



THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

par **Stéphane WALSPURGER**

**Activation des petits alcanes par les acides solides et
quelques exemples d'application des superacides et
des acides solides en synthèse organique.**

Soutenue le 10 janvier 2006 devant la commission d'examen :

Pr. Jean SOMMER

Directeur de thèse

Dr. François FAJULA

Rapporteur externe

Pr. Jacques C. VEDRINE

Rapporteur externe

Dr. Cuong PHAM-HUU

Rapporteur interne

Sommaire

Chapitre 1 : introduction générale

De l'acidité à la superacidité.	p.3
Chimie en milieu superacide et carbocations.	p.8
Les zéolithes.	p.11
Les zircons sulfatés.	p.16

Chapitre 2 : activation des petits hydrocarbures par les superacides et les acides solides.p.26

I. Mécanisme de l'activation du propane sur solide acide : une étude <i>in situ</i> RMN.	
I.1. Mise en évidence de la régiosélectivité de l'échange H/D et du réarrangement intramoléculaire.	p.27
I.2. Etude des étapes initiales de l'activation du propane adsorbé sur une zircone sulfatée par RMN du solide	
I.2.1. Partie expérimentale.	p.29
I.2.2. Echange H/D : régiosélectivité et migration intramoléculaire d'hydrure.p.31	
I.2.3. Migration intramoléculaire des hydrons (deutérium et/ou proton).	p.34
I.2.4. Redistribution du ¹³ C.	p.38
II. Echange H/D entre le méthane et l'acide magique : une étude RMN.	p.42
III. Echange H/D entre le néopentane et les acides solides.	p.48
III.1. Partie expérimentale.	p.49
III.2. Cinétique de l'échange H/D entre le néopentane et les acides solides.	p.50
IV. Conclusions.	p.53

Chapitre 3 : activation superélectrophile : application et utilisation des acides solides

I. Généralités.	p.61
II. Activation et réactivité des amides α,β -insaturés en milieu superacide.	p.63
III. Applications des acides solides aux réactions impliquant des superélectrophiles.	p.72
III.1. Substitution (super)électrophile aromatique sur acides solides.	p.73
III.2. Réduction ionique sur les solides acides.	p.76
III.3. Cyclisation des dérivés 1-phényle-2-propène-1-one en 1-indanones avec les acides solides. Intermédiaires mono- et di-cationiques.	p.78

III.4. Réaction du benzaldéhyde avec les aromatiques et le cyclohexane dans les superacides et les zéolithes.	p.81
IV. Conclusions et perspectives.	p.86
Chapitre 4 : Réactivité du système propynone en milieu superacide.	p.92
I. Les dérivés 1,3-diarylpropynone	
I.1. Protonation des composés de type 1,3-diarylpropynone dans l'acide fluorosulfonique (HSO ₃ F). Etude par RMN du proton et du carbone.	p.93
I.2. Réactivité des composés de type 1,3-diarylpropynone en milieu superacide – Synthèse de 3-arylindénone.	p.99
I.3. Réactivité des 3-arylindénones dans les superacides.	p.101
I.4. Réaction photochimique des 3-arylindénones.	p.104
II. Les dérivés de l'acide 3-arylpropynoïque et des esters correspondants.	
II.1. Protonation des dérivés de l'acide 3-arylpropynoïque et des esters correspondants en milieu superacide.	p.107
II.2. Réactivité des dérivés de l'acide 3-arylpropynoïque et de ses esters – formation de triflates et de fluorosulfonates vinyliques.	p.110
III. Conclusion.	p.113
Conclusion générale	p.117
Annexes – partie expérimentale.	

CHAPITRE 1 :

INTRODUCTION GENERALE

Les interactions de type acide-base constituent le processus le plus fréquemment rencontré notamment dans la catalyse enzymatique propre à tout organisme vivant. En chimie, de nombreux domaines bénéficient de la catalyse acide-base. C'est le cas tout particulièrement des industries de transformation des ressources fossiles, notamment du pétrole, en produits utilisables par la société, depuis la synthèse de produits chimiques à très haute valeur ajoutée comme dans le domaine pharmaceutique jusqu'aux procédés de dépollution dans le cadre de la protection de l'environnement.

Certaines molécules à priori inertes, telles les hydrocarbures saturés dans le pétrole, peuvent être activées par des milieux extrêmement acides : les superacides. Ces milieux sont notamment utilisés en chimie fondamentale pour étudier les espèces très instables (ayant des durées de vie très courtes dans les milieux acides communément employés) et les intermédiaires impliqués dans les processus acido-basiques.

Ce travail de thèse présente des travaux réalisés dans deux grands domaines d'application des acides et superacides : d'une part, l'activation des petits hydrocarbures par les acides solides et les superacides et d'autre part, l'application de ces acides dans des réactions de synthèse organique.

Ce mémoire est construit de la manière suivante :

- Le premier chapitre donne une introduction succincte concernant les milieux superacides, leurs principales caractéristiques et applications en chimie. Ensuite les propriétés des acides solides, généralement utilisés dans l'industrie en lieu et place des superacides liquides seront présentées.

- Le chapitre II est consacré à l'étude de l'activation des petits hydrocarbures saturés en milieu superacide et sur les acides solides. En combinant le marquage isotopique au deutérium et au carbone 13 avec l'analyse par spectrométrie de masse et spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), il est possible de collecter un ensemble de résultats expérimentaux conduisant à une meilleure connaissance des mécanismes impliqués dans l'activation des alcanes par les acides. Ainsi, l'échange H/D et le réarrangement du propane adsorbé sur une zircone sulfatée ont été mis en évidence par RMN du solide. La cinétique de l'échange H/D entre un système superacide et le méthane permet de souligner l'importance de la protosolvation dans l'activation des alcanes. Enfin l'échange H/D entre le 2,2-diméthylpropane (néopentane) et divers acides solides montre que les alcanes peuvent être activés par attaque directe d'un proton du solide sur une liaison C-C ou C-H non activée comme dans le cas des superacides liquides.

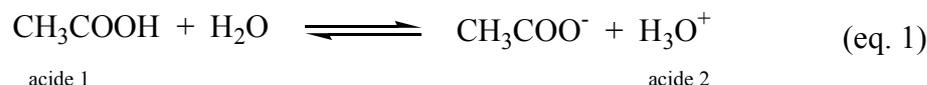
- Le chapitre III décrit l'application des acides solides aux réactions de type Friedel-Crafts non classiques nécessitant la présence de superacides. En effet en présence de nucléophiles faibles, l'électrophile doit souvent être activé plus fortement que par une simple protonation ou chélation. L'utilisation des zéolithes s'est révélée efficace pour de nombreux cas comme les cyclisations intramoléculaires, la réduction ionique, etc...

- Dans le dernier chapitre, la chimie des dérivés de type 3-aryl-2-propyn-1-one en milieu superacide sera résumée. Il consistera d'une part en une étude par RMN de la stabilité de ces dérivés selon les substituants, puis d'autre part, en une étude des réactions engendrées par les dérivés instables dans les mêmes conditions.

De l'acidité à la superacidité

Les processus acido-basiques sont très vite apparus comme des étapes clés dans une multitude de réactions chimiques. Le concept d'acidité a évolué peu à peu au fil des années. Arrhénius développa la première théorie dans les années 1880-1890 basée sur la dissociation ionique d'acides minéraux dans l'eau. En 1923, J. N. Brønsted généralisa le concept à d'autres solvants en décrivant une réaction acido-basique comme le transfert d'un proton H^+ d'un donneur (acide) vers un accepteur (base).¹ Parallèlement, G. N. Lewis compléta la définition en l'appliquant aux systèmes non protiques : un acide est une espèce capable

d'accepter des électrons et une base, une espèce capable de donner des électrons.² L'équation 1 illustre un exemple commun d'équilibre acido-basique entre l'acide acétique et l'eau :



En solution aqueuse, l'eau accepte un proton pour donner l'ion hydroxonium H_3O^+ . La force des différents acides peut être comparée en mesurant leur aptitude à transférer un proton à la molécule d'eau, c'est-à-dire en déterminant la concentration de l'ion H_3O^+ qui rentre dans la définition du pH ($\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$). Un acide est considéré comme fort lorsqu'il est complètement dissocié en solution aqueuse.

Dès 1927, J.B. Conant avait observé que des bases très faibles comme les cétones ou les amides formaient des sels dans les milieux non aqueux tels que l'acide sulfurique H_2SO_4 ou les acides perchloriques HClO_4 dissous dans l'acide acétique.³ Il suggéra de nommer ces systèmes superacides, terme qui ne fut défini rigoureusement que 40 ans plus tard par Gillespie lors de ses travaux pionniers sur la mesure d'acidité de ce type de systèmes.⁴ Il définit un superacide comme un milieu plus acide que l'acide sulfurique concentré à 100%.^{5,6} Si la mesure de l'acidité de milieux aqueux dilués est basée sur la concentration en ions hydroxonium, celle des systèmes concentrés nécessite l'utilisation d'indicateurs faiblement basiques notés B dont le degré de protonation peut être suivi par spectroscopie, par exemple, pour déterminer le rapport d'ionisation BH^+/B . Cette technique fut proposée et développée par Hammett⁷ et permet, en faisant varier les indicateurs de basicité (pK_{BH^+}) connue, de déterminer une constante d'acidité H_0 pour un système donné (équation 2).

$$H_0 = \text{pK}_{\text{BH}^+} - \log \frac{\text{BH}^+}{\text{B}} \quad (\text{eq. 2})$$

Ainsi, Hammett mesura la constante H_0 pour des systèmes $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ à l'aide d'une série d'anilines primaires substituées et détermina $H_0 = -12$ pour l'acide sulfurique anhydre.⁸ Selon Gillespie, de manière empirique, les superacides sont donc des systèmes dont la constante de Hammett est inférieure à -12.

L'acide trifluorométhanesulfonique ou triflique ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) et l'acide fluorosulfonique (HSO_3F) sont généralement considérés comme les acides simples de Brønsted les plus forts avec des constantes H_0 de -14,1 et -15 environ.⁹ Pour augmenter l'acidité des superacides de

Brönsted, il est nécessaire d'ajouter un composé capable de déplacer l'équilibre d'auto-protonation vers la droite dans l'équation 3.



Ceci est notamment possible avec des acides de Lewis halogénés comme le trichlorure d'aluminium (AlCl_3), le pentafluorure d'antimoine (SbF_5), le tribromure d'aluminium (AlBr_3), etc..., qui en présence d'acides halogénés (HF , HSO_3F , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, HCl , HBr ...) complexent le contre ion A^- . L'entité LA^- présente alors une charge négative très délocalisée et permet d'obtenir une espèce H_2A^+ au caractère acide très amplifié. Le mélange $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ aussi appelé acide magique est certainement l'un des systèmes les plus étudiés avec HF/SbF_5 . Son étude approfondie fut menée parallèlement aux travaux de G. A. Olah concernant la chimie des carbocations stables. L'acidité de ce système varie en fonction de la proportion de SbF_5 ajoutée^{10,11} comme le montre la figure 1.

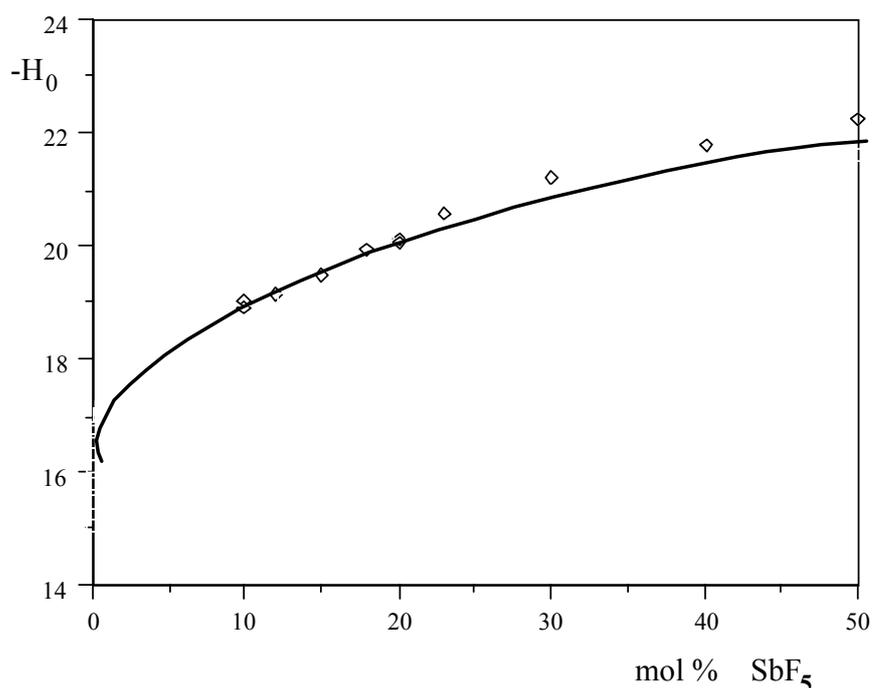


Figure 1 : variation de la constante de Hammett (H_0) en fonction de la fraction molaire d'acide de Lewis pour le mélange $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$.

L'augmentation de l'acidité s'explique par les deux réactions de dissociation-complexation facilitées par l'ajout de l'acide de Lewis :



Dans un premier temps, à concentration faible, l'acide fluorosulfonique s'ionise (équation 4) puis au fur et à mesure que la concentration de SbF_5 augmente, le contre ion créé dans l'étape précédente est complexé par une seconde molécule pour donner un anion plus gros (équation 5) où la charge est encore plus délocalisée (très peu basique et nucléophile extrêmement faible). Par étude RMN, A. Commeyras et collègues,¹² et plus récemment le groupe de F. Aubke,¹³ ont pu mettre en évidence les espèces générées par ces processus. Le schéma 1 montre les espèces recensées dans ces études.

Le système HF/SbF_5 présente la même évolution en fonction de la fraction molaire d'acide de Lewis,^{14,15} la formation de contre-ions volumineux permet d'avoir un proton plus libre et donc un milieu plus acide.

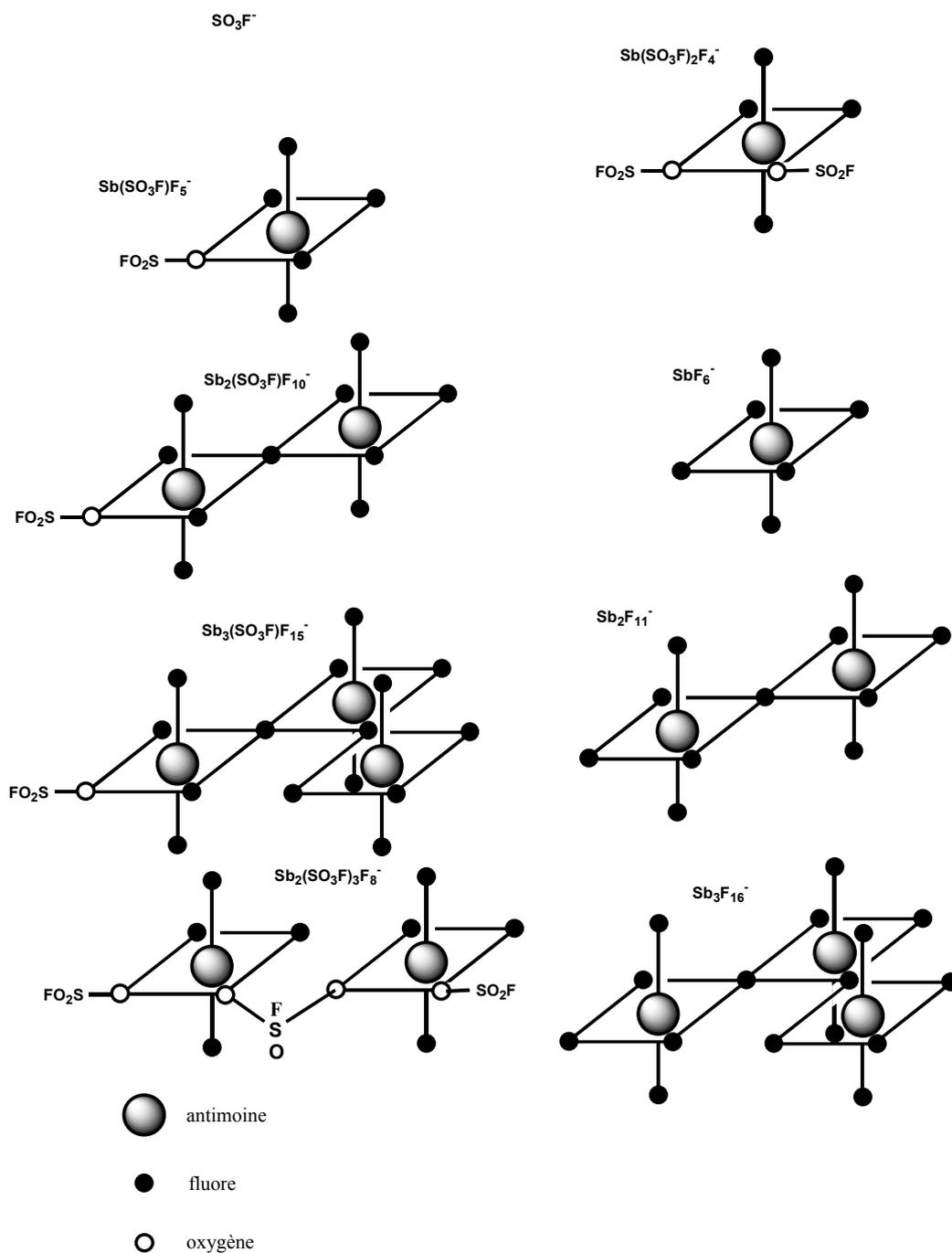


Schéma 1 : espèces présentes dans le système $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$

De nombreux groupes ont étudié l'acidité des systèmes superacides avec des méthodes différentes permettant une classification selon la force acide (figure 2). Comme l'illustre la figure ci-dessous, les mélanges HF/SbF_5 et $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ ont une gamme d'acidité très large, permettant l'obtention de milieux plus que 10^9 fois plus acides que l'acide de Brønsted simple de départ.¹⁶

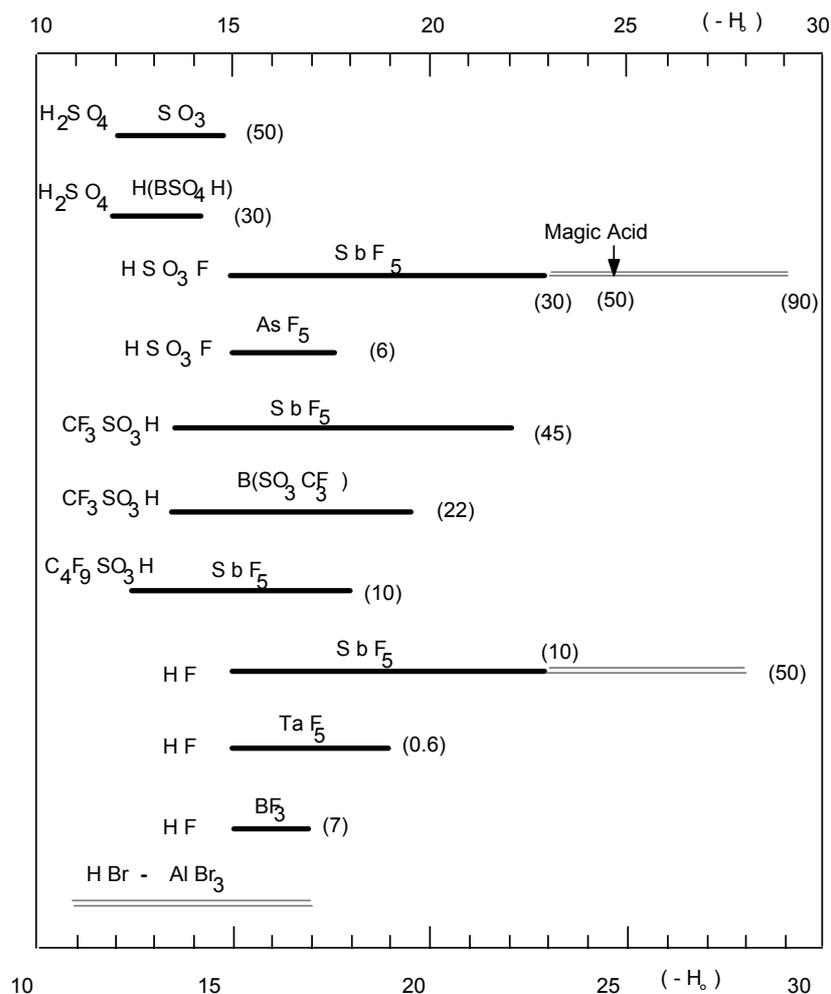


Figure 2 : gamme d'acidité de systèmes superacides communs (entre parenthèses sont indiquées les fractions molaires en acide de Lewis)

Chimie en milieu superacide et carbocations.

Les premiers travaux significatifs sur les carbocations remontent au début du XXème siècle avec notamment les travaux sur le cation triphénylméthane en milieu acide de Norris,¹⁷ Kehrman¹⁸ et surtout Baeyer et Villiger qui suggérèrent les premiers le caractère ionique du produit formé.¹⁹ Par la suite Meerwein constata la dépendance de la vitesse de certaines réactions en fonction de la constante diélectrique du solvant employé et mit ainsi en évidence des intermédiaires ioniques.²⁰ L'observation directe et la préparation de sels avec une partie carbocationique furent entreprises par Meerwein et Seel indépendamment dans les années 1940 ; puis dans les années 1950, Olah étendit ce concept lors d'une étude exhaustive concernant les intermédiaires des réactions de Friedel-Crafts.²¹ C'est dans les années 60 que Olah développa l'utilisation des superacides en tant que milieux propices à la génération et à

l'étude des espèces carbocationiques à longue durée de vie.²² Une multitude de carbocations très divers ont pu être ainsi étudiés et caractérisés.²³ Parmi les composés étudiés, les hydrocarbures saturés montrèrent une réactivité inattendue puisque les liaisons σ simples jouent le rôle de nucléophiles. Le concept général de carbocation fut alors étendu à deux cas distincts :

- les ions carbéniums trivalents classiques comprenant un carbone hybridé sp^2 à géométrie plane, en l'absence de contrainte stérique. Formellement le carbone portant la charge n'a que six électrons de valence, ce qui en fait un centre très pauvre en électron (électrophile). L'ion CH_3^+ en est l'exemple le plus simple.
- Les ions carbonium comportant un carbone pentacoordiné offrant une situation non-classique dans laquelle deux électrons se répartissent sur trois centres. Le carbone impliqué dispose toujours de huit électrons de valence mais deux d'entre eux étant distribués sur trois centres, l'ion résultant présente également un déficit en électron (électrophile). L'ion CH_5^+ est considéré comme l'ion carbonium le plus simple.

D'une façon générale, les ions carbéniums sont les intermédiaires intervenant dans les réactions électrophiles avec les molécules organiques comportant un ou plusieurs groupes π ou n- donneurs, alors que les ions carboniums interviennent dans les réactions impliquant des molécules comportant uniquement des liaisons C-H ou C-C c'est-à-dire typiquement les hydrocarbures saturés.

C'est en effet dans la chimie du pétrole que les systèmes superacides trouvèrent leur application principale dans un premier temps. Les travaux de Olah²⁴ et de Hogeveen²⁵ mirent en évidence la protonation des alcanes en milieu superacide, l'expliquant par l'attaque d'un proton particulièrement activé sur les liaisons C-H et C-C simples. La première étape est la protonation directe et réversible d'une liaison σ de l'alcane menant à la formation d'une espèce transitoire présentant un carbone pentacoordiné (ion carbonium), qui peut ensuite évoluer vers la formation d'un ion carbénium, produit observé de la protolyse des alcanes (schéma 2).

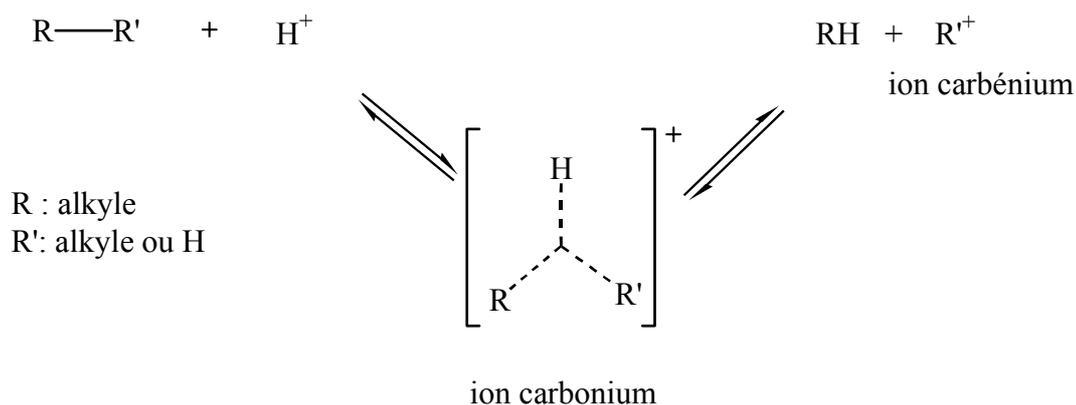


Schéma 2 : Activation des alcanes en milieu superacide

L'ion carbénium formé est stable en milieu superacide. Contrairement à son comportement dans les milieux d'acidité plus modérée, il ne subit pas de déprotonation le mettant en équilibre avec l'oléfine correspondante. En conséquence, le spectre RMN d'une solution du cation tertio-butyle obtenu après le mélange du butane ou de l'isobutane dans $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ reste inchangé même après plusieurs jours. Une telle isomérisation conduisant à l'ion carbénium le plus stable est aussi observée lorsque le pentane ou l'isopentane sont mis en milieu superacide et produisent le cation tertio-amyle. En se basant sur la distribution des ions carbéniums formés par réaction des alcanes de C_3 à C_9 dans les systèmes $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$ et HF/SbF_5 ainsi que sur la régiosélectivité de l'échange hydrogène/deutérium entre l'acide et l'alcane, le groupe d'Olah²⁶ a établi une échelle de la réactivité des liaisons σ selon la séquence :



Cette classification est purement qualitative et peut varier selon l'alcane employé en fonction des contraintes stériques notamment.²⁷ Les réactions étudiées sont complexes en raison de la compétition des processus élémentaires illustrés dans le schéma 3 qui ont lieu le plus souvent simultanément.²⁸

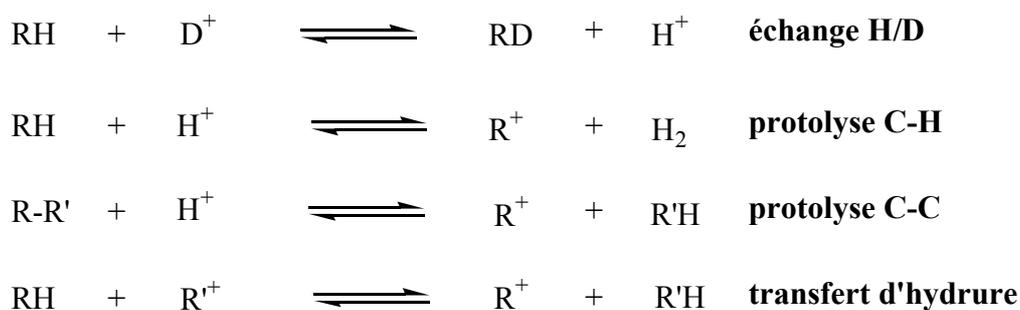


Schéma 3 : réactions en compétition lors de l'activation des alcanes en milieu superacide

L'analyse des produits primaires issus de l'activation initiale est néanmoins possible par piégeage des ions carbéniums avec une base telle que CO conduisant à la formation d'ions oxocarbéniums stables et insuffisamment électrophiles pour engendrer les réactions secondaires.^{29,30}

Si les superacides présentent une activité idéale à basse température, que ce soit pour la pétrochimie ou pour la synthèse organique fine, leur caractère corrosif et leur danger potentiel vis-à-vis de l'environnement ont poussé les industriels à développer des catalyseurs plus facilement manipulables et recyclables. Durant les dernières décennies, un grand effort de recherche s'est concentré sur l'utilisation des solides à caractère acide parmi lesquels il faut noter les zéolithes, la zircone sulfatée ou encore les hétéropolyacides.

Les zéolithes.

Le terme zéolithe a été évoqué pour la première fois en 1756 par le minéralogiste suédois Cronstedt qui découvrit la stilbite.³¹ Il remarqua que sous l'effet de la chaleur, ce matériau dégage une importante quantité d'eau et l'appela zéolithe dont l'étymologie grecque « zéo- » (de *zein*, bouillir) et « -lithe » (de *lithos*, pierre) peut être traduite par « pierre qui bout ». Plus d'une centaine de structures différentes de zéolithes, d'origine naturelle et synthétique a été caractérisée à ce jour.³² Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins, assemblages tridimensionnels réguliers de tétraèdres TO_4 (SiO_4^{4-} ou AlO_4^{5-}) liés les uns aux autres par leurs atomes d'oxygène. La formule chimique d'une maille élémentaire d'une zéolithe peut être représentée par $M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y$ où n est la valence du cation M , $x+y$ le nombre total de tétraèdres par maille élémentaire et x/y le rapport Si/Al, qui est dans tous les cas supérieur à 1 puisque deux atomes d'aluminium ne peuvent être voisins directs (règle de Loewenstein)³³ et peut varier infiniment jusqu'à un matériau purement silicique (silicalite). Chaque type de zéolithe a sa propre structure tridimensionnelle constituée d'un réseau de canaux de différents diamètres et de cavités plus ou moins grandes. La figure 3 représente les structures des zéolithes faujasite (notée FAU, fig.3a), beta (BEA, fig 3b) et MFI (fig 3c).

