduction en présence de CO à condition d'utiliser une amine tertiaire.

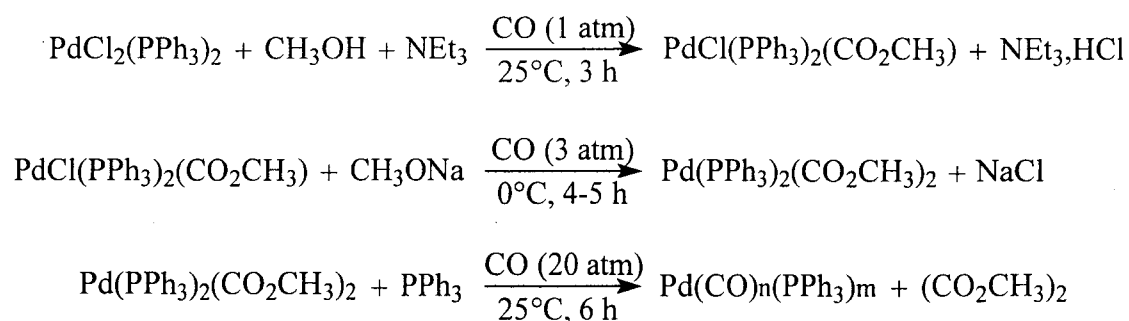
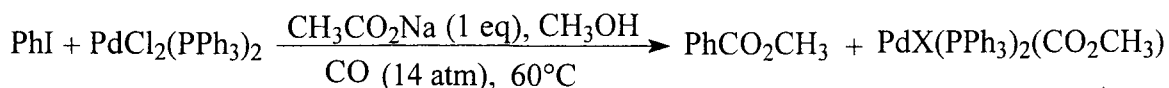


Schéma 29

Ces complexes se forment probablement par attaque nucléophile d'un ion alcoolate (dont la présence est également assurée par le déplacement de l'équilibre acido-basique de l'alcool par l'amine tertiaire) sur un intermédiaire carbonyle cationique du type $\text{PdCl}(\text{PPh}_3)_2\text{CO}^+$ préalablement formé par coordination d'une molécule de monoxyde de carbone sur le palladium.

Pour ce qui est de leur participation à la production catalytique d'esters, plusieurs faits doivent être pris en compte: Stille⁴⁶ a constaté que lors de la méthoxycarbonylation de l'iodobenzène avec $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ comme précurseur catalytique on récupère, conjointement à du benzoate de méthyle, plus de 90% du palladium sous forme de $\text{PdX}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ (X = Cl, I) suggérant que ce complexe est l'espèce active de la réaction.



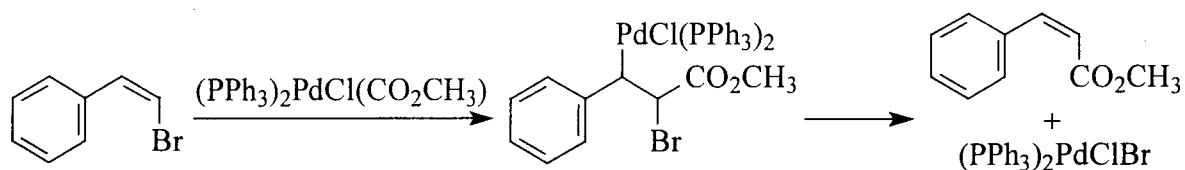
Cependant, parallèlement, on constate que lors de la méthoxycarbonylation du chlorure de benzyle, le palladium est récupéré sous forme d'un complexe sensible à l'air, probablement une espèce palladiée zérovalente du type $\text{Pd}(\text{CO})_n(\text{PPh}_3)_m$.⁷¹

⁷⁰ P. C. Ford, A. Rokicki, *Advances in Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 139.

⁷¹ K. Kudo, M. Hidai, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, 393.

Alcoxycarbonylation de dérivés halogénés.

Heck a envisagé un schéma pour l'alcoxycarbonylation des halogénures vinyliques tels que le β -bromostyrène, impliquant l'insertion de la liaison vinylique dans la liaison Pd-CO₂R. Néanmoins, ce mécanisme, peu probable selon Heck lui même vu la faible réactivité de ce type de double liaison, présente de plus l'inconvénient d'être particulier aux halogénures vinyliques.



Le mécanisme pourrait ainsi procéder via l'addition oxydante du dérivé halogéné sur le complexe alcoxycarbonyl-palladium, générant l'ester par élimination réductrice. C'est cette hypothèse qu'a retenu Milstein⁶⁶ pour modéliser cette voie possible de formation des esters et la comparer, dans des conditions stœchiométriques, à la voie classique que constitue l'alcoolyse des complexes acyle-palladium :

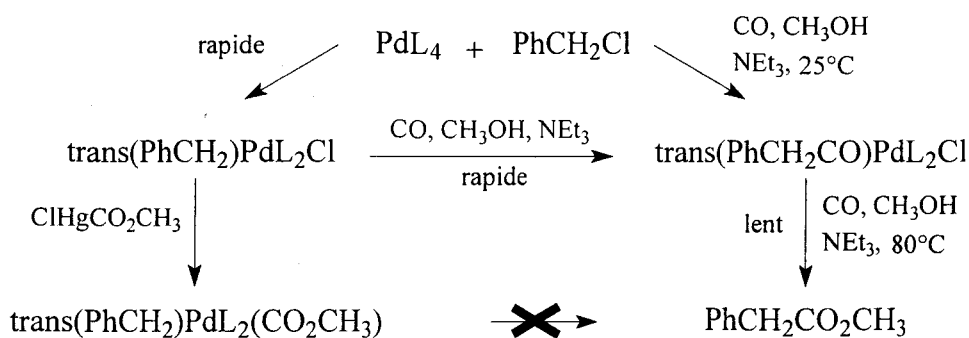


Schéma 30 : Modélisation du mécanisme de formation des esters.

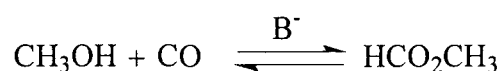
L'emploi d'une phosphine basique (PMe₃), réduisant la vitesse de l'élimination réductrice et rendant donc possible l'observation directe de l'étape de formation de l'ester, a permis de montrer que la méthoxycarbonylation du chlorure de benzyle procède, selon toute vraisemblance, par l'alcoolyse d'un complexe acyl-palladium et non par de couplage réducteur à partir d'un complexe acyle-palladium-méthoxycarbonyle.

Ib Le formiate de méthyle comme source de monoxyde de carbone dans les réactions d'alcoxycarbonylation de dérivés halogénés

Ib.5 Généralités sur le formiate de méthyle.

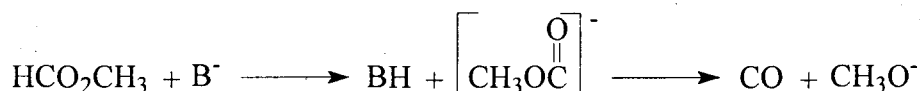
Le formiate de méthyle peut être préparé selon un grand nombre de procédés à partir des grands intermédiaires de la chimie que sont le monoxyde de carbone, l'hydrogène, le dioxyde de carbone et le méthanol. Röper³ et plus récemment Lee⁴ ont largement exposé les voies d'accès et la réactivité du formiate de méthyle.

De par sa structure le formiate de méthyle peut être considéré comme une source liquide de monoxyde de carbone et de méthanol. De fait il peut être synthétisé à partir de ces deux composés selon une réaction équilibrée catalysée par des bases B⁻ :



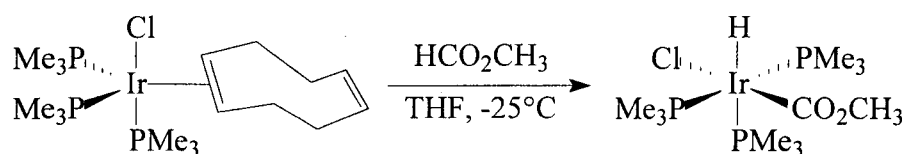
Selon les conditions, la réaction peut être orientée soit vers la synthèse du formiate de méthyle (forte pression de CO, température modérée) soit vers sa décarbonylation (faible pression de CO, température plus élevée).

Parmi les bases utilisables les alcoolates sont les plus actifs. Des différentes études mécanistiques, il semble probable que la décarbonylation du formiate de méthyle catalysée par un alcoolate débute par un arrachement du proton formyle. L'anion résultant caractérisable à basse température dans un milieu dissociant, évolue ensuite très vite pour finalement redonner l'ion alcoolate.



D'autres bases telles que des amidines cycliques⁷² (par exemple 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-ène : DBU ou 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-ène : DBN) ou des couples amine-époxyde ou phosphine basique-époxyde et même à température élevée, de simple amines

⁷² Eur. Pat. 115 387, 1984. (BP)

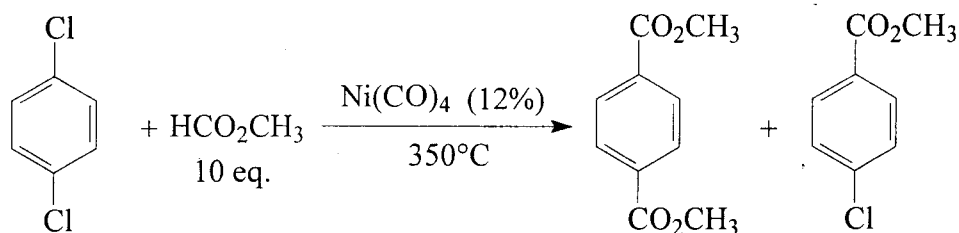


Ainsi le formiate de méthyle peut être utilisé comme source de CO / CH₃OH dans des réactions d'alcoycarbonylations effectuées soit en présence de base à température modérée, soit en présence de catalyseurs organométalliques de décarbonylation à haute température.

Ib.5.1 Utilisation du formiate de méthyle en alcoycarbonylation.

Ib.5.1.1 Dérivés aromatiques.

La carbonylation du p-dichlorobenzène en milieu formiate, en présence de Ni(CO)₄ sans CO externe, constitue le premier exemple de méthoxycarbonylation au formiate de méthyle.⁷⁸



Dans de telles conditions (350°C) il est fort probable que le formiate se décompose préalablement en CO + CH₃OH qui seraient les véritables réactifs.

En revanche dans des conditions plus douces, la carbonylation du bromure de benzyle catalysée par un système Pd / Rh, n'est efficace qu'en présence d'un apport de CO. En conséquence les auteurs de ce travail considèrent que le formiate ne subit pas d'addition oxydante sur le centre métallique et n'apporte que l'entité alcoolate à l'ester produit.⁷⁹

Prenant en compte la difficulté de réaliser l'addition oxydante du formiate sur différent complexe métallique en vue d'induire sa décarbonylation (nécessité d'une température élevée) alors que les conditions de carbonylation des dérivés halogénés sont souvent beaucoup plus

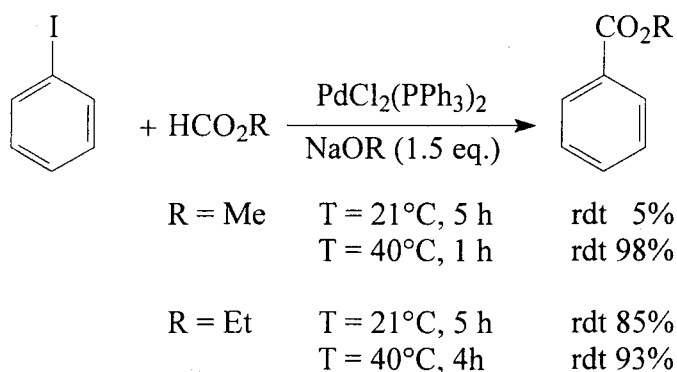
⁷⁸ U. S. Patent 2 565 464, 1951 (DuPont de Nemours).

⁷⁹ C. Buchan, N. Hamel, J. B. Woell, H. Alper, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1986**, 167.

Alcoxycarbonylation de dérivés halogénés.

douces, différentes équipes ont pris le parti de favoriser la décarbonylation préalable du formiate par l'emploi d'une base par ailleurs nécessaire à la réaction d'alcoxycarbonylation (cf. I.1).

Comme indiqué précédemment les alcoolates sont de très bons agents de décarbonylation du formiate. Leur utilisation en quantité stœchiométrique a permis de réaliser l'alcoxycarbonylation catalysé au palladium de différents iodures aryliques à l'aide de formiates d'alkyle dans des conditions très douces et sans apport de CO extérieur.⁵



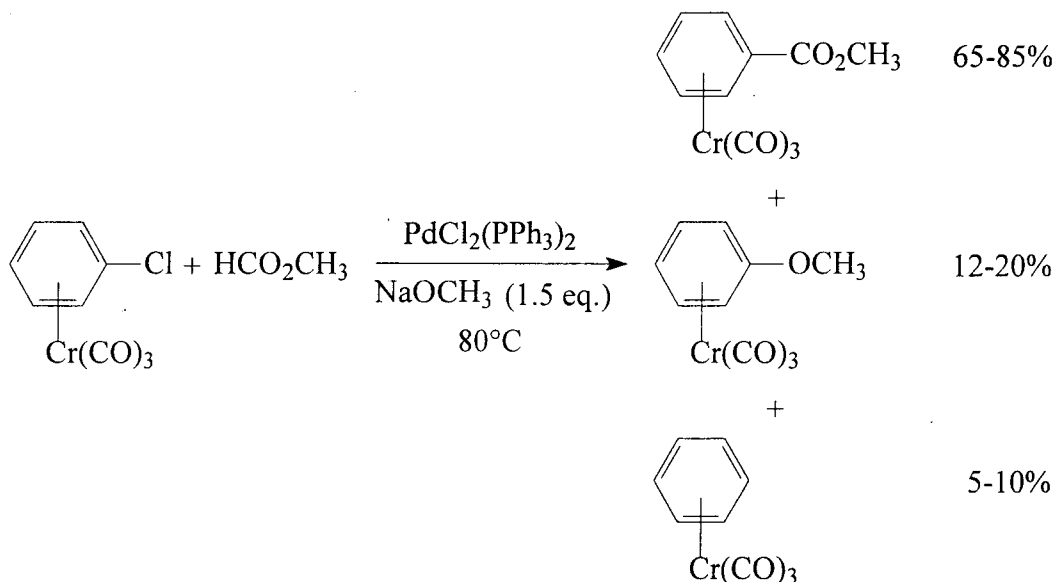
Dans le cas du couple formiate d'éthyle - éthylate de sodium la réaction peut être conduite à température ambiante. Dans ces conditions, la vitesse de la réaction étant contrôlée par la décomposition du formiate, la pression reste toujours très faible et la réaction peut être effectuée dans de la verrerie classique de laboratoire sans nécessiter d'autoclave. En revanche, le système formiate de méthyle - méthylate de sodium n'est pas actif à température ambiante. A température modérée (40°C) il conduit à de très bons résultats. La même réaction effectuée avec le couple formiate de terbutyle - terbutylate de potassium a donné lieu à une décarbonylation immédiate et violente, celle-ci n'est donc pas utilisable hors réacteur.

La réaction a ensuite été étendue aux halogénures vinyliques : le bromostyrène. Les cinnamates sont obtenus avec des rendements de l'ordre de 85% à 95% avec conservation de la configuration (Z ou E). Cette rétention est vraisemblablement imputable à la température très modérée de la réaction, elle confère un avantage certain à cette méthode par rapport à d'autres moins sélectives en particulier dans une optique de chimie fine.

Alcoxy-carbonylation de dérivés halogénés.

Avec les bromures aryliques, les rendements en ester dans ces conditions standard sont beaucoup plus faibles et la réaction parasite de réduction limite fortement la sélectivité. Finalement le chlorobenzène n'est quant à lui pas réactif.

La carbonylation des chlorures d'aryles avec ce système formiate - alcoolate de sodium est rendue possible par l'introduction sur le noyau aromatique d'un groupement électroattracteur $\text{Cr}(\text{CO})_3$ qui facilite l'addition oxydante du dérivé chloré sur le palladium.⁵



Le greffon chrome carbonyle en augmentant la labilité du chlorure, favorise l'addition oxydante mais aussi la substitution nucléophile qui dans certains cas peut devenir prépondérante. De plus, la réaction n'a été rendue catalytique en $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Ib.5.1.2 Dérivés benzyliques.

Comme mentionné ci dessus les alcoolates alcalins sont de très bons agents de décarbonylation des formiates d'alkyles dans des conditions douces. Toutefois si leur utilisation en tant qu'agent alcoylant conduit à de bons résultats lors de la carbonylation d'halogénures aryliques et vinyliques catalysée au palladium, dans le cas d'halogénures benzyliques, ils induisent la formation prépondérante d'éther benzylique.

Pour contourner cette difficulté, différentes solutions ont été envisagées :

-Utiliser une base de faible nucléophilie

Ainsi l'alcoxycarbonylation du bromure et du chlorure de benzyle a été menée avec $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en présence du couple époxypropane / triéthylamine pour décomposer le formiate de méthyle, K_2CO_3 jouant le rôle de base:

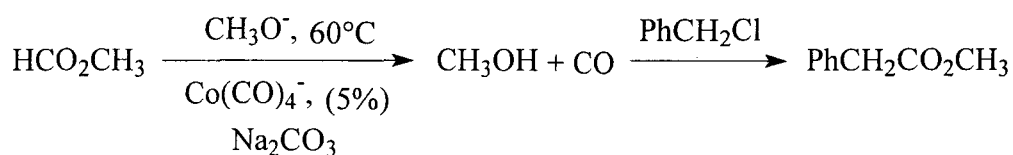
Dans tous les cas les rendements en phénylacétate de méthyle n'excèdent pas 20 à 30% et il y a formation de nombreux produits secondaires.⁸⁰

Des essais dans des conditions de transfert de phase n'ont pas permis d'améliorer ces résultats et ce système au fer se révèle très peu performant.

-Introduire graduellement le substrat ou la base dans le réacteur de manière à limiter leur contact.

Cette solution a été mise en œuvre dans le cas du cobalt.⁸¹

La réaction procède en deux temps avec une première étape de prédécomposition du formiate catalysée par l'ion méthylate (étape effectuée en présence du $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ et Na_2CO_3) suivie de l'injection dans le réacteur du chlorure de benzyle à l'aide d'une pompe HPLC. Il est ainsi possible d'obtenir l'ester avec des rendements supérieurs à 95%, l'éther n'étant présent qu'à l'état de traces.



Cette méthode de carbonylation des halogénures benzyliques avec prédécomposition du formiate avant l'addition de l'halogénure se révèle donc performante si le moment de l'injection et sa durée sont bien choisis.

Elle souffre toutefois des difficultés de mise en œuvre ainsi que de la faible réactivité intrinsèque du cobalt.

⁸⁰ F. Ramírez-Vega, Thèse de l'Université de Bretagne Occidentale, 1993.

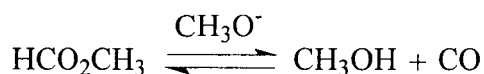
⁸¹ F. Ramírez-Vega, P. Laurent, J. C. Clement, H. des Abbayes, J. Mol. Catal. A : Chemical 1995, 95, 15.

-Employer un alcoolate présentant un caractère moins dissocié que les alcoolates alcalins.

Cette troisième possibilité, a été récemment testée avec succès au laboratoire en utilisant le méthylate de magnésium et $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ comme précurseur catalytique.¹²

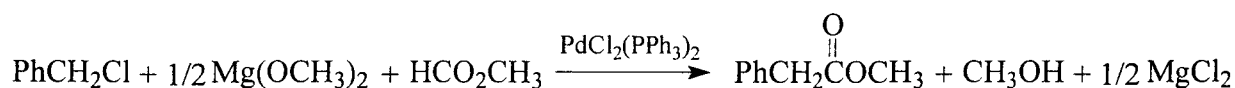
Comme les résultats obtenus dans ce cadre sont à la base d'une grande partie des travaux réalisés au cours de cette thèse, il a paru judicieux de les détailler beaucoup plus précisément de manière à bien situer le contexte de notre propre étude.

Le méthylate de magnésium nécessaire à la réaction est synthétisé par oxydation du magnésium par le méthanol, et est utilisé directement en solution dans cet alcool. La décarbonylation du formiate pouvant être modulé en jouant sur le rapport $\text{CH}_3\text{OH} / \text{HCO}_2\text{CH}_3$.



A température modérée ($< 60^\circ\text{C}$), il n'induit pas, contrairement à NaOCH_3 , la décarbonylation du formiate de méthyle et aucune réaction impliquant le chlorure de benzyle n'est observé.

En revanche à température plus élevée (120°C) le chlorure de benzyle est converti très majoritairement en phénylacétate de méthyle (sélectivité en ester = 92%) (tableau 2, entrée 1).



Dans ces conditions, le méthylate de magnésium catalyse la décarbonylation du formiate et comme attendu son utilisation à la place de NaOCH_3 permet pratiquement d'éviter la réaction de Williamson conduisant à l'éther.

Tableau 2 : Méthoxycarbonylation du chlorure de benzyle avec le formiate de méthyle comme source de CO

essai	MeOH (ml)	HCO ₂ Me (ml)	Mg(OMe) ₂ (mmol)	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ (μmol)	t (h)	conversion de PhCH ₂ Cl (%)	Rdt en ester (%)	Rdt en éther (%)	sélectivité en ester (%)
1	15	35	12.3	140	5	63	58	5	92
2	15	35	24.6	140	1,5	100	98	2	98
3	15	35	24.6	14	5,5	92	86	6	93
4 ^{a,b}	15	35	24.6	14	3,5	93	85	8	91
5	15	35	18.5	14	2,25	93	92	1	99
6	25	25	18.5	14	2,25	100	96	4	96
7 ^c	25	25	18.5	14	2,25	23	11	12	48
8	40	10	18.5	14	2,25	100	88	12	88
9 ^d	25	25	37	14	2,5	100	94	6	94
10 ^{a,d}	25	25	37	7	5	93	42	51	45
11 ^{a,c}	15	35	12.3	14	2,25	18	trace	18	-

Conditions de réaction : autoclave (160 ml), T = 120°C, PhCH₂Cl (17.4 mmol). a) pression finale 40 bar, b) T = 140°C, c) solution de Mg(OCH₃)₂ chauffé pendant 2h, d) PhCH₂Cl (34.8 mmol), e) P_{CO} initiale = 10 bar.

Il apparaît de plus que si la pression dans l'autoclave augmente initialement rapidement pendant la période de chauffage, elle se stabilise ensuite et n'excède jamais une dizaine de bar (valeur proche de la pression de vapeur saturante du formiate de méthyle à la température de réaction). Comme d'autre part, lorsque la réaction est effectuée dans les mêmes conditions mais sans chlorure de benzyle la pression croit régulièrement pour atteindre 50 à 60 bar au bout de 5 h, on peut en déduire que la décarbonylation du formiate est l'étape limitante du processus global d'alcoxycarbonylation du chlorure de benzyle par le formiate de méthyle sans apport de CO.

Il est à noter aussi que malgré un excès de 40% de base par rapport au chlorure de benzyle, la réaction s'arrête après environ 5 h avant d'atteindre une conversion totale (conversion = 63%, entrée 1). Comme après cet arrêt la pression n'augmente plus, on peut l'attribuer à un déficit en base (conduisant à l'arrêt de la décarbonylation du formiate malgré l'excès de Mg(OCH₃)₂) plutôt qu'à une désactivation du système catalytique palladié.

Prenant ces observations en considération, la réaction a été effectuée avec un plus grand excès en méthylate de magnésium (2,8 eq. CH_3O^- / substrat). Une conversion totale est rapidement atteinte (1,5 h) avec une excellente sélectivité en phénylacétate de méthyle (sélectivité = 98%, entrée 2).

Devant ces bons résultats et pour cerner les limites du système, la quantité de catalyseur a été diminuée, passant d'un rapport initial substrat / catalyseur = 125 à 1250. Comme attendu, la vitesse de la réaction diminue mais une conversion de 92% (avec une sélectivité de 93%) est encore atteinte en 5,5 h (entrée 3). De manière surprenante, une augmentation de la température de 120 à 140°C, n'a qu'un effet limité sur l'activité, en revanche, à la différence des essais précédents, dans ces conditions la pression croit continuellement au cours du temps pour atteindre plus de 40 bar en fin de réaction (entrée 4). Manifestement la décarbonylation n'est plus à 140°C l'étape limitante et curieusement malgré une pression de CO plus élevée et l'augmentation de la température, la réaction ne va pas à conversion totale et sa vitesse initiale n'augmente que faiblement par rapport à 120°C.

Le fait de favoriser la décarbonylation ne semble donc pas favorable. Ceci est confirmé d'une part par un essai (entrée 11) effectuée sous une pression initiale de 10 bar de CO qui conduit à une très faible conversion et une très mauvaise sélectivité.

D'autre part, avec moins de méthylate (2,2 eq. CH_3O^- / PhCH_2Cl) et une quantité plus importante en méthanol, conditions devant induire une vitesse de décarbonylation plus faible (entrée 6) une conversion totale est obtenue en 2,25 h avec une sélectivité de 96%.

La nécessité de l'excès de $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ est attribuée par les auteurs de ce travail à une dégradation à chaud du méthylate de magnésium (une telle dégradation est bien documentée à l'état solide). De fait lorsque $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ en solution uniquement dans du méthanol est chauffé pendant 2 h à la température de réaction avant addition des autres réactifs une chute très importante de la conversion est observée.

En conclusion, le méthylate de magnésium conduit bien à la décarbonylation du formiate de méthyle et est une base très efficace dans la méthoxycarbonylation du chlorure de benzyle catalysée au palladium. Le système qui ne nécessite pas d'apport de CO extérieur, est très performant puisque des vitesses de cycle supérieures à 900 h^{-1} ont été obtenues, ce qui à notre connaissance est le meilleur résultat reporté pour l'alcoxycarbonylation de PhCH_2Cl .

Chapitre II

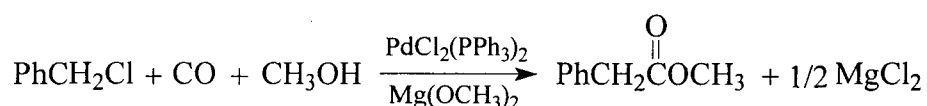
Méthoxycarbonylation du chlorure de benzyle catalysée par $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ en présence de $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ sous faible pression

II.1 Essais préliminaires.

Les très bons résultats obtenus en utilisant le système formiate de méthyle comme source de CO dans la méthoxycarbonylation du chlorure de benzyle par rapport aux résultats connus de la littérature, nous ont conduit à nous interroger sur l'origine de cette différence : activation particulière du formiate ou conditions de réaction plus favorables en partant de ce dernier.

L'activation directe du formiate de méthyle par des complexes du palladium est très peu documentée (voir partie bibliographique), et paraît peu vraisemblable, d'autant que la réaction est effectuée dans des conditions typiques de décarbonylation du formiate par une base.

Pour tenter de vérifier la seconde hypothèse, la méthoxycarbonylation du chlorure de benzyle par le couple méthanol - CO a été étudiée avec $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ comme base avec pour objectif d'atteindre des activités similaires à celles observées au départ du formiate de méthyle.



Comme la pression de CO s'est révélée avoir une grande influence en milieu formiate, les premiers essais d'optimisation de la réaction en milieu méthanolique pur ont porté sur l'effet de celle-ci : (tableau 3).

Sous 15 bar de CO, à 80°C et avec un rapport substrat / catalyseur = 1250, le seul produit de réaction est l'éther (l'ester n'est observé qu'à l'état de trace).

En revanche une diminution de la pression de CO de 15 bar à 4 puis 1 bar a un effet favorable à la fois sur l'activité et la sélectivité en ester (60% de rendement en ester sous 1 bar, entrée 3).

Malheureusement sous 1 bar la quantité de CO initialement chargée dans l'autoclave ne permet pas de convertir la totalité de PhCH₂Cl en ester et donc de déterminer les limites de l'influence de la pression de CO

Tableau 3 : Méthoxycarbonylation du chlorure de benzyle en présence de CO

essai	MeOH (ml)	Mg(OMe) ₂ (mmol)	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ (μmol)	P ^b _{CO} (bar)	T (°C)	t (h)	conversion de PhCH ₂ Cl (%)	Rdt en ester (%)	Rdt en éther (%)
1	50	24.6	14	15	80	4	31	0	31
2	50	24.6	14	4	80	4	50	3	47
3 ^a	50	24.6	14	1	80	4	73	43	30
4	50	18.5	140	15	80	5	75	61	14
5	50	18.5	140	15	120	2	100	45	55

Conditions de réaction : autoclave (160 ml), PhCH₂Cl (17,4 mmol). a) Le volume de gaz dans le réacteur n'est pas suffisant pour transformer tout le substrat en ester. b) A température ambiante.

Il est aussi à noter qu'avec une teneur plus grande en palladium (rapport substrat / catalyseur = 125), la réaction est totale sous 15 bar de CO à 120°C (entrée 5) mais la sélectivité en ester est relativement modeste (45%). A 80°C, la sélectivité augmente (81%) mais la conversion n'atteint plus que 75%.

Une pression trop importante de CO induit donc une désactivation progressive du catalyseur. Lorsque la concentration en palladium initialement chargée est faible, la totalité de celui-ci est rapidement convertie en espèces palladiées inactives. En revanche, à plus forte concentration en palladium, une partie de ce dernier peut jouer initialement son rôle de catalyseur de la réaction de méthoxycarbonylation avant d'être désactivé.

Une tendance similaire à celle-ci a déjà été signalée lors de l'alcoxycarbonylation d'halogénures aryliques catalysée au palladium. Des études infra rouge in situ sous pression de CO, avaient amené les auteurs à conclure à la formation d'espèces palladiées polymériques ou de clusters palladium-carbonyle inactifs (ou très peu actifs) lorsque le rapport Pd / phosphine est faible (inférieur à 4).^{82,83}

⁸² W. R. Moser, A. W. Wang, N. K. Kildahl, J. Am. Chem. Soc. **1988**, 110, 2816.

⁸³ W. R. Moser, A. W. Wang, N. K. Kildahl, Chem. Ind. **1990**, 40, 137.

Dans le cas du formiate de méthyle, l'excellence des résultats obtenus peut s'expliquer par une très faible pression de CO dans le réacteur (l'étape limitante du processus global d'alcooxycarbonylation étant, comme indiqué précédemment, l'étape de décarbonylation du formiate) évitant ainsi la formation d'espèces palladiées inactives. Il est aussi à noter qu'avec le formiate, la production de CO en cours de réaction peut être facilement contrôlée en ajustant la teneur en méthanol en début de réaction et en jouant sur la température, tout en assurant la stœchiométrie de la réaction qui devient cruciale avec le système méthanol - CO lorsque la pression diminue trop.

II.2 Limites du système méthanol - $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ - CO

Les essais préliminaires de méthoxycarbonylation du chlorure de benzyle en milieu méthanolique ayant montré l'influence très favorable d'une diminution de la pression de CO jusqu'à 1 bar, il était logique d'essayer d'étudier le comportement du système pour des pressions inférieures. De plus, si l'effet de la pression de CO sur la carbonylation d'halogénures a été mentionnée occasionnellement dans différentes publications, il n'y a pas eu à notre connaissance d'étude systématique dans le domaine des basses pressions.

D'un point de vue pratique pour éviter les difficultés liées à une pression de CO dans le réacteur inférieure à la pression atmosphérique, nous avons pris l'option de faire varier la pression en alimentant le réacteur avec un mélange constitué de CO et de gaz inerte, en ajustant la proportion de ce dernier pour avoir la pression partielle de monoxyde de carbone désirée.

Se posait toutefois le problème de la stœchiométrie de la réaction qui implique un apport continu du mélange CO / gaz inerte ainsi qu'une évacuation de ce dernier. Cet apport ne peut être réalisé facilement que par un "balayage" du réacteur par le mélange gazeux CO + inerte (sous pression atmosphérique). Or, ce "balayage" est totalement incompatible avec une température de réaction supérieure ou proche de la température d'ébullition du méthanol (64°C), sous peine de vaporiser et entraîner ce dernier, de ce fait le système a été testé dans des conditions très douces : 30°C

II.2.1 Mise en œuvre de la réaction.

Les premiers essais sous faible pression de CO (0,5 à 3 bar absolu) et à 30°C, ont été effectués en introduisant le mélange gazeux aussitôt après les réactifs et avant chauffage et agitation du milieu réactionnel. Ils ont toujours conduit à un très faible rendement en phénylacétate de méthyle (par exemple, rdt = 14% sous 3 bar de CO). La réaction s'arrête très rapidement et il y a systématiquement apparition d'un précipité jaune vif.

L'analyse IR de ce dernier fait apparaître des bandes d'absorption à 1820 (tf), 1845 (tf) et 1955 (f) cm^{-1} ; celles-ci sont caractéristiques de complexes carbonyles. Elles ont été assignées d'après les données de la littérature au cluster $\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4$ (majoritaire) et au complexe $\text{PdCO}(\text{PPh}_3)_3$.⁶²

Ces résultats laissent à penser que lorsque la réduction du précurseur catalytique a lieu en présence de CO, ce dernier réagit rapidement avec $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ initialement formé pour donner différents complexes carbonyles du palladium. Ceux-ci sont inactifs dans nos conditions de réactions d'une part parce qu'ils sont insolubles et d'autre part parce qu'ils sont coordinativement saturés et pas suffisamment nucléophiles pour réagir avec le chlorure de benzyle.

Pour contourner cette difficulté, nous avons cherché à effectuer la réduction du palladium en absence de CO. Le milieu réactionnel (méthanol, PhCH_2Cl , $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) a été préchauffé à 40°C sous atmosphère inerte pendant 30 minutes, puis refroidi à 30°C et enfin après plusieurs purges, l'autoclave est mis sous pression. Un ballast relié au réacteur par l'intermédiaire d'un détendeur permet de maintenir la pression et la nature du mélange gazeux constante pendant toute la durée de la réaction.

Appliquant cette procédure de prétraitement du précurseur catalytique, le rendement en ester atteint 94% avec une sélectivité proche de 100% après 3 h et sous 3 bar de CO pur (seules des traces d'éther sont observées).

Néanmoins des essais utilisant ce mode opératoire se sont avérés non reproductibles quant à l'obtention d'un bon rendement en ester. Après examen approfondi des divers tests, il est apparu que les résultats n'étaient cohérents que lorsque la réaction était effectuée dans des conditions identiques d'agitation et dans un même réacteur.

Prenant en compte ces résultats, les études suivantes ont été réalisées dans des conditions d'agitation normalisées et reproductibles (c'est à dire dans le même réacteur et avec des vitesses d'agitation contrôlées).

II.2.2 Influence de la durée de la phase de prétraitement.

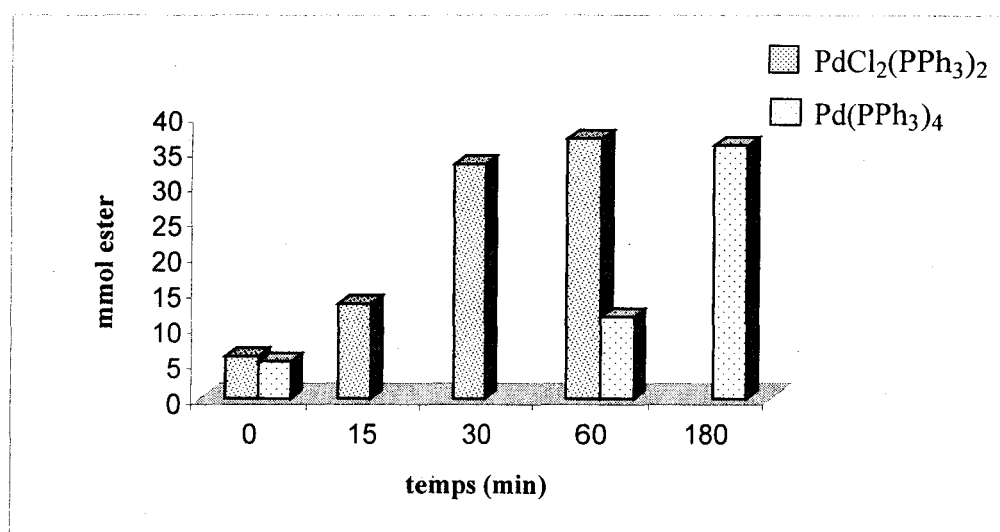
La figure suivante (figure 1) montre l'influence de la durée de la phase de prétraitement du précurseur catalytique avant l'introduction de CO. Une heure de chauffage à 40°C semble un temps suffisant pour atteindre une activité catalytique maximale.

Une température plus élevée pendant cette phase de prétraitement permettrait de réduire considérablement sa durée mais augmenterait le risque d'une décomposition du méthylate de magnésium (cf. partie bibliographique Ib.5.1.2).

D'autre part, afin de contrôler que la phase de prétraitement ne correspond pas uniquement à la réduction du Pd (II) par les ions méthylate, le complexe Pd(PPh₃)₄ a été testé comme précurseur catalytique. De manière surprenante, sans prétraitement, le rendement en ester est encore très faible (plus faible qu'avec PdCl₂(PPh₃)₂), et en fin de réaction la totalité du palladium se retrouve sous forme du complexe PdCO(PPh₃)₃.

En revanche, une bonne activité et un bon rendement peuvent encore être retrouvés, si on effectue une phase de prétraitement selon la même procédure, mais d'une durée supérieure (3 h) à celle requise pour le complexe palladié chloré (1 h).

Figure 1 : Effet du prétraitement du système catalytique sur le rendement en produit d'alcoycarbonylation du chlorure de benzyle



Conditions de réaction : PhCH₂Cl 52,14 mmol, Mg(OCH₃)₂ 18,5 mmol, [Pd] 0,14 mmol, méthanol 25 ml, température 30°C, P_{CO} = 3 bar, vitesse d'agitation = 320 trs / min, durée de réaction 3 h.

II.2.3 Influence de la pression de CO.

L'influence de la pression de CO sur la réaction a été étudiée à deux vitesses d'agitation standardisées : 320 et 800 t / min. A faible agitation, l'activité croît régulièrement lorsque la pression absolue de CO augmente de 1 bar jusqu' à 3-3,5 bar (tableau 4, figure 2).

Tableau 4 : Influence de la pression de CO sur la méthoxycarbonylation du chlorure de benzyle sous faible vitesse d'agitation

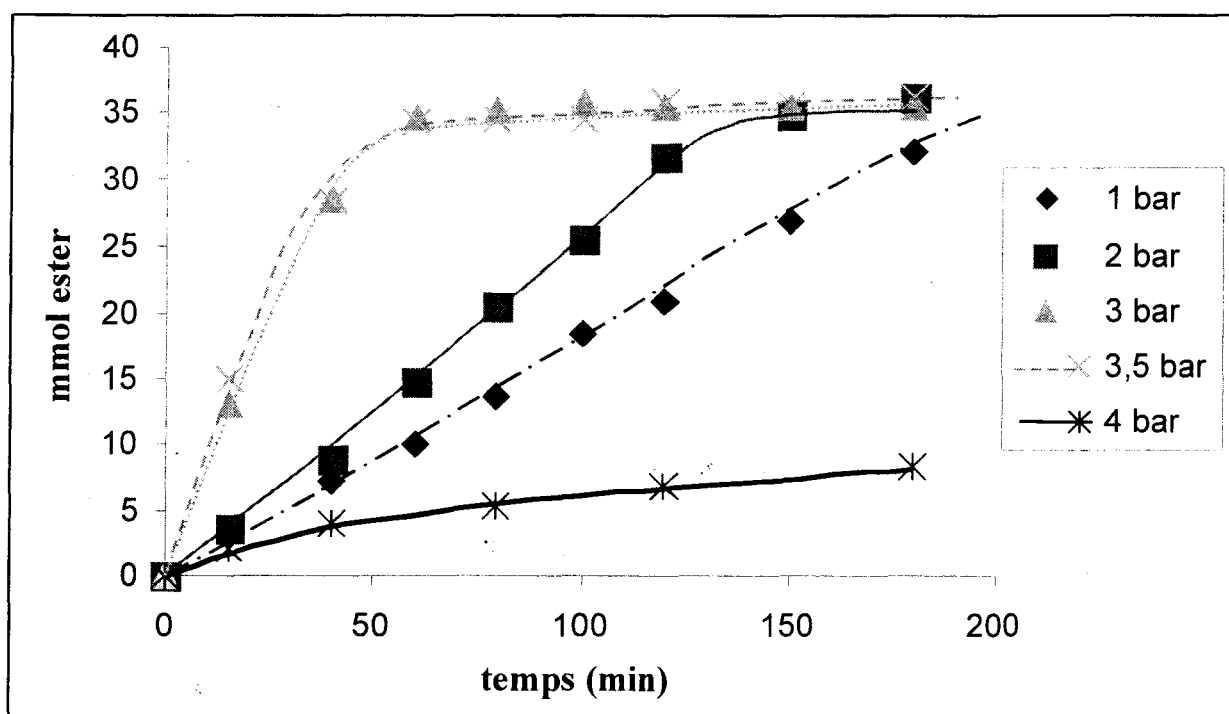
essai	P _{CO} (bar)	t (h)	conversion (%)	sélectivité (%)	activité (h ⁻¹)
1	1	4	94	95,3	95
2	2	3	95	96,8	175
3	3	1,5	96	95,0	310
4	3,5	1,5	97	94,8	305
5	4	4	9	23	20
6 ^a	4	3	97		

Conditions de réaction : Phase de prétraitement de 1 h à 40°C, PhCH₂Cl 52,14 mmol, Mg(OCH₃)₂ 18,5 mmol, PdCl₂(PPh₃)₂ 0,14 mmol, méthanol 25 ml, température 30°C, vitesse d'agitation = 320 trs / min, ^aP_{CO} 4 bar et PhCH₂Cl 78,2 mmol.