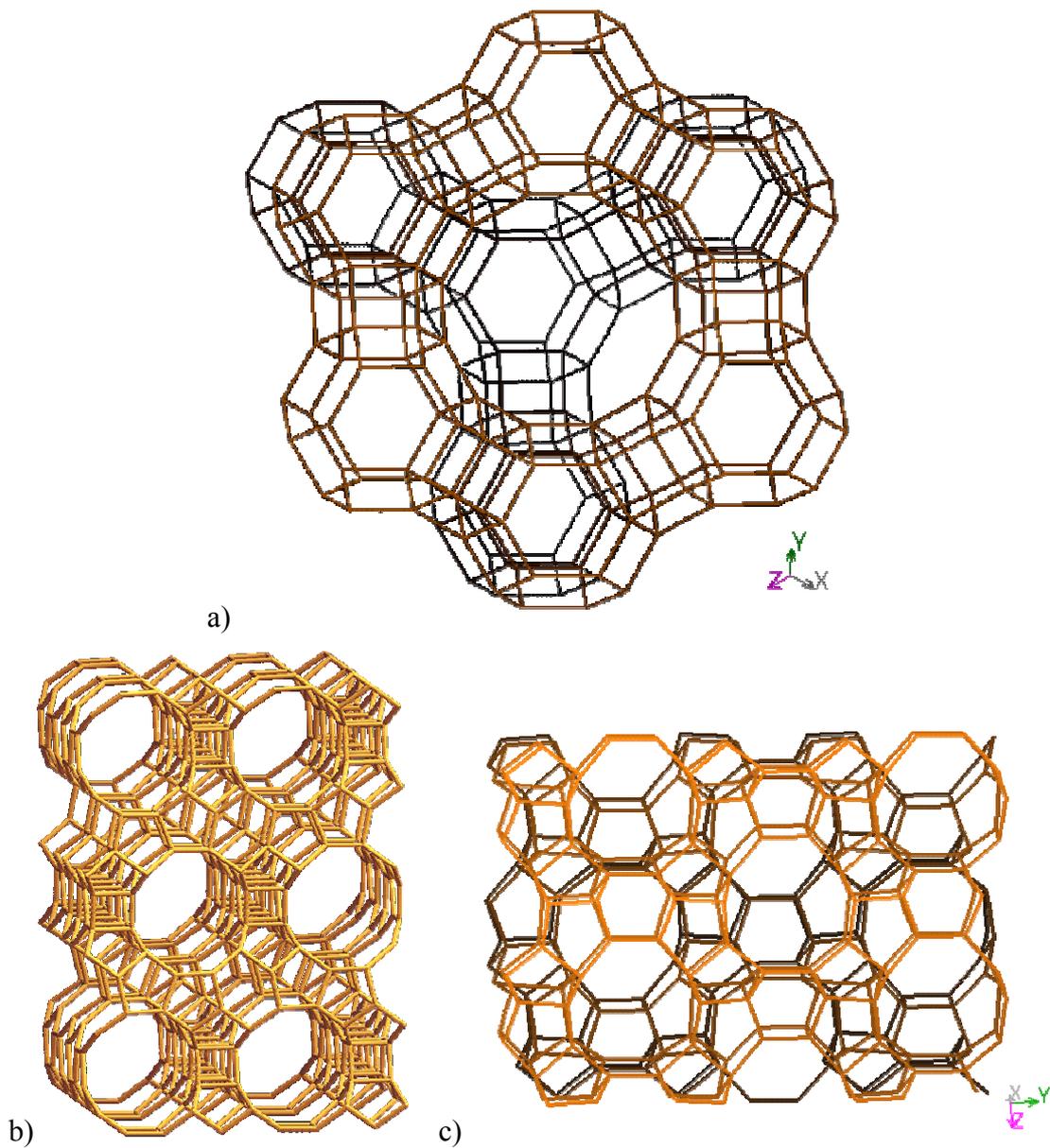


Figure 3 : structures des zéolithes a) FAU vue selon l'axe 111, b) BEA selon 100, c) MFI selon 100

La taille des pores et/ou la taille des cages est une première caractéristique importante, propre à chaque zéolithe. De cette propriété découle d'ailleurs une des grandes applications de ces solides : la séparation des molécules en fonction de leur taille. Les zéolithes sont pour cette raison souvent appelées tamis moléculaires. Le tableau 1 récapitule les paramètres dimensionnels des zéolithes utilisées dans le travail présenté.

Symbole IZA*	Nom usuel	Nombre de tétraèdres formant les pores	ouverture des canaux (en Angström)	Dimensionnalité du réseau de canaux
FAU	Faujasite	12	7,4	3
MFI	ZSM-5	10	5,3 x 5,6 5,1 x 5,5	3
BEA	Beta	12	5,7 x 7,7	3
MOR	Mordénite	12	6,5 x 7,0	1

* IZA : International Zeolite Association

Tableau 1 : paramètres dimensionnels des zéolithes utilisées.

La deuxième caractéristique importante résulte de l'incorporation d'atomes d'aluminium. La substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium dans un site tétraédrique induit la création d'un excédent de charge négative compensé par les cations M^{n+} . A l'état naturel, le cation est le plus souvent soit un alcalin soit un alcalino-terreux de la première ou de la deuxième colonne du tableau périodique (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ...). La possibilité d'échanger ce cation, propriété exploitée dans les détergents, permet de conférer un caractère acide à la zéolithe. En effet, lorsque la zéolithe est protonique on peut décrire sa structure selon le schéma 4 où les représentations limites font apparaître une acidité de type Brønsted et Lewis.

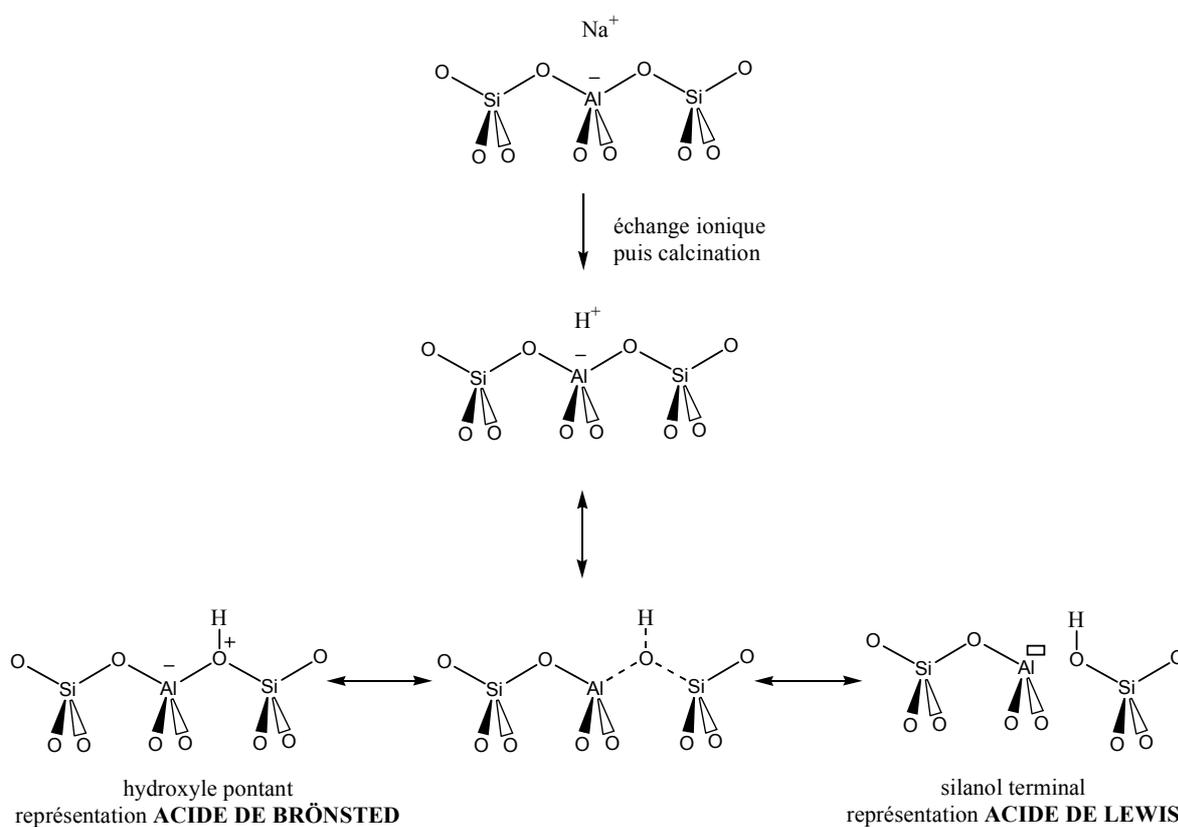


Schéma 4 : représentations du site acide de la zéolithe.

Cette fonction acide alliée à la taille des pores, optimale pour un grand nombre de molécules organiques, font des zéolithes un catalyseur acide de choix. L'application la plus importante d'un point de vue économique intervient dans les procédés de raffinage en pétrochimie.³⁴ Utilisées pour leur propriété acide, conjuguée ou non à celle de différents métaux, les zéolithes trouvent leur application dans le craquage catalytique FCC (« Fluid Catalytic cracking »), l'hydroisomérisation des alcanes légers C₄-C₆, les étapes d'oligomérisation et d'isomérisation destinées à améliorer les qualités de l'essence et du diesel.³⁵ En 1999, une revue de K. Tanabe et W. F. Hoelderich dénombre 74 procédés industriels au cours desquels les zéolithes sont utilisées comme catalyseur, du craquage des hydrocarbures à la chimie fine.³⁶ On peut considérer les zéolithes comme des microréacteurs et dresser une analogie avec les systèmes enzymatiques par :³⁷

- la discrimination entre les produits et les réactifs par leur taille et leur forme quand les molécules présentent des différences affectant leur diffusion à travers un canal donné.³⁸ Par exemple l'introduction de la zéolithe ZSM-5 dans le procédé FCC favorise le craquage sélectif des alcanes linéaires (procédé développé par Mobil).
- la discrimination entre les molécules au moment de leur adsorption à la surface du solide selon leur polarité. Les zéolithes contenant des charges et donc un champ électrostatique sont, en principe, hydrophiles et d'après leur nombre et leur densité proportionnelle au rapport Si/Al peuvent être plus ou moins sélectives pour les molécules polaires ou non polaires.^{39,40}
- l'effet de confinement qui impose aux molécules adsorbées une optimisation de leur interaction de type Van der Waals avec les parois du solide.⁴¹ Lorsque la taille de la molécule est proche de celle des cavités du solide le niveau énergétique des orbitales moléculaires frontières est perturbé. La molécule est alors activée ; en d'autres termes la basicité de la molécule adsorbée devient plus importante.⁴² L'effet de confinement a été mis en évidence par calculs^{43,44} et par expériences photochimiques avec le naphthalène, notamment, par le groupe de A. Corma.⁴⁵

La détermination de l'acidité absolue des protons dans la zéolithe n'est pas triviale, et à la vue des différents concepts intervenant dans les réactions catalysées par ces solides il apparaît qu'une mesure similaire à un milieu liquide ou gazeux est difficilement applicable. Les calculs théoriques sur l'énergie de déprotonation d'un groupe hydroxyle peuvent donner une idée de l'acidité intrinsèque d'une zéolithe donnée.⁴⁶⁻⁴⁸ Ainsi, les liens structure/acidité

concernant les sites acides de la zéolithe ont été mis en évidence et peuvent être illustrés comme dans le schéma 5.

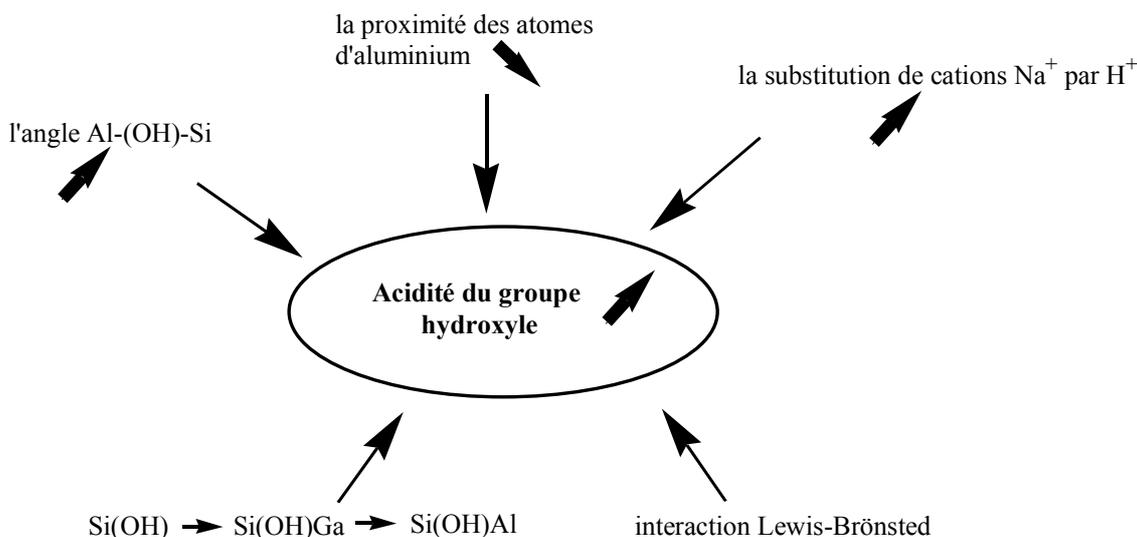


Schéma 5 : paramètres déterminant l'acidité des sites protoniques des zéolithes d'après Ref. 35

La nature des sites acides de Brønsted dépend donc d'un grand nombre de paramètres et leur hétérogénéité complique la détermination précise de leur caractère acide.⁴⁹ De nombreuses méthodes basées sur l'étude de l'interaction entre le site acide et une base, molécule sonde, ont été proposées. Parmi les plus utilisées, il faut citer les techniques comme la TPD (Désorption en Température Programmée) permettant de suivre la désorption de molécules sondes en fonction de la température et donc la force d'interaction acide/base à la surface du solide, la RMN du solide qui permet d'observer ces mêmes interactions en comparant les déplacements chimiques. Malgré le grand nombre de publications, la mesure de l'acidité d'un solide et sa comparaison avec un milieu acide liquide reste un grand problème. Il faut aussi remarquer, dans le cas des zéolithes, que le taux de recouvrement de la surface de même que la présence de molécules de solvant dans les pores modifient la réactivité des groupes hydroxyles.^{50,51} L'acidité d'un site de Brønsted d'une zéolithe dans un système réactionnel donné dépend donc des multiples paramètres décrits dans le schéma 6.

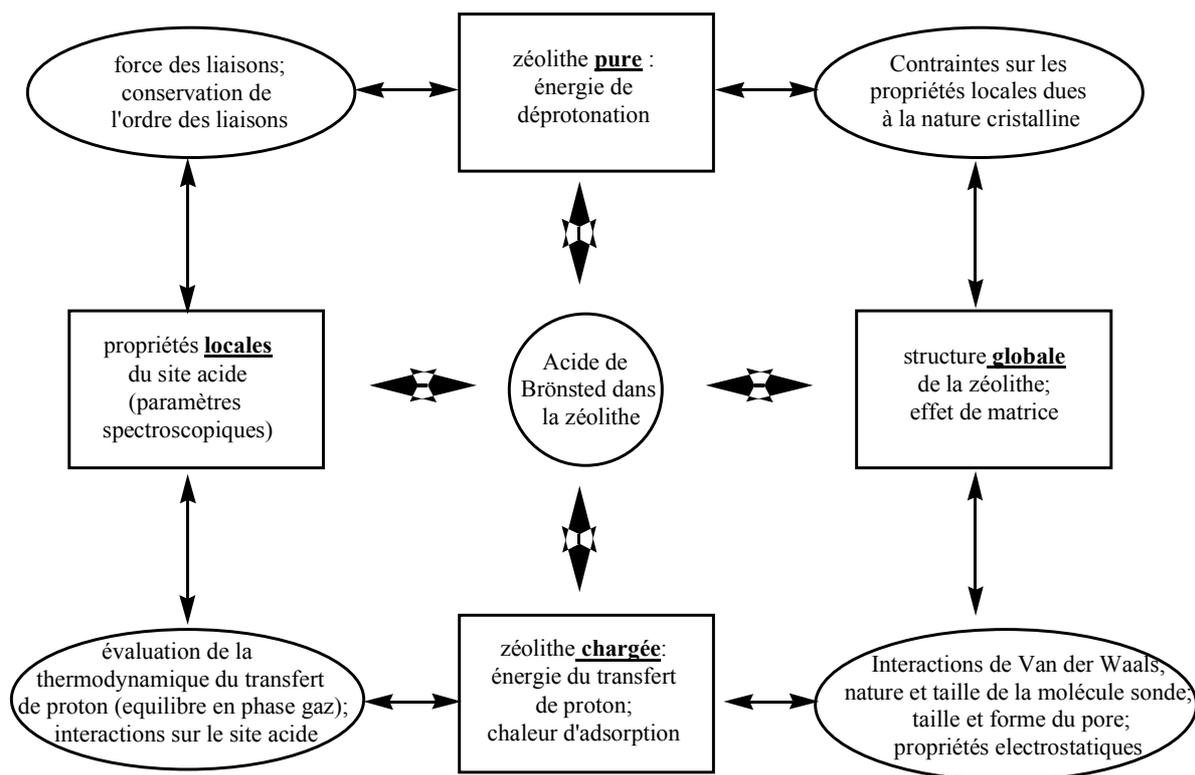


Schéma 6 : facteurs influençant l'acidité d'un site de Brønsted d'une zéolithe (adapté de la ref. 47)

Parallèlement aux recherches concernant les zéolithes et les silices-alumines, d'autres oxydes mixtes tels que les silices-zircons, tungstène-alumines ou encore bore-alumines ont fait l'objet d'études poussées notamment du fait de leur acidité. Le groupe de Tanabe avait démontré dans les années 70 que l'augmentation de l'acidité dans ces systèmes binaires d'oxydes est causée par l'excès de charges positives dans la structure cristalline.⁵² Parmi ces oxydes, les zircons sulfatés ont été à l'origine de nombreuses publications scientifiques durant ces vingt dernières années.

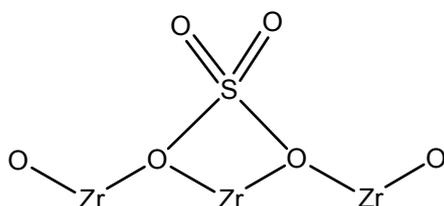
Les zircons sulfatés.

Le point de départ se situe à la fin des années 70 lorsque Arata découvrit que les zircons sulfatés peuvent isomériser le n-butane à température ambiante.⁵³ L'isomérisation des alcanes à basse température étant alors considérée comme une preuve de superacidité il en conclut avec l'appui des indicateurs de Hammett que ce solide se comporte comme un superacide. D'autres applications typiques des milieux superacides ont été développées comme l'alkylation des alcanes par les alcènes,⁵⁴ l'activation du méthane,^{55,56} de l'éthane⁵⁷ et du 2,2-diméthylpropane,⁵⁸ les réactions d'alkylation et d'acylation de type Friedel-Crafts⁵⁹ et

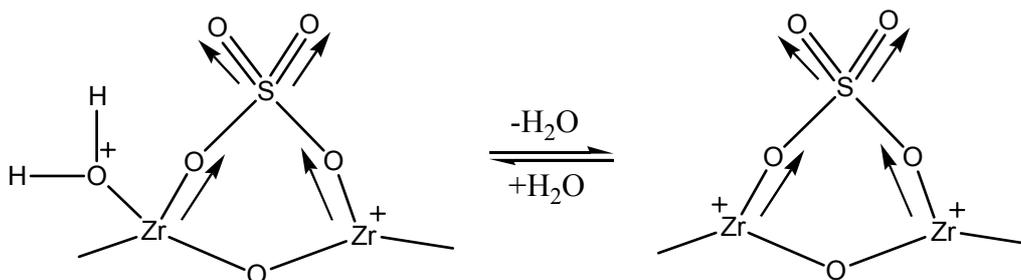
même la carbonylation du benzène par CO.⁶⁰ L'activité de la zircone sulfatée conduit certains auteurs à toujours prôner une forte acidité voire une superacidité pour ce solide.⁶¹

La nature et la structure des sites actifs restent des sujets à débat. Un grand nombre de modèles a été proposé au fil des années parmi lesquels :

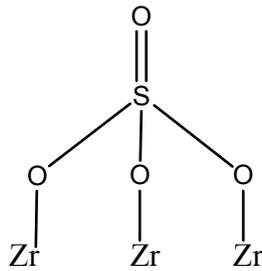
- le site actif proposé par Yamaguchi⁶² déduit des observations par spectroscopie IR. Le groupe sulfate, après hydratation du solide est similaire à une espèce inorganique bidentée sur deux atomes d'oxygène alors qu'en absence d'eau il décrit un groupe sulfate qui se rapproche plus des sulfates présents dans les molécules organique avec un caractère covalent plus prononcé pour la double liaison S=O.



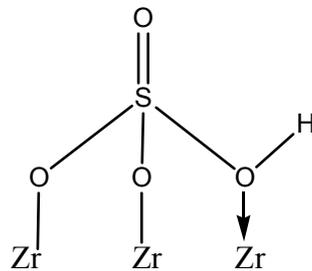
- un modèle similaire avec un groupe sulfate bidenté, mais cette fois chélatant deux atomes de zirconium a été proposé par Arata.^{63,64} Dans ce cas, l'effet inductif renforce également la double liaison S=O. Cette structure implique la prédominance de site acide de type Lewis en absence d'eau, alors qu'en présence d'eau le solide aurait un caractère acide de Brönsted.



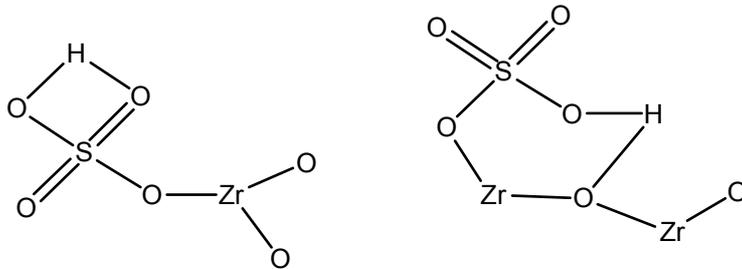
- un sulfate tridenté a été proposé comme site actif de la zircone sulfatée par Lavalley et coll.⁶⁵ sur la base d'études par spectroscopie IR de l'échange ¹⁶O/¹⁸O. Le traitement de la zircone sulfatée par des vapeurs de H₂¹⁸O à 450°C conduit à l'incorporation de l'oxygène marqué dans le groupe hydroxyle mais la liaison S=O ne subit pas de perturbation en IR. La présence d'un atome de soufre au degré d'oxydation V est néanmoins en contradiction avec les conclusions de Tanabe soutenant que le site catalytique actif devait avoir un atome de soufre au degré d'oxydation VI.^{66,67}



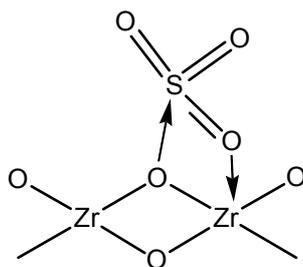
- les résultats des études spectroscopiques IR et Raman de Knözinger⁶⁸ plaident également en faveur d'une espèce tridentée. L'explication de la forte acidité du proton qui serait due à l'électronégativité du zirconium IV paraît discutable puisque les autres supports comme Ti(IV)O₂ ou Fe₂(III)O₃ sulfatés n'ont pas une acidité comparable.



- Kustov⁶⁹ et Adeeva⁷⁰ proposent une espèce monodépendante de type bisulfate (HSO₄⁻). Le groupe OH induit une interaction de type liaison hydrogène avec les oxygènes du support zircon.



- Babou et coll.⁷¹ suggèrent la présence d'acide sulfurique lié à la surface de la zircone sulfatée. L'espèce active représentée ci-dessous serait formée au dessus de 200°C après le départ de molécules d'eau. Les calculs théoriques montrent que les liaisons entre SO₃ adsorbé et la surface sont datives.



La nature exacte des sites actifs de la zircone sulfatée reste encore le sujet de nombreuses études. La coexistence de plusieurs structures différentes est même suggérée par de récentes études théoriques par Sauer.⁷² D'une manière générale, la préparation du catalyseur est l'étape clé qui gouverne la formation des sites et l'activité du catalyseur. Nombre de paramètres interdépendants influençant l'activité peuvent être énumérés, parmi lesquels :

- la méthode de synthèse du précurseur de ZrO_2 . Le choix du milieu alcalin, du pH du milieu réactionnel, des temps de mûrissement et de la température pour la synthèse régissent l'activité du catalyseur final.⁷³⁻⁷⁷ La zircone doit avoir un certain degré de cristallinité avec une phase tetragonale et/ou monoclinique pour être active dans l'isomérisation du n-butane.⁷⁸

- la sulfatation est aussi une étape clé puisque ce sont les sulfates qui permettent d'obtenir une activité catalytique. Une densité de sulfate de l'ordre de $4 SO_4^{2-}/nm^2$ représente une monocouche théorique⁷⁹ et il semble qu'une quantité égale ou légèrement supérieure est optimale pour l'activité catalytique dans l'hydroisomérisation du n-butane.⁸⁰

- La présence d'eau affecte les propriétés catalytiques de la zircone sulfatée différemment selon la quantité. En effet il apparaît que de très faibles quantités⁸¹ améliorent l'activité alors que des quantités plus importantes sont néfastes.^{82,83}

D'après les récentes études de Lercher^{84,85} et Jentoft,⁸⁶ conformément aux calculs de Sauer, il semble qu'un support à phase tetragonale est préférable pour stabiliser des espèces de type pyrosulfates $S_2O_7^{2-}$ qui sont à l'origine de l'oxydation deshydrogénante du n-butane, étape initiale de l'activation dans l'isomérisation. En effet, le caractère acide de la zircone sulfatée est accompagné d'un pouvoir oxydant également très puissant capable par exemple d'oxyder le benzène en phénol.⁸⁷

L'inconvénient majeur des zircons sulfatés est leur désactivation très rapide au cours des réactions. Une bibliographie substantielle est disponible sur l'effet promoteur de l'ajout de métaux comme le platine, le nickel, le fer-manganèse ou encore le palladium. Une bonne

stabilité peut être atteinte avec le Pt en présence d'hydrogène pour l'hydroisomérisation du n-butane grâce à ce type de catalyse nommée bifonctionnelle.

L'acidité réelle de la zircone sulfatée n'est donc pas aisée à déterminer étant donné le manque de précision quant à la structure exacte des sites présumés acides. Deux paramètres sont à prendre en compte lors de la détermination de l'acidité par l'observation de l'interaction d'une molécule sonde : l'hétérogénéité et l'accessibilité des sites de la surface.⁸⁸ De plus le caractère oxydant peut engendrer une mauvaise interprétation de la nature des interactions de la surface et de la molécule sonde employée.^{89,90} Ainsi une partie des groupes travaillant dans le domaine appuient toujours l'existence de sites superacides en petite quantité^{60,78,91} alors que d'autres estiment que les zircons sulfatés ne sont pas plus acides que les zéolithes et surtout pas plus acide que l'acide sulfurique.⁹²⁻⁹⁴

Références

- ¹ Brønsted, J. N. *Chem. Rev.* **1928**, *5*, 231-338.
- ² Lewis, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*, 1112-1154.
- ³ Hall, N. F.; Conant, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 3047-3061.
- ⁴ Gillespie, R. J. *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 202
- ⁵ Gillespie, R. J.; Peel, T. E.; Robinson, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5083-5087.
- ⁶ Gillespie, R. J.; Peel, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5173-5178.
- ⁷ Hammett, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 2666-2673.
- ⁸ Hammett, L. P.; Deyrup, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2721-2739.
- ⁹ Olah, G. A.; Prakash, G. K. S., Sommer, J. *Superacids*, J. Wiley and Sons, New York, 1985
- ¹⁰ Toutiti, D.; Jost, R.; Sommer, J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans II* **1986**, 1793-1797.
- ¹¹ Gold, V.; Laali, K.; Morris, K.P.; Zdunek, L.Z. *J. Chem. Soc. Perkin Trans II* **1985**, 865-870
- ¹² Brunel, D.; Germain, A.; Commeyras, A. *Nouv. J. Chim.* **1978**, *2*, 275-283
- ¹³ Kuhn-Velten, J.; Bodenbinder, M.; Brochler, R.; Hagele, G.; Aubke, F. *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* **2002**, *80*, 1265-1277.
- ¹⁴ Culmann, J. C.; Fauconnet, M.; Jost, R.; Sommer, J. *New J. Chem.* **1999**, *23*, 863-867

- ¹⁵ Mootz, D; Bartmann, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 391
- ¹⁶ Jost, R.; Sommer, J. *Rev. Chem. Intermediates* **1988**, 9, 171-199
- ¹⁷ Norris, J. F.; Saunders, W. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1901**, 23, R85.
- ¹⁸ Kehrman, F.; Wentzel, F. *Chem. Ber.* **1901**, 34, 3815.
- ¹⁹ Baeyer, A.; Villiger, V. *Chem. Ber.* **1901**, 34, 1189 et 3013
- ²⁰ Meerwein, H.; Van Emster, K. *Chem. Ber.* **1922**, 55, 2500
- ²¹ Olah, G. A. *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Wiley Interscience, New York, 1963-1965
- ²² Olah, G. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 173-212.
- ²³ Olah, G. A.; Schleyer, P. v. R. *Carbonium Ions*, Wiley Interscience, 1968-1976
- ²⁴ Olah, G. A.; Lukas, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2227-2228.
- ²⁵ Hogeveen, H.; Bickel, A. F. *Chem. Commun.* **1967**, 635-637.
- ²⁶ Olah, G. A.; Halpern, Y.; Shen, J.; Mo, Y. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1251-1256.
- ²⁷ Olah, G. A.; Halpern, Y.; Shen, J.; Mo, Y. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 4960-4970.
- ²⁸ Goepfert, A.; Sommer, J. *New J. Chem.* **2002**, 26, 1335-1339.
- ²⁹ Delavarenne, S.; Simon, M.; Fauconnet, M; Sommer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 383-384.
- ³⁰ Sommer, J; Bukala, J *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 370-373
- ³¹ Cronstedt, A. F. *Akad. Handl. Stockholm*, **1756**, 18, 120
- ³² Baerlocher, C.; Meier, W. M.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework types, 5th revised Edition*, Elsevier, 2001.
- ³³ Loewenstein, W. *Am. Mineral* **1954**, 39, 92
- ³⁴ Olah, G. A.; Molnar, A. *Hydrocarbon Chemistry*, J. Wiley and Sons, 1995
- ³⁵ Guinest, M.; Gilson, J. P. *Zeolites for Cleaner Technologies*, Catalytic Science Series (Ed: G. J. Hutchings), vol. 3, Imperial College Press, London, 2002
- ³⁶ Tanabe, K.; Hoelderich, W. F. *Appl. Catal. A* **1999**, 181, 399-434
- ³⁷ Corma, A. *J. Catal.* **2003**, 216, 298-312 et *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373-2419

- ³⁸ Weitkamp, J. *Solid State Ionics* **2000**, *131*, 175-188
- ³⁹ Barthomeuf, D. *Mater. Chem. Phys.* **1987**, *17*, 49-71
- ⁴⁰ Weitkamp, J. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *22*, 1-8
- ⁴¹ Derouane, E. G.; André, J. M.; Lucas, A. A. *J. Catal.* **1988**, *110*, 58.
- ⁴² Derouane, E. G. *J. Mol. Catal* **1998**, *134*, 29-45
- ⁴³ Zicovich-Wilson, C. M.; Corma, A.; Viruela, P. M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10863-10870
- ⁴⁴ Corma, A.; Garcia, H.; Sastre, G.; Viruela, P. M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4575-4582.
- ⁴⁵ Marquez, F. C.; Zicovich-Wilson, C. M.; Corma, A.; Palomares, E.; Garcia, H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9973-9979.
- ⁴⁶ Sauer, J.; Eichler, U.; Meier, U.; Schäfer, A.; von Arnim, M.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *308*, 147-154.
- ⁴⁷ Koller, H.; Engelhardt, G.; van Santen, R. A. *Topics Catal.* **1999**, *9*, 163-180; Kramer, G. J.; van Santen, R. A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 637-660
- ⁴⁸ Chandra, A. K.; Gourst, A.; Fajula, F. *J. Mol. Catal. A* **1997**, *119*, 45-50
- ⁴⁹ Sierka, M.; Eichler, U.; Datka, J.; Sauer, J. *J. Chem. Phys. B* **1998**, *102*, 6397-6404
- ⁵⁰ Haw, J. F.; Xu, T.; Nicholas, J. B.; Goguen, P. W. *Nature*, **1997**, *389*, 832-834.
- ⁵¹ Haw, J. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5431-5441
- ⁵² Tanabe, K.; Sumiyoshi, T.; Shibata, K.; Kiyoura, T.; Kitagawa, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 1064.
- ⁵³ Hino, M.; Kobayashi, S.; Arata, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6439-6441
- ⁵⁴ Corma, A.; Martinez, A.; Martinez, C. *J. Catal.* **1994**, *168*, 52-60
- ⁵⁵ Kurosaka, T.; Matsuhashi, H.; Arata, K. *J. Catal.* **1998**, *179*, 28-35.
- ⁵⁶ Hua, W.; Goepfert, A.; Sommer, J. *Appl. Catal. A* **2001**, *219*, 201-207
- ⁵⁷ Cheung, T. K.; Gates, B. C. *J. Catal.* **1997**, *168*, 522-531
- ⁵⁸ Cheung, T. K.; d'Itri, J. L.; Lange, F. C.; Gates, B. C. *Catal. Lett.* **1995**, *31*, 153-163
- ⁵⁹ Yadav, G. D.; Nair, J. J. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *33*, 1-48.
- ⁶⁰ Clingenpeel, T. H.; Wessel, T. E.; Biaglow, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5469-5470

- ⁶¹ Arata, K.; Matsubishi, H.; Hino, M.; Nakamura, H. *Catal. Today* **2003**, *81*, 17-30
- ⁶² Yamaguchi, T. *Appl. Catal.* **1990**, *61*, 1
- ⁶³ Arata, K. ; Hino, M. *Appl. Catal.* **1990**, *59*, 197.
- ⁶⁴ Arata, K.; Hino, M. *Mater. Chem. Phys.* **1990**, *26*, 213-237
- ⁶⁵ Bensitel, M.; Saur, O.; Lavalley, J.C.; Morrow, B.A. *Mater. Chem. Phys.* **1988**, *19*, 147-156.
- ⁶⁶ Jin, T.; Yamaguchi, T.; Tanabe, K. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4794-4796
- ⁶⁷ Yamaguchi, Jin, T.; T.; Tanabe, K. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3148-3152
- ⁶⁸ Riemer, T.; Spielbauer, D.; Hunger, M.; Mekhemer, G. A. H.; Knözinger, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1181-1183.
- ⁶⁹ Kustov, L. M.; Kazansky, V. B.; Figueras, F.; D. Tichit, *J. Catal.* **1994**, *150*, 143-149.
- ⁷⁰ Adeeva, V.; de Haan, J. W.; Janchen, J.; Lei, G. D.; Schunemann, V. van de Ven, L. J. M.; Sachtler, W. M. H. van Santen, R. A. *J. Catal.* **1995**, *151*, 364-372.
- ⁷¹ Babou, F.; Coudurier, G.; Vedrine, J. C. *J. Catal.* **1995**, *152*, 341-349
- ⁷² Hofmann, A.; Sauer, J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14652-14662
- ⁷³ Chuah, G.K.; Jaenicke, S.; Pong, B.K. *J. Catal.* **1998**, *175*, 80-92.
- ⁷⁴ Risch M.A.; Wolf, E.E. *Appl. Catal. A* **2001**, *206*, 283-293
- ⁷⁵ Melada, S.; Signoretto, M.; Somma, S.; Pinna, F.; Cerrato, G.; Meligrana, G.; Morterra, C. *Catal. Lett.* **2004**, *94*, 193-198.
- ⁷⁶ Standke, M.; Breilkopf, C.; Papp, H.; Wrabetz, S.; Klose, B. S.; Yang, X.; Jentoft, R. E.; Jentoft, F. C.; Li, X.; Simon, L. J.; Lercher, J.A. *Proceedings of the DGMK-Conference, Berlin*, **2002**, 23-31
- ⁷⁷ Farcasiu, D.; Li, J. Q. *Appl. Catal. A* **1998**, *175*, 1-9
- ⁷⁸ Stichert, W.; Schüth, F.; Kuba, S.; Knözinger, H. *J. Catal.* **2001**, *198*, 277-285
- ⁷⁹ Katada, N.; Endo, J.-i.; Notsu, K.-i.; Yasunobu, N.; Naito, N.; Niwa, M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10321-10328.
- ⁸⁰ Moreno, J.A.; Poncelet, G. *J. Catal.* **2001**, *203*, 453-465.
- ⁸¹ Fraenkel, D. *Catal. Lett.* **1999**, *58*, 123-125

- ⁸² Gonzalez, M. R.; Kobe, J. M.; Fogash, K. B.; Dumesic, J. A. *J. Catal.* **1996**, *160*, 290-298 et Kobe, J. M.; Gonzalez, M. R.; Fogash, K. B.; Dumesic, J. A. *J. Catal.* **1996**, *164*, 459-466
- ⁸³ Li, X.; Nagaoka, K.; Lercher, J.A. *J. Catal.* **2004**, *227*, 130-137
- ⁸⁴ Li, X.; Nagaoka, K.; Simon, L. J.; Lercher, J.A.; Wrabetz, S.; Jentoft, F. C.; Breitkopf, C.; Matysik, S.; Papp, H. *J. Catal.* **2005**, *230*, 214-225.
- ⁸⁵ Li, X.; Nagaoka, K.; Simon, L. J.; Olindo, R.; Lercher, J.A. *J. Catal.* **2005**, *232*, 456-466.
- ⁸⁶ Klose, B. S.; Jentoft, F. C.; Schlogl, R. *J. Catal.* **2005**, *232*, 456-466.
- ⁸⁷ Ghenciu, A.; Farcasiu, D. *Chem. Commun.* **1996**, 169-170
- ⁸⁸ Guisnet, M. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 392-398
- ⁸⁹ Morterra, C.; Cerrato, G.; Pinna, F.; Meligrana, G. *Topics Catal.* **2001**, *15*, 53-61
- ⁹⁰ Zhang, J.; Nicholas, J. B.; Haw, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 3302-3304
- ⁹¹ Fraenkel, D. *Chemistry Letters* **2000**, *9*, 917-918
- ⁹² Haw, J. F.; Zhang, J.; Shimizu, K.; Venkatraman, T. N.; Luigi, D. P.; Song, W.; Barich, D. H.; Nicholas, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12561-12570
- ⁹³ Drago, R. S.; Kob, N. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3360-3364.
- ⁹⁴ Farcasiu, D. *Catal. Lett.* **2001**, *71*, 95-103

CHAPITRE 2 :

Activation des petits hydrocarbures par les superacides et les acides solides.

Abstract :

The nature of the initial activation of alkanes by solid acids is still a subject of debate in the literature, and direct comparison with their reactivities in real superacidic media is not trivial. The investigation of the behaviour of small alkanes as model molecules on solid acids could give further indications. The isotopic labelling has proven to be a tool of choice to get information on the elementary mechanisms involved on the solid acids as well as in superacidic media. We have used solid state MAS NMR to study the H/D exchange and the intramolecular scrambling of propane adsorbed on Al₂O₃-promoted sulfated zirconia (SZA) under mild conditions (30-100°C). Three distinct elementary processes can be identified: (1) a regioselective H/D exchange on the methyl groups of propane-1,1,1,3,3,3-d₆ monitored by ¹H MAS NMR; (2) an internal 1,2 hydride shift in propane leading to the appearance of protons in the methylene group during the interaction of propane-d₈ with the solid; (3) an intramolecular carbon scrambling, which is the result of a skeletal rearrangement, monitored by ¹³C MAS NMR. Working under mild conditions it was possible to characterize each of these processes by their activation energy. Hence the ¹³C scrambling and the ²H scrambling exhibited similar activation energies suggesting a common transition state for the intramolecular 1,2-hydride shift and the skeletal rearrangement. The best rationale to explain the process (1) is the intermediacy of a 2-propoxy species and the processes (2) and (3) in full analogy with a classical carbenium-type mechanism involves a 1-propoxy species that can be cyclised into a protonated cyclopropane at higher temperature. The investigation of the activation of alkanes which cannot be stabilized by the formation of an intermediate “olefin-Brønsted acid site complex” after their initial ionization gives details about the early attack of a proton on a C-H or C-C σ bond. The H/D exchange between methane and superacidic systems (HSO₃F/SbF₅) and between neopentane and solid acids were studied. Varying the acid strength in the former case and the nature of the solid (zeolite and sulfated zirconia) in the other case, the influence of the solvation of the carbonium ion has been emphasized in both cases.

L'activation des liaisons C-H et C-C des hydrocarbures saturés par les systèmes superacides ou les acides solides comme les zéolithes ou les zircons sulfatés engendrent les réactions de cracking, d'isomérisation, de déshydrogénation ou encore d'oligomérisation, si importantes dans l'industrie pétrochimique.¹⁻³ L'échange de proton entre l'acide et les hydrocarbures est souvent considéré comme le processus élémentaire commun dans toutes ces réactions, témoin de l'interaction initiale qui a lieu entre l'alcane et le proton. Le marquage isotopique par le deutérium (isotope de l'hydrogène) et par le carbone 13 des alcanes de départ et/ou de l'acide permet d'obtenir des informations précieuses sur leur mode d'activation et sur les mécanismes intervenant au cours des réactions.⁴⁻¹² Si ce type d'étude a permis l'établissement d'une échelle de réactivité des liaisons C-C et C-H et une identification claire des étapes intervenant dans l'activation des alcanes en milieu superacide liquide, les mécanismes de transfert de l'hydrogène entre la surface d'un acide solide et un alcane ne sont pas clairement établis. En général, lors d'un échange H/D régiosélectif sur les positions les moins substituées dans un alcane de plus de trois carbones, l'intermédiaire responsable de l'échange est un ion carbénium classique (trivalent) en équilibre avec l'oléfine correspondante du fait d'une protonation/déprotonation rapide. La protonation de l'oléfine obéit à la règle d'addition de Markovnikov et résulte donc à l'incorporation de deutérium dans les positions les moins substituées. C'est le cas, par exemple de l'échange H/D entre l'isobutane et les zéolithes deutérées au-dessous de 150°C.¹³⁻¹⁵ Par contre, dans le cas du méthane et de l'éthane où le passage par une oléfine est proscrit, seul un état de transition de type carbonium, typique des milieux superacides, permet d'expliquer l'échange observé. Ce transfert direct et réversible d'un proton entre la surface d'un acide solide et l'alcane par un processus concerté implique une espèce à carbone pentacoordiné où les hydrogènes échangés sont à mi-distance entre le carbone et les oxygènes de la surface.¹⁶⁻²²

Pour le propane, l'étude de la régiosélectivité de l'échange devrait permettre de caractériser le mécanisme de transfert d'hydrogène avec l'acide solide. La comparaison avec les milieux superacides est aisée puisqu'il est établi pour le propane que l'ion carbénium (cation 2-propyl) favorise l'échange sur les groupes méthyles alors que l'échange direct et réversible par l'ion carbonium (2-proponium et 1-proponium) implique également les hydrogènes du groupe méthylène dans l'échange conformément aux hypothèses d'Olah.²³⁻²⁴

I. Mécanisme de l'activation du propane sur solide acide : une étude *in situ* RMN.

De nombreuses publications récentes relatives à l'activation du propane sur les acides solides utilisent le marquage isotopique pour des études mécanistiques notamment de l'aromatization du propane.²⁵⁻²⁶ La RMN du solide avec rotation à l'angle magique offre la possibilité de suivre aussi bien l'échange H/D que la redistribution du ¹³C dans le propane. Les analyses rapportées mettent en évidence les deux phénomènes à la surface de différentes zéolithes dans une gamme de température plutôt élevée (200°C-300°C).²⁷⁻²⁸ Les auteurs suggèrent que ces réactions se déroulent par l'intermédiaire d'un ion carbonium tout comme dans les milieux superacides.²⁹ Cependant, la redistribution complète des isotopes est le résultat d'un ensemble de mécanismes dont les vitesses et les énergies d'activation peuvent être différentes. Dans des conditions de températures trop élevées, il n'est plus possible de distinguer des processus en compétition ayant des énergies d'activation proches.

Dans un premier temps, nous avons donc répété ces réactions d'échange et analysé la distribution des marques après contact avec divers solides acides par RMN (analyse *ex situ*). Puis nous avons entrepris une étude mécanistique plus détaillée par RMN du solide (analyse *in situ*) afin de caractériser chaque processus impliqué. L'utilisation de propane marqué sélectivement (avec du deutérium et du carbone 13) et la haute réactivité de la zircone sulfatée dopée à l'alumine³⁰⁻³¹ permettent le suivi et la différenciation des différents processus à la surface.

I.1. Mise en évidence de la régiosélectivité de l'échange H/D et du réarrangement intramoléculaire.

Dans une série d'expériences préliminaires, le propane C₃H₈ a été mis en contact avec différents acides solides deutérés selon un procédé de recirculation facilitant le piégeage du gaz après un temps de contact suffisant pour obtenir un échange significatif, quantifiable par analyse RMN. Le tableau 1 présente les résultats obtenus après l'échange H/D du propane sur la zéolithe ZSM-5, une zircone sulfatée SZ, et une zircone sulfatée dopée à l'alumine SZA préalablement deutérées.

Catalyseur	Temps de Contact (h)	% de D dans les hydrons du groupe méthyle	% de D dans les hydrons du groupe méthylène	% de D dans le propane
ZSM-5/150°C	60	2.1	0.9	1.8
ZSM-5/200°C	60 ^a	7.5	5.7	7.1
ZSM-5/300°C	80 ^a	23.5	21.2	22.9
SZ/50°C	60	2.3	0	1.8
SZ/75°C	20	5.8	0	4.4
SZ/100°C	20	14.1	1.1	10.9
SZA/50°C	60	13.4	0	10.0
SZA/75°C	20	20.6	0.6	15.4

^a) redeutération du catalyseur par échange avec D₂O toutes les 20h. ^b) incertitudes de mesure : +/- 3%.

Tableau 2 : distribution du deutérium dans le propane déterminée par RMN ¹H/²H^b après échange H/D

Sur la zéolithe, le transfert d'hydrogène nécessite des températures nettement plus élevées que sur les zircons sulfatés. Il est important de souligner la sélectivité de l'échange observée à basse température sur les zircons sulfatés. Par exemple avec la SZA, qui s'est révélée la plus active, le deutérium n'est observable en position 2 que vers 75°C. Ce résultat va dans le sens de deux mécanismes en compétition à plus haute température alors qu'à basse température le mécanisme responsable de l'incorporation préférentielle du deutérium dans les groupes méthyles prédomine.

Par la même méthode expérimentale, la distribution du carbone dans le propane a été suivie en faisant interagir le propane ¹³C monomarqué sur la position méthylène (noté propane-1-¹³C) avec la SZA à 100°C. La figure 1 représente le spectre RMN ¹³C non découplé du proton du propane 1-¹³C piégé après 15h de recirculation sur la SZA à 100°C.

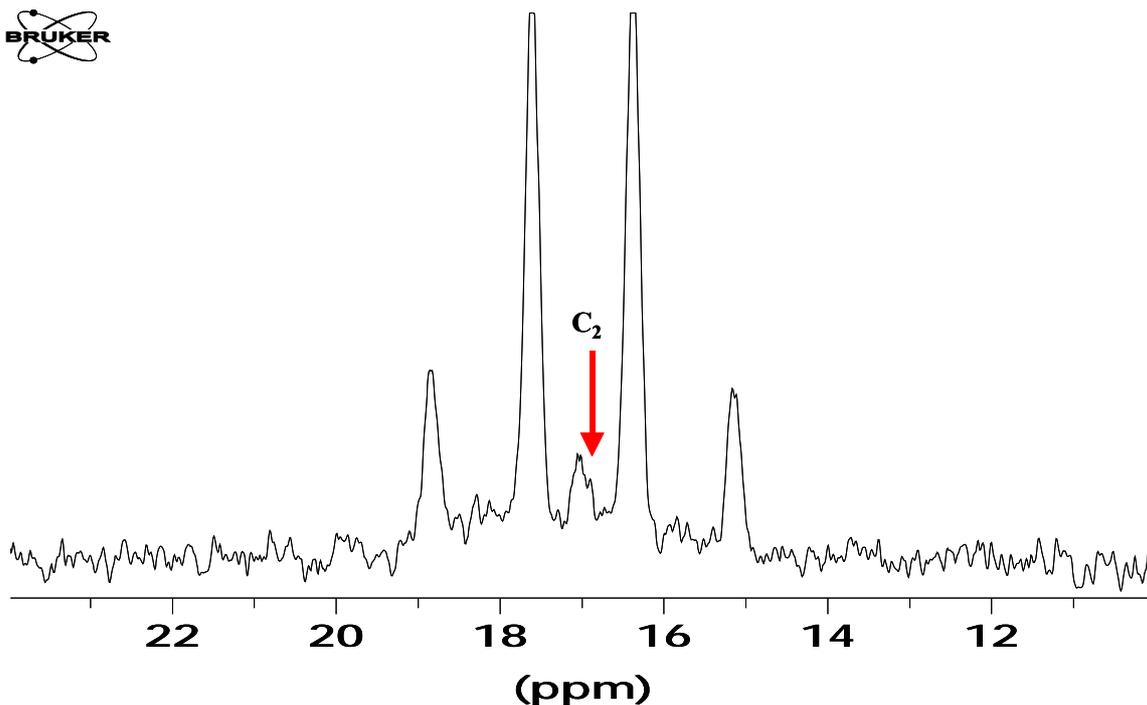


Figure 4 : spectre ^{13}C du propane $1\text{-}^{13}\text{C}$ après réaction pendant 15h sur la SZA à 100°C

La redistribution du carbone dans la molécule est visible grâce à l'apparition du signal correspondant au carbone méthylénique dont le triplet est centré vers 17 ppm. Un mécanisme induisant le déplacement du carbone est donc également à prendre en compte lors de l'activation du propane par la SZA.

La RMN du solide est un outil de choix pour suivre directement *in situ* la distribution des isotopes dans ce type de réaction.³²⁻³⁵

I.2. Etude des étapes initiales de l'activation du propane adsorbé sur une zircone sulfatée par RMN du solide

Tout d'abord, il est nécessaire de décrire les conditions expérimentales dans lesquelles cette étude a pu être menée.

I.2.1. Partie expérimentale

Les échantillons pour les expériences RMN du solide nécessitent le dégazage par chauffage sous vide de la SZA en en plaçant environ 500 mg dans un rotor de diamètre 7mm en zircone (Bruker). Le rotor est alors placé dans un montage spécial en verre puis subit une montée en température avec un incrément de $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$ sous un vide de 10^{-4} bar.

L'échantillon est dégazé à 200°C sous ce vide durant 2h puis une quantité connue de propane marqué est condensée dans le rotor par refroidissement à l'azote liquide. Le rotor est finalement scellé sous vide avec un bouchon spécial (Torlon fourni par Wildmad) comportant un double joint thorique. La concentration de sites acides de Brönsted, titrés d'après une méthode RMN,³⁶ est de l'ordre de 0,6 mmol/g alors que le propane est chargé à hauteur de 0,02 à 0,07 mmol/g. Les protons de l'acide solide sont donc toujours en excès par rapport au deutérium et hydrogène fournis par le propane marqué.

Les mesures *in situ* en RMN du solide avec rotation à l'angle magique (RMN RAM) ont été effectuées sur un spectromètre Bruker MSL 300 entre 23 et 102°C avec une fréquence de rotation du rotor maintenue à environ 1 kHz. Les fréquences de résonance sont de 300,1/75,5/46,1 MHz pour les noyaux ¹H/¹³C/²H respectivement. Le nombre de scans pour un spectre est de 40 pour les noyaux ¹H et ²H et de 400 pour le ¹³C. Les spectres ²H et ¹³C sont découplés du proton. Pour les expériences de cinétique, le temps d'attente entre deux spectres varie de 2,5 min à 1,5 h en fonction de la température et de la vitesse de la réaction d'échange ou de réarrangement. Les déplacements chimiques sont référencés par rapport au signal du TMS (0,0 ppm) pour le proton et le carbone, et par rapport au signal de CDCl₃ (7,3 ppm) pour les spectres en deutérium. La température est calibrée en comparant les déplacements chimiques de l'éthylène glycol et est maîtrisée par une unité de contrôle Bruker.

Les processus d'échange H/D et de redistribution obéissent à une loi cinétique d'ordre un dans ces conditions. Les constantes de vitesse apparente k_i (k_{ech-HD} pour l'échange H/D, k_{S-D} pour la redistribution intramoléculaire du deutérium, ou k_{S-C} la redistribution intramoléculaire du carbone) sont déterminées à partir des données expérimentales par une courbe de simulation de type exponentiel :

$$I(t) = I_{eq} [1 - \exp(-k_i (t + t_0))], \quad (\text{équation 1})$$

Avec I_{eq} correspondant à la surface du signal à l'équilibre, quand il y a une population de deutérium égale sur le solide et sur le propane. t_0 est un terme supplémentaire représentant le temps initial de la réaction au cas où il y aurait une période d'induction ($t_0 > 0$) ou une réaction initiée avant la stabilisation en température ($t_0 < 0$). L'aire des pics est déterminée par déconvolution à l'aide du programme de simulation WinFit,³⁷ les signaux correspondant aux protons des groupes CH₂ et CH₃ se chevauchant. Pour le traitement des données des spectres proton, les valeurs correspondantes à l'intégration des pics sont notées en valeurs absolues alors que dans le cas du carbone, ces valeurs d'intégrales sont relatives au signal total observé.

I.2.2. Echange H/D : régiosélectivité et migration intramoléculaire d'hydrure.

Le processus qui génère l'espèce adsorbée à la surface observée par RMN n'est pas le même pour tous les acides solides employés. Avec la zircone sulfatée, il semble probable qu'une étape initiale d'oxydation déshydrogénante conduit au propène qui est lié alors à un oxygène de la surface sous forme d'une espèce alkoxy dont la liaison C-O a un caractère plus ou moins ionique conformément aux récentes études de Lercher et collègues.³⁸ Dans nos expériences, nous n'observons pas le cation 2-propylium mais une espèce proche solvatée par les paires libres des oxygènes de surface et dont la charge est efficacement délocalisée par les atomes du solide. Les réactions d'échange et de réarrangement sont par conséquent des processus concertés entre la molécule (« guest ») et le solide (« host »). Les travaux de Farcasiu sur la stabilité des différents cations parents du propane démontrent l'importance du contre-ion.³⁹⁻⁴⁰

Lorsque le propane sélectivement marqué sur les groupes méthyles (propane-1,1,1,3,3,3- d_6) est adsorbé et réagit avec la SZA à 48°C, on observe initialement un signal à 1,0 ppm sur le spectre ^1H correspondant aux hydrogènes du groupe méthylène (figure 2). Au fur et à mesure que la réaction d'échange H/D a lieu, le signal correspondant aux protons incorporés dans les groupes méthyles apparaît à 0,5 ppm. Il faut noter que pour distinguer ces deux pics, il faut opérer avec la rotation à l'angle magique. En effet, en mode statique, le signal du propane adsorbé est très large et non résolu.

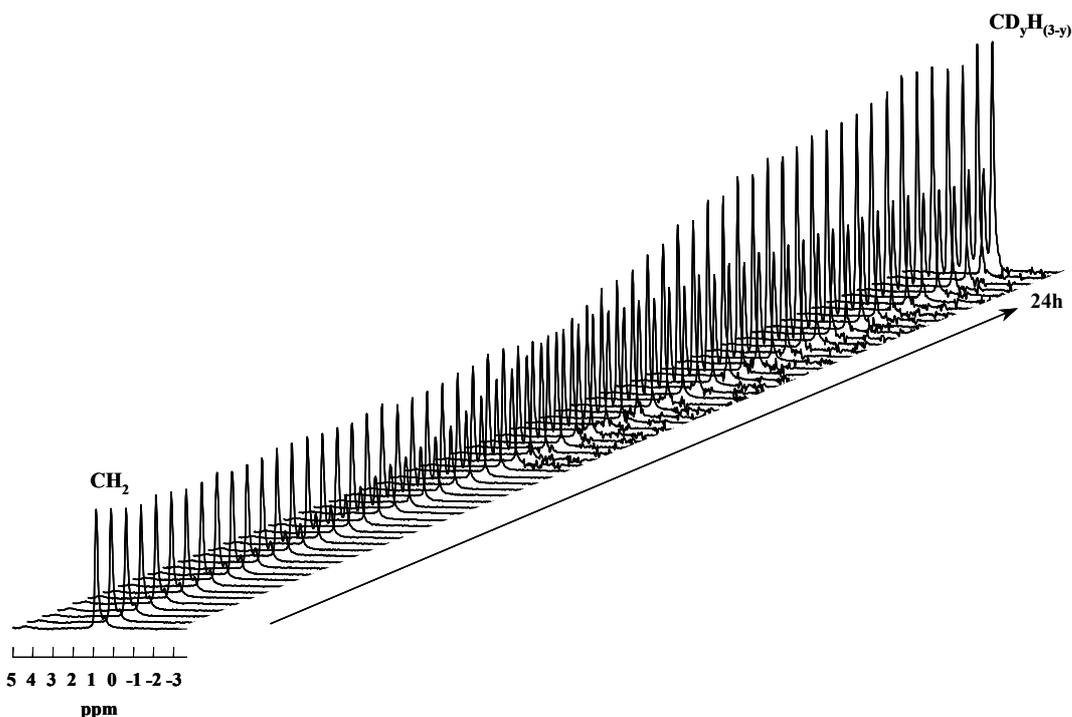


Figure 5 : évolution du spectre ^1H du propane -1,1,1,3,3,3- d_6 adsorbé sur la SZA à 48°C en fonction du temps

Lorsque l'équilibre deutérium/hydrogène est atteint entre le catalyseur et l'alcane, on observe un plateau comme le montre la figure 3 pour la réaction entre le propane-1,1,1,3,3,3- d_6 et la SZA à 65°C. Les constantes de vitesse d'échange H/D sont déterminées par la simulation des données expérimentales avec l'équation 1. Une période d'induction est visible au début de la réaction, comme dans de nombreuses études concernant l'activation des alcanes sur les solides acides.⁴¹⁻⁴⁴ Ce phénomène est souvent associé à la toute première étape qui génère le cation adsorbé, c'est-à-dire l'oxydation de l'alcane⁴⁵⁻⁴⁶ ou dans certains autres cas sa protolyse,⁴⁷ ou encore l'abstraction d'hydrure.⁴⁸⁻⁴⁹ Dans le cas d'un échange direct avec un intermédiaire de type carbonium comme pour l'échange du méthane, cette période d'induction n'est pas observable.^{18,21}

L'aire du signal correspondant aux protons du groupe méthylène décroît en fonction du temps dans ces réactions. Comme le montrent les coefficients des pentes (α) calculés par régression linéaire, l'implication des protons méthyléniques augmente avec la température (tableau 2).