Une augmentation supplémentaire de celle-ci à 4 bar a pour effet de faire chuter très brutalement l'activité, le rendement obtenu en 3 h de réaction passant de 97% à 9%. Il est toutefois à noter qu'avec une concentration plus grande en substrat la pression qui conduit à la désactivation du catalyseur est plus élevée puisque sous quatre bar la réaction va à conversion totale.

Quantifié en terme de vitesse de cycle du catalyseur (calculée à partir de la conversion à 40 min) celle-ci passe par un maximum de 310 h^{-1} à 3 bar de CO puis diminue fortement à 20 h^{-1} pour une pression de 4 bar. L'activité maximale obtenue bien qu'inférieure à celle observée avec le formiate de méthyle (900 h^{-1} mais à 120°C au lieu de 30°C), est remarquable vis à vis des résultats de la littérature compte tenu des conditions très douces.

Figure 2: Effet de la pression de CO sur la méthoxycarbonylation du chlorure de benzyle sous faible vitesse d'agitation



Conditions de réaction : PhCH_2Cl 52,14 mmol, $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ 18,5 mmol, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 0,14 mmol, méthanol 25 ml, température 30°C , vitesse d'agitation 320 trs / min.

A vitesse d'agitation plus élevée, une tendance similaire est observée (tableau 5, figure 3) avec initialement augmentation de l'activité avec la pression de CO puis diminution lorsque la pression est trop élevée.

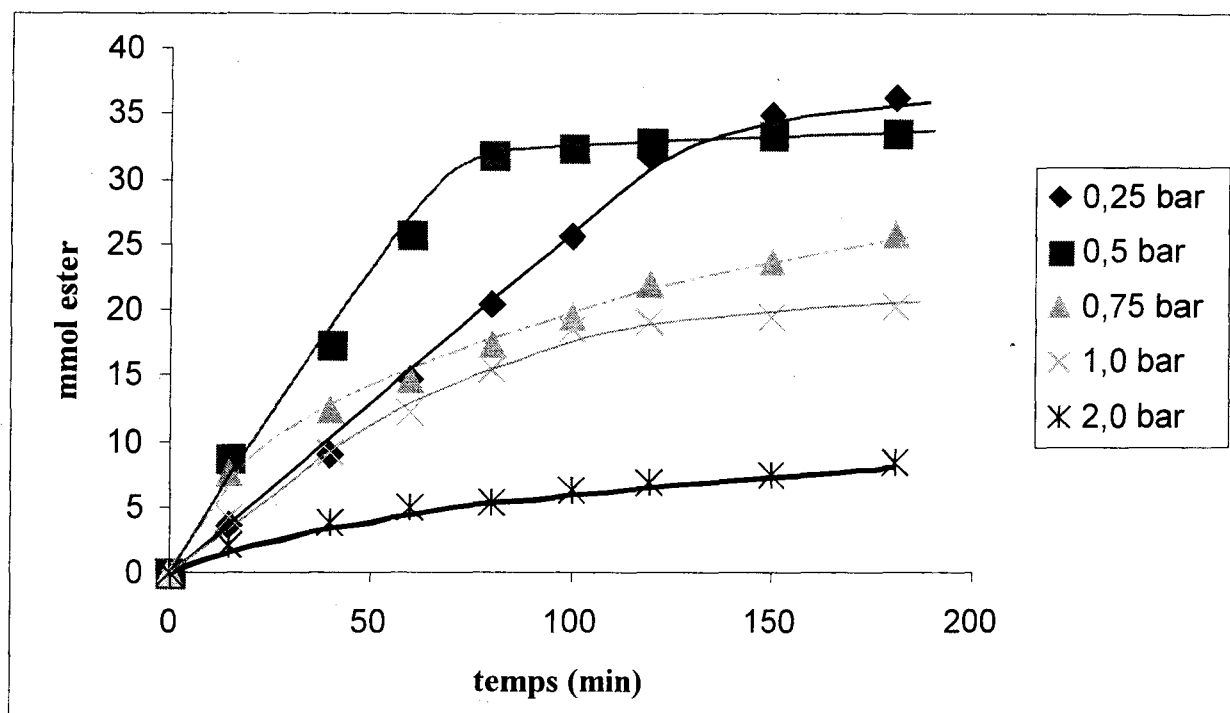
Tableau 5 : Influence de la pression de CO sur la métoxycarbonylation du chlorure de benzyle sous forte vitesse d'agitation

essai	P _{CO} (bar)	t (h)	conversion (%)	sélectivité (%)	activité (h ⁻¹)
6	0,25	3	96,5	95,0	95
7	0,5	3	93	94,9	195
8	0,75	3	71,5	89,5	140
9	1	3	55	89,2	115
10	2	3	22	44,6	45

Conditions de réaction : Phase de prétraitement de 1 h à 40°C, PhCH₂Cl 52,14 mmol, Mg(OCH₃)₂ 18,5 mmol, PdCl₂(PPh₃)₂ 0,14 mmol, méthanol 25 ml, température 30°C, vitesse d'agitation 800 trs / min.

Toutefois à l'examen des courbes vitesse de cycle du catalyseur en fonction de la pression de CO (figure 4), il apparaît que le maximum est largement décalé et se produit pour une pression beaucoup plus faible : 0,5 bar au lieu de 3 bar. De plus la plage de pression correspondant au maximum est beaucoup plus réduite puisque sous 0,75 bar l'activité diminue déjà fortement.

Figure 3 : Effet de la pression de CO sur la méthoxycarbonylation du chlorure de benzyle sous forte vitesse d'agitation

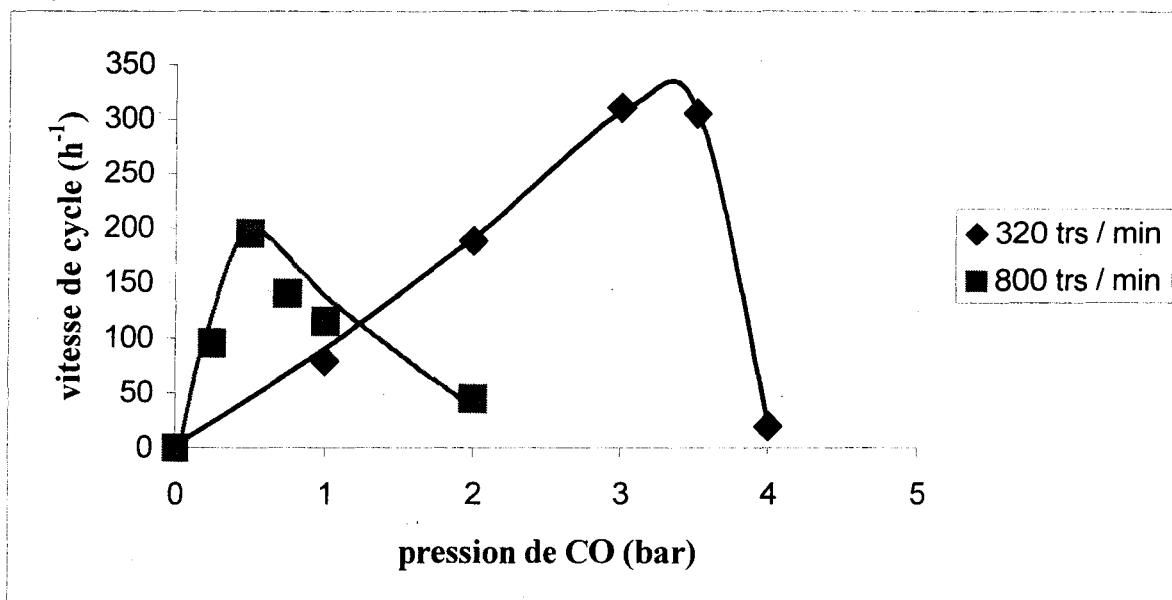


Conditions de réaction : PhCH_2Cl 52,14 mmol, $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ 18,5 mmol, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 0,14 mmol, méthanol 25 ml, température 30°C, vitesse d'agitation 800 trs / min.

Il est aussi à remarquer que dans les deux cas l'augmentation initiale d'activité est directement proportionnelle à la pression de CO (cf. figure 4). En revanche les phases de désactivation diffèrent puisqu'elle est extrêmement rapide sous faible agitation alors qu'elle est plus progressive à vitesse d'agitation élevée.

D'autre part, lors d'expériences réalisées dans un autre réacteur de géométrie différente mais avec les mêmes vitesses d'agitation, les mêmes phénomènes sont globalement observés mais avec des activités maximales et des pressions de CO correspondant à ce maximum différentes.

Figure 4 : Influence de la pression de CO sur l'activité du catalyseur



Conditions de réaction : PhCH₂Cl 52,14 mmol, Mg(OCH₃)₂ 18,5 mmol, PdCl₂(PPh₃)₂ 0,14 mmol, méthanol 25 ml, température 30°C; activité catalytique à t = 40 min.

Ces observations mettent en relief le rôle prépondérant du transfert de matière du CO de la phase gaz vers la phase liquide pour obtenir de bonnes activités.

Elles montrent aussi que l'optimisation de la réaction, dans une optique synthétique par exemple, ne peut se faire qu'en prenant en compte l'ensemble des paramètres qui régissent ces transferts de matière gaz - liquide.

Finalement, il est à noter que lorsque la pression de CO est trop grande, la formation d'un précipité jaune en cours de réaction est encore observée. Son analyse IR montre l'apparition d'une nouvelle bande à 1860 cm⁻¹ qui n'a pu être attribuée formellement, en plus de celles à 1845 et 1955 cm⁻¹ déjà rencontrées et qui correspondaient à Pd₃(CO)₃(PPh₃)₄. Ce précipité testé en catalyse est inactif.

II.2.4 Influence de la concentration des réactifs.

Dans les différents essais décrits précédemment le chlorure de benzyle était systématiquement en excès par rapport au méthylate de magnésium par conséquent sa conversion n'était jamais totale et le rendement était calculé bien évidemment par rapport au réactif en défaut.

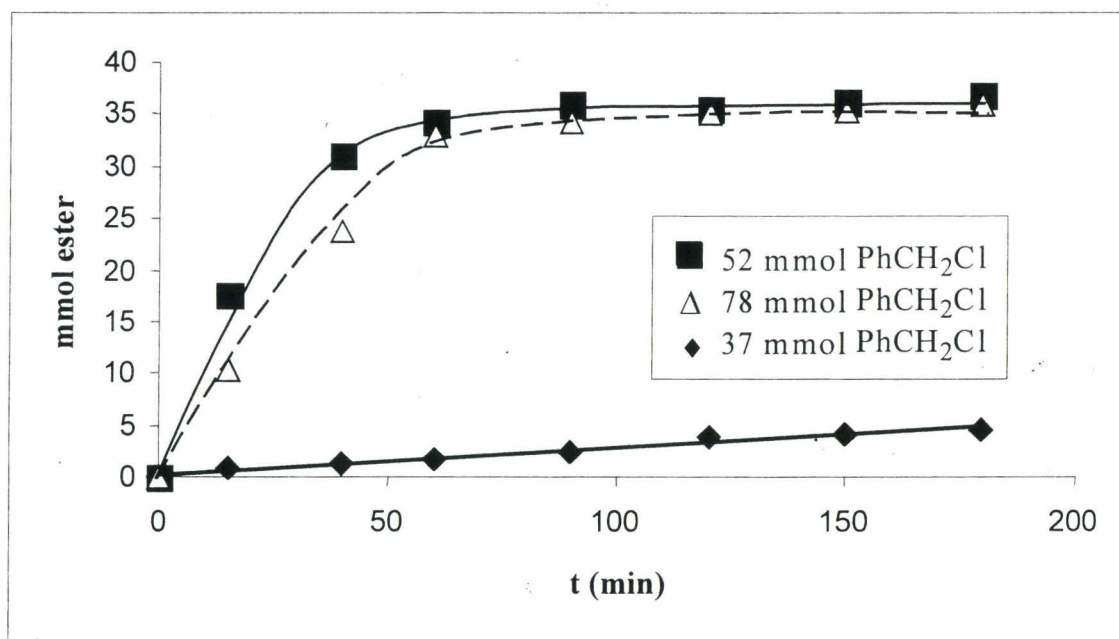
Cherchant à obtenir une conversion totale du substrat, l'influence sur le cours de la réaction de la quantité de PhCH_2Cl initialement chargée a été examinée à teneur en $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ constante (figure 5).

L'utilisation d'une quantité stœchiométrique de chlorure de benzyle par rapport aux ions méthylates, correspondant à une diminution de sa concentration par rapport aux essais conventionnels est très défavorable puisque dans ces conditions le rendement en 3 h ne dépasse par 12%.

En contrepartie, une augmentation de 50% de la quantité de PhCH_2Cl par rapport à un essai standard n'a que peu d'influence.

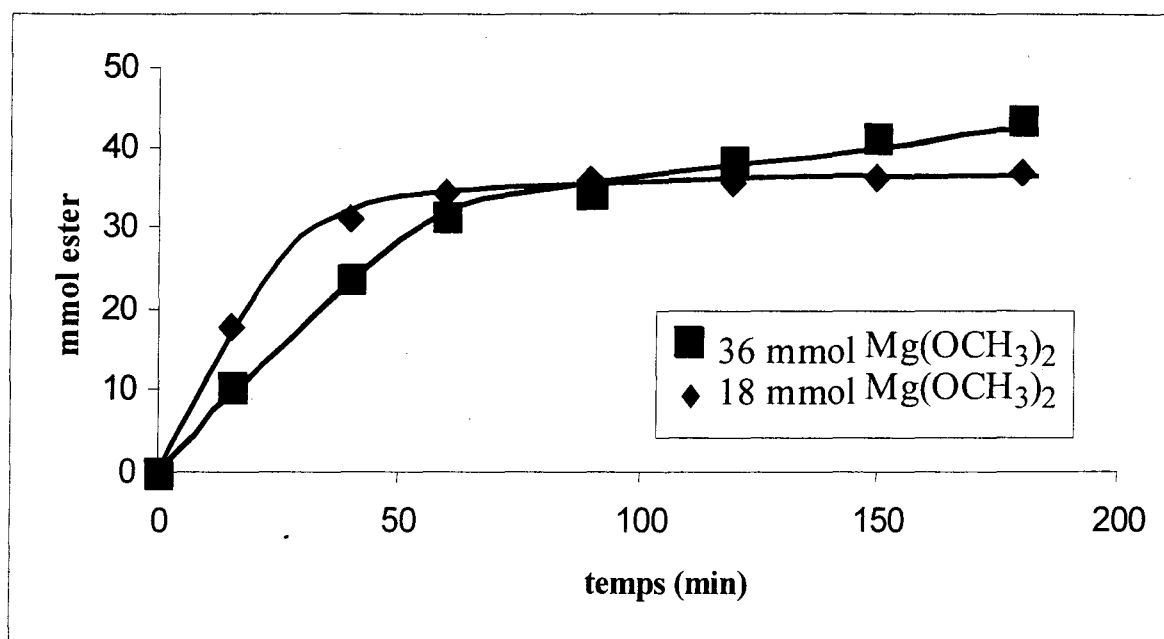
Dans le même ordre d'idée, lorsque la quantité de $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ est doublée (ce qui correspond à environ 40% d'excès par rapport à PhCH_2Cl) la quantité d'ester obtenu croit faiblement sans que la conversion soit totale (rendement en ester = 83%, calculé par rapport à PhCH_2Cl réactif en défaut dans ces conditions). (figure 6)

Figure 5 : Influence de la concentration de PhCH_2Cl



Conditions de réaction : Phase de prétraitement de 1 h à 40°C, $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ 18,5 mmol, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 0,14 mmol, méthanol 25 ml, température 30°C, $P_{\text{CO}} = 3$ bar, vitesse d'agitation 320 trs / min.

Figure 6 : Influence de la quantité de méthylate de magnésium sur la méthoxycarbonylation du chlorure de benzyle



Conditions de réaction : Phase de prétraitement de 1 h à 40°C, PhCH₂Cl 52,14 mmol, PdCl₂(PPh₃)₂ 0,14 mmol, méthanol 25 ml, température 30°C, P_{CO} = 3 bar, vitesse d'agitation 320 trs / min.

II.2.5 Influence de la nature du ligand et du rapport ligand / Palladium.

En catalyse homogène, il est souvent possible de jouer sur l'activité et la sélectivité de la réaction en modifiant la nature et le nombre de ligands coordonnés au centre métallique. En particulier, dans notre cas, certaines étapes élémentaires du cycle catalytique (en particulier l'addition oxydante du dérivé halogéné sur le complexe palladié PdL₂, L = phosphine) ainsi que la tendance du complexe PdL₂ à réagir avec le CO pour former des complexes ou clusters carbonyles inactifs, doivent dépendre de la nature de la phosphine.

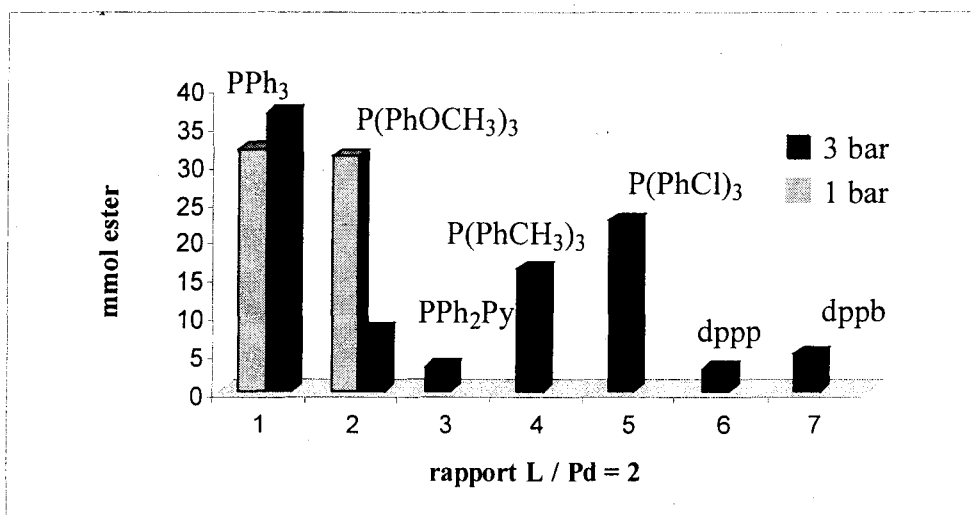
En faisant varier celle-ci, il était envisageable de favoriser l'addition oxydante aux dépens de la "clustérisation" et diminuer ainsi la sensibilité du système catalytique à la pression de CO.

Différents précurseurs catalytiques PdCl₂L₂, ont donc été préalablement synthétisés par action de la phosphine L sur le complexe PdCl₂(PhCN)₂ puis testés en catalyse.

Dans un premier temps, les ligands bidentates : 1,3-bis(diphénylphosphine)propane (dppp) et 1,4-bis(diphénylphosphine)butane (dppb) ont été choisis, en raison d'une plus grande basicité que celle de PPh_3 (favorisant l'addition oxydante).

Aussi bien avec la dppp que la dppb, on note une inhibition quasi totale de l'activité catalytique en comparaison de celle de PPh_3 .

Figure 7 : Influence de la nature de ligand lors de la métoxcarbonylation du chlorure de benzyle catalysée au palladium



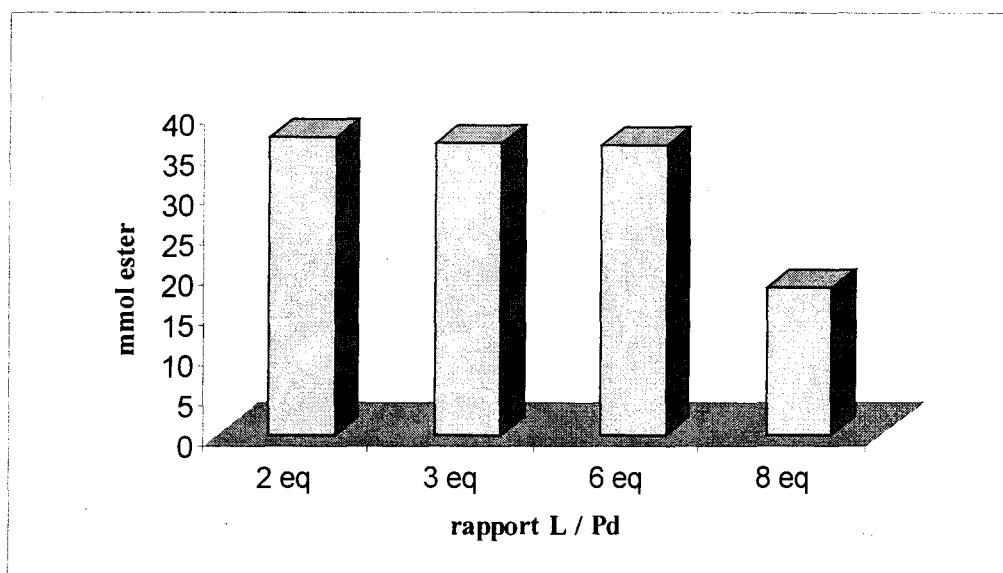
Conditions de réaction : Phase de prétraitement de 1 h à 40°C, $\text{Mg(OCH}_3)_2$ 18,5 mmol, PhCH_2Cl 52,14 mmol, PdCl_2Ln 0,14 mmol (n = 1, 2), méthanol 25 ml, température 30°C, temps de réaction 3 h.

Dans ces conditions dans un deuxième temps pour ne pas trop modifier le système catalytique, nous nous sommes intéressés à des phosphines proches de PPh_3 , la modulation des propriétés stériques et électroniques provenant de la présence de différents substituants en para sur les cycles benzéniques.

Quel que soit le substituant : électroattracteur conduisant à une moins grande basicité de la phosphine (donc à une addition oxydante moins facile du complexe palladié), ou donneur, les résultats obtenus sont au mieux voisins de ceux observés avec PPh_3 et généralement moins bons en particulier sous 3 bar de pression de CO et sans qu'il y ait une classe qui soit nettement supérieure à l'autre.

L'influence de la quantité du ligand L sur la réaction a aussi été étudiée avec le système catalytique $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2 / \text{PPh}_3$ (PPh_3 donnant les meilleurs résultats) en faisant varier le rapport L / Pd entre 2 et 8.

Figure 8 : Influence de la teneur en triphénylphosphine sur la méthoxycarbonylation du chlorure de benzyle



Conditions de réaction : Phase de prétraitement de 1 h à 40°C, $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ 18,5 mmol, PhCH_2Cl 52,14 mmol, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)$ 0,14 mmol, méthanol 25 ml, température 30°C, temps de réaction 3 h, $P_{\text{CO}} = 3$ bar, vitesse d'agitation 320 trs / min.

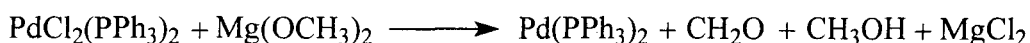
Jusqu'à six équivalents de phosphine par palladium ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ + quatre équivalents de PPh_3 libre) le rendement et l'activité sont peu affectés. Au-dessus, l'activité diminue nettement.

II.3 Aspect mécanistique et interprétation des résultats.

Il est bien établi que lorsque PPh_3 est utilisé comme ligand dans les réactions d'alcoycarbonylation de dérivés halogénés, l'espèce catalytique active est le complexe insaturé $\text{Pd}(\text{PPh}_3)$ (voire $\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{X}^-$).^{56,84} Cette espèce peut provenir soit de la réduction d'un composé divalent du palladium par exemple $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ou de la dissociation de deux phosphines si $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ est utilisé comme précurseur catalytique.

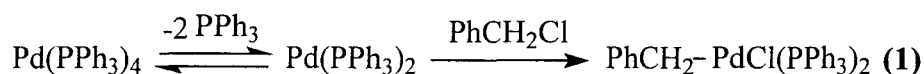
⁸⁴ C. Amatore, A. Jutand, A. Suárez, J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 9531.

Sans CO, la réduction de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ peut être accomplie par action d'une base, par exemple ici les ions méthylates selon la réaction :



Le complexe coordinativement insaturé $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ ainsi obtenu est très réactif et peut réagir rapidement avec PhCH_2Cl si ce dernier est présent dans le milieu (ou se décomposer selon la nature du solvant en palladium métallique en absence d'un excès de ligand et / ou de réactif) conduisant ainsi à un complexe alkyle-palladium à savoir le trans- $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$, **1**.

Partant du précurseur $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, la formation du complexe **1** est plus difficile car elle suppose la dissociation de deux phosphines⁸⁵ et la compétition vis à vis de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$, du chlorure de benzyle et des phosphines libres.



En revanche lorsque la réduction de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ est effectuée sous CO, celui-ci participe initialement à cette étape de réduction ou réagit rapidement avec le complexe $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ ainsi formé pour conduire à des complexes carbonyles du palladium. La formation de tels composés par barbotage de CO à travers une solution basique de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ a déjà été décrite dans le premier chapitre (schéma 24).

Ces composés sont d'une part coordinativement saturés et d'autre part du fait de la présence du ligand CO (faiblement σ donneur, fortement π accepteur), sont trop pauvres en électrons pour induire une addition oxydante facile du chlorure de benzyle.⁶³

La mise en évidence des complexes $\text{Pd}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ et $\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4$ lorsque la réaction est effectuée sans phase de prétraitement est un argument en faveur de cette hypothèse.

La figure ci-dessous schématise ces deux processus d'initiation de la catalyse lors de la phase de prétraitement.

⁸⁵ C. Amatore, A. Jutand, F. Khalil, M. A. M'Barki, L. Mottier, *Organometallics* **1993**, 12, 3168.

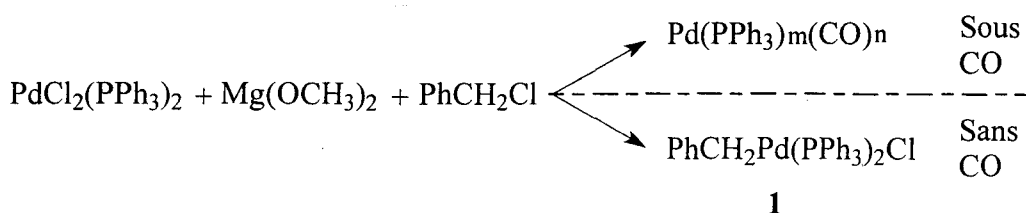


Schéma 32 : Phase de prétraitement en présence ou en l'absence de monoxyde de carbone.

On peut donc admettre que la phase de prétraitement du système catalytique avant la mise sous CO, correspond à la formation du complexe **1** que ce soit au départ de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ou $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Dans ce dernier cas la durée de la phase de prétraitement doit être plus longue car la formation de **1** est plus difficile comme indiqué ci-dessus.

A la fin de la phase de prétraitement lorsque le complexe **1** préformé est mis en contact avec CO, celui-ci s'insère dans la liaison palladium-alkyle pour conduire à un complexe trans-acyle-palladium **2**.

Finalement ce dernier réagit avec un ion méthylate en donnant le phénylacétate de méthyle et en régénérant l'espèce catalytique active $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$.

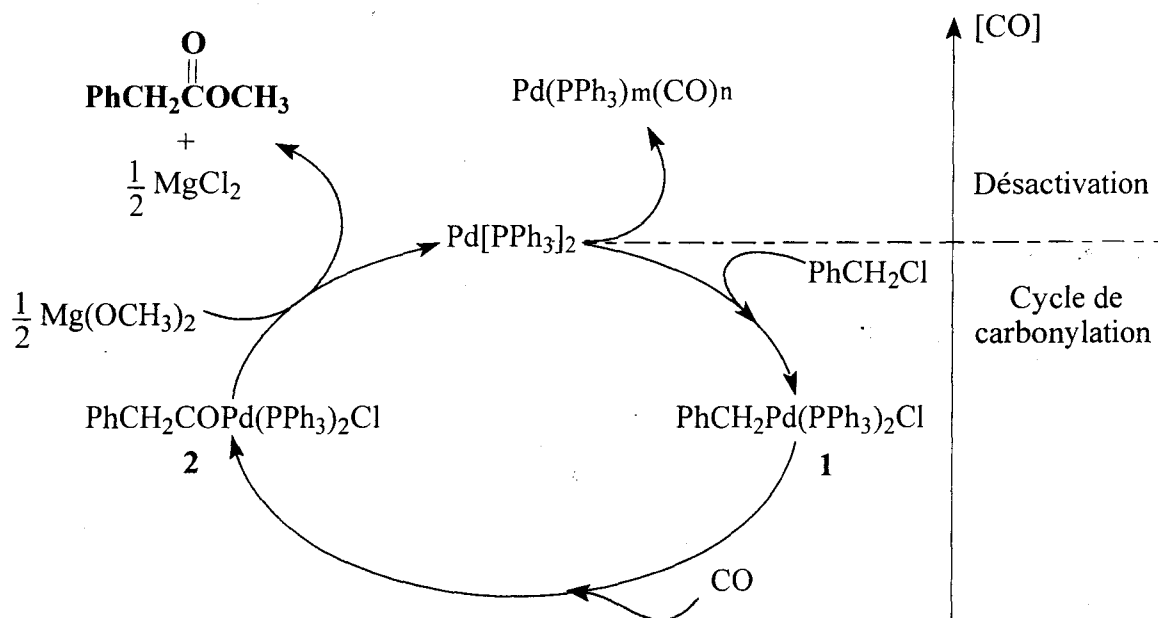


Schéma 33 : Cycle catalytique de l'alcoxycarbonylation du chlorure de benzyle.

A la fin de ce premier tour de cycle catalytique classique, deux réactions compétitives impliquant $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ peuvent avoir lieu, à savoir : l'addition oxydante de PhCH_2Cl relançant ainsi le cycle catalytique, ou la coordination de CO conduisant à des complexes carbonyles du palladium et finalement à la désactivation du catalyseur. La vitesse relative de ces deux processus est fonction des concentrations en PhCH_2Cl et surtout en CO dans la phase liquide. Cette dernière peut être très différente selon les conditions.

Ainsi, en absence de toute phase de prétraitement du système catalytique, lorsque le milieu est mis en contact avec CO, sa concentration dans la phase liquide atteint rapidement l'équilibre thermodynamique d'absorption (ce qui correspond à la concentration maximale de CO en phase liquide pour une pression donnée en phase gaz : $[\text{CO}] = 9,24 \times 10^{-3} \text{ mol / l}$ dans le méthanol sous 1 bar à 25°C).¹ En effet le CO n'est pratiquement pas consommé en début de réaction avant réduction du précurseur catalytique puisque celle ci est relativement lente en particulier en raison de la faible solubilité de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ dans le milieu réactionnel dans ces conditions de température très douces.

Compte tenu de cette concentration maximale en CO en phase liquide l'addition oxydante de PhCH_2Cl sur le complexe $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ au fur et à mesure de sa formation, ne peut concurrencer la coordination de CO induisant une désactivation du catalyseur. Un comportement identique est observé avec $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ lorsqu'il est mis en œuvre sans phase de prétraitement.

A contrario, lorsque l'introduction de CO dans le réacteur suit la phase de prétraitement, c'est à dire n'a lieu qu'après formation du complexe **1**, la réaction suit un cours totalement différent puisqu'il n'y a pas désactivation du catalyseur alors qu'après un cycle le complexe actif $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ est régénéré.

Pour expliquer cette apparente contradiction, il faut considérer que lorsque le complexe préformé **1** est mis sous atmosphère de CO, la quantité de ce dernier qui diffuse de la phase gazeuse dans la solution est rapidement consommée par réaction avec **1** pour donner l'acyle-palladium **2** et finalement le phénylacétate de méthyle. De ce fait la concentration en CO au sein de la phase liquide demeure toujours faible dès lors que sa vitesse de diffusion de la phase gazeuse vers la phase liquide reste inférieure à la vitesse de sa consommation. C'est à dire en fait, dès lors que la vitesse de chaque étape du cycle catalytique est supérieure à la vitesse de

diffusion de CO. Dans ces conditions la vitesse du processus global de carbonylation du chlorure de benzyle est gouvernée par la vitesse de diffusion de CO.

Finalement tant que la concentration en CO au sein du liquide reste suffisamment faible, l'addition oxydante de PhCH_2Cl amorçant le cycle catalytique est prépondérante devant la formation des composés carbonylés du palladium inactifs et la réaction peut se poursuivre.

Cette hypothèse est en parfait accord avec le rôle prépondérant du transfert de matière mis en évidence dans les nombreux essais décrits précédemment.

De fait d'après les lois de la diffusion, toutes choses égales par ailleurs, la vitesse de la diffusion doit augmenter proportionnellement à la pression. C'est bien ce qui est observé avant que la vitesse de la diffusion ne soit trop élevée et induise une désactivation du système (voir figure 4 vitesse de cycle = $f(P_{\text{CO}})$).

Le maximum d'activité du système est donc obtenu pour une pression de CO conduisant à une vitesse de diffusion égale à la vitesse de la réaction. Pour des pressions inférieures, le transfert de matière contrôle la cinétique globale du processus, alors que pour des pressions supérieures le catalyseur se désactive.

De même, le fait que la diffusion augmente avec l'efficacité de l'agitation permet d'expliquer une désactivation du système sous forte agitation pour des pressions de CO plus faibles que sous agitation modérée. Ceci permet aussi de rendre compte des différences observées lors du changement de réacteur, la géométrie de celui-ci pouvant affecter fortement l'efficacité de l'agitation et du transfert de matière.

Par ailleurs, dans des conditions d'activité optimale, toute diminution de la vitesse d'une étape du cycle catalytique conduit à une consommation du CO moins rapide, donc à une augmentation de sa concentration en phase liquide et finalement à une désactivation du catalyseur. Du fait de cette dernière, la concentration de CO augmente encore et par effet boule de neige, la réaction s'arrête brutalement.

En particulier, la vitesse de l'addition oxydante, première étape du cycle catalytique est fonction de la concentration en substrat PhCH_2Cl . Comme ce dernier est progressivement transformé en phénylacétate de méthyle sa concentration diminue progressivement au cours du temps ainsi que la vitesse de l'addition oxydante, lorsque cette dernière est trop faible, la concentration en CO en solution augmente et le catalyseur se désactive. Ceci explique que

même en présence d'un excès de méthylate de magnésium, la conversion totale du chlorure de benzyle n'est jamais atteinte (cf. figure 6).

En d'autres termes parmi toutes les étapes du cycle catalytique, l'étape d'addition oxydante est celle qui limite le processus chimique.

Toutefois dans des conditions de catalyse efficace ($P_{CO} < 3,5$ bar), l'augmentation de la quantité de PhCH_2Cl dans le but de favoriser l'addition oxydante n'a quasiment pas d'effet sur la vitesse de l'alcoxycarbonylation puisque celle-ci est limitée par la diffusion de CO. En revanche, il est possible d'effectuer la réaction sous une pression de CO plus élevée (4 bar) sans désactivation (cf. tableau 4, essai 6).

Dans le même ordre d'idée, une diminution de la concentration en précurseur catalytique a un effet néfaste sur la réaction qui s'arrête très prématurément du fait que le CO en solution est moins rapidement consommé et donc que sa concentration augmente.

Un grand excès de phosphine ajoutée en début de réaction en vue d'éviter la formation de clusters carbonyles inactifs n'est pas non plus efficace du fait là encore d'une diminution de la concentration de l'espèce active PdL_2 en solution via l'équilibre $\text{PdL}_2 / \text{PdL}_4$.

Il est bien connu d'autre part que les étapes d'addition oxydante et d'insertion de monoxyde de carbone dépendent de la nature du ligand coordonné au palladium.⁸⁶ Ainsi une phosphine plus basique que PPh_3 devrait favoriser l'addition oxydante et défavoriser l'insertion de CO.

Or les expériences menées avec ce type de phosphines n'ont pas permis d'améliorer les résultats (cf. figure 7). Il faut donc en conclure que dans ce cas l'insertion de CO devient alors l'étape cinétiquement déterminante du cycle réactionnel dont la vitesse globale est inférieure à celle observée avec PPh_3 . Dans ces conditions la consommation de CO diminue, sa concentration en solution augmente et le palladium est désactivé.

Il est aussi à noter qu'à la fin d'une réaction effectuée avec succès dans des conditions standard (c'est à dire avec un excès de PhCH_2Cl), un précipité jaune est apparu dans le mélange réactionnel après une période de refroidissement prolongée.

L'analyse IR de celui-ci après filtration et lavage au méthanol, indique qu'il s'agit d'un composé différent de ceux identifiés lors de la désactivation du catalyseur. De fait, il présente

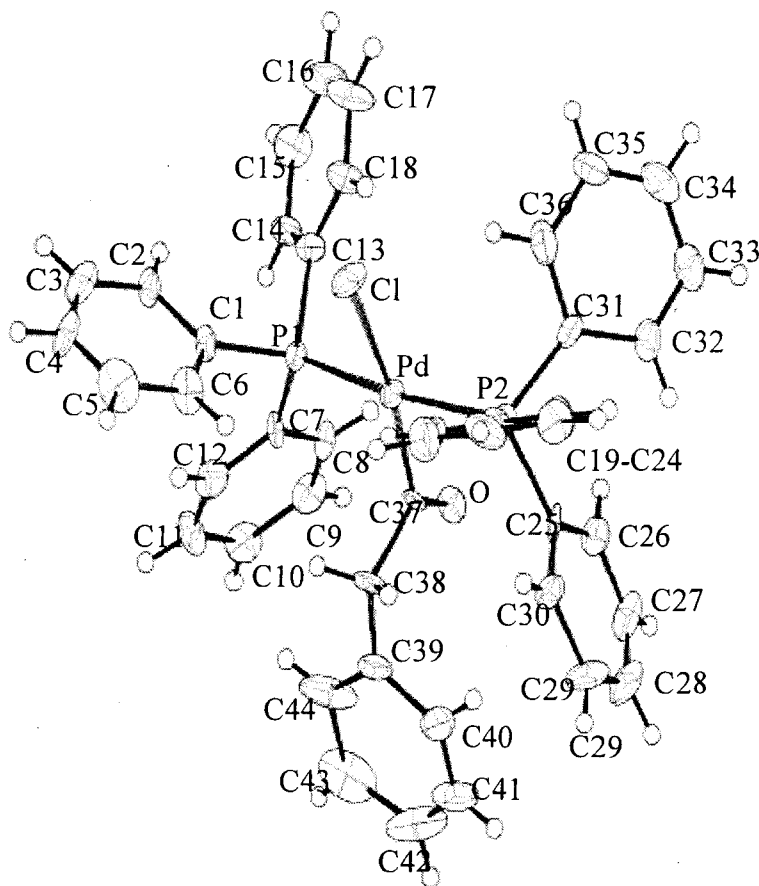
⁸⁶ Y. S. Lin, A. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1998**, 71, 723.

en particulier une bande d'absorption ν_{CO} à 1670 cm^{-1} caractéristique d'un complexe acyle-métal.⁸⁷

Une recristallisation dans un mélange dichlorométhane-pentane fourni des cristaux qui après analyse par diffraction de rayons-X permettent d'établir sans ambiguïté que le composé isolé correspond au *trans*-[Pd(COCH₂Ph)Cl(PPh₃)₂].^{65a}

La figure 9 représente une vue en perspective de ce complexe, les données cristallographiques ainsi que les longueurs de liaison et angles sont rassemblés en annexe.