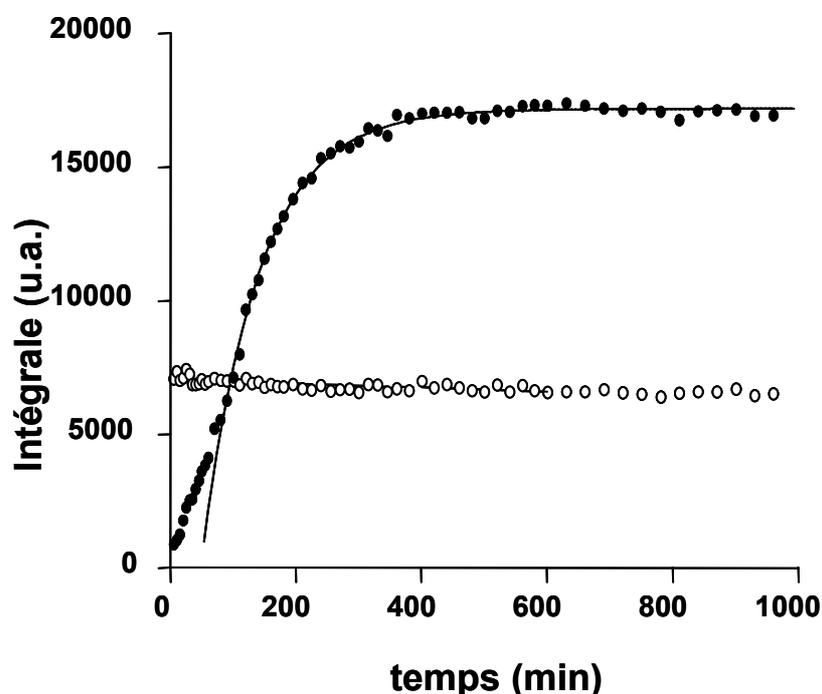


Figure 6 : évolution de l'intégrale des signaux en RMN du proton pour les groupes méthyles (●) et méthylène (○) pendant la réaction du propane 1,1,1,3,3,3- d_6 adsorbé sur la SZA à 65°C. La courbe représente la simulation obtenue avec l'équation 1 afin de déterminer la constante de vitesse.

T (°C)	CH ₃		CH ₂
	k _{ech-HD} (1000 min ⁻¹)	t ₀ (min) ^a	α (min ⁻¹)
48	3.33 ± 0.12	92	-0.50 ± 0.05
65	11.0 ± 0.2	48	-0.76 ± 0.12
73	21.2 ± 0.7	16	-0.93 ± 0.06
90	46.2 ± 0.8	0	-2.9 ± 0.4

^a) l'incertitude pour la détermination de la période d'induction t₀ est de 5%.

Tableau 3 : constantes de vitesse et période d'induction de l'échange H/D sur les positions méthyliques (CD₃) et décroissance linéaire de l'aire des signaux des protons méthyléniques (CH₂) au cours de la réaction du propane 1,1,1,3,3,3-d₆ adsorbé sur la SZA à différentes températures.

Les constantes de vitesse k_{ech-HD} calculées sont du même ordre de grandeur que celles trouvées pour l'échange sur la zéolithe ZSM-5 entre 185 et 270°C.²⁷ Cependant cela n'implique pas forcément une activation identique pour les deux systèmes. La comparaison de l'énergie d'activation calculée par la loi d'Arrhenius montre en effet des valeurs très différentes : dans notre cas, l'énergie d'activation apparente (E_a) vaut 61 ± 4 kJ.mol⁻¹ alors que pour la zéolithe, Stepanov et collègues trouvent 108 kJ.mol⁻¹. Dans cette étude, les auteurs n'observent pas de différence de vitesse d'échange entre la position méthylénique et la position méthylique. Afin de démontrer cette différence, dans notre étude nous avons enregistré les spectres RMN du noyau ²H en début et en fin d'expérience (figure 4).

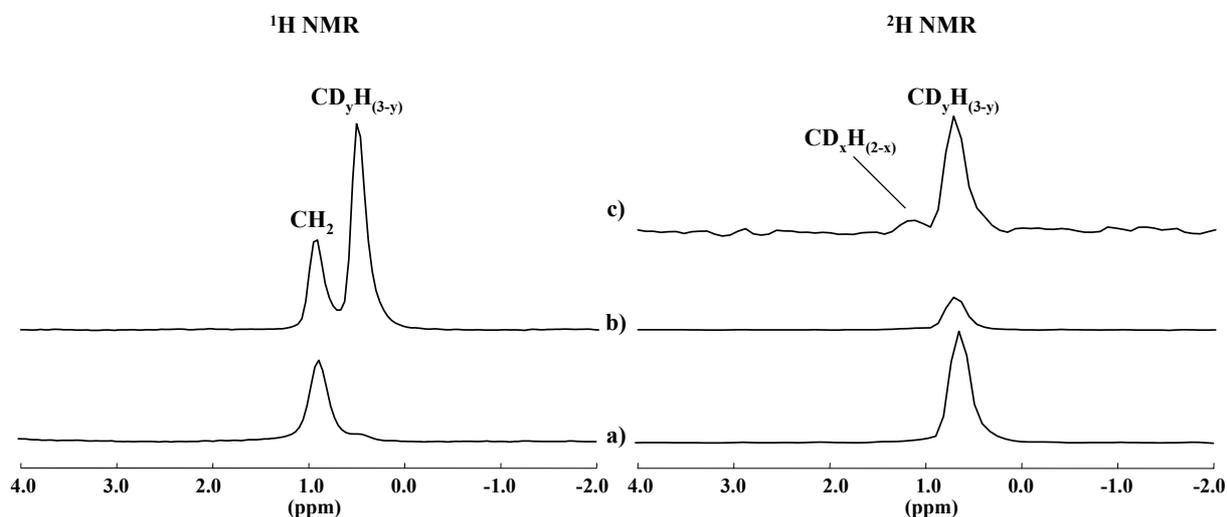


Figure 7 : spectres RMN ¹H et ²H du propane 1,1,1,3,3,3-d₆ sur la SZA a) avant réaction ; b) après 20h de réaction à 48°C. c) spectre ²H après 9,5h de réaction à 90°C.

La figure 4 montre, d'une part, la décroissance du pic du groupe méthyle deutéré après 20h en RMN du deutérium (côté droit de la figure) et l'apparition du pic en RMN du proton caractéristique du transfert de proton de la surface du catalyseur vers le groupe méthyle

initialement deutéré. La régiosélectivité de l'échange peut être expliquée par un mécanisme faisant intervenir un cation 2-propylium adsorbé à la surface ou en d'autres termes une espèce de type 2-propoxy, celle-ci étant en équilibre avec le propène qui subit l'échange par reprotonation rapide de type Markovnikov (schéma 1). Le cycle catalytique est envisageable grâce au transfert d'hydrure d'une molécule de propane vers l'espèce adsorbée.

D'autre part, l'introduction de deutérium dans la position méthylénique est observable à plus haute température (figure 4c). Un second mécanisme intervient significativement lorsque la température est augmentée. Il faut également souligner que le passage par un intermédiaire ion carbonium impliquerait un échange H/D sur cette position de vitesse similaire à celle déterminée sur le groupe méthyle même à basse température.

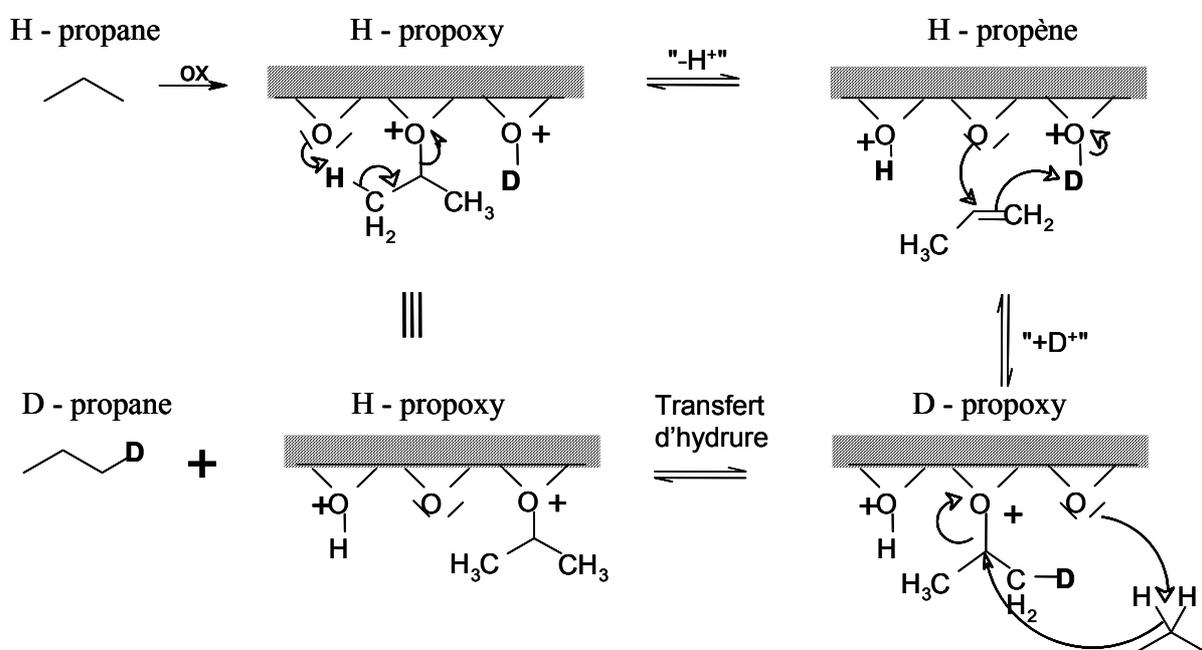


Schéma 7 : mécanisme proposé pour l'échange H/D régiosélectif sur le propane.

I.2.3. Migration intramoléculaire des hydrons (deutérium et/ou proton).

La réaction entre le propane perdeutééré (propane- d_8) et la SZA a été suivie par RMN ^1H en fonction du temps à différentes températures. La figure 5 montre les spectres ^1H à 48°C acquis pendant 24h.

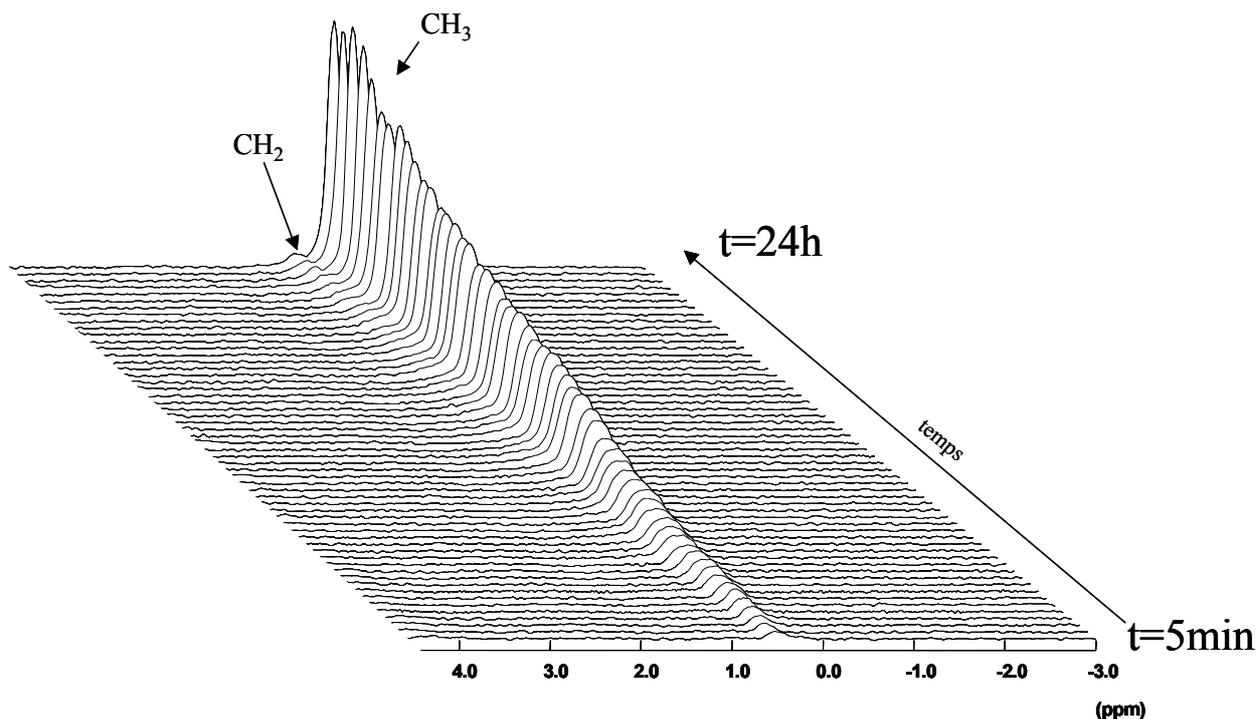


Figure 8 : incorporation du proton dans le propane au cours de la réaction entre le propane- d_8 et la SZA à 48°C pendant 24h.

La variation des intensités des signaux des protons méthyliques et méthyléniques en fonction du temps peut être reportée dans un graphique permettant le calcul des constantes de vitesse d'échange (figure 6).

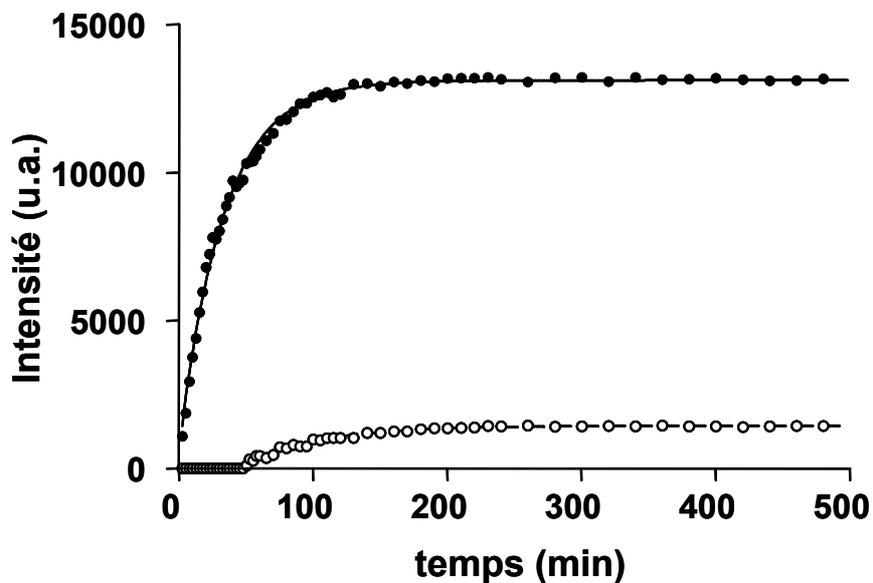


Figure 9 : évolution des intensités des signaux des groupes méthyles (●) et méthylène (o) en RMN ^1H au cours de la réaction du propane- d_8 adsorbé sur la SZA à 82°C .

Sur ces deux figures, les atomes de deutérium du groupe méthyle sont échangés rapidement alors que ceux du groupe méthylène ne sont échangés que plus tard au cours de la réaction. Ce phénomène peut être expliqué par une migration intramoléculaire de l'hydrogène/deutérium de la position 1 (méthyle) vers la position 2 (méthylène). Ce mécanisme a été décrit par Saunders dans des études sur le réarrangement de l'ion propylum en milieu superacide.⁵⁰⁻⁵¹ Par contre dans le cas de l'échange via l'ion carbonium correspondant (1-H-proponium ou 2-H-proponium), ce type de redistribution intramoléculaire semble écarté.⁵² Le début de la participation de la position 2 dans l'échange H/D apparaît avec un temps de retard. Deux phénomènes peuvent être avancés pour cette observation : la redistribution intramoléculaire n'est observable qu'à partir du moment où on atteint une population de protons suffisante sur le groupe méthyle et de plus elle nécessite un intermédiaire 1-propylum adsorbé (cation primaire) de plus haute énergie (schéma 2).

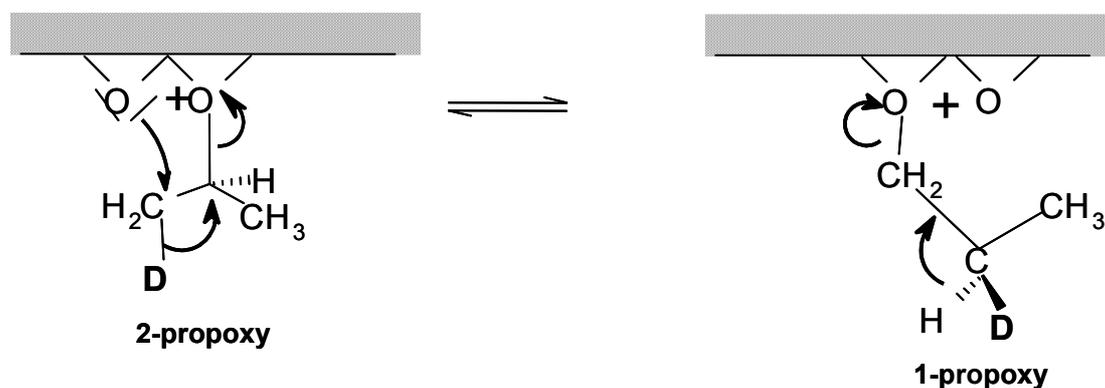


Schéma 8 : redistribution intramoléculaire de la marque via une espèce alkoxy primaire.

Dans le tableau 3 ci-dessous les constantes de vitesse des réactions d'échange sur les groupes méthyles et méthylène sont répertoriées ainsi que la différence de temps entre le début de chacune de ces réactions.

T (°C)	$k_{\text{ex-HD}}$ (1000 min ⁻¹) CH ₃	$k_{\text{S-D}}$ (1000 min ⁻¹) CH ₂	$k_{\text{ex-HD}}/k_{\text{S-D}}$	Δt_0 (min) ^a
30	1.28 ± 0.02	0.19 ± 0.05	6.7	141
48	3.18 ± 0.04	1.34 ± 0.02	2.4	134
62	5.10 ± 0.08	2.20 ± 0.32	2.3	128
71	21.5 ± 0.5	10.2 ± 0.4	2.1	87
82	30.3 ± 0.6	17.6 ± 0.8	1.7	45

^a) Incertitude estimée à ±5% de la valeur.

Tableau 4 : détermination des constantes de vitesse d'échange H/D sur les positions méthyles ($k_{\text{ex-HD}}$) et méthylène ($k_{\text{S-D}}$) lors de la réaction entre le propane-*d*₃ et la SZA. La période d'induction relative entre les deux phénomènes est reportée dans la colonne de droite.

La comparaison des constantes de vitesse confirme la grande différence à basse température alors qu'à température plus élevée les deux processus ont des constantes de vitesse plus proches. Les énergies d'activation d'Arrhenius sont de $54 \pm 9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour l'échange sur la position 1 et $78 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour la position 2. La différence d'environ 24 kJ.mol^{-1} provient de l'excès d'énergie à fournir pour générer l'espèce 1-propoxy (schéma 2). L'énergie d'activation reportée dans l'étude du réarrangement intramoléculaire de l'ion propylium en milieu superacide est de $69 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.⁵³ Cependant lors de cette étude, deux processus distincts interviennent dans la redistribution intramoléculaire : la migration réversible d'hydrure 1,2 avec passage par un cation 1-propylium (parent du 1-propoxy proposé dans le schéma 2), et la redistribution complète (hydrogène et carbone) avec le passage par un intermédiaire cyclique du type cyclopropane protoné. La fermeture du cycle se fait à partir du cation primaire par rotation de la liaison C₁-C₂ permettant le chevauchement de l'orbitale p vacante de C₁ avec l'orbitale participant à la liaison σ C₃-H. Le passage par cet intermédiaire peut mener à une redistribution complète du squelette carboné.

Un processus similaire peut vraisemblablement avoir lieu à la surface de la SZA et peut être représenté par le schéma 3.

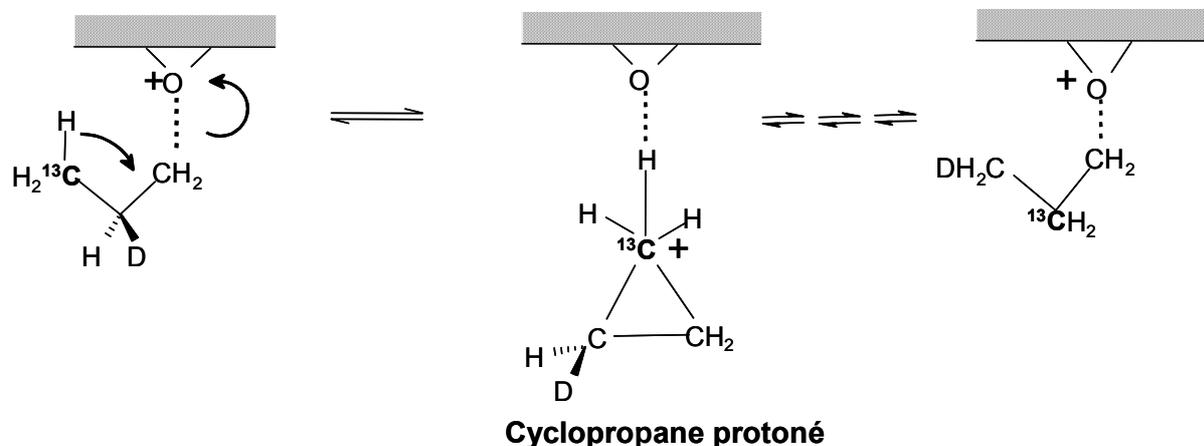


Schéma 9 : redistribution complète du squelette carboné par l'intermédiaire d'un cyclopropane protoné

L'analyse des signaux correspondant aux groupes CD_yH_(3-y)/CD_xH_(2-x) avant et après réaction du propane-*d*₈ sur la SZA met en évidence l'accélération de la redistribution intramoléculaire quand la température augmente. Le spectre ²H de l'échantillon acquis immédiatement après préparation montre un rapport des pics CD₃/CD₂ de 3/1 alors que le spectre ¹H confirme l'absence de proton au départ (figure 7a). Après la réaction, l'intensité des pics observés en RMN ²H décroît sensiblement et le rapport y/x devient inférieur à 3 alors

que par analyse RMN ^1H le rapport $(3-y)/(2-x)$ excède largement 3. Ceci est une nouvelle fois en accord avec un échange H/D plus rapide entre les hydrons des groupes méthyles et les protons du solide. Le rapport minimum x/y est obtenu à 48°C (figure 7c). Lorsque la température est augmentée, le rapport x/y tend à revenir à une distribution statistique, dénotant une participation accrue des processus favorisant la migration intramoléculaire de la marque.

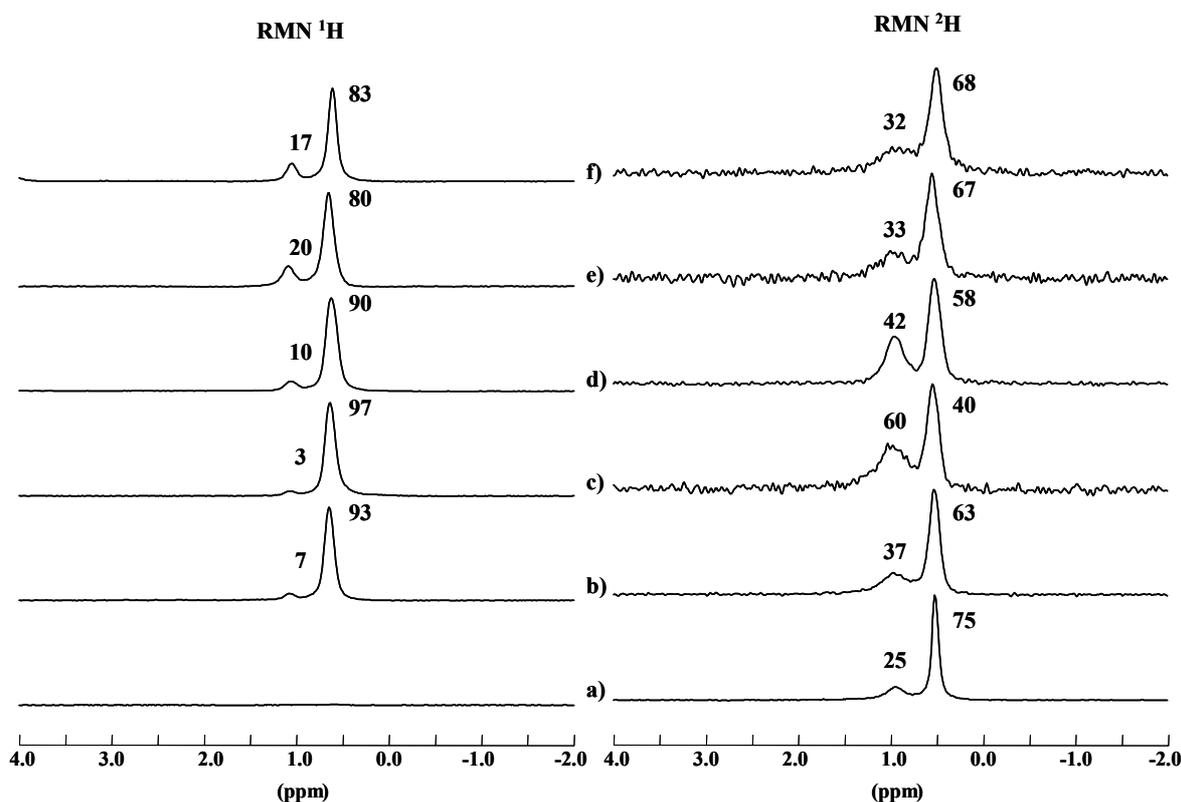


Figure 10 : spectres RMN ^1H et ^2H du propane- d_8 adsorbé sur la SZA a) avant réaction ; après b) 50h à 30°C, c) 25h à 48°C, d) 25h à 62°C, e) 16h à 71°C, f) 8h à 82°C. Les valeurs correspondent à la proportion de proton/deutérium présente sur les positions méthyles et méthylène.

Les expériences avec le propane- $1-^{13}\text{C}$ vont permettre d'estimer la participation de l'intermédiaire cyclique redistribuant la totalité des marques (carbone et deutérium).

I.2.4. Redistribution du ^{13}C

Les intermédiaires cycliques de type cyclopropane protoné interviennent en milieu superacide par exemple dans le réarrangement du cation propyle mais également dans celui du cation tertio-butyle.⁵⁴ La redistribution du carbone dans le propane a été observée en présence de zéolithe ZSM-5 à 300°C par Derouane et collègues.⁵⁵ Dans cette étude un ion carbonium C-éthaneméthonium a été suggéré comme état de transition après la protonation directe du propane par un site très acide. Cependant, en milieu superacide, la protonation directe du

propane n'engendre aucun réarrangement du squelette carboné rendant peu probable l'hypothèse proposée sur la ZSM-5.⁵²

La figure 8 illustre la redistribution du carbone sur la SZA à 82°C en fonction du temps, observée par RMN RAM du ¹³C. Le spectre du propane-1-¹³C adsorbé sur la SZA avant augmentation de la température est caractérisé par un pic à 15,1 ppm. Pendant la réaction un second pic à 16,0 ppm apparaît. Ces valeurs de déplacements chimiques sont plus grandes (1 ppm) que celles rapportées dans le cas du propane adsorbé sur la ZSM-5.⁵⁶⁻⁵⁸ Dans la gamme de température de l'étude (30-82°C), aucun autre signal n'est visible, par contre lors d'une expérience à 102°C, un pic supplémentaire est observable vers 23,5 ppm correspondant à l'isobutane d'après la référence 55. Ce produit témoigne d'une réaction d'oligomérisation -craquage.