Figure 9 : Vue en perspective du complexe *trans* - [Pd(COCH₂Ph)Cl(PPh₃)₂].



⁸⁷ M. Kubota, S. C. Boegeman, R. N. Keil, C. G. Webb, *Organometallics* **1989**, *8*, 1616.

La mise en évidence de cet intermédiaire réactionnel est un élément à l'appui du cycle catalytique présenté.

Elle implique aussi que dans les conditions standard, l'arrêt de la réaction est bien dû à un manque d'ions méthylates et non à une désactivation du palladium qui se trouve ainsi préservé de l'action de CO sous forme du complexe acyle.⁸⁸

II.4 Essai visant à éviter la désactivation du catalyseur : catalyse supportée.

Nous avons mis au point une procédure très efficace de méthoxycarbonylation du chlorure de benzyle catalysée au palladium dans des conditions très douces : température proche de l'ambiante, pression de CO voisine de la pression atmosphérique. Ces conditions permettent d'envisager de pouvoir effectuer la réaction en utilisant un matériel standard qui ne soit pas spécifique aux réactions sous pression (autoclave).

Toutefois, nous avons pu montrer que le système catalytique est très sensible aux conditions de transfert du CO de la phase gaz vers la phase liquide et qu'une concentration trop élevée de ce dernier en phase liquide entraîne une désactivation du catalyseur par formation en particulier de cluster carbonyles du palladium.

Malgré différents essais de régénération du système catalytique, en particulier par chauffage en absence de CO, cette dégradation s'est avérée irréversible. Comme d'autre part dans la plage de pression de CO correspondant à l'activité maximale, cette désactivation peut être rapide (en particulier si l'agitation est un peu trop efficace) cela entraîne une instabilité potentielle de la réaction. Pour éviter cet inconvénient et aussi celui d'avoir à optimiser la pression de CO pour chaque changement d'appareillage, nous avons cherché à éviter la désactivation du catalyseur.

Pour cela, il a été envisagé de maintenir les atomes de palladium éloignés les uns des autres pour empêcher leur agrégation sous forme de cluster. A cette fin nous avons utilisé comme ligand du palladium, un homologue de la triphénylphosphine lié chimiquement à une matrice polymérique constitué d'un copolymère de styrène - divinylbenzène (polystyryl-diphénylphosphine 2% -divinylbenzène), la faible charge en phosphine du matériaux devant permettre une bonne séparation des atomes de palladium.

⁸⁸ R. Gaviño, S. Pellegrini, Y. Castanet, A. Mortreux, O. Mentré, *Appl. Catal.*, **2001**, 217, 91.

Celle-ci sera d'ailleurs accentuée par le faible rapport Pd / P utilisé compte tenu qu'il a été montré que l'efficacité du système catalytique était préservé tant que le nombre de phosphine libre par palladium n'excédait par 6.

Tableau 6: Méthoxycarbonylation du chlorure de benzyle en présence de divinylbenzène polystyryldiphénylphosphine

Essai	P / Pd	P _{CO} bar	Solvant ml	Ester mmol	Ether mmol
1	5	0.5	CH ₃ OH 30	4	3,9
2	5	2	CH ₃ OH 30	10,9	3,7
3	10	2	CH ₃ OH 30	2,3	2,6
4	5	2	CH ₃ OH 5 / CH ₂ Cl ₂ 25	12	1,6
5	5	4	CH ₃ OH 30	4,2	4,2
6	10	4	CH ₃ OH 30	1,5	6,0

Conditions de réaction : Phase de prétraitement de 1 h à 40°C, PhCH₂Cl 52 mmol, Mg(OCH₃)₂ 18.5 mmol, PdCl₂(PhCN)₂ 0.14 mmol, température 30°C; temps de réaction 18 h.

Sous pression de CO modérée (2 bar), le système est beaucoup moins actif que son homologue à base de triphénylphosphine libre. A plus forte pression (4 bar), il est pratiquement inactif.

Deux effets conjugués peuvent être invoqués pour rendre compte de ces résultats :

-l'insolubilité du polymère et donc du catalyseur même en milieu méthanol - dichlorométhane.

-la modification de la nature de la phosphine, la p-tolylphosphine conduit à de moins bons résultats que la triphénylphosphine (cf. figure 7).

II.5 Conclusion

Nous avons montré que les conditions de la réaction sont capitales quant au bon déroulement de l'alcoxycarbonylation du chlorure de benzyle catalysée au palladium.

Ainsi à basse température il est indispensable d'une part de préformer l'espèce catalytique $\text{PhCH}_2\text{-PdCl}(\text{PPh}_3)_2$ avant mise sous CO et d'autre part, de contrôler parfaitement le transfert de matière du CO de la phase gaz vers la phase liquide en ajustant la pression et / ou l'agitation.

Après optimisation de ces différents paramètres le système se révèle très performant puisque des activités de l'ordre de 300 h^{-1} peuvent être obtenues dans des conditions très douces (30°C).

Chapitre III

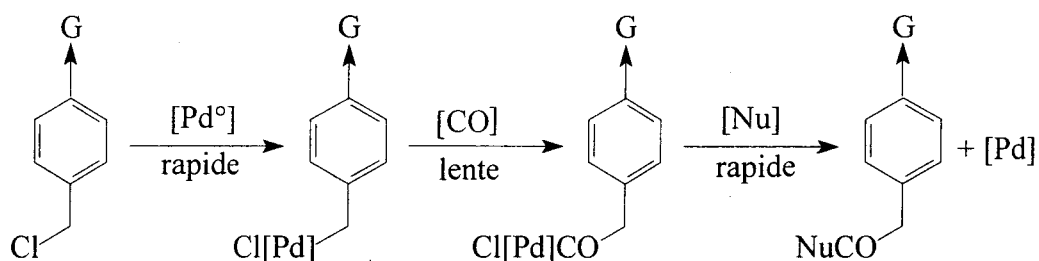
Généralisation du procédé à la méthoxycarbonylation d'autres dérivés benzyliques chlorés

Appliquant la méthodologie de la méthoxycarbonylation du chlorure de benzyle catalysée au palladium, nous avons cherché à l'étendre à d'autres dérivés benzyliques chlorés afin de déterminer le champ d'application de cette méthode.

III.1 Influence de la nature du substituant porté par le cycle aromatique.⁸⁹

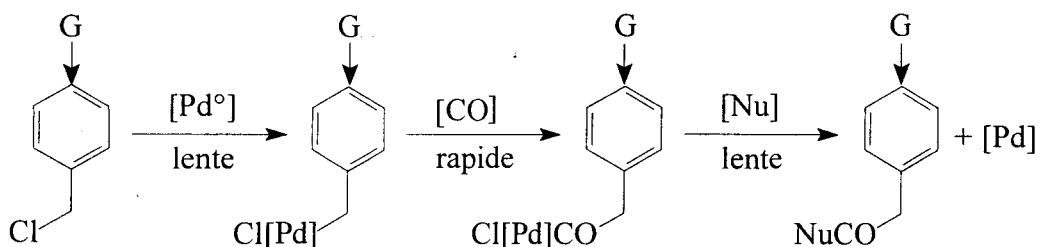
Si l'on raisonne par analogie avec le mécanisme d'alcoxycarbonylation du chlorure de benzyle décrit précédemment et que l'on considère les premières étapes élémentaires du cycle catalytique mis en jeu, la présence d'un groupement électroattracteur sur le noyau benzénique devrait avoir les conséquences suivantes :

- L'addition oxydante sera favorisée
- L'insertion de CO défavorisée
- L'attaque nucléophile sur l'acyle-palladium favorisée.



Un groupement électrodonneur devrait avoir l'effet inverse : addition oxydante défavorisée, insertion de CO favorisée, attaque nucléophile sur l'acyle-palladium défavorisée.

⁸⁹ W. A. Herrmann, C. Broßmer, T. Priermeier, K. Öfele, J. Organomet. Chem. 1994, 481, 97.

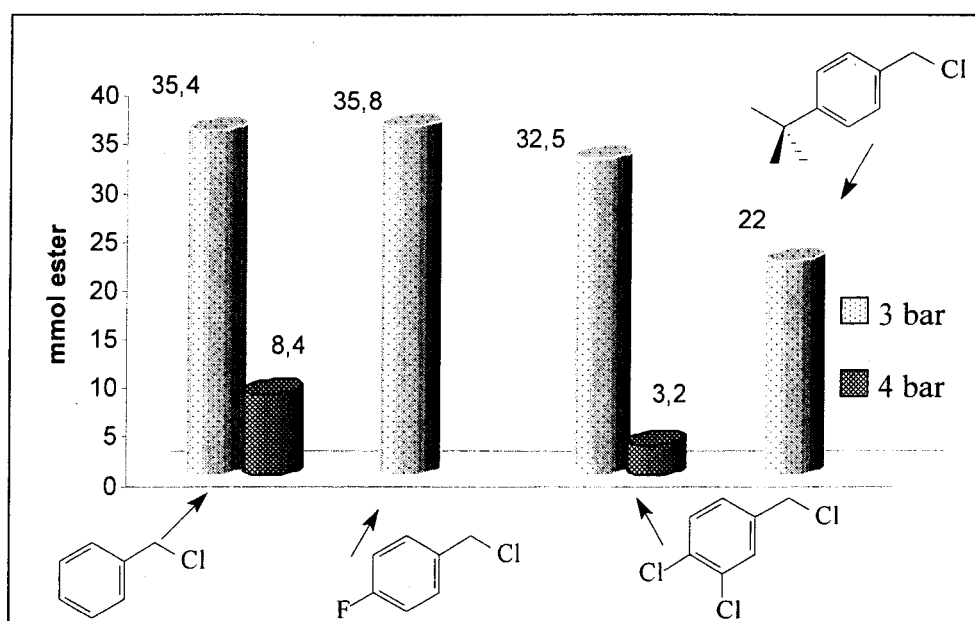


Néanmoins, il est difficile de prévoir l'influence de cette variation sur la vitesse relative des différentes étapes élémentaires (l'étape cinétiquement déterminante pouvant varier selon le substrat) et donc sur la vitesse globale de la réaction, d'autant que la désactivation du catalyseur liée à la consommation de CO est toujours un point crucial du procédé.

Il apparaît (figure 10) que sous 3 bar de CO, les dérivés benzyliques chlorés porteurs de groupements électroattracteurs sont carbonylés avec une vitesse identique (1-(chlorométhyl)-4-fluorobenzène) ou très voisine (3,4-dichloro-1-(chlorométhyl)benzène) de celle observée avec PhCH₂Cl. La diffusion de CO dans la phase liquide régit sans doute dans les deux cas la cinétique globale de la méthoxycarbonylation.

En revanche dans le cas de dérivés avec des substituants donneurs (4-tert-butyl-1-(chlorométhyl)benzène) l'activité diminue nettement. L'addition oxydante devient sans doute l'étape limitante sous cette pression de CO, entraînant la désactivation du catalyseur.

Figure 10 : Méthoxycarbonylation de chlorures benzyliques substitués; influence de la nature du substituant porté par le cycle aromatique



Conditions de réaction : Phase de prétraitement de 1 h à 40°C, Mg(OCH₃)₂ 18,5 mmol, PhCH₂Cl 52,14 mmol, PdCl₂(PPh₃) 0,14 mmol, méthanol 25 ml, température 30°C, vitesse d'agitation = 320 trs / min, temps de réaction 3 h.

III.2 Méthoxycarbonylation du 1-chloro-1-phényléthane.

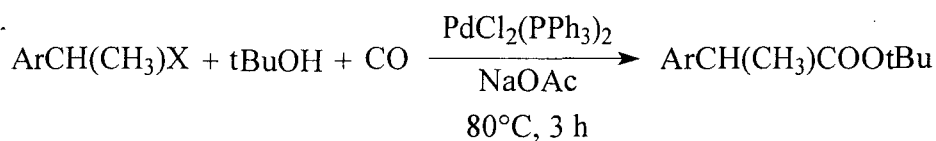
III.2.1 Voies d'accès aux dérivés d'acides 2-arylpropioniques par carbonylation.

La synthèse de dérivés d'acides 2-arylpropioniques a fait l'objet de nombreux travaux du fait des propriétés anti-inflammatoires et analgésiques que possèdent certains de ces composés (ibuprofène, naprofène).⁹⁰ Une voie d'accès potentielle à ces produits est la carbonylation des 1-halo-1-aryléthane dans des conditions de catalyse homogène ou de transfert de phase. Elle soulève toutefois plusieurs difficultés telles que l'accès au substrat de départ possédant un noyau aromatique substitué (par exemple par un groupement isobutyle dans le cas de l'ibuprofène), le recyclage des ions halogénés (dans une optique industrielle, ce recyclage est toutefois moins impératif dans le cas des chlorures) et surtout des difficultés liées

⁹⁰ T. Shioiri, N. Kawai, J. Org. Chem. 1978, 43, 2936.

à la sélectivité de la réaction en particulier lorsque le catalyseur est le palladium, connu pour sa propension à favoriser la β -H élimination, conduisant à l'oléfine (voir partie bibliographique).

Du fait de ces inconvénients cette voie n'a été qu'assez peu étudiée. Il convient toutefois de signaler, faisant suite aux travaux initiaux de Stille et coll.^{46a,91} essentiellement consacrés à l'aspect mécanistique, ceux de Adapa et coll.⁹² qui effectuent l'alcoxycarbonylation de divers 1-bromo- et 1-chloroaryléthanes substitués en présence de t-BuOH et d'acétate de sodium comme base.



Ar = Ph, p-EtC₆H₄, p-iBuC₆H₄, p-CH₃OC₆H₄..., et X = Br ou Cl

Le rendement en ester ne dépasse pas 33% dans le cas des dérivés chlorés. Il peut atteindre 65% dans les cas des bromés mais il est généralement de l'ordre de 45%. La nature et les quantités d'éventuels sous produits ne sont pas indiquées.

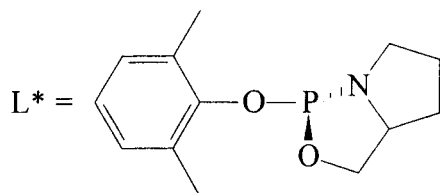
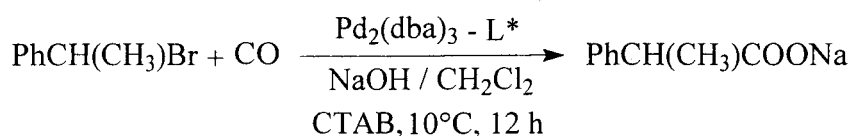
De même la carbonylation du 1-bromophénylthane a été étudiée dans des conditions de transfert de phase.

En particulier Arzoumanian et coll.⁹³ en utilisant comme précurseur catalytique Pd₂(dba)₃ et comme ligand une série de 3,1,2-oxazaphospholanes chiraux réalisent l'hydroxycarbonylation de ce substrat en milieu biphasique : CH₂Cl₂ / solution aqueuse de NaOH (5 N). Ils obtiennent ainsi l'acide 2-phénylpropionique avec un excès énantiomérique pouvant aller jusqu'à 64% pour 9% de conversion ou 42% à 65% de conversion.

⁹¹ J. K. Stille, K. S. Y. Lau, J. Am. Chem. Soc. **1976**, 98, 4841.

⁹² S. R. Adapa, C. S. N. Prasad, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I **1989**, 1706.

⁹³ H. Arzoumanian, G. Buono, M. B. Choukrad, J. F. Petrigani, Organometallics **1988**, 7, 59.



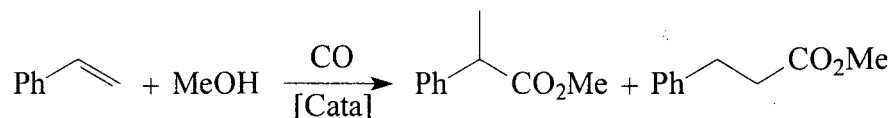
La réaction procède par résolution cinétique, à conversion totale l'excès énantiomérique est nul et de manière surprenante, il en est de même en l'absence d'agent de transfert de phase (CTAB). D'autre part le seul sous produit détecté dans ces conditions est le 2-phényléthanol ($\approx 5\%$).

Plus récemment, cette même réaction d'hydroxycarbonylation du 1-bromophényléthane en milieu biphasique a été réétudiée par Lim et coll.⁹⁴ Avec un système catalytique achiral constitué de PdCl₂ et de 4-(diméthylamino)phényldiphénylphosphine en milieu biphasique : soude 5 N / 2-éthyl-1-hexanol et en présence de dodécylsulfate de sodium comme agent de transfert de phase. C'est surtout l'aspect cinétique qui a été étudié; toutefois dans les meilleures conditions la sélectivité en produit de carbonylation (acide et surtout ester) peut atteindre 80%.

De manière surprenante parmi les nombreux sous produits de la réaction : alcool, éther, produit de couplage..., le styrène n'est pas non plus mentionné.

Les essais de carbonylation d'autres substrats en vue de synthétiser ce type de composé sont nombreux. On peut citer par exemple :

-l'hydroestérification de styrènes substitués.⁹⁵

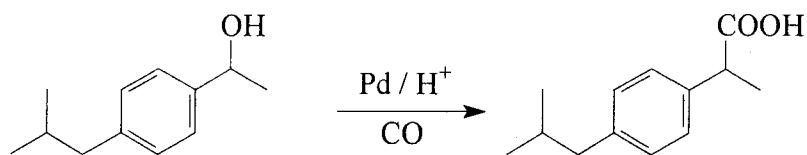


⁹⁴ C. Norman, B. A. Wilhite, D. Pham, P. K. Lim, *Organic Process Research & Development*, **1998**, 2, 366.

⁹⁵ a) M. C. Bonnet, A. Monteiro, I. Tkatchenko, *J. Mol. Catal. A : Chemical* **1999**, 143, 131. b) S. Jayasree, A. Seayad, R. V. Chaudhari, *Chem. Comm.* **2000**, 1239.

Un point intéressant à noter dans ce contexte est la possibilité d'accéder directement aux esters chiraux par catalyse asymétrique.⁹⁶

-la carbonylation d'aryléthanol substitué⁹⁷



-voire même la carbonylation d'éther ou ester propionique⁹⁸

Pour notre part, compte tenu de l'efficacité de l'alcoxycarbonylation du chlorure de benzyle, nous avons cherché à généraliser ce procédé à la carbonylation du 1-chloro-1-phényléthane avec l'espoir que dans les conditions très douces où est effectuée la réaction, la β -H élimination serait limitée.

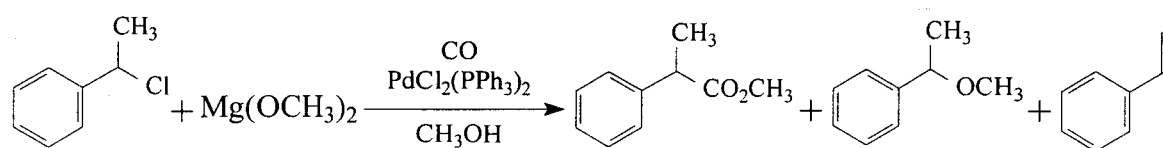
III.2.2. Mise en œuvre de la réaction.

Dans le cas du chlorure de benzyle, l'importance de la phase de prétraitement du précurseur catalytique avant la mise sous CO, a été parfaitement établie. Cette même procédure de prétraitement, c'est à dire chauffage à 40°C du précurseur catalytique PdCl₂(PPh₃)₂ en présence de PhCHClCH₃ et Mg(OMe)₂ en milieu méthanol conduit invariablement à la fin de cette phase, à la conversion presque totale du substrat avec formation majoritaire du styrène avec une faible quantité de méthoxyphényléthane.

⁹⁶ K. Nozaki, M. L. Kantam, T. Horiuchi, H. Takaya, *J. Mol. Catal. A : Chemical* **1997**, 118, 247.

⁹⁷ a) J. N. Armor, *Appl. Catal.* **1991**, 78, 141. b) H. Zhou, J. Cheng, S. Lu, H. Fu, H. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 556, 239. c) A. Seayal, S. Jayasree, R. V. Chaudhari, *Catal. Lett.* **1999**, 61, 99. d) E. J. Jang, K. H. Lee, J. S. Lee, Y. G. Kim, *J. Mol. Catal. A : Chemical* **1999**, 138, 25.

⁹⁸ M. C. Bonnet, A. L. Monteiro, I. Tkatchenko, *Chimie des surfaces et catalyse*, **1998**, II, 603.



Comme, il n'y a pas formation de styrène par chauffage du substrat à 40°C avec $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ sans palladium mais formation d'éther, on en déduit que lors de la phase de prétraitement la réduction du palladium a bien lieu ainsi que l'addition oxydante de PhCHClCH_3 sur le complexe $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ ainsi formé. Toutefois en absence de CO, la β -H élimination se produit et donne le styrène.

Pour éviter ces réactions parasites et sachant que la réduction du précurseur catalytique suivi de l'addition oxydante d'un substrat halogéné est indispensable pour obtenir un système efficace, la phase de prétraitement a été réalisée en présence d'une petite quantité de chlorure de benzyle (environ 10 équivalents par palladium). Le 1-chloro-1-phényléthane n'est ajouté dans le milieu réactionnel qu'à la fin de cette phase de prétraitement et juste avant l'introduction de CO.

III.2.3. Optimisation de la méthoxycarbonylation du 1-chloro-1-phényléthane : influence de différents paramètres réactionnels.

Lors de la carbonylation du chlorure de benzyle, il a été montré que l'efficacité de la réaction dépendait de nombreux paramètres liés d'une part au transfert de CO de la phase gazeuse vers la phase liquide et d'autre part aux diverses étapes du cycle catalytique. Dans le cas du 1-chloro-1-phényléthane, les réactions de β -H élimination et de substitution nucléophile concurrentes de la carbonylation et qui n'existaient pas (ou peu) (cf. Schéma 31), viennent encore renforcer l'interdépendance des différents paramètres réactionnels. De ce fait, il est très difficile d'optimiser une condition réactionnelle particulière indépendamment des autres.

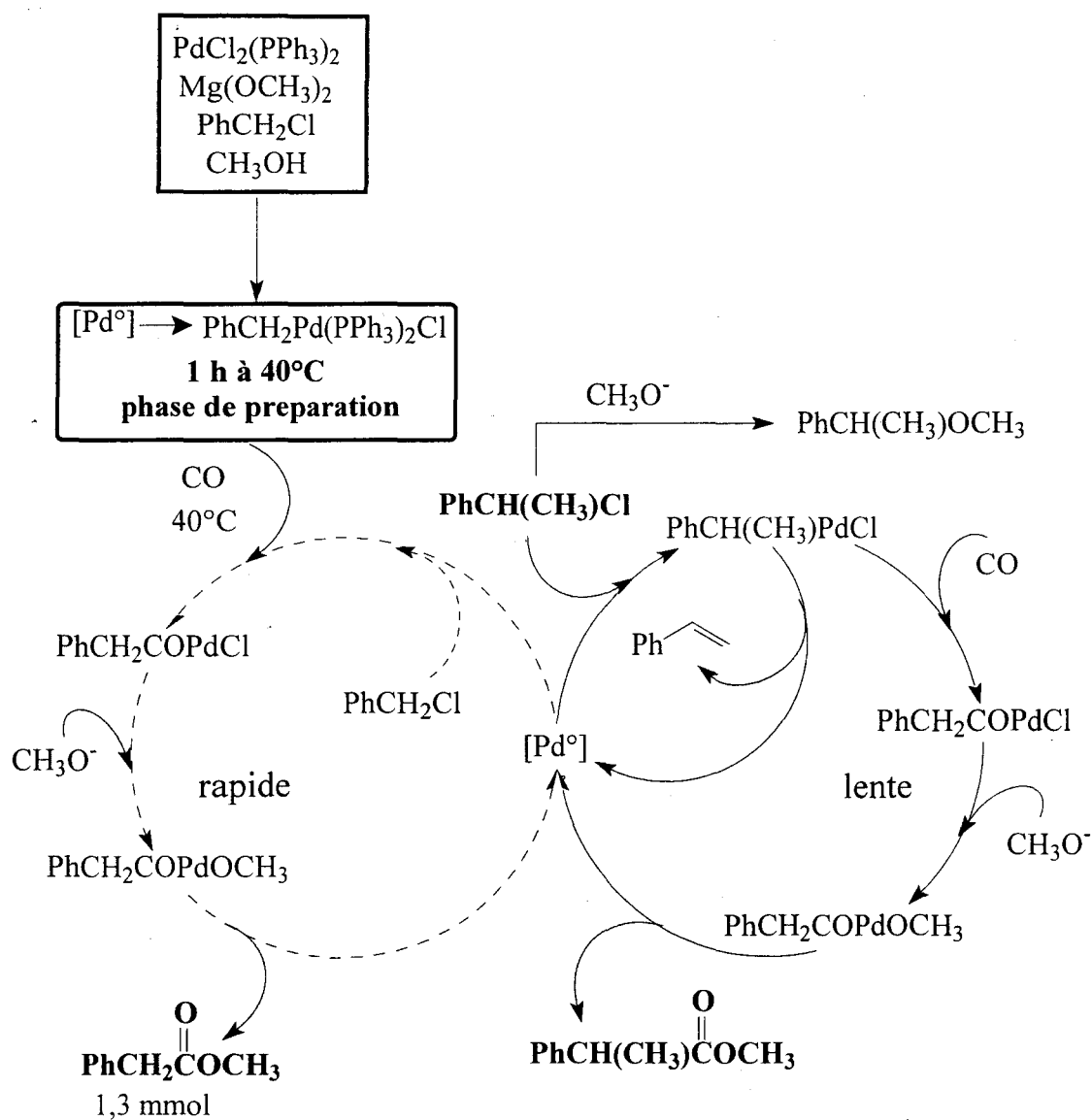


Schéma 34

Les premiers essais réalisés dans ce contexte ont porté sur l'influence de la pression de CO à vitesse d'agitation modérée (320 trs / min). Les résultats rassemblés dans le tableau 7, montrent que le système se désactive complètement sous 1 bar absolu de pression de CO. La meilleure sélectivité en ester est obtenue sous 0,33 bar, le styrène se formant toujours de manière prépondérante (tableau 7).

Tableau 7 : Methoxycarbonylation du 1-chloro-1-phényl-éthane;
influence de la pression de CO à 30°C

Essai	P _{CO} (bar)	Temp (°C)	t (h)	Conversion (%)	Sélectivité (%)		
					ester	éther	styrène
1	0,33	30	6	78	33,8	6	60
2	0,66	30	6	74	28,9	14,3	55,9
3	1,00	30	6	20	27,3	37	35,6

Conditions de réaction : Phase de prétraitement de 1 h à 40°C avec PhCH₂Cl (1,3 mmol), Mg(OCH₃)₂ (18 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,14 mmol), PhCH(CH₃)Cl (52 mmol), CH₃OH 30 ml.

Dans le but d'accroître la vitesse de la réaction de carbonylation et donc de consommation de CO et par voie de conséquence la plage de pression utilisable, la température de la réaction a ensuite été augmentée (cf. tableau 8)

Tableau 8 : Methoxycarbonylation du 1-chloro-1-phényl-éthane;
influence de la pression de CO à 40°C

Essai	P _{CO} (bar)	Temp (°C)	t (h)	Conversion (%)	Sélectivité (%)		
					ester	éther	styrène
4	0.50	40	6	84.4	30,6	19,4	49,9
5	0.66	40	5	94,5	50,3	15,9	33,8
6	0,8	40	4	89,2	51	13,7	35
7	1.0	40	6	70	34,9	20,6	46,4
8	1.0	50	6	96	13,2	24,6	62,2

Conditions de réaction : Phase de prétraitement de 1 h à 40°C avec PhCH₂Cl (1,3 mmol), Mg(OCH₃)₂ (18 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,14 mmol), PhCH(CH₃)Cl (52 mmol), CH₃OH 30 ml.

A 40°C, la sélectivité en ester augmente par rapport à 30°C et elle est maximale pour une pression de CO de 0,66 à 0,8 bar au lieu de 0,33 bar à 30°C. En revanche, un nouvel accroissement de la température à 50°C est défavorable, la quantité de styrène et d'éther augmentant fortement.

Les mêmes tests ont aussi été réalisés en changeant le ligand du précurseur catalytique, c'est à dire en remplaçant PPh_3 par $\text{P(PhOCH}_3)_3$ plus basique, avec pour objectif de limiter la β -H élimination puisque dans certains cas cette étape est induite par la décoordination d'un ligand.⁹⁹ Les résultats sont rassemblés tableau 9.

Tableau 9 : Methoxycarbonylation du 1-chloro-1-phényl-éthane par $\text{PdCl}_2[\text{P(PhOCH}_3)_3]_2$

Essai	P_{CO} (bar)	Temp (°C)	t (h)	Conversion (%)	Sélectivité (%)		
					ester	éther	styrène
9	0,33	30	18	75,2	60,5	19,1	20,2
10	0,50	30	18	70,0	51,1	28,5	20,2
11	0,66	30	18	39,1	39,7	42,8	17,3
12	0,33	40	18	97,2	32,2	32,5	35,1
13	0,50	40	6	97,7	45,1	28,6	26,1
14	0,66	40	6	80,8	42,7	26,6	29
15	1,00	50	6	94,7	24,9	33,7	41,3

Conditions de réaction : Phase de prétraitement de 1 h à 40°C avec PhCH_2Cl (1,3 mmol), $\text{Mg(OCH}_3)_2$ (18 mmol), $\text{PdCl}_2[\text{P(PhOCH}_3)_3]_2$ (0,14 mmol), $\text{PhCH(CH}_3)\text{Cl}$ (52 mmol), CH_3OH 30 ml.

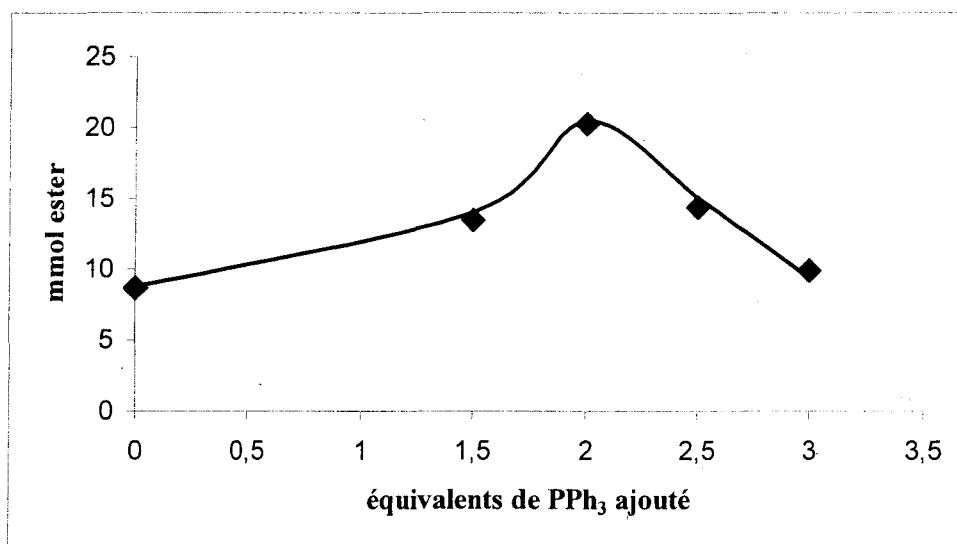
Comme attendu la quantité de styrène diminue aussi bien à 30°C qu'à 40°C, mais dans tous les cas, la quantité d'éther formé est importante aussi bien avec PPh_3 que $\text{P(PhOCH}_3)_3$, beaucoup plus importante que celle observée avec le chlorure de benzyle. Toutefois, comme l'éther continue à se former lorsque le système catalytique est désactivé (sous forte pression de CO), on peut en déduire qu'il provient encore d'une simple substitution nucléophile et non d'une réaction qui serait catalysée par le Pd.

Une autre série d'essais a été menée en augmentant la quantité de catalyseur, là encore pour accroître la vitesse de carbonylation. En effet une plus grande quantité de catalyseur doit permettre d'augmenter la vitesse de la réaction et donc la pression de CO tout en évitant la désactivation du catalyseur. Cependant des problèmes de solubilités du système catalytique nous ont amené à utiliser un cosolvant. Notre choix s'est porté sur le dichlorométhane pour

⁹⁹ The chemistry of the metal-carbon bond., F. Hartley, S. Patai Editeurs, 1985, Vol. 2, Wiley, Chichester, U. K.

deux raisons : c'est un bon solvant des espèces palladiées et c'est un solvant apolaire limitant la dissociation du méthylate de magnésium affaiblissant ainsi son pouvoir nucléophile. De plus, des essais portant sur l'influence d'ajout d'une quantité supplémentaire de triphénylphosphine au milieu réactionnel nous ont permis d'observer que 2 équivalents de PPh_3 permettrait d'obtenir les meilleurs résultats en termes de rendement en ester (cf. figure 11)

Figure 11 : Methoxycarbonylation du 1-chloro-1-phényl-éthane;
influence d'un excès de triphénylphosphine



Conditions de réaction : Phase de prétraitement de 1 h à 40°C avec PhCH_2Cl (2,6 mmol), $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ (18 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,28 mmol), $\text{PhCH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ (52 mmol), CH_3OH 30 ml.

Le tableau 11 montre qu'il existe bien un décalage des pressions d'utilisation efficaces vers les plus hautes valeurs. On peut constater qu'à des pressions de 1,8 et 2,4 bar dans les milieux $\text{CH}_3\text{OH} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 25 / 15 et 15 / 25 pour des conversions sensiblement identiques, la quantité d'éther est plus faible dans le milieu le moins polaire (entrée 20 - 23 et 21 - 24).

De plus, la sélectivité en ester est nettement accrue dans ce même milieu bien que la conversion du substrat diminue avec l'augmentation de la pression.

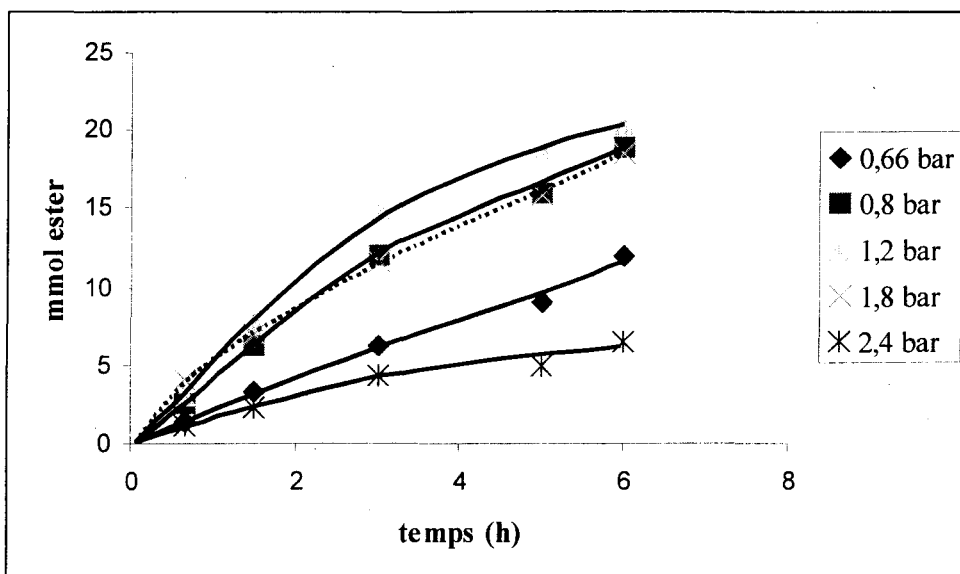
Tableau 11 : Methoxycarbonylation du 1-chloro-1-phényl-éthane;
influence de la pression de CO en milieu CH₃OH / CH₂Cl₂

Essai	P _{CO} bar	Temp °C	t h	Solvant CH ₃ OH-CH ₂ Cl ₂ ml - ml	Conversion %	Sélectivité %		
						ester	éther	styrène
16	0,66	40	6	30 / 0	73	45,7	40,2	14,0
			18		100	45,9	43	11,2
17	0,66	40	6	25 / 15	99,7	45,0	22,9	32,0
18	0,8	40	6	25 / 15	97,8	53,7	18,1	28,1
19	1,2	40	6	25 / 15	96,1	58,5	15,1	26,2
20	1,8	40	6	25 / 15	74,3	69,1	15,8	14,9
21	2,4	40	6	25 / 15	39,5	45,4	44,9	9,6
22	1,2	40	6	15 / 20	78,1	38,3	8,7	52,8
23	1,8	40	6	15 / 20	66,6	65,4	9,1	25,4
24	2,4	40	6	15 / 20	45,6	72,2	19,2	8,4

Conditions de réaction : Phase de prétraitement de 1 h à 40°C avec PhCH₂Cl (2,6 mmol), Mg(OCH₃)₂ (18 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,28 mmol), 2 eq PPh₃ (0,56 mmol), PhCH(CH₃)Cl (52 mmol), CH₃OH 30 ml.

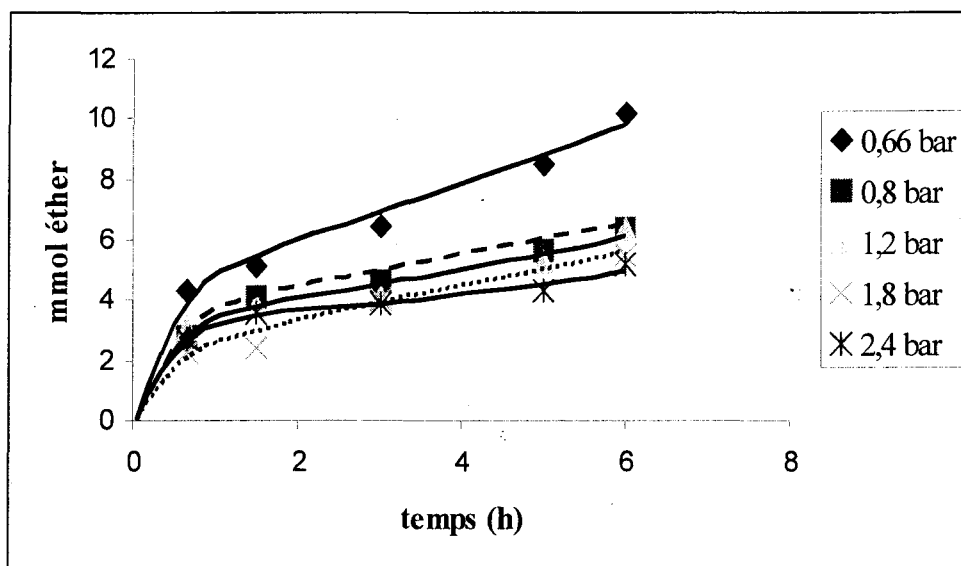
Les figures 12, 13 et 14 représentent l'évolution des quantités d'ester, éther et styrène en fonction du temps pour différentes pressions de CO dans le milieu CH₃OH - CH₂Cl₂ (25 - 10).

Figure 12 : Evolution de la quantité d'ester formé au cours des temps lors de la carbonylation du 1-chloro-1-phényl-éthane



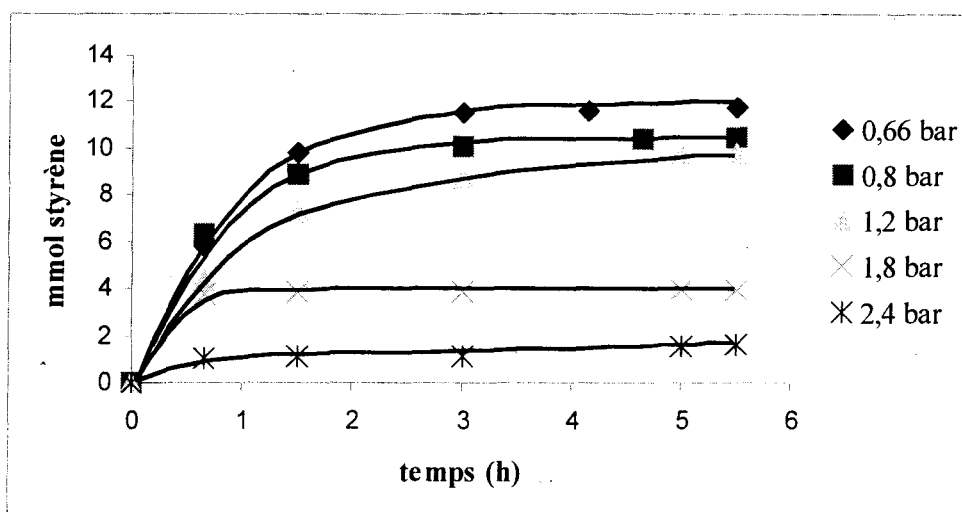
Condition de réaction : PhCH(CH₃)Cl (52 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,28 mmol), 2 eq. PPh₃ (0,56mmol), Mg(OCH₃)₂ (18 mmol), PhCH₂Cl (2,6 mmol).