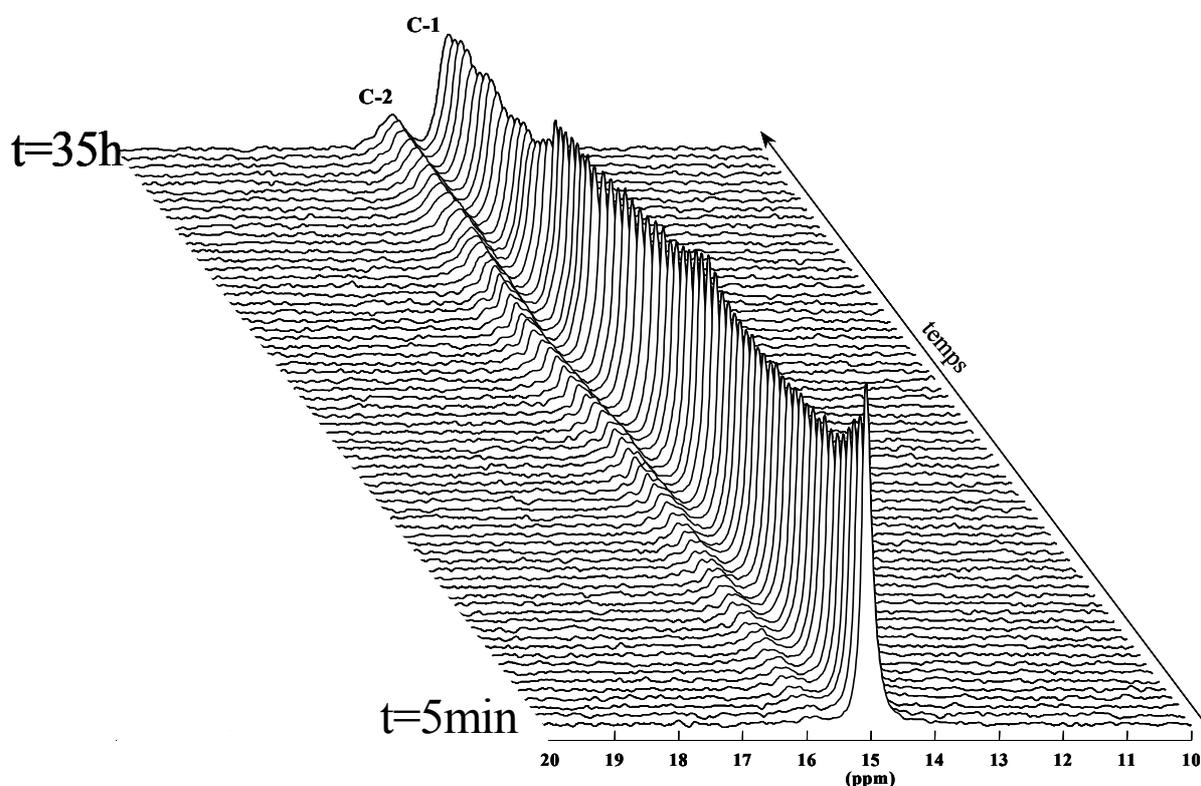


Figure 11 : RMN ¹³C découplé du proton pendant la réaction entre le propane-1-¹³C et la SZA à 82°C

Le graphique de la figure 9 présente le suivi de l'intensité du pic du carbone méthylénique pendant la réaction du propane-1-¹³C sur la SZA à 62 et 82°C. L'équation 1 est utilisée pour simuler les données expérimentales. La redistribution du carbone est un processus très lent par rapport à l'échange H/D. Les constantes de vitesse sont de $(15 \pm 2) \cdot 10^{-5}$ et $(76 \pm 4) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour les réactions à 62 et 82°C respectivement, soit de l'ordre de 100 fois plus petites que celles de l'échange H/D. A 48°C, il n'y a pas de redistribution visible de la

marque après 20h de réaction. L'énergie d'activation a été estimée dans la gamme 62-82°C et est de l'ordre de 80 kJ.mol⁻¹ soit très proche de l'énergie d'activation déterminée pour la redistribution H/D en position méthylénique. Par contre, celle-ci est bien supérieure à l'énergie d'activation obtenue pour le réarrangement du carbone dans le propane sur la ZSM-5 (120 kJ. mol⁻¹).⁵⁶

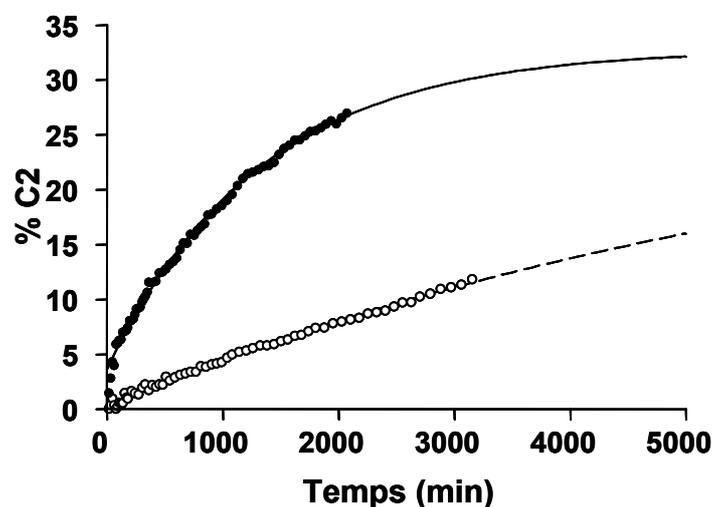


Figure 12 : intensités relatives des signaux RMN ¹³C du groupe méthylène en fonction du temps de contact du propane 1-¹³C adsorbé sur SZA (●) à 82°C et (○) à 62°C.

L'ensemble des processus impliqués dans la redistribution des isotopes dans le propane sur la SZA est en accord avec ceux déduits des études précédentes sur le cation propyle en milieu superacide (schéma 4). L'échange régiosélectif se déroule via le cation 2-propylium adsorbé en équilibre avec le propène. Une migration 1,2 d'un hydrure nécessitant un intermédiaire de type 1-propylium adsorbé, a lieu à plus haute température. Celle-ci a aussi lieu et est accompagnée d'une redistribution du squelette carboné lorsque le 1-propoxy se cyclise pour donner un intermédiaire cyclopropane protoné adsorbé à la surface du solide. Dans le schéma ci-dessous les intermédiaires sont représentés sous forme d'ion libre mais une représentation plus proche de la réalité devrait contenir le contre-ion, c'est-à-dire le site actif du catalyseur capable de délocaliser la charge et de rendre ces espèces accessibles d'un point de vue énergétique.

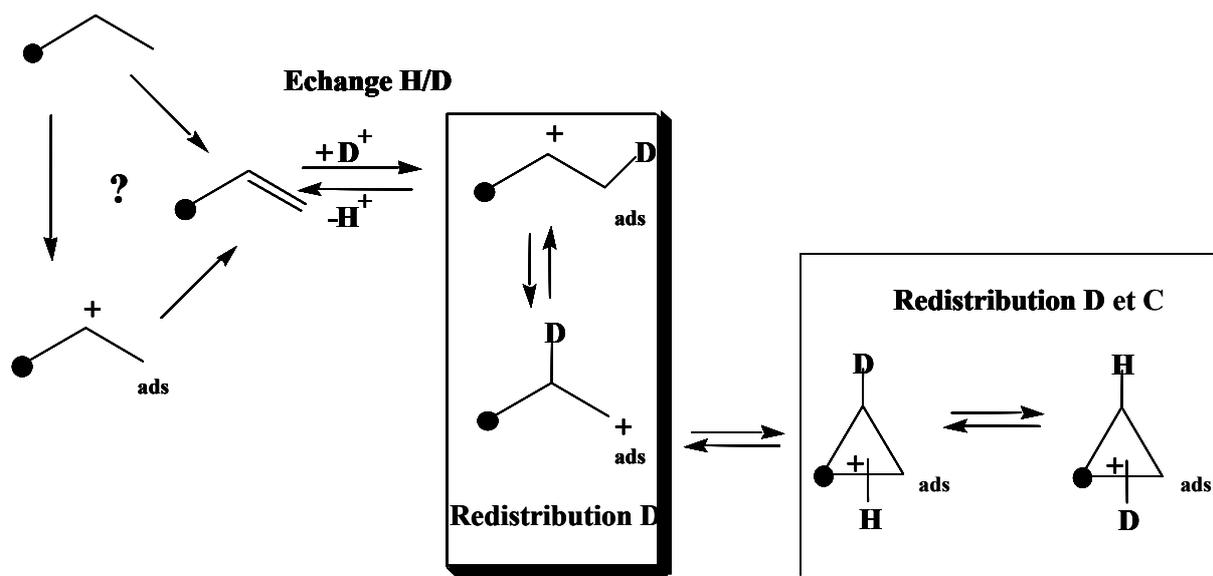


Schéma 10 : représentation des espèces adsorbées responsables des processus observés à la surface du catalyseur acide

L'étude par RMN RAM des échanges isotopiques entre le propane adsorbé et la SZA dans une gamme de températures suffisamment basses permet donc de discerner les différents processus engendrés. Dans une récente étude par la même technique, Stepanov et collègues ont réétudié les réactions d'échange H/D et de redistribution du ^{13}C entre le propane et la zéolithe ZSM-5 à plus basse température que précédemment.⁵⁹ Les trois processus caractérisés dans notre étude sont également identifiés, cependant les auteurs, par analyse cinétique, mettent aussi en évidence une contribution d'un ion carbonium échangeant directement les hydrons comme dans le cas des superacides.

Une fois formée, l'espèce 2-propoxy subit une série d'échanges et de réarrangements à la surface de la SZA tout à fait comparables aux processus décrits pour le cation 2-propylium en milieu superacide. Cependant, la toute première étape, qui génère l'espèce 2-propoxy, est probablement différente selon le solide acide et l'alcane employé. Dans notre cas, il est probable que le propane subit une oxydation déshydrogénante faisant intervenir plutôt les propriétés oxydantes que l'acidité de la zircone sulfatée. Pour la partie suivante, nous avons donc choisi des alcanes dont l'oxydation ne mène pas à l'oléfine correspondante dans le but de relier directement leur activation initiale à l'acidité. Dans un premier temps nous avons étudié l'échange H/D entre les systèmes superacides $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ en observant l'effet de l'acidité, puis l'étude de l'échange H/D entre le 2,2-diméthylpropane et différents solides acides nous permettra de mettre en évidence l'activation de l'alcane par une réaction acide-base proprement dite.

II. Echange H/D entre le méthane et l'acide magique : une étude RMN.

L'activation du méthane est un thème de recherche très actuel en chimie. C'est l'hydrocarbure qui présente le rapport hydrogène/carbone le plus élevé et en fait donc tout naturellement une molécule de départ intéressante dans l'optique du remplacement des énergies fossiles par l'hydrogène ou le méthanol.⁶⁰ Mais il est aussi le réactif initial dans les réactions de Fischer-Tropsch (couplage oxydant)⁶¹ ou d'aromatisation (couplage non oxydant)⁶² pour donner les hydrocarbures plus lourds.

Le méthane subit une protonation en milieu superacide visible par l'échange H/D dans les systèmes DF/SbF₅⁶³ et DSO₃F/SbF₅.⁶⁴ Il se comporte comme une base, son acide conjugué étant l'ion méthonium CH₅⁺, tout d'abord découvert par spectrométrie de masse,⁶⁵ puis objet de nombreuses études relatives à sa détermination structurale.⁶⁶⁻⁷⁰ Il est à noter que les résultats les plus récents établissent une structure limite de CH₅⁺ où les hydrogènes sont pratiquement équivalents, permettant leur redistribution totale.⁷¹ Dans les études d'échange avec les systèmes DF/SbF₅ et D₂SO₄, il s'avère que l'ion méthonium est fortement solvato par la partie anionique de l'acide qui selon sa nature, stabilise plus ou moins l'état de transition. Ainsi, Hogeveen et al. rapportent une énergie d'activation de 75 kJ.mol⁻¹ pour l'échange dans DF/SbF₅⁶³ alors que Goepfert et al. trouvent 176 kJ.mol⁻¹ dans D₂SO₄.⁷² L'étude présentée ici a pour but de suivre l'effet de l'acidité du système sur l'échange H/D avec le méthane. Plusieurs systèmes DSO₃F/SbF₅ avec des concentrations de SbF₅ différentes ont été préparés et servent de solvant au méthane dont la protonation est suivie *in situ* par RMN du proton.

Le superacide (environ 0,5 mL) est transféré dans un tube RMN sous atmosphère d'argon. 10 mL de méthane sont bullés directement dans le tube à froid (- 78°C) à l'aide d'une canule en téflon. Les expériences sont acquises sur un spectromètre Bruker Advance 400 opérant sous un champ de 9,4T (400 MHz pour la fréquence de résonance du proton). L'acquisition des spectres du proton se fait avec découplage du deutérium pour éviter le chevauchement des pics des différents isotopologues, créé par le couplage géminale proton/deutérium. Le premier spectre RMN est enregistré après 5 à 10 minutes, lorsque le gaz dissout dans le liquide a atteint sa concentration d'équilibre et une fois l'homogénéisation du champ dans la sonde effectuée.

Le méthane est suffisamment soluble dans ce système superacide (environ 7.10⁻⁴ mole par mole de HSO₃F/SbF₅ (1/1) à température ambiante) pour l'observation RMN. Les signaux correspondant aux différents isotopologues CH_xD_{4-x} (0<x<4) sont obtenus avec une résolution et une séparation adéquates par découplage du deutérium. Aucun produit secondaire n'est détecté dans les conditions d'analyse.

La figure 10 illustre le suivi de la deutération du méthane en fonction du temps de réaction. L'incorporation d'un deutérium perturbe l'écrantage du proton et modifie le déplacement chimique des protons du méthane vers les champs forts pour les molécules les plus deutérées.

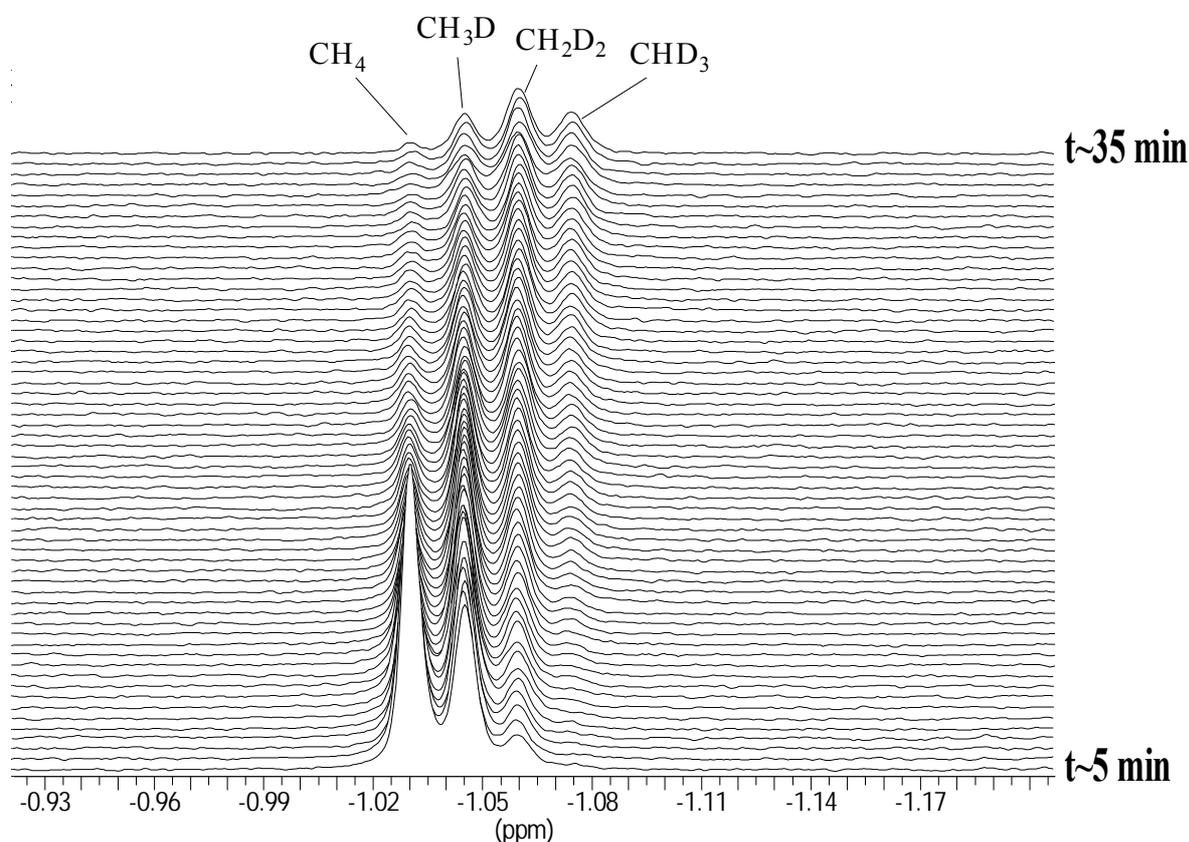
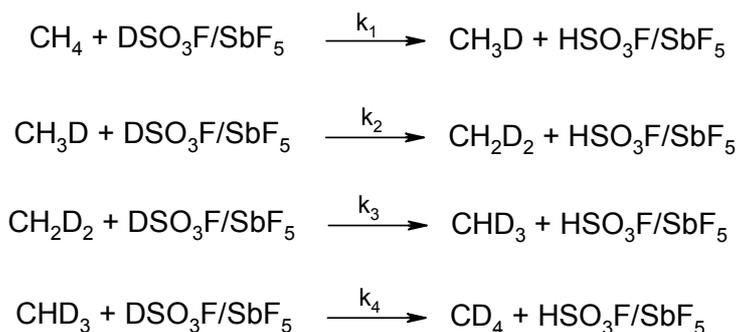


Figure 13 : évolution du spectre RMN du proton découplé du deutérium en fonction du temps dans la réaction entre $\text{DSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ (41% de SbF_5) et CH_4 à 30°C .

Comme dans l'étude RMN RAM du propane adsorbé, les spectres sont déconvolués par le logiciel WinFit. Une cinétique d'ordre 1 est vérifiée pour cette réaction puisque le superacide est en très large excès par rapport au méthane. Les réactions ainsi que les constantes de vitesses associées à chacune d'elles peuvent être décrites par les équations suivantes :



Pour l'analyse cinétique des expériences les constantes de vitesse sont déterminées par le modèle suivant, caractéristique des réactions successives d'ordre un :

$$[\text{CH}_4] = [\text{CH}_4]_0 e^{-k_1 t} \quad (\text{eq. 2})$$

$$[\text{CH}_3\text{D}] = \frac{k_1 [\text{CH}_4]_0}{k_2 - k_1} \left[e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right] \quad (\text{eq. 3})$$

$$[\text{CH}_2\text{D}_2] = k_1 k_2 [\text{CH}_4]_0 \left[\frac{e^{-k_1 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} + \frac{e^{-k_2 t}}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)} + \frac{e^{-k_3 t}}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} \right] \quad (\text{eq. 4})$$

$$\begin{aligned}
[\text{CHD}_3] = k_1 k_2 k_3 [\text{CH}_4]_0 &\left[\frac{e^{-k_1 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)(k_4 - k_1)} + \frac{e^{-k_2 t}}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)(k_4 - k_2)} \right. \\
&\left. + \frac{e^{-k_3 t}}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)(k_4 - k_3)} + \frac{e^{-k_4 t}}{(k_1 - k_4)(k_2 - k_4)(k_3 - k_4)} \right] \quad (\text{eq. 5})
\end{aligned}$$

$$[\text{CD}_4] = [\text{CH}_4]_0 - [\text{CH}_4] - [\text{CH}_3\text{D}] - [\text{CH}_2\text{D}_2] - [\text{CHD}_3] \quad (\text{eq. 6})$$

Lorsque les données expérimentales sont reportées sur un graphique comme celui repris dans la figure 11, leur simulation par les équations 2-6 permet de calculer les constantes de vitesse. Dans toutes les expériences, la relation $k_1 = 4/3k_2 = 2k_3 = 4k_4$ est toujours vérifiée aux incertitudes près. La probabilité de l'échange d'un hydrogène pour un deutérium est donc statistique et aucun effet isotopique secondaire significatif n'est présent. Ce point est en accord avec les résultats obtenus expérimentalement et par calcul DFT pour cet échange dans le milieu DF/SbF₅ lors d'une étude précédente.⁷³

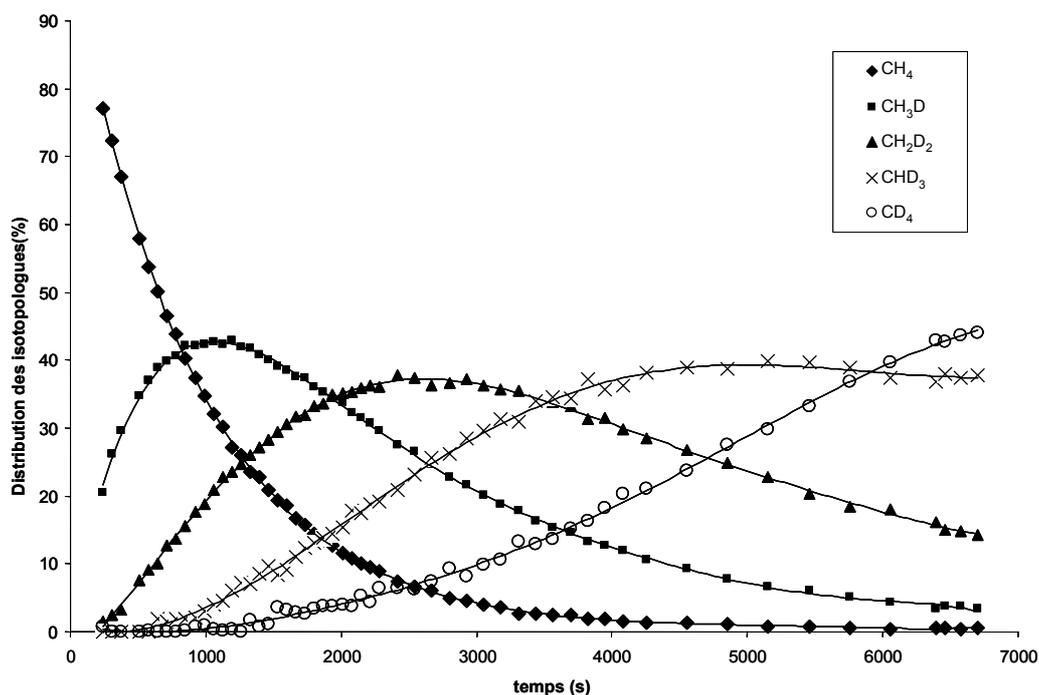


Figure 14 : distribution des isotopologues en fonction du temps lors de la réaction entre le méthane et DSO₃F/SbF₅ (36% SbF₅) à 25°C. Les courbes sont obtenues en appliquant le modèle proposé.

L'analyse de la seule décroissance de l'isotopologue de départ CH₄ est donc suffisante pour l'obtention de la constante de vitesse de l'échange. Sa valeur varie significativement en fonction de la proportion d'acide de Lewis du milieu. Pour une température donnée, les constantes de vitesse varient de deux ordres de magnitude environ lorsque la concentration de SbF₅ passe de 20 à 50% (figure 12). Il faut noter que ces constantes sont très inférieures à celles obtenues dans le milieu DF/ SbF₅. A titre de comparaison, k_1 vaut $8,1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ dans DSO₃F/SbF₅ (1/1) à -20°C alors qu'à la même température en présence de DF/ SbF₅ (15% SbF₅) k_1 vaut $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

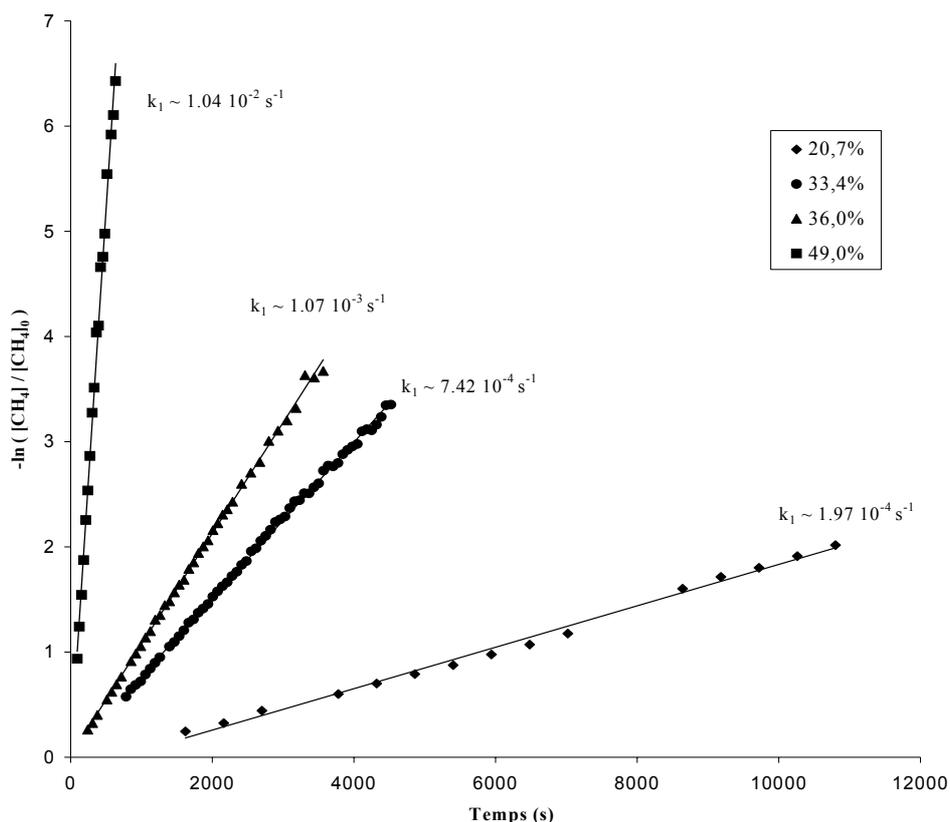


Figure 15 : variation de la constante k_1 avec la concentration de SbF_5 à 25°C

Afin de déterminer les paramètres d'activation de l'échange H/D, 5 systèmes $\text{DSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ (avec $20\% < \text{SbF}_5\% < 49\%$) ont été étudiés à différentes températures. Les limites de la technique d'analyse restreignent en effet la gamme de concentration en SbF_5 . D'une part pour les faibles concentrations d'acide de Lewis, il faut chauffer le système pour observer la réaction, entraînant une baisse de la solubilité du méthane et rendant difficile sa détection. D'autre part, pour les systèmes plus concentrés, la viscosité à basse température empêche une bonne résolution des spectres RMN.

Pour chaque système, les constantes k_1 ont été calculées pour plusieurs températures se trouvant dans une gamme exploitable par RMN. Les paramètres ΔG^\ddagger énergie libre de Gibbs d'activation, ΔH^\ddagger enthalpie libre d'activation et ΔS^\ddagger entropie d'activation sont déterminés par la loi d'Eyring :

$$k = \frac{k_B}{h} \cdot T \cdot e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} \cdot e^{\frac{-\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (\text{eq. 7})$$

Le tableau 2 ci-dessous récapitule les résultats pour les différents systèmes superacides employés :

% molaire de SbF ₅ dans DSO ₃ F/SbF ₅	Gamme de température pour l'analyse RMN (°C)	ΔG^\ddagger (à 30°C) (kJ.mol ⁻¹) ^a	ΔH^\ddagger (kJ.mol ⁻¹) ^a	ΔS^\ddagger (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹) ^a
49	-20<T<25	84 ^b	65,2	-15
41	-10<T<30	90	64,5	-20
31	25<T<45	93	63,5	-23
25	35<T<55	93 ^b	65,5	-23
19	25<T<75	97	65,4	-25

^a incertitudes sur les valeurs : 10%

^b valeurs extrapolées.

Tableau 5 : paramètres d'activation de l'échange H/D du méthane avec les systèmes superacides DSO₃F/SbF₅ déduits de l'équation 7.

L'énergie libre d'activation décroît lorsque la fraction molaire de SbF₅ augmente, c'est-à-dire quand l'acidité du milieu augmente. Par contre l'enthalpie libre d'activation reste inchangée quelque soit le milieu étudié (64,5 ± 1 kJ.mol⁻¹). C'est la composante entropique qui varie avec la même tendance que l'énergie libre.

Il est intéressant de comparer l'enthalpie libre d'activation déterminée pour la réaction dans ce système avec celle rapportée par Hogeveen dans le système DF/SbF₅ ($\Delta H^\ddagger = 75$ kJ.mol⁻¹). Malgré une acidité plus élevée pour ce dernier système (voir intro générale), l'enthalpie libre de formation du complexe activé est plus élevée. Ce résultat provient probablement de la différence des composés ioniques participant à la solvation de l'ion méthonium. En effet, l'analyse de la composition anionique des deux systèmes montre que :

- l'addition de SbF₅ dans HF conduit préférentiellement à l'oligomérisation de l'acide de Lewis produisant des espèces de type [Sb_nF_{5n+1}] plutôt qu'à l'ionisation de HF. Même à 80% de SbF₅, il reste encore des molécules de HF non ionisées.⁷⁴

- le HSO₃F est complètement ionisé en présence de 50% de SbF₅ et de nombreuses espèces anioniques sont détectables par RMN du ¹⁹F.⁷⁵

L'importance de la solvation qui intervient dans l'état de transition est également soulignée par l'influence du facteur entropique dans nos résultats expérimentaux. L'entropie d'activation augmente avec l'acidité du milieu, démontrant un degré d'interaction entre l'ion méthonium et la partie anionique plus faible pour les acidités plus fortes. En d'autres termes,

les protons impliqués dans l'échange sont plus labiles et liés moins fortement au contre-ion dans les systèmes les plus forts.