Figure 13 : Evolution de la quantité d'éther formé au cours des temps lors de la carbonylation du 1-chloro-1-phényl-éthane



Condition de réaction : PhCH(CH₃)Cl (52 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,28 mmol), 2 eq. PPh₃ (0,56mmol), Mg(OCH₃)₂ (18 mmol), PhCH₂Cl (1,3 mmol), température initiale 20°C→40°C.

Figure 14: Evolution de la quantité du styrène formé au cours des temps lors de la carbonylation du 1-chloro-1-phényl-éthane

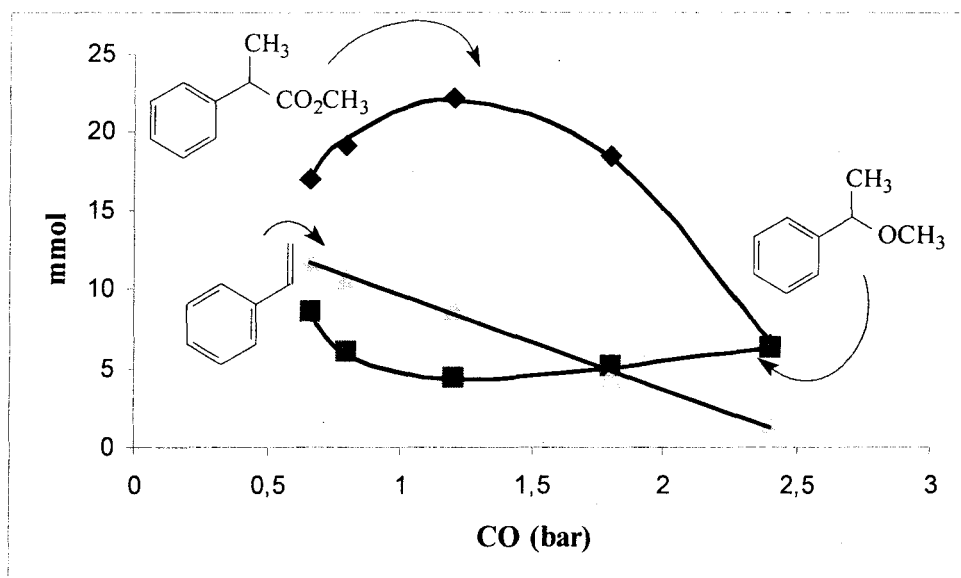


Condition de réaction : PhCH(CH₃)Cl (52 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,28 mmol), 2 eq. PPh₃ (0,56mmol), Mg(OCH₃)₂ (18 mmol), PhCH₂Cl (1,3 mmol).

On peut remarquer que la quantité d'ester formé croît régulièrement au cours de temps (lorsque le système catalytique n'est pas désactivé) alors que l'éther et l'alcène se forment très majoritairement en début de réaction puis évoluent relativement peu.

L'effet de la pression de CO dans les meilleures conditions réactionnelles est résumée figure 15 qui représente la variation du nombre de moles des différents produits de réaction après 6 h en milieu CH₃OH - CH₂Cl₂ (25 - 15).

Figure 15 : Effet de la pression de CO sur les produits formés lors de la carbonylation du 1-chloro-1-phényl-éthane



Conditions de réaction : PhCH(CH₃)Cl (52 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0,28 mmol), 2 eq. PPh₃ (0,56 mmol), Mg(OCH₃)₂ (18 mmol), PhCH₂Cl (2,6 mmol).

Il apparaît parfaitement que la quantité de styrène diminue constamment au fur et à mesure que la pression de CO croît. Ceci peut s'interpréter en considérant que, lorsque la pression de CO augmente, le monoxyde de carbone aura de plus en plus tendance à occuper les sites de coordination vacants sur le palladium défavorisant ainsi la β -H élimination. Parallèlement l'insertion de CO dans la liaison alkyle-palladium sera favorisée ce qui conduira via l'acyle-palladium à l'ester (l'étape d'insertion de CO pouvant être considérée comme irréversible en particulier dans ces conditions de température).

La quantité d'ester formé passe elle par un maximum pour une pression voisine de 1,2 bar. Comme il a été montré que sous faible pression de CO le transfert de matière est l'étape limitante de la carbonylation, il n'est pas étonnant de constater que la vitesse de celle-ci augmente avec la pression de CO. Toutefois lorsque cette dernière est trop élevée le système catalytique se désactive.

Finalement, la quantité d'éther passe par un minimum correspondant en fait au maximum pour l'ester. Lorsque la quantité d'ester formé en début de réaction augmente, le

méthylate de magnésium est consommé. Ainsi la vitesse de formation de l'éther par substitution nucléophile diminue en fin de réaction.

III.3 Conclusion

L'étude de l'influence de la pression de monoxyde de carbone lors de l'alcoxycarbonylation du chlorure de benzyle catalysée au palladium nous a permis de montrer qu'une catalyse efficace à basse température passait nécessairement par un contrôle rigoureux de l'apport du monoxyde de carbone à la solution catalytique.

Plus encore, la phase de prétraitement réalisée sans CO est cruciale en évitant une concentration importante de CO en début de réaction qui conduit à une désactivation rapide du catalyseur par formation de complexes carbonyles du palladium pas ou peu actifs.

Cet effet inhibiteur du CO lorsque sa concentration en phase liquide est trop élevée est retrouvé dans la méthoxycarbonylation de tous les dérivés chlorés benzyliques étudiés.

Cependant dans le cas du 1-chloro-phényléthane, la désactivation du catalyseur due à un excès de CO n'est pas le seul obstacle à l'alcoxycarbonylation de ce substrat. De fait, l'encombrement du carbone benzylique ainsi que l'effet électronique du groupe méthyle ralentissent considérablement la vitesse de carbonylation du substrat et la substitution nucléophile du chlorure par l'ion méthylate, qui était inexistante dans le cas du chlorure de benzyle, devient une réaction compétitive d'importance. De plus, la simple présence de ce groupe induit une réaction compétitive catalytique de β -H élimination qui n'existait pas non plus avec le chlorure de benzyle.

Néanmoins une optimisation des conditions réactionnelles nous a permis d'obtenir des sélectivités en 2-phénylpropionate de méthyle ($\approx 70\%$) du même ordre de grandeur que celles obtenus en milieu biphasique en partant du dérivé bromé et non chloré.

DEUXIEME PARTIE

HYDROESTERIFICATION DES

OLEFINES

Chapitre IV

Hydroestérification des oléfines, étude bibliographique

La réaction d'addition d'une molécule de monoxyde de carbone et d'un partenaire nucléophile porteur d'un atome d'hydrogène à un alcène ou un alcyne, en présence d'un catalyseur est susceptible de conduire à des nombreux produits tels que les acides carboxyliques, les esters, les aldéhydes,...

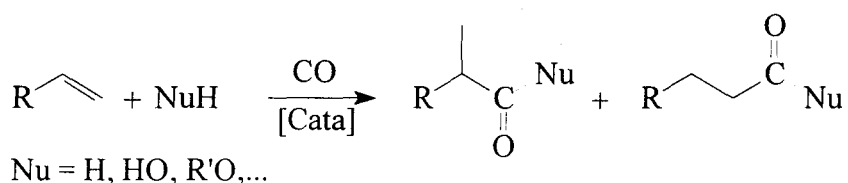


Schéma 1

Lorsque le coréactif NuH est l'hydrogène, la réaction est communément appelée hydroformylation. Elle prend le nom d'hydrocarboxylation et d'hydroestérification lorsque le partenaire NuH est respectivement l'eau ou un alcool. Les catalyseurs utilisés et les mécanismes réactionnels intervenant dans ces deux derniers cas sont très voisins aussi ces deux réactions seront traitées conjointement dans cette partie bibliographique.

Les synthèses d'acides carboxyliques ou de leurs dérivés par carbonylation d'oléfines ont été largement étudiées, en raison des applications intéressantes auxquelles elles peuvent donner lieu tant en chimie des grands intermédiaires qu'en chimie fine. Par exemple, en partant de l'éthylène, elle conduit au propionate de méthyle lui même précurseur du méthacrylate de méthyle (procédé BASF). De même, en chimie fine, des composés de la famille de l'Ibuprofène ou du Naprofène peuvent être synthétisés directement par hydroestérification de dérivés du styrène ou du vinyl-naphtalène (schéma 2), à la différence de la synthèse classique de l'ibuprofène qui exige cinq étapes et dont le rendement est inférieur.

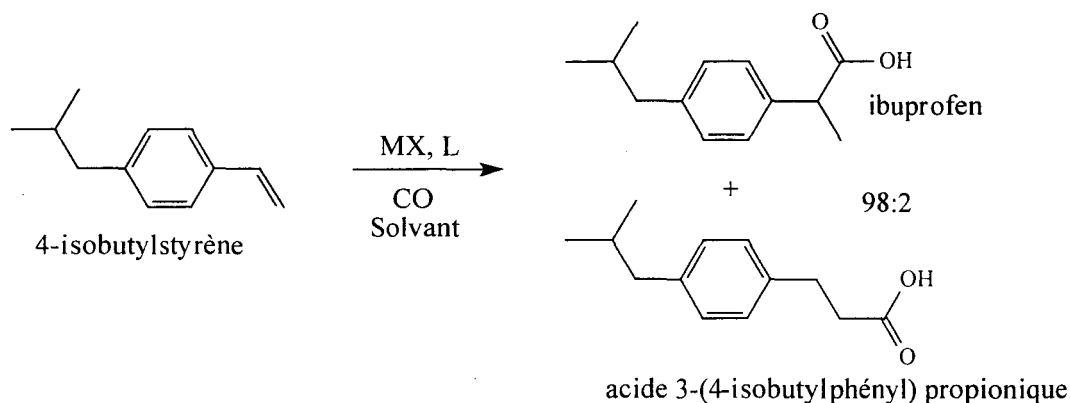


Schéma 2

Ce schéma met bien en évidence qu'en dehors de l'éthylène et des oléfines symétriques, la réaction conduit généralement à deux produits : le composé linéaire dit d'addition anti-Markovnikov et le composé branché d'addition selon Markovnikov. La régiosélectivité dépend pour une grande part du système catalytique utilisé et des conditions opératoires.

Dans ce contexte, deux grands types de catalyseurs peuvent être utilisés : des catalyseurs acides, on parle alors de réaction de Koch et des catalyseurs dérivés de métaux de transition, c'est la réaction de Reppe.

IV.1 Réaction de Koch

De nombreux acides tels que H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF , BF_3 ,... catalysent la carbonylation d'un alcène en présence d'eau ou d'un alcool.

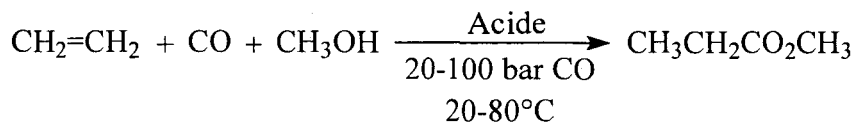


Schéma 3

La réaction a lieu dans des conditions de pression et de température relativement douces. Ainsi, la plupart des oléfines et un grand nombre de composés tels que les diènes, les esters et alcools insaturés réagissent avec le particularité de conduire sélectivement (dans le cas d'homologues supérieurs de l'éthylène) au produit le plus ramifié, ce qui constitue dans le

cas des oléfines lourdes un inconvénient important, les composés linéaires étant économiquement les plus intéressants.

IV.2 Réaction de Reppe

La carbonylation des oléfines ou des alcynes en acides ou esters catalysée par $\text{Ni}(\text{CO})_4$ a été développée par Reppe et coll. dans les laboratoires BASF à Ludwigshafen à partir des années quarante.¹

Aujourd'hui, on désigne par réaction de Reppe une réaction de carbonylation mettant en jeu un hydrocarbure insaturé (alcène, alcyne, diène,...), du monoxyde de carbone (ou une source de CO), un nucléophile NuH (Nu = HO, RO, RCOO,...) et qui est catalysée par un métal de transition. Parmi ces derniers, le nickel, le cobalt, le platine, le palladium et le ruthénium sont les plus employés.

IV.2.1 Catalyseur de type métal carbonyle.

IV.2.1.1 Nickel

Comme indiqué ci-dessus l'utilisation du nickel dans la carbonylation des alcènes et alcynes a été initiée par Reppe, ce qui a abouti à la mise au point par BASF de procédés industriels de synthèse d'acide propionique et acrylique au départ de l'éthylène et de l'acétylène.

La carbonylation de l'éthylène catalysée au nickel nécessite une température élevée (250-300°C) et de fortes pressions de CO (150-300 bar) pour obtenir des vitesses de réaction suffisantes.

Initialement, le précurseur catalytique breveté pour la carbonylation de l'éthylène était le chlorure de nickel.² Les catalyseurs au nickel nécessitent la plupart du temps la présence d'un hydracide halogéné (HX) comme promoteur.^{1,3} L'espèce active généralement admise est un hydruure de nickel généré in situ dans les conditions de réaction.

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

² DE 862.748, **1952**. DE 863.194, **1952**.

³ D. R. Levering, A. L. Glasebrook, *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 1836.

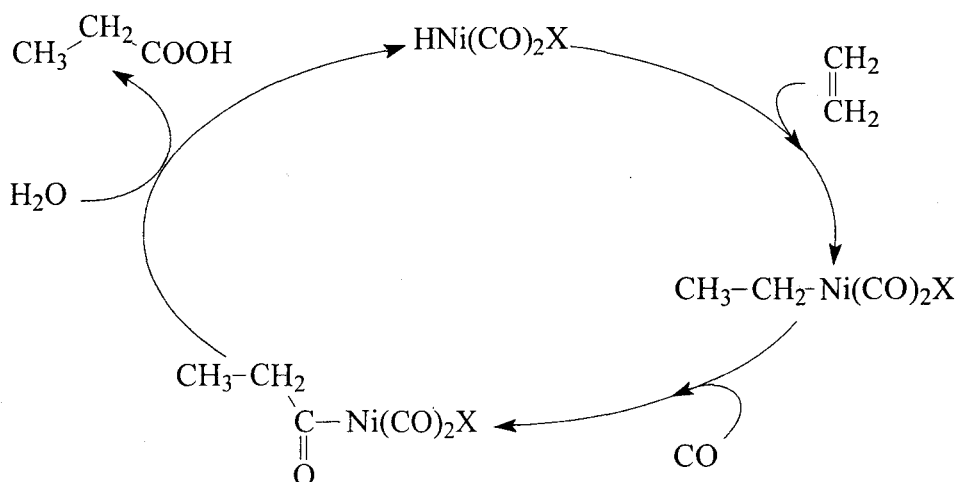
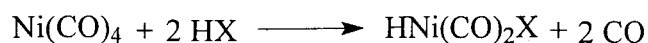
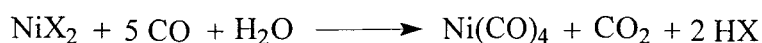


Schéma 4

Il y a dans un premier temps insertion de l'éthylène dans la liaison Ni-H pour conduire à un complexe éthyle qui après insertion de CO et attaque nucléophile de l'eau donne l'acide propionique et régénère l'hydruure (schéma 4). Un mécanisme identique peut être proposé pour l'hydroestérification en remplaçant l'eau par un alcool.

IV.2.1.2 Cobalt

Comparativement au nickel, les catalyseurs au cobalt possèdent l'avantage d'opérer dans des conditions plus douces, en particulier de pression. Toutefois une activité élevée n'est obtenue qu'en présence d'un promoteur iodé tel que l'iodoéthane et dans ces conditions les oléfines lourdes ne réagissent pratiquement pas.⁴

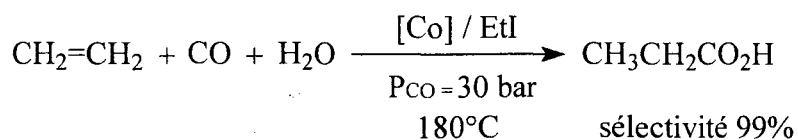


Schéma 5

⁴ D. Forster, A. Hershman, DE 2 439 951, 1975.

En revanche, l'activité notamment vis à vis des oléfines lourdes augmente fortement si un promoteur de type pyridine est ajouté⁵ (3 à 8 équivalents / Co). De même des traces d'hydrogène sont bénéfiques probablement en facilitant la formation de l'espèce catalytique active $\text{HCo}(\text{CO})_3$ à partir du précurseur classique $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

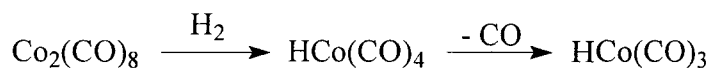


Schéma 6

Une des particularités du cobalt que l'on retrouve aussi en hydroformylation, est sa grande faculté à isomériser les oléfines et souvent cette isomérisation du substrat précède la carbonylation. De ce fait la composition isomérique des produits de la réaction s'en trouve complètement modifiée par rapport aux réactifs de départ.

Ceci peut être mis à profit dans l'hydrocarboxylation où l'hydroestérification catalysée au cobalt d'un mélange d'oléfines internes et terminales. Après réarrangement des oléfines, l'acide ou l'ester linéaire est formé majoritairement.⁶

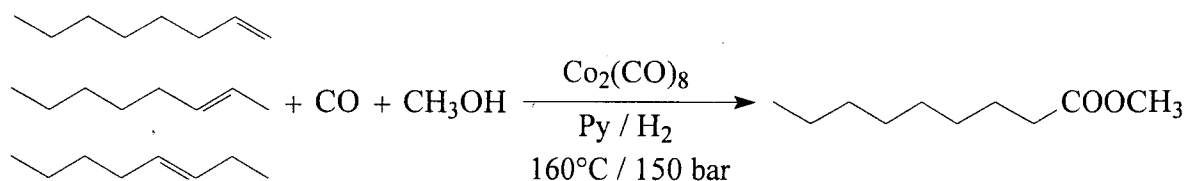


Schéma 7

L'activité et la sélectivité dépendent de nombreux paramètres, notamment :
-du substrat utilisé, comme le montre le tableau suivant (tableau 1).⁷

⁵ a) A. Matsuda, H. Uchida, Bull. Chem. Soc. Jpn., **1965**, 38, 710. b) N. S. Imyanitou, D. M. Rudkovskii, J. Appl. Chem. USSR, **1968**, 41, 157. c) D. J. Berrisford, C. Bolm, K. B. Sharpless, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1995**, 34, 1059.

⁶ P. Hofmann, K. Kosswig, W. Schäfer, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. **1980**, 19, 330.

⁷ R. Ercoli, Chim. Ind. (Milan) **1955**, 37, 1029.

Tableau 1 : Vitesses relatives de carbonylation d'oléfines catalysée au cobalt

Oléfine	Vitesse relative
Propène	1
Hex-1-ène	0.8
Hept-1-ène	0.77
Oct-1-ène	0.68
Dec-1-ène	0.62
Hep-2-ène	0.31
2-méthylpent-1-ène	0.17
cyclohexène	0.19

Conditions de réaction : $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ / CH_3OH / pyridine, 190°C, 300 bar.

D'une manière générale la vitesse de la réaction décroît dans l'ordre suivant :

α -oléfines linéaires > oléfines linéaires internes > oléfines cycliques

Elle décroît aussi lorsque la masse molaire et le degré de ramification de l'oléfine augmente.

-du donneur d'hydrogène, la réaction est plus rapide dans l'eau que dans le méthanol qui est lui-même supérieur aux alcools plus lourds. De même l'activité est supérieure avec les alcools primaires qu'avec les secondaires et les tertiaires.⁸

La pyridine améliore à la fois l'activité et la régiosélectivité mais d'un point de vue mécanistique son rôle n'est pas parfaitement élucidé. La formation d'un complexe cobalt pyridine $\text{HCo}(\text{Py})(\text{CO})_3$ plus actif que l'espèce classique a été proposée. La pyridine pourrait aussi promouvoir la dernière étape du cycle catalytique, c'est à dire l'hydrolyse ou l'alcoololyse du complexe acyle par formation d'un cation acylpyridinium plus réactif vis à vis des nucléophile que l'acylcobalt non ionique (cf. schéma 8).⁹

⁸ P. Pino, R. Ercoli, E. Mantica, Gazz. Chim. Ital., 1951, 81, 635.

⁹ D. Forster, A. Hershman, D. E. Moppis, Catal. Rev. Sci. Eng. 1981, 23, 89.

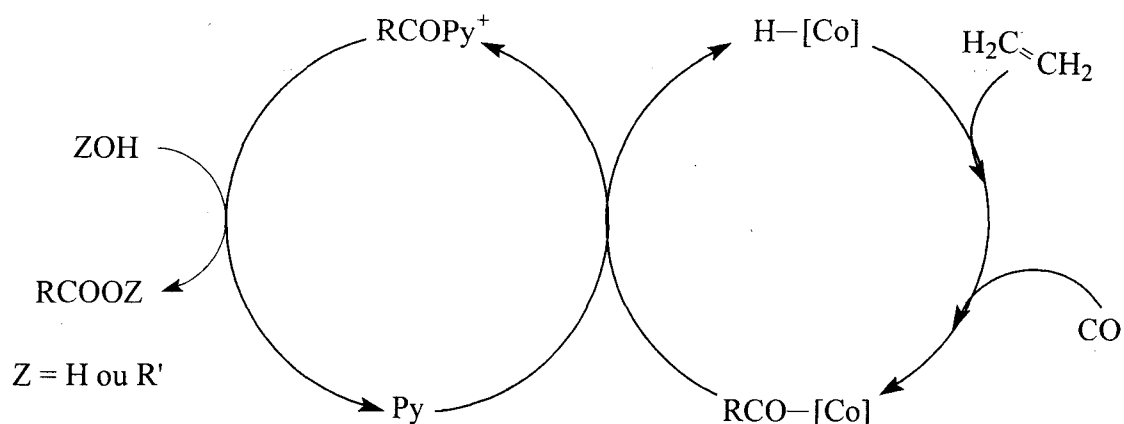
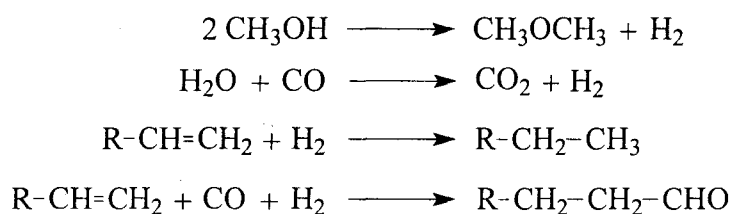


Schéma 8

Finalement aussi bien avec les catalyseurs au nickel qu'au cobalt compte tenu des conditions relativement dures de nombreuses réactions secondaires sont possibles.



L'importance des ces réactions parasites dépend du catalyseur utilisé, de la température, de la pression, du solvant, de l'oléfine et de l'alcool employé.

IV.2.2 Catalyse au platine et au palladium

Les conditions opératoires avec ces deux métaux sont généralement plus douces qu'avec le nickel ou le cobalt ce qui limite les réactions parasites compétitives évoquées ci-dessus.

IV.2.2.1 Platine

Les études sur la carbonylation des oléfines avec des catalyseurs au platine ont eu essentiellement pour objectif d'obtenir des produits linéaires. De ce point de vue les systèmes bimétalliques platine - chlorure stanneux se sont révélés les plus efficaces. Ainsi la carboxylation du dodéc-1-ène avec le système $\text{H}_2\text{PtCl}_6 - \text{SnCl}_2$ dans un mélange acétone - eau

(ou acétone - méthanol) à 90°C et sous 200 bar de pression donne 70% d'acide linéaire¹⁰ (ou 85% d'ester linéaire).

L'influence des principaux paramètres régissant l'hydroestérification de différentes oléfines a été examinée en détail¹¹ en utilisant le système bimétallique PtCl₂L₂ - MCl₂ (avec L = phosphine, phosphite, arsine, et M = Sn, Pb, Ge).

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 faiblement basiques et fortement π accepteurs tels que AsPh₃ ou P(OPh)₃. La présence du cocatalyseur métallique SnCl₂ est indispensable (Sn / Pt = 5 à 10), la sélectivité en composé linéaire étant attribuée au remplacement des chlorures coordonnés au platine par des groupes SnCl₃⁻ plus encombrants.

L'activité dépend aussi fortement du nucléophile. Elle diminue nettement lorsque l'on passe d'un alcool primaire à un secondaire puis à l'eau et au phénol (ROH >> H₂O > PhOH). En revanche la sélectivité est peu affectée.

Finalement le principal inconvénient de ce système bimétallique au PtCl₂L₂ - SnCl₂ réside dans le fait que seules les α -oléfines sont actives. Aucune réaction n'est observée avec les oléfines internes, cycliques ou encombrées en α ou β de la double liaison. Par ailleurs la sélectivité en composé linéaire dépend de la longueur de la chaîne, elle est minimale avec le propène 75% alors qu'avec toutes les autres oléfines testées : C₇ à C₂₀, la sélectivité est d'au moins 90%.

IV.2.2.2 Palladium

L'avantage du palladium par rapport au platine est d'être beaucoup moins sensible à la nature de l'oléfine. D'autre part le palladium est beaucoup plus versatile puisque selon le système catalytique, en particulier la nature du ligand qui lui est associé, il est possible d'obtenir de très grandes activités dans des conditions douces ou / et d'inverser totalement la régiosélectivité pour orienter la réaction vers la formation soit de produits linéaires soit branchés.

Ainsi, comme avec le platine, le couple bimétalliques PdCl₂L₂ - SnCl₂ conduit majoritairement au composé linéaire.¹² Bien que légèrement moins sélectif que le système

¹⁰ L. J. Kehve, R. A. Shell, J. Org. Chem. **1970**, 35, 2846.

¹¹ J. F. Knifton, J. Org. Chem. **1976**, 41, 793.

¹² a) J. F. Knifton, J. Org. Chem. **1976**, 41, 2885. b) G. Kiss, Chem. Rev. **2001**, 101, 3435.

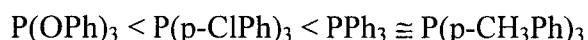
précèdent au platine, celui à base de Pd est beaucoup moins dépendant de la structure de l'oléfine. Ainsi, les oléfines linéaires, branchées, internes et cycliques peuvent être carbonylées en ester avec de bons rendements. La présence de groupements alkyles adjacents à la double liaison contribue même à augmenter la sélectivité en esters linéaires sans trop diminuer l'activité comme le montre le tableau suivant (tableau 2).

Tableau 2 : Hydroestérification de différentes oléfines catalysée par le système
PdCl₂(PPh₃)₂ - SnCl₂

Oléfine	Conversion %	Produit majoritaire	Sélectivité linéaire %
propène	90	butyrate de méthyle	85
hept-1-ène	95	octanoate de méthyle	87
3-méthylpent-1-ène	71	4-méthylhexanoate de méthyle	98
cyclooctène	36	cyclooctanecarboxylate de méthyle	-
cis-hept-2-ène	54	2-méthylheptanoate de méthyle	71

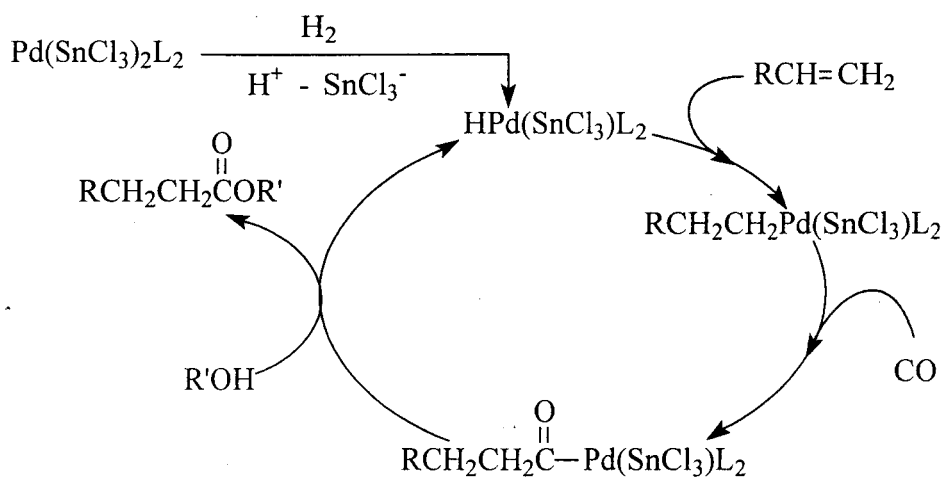
PdCl₂(PPh₃)₂ - SnCl₂, méthylisobutylcétone / MeOH, 70°C, 140 bar, 3 h, substrat / Pd = 100.

Contrairement au platine, le système PdCl₂(AsPh₃)₂ - SnCl₂ est inactif. Les meilleurs résultats du point de vue activité sont obtenus avec les systèmes du type [(p-XC₆H₄)₃P]₂PdCl₂ - MCl₂ (avec X = H, CH₃, CH₃O, ... et M = Sn ou Ge), ainsi pour une série de phosphines arylées d'angles de cône voisins, l'activité est maximale avec les arylphosphines de basicité modérée.



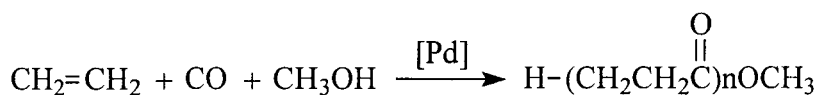
D'un point de vue mécanistique, le chlorure stanneux sous forme du ligand SnCl₃⁻, est présumé conduire à la formation d'un hydrure de palladium (en présence ou en absence d'hydrogène). L'oléfine terminale s'insère alors majoritairement sous la forme anti-Markovnikov dans la liaison Pd-H. L'insertion du monoxyde de carbone dans l'alkyle palladium et l'alcoolyse du complexe acyle terminent le cycle catalytique.

Le ligand SnCl_3^- outre son apport dans la formation et la stabilisation de l'hydruire joue aussi un rôle déterminant dans l'insertion régiosélective de l'oléfine dans la liaison H-[Pd] conduisant à l'ester linéaire (schéma 9).



En absence de SnCl_2 comme co-catalyseur, la carbonylation d'oléfines catalysée au palladium peut conduire préférentiellement selon les conditions au composé linéaire ou branché voire aux polycétones.

Ainsi généralement, alors que les ligands monodentates induisent la formation d'esters, des copolymères oléfine-CO de haut poids moléculaire peuvent être obtenus avec des ligands bidentates (en particulier avec le 1,3-bis(diphénylphosphino)propane : dppp) et un acide dont l'anion est non coordinant avec de très grandes activités du palladium.¹³



Néanmoins, récemment des phosphines bidentates de types 1,2-bis(di-terbutylphosphinométhyl) benzène (schéma 10) ont été décrites comme générant, associées au complexe $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (dba = trans,trans-dibenzylidèneacétone) et à l'acide méthane sulfonique, un système catalytique exceptionnellement actif vis à vis de l'hydroestérification de

¹³ a) E. Drent, J. A. M. Van Broekhoven, M. J. Doyle, J. Organomet. Chem. **1991**, 417, 235. b) E. Drent, P. H. M. Budzelaar, Chem. Rev. **1996**, 96, 663.

l'éthylène en propionate de méthyle puisque des vitesses de cycle pouvant atteindre 50000 h^{-1} ont été annoncées.¹⁴

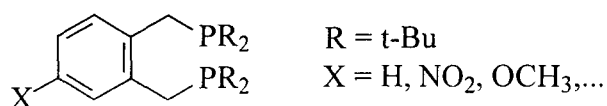


Schéma 10

Aucune information n'est toutefois donnée sur le comportement de ce système vis à vis d'oléfines plus lourdes que l'éthylène.

En revanche, ces dernières, à commencer par le propène, ont fait l'objet de très nombreux travaux en utilisant PPh_3 comme ligand. En particulier Cavinato et Toniolo cherchant à déterminer le mécanisme réactionnel de l'hydroestérification catalysée par le système $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2 - \text{PPh}_3$ ont réalisé de nombreuses études notamment sur le propène, leur permettant d'orienter selon les conditions la réaction vers la formation de produits linéaires¹⁵ ou branchés.¹⁶

Ainsi, l'utilisation de l'alcool à la fois comme nucléophile et solvant de réaction et de faibles pressions de CO favorisent la formation de l'ester linéaire (tableau 3)

Tableau 3 : Hydroestérification du propène catalysée par $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2 - \text{PPh}_3$, influence de la pression de CO

nucléophile	pression de CO (bar)	conversion (%)	sélectivité linéaire (%)
CH_3OH	95	53	66
n-BuOH	95	61	73
CH_3OH	13	50	70
n-BuOH	13	13	86

$\text{P} / \text{Pd} = 4, \text{T} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$

¹⁴ W. Clegg, M. R. J. Elsegood, G. R. Eastham, R. P. Tooze, X. L. Wang, K. Whiston, Chem. Comm. **1999**, 1877.

¹⁵ a) G. Cavinato, L. Toniolo, J. Mol. Catal. **1979**, 6, 111. b) G. Cavinato, L. Toniolo, Chimia, **1979**, 33, 286.

¹⁶ G. Cavinato, L. Toniolo, J. Mol. Catal. **1981**, 10, 161.

De manière surprenante la sélectivité peut être inversée en utilisant d'autres solvants que l'alcool (cétones, chloroforme,...). Par exemple, la sélectivité en isobutyrate de n-butyle passe (sous 95 bar de CO) de 27% dans le cas où le solvant est le n-BuOH à 75% dans la méthyléthylcétone. 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 les espèces catalytiques plus encombrées ce qui oriente la réaction vers la formation de l'ester linéaire. En revanche sous forte pression de CO et à faible concentration en alcool, les espèces moins encombrées prédominent.

L'ajout de LiCl améliore également la sélectivité en isomère branché. Cet effet s'explique vraisemblablement par la coordination sur le métal d'ions Cl^- moins encombrants que la phosphine.

Enfin l'activité peut être notablement améliorée, sans affecter la sélectivité en ajoutant de l'hydrogène. Cette constatation et la mise en évidence de complexe acyles $\text{Pd}(\text{COR})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{R} = \text{éthyle, propyle, ...}$) conforte l'hypothèse d'un mécanisme opérant par insertion de l'oléfine dans une liaison $\text{H}-[\text{Pd}]$.¹⁷

De très bonnes activités et sélectivités en isomère branché peuvent également être obtenues avec d'autres ligands monodentates que les phosphines. Ces systèmes catalytiques à base de palladium et d'arsine ou stibine n'ont pratiquement été décrits que dans la littérature de brevet. Ils donnent de très bons résultats en particulier avec le propène. Ainsi avec le système $\text{PdCl}_2(\text{AsAr}_3)_2 - \text{AsAr}_3 - \text{AlCl}_3$ et / ou HCl ($\text{Ar} = \text{Ph, o-PhCH}_3, \dots$), la société Du Pont de Nemours revendique¹⁸ des sélectivités de 90% en isobutyrate de méthyle et des activités remarquables de 10000 h^{-1} .

¹⁷ a) R. Bardi, A. M. Piazzesi, A. Del. Pra, G. Cavinato, L. Toniolo, *Inorg. Chim. Acta.* **1985**, 102, 99. b) G. Cavinato, L. Toniolo, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 388, 187.

¹⁸ a) Fr. demande 2 362 819, **1977**. b) DE 2 739 096, **1980**.

Tableau 4 : Hydroestérification du propène, influence du ligand.

catalyseur	additif	milieu	P _{CO} (bar)	T (°C)	t (h)	conversion (%)	sélectivité isomère branché (%)
PdCl ₂ (AsPh ₃) ₂	AsPh ₃ /AlCl ₃ /HCl	Toluène CH ₃ OH	60	80	5	60	91
PdCl ₂ (AsPh ₃) ₂	AsPh ₃ /HCl	p-Xylène CH ₃ OH	60	80	6	62	83
PdCl ₂ (AsPh ₃) ₂	SbPh ₃ /HCl	p-Xylène CH ₃ OH	70	80	-	4	95

Ce système palladium - arsine a par ailleurs été hétérogénéisé en déposant le catalyseur sur alumine.¹⁹ Il permet encore d'obtenir avec le propène une bonne sélectivité en isomère branché (80%) tout en gardant une activité acceptable.

IV.2.2.3 Catalyseur au ruthénium

Comparativement au palladium, le ruthénium a fait l'objet de beaucoup moins d'attention comme catalyseur d'hydroestérification d'oléfines. De fait, la première publication décrivant cette réaction catalysée au ruthénium est due à Sneed et coll. en 1982.²⁰

Des travaux réalisés depuis lors résumés dans le tableau 5, il convient de retenir essentiellement ceux de Hidai et coll. en raison des performances de leur système catalytique. Ainsi, avec Ru₃(CO)₁₂ comme précurseur et en présence de NaI comme promoteur (I / Ru = 10); ils réalisent la synthèse du propionate de méthyle à 190°C et sous une pression de 65 bar (C₂H₄ / CO = 20 / 45 bar) avec un très bon rendement puisque la conversion atteint 92% en 18 minutes ce qui correspond à une activité maximale de 1220 h⁻¹.

¹⁹ US Pat. 4 652 677

²⁰ P. Isnard, B. Denise, R. P. A. Sneed, J. M. Cognion, P. Durval, J. Organomet. Chem. 1982, 240, 169.

Tableau 5 : Hydroestérification des oléfines catalysée au ruthénium

Catalyseur	Promoteur	ROH	Oléfine	P _{CO} (bar)	T (°C)	t (h)	Conversion (%)	Activité (h ⁻¹)	ref
RuCl ₃	NEt ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₄	15	160	24	-	-	20
RuCl ₃	I ₂	CH ₃	C ₂ H ₄	450	200	2	42	36	21
Ru(CO) ₃ (PCy ₃) ₂	-	CH ₃	C ₂ H ₄	400	240	20	81	8	22
Ru ₃ (CO) ₁₂ / Co(CO) ₈	-	CH ₃	C ₆ H ₁₀	50	150	24	53	4	23
Ru ₃ (CO) ₁₂	NaI	CH ₃	C ₂ H ₄	65	190	0,3	92	1220	24

En comparaison les autres systèmes sont beaucoup moins actifs même dans des conditions beaucoup plus dures.

Le cycle catalytique proposé par Hidai fait appel aux mêmes complexes que ceux intervenant dans la synthèse de l'éthylène glycol,²⁵ à savoir un mélange de deux complexes anioniques [HRu₃(CO)₁₁]⁻ et [Ru(CO)₃I₃]⁻ qui seraient obtenus in situ par action de NaI sur Ru₃(CO)₁₂ en présence d'une source d'hydrogène. Leur proposition est basée sur le fait qu'avec un mélange de ces deux composés comme précurseur catalytique les résultats sont identiques à ceux observés avec Ru₃(CO)₁₂ - NaI.

²¹ G. Jenner, G. Bitsi, J. Mol. Catal. **1987**, 40, 71.

²² A. Behr, V. Kanne, W. Keim, J. Mol. Catal. **1986**, 35, 19.

²³ M. Hidai, A. Fukuoka, Y. Koyasu, Y. Uchida, J. Mol. Catal. **1986**, 35, 29.

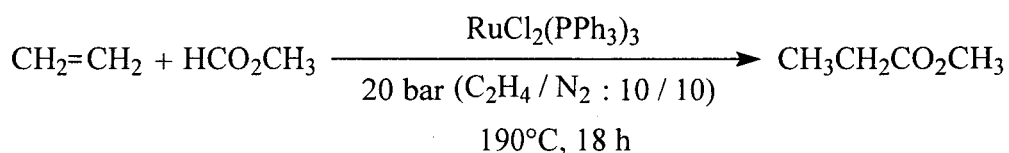
²⁴ M. Hidai, Y. Koyasu, K. Chikanari, Y. Uchida, J. Mol. Catal. **1987**, 40, 243.

²⁵ a) B. D. Dombek, J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 6508. b) B. D. Dombek, J. Organomet. Chem. **1983**, 250, 467.

IV.3 Hydroestérification d'oléfines par le formiate de méthyle

Les formiates d'alkyles étant des sources potentielles de monoxyde de carbone et d'alcool (voir chapitre 1), il était envisageable d'utiliser ces composés pour réaliser l'hydroestérification des oléfines.

Sneeden et coll. ont les premiers effectué l'hydroestérification de l'éthylène par le formiate de méthyle catalysée par $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.²⁰



L'activité du catalyseur était toutefois médiocre (vitesse de cycle $\approx 16 \text{ h}^{-1}$ dans le meilleur essai), le principal intérêt résidant dans le fait de pouvoir effectuer la réaction sans apport de CO. Compte tenu de cet avantage de nombreuses équipes se sont intéressées à cette réaction. Comme il apparaît tableau 6, de nombreux métaux actifs en hydroestérification des oléfines par le couple CO - alcool ont été testés.

Tableau 6 : Hydroestérification des oléfines par les formiates d'alkyle.

Catalyseur	Promoteur	HCO ₂ R R =	Oléfine	P (bar)	T (°C)	t (h)	Rdt (%)	S (%)	A (h ⁻¹)	ref
PdCl ₂ (PBU ₃) ₂	NaBH ₄ -PBU ₃	CH ₃	C ₂ H ₄	35	130	3	90	-	30	26
[PPN][Ru(CO) ₃ Cl ₃]	[PPN]Cl, NEt ₃ , DMF	CH ₃	C ₂ H ₄	20	160	2	100	-	170	27
RuCl ₃	NEt ₄ I, DMF	CH ₃	C ₂ H ₄	60	190	1	57	92	1300	28
Re ₂ (CO) ₁₀	-	CH ₃	C ₂ H ₄	90	230	20	7	54	18	29
Co(CO) ₄ PPN	-	CH ₃	C ₂ H ₄	90	230	20	22	75	53	29
Ru ₃ (CO) ₁₂ +Co(acac) ₂	PBU ₃	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₀	-	200	10	70	70	0,6	30
Ru ₃ (CO) ₁₂ +PdCl ₂	PBU ₃	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₀	-	200	10	18	26	0,2	30
Ru ₃ (CO) ₁₂ +RhCl ₃	PBU ₃	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₀	-	200	10	0	-	-	30
IrCl ₃	CH ₃ I+CH ₃ PhSO ₃ H	CH ₃	C ₂ H ₄	27	200	0,5	20	30	61	31
PdCl ₂ +CuCl ₂	HCl+O ₂ +CO	CH ₃	1-C ₈ H ₁₆	1	25	46	60	-	0,2	32
Pd(dba) ₂	dppb	n-C ₄ H ₉	1-C ₁₀ H ₂₀	82	150	72	50	-	0,2	33
RuH ₂ (PPh ₃) ₄	-	CH ₃	C ₂ H ₄	40	90	23	5	-	0,3	34
RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	-	CH ₃	C ₂ H ₄	20	190	18	3	-	16	20
RuCl ₃	-	CH ₃	C ₂ H ₄	20	190	18	11	-	9	20
Ru ₃ (CO) ₁₂	-	CH ₃	C ₂ H ₄	90	230	20	92	92	77	29
Ru ₃ (CO) ₁₂	PBU ₃	C ₂ H ₅	1-C ₅ H ₁₀	-	200	10	10	12	0,2	30
Ru ₃ (CO) ₁₂	(CH ₃)NO, 2H ₂ O	CH ₂ Ph	C ₆ H ₁₀	20	200	6	68	-	4	35

Parmi ceux ci, le ruthénium se révèle être le plus actif. Ainsi en 1989, Keim et coll.²⁹ avec le cluster Ru₃(CO)₁₂ et à température élevée (230°C) obtiennent une conversion de 92% en 20 h, avec une activité initiale de 230 h⁻¹. Ils sont d'autre part les premiers à signaler qu'en

²⁶ J. Grevin, P. Kalck, J. Organomet. Chem. **1994**, 476, C23.

²⁷ a) G. Lavigne, N. Lugan, P. Kalck, J. M. Soulié, O. Lerouge, J. Y. Saillard, J. F. Halet, J. Am. Chem. Soc. **1992**, 114, 10669. b) N. Lugan, G. Lavigne, J. M. Soulié, S. Fabre, P. Kalck, J. Y. Saillard, J. F. Halet, Organometallics, **1995**, 14, 1712.

²⁸ a) C. Legrand, Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, **1991**. b) C. Legrand, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit, Eur. Pat. Appl. 449 693 A, **1991**, (Atochem). c) C. Legrand, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit, J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1994**, 1173.

²⁹ W. Keim, J. Becker, J. Mol. Catal. **1989**, 54, 96.

³⁰ L. M. Nahmed, G. Jenner, J. Mol. Catal. **1990**, 59, L15.

³¹ D. J. Drury, Eur. Pat. Appl. 0 106 656, **1986**, (BP Chemical).

³² M. MLekuz, F. Joo, H. Alper, Organometallics, **1987**, 6, 1591.

³³ I. J. B. Lin, H. Alper, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1989**, 248.

³⁴ W. Ueda, T. Yokoyama, Y. Morikawa, Y. Moro-Oka, T. Ikawa, J. Mol. Catal. **1988**, 44, 197.

³⁵ T. Kondo, S. Yoshii, Y. Tsuji, Y. Watanabe, J. Mol. Catal. **1989**, 50, 31.

remplaçant le formiate de méthyle par le mélange CO / CH₃OH la conversion est plus faible (30% au lieu de 92%). Ce qui confirmait l'intérêt de l'utilisation du formiate.

Pour expliquer ces résultats les auteurs proposent le cycle catalytique suivant:

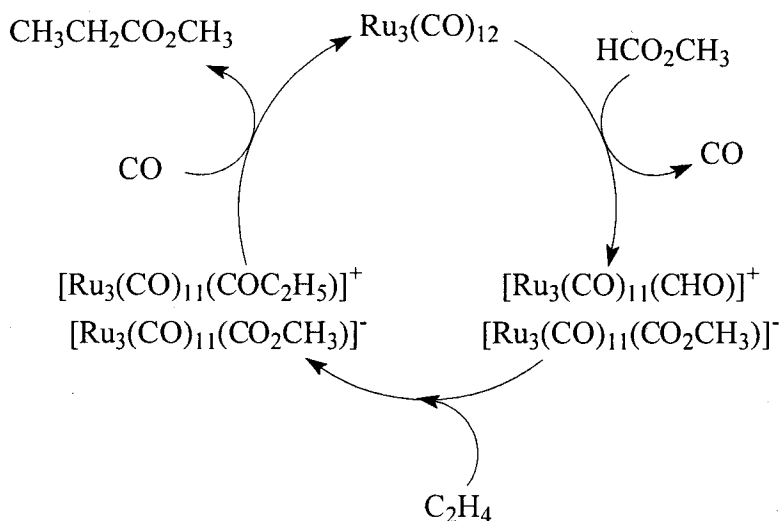


Schéma 11 : Cycle d'hydroestérification de l'éthylène par le formiate de méthyle proposé par Keim et coll.

La supériorité du formiate était attribuée à l'activation de sa liaison C-H pour former un complexe formyle cationique associé à un complexe méthoxycarbonyle. L'étape suivante est supposée impliquer l'insertion de l'éthylène dans la liaison C-H du groupe formyle. Une réaction bimoléculaire entre les espèces propionyle et méthoxycarbonyle conduirait au propionate de méthyle avec régénération du Ru₃(CO)₁₂. Ces propositions paraissent fortement spéculatives, en particulier, il est bien établi que la protonation de Ru₃(CO)₁₂ conduit à l'espèce hydrure cationique [HRu₃(CO)₁₂]⁺ et non à un dérivé formyle.

D'après le tableau, deux autres systèmes à base de ruthénium se distinguent particulièrement des autres par leur activité. L'un a été mis a point dans notre laboratoire par C. Legrand²⁸ au cours de sa thèse, l'autre qui lui est relativement proche a été introduit par les équipes de P. Kalck et G. Lavigne.²⁷

IV.3.1 Système RuCl₃, NEt₄I, DMF

Au cours de sa thèse C. Legrand^{28a} a montré que différents sels ou complexes du ruthénium catalysaient très efficacement l'hydroestérification de l'éthylène. Plusieurs systèmes se sont révélés actifs. Ils ont en commun d'associer un solvant particulier de type amide : DMF, DMA, NMP..., un promoteur halogéné et un sel ou complexe du ruthénium.

En absence de solvant (formiate pur) ou dans d'autres solvants que les amides : toluène, acétone, THF, CH₃OH, l'activité est nulle. De même divers autres métaux de transition du groupe VIII : Ni, Co, Pd, Rh, Ir, Fe, Os sont totalement inactifs vis à vis de la carbonylation de l'éthylène dans ces conditions bien qu'ils induisent souvent une décomposition du formiate en CO et méthanol.

Tous les complexes et sels du ruthénium semblent convenir, à condition qu'ils ne contiennent pas de phosphine, ainsi le complexe RuHClCO(PPh₃)₂ est totalement inerte et l'addition de phosphine libre au mélange réactionnel conduit à la désactivation du catalyseur quel que soit le précurseur catalytique.

Le dérivé halogéné, généralement un iodure, peut être de plusieurs type : covalent tel que I₂, HI, CH₃I, C₂H₅I, PhI ou ionique N(Et)₄I sans qu'il y ait entre eux de grandes différences d'activité. En revanche les iodures alcalins ou les iodures de phosphonium (RPPH₃I) sont beaucoup moins efficaces et conduisent à une décarbonylation notable du formiate.

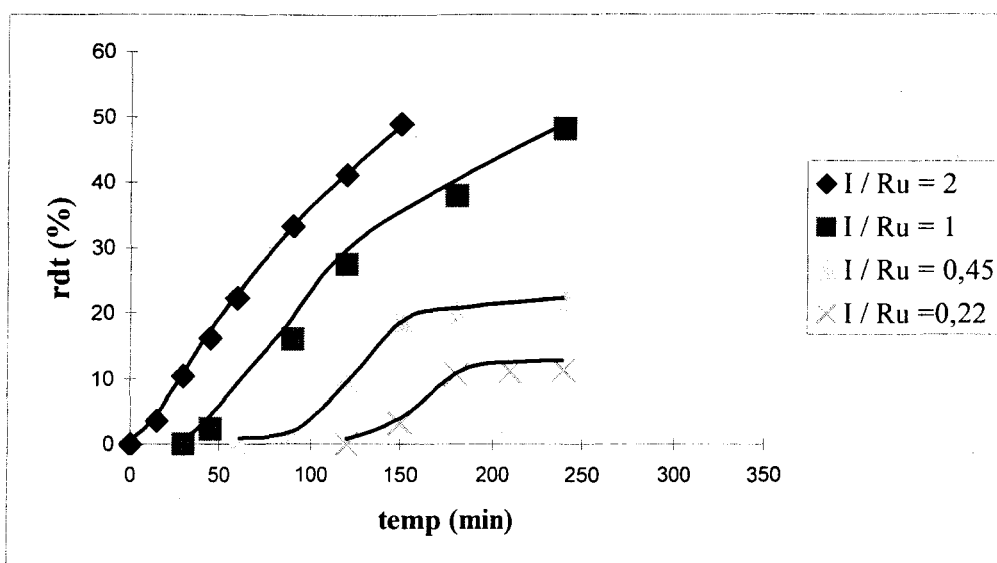
L'influence bénéfique du promoteur halogéné est vérifiée quel que soit le sel ou complexe de ruthénium utilisé. Ce dérivé halogéné ne doit toutefois pas être choisi au hasard. Ainsi, si avec RuCl₃ comme précurseur catalytique, les iodures activent la réaction alors que les chlorures sont sans effet, dans le cas de RuI₃ comme promoteur, un chlorure [N(Bu)₄Cl] est plus efficace. RuBr₃ n'est actif qu'en présence d'un iodure.

Un rapport I / Ru = 2 semble être un optimum, une quantité d'iodure plus importante n'apporte pas d'amélioration.

Une diminution de la quantité d'iodure, (rapport I / Ru = 1) conduit à une période d'induction plus longue, 1h au lieu d'environ 15 minutes pour I / Ru = 2, mais après cette période d'induction la vitesse est pratiquement la même que pour un rapport I / Ru = 2.

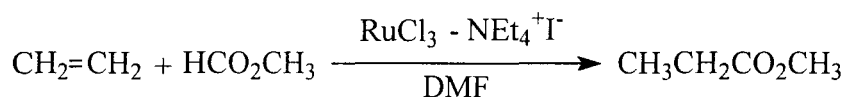
En deçà de ce rapport la période d'induction augmente et la réaction s'arrête prématurément (figure 1).

Figure 1 : Hydroestérification de l'éthylène par le formiate de méthyle.
Influence du rapport I / Ru



Conditions de réaction : $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0,11 \text{ mmol}$, $\text{NEt}_4\text{I} = 0,22 \text{ mmol}$, $\text{HCO}_2\text{CH}_3 = 266 \text{ mmol}$ ou $\text{CH}_3\text{OH} = 266 \text{ mmol}$, $T = 150^\circ\text{C}$, $\text{CH}_2\text{H}_4 = 55 \text{ bar}$ (formiate) ou $\text{C}_2\text{H}_4 = 50 \text{ bar}$, $\text{PCO} = 50 \text{ bar}$

Finalement le système catalytique le plus simple constitué de RuCl_3 , $\text{N}(\text{Et})_4\text{I}$ et DMF, permet une hydroestérification rapide de l'éthylène par le formiate de méthyle selon la réaction :



Les conditions typiques sont les suivantes : $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : 0,11 \text{ mmol}$, $\text{NEt}_4^+\text{I}^- : 0,22 \text{ mmol}$, $\text{HCO}_2\text{CH}_3 : 266 \text{ mmol}$, $\text{DMF} : 30 \text{ ml}$, $\text{C}_2\text{H}_4 = 55 \text{ bar}$, température = 190°C , 1h, conversion formiate 55% - 65%, sélectivité 90% (principal sous produit = CH_3OH).

Avec ce système l'apport de CO n'est non seulement pas nécessaire mais comme l'avait remarqué Keim et coll., il se révèle même néfaste. Ainsi le simple fait d'ajouter 3 bar de CO fait chuter le rendement en propionate de méthyle de moitié et pour 30 bar de CO, il n'y a pratiquement pas formation de propionate mais décarbonylation du formiate.

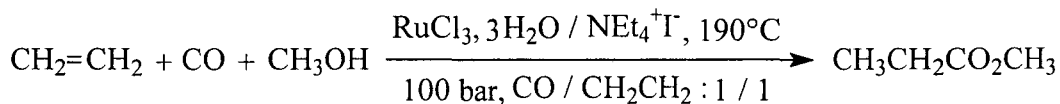
Classiquement l'activité augmente avec la température, mais on observe un plafonnement de celle-ci aux environs de 190°C lorsque le promoteur iodé est covalent et 170°C avec $\text{N}(\text{Et})_4\text{I}$. Les deux courbes activité = f(température) ont sensiblement la même allure mais décalées de 20°C .

Par ailleurs pour tenter d'établir le mécanisme de la réaction, C. Legrand a cherché à établir le rôle des différents constituants du système catalytique. Il a ainsi montré que dans la γ -butyrolactone l'activité est nulle sans promoteur iodé ou en présence d'un promoteur covalent, et qu'elle augmente nettement en présence de NEt_4I et encore plus fortement avec le mélange $\text{NEt}_4\text{I} - \text{NEt}_3$.

Des lors, on peut expliquer le rôle du DMF de la manière suivante : à la température de réaction, il se décompose en CO et diméthylamine, une partie de cette dernière étant susceptible de réagir avec les iodures covalents pour donner un sel d'ammonium.

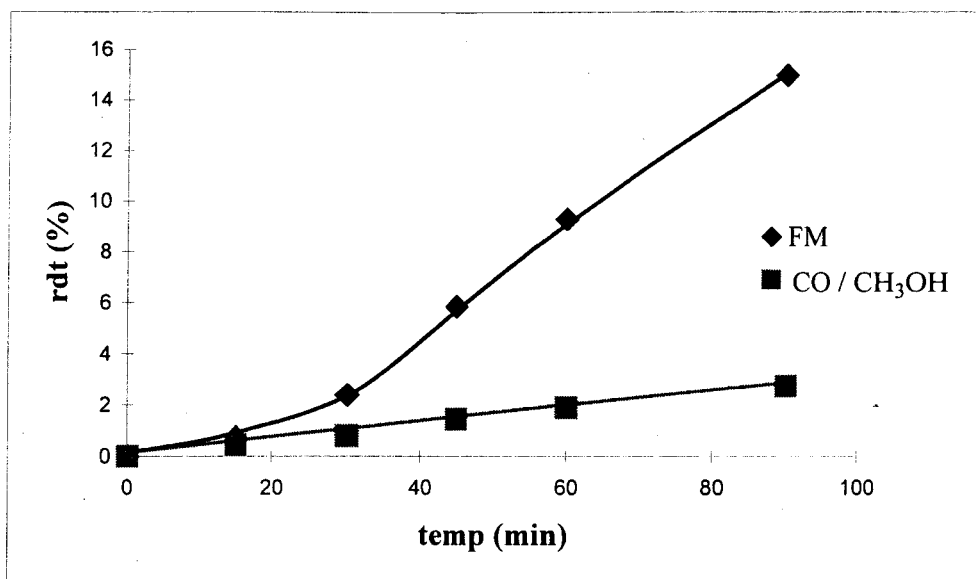


La possibilité d'une décarbonylation du formiate, suivie de l'action de $\text{CO} + \text{CH}_3\text{OH}$ sur l'oléfine a aussi été envisagée. Le système catalytique $\text{RuCl}_3, 3\text{H}_2\text{O} - \text{NEt}_4\text{I}$ a donc été testé en hydroestérification de l'éthylène en utilisant le couple $\text{CO} / \text{CH}_3\text{OH}$ à la place du formiate de méthyle.



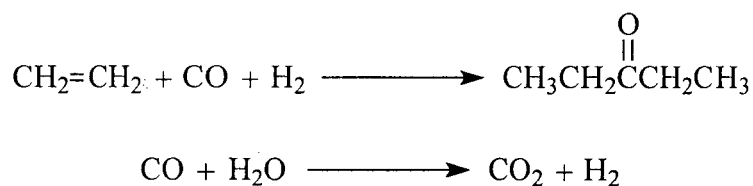
Les résultats sont contrastés. Ainsi malgré une pression de CO importante (nécessaire pour assurer la stœchiométrie de la réaction) le système ne se désactive pas contrairement au cas du formiate. D'autre part l'augmentation d'activité en fonction de la température ne plafonne pas à 170°C mais continue de croître jusqu'à plus de 210°C . Dans ces conditions, l'activité à 190°C est plus élevée avec le mélange $\text{CO} / \text{CH}_3\text{OH}$ qu'avec le formiate. En revanche à plus basse température les résultats s'inversent et par exemple à 160°C , l'activité est plus de deux fois plus grande dans le cas du formiate.

Figure 2 : Hydroestérification de l'éthylène catalysée par le système $\text{RuCl}_3 - \text{NEt}_4\text{I}$:
réactivité du formiate de méthyle et du couple $\text{CO} / \text{CH}_3\text{OH}$



Conditions de réaction : $\text{RuCl}_3, 3\text{H}_2\text{O} = 0,11 \text{ mmol}$, $\text{NEt}_4\text{I} = 0,22 \text{ mmol}$, $\text{HCO}_2\text{CH}_3 = 266 \text{ mmol}$ ou $\text{CH}_3\text{OH} = 266 \text{ mmol}$, $T = 150^\circ\text{C}$, $P_{\text{CH}_2\text{H}_4} = 55 \text{ bar}$ (formiate) ou $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 50 \text{ bar}$, $P_{\text{CO}} = 50 \text{ bar}$

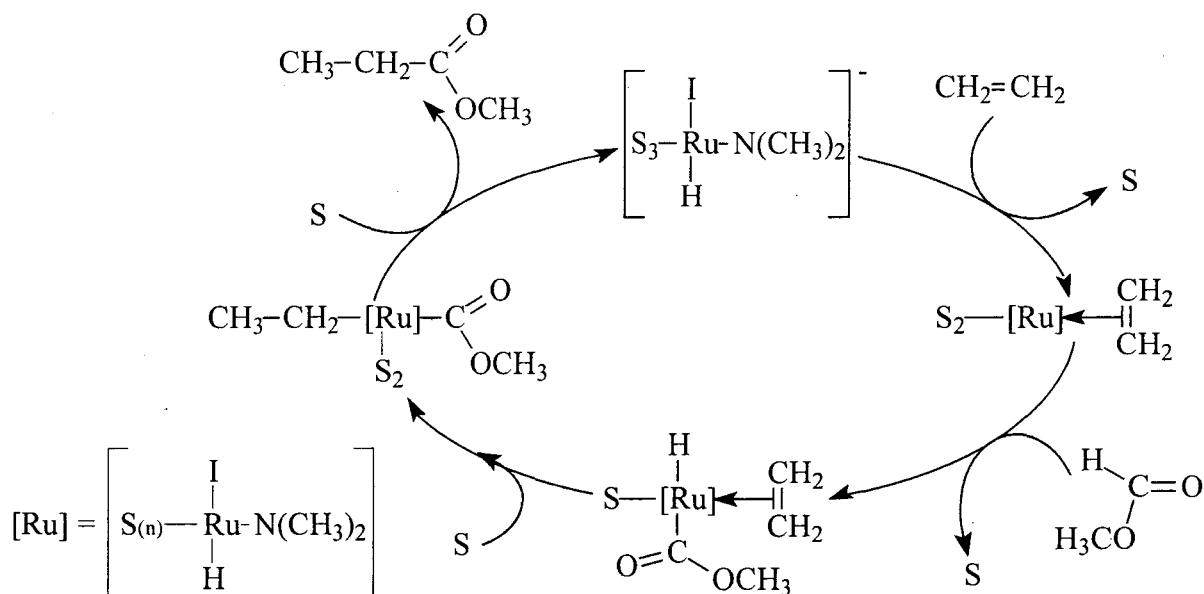
Une autre différence importante entre le formiate et le mélange $\text{CO} / \text{CH}_3\text{OH}$ réside dans le fait que dans ce dernier cas à 190°C , un iodure et un solvant de type amide ne sont pas indispensables. En effet en absence d'un ou de ces deux composants l'activité chute fortement (elle est plus de deux fois plus faible qu'en présence d'iodure et de DMF) mais elle n'est pas nulle contrairement à ce qui est observé avec le formiate sans iodure ou DMF. Il est toutefois à noter que l'absence d'iodure et de DMF n'affecte pas uniquement l'activité mais aussi la sélectivité de la réaction. La réaction parasite de formation de pentan-3-one devient notable dans ces conditions en particulier en début de réaction, l'hydrogène pouvant provenir d'une réaction de gaz à l'eau :



Compte tenu de ces différentes observations et en particulier du rôle inhibiteur du monoxyde de carbone lors de l'hydroestérification par le formiate de méthyle et du fait qu'à température modérée l'activité observée avec le formiate est supérieure à celle résultant du mélange $\text{CO} / \text{CH}_3\text{OH}$, C. Legrand a considéré que les deux réactions mettent en jeu des

mécanismes différents et que la supériorité du formiate provient de son activation directe avec conservation de l'entité méthoxycarbonyle.

A partir du rôle des différents composants du système catalytique mis en évidence en utilisant la γ -butyrolactone, il propose l'anion $[S_3(H-Ru-I)N(CH_3)_2]^-$ ($S = \text{solvant}$) associé au cation $NH_2(CH_3)_2^+$ comme espèce catalytique et avance le cycle catalytique représenté ci-dessous :



IV.3.2 Système $[PPN][Ru(CO)_3Cl_3] - [PPN]Cl - DMF$

Le système décrit par Kalck et coll. est très proche du précédent. Il diffère essentiellement par le fait qu'il utilise comme précurseur catalytique l'espèce $[PPN]^+[Ru(CO)_3Cl_3]^-$ obtenue par action de $[PPN]^+Cl^-$ ($[PPN]^+ = \text{bis(triphénylphosphine)iminium}$) sur le dimère $[Ru(CO)_3Cl_2]_2$. Le fait qu'une activité identique mais après une période d'induction de 3 h, est obtenue en partant de $Ru_3(CO)_{12} + [PPN]^+Cl^-$, incite les auteurs à penser que l'espèce catalytique active est un complexe mononucléaire du ruthénium. Comme dans le cas précédent, le système n'est efficace qu'en utilisant des solvants type amide (DMF, NMP, DMA, ...) . Le rôle bénéfique de l'addition de triéthylamine (3 eq / Ru) et d'halogénure (1 eq / Ru) est encore observé. Il est toutefois à signaler que les chlorures sont plus actifs que les iodures et que les complexes de type $[PPN][Ru(CO)_3I_nCl_{3-n}]$ avec $n = 0, 1, 2, 3$, sont d'autant moins actifs que le nombre d'atomes d'iode n est élevé.

Le CO et PPh_3 se comportent encore comme des inhibiteurs très nets de la réaction.

Finalement, il a aussi été observé que le système manquait de stabilité lorsque la température était supérieure à 160°C . Ainsi à 180°C le complexe $[\text{PPN}]_2[\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}]$ qui est inactif en hydroestérification, est systématiquement présent en fin de réaction.

Par ailleurs, le système catalytique optimisé vis à vis du formiate, a aussi été testé à 160°C avec le mélange CO / CH_3OH , comme dans le cas du système de C. Legrand, il s'avère actif mais beaucoup moins performant qu'avec le formiate (environ 3 fois moins actif).

A partir de ces résultats, Kalck et coll. penchent aussi pour un mécanisme différent selon que l'on utilise le formiate de méthyle ou le mélange CO / CH_3OH . Néanmoins, ils ne se prononcent pas sur celui-ci en proposant soit une activation de la liaison H-C du formiate par l'espèce catalytique ou au contraire impliquant une coupure de la liaison C-OCH₃ de l'ester initiée par le métal.

En conclusion, de cette étude bibliographique le ruthénium se révèle un catalyseur très efficace d'hydroestérification de l'éthylène par le formiate de méthyle sans apport de CO et sans agent de décarbonylation spécifique du formiate. Les systèmes catalytiques les plus actifs ont en commun d'utiliser un solvant particulier de type amide (DMF) et un halogénure de type ammonium quaternaire ou iminium. Il est toutefois difficile de comparer les performances des deux systèmes en terme d'activité dans la mesure où les quantités de substrat et catalyseur utilisées ainsi que les conditions de mise en œuvre des tests catalytiques sont différentes.

Quoiqu'il en soit, il est étonnant de constater que des systèmes catalytiques apparemment identiques (partant des mêmes précurseurs catalytiques et promoteurs et mis en œuvre dans les mêmes conditions) sont actifs en hydroestérification d'oléfines à la fois avec le formiate de méthyle et en utilisant le mélange CO / CH_3OH , alors que le CO est un poison lors de l'hydroestérification effectuée avec le formiate.

Pour tenter de lever cette ambiguïté, nous avons étudié le comportement du système catalytique à base de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{NEt}_4\text{I}$ en hydroestérification de l'éthylène par le mélange CO / CH_3OH sous faible pression de CO en faisant l'hypothèse qu'une pression importante de ce dernier (nécessaire pour assurer la stœchiométrie dans des conditions "batch") pouvait conduire à des espèces ruthéniées peu actives, ce qui pourrait expliquer une vitesse de réaction avec le mélange CO / CH_3OH nettement plus faible, en particulier à température modérée (160°C), c'est à dire à une température où la concentration en CO dans la phase liquide est la plus grande.

Nous avons donc choisi de travailler dans cette gamme de température modérée (160°C) où la différence d'activité formiate / CO-CH₃OH est la plus grande et de comparer les résultats avec ceux obtenus avec le formiate de méthyle dans les mêmes conditions.

Chapitre V

Hydroestérification de l'éthylène catalysée au ruthénium : comparaison des systèmes à base de formiate méthyle et utilisant le mélange CO / CH₃OH

V.I Hydroestérification par le formiate de méthyle

V.1.1 Mise en œuvre de la réaction

Pour comparer les deux systèmes dans des conditions de température modérée, la procédure de mise en œuvre de la réaction utilisée par C. Legrand a dû être modifiée. En effet pour faire des mesures précises de cinétique initiale de réaction, C. Legrand au cours de ses tests catalytiques procédait de la manière suivante : le mélange réactionnel sans formiate (mais sous pression d'éthylène) était porté à la température de réaction (190°C) ce qui nécessitait une durée de chauffe notable (au moins une heure). Lorsque la température voulue était atteinte, le formiate de méthyle était injecté rapidement à l'aide d'une pompe HPLC. Dans ces conditions la température dans le réacteur diminuait au cours de l'injection d'une dizaine de degrés qui étaient rapidement regagnés. Le moment où la température atteignait à nouveau sa valeur programmée était pris comme l'instant initial de la réaction.

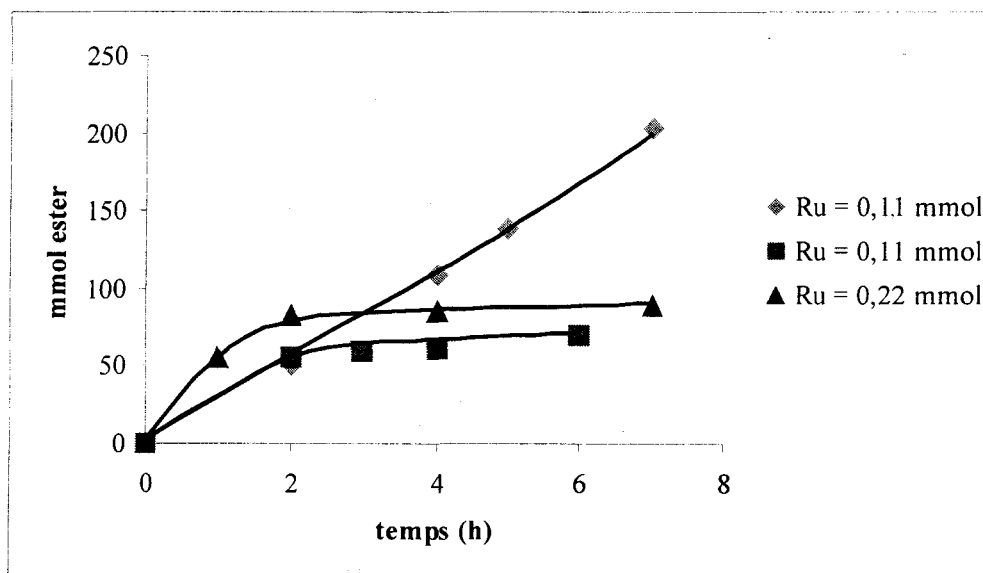
Il est rapidement apparu que cette manière de procéder qui occasionnait des variations importantes de pression dans le réacteur était inapplicable dans le cas du mélange CO / CH₃OH si l'on voulait contrôler la pression de CO. La procédure de mise en route d'un test a donc été modifiée. Tous les composants y compris l'éthylène, sont introduits à froid dans le réacteur. Celui-ci est ensuite chauffé à la température de réaction de 160°C. Les quantités de réactifs utilisées initialement sont les mêmes que dans les tests standards de C. Legrand (à savoir : RuCl₃.3H₂O = 0,11 mmol, NEt₄I = 0,22 mmol, DMF = 30 ml, HCO₂CH₃ = 266 mmol), à l'exception de l'éthylène = 30 bar (à température ambiante). La détermination à l'aide d'un compteur couplé à un débitmètre massique de la quantité d'éthylène correspondant à cette pression : environ 560 mmoles a montré qu'elle était largement suffisante pour assurer la stœchiométrie.

Avec cette procédure de mise en route, le début de la réaction est beaucoup moins précis, il a été considéré comme correspondant à l'instant où la température atteint 160°C dans le réacteur.

Différents essais réalisés dans ces conditions n'ont pas donné de résultats reproductibles. Ainsi en utilisant toujours la même procédure certains tests conduisent à une consommation pratiquement totale du formiate alors que pour d'autres, bien que la réaction démarre de façon sensiblement identique, elle s'arrête rapidement après 2 à 3 h pour des conversions variant entre 25 et 40% comme le montre la figure 3.

Des désactivations systématiques du système catalytique à 190°C avaient déjà été observées par C. Legrand mais pour des conversions beaucoup plus élevées du formiate de méthyle (60 – 65%). Comme le fait d'utiliser une pression d'éthylène plus élevée retardait la désactivation, cette dernière avait été attribuée à l'époque à un manque d'éthylène. Pour notre part ayant vérifié, comme indiqué ci-dessus, que la quantité d'éthylène était largement suffisante nous ne pouvons retenir cette explication qui n'est d'ailleurs pas compatible avec le fait que lors de certains tests que nous avons effectués la désactivation n'est pas observée.

Figure 3: Hydroestérification de l'éthylène par le formiate de méthyle à 160°C, tests préliminaires



Conditions de réaction : $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0,11$ ou $0,22$ mmol selon indication, $\text{NEt}_4\text{I} = 0,22$ ou $0,44$ mmol, $\text{HCO}_2\text{CH}_3 = 266$ mmol, $\text{C}_2\text{H}_4 = 30$ bar, $\text{DMF} = 30$ ml, $T = 160^\circ\text{C}$.

Nous avons donc cherché à prolonger l'activité du système catalytique et à obtenir une meilleure reproductibilité des résultats.

V.1.2 Prolongation de l'activité catalytique lors de l'hydroestérification de l'éthylène en présence de formiate de méthyle.

Après avoir vérifié dans un premier temps que les conditions d'agitation pouvant affecter le transfert de matière entre les phases gazeuses et liquides, n'étaient pas impliquées dans la désactivation du catalyseur et la non reproductibilité des résultats (à la différence de ce qui avait été observé dans le cas du chlorure de benzyle), divers paramètres ont été modifiés pour tenter de remédier à cet inconvénient.

Ainsi la quantité de précurseur catalytique initialement chargé a été augmentée. Le milieu réactionnel a d'autre part été préchauffé pendant 1 h à 140°C. Ceci a été envisagé à partir de travaux de P. Kalck et coll.³⁶ qui ont décrit récemment que le DMF pouvait réagir facilement sur différents sels de métaux de transition en particulier $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pour donner différents complexes carbonyles. En procédant ainsi, il était concevable de préformer l'espèce catalytique en totalité avant le début de la réaction d'hydroestérification compte tenu qu'à cette température de 140°C la vitesse de cette dernière est très faible.

Il est apparu que ces différentes modifications de la procédure n'apportaient pas d'amélioration très marquée. Toutefois examinant de façon plus précise les différentes phases de la mise en œuvre des essais, une corrélation entre les résultats et le mode de nettoyage du réacteur est apparue. Ainsi un nettoyage poussé de l'autoclave avec une poudre à récurer conduisait aux meilleurs résultats. En revanche un simple lavage à l'acétone et à l'eau induisait la désactivation du catalyseur.

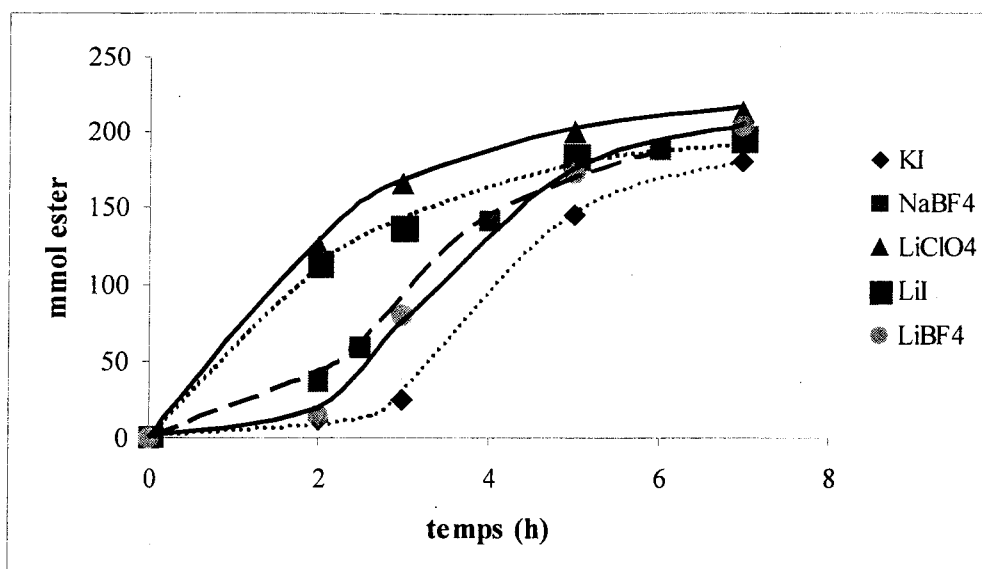
L'influence de traces d'ions sodium provenant d'une verrerie insuffisamment rincée sur le cours de réactions mettant en jeu des complexes du ruthénium a été reporté par G. Lavigne et coll.³⁷ Prenant en compte ces observations nous avons testé l'effet de l'ajout de différents sels alcalins.

Quel que soit le sel ajouté parmi ceux testés, on constate qu'il n'y a plus d'arrêt intempestif de la réaction et que celle-ci va pratiquement à conversion totale (en environ 20 h). Toutefois comme le montre la figure 4, il existe des différences notables d'activité initiale selon le sel promoteur utilisé.

³⁶ P. Serp, M. Hernández, B. Richard, P. Kalck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2327.

³⁷ L. Maurette, B. Donnadiou, G. Lavigne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3707.

Figure 4 : Hydroestérification de l'éthylène par le formiate de méthyle :
influence de différents sels alcalins



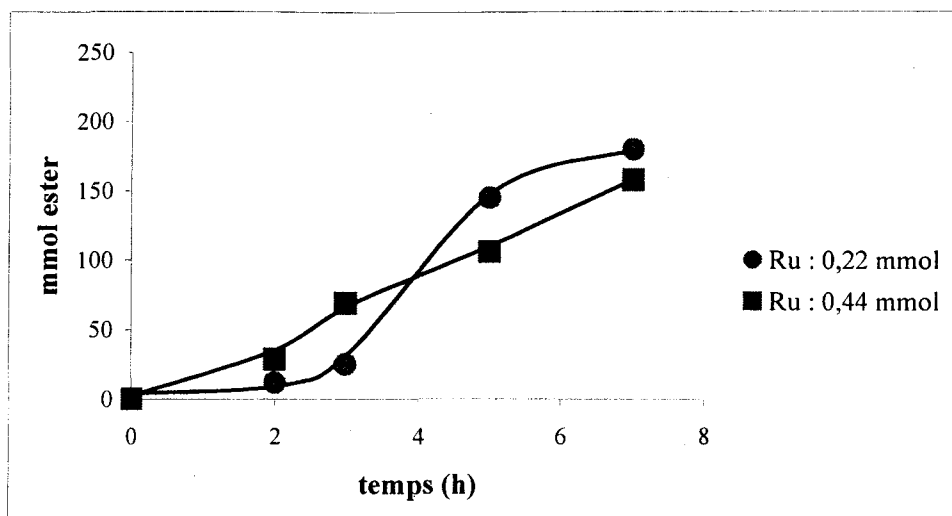
Conditions de réaction : $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0,22 \text{ mmol}$, $\text{NEt}_4\text{I} = 0,44 \text{ mmol}$, sel alcalin = $0,44 \text{ mmol}$,
 $\text{HCO}_2\text{CH}_3 = 266 \text{ mmol}$, $\text{C}_2\text{H}_4 = 30 \text{ bar}$, $\text{DMF} = 30 \text{ ml}$, $T = 160^\circ\text{C}$.

Ainsi avec KI, NaBF_4 et LiBF_4 la réaction présente une période d'induction importante après quoi l'activité croît fortement. En revanche avec LiClO_4 ou LiI , la réaction démarre rapidement et il n'y a pas ou très peu de période d'induction. Il est aussi intéressant de constater que dans les périodes d'activité maximale les pentes des différentes courbes (nombre de mmoles d'ester = $f(t)$) sont pratiquement parallèles entre elles quel que soit le sel utilisé ce qui indique une même activité du système catalytique. Exprimée en terme de vitesse de cycle celle-ci s'établit à environ 300 h^{-1} , ce qui est compatible avec les résultats de C. Legrand (bien qu'un peu inférieur).