Les récentes études sur la protonation des alcanes en milieu superacide⁷⁶⁻⁷⁸ confirment que la solvatation joue un rôle prépondérant et varie selon l'acidité. En revanche la nature du complexe activé, c'est à dire l'espèce impliquant l'ion méthonium, ne varie pas ou très peu en fonction de l'acidité du milieu comme en témoigne la valeur d'enthalpie libre d'activation constante pour tous les milieux $\text{DSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ étudiés.

III. Echange H/D entre le néopentane et les acides solides

Il est intéressant de comparer cette situation avec le cas de l'activation des alcanes par protolyse directe sur les solides acides. L'échange H/D a lieu entre le méthane et les acides solides à haute température (350-500°C) et fait intervenir l'ion méthonium. Schoofs et collègues ont mis en évidence l'importance de la structure et de la composition des zéolithes vis-à-vis des vitesses d'échange avec le méthane.^{10,18} Nous avons choisi d'observer l'activation du néopentane par les solides acides car cet alcane présente des caractéristiques pouvant donner plus d'informations que le méthane : son diamètre cinétique d'environ 6,2Å est proche de la taille des canaux et cages des zéolithes utilisées, d'où une corrélation plus étroite entre structure et réactivité et le 2,2-diméthylpropane présente deux sites distincts pour la protolyse, les liaisons C-H primaires et les liaisons C-C. En milieu superacide, selon l'acidité et la concentration de l'acide, la protolyse n'a pas lieu au même endroit : à forte concentration d'acide, un échange réversible de protons a lieu sur les groupes méthyles en même temps que la protolyse des liaisons C-C produisant le cation tertio butyle et le méthane, alors qu'en présence d'un solvant (SO_2ClF) le néopentane se transforme en cation isopentyle après migration d'un méthyle.⁷⁹⁻⁸¹ Sur les acides solides, l'activation du néopentane a également été largement étudiée car c'est un cas unique pour caractériser l'étape de protolyse. En effet l'activation du néopentane par les sites acides produit du méthane et le cation tertio-butyle qui reste adsorbé à la surface en l'absence de donneur d'hydrure, facilitant l'analyse cinétique de la rupture C-C que ce soit sur les zéolithes,⁸²⁻⁸⁵ mais aussi les silice-alumines amorphes⁸⁶ ou encore les zircons sulfatés.⁸⁷ Une étude de l'échange H/D entre ces solides acides et le néopentane pourrait donc donner de plus amples indices quant aux facteurs gouvernant l'activation des alcanes.

III.1 Partie expérimentale.

Les zéolithes utilisées sont commerciales : NH_4^+ MOR (mordenite, Zeolyst CBV20A, Si/Al = 10,2), NH_4^+ FAU (faujasite USY, Zeolyst CBV500, Si/Al = 2,82) MFI (Si/Al = 25 ; CBV5020) et BEA (Si/Al = 25, CP814Q).

La zircone sulfatée est synthétisée selon une procédure classique : 20g de précurseur $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sont dissouts dans 150 ml d'eau distillée. 25 ml d'une solution d'ammoniaque à 25% sont ajoutés goutte à goutte pendant 1h environ. Le précipité obtenu est agité dans un ballon fermé pendant 1h. La solution obtenue avec le précipité est laissée au repos pendant 24h. Le précipité est ensuite lavé avec de l'eau distillée jusqu'à disparition des ions chlorures (test AgNO_3), puis séché à 110°C pendant 24 h et broyé à 50 mesh. Le solide $\text{Zr}(\text{OH})_4$ est sulfaté avec une solution de 0.5 M H_2SO_4 (15 ml/g) pendant une heure à température ambiante sous agitation. Le solide est filtré, séché à 110°C puis calciné à 600°C pendant 4h.

Le tableau ci-dessous récapitule les caractéristiques des catalyseurs utilisés. Le nombre de protons échangeables est déduit des valeurs Si/Al pour les zéolithes et titré par une méthode développée au laboratoire basée sur l'échange H/D avec $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ à la température d'utilisation du catalyseur.^{36,88}

Acide Solide	composition chimique	Source	diamètres des pores	hydrons échangeables (mmol.g^{-1})
Mordenite (MOR)	Si/Al = 10,2	Zeolyst International (CBV20A)	6,5 x 7,0 3,4 x 4,8 2,6 x 5,7	1,6
Faujasite (FAU)	Si/Al = 2,8	Zeolyst international (CBV500)	7,4 x 7,4	4,4
Beta (BEA)	Si/Al = 25	Zeolyst international (CP814Q)	6,6 x 6,7 5,6 x 5,6	0,64
ZSM-5 (MFI)	Si/Al = 25	Zeolyst international (CBV5020)	5,1 x 5,5 5,3 x 5,6	0,64
Sulfated Zirconia	$\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	Synthétisé (SZ)	-	1,8

Tableau 6 : catalyseurs utilisés dans l'étude.

Les réactions d'échange entre les solides acides et l'alcane sont conduites selon un mode de recirculation à pression atmosphérique. 500mg de SZ ou 250mg de zéolithe sont tout d'abord prétraités par chauffage à 450°C pour la SZ et 550°C pour la zéolithe pendant 3h sous un flux d'air sec (40 ml.min^{-1}). La deutération du catalyseur est réalisée par échange entre les groupes hydroxyles et D_2O (3% en masse dans l'azote à 25°C) pendant 1h à 200°C, suivie

d'une purge de 30 min avec un flux d'azote sec (40ml/min⁻¹). Le réacteur est ensuite amené à la température désirée et le néopentane (2ml) est injecté dans la boucle de recirculation. Le nombre de protons présents sur l'alcane est en léger excès ou proche de la stoechiométrie par rapport au nombre de deutérium de la surface. La température réactionnelle est comprise dans tous les cas entre 200 et 300°C.

Le suivi de la deutération de l'alcane en fonction du temps est réalisé par prises d'échantillons analysés ensuite par chromatographie en phase gaz couplée à un spectromètre de masse GC/MS. Le chromatographe est de type GC-8000 (Carlo Erba Instruments) équipé d'une colonne capillaire de 30 mètres de type DB-624 (JSW Scientific). La température du four est de 50°C. L'analyse par spectrométrie de masse est effectuée par un appareil QMD-1000 (Carlo Erba Instruments) avec une ionisation par impact électronique à 70 eV. Dans ces conditions, le néopentane est complètement ionisé et son degré de deutération est calculé sur la base du fragment correspondant à l'ion tertio-butyle (m/z=57). L'analyse de la composition isotopique est déduite de la distribution des pics de m/z 57 à 67 par la méthode décrite par Iglesia et al.⁸⁹

En l'absence de réaction secondaire, l'échange H/D entre le néopentane et les acides solides deutérés peut être considéré comme une réaction de cinétique d'ordre un d'équilibration entre un réservoir d'hydrogène (l'alcane) et un réservoir de deutérium (le solide). Connaissant la concentration de néopentane initiale $[C_5H_{12}]_{in}$ (à multiplier par 12 pour avoir le nombre d'hydrogène) et le nombre de sites sur le solide $[DZ]_{in}$, on peut définir la proportion théorique de deutérium présente dans l'alcane à l'équilibre Φ_{eq} :

$$\Phi_{eq} = \frac{[DZ]_{in}}{12 \times [C_5H_{12}]_{in} + [DZ]_{in}}$$

L'analyse par spectrométrie de masse nous donne Φ la proportion de deutérium dans l'alcane à tout instant de la réaction. Les constantes de vitesse k peuvent alors être déterminées pour les premiers points expérimentaux selon l'équation caractéristique d'une réaction d'ordre 1 :

$$\ln(\Phi_{eq} - \Phi) = \frac{-k}{12 \times [C_5H_{12}]_{in} \bullet \Phi_{eq}} t + \ln \Phi_{eq}$$

III.2 Cinétique de l'échange H/D entre le néopentane et les acides solides

Lors des études précédentes concernant l'activation du néopentane sur les acides solides, l'attention a été portée principalement sur la protolyse de la liaison C-C qui produit le méthane et le cation t-butyle adsorbé comme produits primaires. A haute température (300-

500°C selon les solides), cette réaction confirme le mécanisme d'activation proposé par Haag et Dessau⁹⁰ avec le passage par un ion carbonium (I) où deux atomes de carbones et le proton partagent deux électrons. De nombreux produits secondaires sont formés suite aux réarrangements du cation t-butyle à la surface des acides solides (schéma 5). L'activation de la liaison C-H qui mène à l'ion carbonium (II) n'est pas considérée dans ces études car la formation du cation primaire néopentyle est considérée comme peu probable sur les acides solides. Une étude à plus basse température entre un acide deutéré et le néopentane pourra mettre en évidence la présence de l'ion carbonium (II).

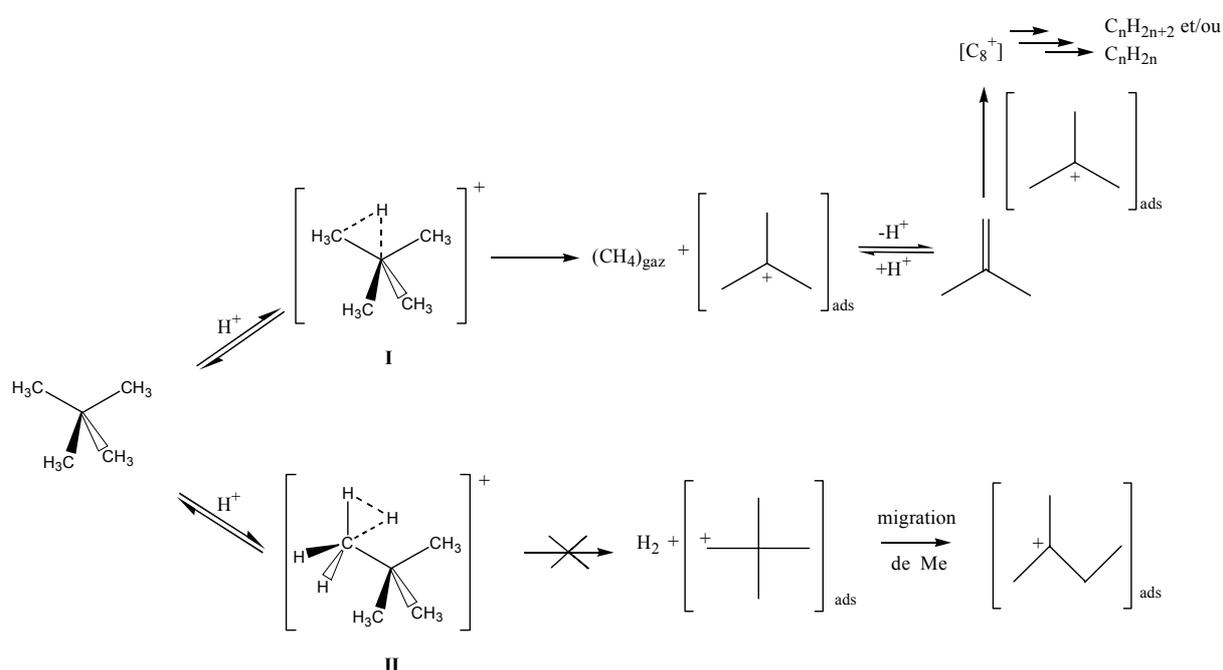


Schéma 11 : activation des liaisons C-C et C-H du néopentane et réactivité des ions carbonium.

L'échange H/D a lieu entre 200 et 275°C sur la mordénite utilisée, entre 250 et 300°C sur la faujasite, 240 et 275°C sur BEA et MFI. A temps de contact plus longs et pour les températures plus élevées la réaction de scission C-C intervient. Sa contribution est observée en GC par l'apparition de traces de méthane. De plus, lorsque l'on reporte l'incorporation du deutérium en fonction du temps, on observe une déviation par rapport à une réaction d'équilibration d'ordre un. En effet, le cation t-butyle formé à la surface étant en équilibre avec l'isobutène absorbe rapidement la grande majorité du deutérium présent dans le milieu par déprotonation/protonation, ralentissant significativement l'échange du néopentane. Seules les vitesses de deutération initiales correspondent à un processus de cinétique d'ordre 1. En fin de réaction, après un long temps de contact, l'analyse des produits secondaires issus du réarrangement du t-butyle montre en effet une forte concentration de deutérium.

L'étude du régime linéaire de l'échange montre que le néopentane est deutéré successivement puisque l'ordre d'apparition des isotopologues est d_1 puis d_2 , d_3 , d_4 ... La figure 13 montre les constantes de vitesse de l'échange H/D entre le néopentane et la mordénite pour les températures étudiées.

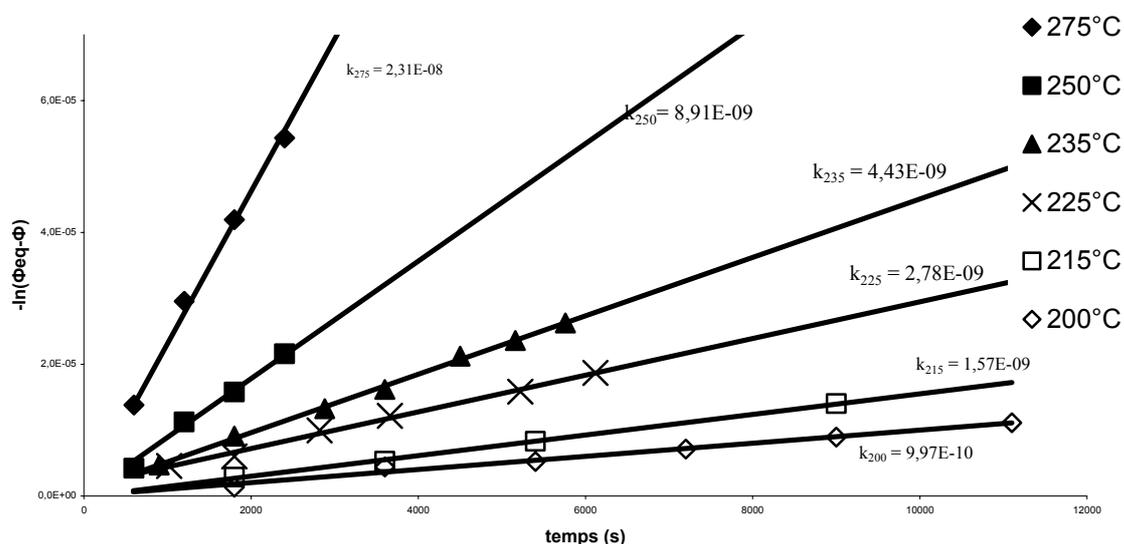


Figure 16 : détermination des constantes k pour l'échange H/D entre D-MOR et le néopentane

Une série de mesures similaires effectuées en présence de faujasite (D-USY) entre 250°C et 300°C permet également de déterminer les constantes de vitesse d'échange. La zirconite sulfatée montre aussi une capacité à échanger ses protons avec les hydrogènes du néopentane entre 210 et 240°C. Ce résultat montre bien qu'en plus du pouvoir oxydant, la SZ contient des sites protoniques suffisamment forts pour engendrer une activation de la liaison C-H primaire de l'alcane. Dans le tableau suivant, la comparaison des constantes de vitesse déterminées à 250°C pour ces solides, permet d'établir une échelle de réactivité.

Acides Solides	Gamme de températures pour l'échange H/D (°K)	Constante de vitesse de l'échange H/D à 250°C (s^{-1}) (<i>vitesses relatives</i>)
FAU	523-573 K	1,12 E-09 (1,0)
BEA	513-548 K	3,70 E-09 (3,3)
MFI	513-543 K	5,01 E-09 (4,5)
MOR	473-548 K	9,44 E-09 (8,4)
SZ	483-513 K	2,90 E-08a (26)

^a valeur extrapolée

Tableau 7 : comparatif de l'activité des solides dans l'échange H/D avec le néopentane

L'activité de la zirconite sulfatée est environ trois fois supérieure à celle de la mordénite et la constante de vitesse calculée sur la faujasite est plus faible d'un ordre de grandeur. Les vitesses d'échange sont du même ordre de grandeur pour toutes les zéolithes testées. Pour la faujasite, l'énergie d'activation de l'échange peut être comparée aux valeurs décrites par Schoofs¹⁰ pour le méthane (140kJ.mol⁻¹) et l'éthane (126kJ.mol⁻¹) Pour avoir une idée de l'énergie d'activation réelle, il faut tenir compte de la chaleur d'adsorption de ces alcanes sur la zéolithe. Les travaux d'Eder⁹¹ montre que la chaleur d'adsorption augmente avec le nombre de carbone sur la zéolithe (17 kJ.mol⁻¹ pour CH₄, 24 kJ.mol⁻¹ pour C₂H₆ et 46 kJ.mol⁻¹ pour les isomères du pentane). L'énergie d'activation réelle de l'échange H/D pour ces trois alcanes est donc très proche et dénote un état de transition similaire pour l'échange direct et réversible sur la faujasite.

Pour les solides de notre étude, le calcul des paramètres d'activation ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger par la théorie d'Eyring (équation 7) peut fournir un point de comparaison quant à l'état de transition permettant l'échange. La figure 14 récapitule les données propres aux acides solides :

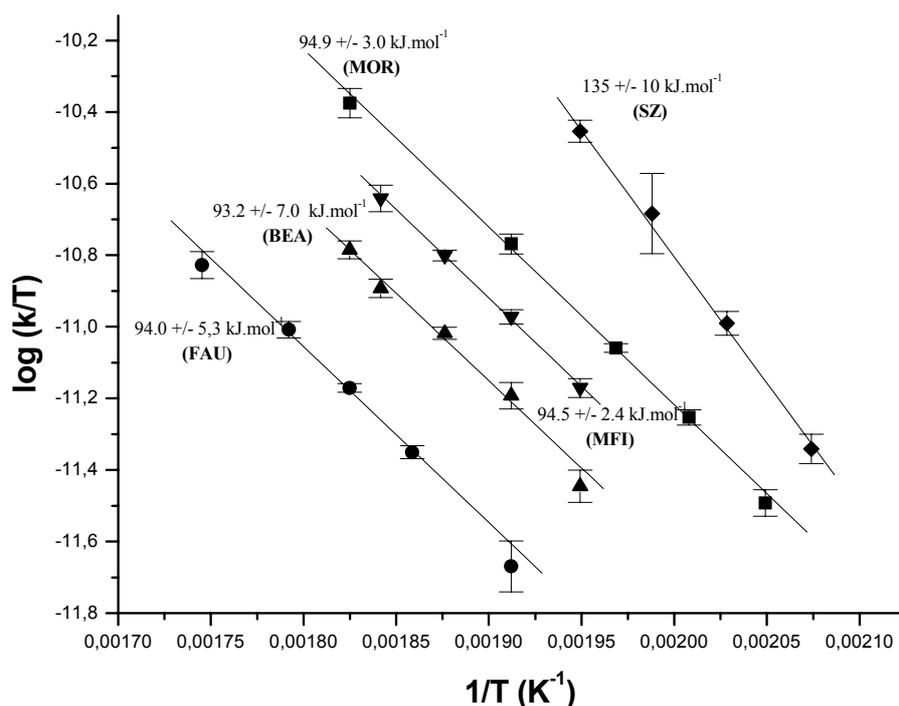


Figure 17 : enthalpie libre d'activation ΔH^\ddagger pour l'échange H/D entre le néopentane et les solides deutérés FAU (●), BEA (▲), MFI (▼), MOR (■) and SZ (◆).

La comparaison des données montre que la nature de l'état de transition sur les zéolithes est identique, par contre l'état de transition sur la zirconite sulfatée est certainement très différent. Ceci peut-être lié à la composition chimique très différente de la zirconite sulfatée. La grande perte d'entropie observée (-222, -226, -228 and -236 J.mol⁻¹.K⁻¹ pour MOR, BEA, MFI, USY, respectivement) est aussi en accord avec une participation importante des atomes de la surface du catalyseur dans le complexe activé. Le processus concerté pour l'échange H/D du méthane proposé par Vollmer²⁰ est donc certainement transposable au néopentane. L'ion carbonium ne peut pas être considéré comme une espèce libre sur les solides.

A 250°C il est intéressant de comparer les vitesses de deutération avec les zéolithes. En complet accord avec les précédentes études concernant le cracking du néopentane la mordénite est la plus active. La figure 14 souligne que l'état de transition du processus d'échange H/D est le même sur toutes les zéolithes. Cette situation est en tout point similaire à l'étude concernant l'échange H/D entre le méthane et DSO₃F/SbF₅, nous pouvons donc suggérer une relation directe entre l'activité dans l'échange et l'acidité des zéolithes. L'ordre de réactivité est le suivant: MOR>MFI>BEA>FAU. Cet ordre de réactivité apparaît plus relation avec la taille des pores plutôt qu'avec le rapport Si/Al. L'effet de cage offert par les zéolithes est un sujet de recherche très développé actuellement. Lorsque la molécule sonde pénètre un canal dont la taille lui est semblable, l'effet de confinement augmente la densité électronique de la sonde, et donc sa basicité, la rendant plus réactive vis-à-vis des groupes hydroxyles de surface.⁹² Busca et al. et Thibault-Starzyck et al. ont publié à ce sujet leurs récents travaux concernant l'adsorption des nitriles et pyridines dans les zéolithes.⁹³⁻⁹⁶ Il est intéressant de savoir que l'acétonitrile est capable de pénétrer de petites cavités telles que les "side pockets," les pores adjacents aux canaux principaux de la mordénite (3,4 x 4,8 Å), à basse température. Par contre ces mêmes auteurs ont démontré par spectroscopie infrarouge que le pivalonitrile (analogue isolobal du néopentane) ne peut pénétrer ces petits pores et reste plutôt dans les canaux principaux de la mordénite. Cependant des études théoriques montrent clairement qu'un groupe méthyle peut entrer dans les side pockets de la mordénite lorsque la température est plus élevée.⁹⁷ En effet la flexibilité du réseau du solide augmente avec la température tout comme la déformation de la molécule sonde.^{98,99} Sur le même modèle Nascimento a aussi démontré que le néopentane peut entrer dans les canaux sinusoïdaux de la MFI (5,3 x 5,6 Å).¹⁰⁰ En tenant compte de ces observations, il apparaît clairement que l'ordre de réactivité pour l'échange H/D est gouverné par l'effet de confinement. La mordénite est la plus active pour l'échange H/D du néopentane et pour son cracking grâce à la taille de pores

idéale des side pockets pour solvater efficacement les groupes méthyles. Le raisonnement est valable pour toutes les zéolithes (tableaux 5 et 6). L'effet de confinement est donc démontrable lorsque la taille de la molécule sonde est proche de la taille des pores.

IV. Conclusions.

Le marquage isotopique des alcanes et des acides couplé aux techniques de spectroscopie RMN et spectrométrie de masse fournissent des informations sur les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de l'activation des hydrocarbures par catalyse acide.

Ainsi, l'étude par RMN du solide de la redistribution du deutérium et du carbone 13 au cours de la réaction du propane sur une zircone sulfatée montre que les intermédiaires réactionnels intervenant à la surface impliquent une réactivité analogue aux réarrangements purement carbocationiques de l'ion 2-propylium. L'échange régiosélectif à basse température et l'analyse de la cinétique des redistributions intramoléculaires du deutérium et du carbone sont en accord avec la formation des espèces 2-propoxy, 1-propoxy et cyclopropane protoné. Celles-ci sont généralement considérées comme fortement solvatées par les atomes de la surface du catalyseur. Néanmoins, dans une étude très récente sur la protonation de l'isobutène, Sauer et collègues ont proposé qu'une espèce carbocationique à part entière en équilibre avec le complexe π (oléfine + site acide de Brønsted) doit être plus favorable d'un point de vue énergétique que les espèces alkoxy, sous l'effet de la température et de la différence de l'entropie des deux intermédiaires.¹⁰¹ Ceci confirme que les réarrangements du propane se déroulant à la surface de la zircone sulfatée dans notre étude peuvent être rapprochés de ceux observés pour les réarrangements du cation 2-propylium.

L'échange H/D entre les alcanes qui ne peuvent être stabilisés sous forme de complexe π avec le proton est propice à l'étude de l'activation initiale des hydrocarbures par un proton. Le cas de l'échange entre le méthane et les systèmes $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ d'acidité différente montre un accroissement de la vitesse d'échange avec l'acidité. Le calcul des paramètres d'activation met en évidence un gain de l'entropie d'activation à acidité forte, ce qui semble être en faveur d'un ion méthonium de plus en plus libre de la partie nucléophile composant l'état de transition. Pour le cas de l'échange du néopentane sur les solides acides, il faut noter que le passage par un ion carbonium est pour la première fois reportée à température relativement basse (200°C). L'étude souligne aussi que la zircone sulfatée contient des sites acides de Brønsted suffisamment fort pour engendrer une telle réaction. Enfin, les paramètres d'activation appuient l'hypothèse d'un mécanisme d'échange très concerté à la surface du

catalyseur avec une grande perte d'entropie remarquée dans le calcul de l'énergie d'activation qui semble confirmer le faible degré de liberté de l'ion carbonium sur les solides acides.

Références

- ¹ Pines, H. *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversion*; Academic Press : New York, 1981
- ² Olah, G. A.; Molnar, A. *Hydrocarbon Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York, 1995.
- ³ Corma, A.; Orchilles, A. V. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *6*, 21-30.
- ⁴ Jongepier, R.; Sachtler, W. M. H. *J. Res. Inst. Catal.* **1968**, *16*, 69.
- ⁵ Mota, C. J. A.; Martins, R. L. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1991**, 171.
- ⁶ Mota, C. J. A.; Martins, R. L.; Nogueira, W. B. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2297-2301.
- ⁷ Mota, C. J. A.; Menezes, S. C.; Nogueira, L.; Kover, W. B. *Appl. Catal. A* **1996**, *146*, 181.
- ⁸ Narbeshuber, T. F.; Stockenhuber, M.; Brait, A.; Seshan, K.; Lercher, J. A. *J. Catal.* **1996**, *160*, 183-189.
- ⁹ Schoofs, B.; Schuermans, J.; Schoonheydt, R. A. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *35-36*, 99-111.
- ¹⁰ Schoofs, B., Ph.D. Dissertation, Katholieke Universiteit Leuven: Leuven, Belgium, 2000.
- ¹¹ Sommer, J.; Jost, R. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2309-2318.
- ¹² Sommer, J.; Goeppert, A. in *Carbocation Chemistry* (Ed : G. A. Olah, G. K. S. Prakash), **2004**, chapter 12, 309-330
- ¹³ Sommer, J.; Hachoumy, M.; Garin, F.; Barthomeuf, D.; Vadrine, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1135.
- ¹⁴ Sommer, J.; Jost, R.; Hachoumy, M. *Catal. Today* **1997**, *38*, 309-319.
- ¹⁵ Essayem, N.; Coudurier, G.; Vadrine, J. C.; Habermacher, D.; Sommer, J. *J. Catal.* **1999**, *183*, 292-299.
- ¹⁶ Blaszkowski, S. R.; Nascimento, M. A. C.; van Santen, R. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3463.
- ¹⁷ Lee, B.; Kondo, J. N.; Wakabayashi, F.; Domen, K. *Catal. Lett.* **1999**, *59*, 51.