Prenant en compte les résultats ainsi obtenus, nous nous sommes attachés à déterminer les limites de ce nouveau système catalytique.

Ainsi une quantité supplémentaire de précurseur catalytique, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ avec KI comme promoteur, conduit à une diminution de la période d'induction mais aussi de manière inattendue à une activité globale plus faible (cf. figure 5).

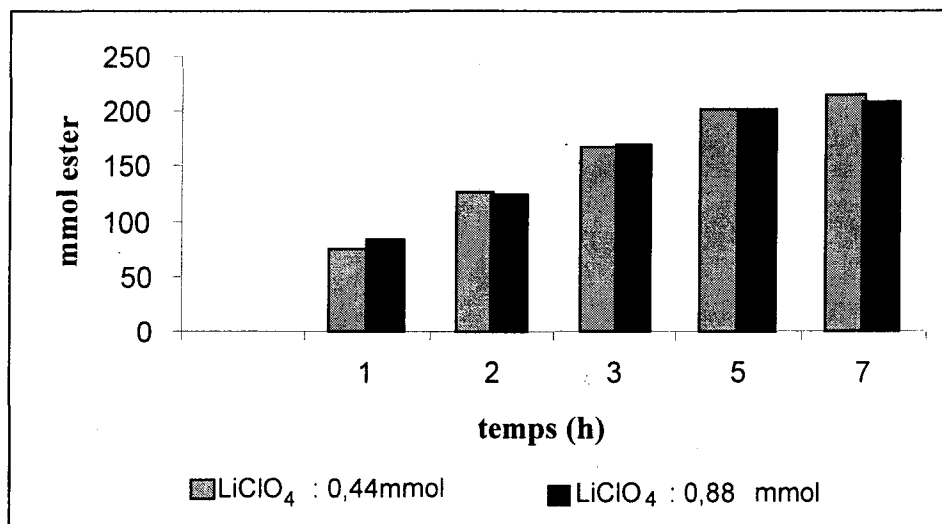
Figure 5 : Influence de la quantité de catalyseur lors de l'hydroestérification de l'éthylène par le formiate de méthyle



Conditions de réaction : $\text{HCO}_2\text{CH}_3 = 266 \text{ mmol}$, $\text{DMF} = 30 \text{ ml}$, $\text{NEt}_4\text{I} = 0,44 (0,88) \text{ mmol}$, $\text{KI} = 0,44 (0,88) \text{ mmol}$, $T = 160^\circ\text{C}$.

L'utilisation d'une quantité de "sel promoteur" double de celle mise en œuvre précédemment n'a aucune action sur l'activité du système catalytique comme l'indique la figure 6.

Figure 6 : Influence de la quantité de sel promoteur sur l'hydroestérification de l'éthylène



Conditions de réaction : $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0,22 \text{ mmol}$, $\text{NEt}_4\text{I} = 0,44 \text{ mmol}$, $\text{HCO}_2\text{CH}_3 = 266 \text{ mmol}$, $\text{DMF} = 30 \text{ ml}$, $T = 160^\circ\text{C}$.

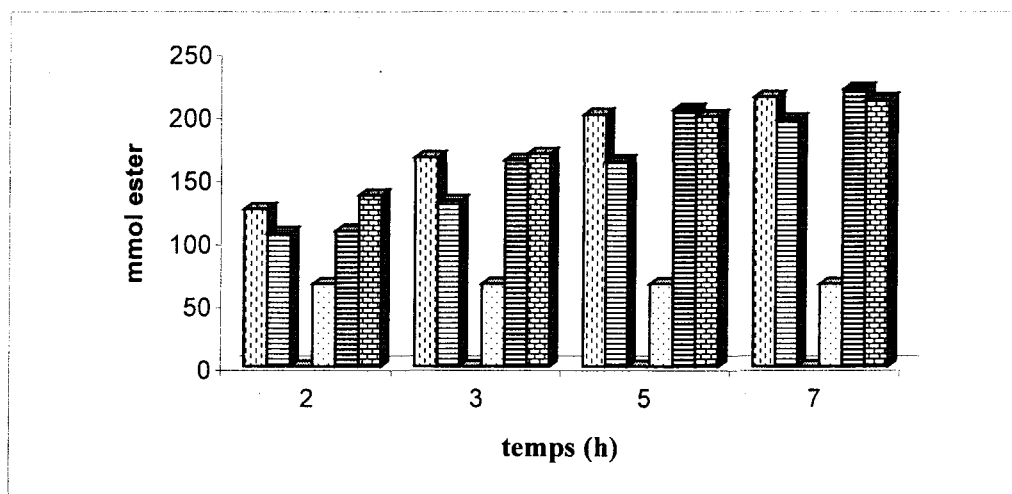
Par ailleurs, à volume constant, une diminution de la teneur en DMF (et par conséquent une augmentation de la concentration en formiate de méthyle) a pour effet de

réduire légèrement la vitesse de la réaction (cf. figure 7) sans pour autant que le système ne se désactive.

En revanche le remplacement d'une partie notable du DMF par du méthanol (25%) provoque une désactivation rapide qui n'a toutefois pas lieu lorsque la quantité de méthanol rajoutée est plus faible (6%). Cette dernière modification n'a pratiquement pas d'influence sur le cours de la réaction.

Une purification du formiate de méthyle par mise à reflux sur de l'anhydride succinique et distillation, sachant que la qualité commerciale renferme de 4 à 5% de méthanol, n'affecte pas non plus l'activité (cf. figure 7).

Figure 7 : Influence des quantités de formiate, DMF et méthanol sur l'hydroestérification de l'éthylène

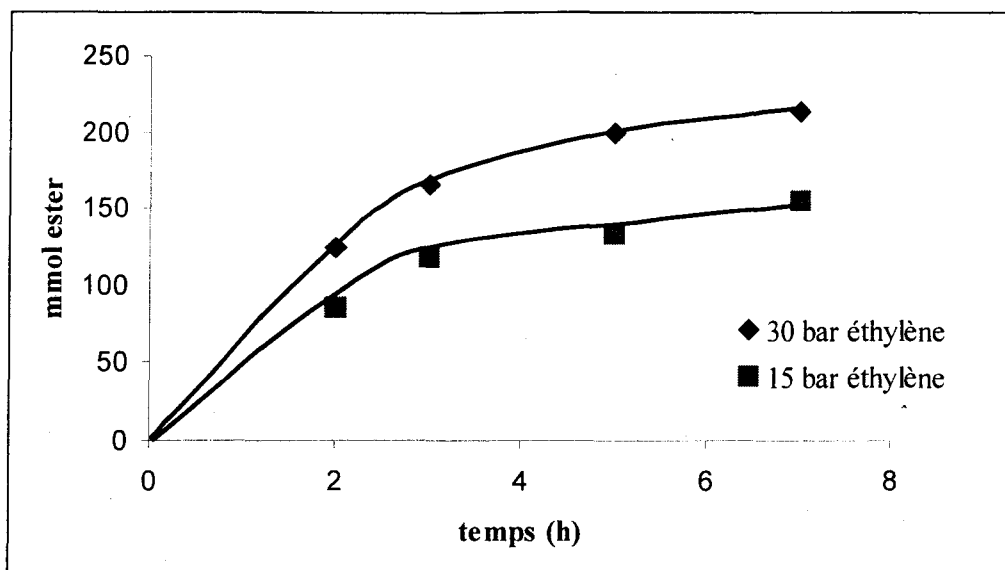


DMF 30 ml / FM 16 ml
 DMF 16 ml / FM 30 ml
 DMF 22 ml / MeOH 8 ml / FM 16 ml
 DMF 30 ml / MeOH 2 ml / FM 16 ml
 DMF 22 ml / FM 16 ml purifié

Conditions de réaction : $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0,22 \text{ mmol}$, $\text{NEt}_3 = 0,44 \text{ mmol}$, $\text{LiClO}_4 = 0,44 \text{ mmol}$,
 $\text{C}_2\text{H}_4 = 30 \text{ bar}$, $T = 160^\circ\text{C}$.

Finalement, la figure 8 illustre l'influence de la pression d'éthylène initialement chargé sur la vitesse de la réaction. Bien que pour une pression de 15 bar dans le réacteur, la stœchiométrie de la réaction soit assurée, l'activité initiale du catalyseur est beaucoup plus faible pour cette pression. Ceci rejoint les observations de C. Legrand pour des pressions d'éthylène et des températures plus élevées.

Figure 8 : Effet de la pression d'éthylène sur son hydroestérification par le formiate de méthyle



Conditions de réaction : $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0,22 \text{ mmol}$, $\text{NEt}_4\text{I} = 0,44 \text{ mmol}$, $\text{LiClO}_4 = 0,44 \text{ mmol}$,
 $\text{HCO}_2\text{CH}_3 = 266 \text{ mmol}$, $\text{DMF} = 30 \text{ ml}$, $T = 160^\circ\text{C}$.

En conclusion, le système catalytique $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{NEt}_4\text{I}$ permet bien l'hydroestérification de l'éthylène par le formiate de méthyle avec une bonne activité et sans apport de CO. Après modification par ajout de sels alcalins, les désactivations apparemment aléatoires se produisant à faible conversion ont pu être supprimées (ou tout au moins très atténuées) et la quasi totalité du formiate peut être consommé en un temps raisonnable (16 à 20 h). Ceci correspond à un nombre de cycle de catalyseur d'environ 1200.

En terme d'activité, les résultats sont voisins de ceux de C. Legrand (vitesse de cycle initiale $\approx 300 \text{ h}^{-1}$). Ils restent plus difficilement comparables à ceux de P. Kalck et coll. compte tenu du fait que la pression d'éthylène ainsi que la quantité de formiate qu'ils utilisent sont beaucoup plus faible ($\text{PC}_2\text{H}_4 = 20 \text{ bar}$, rapport formiate / catalyseur = 345 contre environ 1200 dans nos essais).

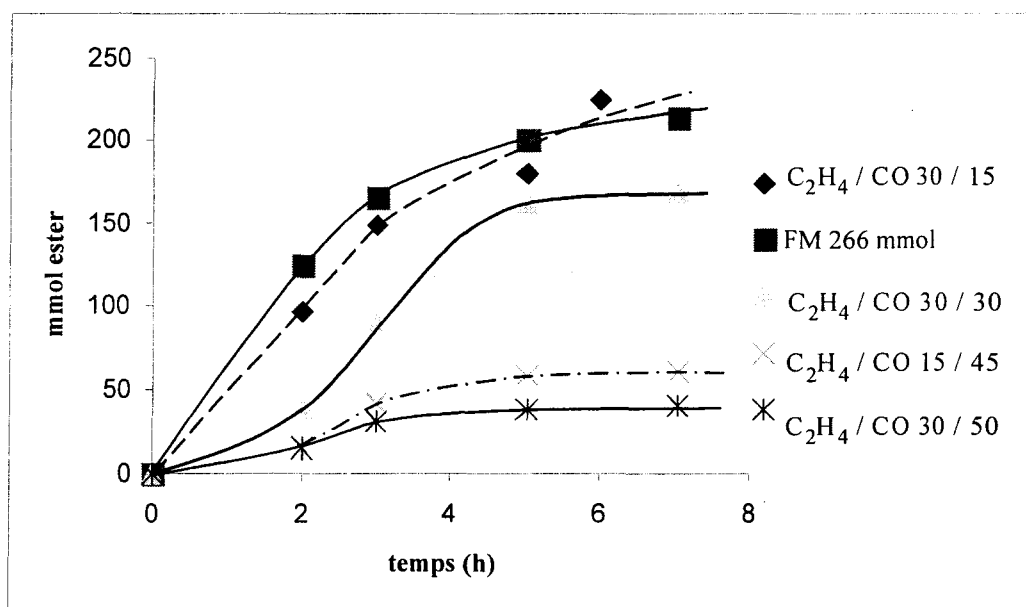
Néanmoins une désactivation du système $\text{RuCl}_3 - \text{NEt}_4\text{I}$ lors d'essais comparatifs effectués par P. Kalck et coll. pourrait expliquer la "supériorité" mentionnée dans leur publication du système $[\text{PPN}]^+[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]^- - [\text{PPN}]\text{Cl}$ sur notre système.

V.2 Hydroestérification de l'éthylène en présence de monoxyde de carbone et de méthanol.

Le système le plus performant d'hydroestérification de l'éthylène par le formiate de méthyle : $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0,22 mmol, NEt_4I = 0,44 mmol, LiClO_4 = 0,44 mmol DMF = 30 ml, a été testé en présence de CO / CH_3OH dans un premier temps avec un mélange gazeux CO / C_2H_4 équimolaire et sous une pression totale de 60 bar (30 bar C_2H_4 – 30 bar CO).

En comparant la courbe représentant la quantité de propionate de méthyle formé en fonction du temps avec celle obtenue dans le cas du formiate (cf. figure 9) on remarque l'existence d'une période d'induction dans le cas du mélange CO / CH_3OH qui n'existait pas avec le formiate dans ces conditions (avec ce sel alcalin).

Figure 9 : Influence de la pression du CO sur l'hydroestérification de l'éthylène par le mélange CO / CH_3OH



Conditions de réaction : $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ = 0,22 mmol, NEt_4I = 0,44 mmol, LiClO_4 = 0,44 mmol, CH_3OH = 266 mmol, DMF = 30 ml, $T = 160^\circ\text{C}$ (C_2H_4 et CO en bar)

A la fin de la période d'induction, l'activité augmente fortement et les deux courbes illustrant le comportement du formiate et du mélange CO / CH_3OH sont presque parallèles, ce qui implique que les vitesses de cycle du catalyseur sont voisines. Toutefois l'activité diminue plus vite à conversion élevée dans le cas du mélange CO / CH_3OH .

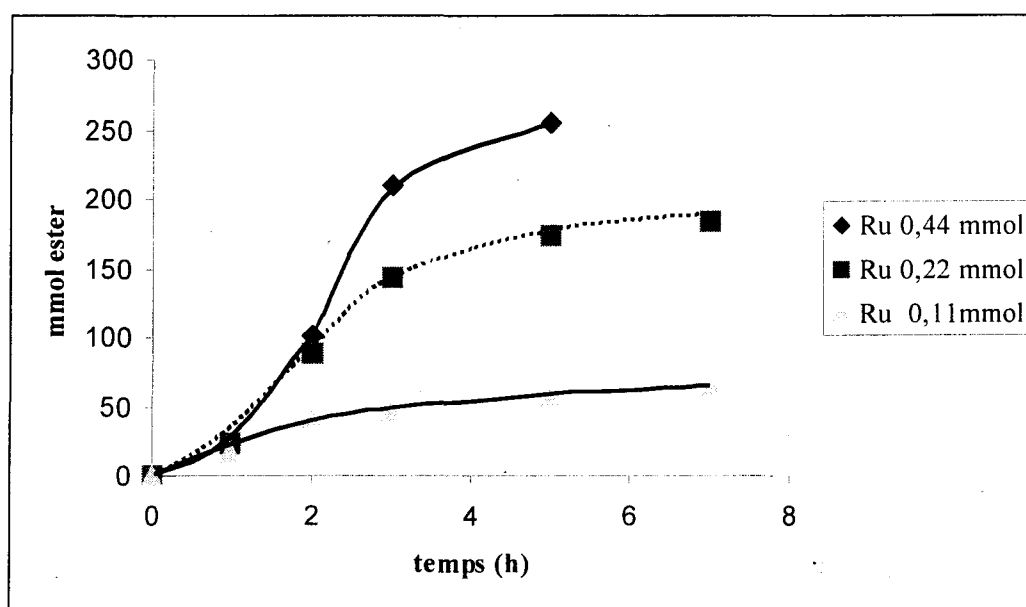
Il apparaît aussi sur la figure qu'une pression de CO supérieure à celle d'éthylène est très néfaste car elle provoque encore une augmentation de la période d'induction et entraîne

surtout une désactivation rapide du système catalytique. Une diminution de la pression de CO confirme ces observations, puisque sous 15 bar de CO, la durée de la période d'induction est notablement réduite et la courbe correspondante se rapproche de celle relative au formiate.

Ces premiers essais exploratoires confirment bien la sensibilité du système catalytique à la pression de CO. Une nouvelle diminution de celle-ci au-dessous de 15 bar pour explorer plus précisément les limites du système nécessite toutefois une modification du mode opératoire (la quantité de CO chargée initialement devenant trop faible pour assurer la stœchiométrie). Aussi avant d'effectuer celle-ci, une vérification sous 15 bar de CO, dans les conditions décrites ci dessus, de la nécessité des différents éléments du système catalytique a été entreprise.

L'influence de la teneur en catalyseur apparaît ainsi figure 10.

Figure 10 : Influence de la teneur en $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sur l'hydroestérification de l'éthylène par le mélange CO / CH_3OH

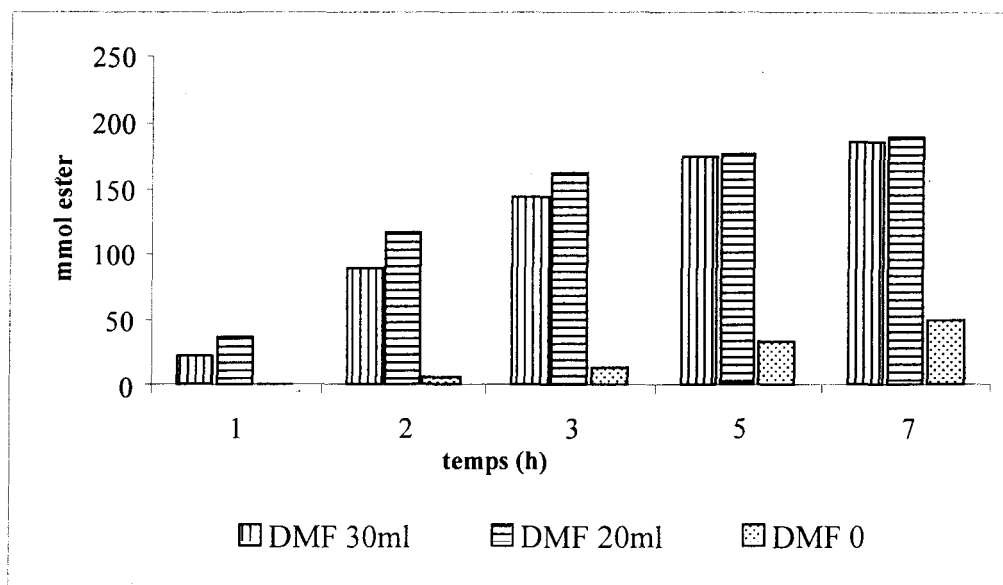


Conditions de réaction : $\text{NEt}_4\text{I} = 0,22 / 0,44$ mmol, sel alcalin = 0,44 mmol, $\text{HCO}_2\text{CH}_3 = 266$ mmol, $\text{C}_2\text{H}_4 = 30$ bar, CO = 15 bar, DMF = 30 ml, T = 160°C.

Une trop faible quantité de catalyseur entraîne une désactivation rapide du système malgré la présence de LiClO_4 . Une quantité double de celle correspondant aux conditions standard n'induit pas comme dans le cas du formiate une conversion plus rapide en début de réaction mais l'activité diminue beaucoup moins rapidement en fin. De ce fait une conversion totale est atteinte en seulement 5 h.

Le rôle du DMF a ensuite été examiné. Ainsi la vitesse de la réaction augmente (principalement au début de la réaction) lorsqu'une partie du DMF est remplacée à volume constant par du méthanol (c'est à dire en fait lorsque la concentration en méthanol augmente) (cf. figure 11).

Figure 11 : Influence de la teneur en DMF sur l'hydroestérification de l'éthylène par le mélange CO / CH₃OH

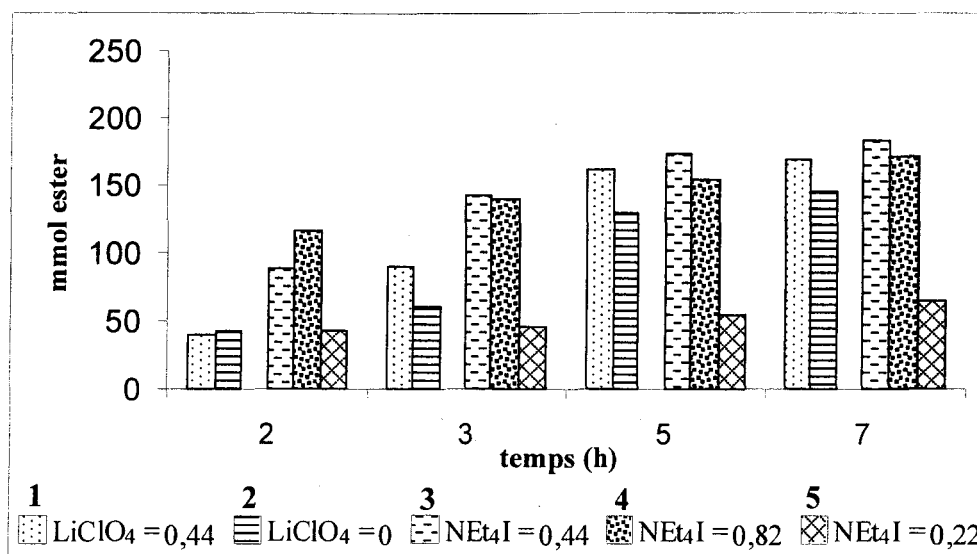


Conditions de réaction : RuCl₃·3H₂O = 0,22 mmol, NEt₄I = 0,44 mmol, LiClO₄ = 0,44 mmol, CH₃OH = 10,5, 20,5, 40,5 ml, C₂H₄ = 30bar, CO = 15 bar, T = 160°C.

En revanche, en absence de DMF, dans le méthanol pur, l'activité est très faible bien que le système ne se désactive pas totalement. Il est aussi à signaler que l'absence de DMF n'affecte pas seulement l'activité : la sélectivité en propionate de méthyle diminue aussi notablement. En effet alors que la pentanone, sous produit récurrent de la réaction, ne se forme généralement qu'en très faible quantité (la sélectivité en ester est le plus souvent supérieure à 99%), en absence de DMF elle représente environ 20% des produits de réaction.

La figure 12 rend compte de l'influence de la teneur en NEt₄I et LiClO₄ sur le déroulement de la réaction.

Figure 12 : Influence de la teneur en NEt_4I et LiClO_4 sur l'hydroestérification de l'éthylène par le mélange $\text{CO} / \text{CH}_3\text{OH}$



Conditions de réaction : $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0,22$ mmol, $\text{DMF} = 30$ ml, $\text{CH}_3\text{OH} = 10,5$ ml,

1 et 2 : $\text{C}_2\text{H}_4 = 30$ bar, $\text{CO} = 30$ bar, $\text{NEt}_4\text{I} = 0,44$ mmol, $T = 160^\circ\text{C}$,

3, 4 et 5 : $\text{C}_2\text{H}_4 = 30$ bar, $\text{CO} = 15$ bar, $\text{LiClO}_4 = 0,44$ mmol, $T = 160^\circ\text{C}$

Une trop faible ou une trop forte concentration en NEt_4I , de même que l'absence de LiClO_4 ne sont pas favorables à la réaction.

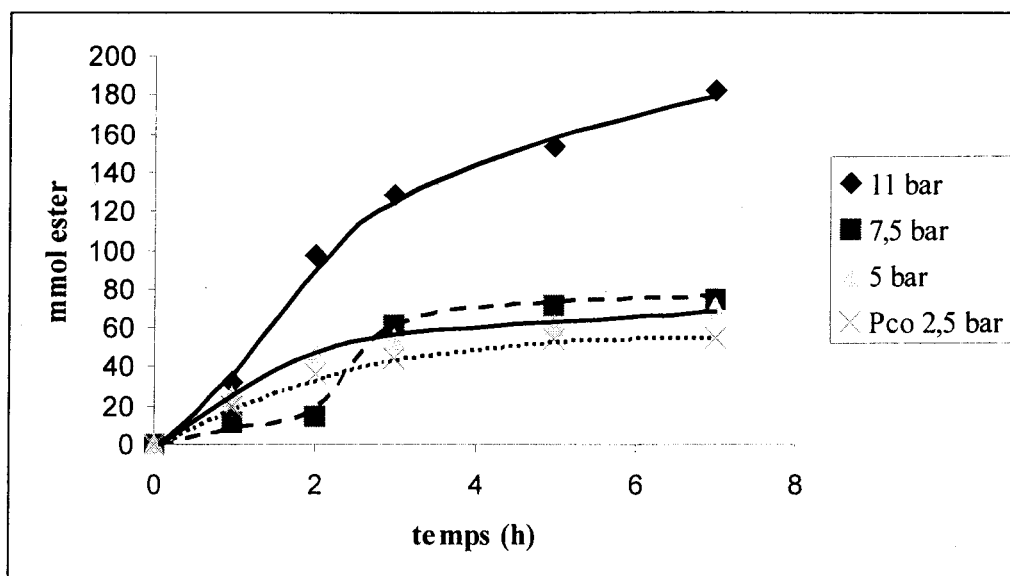
S'étant assuré qu'avec le mélange $\text{CO} / \text{CH}_3\text{OH}$, le système catalytique devait comporter les mêmes composants que dans le cas du formiate de méthyle, l'influence de la pression de CO dans le domaine des basses pressions a pu être examinée.

Le réacteur est chargé initialement de 30 bar d'éthylène ainsi qu'éventuellement d'une part de CO (< 15 bar). Lorsque la température de réaction est atteinte, il est relié par l'intermédiaire d'un régulateur de pression (détendeur) à un réservoir renfermant un mélange équimolaire $\text{CO} / \text{C}_2\text{H}_4$ ou CO / N_2 et la pression est ajustée à la valeur désirée. En compensant la perte de pression dans le réacteur consécutive à la consommation de CO et d'éthylène, le détendeur permet de faire l'appoint en monoxyde de carbone nécessaire pour assurer la stœchiométrie de la réaction. Toutefois cet apport gazeux ne peut être constitué de monoxyde de carbone pur sous peine de faire varier la composition du mélange gazeux dans le réacteur au cours du temps.

Les différents tests effectués ont tous conduit, à faible pression de CO , à une désactivation du système catalytique aussi bien avec addition de $\text{CO} / \text{C}_2\text{H}_4$ que de CO / N_2 comme le montre la figure 13.

Une pression de CO supérieure à 10 bar semble donc nécessaire pour éviter ce phénomène.

Figure 13 : Hydroestérification de l'éthylène sous faibles pressions de CO.



Conditions de réaction : $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0,22 \text{ mmol}$, $\text{DMF} = 30 \text{ ml}$, $\text{CH}_3\text{OH} = 10,5 \text{ ml}$, $\text{C}_2\text{H}_4 = 30 \text{ bar}$, $P_{\text{co}} = 2,5$ ou 5 bar : mélange $\text{CO} / \text{C}_2\text{H}_4$ 1/1, $P_{\text{co}} = 7,5$ ou 11 bar : mélange CO / N_2 1/1, $T = 160^\circ\text{C}$

Les meilleurs résultats ont donc été obtenus pour une pression d'éthylène de 30 bar et une pression de CO de 15 bar.

V.3 Considérations mécanistiques.

A partir de ces résultats, il est difficile de conclure quant à une activation particulière du formiate (par exemple activation de sa liaison H-C) comme cela avait été initialement postulé compte tenu du fait que le même système catalytique présente quasiment les mêmes activités avec le formiate et le mélange $\text{CO} / \text{CH}_3\text{OH}$.

Il faut toutefois remarquer que dans ce dernier cas ($\text{CO} / \text{CH}_3\text{OH}$) le catalyseur est beaucoup moins sensible à la pression de CO, même si une pression trop élevée le désactive.

Il est aussi étonnant de constater qu'une trop faible pression de CO conduise aussi à une désactivation du catalyseur (toujours dans le cas $\text{CO} / \text{CH}_3\text{OH}$) malgré les nombreux essais réalisés.

Il est possible que ce phénomène résulte d'un artéfact du à l'appareillage. De fait il est beaucoup plus difficile de contrôler la pression d'un gaz à 160°C qu'à une température proche de l'ambiante comme dans le cas du chlorure de benzyle.

Une autre possibilité pourrait être un transfert de matière insuffisant du CO de la phase gaz vers la phase liquide sous faible pression, entraînant une modification des espèces catalytiques et la désactivation.

Par ailleurs des complexes hydrures de type H-[M] ont souvent été invoqués comme espèce active lors de l'hydroestérification ou l'hydroxycarbonylation d'oléfines (en particulier catalysée au palladium), la première étape du cycle catalytique consistant en l'insertion de la double liaison dans la liaison métal-H. De ce fait la présence d'acide visant à promouvoir la formation d'hydrures s'est souvent révélée bénéfique dans ce type de réaction, en particulier d'acides dont l'anion n'est pas ou faiblement coordonnant.

Dans notre cas, l'ajout d'acide trifluoroacétique ou encore d'acide méthane sulfonique (jusqu'à 20 équivalents par rapport au ruthénium) n'a pas apporté de gain d'activité sans toutefois conduire à la désactivation du système.

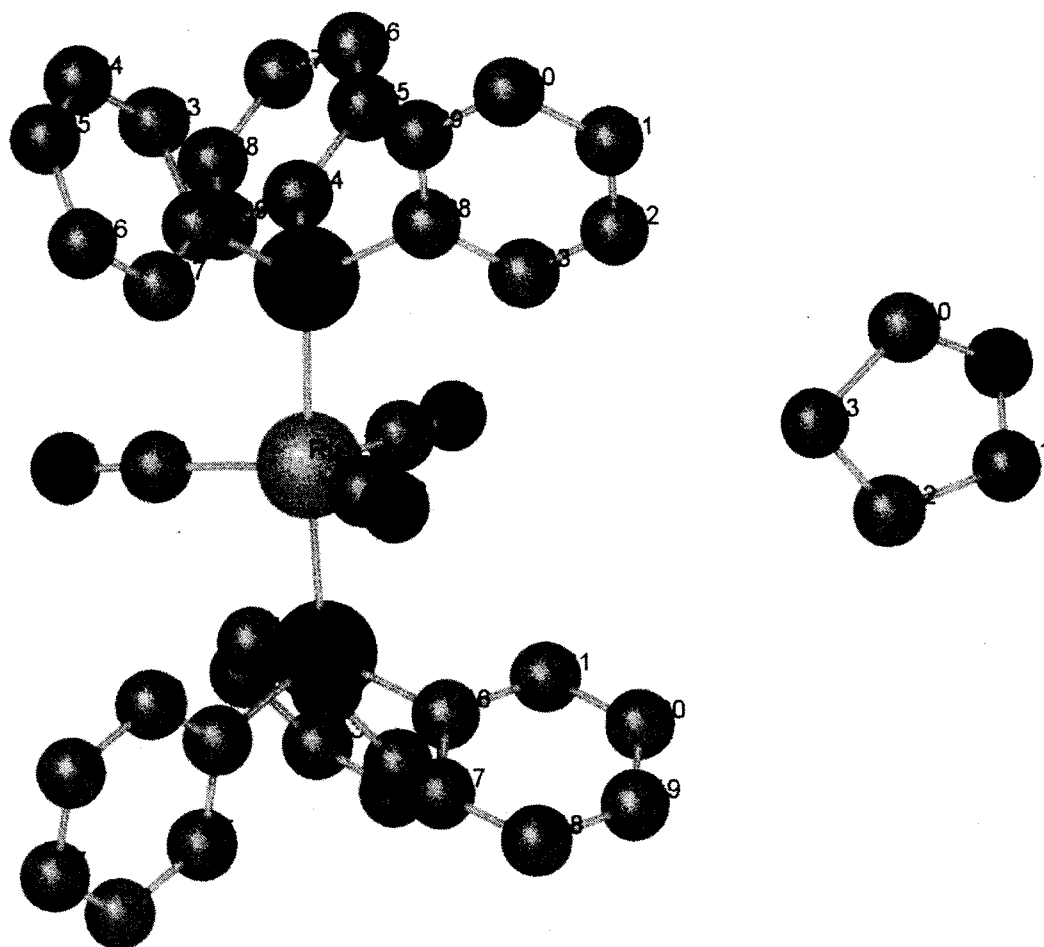
Finalement cherchant à isoler des intermédiaires réactionnels (ou tout au moins des espèces proches) nous avons examiné l'influence de l'addition de triphénylphosphine dans les deux cas en présence de formiate de méthyle ou de mélange CO / CH₃OH.

Ainsi deux équivalents de triphénylphosphine (en solution dans du DMF) par rapport au ruthénium ont été injectés dans le milieu réactionnel au cours de la période d'activité maximale de la réaction (soit environ après 3 h). L'analyse de prélèvements effectués après cette addition montre que l'action inhibitrice d'une phosphine observée dans le cas du formiate aussi bien par C. Legrand que P. Kalck se retrouve avec le mélange CO / CH₃OH, puisque plus aucune conversion n'est observée dans les deux cas.

L'expérience a donc été renouvelée mais en refroidissant rapidement l'autoclave après addition de PPh₃. Le solvant, substrat et les produits de réaction ont ensuite été éliminés par évaporation sous vide conduisant à un résidu solide. Ce dernier a pu être recristallisé dans le cas du formiate dans un mélange THF - pentane.

Une analyse des cristaux obtenus par diffraction de rayon-X a permis d'établir pour le composé ainsi isolé la formule suivante : Ru(CO)₃(PPh₃)₂. La figure 13 présente une vue en perspective de ce complexe.

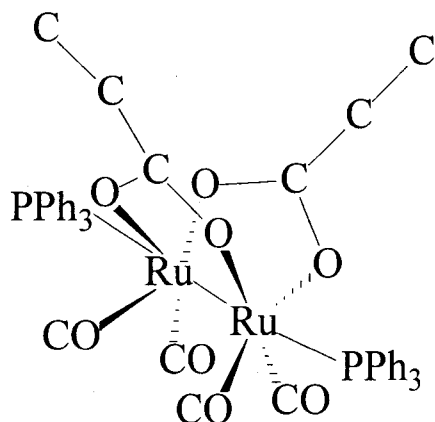
Figure 13 : Vue en perspective du complexe $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ isolé après addition de phosphine lors de l'hydroestérification de l'éthylène par le formiate de méthyle



La formation de ce complexe implique vraisemblablement un bouleversement total des espèces catalytiques lors de l'addition de la phosphine. En particulier aucun des éléments nécessaires à l'obtention d'un système catalytique actif ne se trouve présent sur le complexe isolé. De plus, il comporte plusieurs groupements CO, alors que le monoxyde de carbone est un inhibiteur du système catalytique dans le cas du formiate.

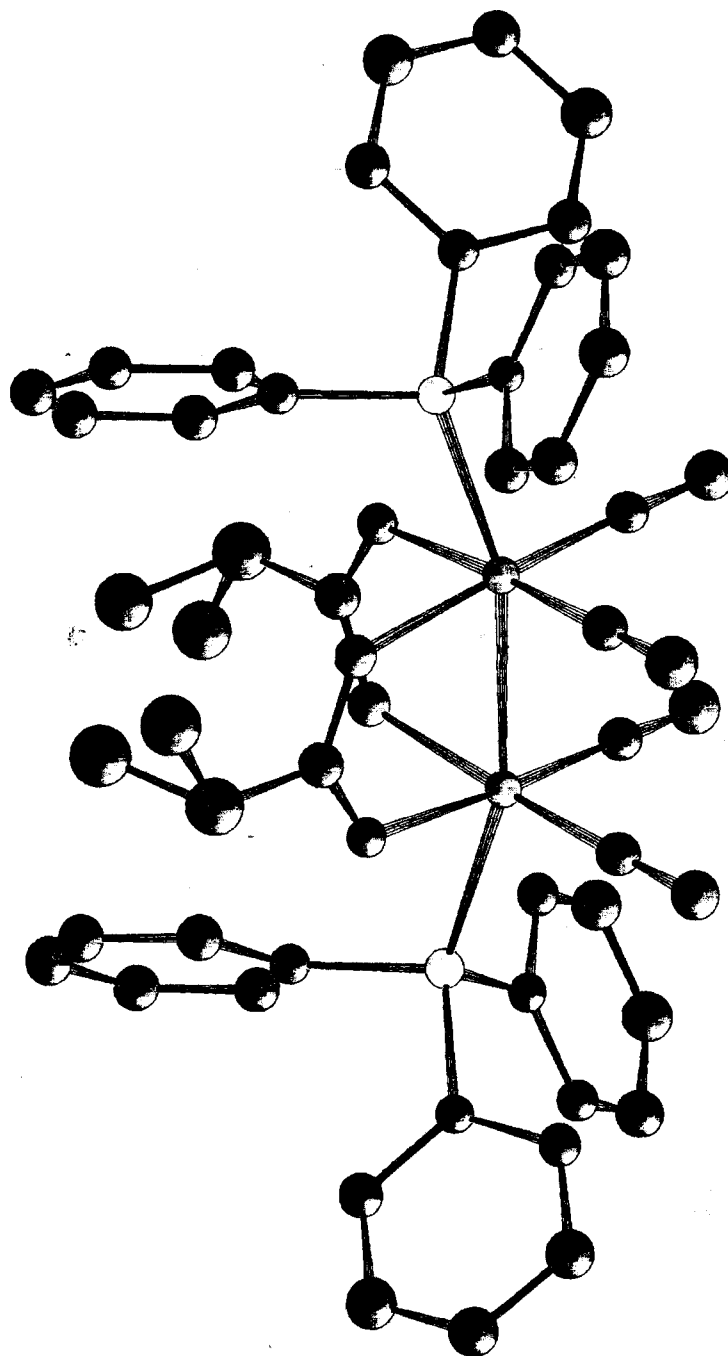
Dans les cas du mélange CO / CH_3OH , la même procédure fournit toujours un précipité très fin, dans lequel il n'y a aucun cristal exploitable. En revanche le résidu solide résultant de l'évaporation des composés volatils, a pu être recristallisé en le dissolvant dans un minimum de DMF à chaud et en refroidissant très lentement le mélange.

De l'analyse par diffraction de rayons-X, il ressort que le composé ainsi cristallisé correspondrait à une espèce dimérique du ruthénium :



Dans ce composé outre la liaison Ru - Ru, deux ponts carboxylates relient les deux atomes de ruthénium. Il demeure toutefois une ambiguïté quant à la position de l'atome en bout de chaîne à l'opposé du groupement carboxylate. De fait, comme il apparaît figure 14 qui représente une vue en perspective du composé, le dernier carbone de la chaîne semble occuper dans le cristal de manière statistique deux positions dans l'espace. Il est à noter qu'une analyse à basse température n'a pas permis de lever cette indétermination.

Figure 14 : Vue en perspective du complexe isolé après addition de phosphine lors de l'hydroestérification de l'éthylène par le mélange CO / CH₃OH



Quoiqu'il en soit se pose encore le problème de l'origine de ce composé. Des complexes assez similaires mais avec quatre ponts carboxylates : $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]$ (R = Me, i-Pr, t-Bu...) ont été décrits dans la littérature.³⁸ Ils résultent tous³⁹ de l'action du couple acide

³⁸ F. A. Cotton, Y. Kim, T. Ren, Polyhedron 1993, 12, 607.

acétique – anhydride acétique sur $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ donnant le complexe $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ suivie d'une substitution du groupement acétate par action d'un autre acide carboxylique. Ces composés cristallisent généralement sous forme polymérique, les différentes unités $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4$ étant reliées par des ponts Cl.

L'action du monoxyde de carbone ou celle de ligand de type phosphine sur ce type de composé n'a pas à notre connaissance été décrite. Toutefois en présence d'oxyde de phosphine, il a été reporté que les chaînes polymériques sont rompues pour donner le complexe $[\text{Ru}_2\text{Cl}(-\text{O}_2\text{CR})_4(\text{O}-\text{PPh}_3)]$ sous forme d'unités discrètes.⁴⁰

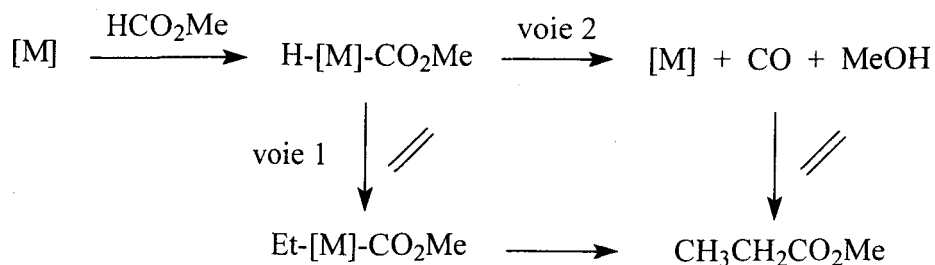
Dans notre cas la formation d'anhydride propionique dans le milieu réactionnel paraît très peu vraisemblable; en revanche, en présence d'eau (apportée au moins par le précurseur catalytique), le propionate de méthyle, produit de la réaction peut être hydrolysé en acide propionique. A la température de réaction (beaucoup plus élevée que celle conduisant au complexe $[\text{Ru}_2\text{Cl}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$), il est possible que l'acide seul réagisse sur diverses espèces ruthéniées pour donner un précurseur probablement carbonylé au complexe isolé qui en présence de phosphine aboutirait à la formation de ce complexe.

Toutefois ce composé comme celui isolé dans le cas du formiate n'apporte pas d'élément concernant la nature du mécanisme réactionnel. La très grande différence entre les espèces isolées avec le formiate et le mélange $\text{CO} / \text{CH}_3\text{OH}$ pourrait laisser penser qu'elle reflète celle qui existe au niveau des espèces catalytiques et des mécanismes réactionnels. Il convient néanmoins de remarquer que les deux complexes isolés après addition de PPh_3 ne se sont pas formés dans le même milieu et que la quantité de complexe ayant cristallisé dans le cas $\text{CO} / \text{CH}_3\text{OH}$ est très faible et n'est peut être pas représentative des composés formés après addition de triphénylphosphine.

Finalement bien que nous n'ayons pas en modulant la pression de CO obtenu un système catalytique plus performant avec le mélange $\text{CO} / \text{CH}_3\text{OH}$ qu'avec le formiate de méthyle, le fait que les activités observées sont voisines pose le problème du mécanisme réellement impliqué (voie 1 ou voie2) lors de l'hydroestérification de l'éthylène effectuée en présence de formiate de méthyle

³⁹ T. A. Stephenson, G. J. Wilkinson, *Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 2285.

⁴⁰ M. C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, E. C. Royer, C. Ruíz-Valero, M. J. Saucedo, F. A. Urbanos, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2692.



V.4 Conclusion

Cherchant à déterminer les performances du système catalytique $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{NEt}_4\text{I} - \text{DMF}$ lors de l'hydroestérification de l'éthylène par le formiate de méthyle à température modérée, un manque de stabilité de celui-ci et un manque de reproductibilité des résultats ont été observés. Ceci a pu être corrigé par addition de sels alcalins.

L'étude de l'influence des conditions de réaction en particulier de la pression de CO sur le comportement de ce même système lorsque le couple CO / CH_3OH est utilisé comme co-réactif à la place du formiate de méthyle nous a permis de mettre en évidence l'effet défavorable d'une trop grande pression de CO. En ajustant celle-ci, il est apparu que les activités en hydroestérification de l'éthylène par le mélange CO / CH_3OH étaient du même ordre de grandeur à température modérée que celles résultant de l'emploi du formiate de méthyle. Ce résultat qui infirme certaines observations antérieures effectuées dans des conditions de pression différentes met bien en évidence la difficulté de la comparaison des performances de différents systèmes catalytiques.

CONCLUSION

GENERALE

Conclusion générale

A cours de ces travaux nous avons été amenés à étudier l'influence de la pression de CO sur deux types de réaction très différentes : l'alcoxycarbonylation de dérivés benzyliques chlorés catalysés au palladium et l'hydroestérification de l'éthylène catalysée au ruthénium.

Dans les deux cas l'étude réalisée a pour origine la constatation que l'utilisation du formiate de méthyle à la place des coréactifs conventionnels : monoxyde de carbone et méthanol semblait conduire à de meilleurs résultats en particulier en terme d'activité.

Dans le cas de l'alcoxycarbonylation, en analysant les différences de comportement entre le formiate de méthyle et le mélange CO / CH₃OH, nous avons pu mettre en évidence l'effet néfaste sur le système catalytique d'une trop forte pression de CO qui conduit à la formation de complexes carbonylés du palladium inactifs ou peu actifs.

A partir de ces observations, un procédé très performant de méthoxycarbonylation du chlorure de benzyle par le mélange CO / CH₃OH dans des conditions très douces (30°C) a été mis au point : vitesse de cycle du catalyseur 300 h⁻¹.

Il est apparu que l'efficacité du système catalytique était conditionnée non seulement à la formation de l'espèce catalytique active : PhCH₂PdClL₂ (L = phosphine) à partir du précurseur catalytique préalablement à la mise sous atmosphère de monoxyde de carbone, mais aussi à une faible concentration de ce dernier dans la phase liquide. Cette concentration en CO dans le milieu réactionnel est elle-même en fait tributaire de la vitesse de son apport en provenance de la phase gazeuse (fonction des conditions de transfert de matière et donc de la pression de CO et de l'agitation...) et d'autre part de sa consommation par la réaction catalytique d'alcoxycarbonylation.

Ce n'est que par un ajustement optimum de ces différents paramètres que l'on peut obtenir une activité maximale et éviter la désactivation du catalyseur.

Un comportement similaire a été retrouvé avec d'autres substrats benzyliques chlorés substitués sur le cycle aromatique. En revanche, la présence d'un substituant méthyle sur le carbone benzylique (1-chloro-1-phényléthane) conduit à une vitesse de méthoxycarbonylation

Conclusion générale

plus faible et malgré les conditions douces les réactions parasites de β -H élimination et de substitution nucléophile n'ont pu être supprimées.

L'effet défavorable d'une trop forte pression de CO a aussi été observée lors de l'hydroestérification de l'éthylène catalysée par le système " $\text{RuCl}_3, 3\text{H}_2\text{O}, \text{NEt}_4\text{I}, \text{DMF}$ ", effectuée en présence de monoxyde de carbone et d'éthylène. Ainsi une pression de CO trop élevée (supérieure à celle d'éthylène) occasionne l'apparition d'une période d'induction et provoque une désactivation prématurée du système catalytique. La période d'induction disparaît lorsque la pression de CO diminue, toutefois lorsqu'elle est trop faible le catalyseur se désactive à nouveau. Les meilleurs résultats sont donc obtenus pour une pression de CO modérée (10 - 15 bar pour 30 bar d'éthylène). Dans ces conditions les activités observées avec le mélange CO / CH_3OH et le formiate de méthyle sont sensiblement voisines. On ne peut donc plus parler d'une supériorité marquée du formiate de méthyle qui pourrait s'expliquer par une activation particulière de ce substrat. Celle-ci ne peut toutefois pas être exclue à partir de ces seuls résultats.

En conclusion il apparaît que la pression de CO est un facteur clef dans différentes réactions de carbonylation car il a un double rôle de réactif et dans certains cas d'inhibiteur de la réaction.

PARTIE
EXPERIMENTALE

1. Généralités

1.1 Solvants et produits

1.1.1 Solvants

Tous les solvants utilisés (qualité pour la synthèse organique ou pour analyse) proviennent des sociétés Aldrich, Acros, SDS ou Scharlau.

Les solvants employés pour les réactions catalytiques ont été distillés sous azote sur un agent desséchant approprié. Le méthanol et l'éthanol ont été obtenus par distillation sur magnésium. Dans un premier temps, le tétrahydrofurane (THF) a été percolé sur alumine basique super activée avant d'être distillé. Le dichlorométhane, préalablement séché sur chlorure de calcium, a été distillé sur hydruure de calcium (CaH_2). Tous ces produits ont été conservés en tube de Schlenk sous atmosphère inerte.

Le diméthylformamide (DMF) est traité à reflux sur tamis moléculaire puis distillé sur oxyde de baryum (BaO) et sulfate de cuivre avant d'être stocké sur tamis moléculaire (4 Å) sous azote.¹

Tous ces solvants ont été dégazés trois fois par des cycles de congélation dans l'azote liquide-décongélation sous vide avant utilisation en réacteur catalytique.

Les solvants employés pour les extractions ont été utilisés sans purification préalable.

1.1.2 Gaz

L'azote U (Air liquide), après passage sur tamis moléculaire 3 Å, alimente les installations expérimentales : rampes vide / azote et montages de distillation de solvants sous atmosphère inerte. Le monoxyde de carbone U et l'éthylène U (Air Liquide) ont été utilisés lors de nos études pour pressuriser les réacteurs.

1.1.3 Produits

La plupart des produits utilisés durant cette étude sont commerciaux et proviennent des sociétés Aldrich, Acros, Fluka ou Strem.

¹ D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon Press, 1989.

- Réactifs et substrats commerciaux conservés sans précautions particulières : les composés solides la triphenylphosphine (PPh_3), les complexes et les ligands commerciaux $\text{PdCl}_2(\text{PR}_3)$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{PhCN}$ ou CH_3CN), $\text{P}(\text{p-PhOCH}_3)_3$, $\text{P}(\text{p-PhCH}_3)_3$, $\text{P}(\text{p-PhCl})_3$, $[\text{RuCl}_3, 3\text{H}_2\text{O}]$, (Acros), $\text{PdCl}_2(\text{P-o-PhCH}_3)_2$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ (Strem), polymère du Pd-PPh_3 -2% DVB, (Fluka) – sont utilisés tels quels; les produits liquides – les dérivés halogénés du benzène [PhCH_2Cl , $\text{PhCH}(\text{Cl})\text{CH}_3$, 4-tert-BuPhCH₂Cl, 3,4-di-ClPhCH₂Cl, 4-FPhCH₂Cl] et le formiate de méthyle (Aldrich, Acros) – sont dégazés sous vide avant utilisation.

- Le complexe commercial conservé sous azote après utilisation : $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (Strem).

- Complexes synthétisés au laboratoire : $\text{PdCl}_2(\text{P-p-PhOCH}_3)_2$, $\text{PdCl}_2(\text{P-p-PhCl})_2$ et $\text{PdCl}_2(\text{P-o-PhMe})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_2\text{Py})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{dppp})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{dppb})_2$ ont été préparés au laboratoire, leur synthèse sera détaillée par la suite.

1.2 Matériel expérimental

La plupart des synthèses organiques et organométalliques ont été effectuées sous atmosphère inerte à l'aide d'une double rampe vide / azote. Celle-ci est constituée :

- d'une rampe à vide (0,1 mm Hg) reliée à une pompe à palettes
- d'un piège à solvant refroidi par Dewar d'azote liquide (protection de la pompe)
- d'une rampe alimentée en azote (pression de 1 bar)

Cette installation permet de placer nos réacteurs ou Schlenk utilisés au choix sous vide ou sous atmosphère inerte.

La verrerie utilisée pour les synthèses sensibles (tests catalytiques, synthèses de précurseurs catalytiques...) est stockée dans une étuve à 80°C et placée préalablement sous vide avant manipulation.

Les synthèses catalytiques sous pression ont été effectuées dans un autoclave en acier inoxydable d'une capacité de 140 cm³ de marque Parr ou dans un autoclave de 100 cm³ marque Sotalem. Le réacteur est muni des éléments suivants :

- une pastille de sécurité (pastille d'éclatement tarée à 200 bars)
- une prise d'échantillon

- une entrée pour l'introduction des gaz pouvant être reliée à un ballast par l'intermédiaire d'un détendeur précis
- un orifice d'introduction des réactifs liquides
- un puits thermométrique
- un manomètre
- une jaquette chauffante électrique reliée à un régulateur de température

1.3 Techniques d'analyse

1.3.1 La RMN

Les spectres RMN ont été effectués à 25°C sur un spectromètre BRUCKER AC 300 muni d'une sonde multinoyaux. Les déplacements chimiques (δ) des signaux sont exprimés en ppm.

Les spectres RMN ^1H (300 MHz) et RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75,5 MHz) sont référencés par rapport au tétraméthylsilane (TMS) en utilisant le signal résiduel de divers solvants deutériés comme référence interne.

Les spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121,5 MHz) sont référencés par rapport à H_3PO_4 à 85% (référence externe).

Les analyses et les caractéristiques spectroscopiques sont présentées comme suit :

- RMN X (Y) δ (ppm) où X est le noyau étudié et Y le solvant utilisé pour l'analyse.
- δ (m : multiplicité, nombre de noyau, J : constante de couplage (en Hz), attribution).

1.3.2 L'infrarouge

Les analyses infrarouges ont été effectuées sur un appareil NICOLET 510 FTIR. Pour les solides, l'échantillon est broyé, dispersé dans du KBr (99,99% pour analyses IR, conservé au dessiccateur) et mis sous forme d'une pastille à l'aide d'une presse (10 tonnes). Les caractéristiques des signaux sont exprimées par le nombre d'ondes (ν) exprimé en cm^{-1} .

1.3.3 La chromatographie

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse sont réalisées sur un appareil Chrompack CP-9001 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (température réglée à 250°C), d'un four à température programmable et relié à un intégrateur CHROMJET (SPECTRA - PHYSICS).

Les échantillons classiques sont injectés sur un appareil muni d'une colonne CPSil-5CB (25m x 0,32 mm). Le gaz vecteur est l'azote. Programmes d'analyses:

-produits de carbonylation des dérivés halogénés du benzène : $T_{\text{initiale}} = 80^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{finale}} = 210^{\circ}\text{C}$, $P = 0,3$ bar et ΔT (montée en température) = $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$.

-produits de l'hydroestérification de l'éthylène : $T_{\text{initiale}} = 110^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{finale}} = 180^{\circ}\text{C}$, $P = 0,3$ bar et $\Delta T = 10^{\circ}\text{C} / \text{min}$.

1.3.4 Les Rayons-X

Les complexes se présentent sous forme de cristaux prismatiques. Les mesures d'intensité ont été réalisées au moyen d'un diffractomètre automatique à trois cercles SMART Bruker. Les réflexions ont été mesurées avec la radiation $\text{Mo } \kappa\alpha$ ($\lambda = 0,7103 \text{ \AA}$) La structure a été déterminée par méthode directe avec le programme SHELX-TL.

2. Synthèses initiales

2.1 Précurseurs catalytiques

2.1.1 Précurseurs catalytiques avec phosphine monodentat.^{2,3,4, 5, 6,7, 8}

Synthèse du dichlorobis(tri-p-méthoxyphénylphosphine) palladium, $\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{P}[\text{PhOCH}_3])_2$

383 mg de dichlorobis(benzonitrile)palladium (0,1 mmol) sont solubilisés dans 25 ml de toluène et transférés sur le $\text{P}(\text{PhOCH}_3)_3$ (0,704 mg - 0,2 mmol). La solution est agitée à température ambiante durant 6 heures. Le filtrat orangé est évaporé sous vide à sec. Le solide jaune $\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{PhOCH}_3)_3]_2$ précipite par ajout de 15 ml d'éther diéthylique froid et est isolé par filtration avec un rendement de 85% ($m = 748$ mg). Le complexe est conservé dans un tube de schlenk sous azote.

$\text{RMN } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) δ (ppm) = 19.79

² J. M. Jenkins, B. L. Shaw, J. Chem. Soc. A **1996**, 770.

³ R. F. Heck, Palladium Reagents in Organic Syntheses, Academic Press, **1987**.

⁴ G. Calvin, G. E. Coats, J. Chem. Soc. **1960**, 2008.

⁵ P. Fitton, E. A. Rick, J. Organomet. Chem. **1971**, 28, 287.

⁶ E. G. Rockow, Inorg. Synth. **1960**, 6, 218.

⁷ F. A. Cotton, Inorg. Synth. **1972**, 13, 121.

⁸ R. Coulson, L. C. Satek, S. O. Orim, Inorg. Synth. **1972**, 13, 121.

- RMN ^1H (CD_2Cl_2) δ (ppm) = 7.6 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz), 6.8 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz), 3.8 (s, 3H).
- RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) δ (ppm) = 161.1 (s) (C-4), 113.6 (t, $^3J_{\text{C-P}} 5.7$ Hz) (C-3), 136.4 (t, $^2J_{\text{C-P}} 6.8$ Hz) (C-2), 121.4 (t, $^1J_{\text{C-P}} 27.2$ Hz) (C-1), 55.2 (s) (CH_3).^{9,10}

Le même protocole est appliqué à la synthèse des complexes suivants:

dichlorobis(tri-p-chlorophenyl phosphine) palladium, Pd(Cl)₂(P[PhCl]₃)₂

dichlorobis(tri-p-tolylphenyl phosphine) palladium, Pd(Cl)₂(P[PhCH₃]₃)₂

*dichloro(bis-phényl-2-pyridylphosphine) palladium, Pd(Cl)₂(PPh₂Py)₂*¹¹

complexes	R.M.N. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	Rendement
$\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{P}[\text{PhCl}]_3)_2$	21.9 ppm	87%
$\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{P}[\text{PhCH}_3]_3)_2$	21.8 ppm	91%
$\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_2\text{Py})_2$	22.5 ppm	84%

2.1.2 Précurseurs catalytiques avec phosphine bidentat

Synthèse du *dichloro(1,4-bis[diphénylphosphine] butane) palladium, Pd(Cl)₂(dppb)*.¹²

326 mg de dichlorobis(acetonitrile) palladium (1,25 mmol) sont solubilisés dans 25 ml d'acétone chaude et transférés sur la phosphine $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$ (0,554 mg - 1,3 mmol). La solution est agitée à 45°C durant 1 heure. Le filtrat orangé est évaporé sous vide à sec. Le solide jaune $\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{dppb})$ précipite par ajout de 15 ml d'éther diéthylique froid et est isolé par filtration avec un rendement de 75% ($m = 568$ mg). Le complexe est conservé dans un tube de schlenk sous azote.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) δ (ppm) = 63.75

Synthèse du *dichloro(1,3-bis[diphénylphosphine]propane) palladium, Pd(Cl)₂(dppp)*

⁹ D. Canet, La RMN. Concepts et Méthodes, InterEditions, Paris, 1991.

¹⁰ E. A. U. Ebsworth, D. W. H. Rankin, S. Cradok, Structural Methods in Inorganic Chemistry, Scientific Publications, second edition, 1991.

¹¹ A. Maisonnat, J. P. Farr, A. L. Balch, Inorg. Chimica Acta 1981, 53, L217.

¹² S. J. Coles, P. Faulds, M. B. Hursthouse, D. G. Kelly, G. C. Ranger, A. J. Toner, N. M. Walker, J. Organomet. Chem. 1999, 586, 234.

Le même protocole est appliqué à la synthèse du complexe $\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{dppp})$ avec un rendement de 62% ($m = 410 \text{ mg}$).

$$\text{RMN } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} (\text{CD}_2\text{Cl}_2) \delta (\text{ppm}) = 59.1$$

2.2 Complexes du palladium.

2.2.1 Synthèse des complexes carbonyle du palladium, $\text{Pd}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ et $\text{Pd}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_4$.

Ils ont été synthétisés à partir des données de la littérature comme références pour comparaison avec propres produits isolés durant les réactions.

Dans un tube de Schlenk, une suspension de 5 ml de méthanol et 5 ml d'aniline contenant du $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,27 g, 0,386 mmol) est soumise à agitation durant 3 h avec CO à pression atmosphérique et température ambiante. La suspension jaune devient rouge foncé et un précipité se forme. La poudre est filtrée puis lavé successivement avec du méthanol et hexane (2 x 2 ml) avec un rendement de 77% (0,146 g). Le précipité est séché sous vide.¹³

$$\text{IR} : \nu = 1955, 1861, 1830 (\text{Pd-CO}) \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{RMN } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} (\text{CD}_2\text{Cl}_2) \delta (\text{ppm}) = 19.79, 21.5$$

2.2.2 Synthèse du complexe (phénylacétyl)palladium [$\text{Pd}(\text{COCH}_2\text{Ph})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$].

A une solution de tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0) (1 mmol) dans le toluène (10 ml) à 10°C est additionnée lentement le chlorure de l'acide phénylacétique (10 mmol). Le mélange est agité durant trois heures. La solution est ensuite placée à température ambiante et du pentane désaéré est ajouté au milieu réactionnel afin de précipiter et récupérer le complexe ainsi préparé avec un rendement de 93%.^{14,15}

$$\text{IR} : \nu = 1955, 1861, 1830 (\text{Pd-CO}) \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{RMN } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} (\text{CD}_2\text{Cl}_2) \delta (\text{ppm}) = 19.76$$

- $\text{RMN } ^1\text{H} (\text{CD}_2\text{Cl}_2) \delta (\text{ppm}) = 7.9\text{-}6.9$ (m 33 H) 5.92 (d, 2H, $J = 7.9 \text{ Hz}$), 3.4 (s, 2H).
- $\text{RMN } ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} (\text{CD}_2\text{Cl}_2) \delta (\text{ppm}) = 232.8$ (s) (CO), 135-127 (C=C), 60.7 (t, $^2J_{\text{C-P}} 19.3 \text{ Hz}$) (CH_2).

¹³ K. Suzuki, M. Niishida, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1973**, 56, 413.

¹⁴ P. Fitton, M. P. Johnson, J. E. McKeon, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1968**, 6.

¹⁵ M. Kubota, S. C. Boegeman, R. N. Keil, C. G. Webb, Organometallics, **1989**, 8, 1616.

2.3 Alcoxycarbonylation, réaction et traitement.

Dans un autoclave on introduit à l'air libre le précurseur catalytique PdCl_2L_2 (0,14 mmol). Le réacteur est clos puis soumis trois fois à une purge cyclique vide - azote avant d'être finalement laissé sous atmosphère d'azote.

0.18 mmol du magnésium sont introduit dans un tube de Schlenk. Après trois séquences vide - azote, nous ajoutons 25 ml de méthanol. Après une heure d'agitation, le magnésium a réagit totalement. On introduit alors, sous atmosphère inerte le dérivé halogéné et 40 mmol d'éthylbenzène comme étalon interne pour les analyses chromatographiques. Cette solution est alors transférée à la seringue dans le réacteur. Celui-ci est chauffé à 40 °C pendant 1 h pour effectuer la phase de prétraitement. En fin de phase de prétraitement, le réacteur est refroidi à 30°C le CO ou le mélange gazeux CO / N_2 est alors introduit selon un protocole qui dépend de la pression de CO choisie puis l'agitation est mise en route, cette étape marque le temps zéro de l'essai.

Dans le cas on une pression supérieure à 1 bar de CO est utilisée, le réacteur est relié à un ballast rempli de CO pur par le intermédiaire d'un détendeur permettant de réguler la pression à la valeur désirée.

Dans le cas d'une pression de CO inférieure à un bar, pour maintenir la composition de l'atmosphère de gaz constante nous introduisons en continue un faible courant d'un mélange CO / N_2 avec un débit constant (10 ml / min).

L'évolution de la réaction est suivie par analyse chromatographique d'échantillons prélevés à intervalles de temps réguliers.

En fin de réaction, le réacteur est refroidi à température ambiante et le CO est évacué sous la hotte.

Après une période de refroidissement prolongée, un précipité jaune est apparu dans le mélange réactionnel. Après filtration par canule sous azote et lavage au méthanol (3 x 5 ml), un solide rouge est obtenu.

Une recristallisation dans un mélange dichlorométhane-pentane fourni des cristaux sous la forme d'un prisme de caractéristiques appropriées pour l'analyse par diffraction de rayons-X. Les caractéristiques IR et RMN sont en tous points les mêmes que celles de l'échantillon synthétisé à partir des données de la littérature.

2.4 Hydroestérification, réaction et traitement.

2.4.1 Cas du formiate de méthyle

Dans un autoclave sont introduits à l'air libre le précurseur catalytique $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,22 mmol), le promoteur NEt_4I et le sel alcalin LiClO_4 . Le réacteur est clos puis soumis trois fois à une purge cyclique vide - azote avant d'être finalement laissé sous atmosphère d'azote. 266 mmol du formiate de méthyle sont introduit dans un tube de Schlenk. Après trois séquences vide - azote, nous le transférons dans le réacteur. L'éthylène est alors introduit à la pression de consigne, l'agitation est mise en route ainsi que le chauffage du réacteur. L'évolution de la réaction est suivie par analyse chromatographique d'échantillons prélevés à intervalles de temps réguliers.

2.4.2 Cas du mélange CO / CH_3OH

La procédure est identique si ce n'est que le formiate est remplacé par le méthanol et que le CO est introduit après l'éthylène et avant chauffage.

Dans le cas où sa pression est inférieure à 15 bar, une partie est introduit initialement et l'autre partie en provenance d'un ballast via un détendeur lorsque la température de réaction est atteinte.

3. Manipulation de gaz.

3.1 Mélange de gaz^{16,17}

Nous avons fait des mélanges gazeux pour travailler à des pressions de CO inférieures à la pression atmosphérique.

On pourra donc idéalement considérer qu'un mélange de gaz parfait aura la propriété suivante:

Le mélange de 2 (ou plus) gaz parfaits sans réaction chimique par diffusion à température et pression données s'effectue sans changement du volume total du système et sans échange d'énergie avec le système extérieur.

Cette observation expérimentale permet d'introduire le concept de pression partielle d'un gaz dans un mélange. On considère I gaz parfaits à température T et pression P occupant

¹⁶. L'Air Liquide, Division Scientifique Encyclopédie des gaz, Elsevier, Amsterdam 1976.

chacun un volume V_i ($i = 1, \dots, I$). L'expansion isotherme du volume $V = \sum_i V_i$ se traduit par une diminution de pression du gaz i qui devient p_i avec :

$$p_i V = P V_i$$

De sorte qu'en sommant tous ces termes sur i , il vient :

$$\sum_i p_i = P$$

Le concept de pression partielle s'applique aux mélanges de gaz, parfait ou non.

Toutefois, la définition de pression partielle n'est correcte que pour le gaz dont le volume de mélange est nul. D'une manière générale, dans un mélange quelconque de gaz, la pression partielle p_i du constituant i est égale au produit de la fraction molaire en phase gazeuse x_i , par la pression totale P :

$$p_i = x_i P$$

Il résulte de cette définition que $P = \sum_i p_i$. Dans le cas particulier des gaz parfait avec les conventions introduites, on a: $p_i V = P V_i$ et $V_i = x_i V$

La pression d'un mélange de gaz parfaites est égale à la somme des pressions partielles que les différents gaz constituant de mélange produiraient s'ils occupaient le volume total du système à la même température. Les propriétés des mélanges gazeux ne présentent pas de différences notables avec celles des fluides purs.

La pression absolue utilisée est égale à la pression lu sur le manomètre à laquelle on ajoute la pression atmosphérique (1 bar).

3.2 Détection des fuites.

Le monoxyde de carbone est un gaz incolore, inodore et inflammable. L'éthylène est un gaz non toxique, un anesthésique peu puissant, inflammable. L'azote est un gaz incolore, inodore, sans saveur et qui ne peut entretenir ni la respiration, ni la combustion, qui est d'ailleurs utilisé comme gaz d'inertage.

Avant utilisation d'un appareil devant contenir du monoxyde de carbone sous pression, tester le montage est une activité importante. Le laboratoire a un détecteur spécifique des gaz basé sur la mesure de la variation de résistance d'un fil de platine allié avec du palladium qui

¹⁷ Q. Liu, F. Takemura, A. Yabe, J. Chem. Eng. Data 1996, 41, 589.

oxyde catalytiquement le monoxyde de carbone. Cet appareil possède une alarme qui se déclenche quand le taux de gaz dans l'air devient trop important. Il est aussi possible de détecter les fuites par formation de bulles avec un agent tensio-actif.

3.3 Compatibilité avec les matériaux.

Le monoxyde de carbone est compatible avec les métaux usuels pour des pressions inférieures à 35 bars. Par contre, à plus haute pression le monoxyde de carbone réagit avec les métaux suivants: nickel, fer, cobalt, manganèse, chrome, or en formant de petites quantités de métaux carbonyles peu stables et très toxiques.

Les métaux et alliages utilisables avec le monoxyde de carbone sous pression sont:

les aciers au carbone jusqu'à 100 bars

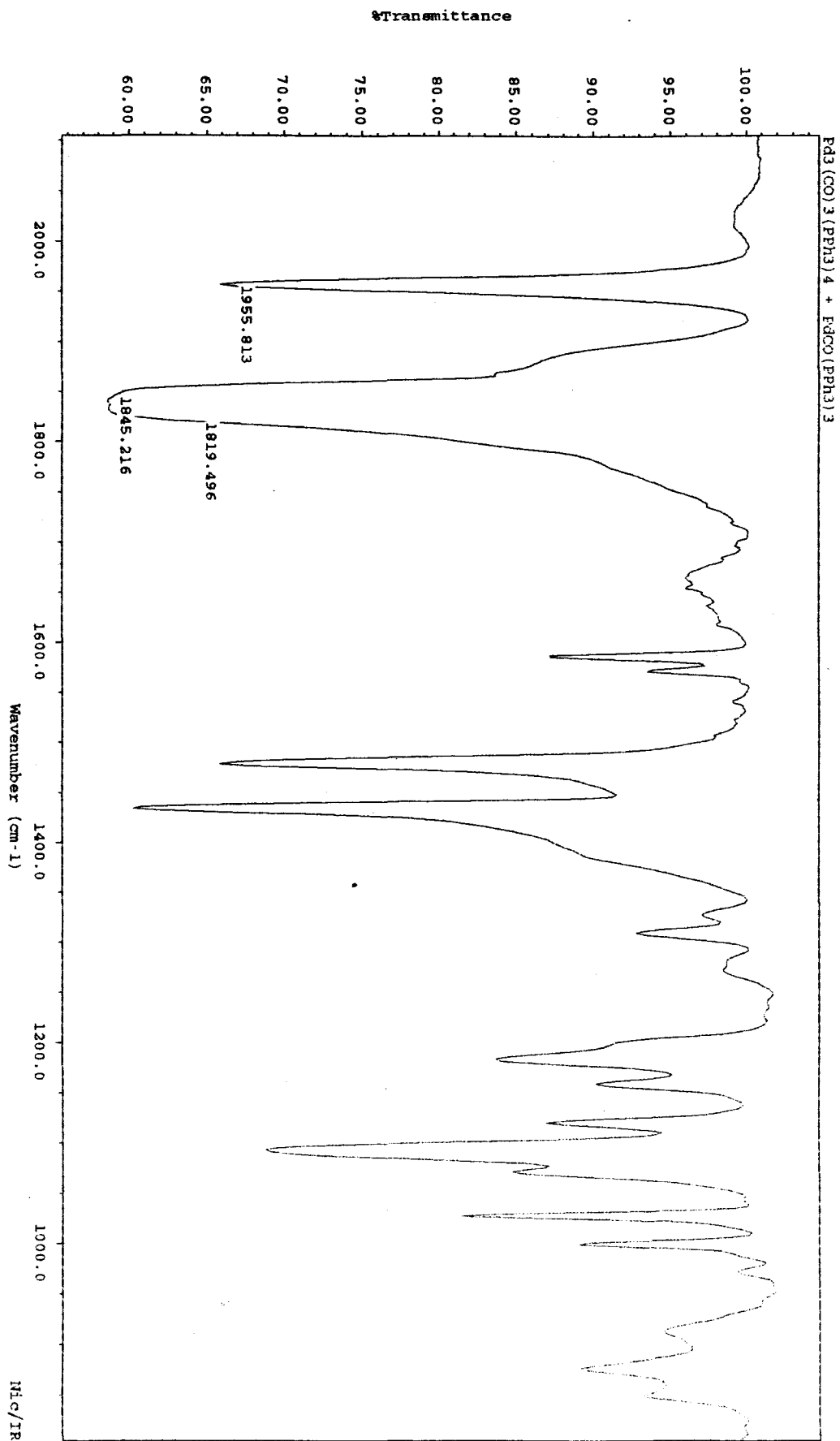
les alliages d'aluminium

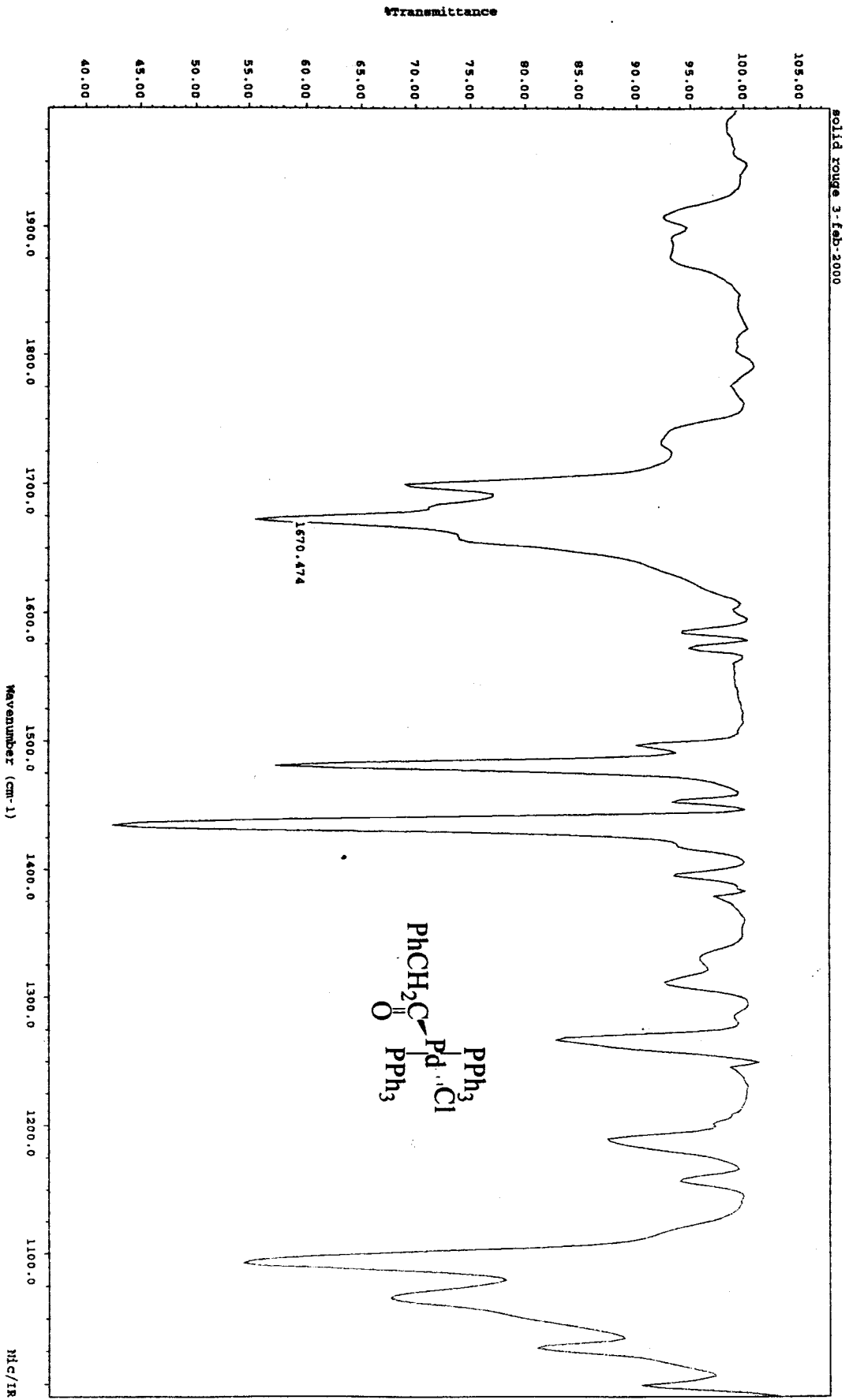
le cuivre et les alliages de cuivre

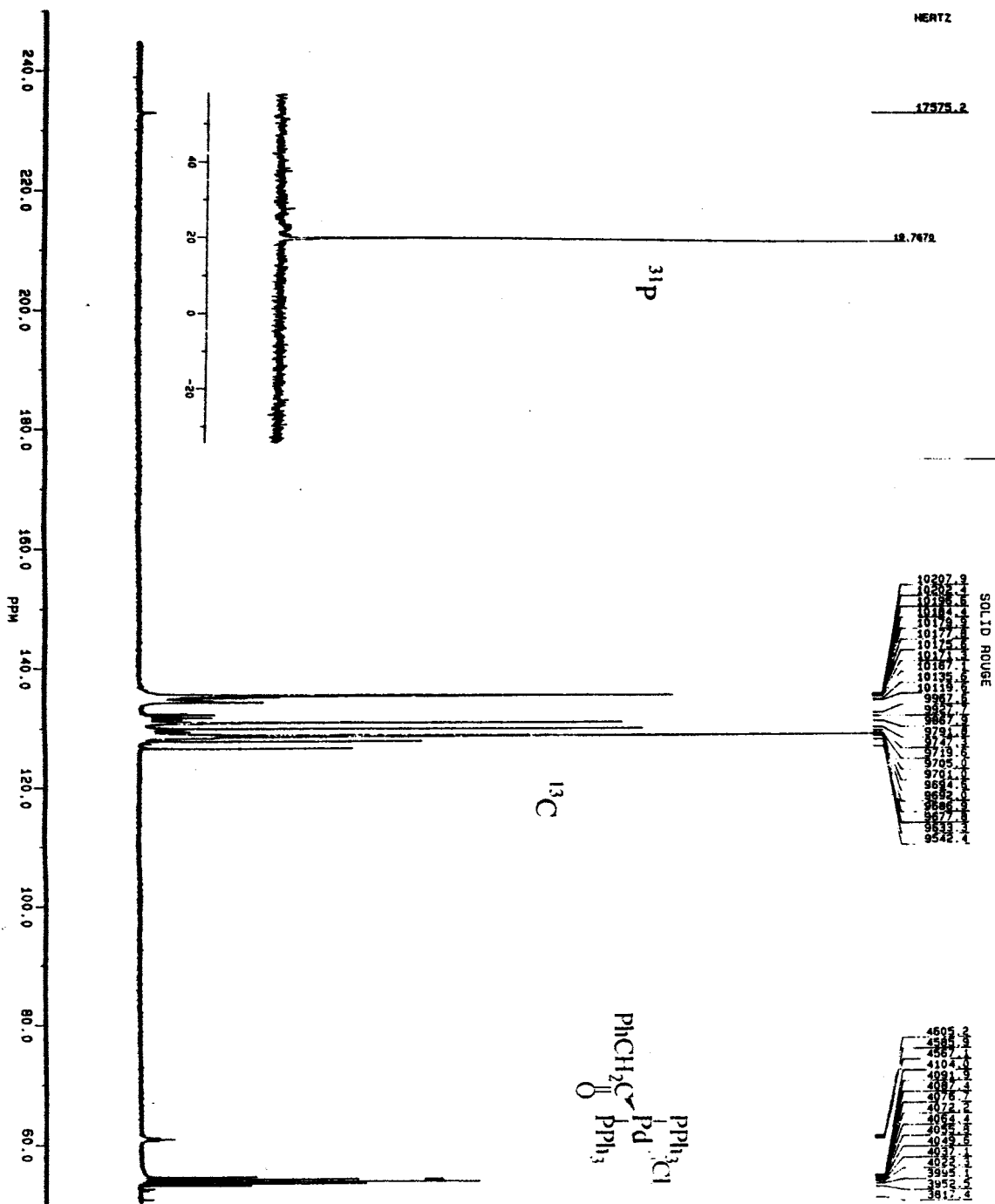
les aciers inoxydables à faible teneur de carbone.