- ¹⁸ Schoofs, B.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A.; Schoonheydt, R. A. *J. Catal.* **1999**, *183*, 355-367.
- ¹⁹ Esteves, P. M.; Nascimento, M. A. C.; Mota, C. J. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10417.
- ²⁰ Vollmer, J. M.; Truong, T. N. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6308.
- ²¹ Hua, W.; Goeppert, A.; Sommer, J. *J. Catal.* **2001**, *197*, 406-413.
- ²² Hua, W.; Sassi, A.; Goeppert, A.; Taulelle, F.; Lorentz, C.; Sommer, J. *J. Catal.* **2001**, *204*, 460-465.
- ²³ Olah, G. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 173.
- ²⁴ Esteves, P. M.; Alberto, G. G. P.; Ramirez-Solis, A.; Mota, C. J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7345-7348.
- ²⁵ Biscardi, J. A.; Iglesia, E. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9284-9289.
- ²⁶ Ivanova, I. I.; Rebrov, A. I.; Pomakhina, E. B.; Derouane, E. G. *J. Mol. Catal. A* **1999**, *141*, 107.
- ²⁷ Stepanov, A. G.; Ernst, H.; Freude, D. *Catal. Lett.* **1998**, *54*, 1-4.
- ²⁸ Ivanova, I. I.; Pomakhina, E. B.; Rebrov, A. I.; Derouane, E. G. *Top. Catal.* **1998**, *6*, 49-59.
- ²⁹ Sommer, J.; Bukala, J. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 370-376.
- ³⁰ Lei, T.; Xu, J. S.; Gao, Z. *Chem. Lett.* **1999**, *6*, 509
- ³¹ Lei, T.; Xu, J. S.; Hua, W. M.; Tang, Y.; Gao, Z. *Catal. Lett.* **1999**, *61*, 213.
- ³² Anderson, M. W.; Klinowski, J. *Nature* **1989**, *339*, 200.
- ³³ Haw, J. F.; Nicholas, J. B.; Xu, T.; Beck, L. W.; Ferguson, D. B. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 259-267.
- ³⁴ Hunger, M.; Horvath, T. *J. Catal.* **1997**, *167*, 187.
- ³⁵ Ivanova, I. I. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **1999**, *158*, 189-200
- ³⁶ Olindo, R.; Goeppert, A.; Habermacher, D.; Sommer, J.; Pinna, F. *J. Catal.* **2001**, *197*, 344-349.
- ³⁷ Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calve, S.; Alonso, B.; Durand, J. O.; Bujoli, B.; Gan, Z. H.; Hoatson, G. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70-76.
- ³⁸ Li, X.; Nagaoka, K.; Simon, L. J.; Olindo, R.; Lercher, J.A. *J. Catal.* **2005**, *232*, 456-466.
- ³⁹ Farcasiu, D.; Hancu, D.; Haw, J. F. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2493-2499

- ⁴⁰ Farcasiu, D.; Hancu, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7173-7181
- ⁴¹ Coelho, M. A.; Alvarez, W. E.; Sikabwe, E. C.; White, R. L.; Resasco, D. E. *Catal. Today* **1996**, *28*, 415.
- ⁴² Hong, Z.; Fogash, K. B.; Dumesic, J. A. *Catal. Today* **1999**, *51*, 269.
- ⁴³ Hong, Z.; Fogash, K. B.; Watwe, R. M.; Kim, B.; Masquedajimenez, B. I.; Natalsantiago, M. A.; Hill, J. M.; Dumesic, J. A. *J. Catal.* **1998**, *178*, 489.
- ⁴⁴ Hammache, S.; Goodwin, J. J. G. *J. Catal.* **2003**, *218*, 258.
- ⁴⁵ Farcasiu, D.; Ghenciu, A.; Li, J. Q. *J. Catal.* **1996**, 158.
- ⁴⁶ Vera, C. R.; Yori, J. C.; Parera, J. M. *Appl. Catal. A* **1998**, *167*, 75.
- ⁴⁷ Kotrel, S.; Knozinger, H.; Gates, B. C. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *6*, 11.
- ⁴⁸ Pinna, F.; Signoretto, M.; Strukul, G.; Cerrato, G.; Morterra, C. *Catal. Lett.* **1994**, *26*, 3.
- ⁴⁹ Matsushashi, H.; Shibata, H.; Nakamura, H.; Arata, K. *Appl. Catal. A* **1999**, *87*, 99-106.
- ⁵⁰ Saunders, M.; Vogel, P.; Hagen, E. L.; Rosenfeld, J. *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 53.
- ⁵¹ Saunders, M.; Hewett, A. P.; Kronja, O. *Croat. Chem. Acta* **1992**, *65*, 673-678.
- ⁵² Goepfert, A.; Sassi, A.; Sommer, J.; Esteves, P. M.; Mota, C. J. A.; Karlsson, A.; Ahlberg, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10628-10629.
- ⁵³ Saunders, M.; Hagen, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6881.
- ⁵⁴ Prakash, G. K. S.; Husain, A.; Olah, G. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 50-51.
- ⁵⁵ Ivanova, I. I.; Blom, N.; Derouane, E. G. *J. Mol. Catal. A* **1996**, *109*, 157.
- ⁵⁶ Derouane, E. G.; Abdul Hamid, S. B.; Ivanova, I. I.; Blom, N.; Hojlund-Nielsen, P.E. *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 371.
- ⁵⁷ Ivanova, I. I.; Blom, N.; Abdul Hamid, S. B.; Derouane, E. G. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, *113*, 454.
- ⁵⁸ Luzgin, M. V.; Stepanov, A. G.; Sassi, A.; Sommer, J. *Chem.-Eur. J.* **2000**, *6*, 2368-2376.
- ⁵⁹ Stepanov, A. G.; Arzumanov, S. S.; Luzgin M. V.; Ernst, H.; Freude, D.; Parmon, V. N. *J. Catal.* **2005**, *235*, 221-228
- ⁶⁰ Olah, G. A. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2413-2429
- ⁶¹ Schulz, H. *Appl. Catal. A* **1999**, *186*, 3-12

- ⁶² Lunsford, J. H. *Catal. Today* **2000**, *63*, 165-174
- ⁶³ Hogeveen, H.; Gaasbeek, C. J. *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, **1968**, *87*, 319-320.
- ⁶⁴ Olah G. A.; Schlosberg, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 2726-2727.
- ⁶⁵ Tal'roze, V. L.; Ljubimova, A. K. *J. Mass Spectrom.* **1998**, *33*, 502-504.
- ⁶⁶ Schreiner, P. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3239.
- ⁶⁷ Marx, D.; Parrinello, M. *Science*, **1999**, *284*, 59.
- ⁶⁸ Olah G. A.; Rasul, G. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 245-250.
- ⁶⁹ Muller, H.; Kutzelnigg, W.; Noga, J.; Klopper, W. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *106*, 1863-1869.
- ⁷⁰ Schreiner, P. R.; Kim, S.-J.; Schaefer III, H. F.; Schleyer, P. R. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *99*, 3716-3720.
- ⁷¹ Asvany, O.; Kumar, P.; Redlich, B.; Hegemann, I.; Schlemmer, S.; Marx, D. *Science*, **2005**, *309*, 1219-1222.
- ⁷² Goepfert, A.; Diner, P.; Ahlberg, P.; Sommer, J. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3277-3283.
- ⁷³ Ahlberg, P.; Karlsson, A.; Goepfert, A.; Lill, S. O. N.; Diner, P.; Sommer, J. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1936-1943.
- ⁷⁴ Culmann, J. C.; Fauconet, M.; Jost, R.; Sommer, J. *New J. Chem.* **1999**, *23*, 863-867
- ⁷⁵ Zhang, D. L.; Heubes, M.; Hagele, G.; Aubke, F. *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* **1999**, *77*, 1869-1886 et Kuhn-Velten, J.; Bodenbinder, M.; Brochler, R.; Hagele, G.; Aubke, F. *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* **2002**, *80*, 1265-1277.
- ⁷⁶ Kim, D.; Klein, M. L. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10074-10079.
- ⁷⁷ Raugei, S.; Kleine, M. L. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11596-11605
- ⁷⁸ Esteves, P. M.; Ramirez-Solis, A.; Mota, C. J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2672-2677
- ⁷⁹ Olah, G. A.; Schlosberg, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2726-2727.
- ⁸⁰ Olah, G. A.; Klopman, G.; Schlosberg, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3261.
- ⁸¹ Hogeveen, H.; Bickel, A. F. *Chem. Commun.* **1967** 635-636.
- ⁸² Beyer H. K.; Horvath J.; Reti F. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1980**, *14*, 395.
- ⁸³ Lombardo E. A.; Pierantozzi R.; Hall W. K. *J. Catal.* **1988**, *110*, 171.
- ⁸⁴ Evanics F.; Kiricsi I.; Tasi G.; Förster H.; Fejes P. *J. Mol. Catal. A* **1995**, *95*, 269.

- ⁸⁵ Menacherry P. V.; Haller G. L. *J. Catal.* **1997**, *167*, 425.
- ⁸⁶ Engelhardt J.; Hall W. K. *J. Catal.* **1990**, *125*, 472.
- ⁸⁷ Cheung T. K.; d'Itri J. L.; Lange F. C. ; Gates B. C. *Catal. Lett.* **1995**, *31*, 153.
- ⁸⁸ Louis, B.; Walspurger, S.; Sommer, J. *Catal. Lett.* **2004**, *91*, 81-84
- ⁸⁹ Price, G. L.; Iglesia, E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, *28*, 839-844.
- ⁹⁰ Haag, W. O.; Dessau, R. M. *Proceedings of the 8th International Congress of Catalysis*, **1984**, 305.
- ⁹¹ Eder, F.; Stockenhuber, M.; Lercher, J. A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5414-5419
- ⁹² Zicovich-Wilson, C. M.; Corma, A.; Viruela, P. M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10863
- ⁹³ Bevilacqua, M.; Gutierrez-Alejandre, A.; Resini, C.; Casagrande, M.; Ramirez, J.; Busca, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4575
- ⁹⁴ Salla, I.; Montanari, T.; Salagre, P.; Cesteros, Y.; Busca, G. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 915
- ⁹⁵ Marie, O.; Thibault-Starzyk, F.; Lavalley, J. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 5341.
- ⁹⁶ Nesterenko, N. S.; Thibault-Starzyk, F.; Montouillout, V.; Yuschenko, V. V.; Fernandez, C.; Gilson, J.-P.; Fajula, F.; Ivanova, I. I. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *71*, 157
- ⁹⁷ Smirnov, K. S.; Thibault-Starzyk, F. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 8595
- ⁹⁸ Fuchs, A. H.; Cheetham, A. K. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 7375
- ⁹⁹ Mota, C. J. A.; Esteves, P. M. *Molec. Eng.* **1997**, *7*, 429
- ¹⁰⁰ Nascimento, M. A. C. *J. Mol. Struct. (Techoem)* **1999**, *464*, 239
- ¹⁰¹ Tuma, C.; Sauer, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4769-4771

CHAPITRE 3 :

Activation superélectrophile : application et utilisation des acides solides.

Abstract : superelectrophiles are electrophilic species that need a further activation than simple protonation or complexation to react with weak nucleophiles. As an example, α,β -unsaturated amides readily condense with aromatics such as benzene and dichlorobenzene only in the presence of a large excess of aluminium chloride or triflic acid. Their reactivity has been interpreted by the intermediacy of dicationic species. The observation of such species by NMR in superacids as stable dications further points out the reliability of this mechanistical hypothesis. Despite their lower acidity, zeolites and other solid acids have been successfully applied in similar reactions. Electrophilic substitution of aromatics, cyclization of enones and ionic reduction of α,β -unsaturated carbonyl compounds were performed with solid acids indicating the possibility of formation of strong electrophiles.

I. Généralités

Les réactions de type Friedel Crafts sont les exemples de formation de liaison C-C acido-catalysée les plus connus en synthèse organique. La grande variété de groupes fonctionnels utilisables dans les conditions réactionnelles a contribué au développement rapide de cette voie au début du siècle dernier.¹ De nombreuses études mécanistiques ont également été menées pour caractériser les intermédiaires réactionnels mis en jeu. Formellement, la présence d'un acide de Brønsted (HCl, HBr...) ou de Lewis (FeCl₃, AlCl₃...) permet d'activer le réactif (alcool, halogénure d'alkyle, chlorure d'acide...) sous la forme d'un complexe ionique à caractère électrophile (schéma 1, eq. 1). En présence d'un nucléophile même relativement faible comme le benzène et ses dérivés, ce complexe réagit

pour former une nouvelle liaison sigma C-C par une substitution électrophile aromatique. Les superacides, comprenant des contre-anions très faiblement nucléophiles, constituent des milieux propices à l'observation directe des espèces électroniquement déficientes. La chimie des carbocations stables et la chimie en milieu superacide se sont ainsi largement développées ces 40 dernières années.² En plus de leurs propriétés uniques (faiblement nucléophiles et fortement ionisants), les superacides se sont révélés capables d'activer des espèces ayant initialement un caractère électrophile par une interaction supplémentaire (coordination ou solvataion). La solvataion ou coordination d'électrophiles tels que les ions carboxoniums³ peut mener à la formation d'espèces hautement réactives comme les dications dans les cas limites.⁴ Leur existence a été suggérée la première fois en 1975 pour expliquer la réactivité extrêmement élevée des cations acétyl ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}^+$) et nitrosonium (NO_2^+) en milieu superacide. Olah et al. proposèrent alors deux formules limites : $\text{CH}_3\text{C}^+=\text{OH}^+$ et NO_2H^{2+} afin d'expliquer leur comportement (schéma 1, eq. 2).⁵ Concernant la nature des réactions superacido-catalysées il faut tout de même noter qu'elles peuvent avoir lieu grâce à l'assistance par la sphère de solvataion sans nécessairement former l'espèce à double charge (forme limite).

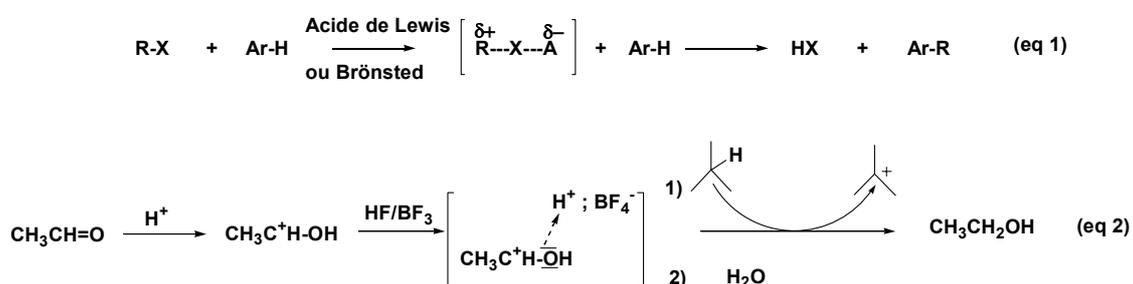


Schéma 1 : Activation électrophile et activation superélectrophile

Les dérivés carbonylés α,β -insaturés proposent une structure idéale pour l'activation superélectrophile par les superacides. Par exemple, les aldéhydes α,β -insaturés tout comme les cétones et les acides carboxyliques correspondants sont sujets à une double protonation, d'abord sur l'oxygène du carbonyle puis sur le carbone α en présence de superacide. Ces intermédiaires offrent alors la possibilité d'obtenir les dérivés β -arylés saturés⁶ par réaction avec un dérivé du benzène dans un processus intermoléculaire, mais peuvent aussi subir dans certains cas une cyclisation intramoléculaire pour donner des dérivés d'indanones et d'indènes.⁷⁻⁹ Les dérivés de cétones peuvent aussi être réduits sélectivement sur la double liaison C=C par transfert d'hydrure en présence de cyclohexane (source d'hydrure) en milieu superacide (schéma 2).^{10,11} Les intermédiaires réactionnels dicationiques intervenant au cours

de ces transformations ont été mis en évidence par des expériences cinétiques,^{7,12,13} des calculs théoriques,^{8,11} et dans certains cas par observation directe par spectroscopie RMN à basse température.^{8,12}

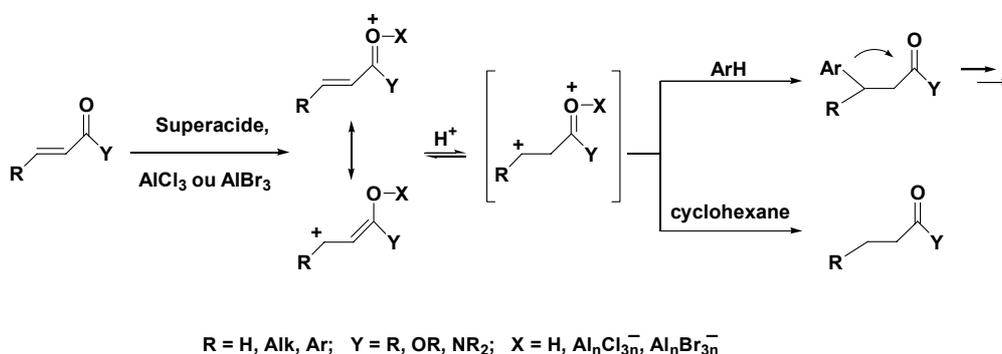
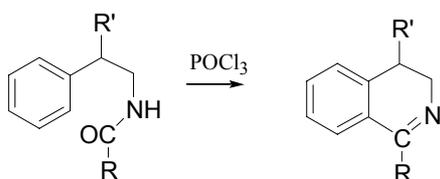


Schéma 2 : Activation superélectrophile et réactivité des dérivés carbonyles α,β-insaturés

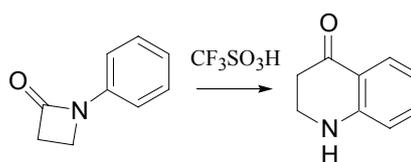
Dans ce chapitre, la première partie concerne l'étude de l'activation superélectrophile des amides α,β-insaturés et leur réactivité pour les réactions d'arylation et de réduction ionique. Cet exemple illustrera le concept de superélectrophilie et apportera un ensemble d'éléments appuyant l'existence d'intermédiaires dicationiques. Ensuite, ces réactions nécessitant l'intervention d'espèces hautement électrophiles seront transposées aux solides acides. Cette application des acides solides, particulièrement des zéolithes, constitue un véritable challenge, puisque leur acidité intrinsèque est considérée généralement nettement inférieure à celle des milieux typiquement superacides. La comparaison de la réactivité de molécules modèles telles que les dérivés carbonyles α,β-insaturés, le benzaldéhyde ou encore les dérivés du naphthol permettra une meilleure connaissance des processus impliqués sur les acides solides.

II. Activation et réactivité des amides α,β-insaturés en milieu superacide.

Les exemples de réactions de type Friedel Crafts mettant en jeu des amides sont peu nombreux du fait des produits secondaires engendrés par l'hydrolyse et d'autres réactions acido-catalysées rentrant en compétition avec la réaction cible. La réaction de Bischler-Napieralski utilisée pour la cycloalkylation des aromatiques catalysée par POCl₃¹⁴ ou le réarrangement de type Fries des aryl-β-lactames illustrent deux exemples de réactivité des amides en catalyse acide (schéma 3).¹⁵



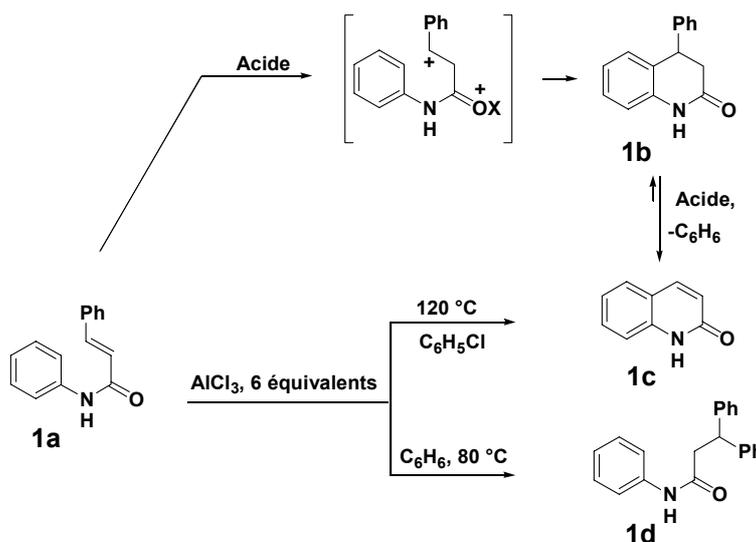
Bischer-Napieralski



réarrangement des aryle- β -lactames

Schéma 3 : exemples de réactions de type Friedel-Crafts employant des amides.

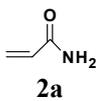
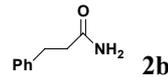
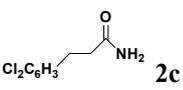
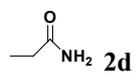
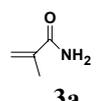
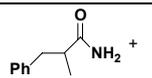
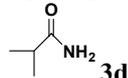
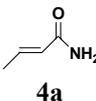
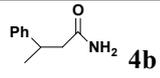
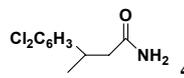
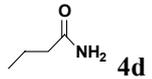
Les amides subissent une protonation sur l'oxygène du carbonyle en présence d'acide de Brønsted^{16,17} ou une complexation de l'oxygène en présence d'un acide de Lewis.¹⁸ Plus récemment, lors d'une étude sur la synthèse d'hétérocycles, Koltunov et al. ont montré que le cinnamanilide **1a** conduit à la quinolinone **1b** en présence d'acide triflique par cyclisation intramoléculaire.¹⁹ Dans les conditions usuelles de Friedel-Crafts, cette réaction est également possible, mais génère cependant le composé cyclique **1c** (carbostyryl) du fait de la réversibilité de la transformation (schéma 4).¹⁹⁻²¹ En présence de chlorure d'aluminium et de benzène, c'est le produit d'arylation **1d** issu de la réaction intermoléculaire qui devient majoritaire, alors qu'avec un arène moins nucléophile tel que le chlorobenzène, on retrouve le carbostyryl **1c** majoritairement.²² Une diprotonation *O,C* du cinnamanilide de départ menant à une espèce dicationique a été proposée (schéma 4).¹⁹

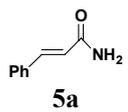
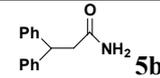
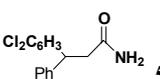
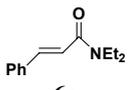
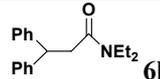
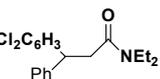
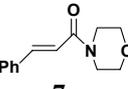
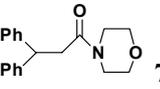
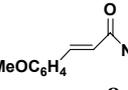
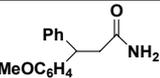
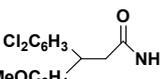
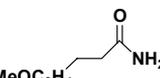
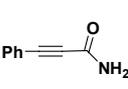
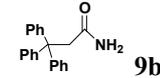
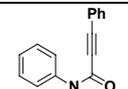
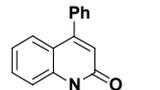


Acide = $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, H_2SO_4 , acide polyphosphorique, AlCl_3 , AlBr_3 ;
 $\text{X} = \text{H}$ or $[\text{Al}_n\text{Cl}_{3n}]^+$ or $[\text{Al}_n\text{Br}_{3n}]^+$

Schéma 4 : réactivité du cinnamanilide en milieu acide fort

Afin de généraliser le comportement des amides α,β -insaturés en milieu superacide, nous avons entrepris une étude systématique sur la série de dérivés présents dans le tableau 1.

Substrat	Conditions Opératoires				Produit	Rendement (%), ^a
	Nucléophile (solvant)	Acide (nombre d'équivalents), solvant	Durée (h)	T (°C)		
 2a	C ₆ H ₆ C ₆ H ₆	AlCl ₃ (2.5) CF ₃ SO ₃ H (10)	2 20	25 25	 2b	99 17 ^b
	o-Cl ₂ C ₆ H ₄ o-Cl ₂ C ₆ H ₄	AlCl ₃ (3) AlCl ₃ (3)	24 1	25 130	 2c	0 24 ^c
	cyclohexane	AlCl ₃ (3)	15	130	 2d	16
		AlCl ₃ (3)				
 3a	C ₆ H ₆ C ₆ H ₆	AlCl ₃ (2.5) CF ₃ SO ₃ H (15)	3 20	25 25	 3b	97 ^d 0
	o-Cl ₂ C ₆ H ₄ o-Cl ₂ C ₆ H ₄	AlCl ₃ (3) AlCl ₃ (3)	24 1	25 130	Pas de réaction Mélange de produits	0 -
	cyclohexane	AlCl ₃ (3)	5	130	 3d	27
		AlCl ₃ (3)				
 4a	C ₆ H ₆	AlCl ₃ (2.5)	3	25	 4b	93
	o-Cl ₂ C ₆ H ₄ o-Cl ₂ C ₆ H ₄	AlCl ₃ (3) AlCl ₃ (3)	18 0.5	25 130	 4c	55 ^c 84 ^c
	cyclohexane		70	25		0
	cyclohexane	AlCl ₃ (3), CH ₂ Cl ₂ AlCl ₃ (4)	1	130	 4d	93

 5a	C ₆ H ₆	AlCl ₃ (2.5)	4	25	 5b	97
	o-Cl ₂ C ₆ H ₄	AlCl ₃ (4)	3	25	 5c	86 ^c
	cyclohexane	AlCl ₃ (3), CH ₂ Cl ₂	1	25	Mélange de produits	-
 6a	C ₆ H ₆ C ₆ H ₆	AlCl ₃ (2.5) CF ₃ SO ₃ H (7)	0.5 15	25 25	 6b	100 99
	o-Cl ₂ C ₆ H ₄	AlCl ₃ (2.5)	6	25	 6c	95 ^c
 7a	C ₆ H ₆	AlCl ₃ (2.5)	0.5	25	 7b	100
 8a	C ₆ H ₆	AlCl ₃ (5)	5	25	 8b	98
	o-Cl ₂ C ₆ H ₄	AlCl ₃ (5)	6	25	 8c	90 ^c
	cyclohexane	AlCl ₃ (5), CH ₂ Cl ₂	7	25	 8d	78
	cyclohexane	AlCl ₃ (5), CH ₂ Cl ₂ CF ₃ SO ₃ H (15)	3	25	Mélange de produits	-
 9a	C ₆ H ₆	AlCl ₃ (4)	1.5	25	 9b	55
	o-Cl ₂ C ₆ H ₄	AlCl ₃ (4)	1	25	Mélange de produits ^e	-
 10a	-	AlCl ₃ (5), CH ₂ Cl ₂	10	25	 10b	61
	-	CF ₃ SO ₃ H (37)	100	25		97

^a Rendement des produits isolés, purs. ^b Récupération de **2a** ~80%. ^c Rendement global en isomères 3-(2,3- et 3,4-dichlorophényl)-propionamides. ^d Rendement global en mélange **3b** et **3c** dans un rapport ~2:1. ^e Formation prédominante de 3,3-diaryl-2-propénamides détectée par RMN.

Tableau 8 : réactivité des amides α,β -insaturés en milieu superacide.

Les composés **2-9a** réagissent avec le benzène en présence de trichlorure d'aluminium pour former les adduits β -arylés attendus. A température ambiante et avec un excès de 2,5 à 3

d'acide, ces réactions sont plutôt rapides (30 min à 5 h) et donnent de bons rendements. Le méthacrylamide **3a** donne majoritairement le dérivé β -phénylé **3b**, il faut noter toutefois la présence du dérivé α -phénylé **3c**, tout comme lors de la réaction de l'acide méthacrylique.¹⁴ Les dérivés acétyléniques **9a** et **10a** se comportent de la même manière que leurs analogues avec une double liaison **4a** et **1a**. Il faut souligner que la cyclisation intramolécule du **10a** en carbostyryl **10b** n'était jusqu'alors décrite qu'avec l'utilisation d'un large excès d'acide polyphosphorique à 120°C.²³

Les synthèses réalisées en présence d'acide triflique sont moins efficaces qu'avec AlCl_3 pour les dérivés **2a**, **6a** et **8a**. La comparaison de l'acidité de ces deux systèmes permet d'émettre l'hypothèse suivante : si l'acidité de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ a été établie vers $H_0 \sim -14,1$,²⁴ celle du trichlorure d'aluminium est variable en fonction du degré d'hydratation du solide. L'association d'une petite quantité d'eau avec un large excès de ce superacide de Lewis génère des espèces de type $\text{HAl}(\text{OH})\text{Cl}_3$ ou plus généralement $\text{HAl}_x(\text{OH})\text{Cl}_{3x}$ ($\text{HAl}_x\text{Cl}_{3x+1}$ dans le cas de traitement avec HCl), dont le proton exhibe une superacidité jusqu'à $H_0 \sim -18$.²⁵ Ce système est donc environ 10^3 fois plus acide que l'acide triflique et de ce point de vue est comparable à des systèmes comme $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H-SbF}_5$ et $\text{HSO}_3\text{F/SbF}_5$.

Lorsque le benzène est remplacé par l'*ortho*-dichlorobenzène, nucléophile très pauvre et souvent inerte dans les réactions de substitution aromatique,²⁶ les amides **4-6a**, **8a** et **9a** donnent le produit d'addition souhaité **4-6c**, **8c** avec un mélange d'isomères de position (tableau 1), au contraire des réactifs **2,3a**. Une telle réactivité est également observée dans le cas de la réduction ionique sélective en présence de cyclohexane (H^+ donné par l'acide et H^- donné par l'alcane). Ainsi, le dérivé **8a** donne dans un rendement de 78%, après 7h de réaction à température ambiante avec 5 équivalents de AlCl_3 , le dérivé saturé **8d** (3-(4méthoxyphényl)propionamide). Le 3-phényle-2-propénamide **5a** réagit également dans des conditions douces mais donne un mélange de produits probablement issus de réactions secondaires similaires à celles précédemment décrites pour la réduction ionique des dérivés des cétones α,β -insaturées.¹¹ Le composé **4a** ne réagit qu'à température plus élevée (130°C) et mène au butanamide **4d** avec un rendement de 93%. Par contre les dérivés **2a** et **3a** ne réagissent que très lentement à température élevée (tableau 1).

D'après la réactivité des différents amides **2-10a**, deux mécanismes peuvent être proposés. Pour les réactifs **4-8a**, un mécanisme faisant intervenir un intermédiaire dicationique superélectrophile semble être raisonnable. Cet intermédiaire -présent en faible concentration- pourrait être représenté comme un complexe α -C protoné (dans lequel $\text{X} = \text{Al}_n\text{Cl}_{3n}$) ou par le dication *O,C* diprotoné correspondant (dans lequel $\text{X} = \text{H}$) (schéma 5).

Les intermédiaires monocationiques intervenant dans les réactions de Friedel-Crafts "classiques" ne peuvent pas expliquer les résultats expérimentaux acquis lors de cette étude : en premier lieu, la plus faible réactivité dans l'acide triflique qui est pourtant suffisamment acide pour protoner quantitativement l'oxygène du carbonyle de la fonction amide ;¹⁶ ensuite la réactivité plus marquée des dérivés **6,7a** par rapport à **2,3a** dans l'alkylation du benzène, alors que ces deux derniers produisent des monocations plus électrophiles (charge moins délocalisée) ; enfin la bonne réactivité des amides **5-8a** avec des nucléophiles très faibles tels que le cyclohexane et l'*ortho*-dichlorobenzène. La formation d'un intermédiaire dicationique en faible concentration et en équilibre avec la forme monocationique est très probablement la cause de ce comportement non usuel. Pour les petits amides **2,3a**, l'intermédiaire réactionnel est plus probablement un monocation simple avec protonation ou complexation de l'oxygène du carbonyle. Cette espèce est vraisemblablement suffisamment électrophile pour réagir avec le benzène, mais pas avec le cyclohexane, ni avec l'*ortho*-dichlorobenzène.