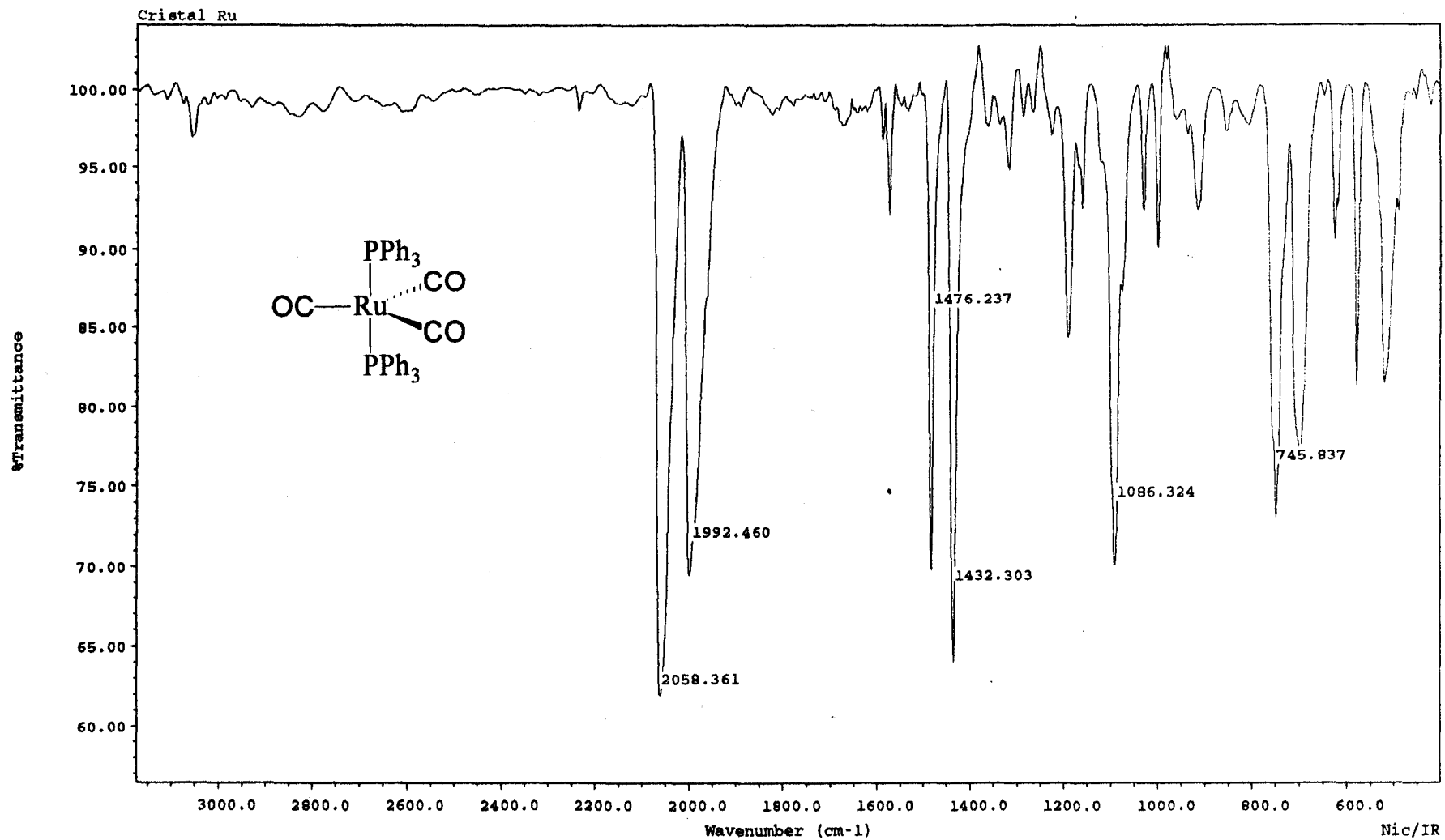
L'azote et l'éthylène ne sont pas corrosifs et peuvent être utilisés en présence de tout métal courant pour des températures ordinaires.

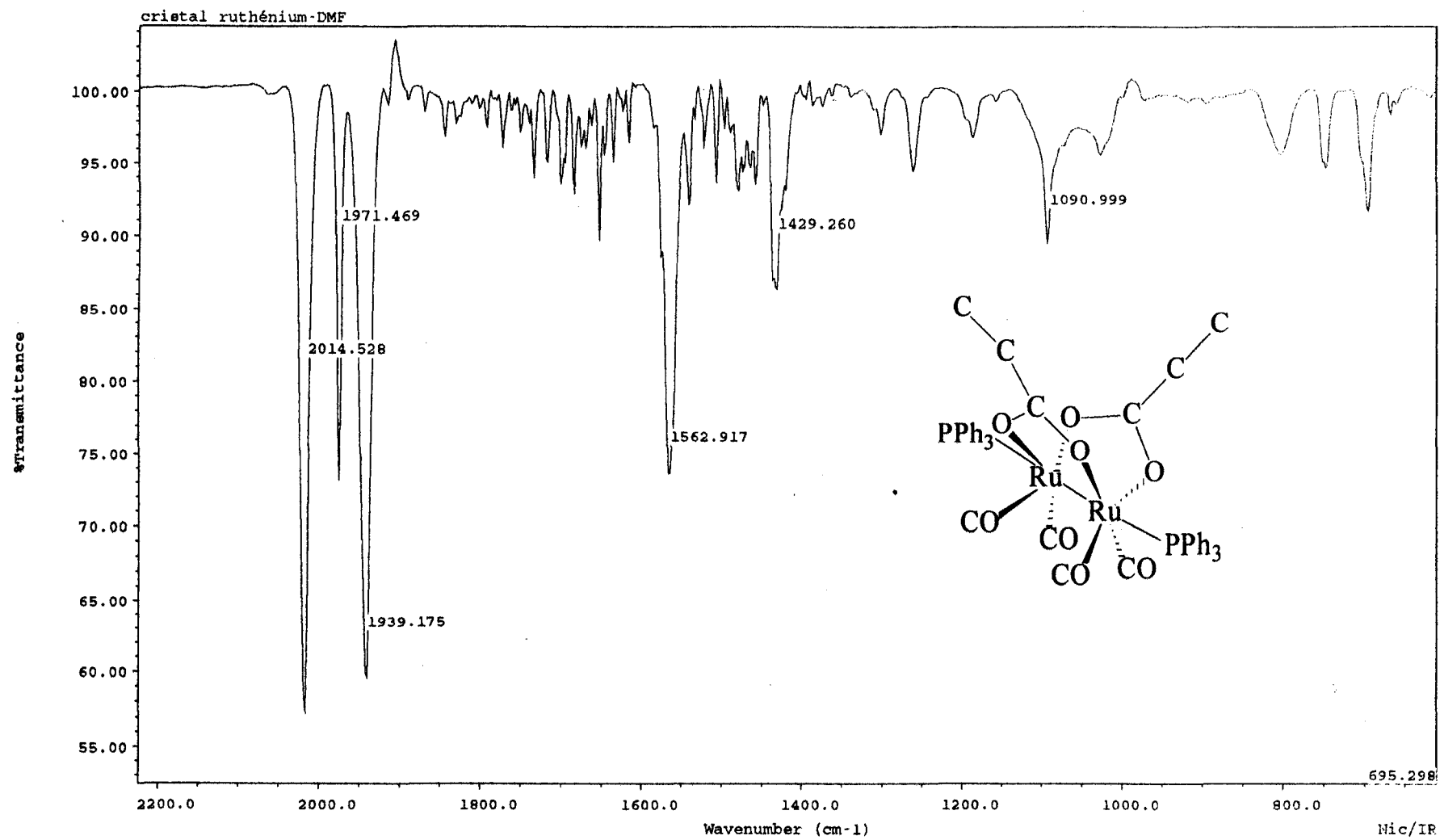
ANNEXES











Données cristallographiques pour le complexe $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}(\text{COCH}_2\text{Ph})$.

Diffractometer	Bruker SMART CCD-1K
complexe	$(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}(\text{COCH}_2\text{Ph})$
formule	$\text{C}_{44}\text{H}_{37}\text{ClOP}_2\text{Pd}$
masse moléculaire, g mole ⁻¹	1588.06
a, Å	10.1736(19)
b, Å	12.222(2)
c, Å	17.120(3)
α , deg	93.089(3)
β , deg	105.122(3)
γ , deg	114.727(2)
V, Å ³	1834.0(6)
Z	2
groupe d'espace	triclinique
t, K	293(2)
radiation (monochromateur)	Mo K α , $\lambda = 0.7103$ Å
coeff. d'absorption, mm ⁻¹	1.404
limite en θ , deg	2.84-23.28
nombre de réflexions utilisées	11371
fond continu	position variable
indices des faces du cristal	$-11 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 13, -19 \leq l \leq 19$
indices de réflexion finale [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0307, wR2 = 0.0695$
indices de réflexion	$R1 = 0.0376, wR2 = 0.0759$

Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) avec les erreurs entre parenthèses pour le complexe $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}(\text{COCH}_2\text{Ph})$.

atome	x	y	z	U(eq)	atome	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	1965(1)	4712(1)	2831(1)	31(1)	Pd(1B)	8032(1)	5288(1)	7174(1)	31(1)
P(1)	1569(4)	2697(4)	2500(2)	30(1)	P(1B)	8443(4)	7322(3)	7496(2)	30(1)
P(2)	2032(5)	6580(4)	3324(3)	34(1)	P(2B)	7974(4)	3429(4)	6689(2)	30(1)
Cl(1)	4611(5)	5312(4)	3607(3)	52(1)	Cl(1B)	5391(5)	4692(4)	6385(3)	49(1)
C(1)	3015(16)	2545(13)	2164(9)	37(3)	C(1B)	6925(17)	7446(14)	7831(9)	31(4)
C(2)	3369(19)	1557(14)	2266(10)	43(4)	C(2B)	6629(19)	8422(16)	7731(10)	63(5)
C(3)	4400(18)	1420(16)	1972(11)	62(5)	C(3B)	5510(20)	8502(18)	8054(12)	64(5)
C(4)	5183(19)	2311(18)	1567(11)	57(5)	C(4B)	4760(20)	7667(17)	8437(11)	59(5)
C(5)	4890(20)	3263(18)	1485(13)	75(5)	C(5B)	5050(20)	6649(16)	8540(12)	62(5)
C(6)	3882(18)	3440(14)	1783(11)	54(5)	C(6B)	6198(18)	6592(14)	8223(10)	61(4)
C(7)	-202(15)	1595(12)	1701(8)	33(3)	C(7B)	10145(16)	8370(13)	8318(8)	28(3)
C(8)	-1626(15)	1208(12)	1812(8)	37(4)	C(8B)	11545(15)	8749(13)	8181(7)	46(4)
C(9)	-2907(19)	391(15)	1236(11)	53(4)	C(9B)	12900(20)	9600(15)	8790(11)	48(5)
C(10)	-2865(18)	-62(15)	482(10)	60(4)	C(10B)	12840(20)	10049(15)	9509(11)	49(5)
C(11)	-1470(20)	319(18)	355(11)	68(5)	C(11B)	11490(20)	9657(17)	9668(11)	50(5)
C(12)	-143(15)	1201(14)	967(9)	51(4)	C(12B)	10153(17)	8880(14)	9083(8)	38(4)
C(13)	1518(14)	1909(12)	3376(9)	39(3)	C(13B)	8504(17)	8118(13)	6622(8)	30(4)
C(14)	600(20)	643(16)	3287(11)	47(4)	C(14B)	9390(20)	9351(16)	6723(10)	51(4)
C(15)	680(20)	53(17)	3948(11)	67(5)	C(15B)	9330(20)	9955(18)	6072(12)	57(5)
C(16)	1640(20)	721(19)	4707(11)	79(6)	C(16B)	8360(20)	9343(18)	5301(11)	55(5)
C(17)	2510(20)	1936(18)	4808(11)	73(6)	C(17B)	7440(20)	8080(17)	5177(11)	63(5)
C(18)	2487(18)	2591(15)	4174(8)	50(4)	C(18B)	7561(17)	7514(15)	5861(10)	52(4)
C(19)	3741(17)	7916(13)	3394(8)	33(4)	C(19B)	6219(16)	2020(13)	6590(9)	35(4)
C(20)	4076(19)	9049(16)	3841(10)	41(5)	C(20B)	5900(18)	921(12)	6144(9)	52(4)
C(21)	5400(19)	10110(14)	3865(10)	56(4)	C(21B)	4670(20)	-110(15)	6140(10)	61(5)
C(22)	6374(18)	10032(15)	3454(8)	62(5)	C(22B)	3730(20)	-49(13)	6566(10)	53(5)
C(23)	5990(20)	8916(16)	2992(11)	65(4)	C(23B)	3963(19)	1016(15)	6978(11)	44(5)
C(24)	4726(19)	7918(14)	2989(10)	41(4)	C(24B)	5267(17)	2118(14)	7030(8)	43(4)
C(25)	544(18)	6975(13)	2752(10)	31(4)	C(25B)	9446(18)	3025(14)	7277(9)	42(4)
C(26)	-932(19)	6420(15)	2788(11)	45(4)	C(26B)	10951(18)	3663(16)	7268(11)	49(4)
C(27)	-2020(20)	6667(19)	2314(13)	64(6)	C(27B)	12080(20)	3275(17)	7683(11)	59(5)
C(28)	-1660(30)	7550(20)	1851(13)	74(6)	C(28B)	11720(20)	2435(16)	8189(12)	67(5)
C(29)	-240(20)	8123(16)	1782(12)	65(6)	C(29B)	10230(20)	1872(17)	8220(11)	67(5)
C(30)	938(19)	7845(13)	2258(9)	48(4)	C(30B)	9169(17)	2167(13)	7784(9)	50(4)
C(31)	1894(18)	6592(13)	4355(10)	35(4)	C(31B)	8082(17)	3419(13)	5624(9)	37(4)
C(32)	972(15)	6997(14)	4679(10)	52(4)	C(32B)	8995(18)	3043(15)	5379(9)	44(4)
C(33)	960(20)	6925(17)	5460(11)	63(5)	C(33B)	9090(20)	3095(16)	4574(12)	54(5)
C(34)	1860(20)	6514(15)	5978(10)	67(5)	C(34B)	8210(30)	3482(17)	4033(12)	54(6)
C(35)	2740(20)	6147(18)	5730(10)	63(5)	C(35B)	7180(20)	3812(15)	4312(11)	65(5)
C(36)	2790(20)	6188(15)	4911(10)	62(5)	C(36B)	7191(19)	3823(15)	5098(9)	41(4)
C(37)	-109(16)	4247(11)	2027(7)	37(4)	C(37B)	10012(11)	5711(11)	8005(7)	27(3)
C(38)	128(18)	4560(16)	1177(8)	41(4)	C(38B)	9863(18)	5472(16)	8824(9)	48(4)
C(39)	-1327(19)	4178(17)	487(10)	47(4)	C(39B)	11337(18)	5771(16)	9481(9)	39(4)
C(40)	-2050(20)	4950(20)	394(12)	81(6)	C(40B)	12020(30)	6889(19)	10026(13)	74(6)
C(41)	-3151(19)	4920(20)	-118(11)	90(5)	C(41B)	13190(20)	7360(20)	10705(12)	105(5)
C(42)	-3955(16)	3960(14)	-620(9)	99(6)	C(42B)	13980(20)	6740(20)	10772(10)	95(7)
C(43)	-3530(30)	2930(20)	-642(14)	101(16)	C(43B)	13530(20)	5600(20)	10304(12)	138(11)
C(44)	-2060(20)	3132(15)	-32(11)	91(6)	C(44B)	11920(20)	4980(20)	9560(10)	66(6)
O(1)	-1298(12)	3819(11)	2131(7)	39(3)	O(1B)	11193(12)	6118(10)	7866(6)	43(3)

Distances interatomiques [Å] sélectionnées et angles de liaison (deg) sélectionnées pour le complexe $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}(\text{COCH}_2\text{Ph})$.

Pd(1)-C(37)	2.011(13)	Pd(1B)-C(37B)	1.978(10)
Pd(1)-P(1)	2.332(4)	Pd(1B)-P(2B)	2.345(4)
Pd(1)-P(2)	2.360(4)	Pd(1B)-P(1B)	2.351(4)
Pd(1)-Cl(1)	2.436(4)	Pd(1B)-Cl(1B)	2.435(4)
C(37)-Pd(1)-P(1)	89.1(3)	C(37B)-Pd(1B)-P(2B)	89.1(3)
C(37)-Pd(1)-P(2)	88.0(3)	C(37B)-Pd(1B)-P(1B)	88.9(3)
P(1)-Pd(1)-P(2)	168.05(14)	P(2B)-Pd(1B)-P(1B)	168.24(14)
C(37)-Pd(1)-Cl(1)	170.9(4)	C(37B)-Pd(1B)-Cl(1B)	168.2(4)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	90.11(14)	P(2B)-Pd(1B)-Cl(1B)	94.08(14)
P(2)-Pd(1)-Cl(1)	94.61(14)	P(1B)-Pd(1B)-Cl(1B)	90.16(14)
P(1)-C(1)	1.819(12)	P(1B)-C(7B)	1.831(12)
P(1)-C(13)	1.838(14)	P(1B)-C(13B)	1.816(13)
P(1)-C(7)	1.830(13)	P(1B)-C(1B)	1.809(14)
C(1)-P(1)-C(13)	103.9(6)	C(7B)-P(1B)-C(13B)	103.5(6)
C(1)-P(1)-C(7)	102.9(6)	C(7B)-P(1B)-C(1B)	102.1(6)
C(13)-P(1)-C(7)	102.1(6)	C(13B)-P(1B)-C(1B)	103.8(5)
C(1)-P(1)-Pd(1)	114.4(5)	C(7B)-P(1B)-Pd(1B)	118.8(4)
C(13)-P(1)-Pd(1)	112.9(5)	C(13B)-P(1B)-Pd(1B)	113.4(4)
C(7)-P(1)-Pd(1)	118.8(4)	C(1B)-P(1B)-Pd(1B)	113.6(4)
P(2)-C(19)	1.822(14)	P(2B)-C(25B)	1.867(12)
P(2)-C(31)	1.801(15)	P(2B)-C(19B)	1.810(15)
P(2)-C(25)	1.812(12)	P(2B)-C(31B)	1.858(14)
C(19)-P(2)-C(31)	104.9(6)	C(25B)-P(2B)-C(19B)	102.0(6)
C(19)-P(2)-C(25)	101.5(6)	C(25B)-P(2B)-C(31B)	106.0(7)
C(31)-P(2)-C(25)	105.9(6)	C(19B)-P(2B)-C(31B)	104.2(6)
C(19)-P(2)-Pd(1)	114.8(5)	C(25B)-P(2B)-Pd(1B)	118.3(4)
C(31)-P(2)-Pd(1)	110.0(4)	C(19B)-P(2B)-Pd(1B)	116.6(5)
C(25)-P(2)-Pd(1)	118.4(4)	C(31B)-P(2B)-Pd(1B)	108.4(5)

BIBLIOGRAPHIE
GENERALE

INTRODUCTION GENERALE ET PREMIERE PARTIE

- 1 H. M. Colquhoun, D. J. Thompson, M. V. Twigg, *Carbonylation*, Plenum Press, New York and London, **1991**.
- 2 a) T. A. Weil, L. Cassar, M. Foa, « *Organic Synthesis via Metal Carbonyls* », Ed. I. Wender et P. Pino, Wiley Interscience, New-York, **1977**, vol. 2, pp 517-543.
b) R. F. Heck, « *Palladium Reagents in Organic Syntheses* », Ed. A. R. Katritzky, Academic Press, London, **1985**, pp 348-381.
c) J. Gauthier-Lafaye, R. Perron, « *Industrial Applications of Homogeneous Catalysis* », Ed. F. Petit et A. Mortreux, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, **1988**, pp 19-64.
d) J. Tsuji, « *Palladium Reagents and Catalysts* », John Wiley & Sons, Tokyo, **1995**, pp 188-209.
- 3 M. Röper, *Erdöl Kohle Erdgas Petrochem.* **1984**, 37, 506.
- 4 J. S. Lee, J. C. Kim, Y. G. Kim, *Appl. Catal.* **1990**, 57, 1.
- 5 a) J.F. Carpentier, Y. Castanet, J. Brocard, A. Mortreux, F. Petit, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 4705.
b) J. F. Carpentier, Y. Castanet, A. Mortreux, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 31, 482.
- 6 a) D. Vanhoye, S. Melloul, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, (5) 683.
b) Y. Castanet, M. Fontaine, A. Mortreux, F. Petit, *J. Catal.* **1997**, 167, 324.
- 7 S. Melloul, B. Seuillet, Y. Castanet, A. Mortreux and F. Petit, *J. Mol. Catal.* **1990**, 60, L15
- 8 F. Mathe, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3989.
- 9 C. Legrand, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1173.
- 10 E. Gerard, H. Gotz, S. Pellegrini, Y. Castanet, A. Mortreux, *Applied Catal. A: General* **1998**, 170, 297.
- 11 P. Pennequin, M. Fontaine, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit, *Applied Catalysis A : General* **1996**, 135, 329.
- 12 S. Pellegrini, Y. Castanet, A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A : Chemical* **1999**, 138, 103.
- 13 P. Sabatier, J. B. Senderens, *C. R. Acad. Sci.* **1902**, 134, 512.
- 14 a) M. Yamashita, K. Mizushima, Y. Watanabe, T. A. Mitsudo, Y. Takegami, *Chem. Lett.* **1977**, 1355.
b) F. Reyne, P. Brun, B. Waegell, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 4597.
- 15 a) T. A. Weil, L. Cassar, M. Foa, "Organic Synthesis via Metal Carbonyls", Ed. I. Wender et P. Pino, Wiley Interscience, New York, 1977, Vol. 2, pp 517-543.
b) H. Masada, M. Mizuno, S. Suga, Y. Watanabe, Y. Takegami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, 43, 3824.
c) J. P. Collman, S. R. Winter, R. G. Komoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 249.
- 16 a) G. C. Tustin, R. T. Hembre, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1761.
b) S. G. Davies, A. J. Smallridge, A. Iboston, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 386, 195.
c) J. J. Brunet, C. Sidot, P. Caubere, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 3147.
- 17 R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2779.
- 18 M. Foa, F. Francalanci, E. Bencini, A. Gardano, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 285, 293.
- 19 W. Hieber, J. Sedlmeir, W. Abeck, *Chem. Ber.* **1953**, 86, 700.
- 20 a) L. O. Nindakova, F. K. Schmidt, O. M. Reshetnikova, T. V. Dmitrieva, *Zh. Org. Khim.* 1991, 27 (11), 2276; CA : 116, 235020j.
b) N. Satyanarayana, M. Periasamy, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 333 (2), C33.

- 21 Z. Wu, CN Pat. 85 100 362 A, 1986; CA : 107, 77430a.
- 22 a) Des Abbayes, A. Buloup, G. Tanguy, *Organometallics* **1983**, 2, 1730.
b) H. Des Abbayes, A. Buloup, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 4343.
- 23 J. Collin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1988**, 6, 976.
- 24 E. J. Corey, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 1233.
- 25 J. K. Crandall, W. J. Michaely, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 51, 375.
- 26 I. Amer, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5147.
- 27 I. Amer, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 927.
- 28 H. Alper, D. J. M. Smith, J. B. Woell, *Eur. Pat.* 132 144, **1985**; CA : 102, 2200578j.
- 29 T-Y. Luh, M-K. Leung, K-T Wong, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3187.
- 30 A. Schoenberg, I. Bartoletti, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 3318.
- 31 Y. Ban, M. Mori, *J. Synth. Org. Chem.* 1979, 37, 430.
- 32 B. Nageswara Rao, B. Krishnakumari, M. Pardihasardhi, *J. Mol. Catal.* **1989**, 50, L27.
- 33 V. Dufaud, J. Thivolle-Cazat, J. M. Basset, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 426.
- 34 N. A. Bumagin, Y. V. Gulevich, I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 285, 415.
- 35 a) R. A. Head, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 5939.
b) R. Takeuchi, K. Suzuki, N. Sato, *J. Mol. Catal.* **1991**, 66, 277.
- 36 a) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
b) C. A. Tolman, W. C. Seidel, L. W. Gosser, *Inorg. Chem.* 1971, 10, 1540.
- 37 M. Huser, M. T. Youinou, J. A. Osborn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 1386.
- 38 Y. Ben-David, M. Portnoy, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8742.
- 39 W. Mägerli, A. F. Indolese, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2856.
- 40 a) T-M. Huang, J-T. Chen, G-H. Lee, Y. Wang, *Organometallics* **1991**, 10, 175.
b) F. Ozawa, H. Soyama, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 3383.
c) H. Urata, Y. Ishii, T. Fuchikami, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4407.
- 41 W. T. Dent, R. Long, A. J. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1558.
- 42 J. Tsuji, J. Kijji, S. Imamura, M. Morikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4350.
- 43 D. Medema, R. Van Helden, C. F. Kohl, *Inorg. Chim. Acta*, **1969**, 3, 255.
- 44 M. Beller, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol I : Applications*, edited by B. Cornils, W. A. Herrmann, VCH, **1996**.
- 45 a) J. K. Stille, P. K. Wong, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 532.
b) T. Kobayashi, M. Tanaka, *J. Mol. Catal.* **1988**, 47, 41.
c) T. Kobayashi, F. Abe, M. Tanaka, *J. Mol. Catal.* **1988**, 45, 91.
d) S. R. Adapa, C. S. Prasad, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1989**, 1, 1706.
- 46 a) K. S. Y. Lau, P. K. Wong, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5832.
b) Y. Becker, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 3, 838.
c) Y. Becker, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 3, 845.
- 47 a) Y. S. Lin, A. Yamamoto, *Organometallics* **1998**, 17, 3466.
b) H. Urata, H. Maekawa, S. Takahashi, T. Fuchikami, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4320.
- 48 a) H. Urata, N-X. Hu, H. Maekawa, T. Fuchikami, *Tetrahedron Letters* **1991**, 32, 4733.

- b) H-U. Blaser, A. Indolese, A. Schnyder, H. Steiner, M. Studer *J. Mol. Catal.* **2001**, 173, 3.
- 48 A. M. Trzeciak, J. J. Ziolkowski, *J. Mol. Catal. A* **2000**, 154, 93.
- 50 S. R. Adapa, C. S. N. Prasad, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1989**, 1706.
- 51 C. W. Kohlpainter, M. Beller, *J. Mol. Catal.* **1997**, 116, 259.
- 52 a) B. M. Choudary, N. P. Reddy, B. Ashok, *Appl. Catal.* **1987**, 32, 357.
b) A. L. Lapidus, K. B. Petruskii, I. P. Beletskaya, *Russian J. Org. Chem.* **1997**, 33, 1083.
c) A. L. Lapidus, K. B. Petruskii, I. P. Beletskaya, *Russian J. Org. Chem.* **1997**, 33, 1159.
d) Y. Zhong, V. M. Godfrey, P. K. Lim, P. A. Brown, *Chem. Engineering Sci.* **1996**, 51, 757.
e) E. Valls, J. Suades, R. Mathieu, J. F. Piniella, A. Alvarez-Larena, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 626, 139.
- 53 N. A. Bumagin, Y. V. Gulevich, I. P. Beletskaya, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 285, 415.
- 54 J. Kiji, T. Okano, H. Konishi, W. Nishiumi *Chem. Lett.* **1989**, 1873.
- 55 H. Urata, O. Kosukegawa, Y. Ishii, H. Yugari, T. Fuchikami, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4403.
- 56 B. M. Choudary, N. P. Reddy, M. Zafar Jamil, *Polyhedron* **1986**, 5, 911.
- 56 M. Huser, M. T. Youinou, J. A. Osborn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 1386.
- 57 W. A. Herrmann, C. Brossmer, K. Ofele, M. Beller, H. Fischer, *J. Mol. Catal. A* **1995**, 103, 133.
- 58 C. Amatore, A. Jutand, M. A. M'Barki, *Organometallics*, **1992**, 11, 3009.
- 59 B. M. Trost, D. J. Murphy, *Organometallics* **1985**, 4, 1143.
- 60 R. McCrindle, G. Ferguson, G. Arsenault, A. J. McAlees, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 571.
- 61 K. Ohrai, K. Kondo, M. Sodeoka, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11737.
- 62 M. Hidai, M. Kokura, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 52, 431.
- 63 A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai, K. Kudo, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 20, P7.
- 64 P. E. Garrou, R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4115.
- 65 a) G. K. Anderson, *Organometallics* **1983**, 2, 665.
b) A. M. Trzeciak, J. J. Ziolkowski, *Monatsshefte für Chemie* **2000**, 131, 1281.
- 66 D. Milstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 817.
- 67 F. Ozawa, N. Kawasaki, H. Okamoto, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Organometallics* **1987**, 6, 1640.
- 68 T. M. Huang, J. T. Chen, G. H. Lee, Y. Wang, *Organometallics* **1991**, 10, 175.
- 69 F. Rivetti, U. Romano, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 6, 976.
- 70 P. C. Ford, A. Rokicki, *Advances in Organomet. Chem.* **1988**, 28, 139.
- 71 K. Kudo, M. Hidai, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 33, 393.
- 72 Eur. Pat. 115 387, **1984**. (BP)
- 73 F. Ramírez-Vega, J. C. Clement, H. des Abbayes, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 8117.
- 74 G. Jenner, E. M. Nahmed, H. Leismann, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 6501.
- 75 H. A. Zahalba, H. Alper, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 30, 4137.
- 76 D. L. Thorn, *Organometallics* **1982**, 1, 197.
- 77 C. Legrand, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 3753.
- 78 U. S. Patent 2 565 464, 1951 (DuPont de Nemours).
- 79 C. Buchan, N. Hamel, J. B. Woell, H. Alper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 167.
- 80 F. Ramírez-Vega, Thèse de l'Université de Bretagne Occidentale, **1993**.

- 81 F. Ramírez-Vega, P. Laurent, J. C. Clement, H. des Abbayes, *J. Mol. Catal. A : Chemical* **1995**, 95, 15.
- 82 W. R. Moser, A. W. Wang, N. K. Kildahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2816.
- 83 W. R. Moser, A. W. Wang, N. K. Kildahl, *Chem. Ind.* **1990**, 40, 137.
- 84 C. Amatore, A. Jutand, A. Suarez, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9531.
- 85 C. Amatore, A. Jutand, F. Khalil, M. A. M'Barki, L. Mottier, *Organometallics* **1993**, 12, 3168.
- 86 Y. S. Lin, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 723.
- 87 M. Kubota, S. C. Boegeman, R. N. Keil, C. G. Webb, *Organometallics* **1989**, 8, 1616.
- 88 R. Gaviño, S. Pellegrini, Y. Castanet, A. Mortreux, O. Mentré, *Appl. Catal.*, **2001**, 217, 91.
- 89 W. A. Herrmann, C. Broßmer, T. Priermeier, K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 481, 97.
- 90 T. Shioiri, N. Kawai, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2936.
- 91 J. K. Stille, K. S. Y. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4841.
- 92 S. R. Adapa, C. S. N. Prasad, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1989**, 1706.
- 93 H. Arzoumanian, G. Buono, M. B. Choukrad, J. F. Petriagnani, *Organometallics* **1988**, 7, 59.
- 94 C. Norman, B. A. Wilhite, D. Pham, P. K. Lim, *Organic Process Research & Development*, **1998**, 2, 366.
- 95 a) M. C. Bonnet, A. Monteiro, I. Tkatchenko, *J. Mol. Catal. A : Chemical* **1999**, 143, 131.
b) S. Jayasree, A. Seayad, R. V. Chaudhari, *Chem. Comm.* **2000**, 1239.
- 96 K. Nozaki, M. L. Kantam, T. Horiuchi, H. Takaya, *J. Mol. Catal. A : Chemical* **1997**, 118, 247.
- 97 a) J. N. Armor, *Appl. Catal.* **1991**, 78, 141.
b) H. Zhou, J. Cheng, S. Lu, H. Fu, H. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 556, 239.
c) A. Seayal, S. Jayasree, R. V. Chaudhari, *Catal. Lett.* **1999**, 61, 99.
d) E. J. Jang, K. H. Lee, J. S. Lee, Y. G. Kim, *J. Mol. Catal. A : Chemical* **1999**, 138, 25.
- 98 M. C. Bonnet, A. L. Monteiro, I. Tkatchenko, *Chimie des surfaces et catalyse*, **1998**, II, 603.
- 99 *The chemistry of the metal-carbon bond.*, F. Hartley, S. Patai Editeurs, **1985**, Vol. 2, Wiley, Chichester, U. K.

DEUXIEME PARTIE

- 1 a) W. Reppe, *Experientia*, **1949**, 5, 93.
b) W. Reppe, *Liebigs Ann.*, **1953**, 582, 1. c) W. Reppe, H. Kroëper, *Liebigs Ann.*, **1953**, 582, 38.
- 2 DE 862.748, **1952**. DE 863.194, **1952**.
- 3 D. R. Levering, A. L. Glasebrook, *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 1836.
- 4 D. Forster, A. Hershman, DE 2 439 951, **1975**.
- 5 a) A. Matsuda, H. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1965**, 38, 710.
b) N. S. Imyanitou, D. M. Rudkovskii, *J. Appl. Chem. USSR*, **1968**, 41, 157.
c) D. J. Berrisford, C. Bolm, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1059.
- 6 P. Hofmann, K. Kosswig, W. Schäfer, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* **1980**, 19, 330.
- 7 R. Ercoli, *Chim. Ind. (Milan)* **1955**, 37, 1029.
- 8 P. Pino, R. Ercoli, E. Mantica, *Gazz. Chim. Ital.*, **1951**, 81, 635.
- 9 D. Forster, A. Hershman, D. E. Moppis, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1981**, 23, 89.
- 10 L. J. Kehve, R. A. Shell, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 2846.
- 11 J. F. Knifton, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 793.

- 12 a) J. F. Knifton, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2885.
b) G. Kiss, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3435.
- 13 a) E. Drent, J. A. M. Van Broekhoven, M. J. Doyle, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, 235.
b) E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 663.
- 14 W. Clegg, M. R. J. Elsegood, G. R. Eastham, R. P. Tooze, X. L. Wang, K. Whiston, *Chem. Comm.* **1999**, 1877.
- 15 a) G. Cavinato, L. Toniolo, *J. Mol. Catal.* **1979**, 6, 111.
b) G. Cavinato, L. Toniolo, *Chimia*, **1979**, 33, 286.
- 16 G. Cavinato, L. Toniolo, *J. Mol. Catal.* **1981**, 10, 161.
- 17 a) R. Bardi, A. M. Piazzesi, A. Del. Pra, G. Cavinato, L. Toniolo, *Inorg. Chim. Acta.* **1985**, 102, 99.
b) G. Cavinato, L. Toniolo, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 388, 187.
- 18 a) Fr. demande 2 362 819, **1977**.
b) DE 2 739 096, **1980**.
- 19 US Pat. 4 652 677
- 20 P. Isnard, B. Denise, R. P. A. Sneeden, J. M. Cognion, P. Durval, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 240, 169.
- 21 G. Jenner, G. Bitsi, *J. Mol. Catal.* **1987**, 40, 71.
- 22 A. Behr, V. Kanne, W. Keim, *J. Mol. Catal.* **1986**, 35, 19.
- 23 M. Hidai, A. Fukuoka, Y. Koyasu, Y. Uchida, *J. Mol. Catal.* **1986**, 35, 29.
- 24 M. Hidai, Y. Koyasu, K. Chikanari, Y. Uchida, *J. Mol. Catal.* **1987**, 40, 243.
- 25 a) B. D. Dombek, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6508.
b) B. D. Dombek, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 467.
- 26 J. Grevin, P. Kalck, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 476, C23.
- 27 a) G. Lavigne, N. Lugan, P. Kalck, J. M. Soulié, O. Lerouge, J. Y. Saillard, J. F. Halet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10669.
b) N. Lugan, G. Lavigne, J. M. Soulié, S. Fabre, P. Kalck, J. Y. Saillard, J. F. Halet, *Organometallics*, **1995**, 14, 1712.
- 28 a) C. Legrand, Thèse de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, **1991**.
b) C. Legrand, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit, *Eur. Pat. Appl.* 449 693 A, **1991**, (Atochem).
c) C. Legrand, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 1173.
- 29 W. Keim, J. Becker, *J. Mol. Catal.* **1989**, 54, 96.
- 30 L. M. Nahmed, G. Jenner, *J. Mol. Catal.* **1990**, 59, L15.
- 31 D. J. Drury, *Eur. Pat. Appl.* 0 106 656, **1986**, (BP Chemical).
- 32 M. MLekuz, F. Joo, H. Alper, *Organometallics*, **1987**, 6, 1591.
- 33 I. J. B. Lin, H. Alper, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1989**, 248.
- 34 W. Ueda, T. Yokoyama, Y. Morikawa, Y. Moro-Oka, T. Ikawa, *J. Mol. Catal.* **1988**, 44, 197.
- 35 T. Kondo, S. Yoshii, Y. Tsuji, Y. Watanabe, *J. Mol. Catal.* **1989**, 50, 31.
- 36 P. Serp, M. Hernández, B. Richard, P. Kalck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2327.
- 37 L. Murette, B. Donnadiou, G. Lavigne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3707.
- 38 F. A. Cotton, Y. Kim, T. Ren, *Polyhedron* **1993**, 12, 607.
- 39 T. A. Stephenson, G. J. Wilkinson, *Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 2285.

- 40 M. C. Barral, R. Jiménez-Aparicio, E. C. Royer, C. Ruíz-Valero, M. J. Saucedo, F. A. Urbanos, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2692.

PARTIE EXPERIMENTALE

- 1 D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, **1989**.
- 2 J. M. Jenkins, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* **1996**, 770.
- 3 R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Syntheses*, Academic Press, **1987**.
- 4 G. Calvin, G. E. Coats, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2008.
- 5 P. Fitton, E. A. Rick, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 287.
- 6 E. G. Rockow, *Inorg. Synth.* **1960**, 6, 218.
- 7 F. A. Cotton, *Inorg. Synth.* **1972**, 13, 121.
- 8 R. Coulson, L. C. Satek, S. O. Orim, *Inorg. Synth.* **1972**, 13, 121.
- 9 D. Canet, *La RMN. Concepts et Méthodes*, InterEditions, Paris, **1991**.
- 10 E. A. U. Ebsworth, D. W. H. Rankin, S. Cradok, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, Scientific Publications, second edition, **1991**.
- 11 A. Maisonnat, J. P. Farr, A. L. Balch, *Inorg. Chimica Acta* **1981**, 53, L217.
- 12 S. J. Coles, P. Faulds, M. B. Hursthouse, D. G. Kelly, G. C. Ranger, A. J. Toner, N. M. Walker, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 586, 234.
- 13 K. Suzuki, M. Niishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 56, 413.
- 14 P. Fitton, M. P. Johnson, J. E. McKeon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 6.
- 15 M. Kubota, S. C. Boegeman, R. N. Keil, C. G. Webb, *Organometallics*, **1989**, 8, 1616.
- 16 *L'Air Liquide*, Division Scientifique Encyclopédie des gaz, Elsevier, Amsterdam **1976**.
- 17 Q. Liu, F. Takemura, A. Yabe, *J. Chem. Eng. Data* **1996**, 41, 589.

RESUME

Au cours de ce travail deux grands types de réaction de carbonylation ont été étudiés : l'alcoxycarbonylation de dérivés benzyliques chlorés et l'hydroestérification de l'éthylène.

Ainsi, un système très performant dans des conditions très douces (30°C), d'alcoxycarbonylation du chlorure de benzyle catalysée au palladium et utilisant le méthylate de magnésium comme base indispensable à ce type de réaction, a été mis au point. Il conduit à de très bonnes activités et sélectivités à condition de préformer l'espèce catalytique active $\text{PhCH}_2\text{PdCl}(\text{PPh}_3)_2$ avant la mise sous atmosphère de monoxyde de carbone. Il implique aussi un contrôle strict du transfert du monoxyde de carbone de la phase gazeuse vers la phase liquide obtenu en ajustant la pression de CO et la vitesse d'agitation de la solution. Si l'apport en monoxyde de carbone est trop important le système catalytique se désactive totalement.

Un comportement similaire a été retrouvé avec divers dérivés benzyliques chlorés toutefois dans le cas où le substituant est porté par le carbone benzylique, la réactivité diminue nettement et les réactions parasites de substitution nucléophile et de β -H élimination deviennent notables.

L'influence de la pression de CO a aussi été examinée dans le cas de l'hydroestérification de l'éthylène catalysée par le système $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{NEt}_4\text{I} - \text{DMF}$ et effectuée en présence de CO et méthanol pour conduire au propionate de méthyle. Il apparaît qu'une pression de CO trop élevée (supérieure à celle d'éthylène) ou trop faible (quelques bar) est très défavorable car elle induit une nouvelle fois une désactivation rapide du système catalytique.

DISCIPLINE : Chimie Organique et Macromoléculaire

MOTS CLES

Monoxyde de carbone, méthoxycarbonylation, hydroestérification, dérivés halogénés, éthylène, palladium, ruthénium, formiate de méthyle.