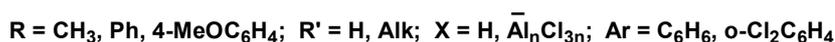
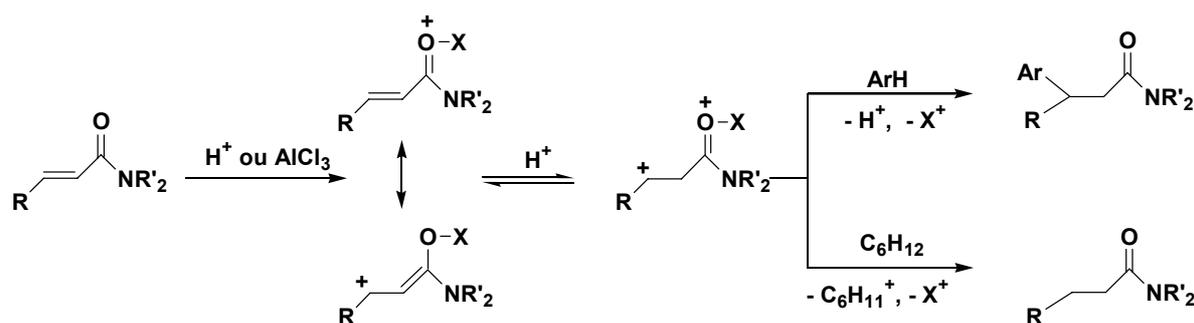


Schéma 5 : chemin réactionnel pour les amides **5-8a**.

La basicité des liaisons C=C et C≡C étant du même ordre,²⁷ un mécanisme similaire peut être proposé avec passage par un dication de type cation vinylique pour les amides acétyléniques **9-10a**. Ce type d'intermédiaire réactionnel a été proposé dans le cas de l'acide 3-phénylpropynoïque, analogue aux amides étudiés.⁷

L'étude des espèces cationiques intermédiaires en milieu superacide en absence de nucléophile a donné lieu à une série d'observations :

- avec les systèmes HSO₃F/SbF₅ dilués dans SO₂ et CF₃SO₃H/SbF₅, les amides **1,5-8a** réagissent même à basse température (-80°C) formant des mélanges de produits non identifiables par simple analyse RMN.

- Dans les superacides de Brønsted HSO_3F et $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, sensiblement plus faibles, la forme monoprotonée des amides **1,5-7a** peut être observée par RMN du proton et du carbone 13.
- La RMN du proton et du carbone 13 du composé **8a** dissout dans les acides HSO_3F et $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, à -80°C et -30°C respectivement, montre une conversion totale de l'amide en une espèce diprotonée sur l'oxygène du carbonyle et sur le carbone en α du carbonyle. Le spectre RMN du proton présenté dans la figure 1 comporte un signal à 4,57 ppm typique des protons du groupe méthylène généré par la protonation du carbone en α . Il faut aussi noter la présence de deux conformères (de configuration *cis* et *trans*), due à la barrière de rotation sur l'axe C-C₆H₄-OCH₃ à la température d'analyse (-76°C). Le proton lié à l'oxygène du carbonyle apparaît à 10,6 ppm dans le massif du proton de l'acide (solvant) et les protons du groupe amine sont à 8,31 ppm. La figure 2 illustre le spectre du dication en ^{13}C . Le signal du carbone du groupe CH₂ apparaît à 34,7 ppm, le carbone β portant la charge vers 176 ppm, et le carbone du carbonyle protoné vers 188 ppm. Les signaux attribués à la partie benzylique sont tout à fait comparables à ceux de l'analogue étudié par Klumpp et coll.²⁸ Ce dication *O,C* diprotoné dans l'acide fluorosulfonique est à comparer avec les dications précédemment caractérisés, générés à partir de l'acide 3,3-diphényl-2-propénoïque (dérivé de l'acide cinnamique),⁸ des cétones α,β -insaturées,¹² et des composés cycliques 2-naphthols^{29,30} et 4-hydroxy-N-méthyl-2-(*1H*)quinolinone¹⁹ (schéma 6).

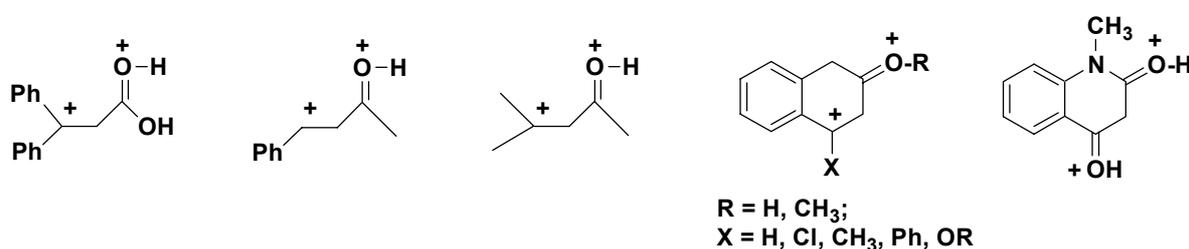
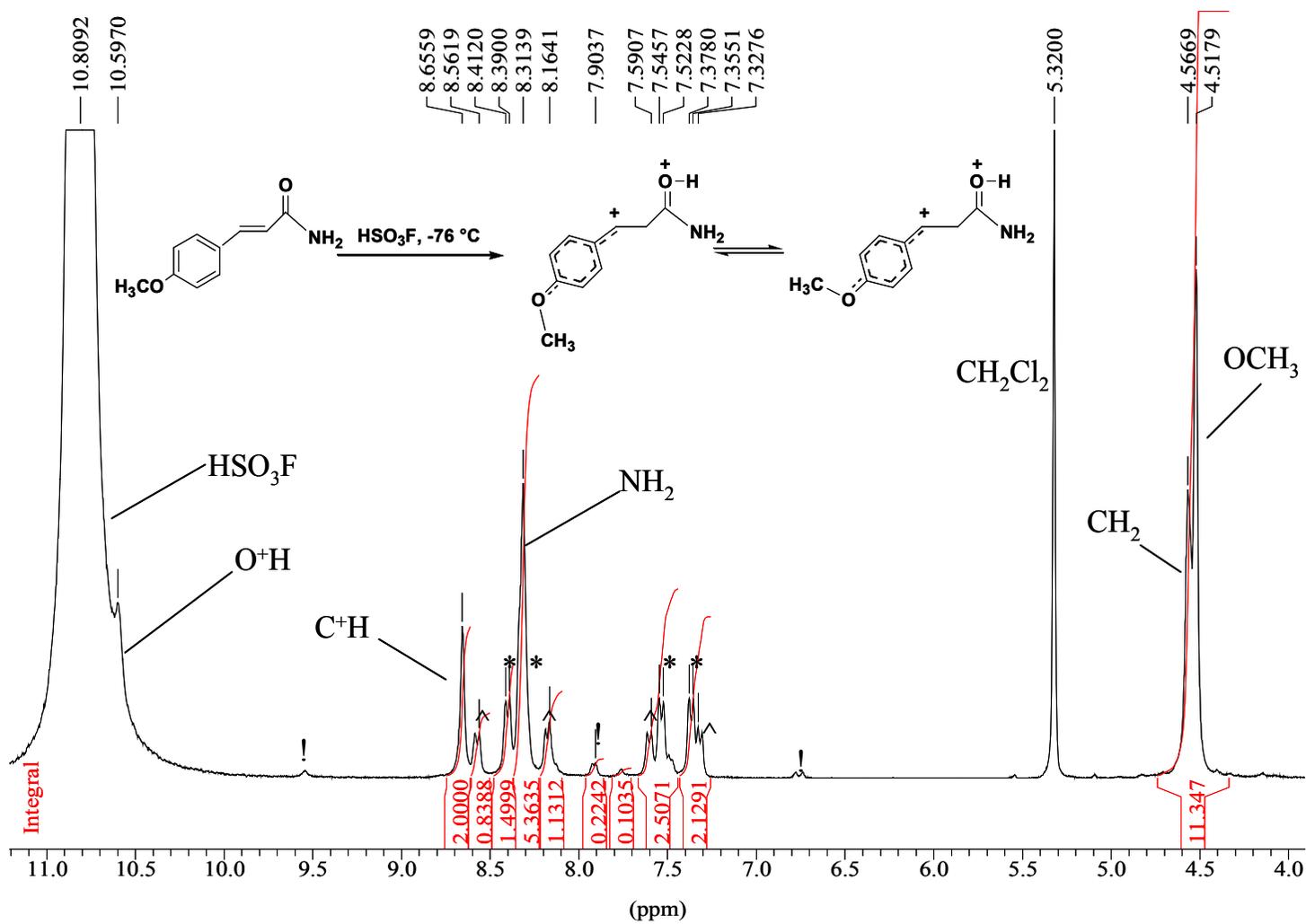


Schéma 6 : dications analogues à celui produit à partir de l'amide **8a** en milieu superacide observés lors de précédentes études.



^ et * correspondent aux protons aromatiques des deux conformères

! : traces du monocation correspondant

Figure 18 : spectre ^1H du dication généré par dissolution de 8a dans HSO_3F à -76°C

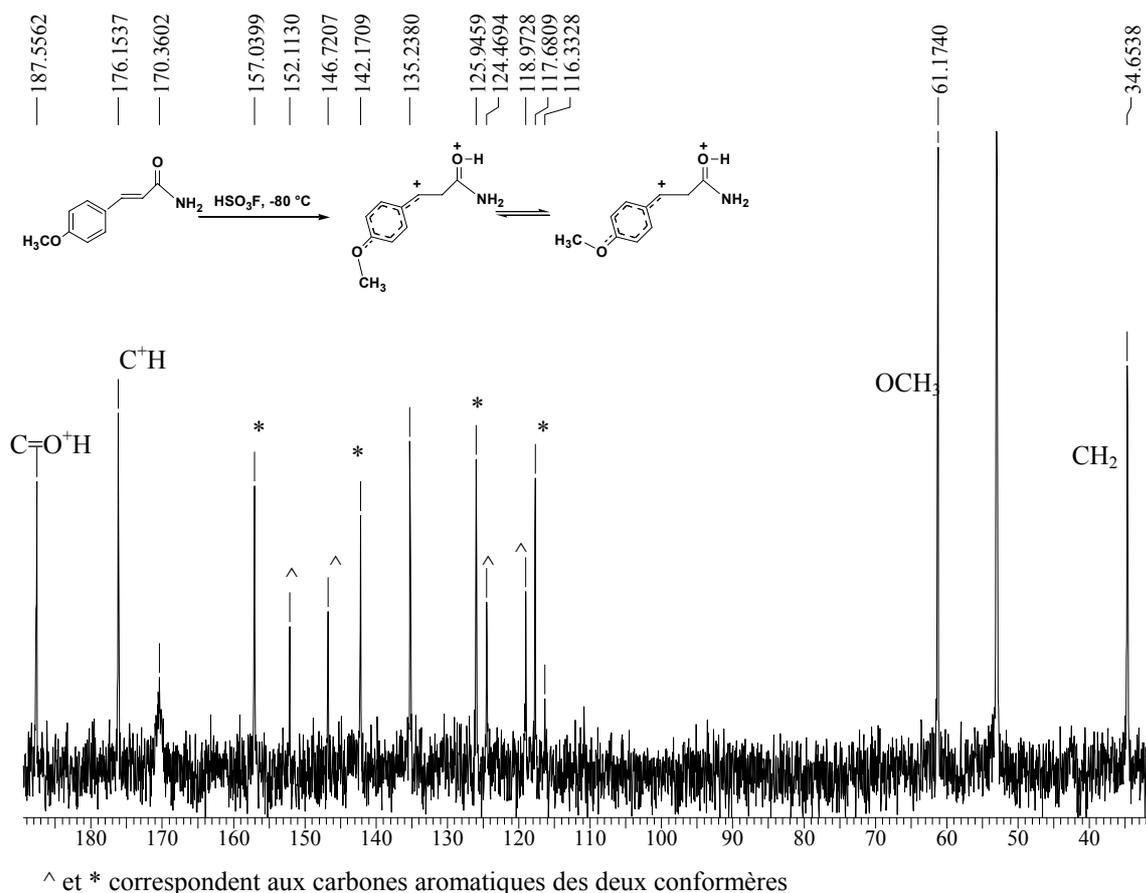


Figure 19 : spectre ^{13}C du dication généré par dissolution de 8a dans HSO_3F à -80°C

D'autres dérivés d'amides formant des carbocations stables en milieu fortement acide ont été étudiés récemment par Klumpp et coll. La présence de groupements facilement protonables de type pyridine ou amine augmente sensiblement le caractère électrophile de l'amide protoné et permet même leur utilisation dans les réactions d'acylation de Friedel-Crafts.³¹ Dans les exemples développés lors de cette étude, c'est la protonation de l'amide qui permet au site électrophile adjacent (la double liaison protonée) de réagir avec des nucléophiles comme l'*ortho*-dichlorobenzène ou le cyclohexane.

Les réactions étudiées ont également un intérêt pour la synthèse des dérivés de 3-arylpropionamides, qui sont des intermédiaires largement employés en synthèse organique.³²⁻³⁵ L'emploi de AlCl_3 permet de s'affranchir des problèmes consécutifs à la présence d'eau. En effet si les traces d'eau diminuent fortement l'acidité des superacides liquides,³⁶ elles sont plus bénéfiques pour la réactivité du trichlorure d'aluminium. Pour une production à grande échelle, par contre, le problème de la formation de grandes quantités de sels métalliques limite l'intérêt d'employer ces acides de Lewis. Généralement, les systèmes superacides ne sont pas

facilement régénérables après les opérations de séparation.³⁷ Les catalyseurs acides solides de la famille des zéolithes ou des oxydes métalliques à propriété acide pourraient être l'alternative idéale, puisqu'ils sont facilement séparables et, dans la plupart des cas, recyclables après une étape de calcination. Dans la partie suivante, nous avons donc essayé de transposer ces réactions sur des acides solides.

III. Applications des acides solides aux réactions impliquant des superélectrophiles.

L'application des solides acides à la chimie fine est un sujet en plein essor comme en témoigne le nombre important d'articles parus ces dernières années.³⁸⁻⁴⁴ De nombreux exemples de réactions acido-catalysées ont été étudiés : l'alkylation, l'acylation, l'hydroxyalkylation, l'estérification, etc... Généralement les exemples répertoriés, même dans le cas des réactions de Friedel-Crafts, ne nécessitent pas l'emploi de superacide ou de larges excès d'acide de Lewis dans les milieux conventionnels. Dans leur grande majorité, ces études se concentrent en effet sur l'interaction entre un électrophile classique et un nucléophile plutôt activé (de type anisole, toluène pour les aromatiques). Pour notre étude, l'électrophile à générer n'est pas simplement un carbonyle protoné comme nous venons de le voir. Les acides solides les plus employés (zéolithes, zircons sulfatés, hétéropolyacides ou encore Nafion-H) ont une acidité intrinsèque nettement plus faible que les superacides. En effet, si les superacides sont caractérisés par des acidités de Hammett de l'ordre de $-12 < H_0 < -24$ (voir chapitre 1), les zéolithes,⁴⁵ zircons sulfatés⁴⁶ ou Nafion⁴⁷ n'exhibent pas des acidités plus importantes que $H_0 = -8$. Néanmoins, la structure de l'acide solide compense le manque d'acidité, puisque la charge créée par une protonation ou une complexation est délocalisée efficacement grâce à l'assistance des atomes du réseau. Ainsi, on explique souvent la réactivité des acides solides par l'intervention d'un état de transition carbocationique fortement solvaté par les paires d'électrons des oxygènes du solide.⁴⁸ Les enzymes constituent un autre exemple de système, non superacide mais capable de reproduire des réactions qui nécessitent l'emploi de superacide en milieu homogène.⁴⁹ Ceci montre parfaitement qu'une géométrie optimale de la structure du donneur de proton par rapport au substrat à activer permet de s'affranchir de la superacidité.

Les réactions testées au cours de cette étude englobent notamment les réactions d'alkylations et de cycloalkylation de type Friedel-Crafts (tableau 2) mais aussi la réduction ionique par le cyclohexane (tableau 3). Dès les premières expériences, un excès de sites acides du solide est apparu comme une condition nécessaire pour que la réaction ait lieu. Dans

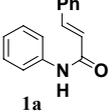
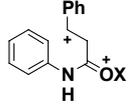
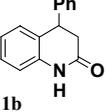
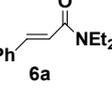
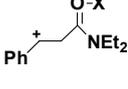
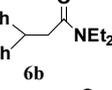
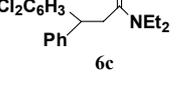
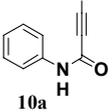
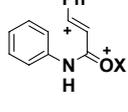
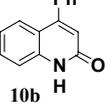
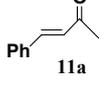
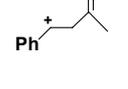
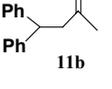
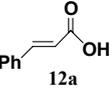
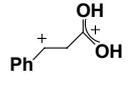
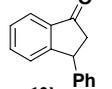
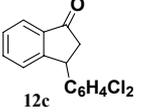
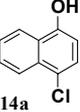
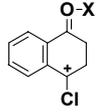
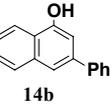
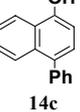
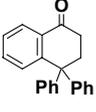
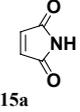
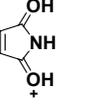
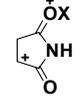
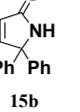
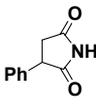
une expérience typique, environ 1g de zéolithe HUSY préalablement activée est déposée dans un tube en verre épais (Ace Pressure Tube®), puis le substrat étudié est ajouté (typiquement de 3 à 15 fois moins que le nombre de sites acides) en solution dans environ 4mL de l'aromatique choisi ou de cyclohexane. Le tube est ensuite fermé précautionneusement et mis dans un bain d'huile à 130°C avec agitation magnétique. A la fin de la réaction, après refroidissement, le mélange réactionnel est hydrolysé et l'extraction avec de l'éther permet une isolation des produits, puis leur analyse par spectroscopie RMN et autres méthodes analytiques.

Dans les différents tableaux récapitulatifs présentés par la suite, il est important de souligner l'excès de sites acides utilisé et nous avons également rappelé les résultats obtenus dans les études précédentes en milieu superacide lorsque c'était possible.

III. 1. Substitution (super)électrophile aromatique sur acides solides

Le tableau 2 montre les résultats obtenus en substitution électrophile aromatique. La cyclisation intramoléculaire des composés **1a** et **10a** montre que le solide doit être sélectionné préalablement. Ainsi le Nafion est adapté pour la cyclisation du dérivé acétylénique **10a**, mais il n'est que très peu actif dans les conditions utilisées pour le dérivé éthylénique **1a**. De même, la zéolithe HUSY (faujasite), qui présente une structure à supercages, est plus adaptée que la ZSM-5 (MFI) à plus petits pores, où la réaction ne peut avoir lieu à l'évidence. La zircone sulfatée a une activité proche de la zéolithe HUSY pour ce type de réaction, mais pour des raisons pratiques, nous nous sommes concentrés sur cette dernière pour les autres expériences. En présence d'un solvant permettant les essais à plus hautes températures (190°C), il apparaît que même en présence d'un excès de **1a**, la réaction a lieu bien qu'elle soit bien plus lente. Les autres réactions présentées font intervenir une molécule de solvant. La réactivité de **6a** est particulièrement intéressante : non seulement l'alkylation du benzène se révèle efficace, mais il faut noter l'excellent rendement de la réaction avec l'*ortho*-dichlorobenzène. Ce dernier résultat apporte une preuve expérimentale que la zéolithe, dans les conditions opératoires choisies, peut générer une espèce suffisamment électrophile pour réagir avec cet aromatique désactivé. La 4-phényl-3-butène-2-one (**11a**) réagit avec le benzène pour donner l'adduit saturé 4,4-diphénylbutan-2-one (**11b**) dans un rendement de 55% en 1 heure. Ce résultat dépend fortement de la préparation de l'expérience, puisqu'en présence d'eau, la benzalacétone subit la réaction inverse de condensation aldolique en acétone et en

benzaldéhyde, dont la condensation avec le benzène conduit au triphénylméthane. Cette réaction en compétition ici avec la réaction cible sera étudiée plus tard lors de la discussion sur les mécanismes impliqués sur les acides solides. L'acide cinnamique (**12a**) a fait l'objet de nombreuses études en milieu superacide^{8,9} et la distribution des produits obtenus dans l'alkylation du benzène et de l'*ortho*-dichlorobenzène catalysée par la zéolithe HUSY est identique. L'obtention d'indanone substituée, dans les deux cas, est facilitée par la présence du groupe carboxyle adjacent au site électrophile. La conversion du 1-naphthol (**13a**) en 1-tétralone (**13b**) substituée en position 4 par un phényle est également réalisable avec la zéolithe, tout comme celle du 4-chloro-1-naphthol **14a**. Dans ce cas, le HCl dégagé lors de l'élimination semble accélérer le processus. Il faut noter dans le dernier cas, que la distribution des produits est plus proche de celle observée avec le trichlorure d'aluminium qu'avec l'acide triflique, suggérant une participation importante de l'acidité de Lewis de la zéolithe. Le même commentaire est illustré par la réactivité du maléimide **15a**. Pour ces deux dernières réactions, le Nafion, dont on peut prédire une acidité purement de type Brønsted, est totalement inactif.

Composé	Superelectrophile, ^a X = H or Al _n Cl _{3n} ⁻ , Al _n Br _{3n} ⁻	Produit	conditions réactionnelles, (étude précédente / cette étude)	(%) Rendements (équivalents d'acide utilisés)
 1a		 1b	Acide polyphosphorique (PPA), 130 °C, 0.15 h CF ₃ SO ₃ H, 25 °C, 5 h ZrO ₂ /SO ₄ ⁻² , benzène, 120 °C, 15 h HUSY, benzène, 130 °C, 15 h HUSY, o-dichlorobenzène, 190 °C, 27 h HUSY, o-dichlorobenzène, 190 °C, 25 h HZSM-5, benzène, 120 °C, 2 h Nafion SAC-13, benzène, 130 °C, 20 h	90 ⁵⁰ (~50) 82 ¹⁹ (~8) 98 (10) 90 (4) 100 (2) 20 (0,7) - (10) 6 (5)
 6a		 6b	AlCl ₃ , benzène, 25 °C, 0.5 h CF ₃ SO ₃ H, benzène, 25 °C, 15 h HUSY, benzène, 130 °C, 70 h	100 (2,5) 100 (7) 97 (10)
 6c			AlCl ₃ , o-dichlorobenzène, 25 °C, 6 h HUSY, o-dichlorobenzène, 190 °C, 15h	95 (6) 85 (5)
 10a		 10b	Acide polyphosphorique (PPA), 120 °C, 0.5 h CF ₃ SO ₃ H, 25 °C, 100 h HUSY, benzène, 130 °C, 1 h Nafion SAC-13, benzène, 130 °C, 3 h	81 ⁵¹ (~50) 97 (10) 95 (10) 70 (5)
 11a		 11b	AlCl ₃ , benzène, 20 °C, 1 h CF ₃ SO ₃ H, benzène, 23 °C, 24 h HUSY, benzène, 130 °C, 1 h	70 ^{12,52} (5) 60 ^{12,53} (10) 55 (5)
 12a		 12b	CF ₃ SO ₃ H, benzène, 25 °C, 14 h CF ₃ SO ₃ H, benzène, 80 °C, 16 h HUSY, benzène, 130 °C, 64 h	68 ⁸ (100) 86 ⁹ (5) 67 (20)
 12c			CF ₃ SO ₃ H, o-dichlorobenzène, 25 °C, 20 h HUSY, o-dichlorobenzène, 130 °C, 21 h	91 ⁸ (100) 82 (20)
 13a		 13b	AlCl ₃ , benzène, 20 °C, 16 h HF-SbF ₅ , 0 °C, 2 h HUSY, benzène, 130 °C, 70 h HUSY/HCl, benzène, 130 °C, 40 h	90 ⁵⁴ (3,5) 90 ⁵⁴ (20) 72 (4) 90 (4)
 14a		 14b	HF-SbF ₅ , -5 °C, 0.5 h	82 ⁵⁴ (20)
 14c		 14c'	AlCl ₃ , benzène, 80 °C, 1 h HUSY, benzène, 130 °C, 3 h Nafion SAC-13, benzène, 130 °C, 15h	75 ⁵⁴ (3,5) 70 (10) - (5)
 15a	 ou 	 15b	CF ₃ SO ₃ H, 20 °C, 40 h	69 ⁵⁵ (20)
		 15b'	AlCl ₃ , benzène, 20 °C, 36 h AlBr ₃ , benzène, 20 °C, 4 h HUSY, benzène, 130 °C, 24 h Nafion SAC-13, benzène, 130 °C, 45 h	83 ⁵⁵ (3) 95 ⁵⁵ (3) 95 (10) - (10)

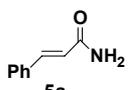
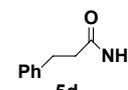
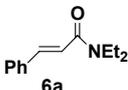
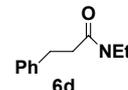
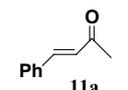
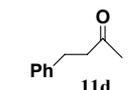
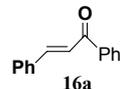
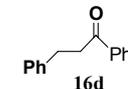
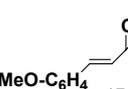
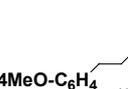
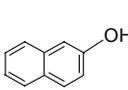
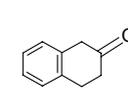
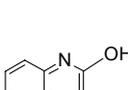
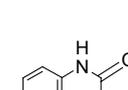
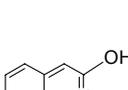
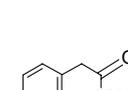
^a intermédiaires observés ou attendus en milieu superacide

Tableau 9 : substitutions superélectrophiles des aromatiques avec les solides acides

III.2. Réduction ionique sur les solides acides

Le tableau 3 illustre la réactivité de certains dérivés carbonylés α,β -insaturés pour la réduction ionique sélective de la double liaison par le cyclohexane (donneur d'hydrure) en présence de zéolithe HUSY. Les dérivés amides **5,6a** produisent les composés saturés correspondants relativement proprement. Dans ce type de réactions, comme dans le cas de la substitution aromatique, l'excès de sites acides apparaît comme un facteur clé, gouvernant la vitesse de la transformation. Les expériences menées avec la benzalacétone **11a** démontrent clairement l'influence d'une réduction du nombre de sites dans le milieu. D'un point de vue général, les composés α,β -insaturés **5,6,11,16,17a** réagissent très proprement en présence d'un large excès de sites acides (pour une idée claire de l'excès, on rappelle le rapport massique caractéristique lors de ces expériences : 1g de zéolithe pour environ 30mg de produit). Le 2-naphthol **18a** et la 2-hydroxyquinoline **19a** ne sont réduits qu'avec de faibles rendements dans les conditions expérimentales employées, tout comme avec les acides de Lewis classiques. Ce déficit de réactivité peut être expliqué par l'équilibre de ce type de réaction qui est déplacé vers les réactifs comportant un caractère aromatique thermodynamiquement plus favorable. Ainsi, si la tétralone **18d** cible est testée comme réactif, en présence de zéolithe HUSY et de cyclohexane, le 2-naphthol est obtenu avec 30% de rendement après 20h à 130°C, alors qu'en absence de cyclohexane (considérant le cation cyclohexyle généré comme l'accepteur d'hydrure) avec le tétrachlorure de carbone en solvant, cette réaction n'a pas lieu. La régiosélectivité de la réduction du dérivé **19a** est la même qu'avec AlCl_3 , alors que le système $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H-SbF}_5$ ne permet d'obtenir que le produit réduit spécifiquement sur le cycle entièrement carboné. Dans ce cas encore, la zéolithe montre un comportement plus proche de celui des acides de Lewis.

La principale différence entre les superacides et la zéolithe, dans ces réactions, est la production de quantités stoechiométriques de dimères du cyclohexane $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ provenant de l'alkylation du cyclohexane avec le cation cyclohexyle créé suite au transfert d'hydrure. Avec la zéolithe, l'absence de telles espèces dans le milieu réactionnel pourrait être expliquée par la rapide déprotonation du cation cyclohexyle, suivie des processus d'oligomérisation craquage bien connus à la surface des solides acides.

Substrat	Produit désiré	Conditions réactionnelles, Études précédentes / cette étude	(%)Rendements (équivalents de sites acides)
 5a	 5d	AlCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ , 25 °C, 1 h HUSY, 130 °C, 50 h	Mélange complexe 67^a (15)
 6a	 6d	HUSY, 130 °C, 24 h	50^{a,b} (15)
 11a	 11d	AlCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ , 25 °C, 1 h CF ₃ SO ₃ H, 25 °C, 5 h CF ₃ SO ₃ H-SbF ₅ , 25 °C, 10 min HUSY, 130 °C, 6 h HUSY, 130 °C, 15 h HUSY, 130 °C, 15 h	18 (3,5) ¹¹ pas de réaction ¹¹ 9 (10) ¹¹ 83,^a 70^c (15) 58^a (6) 5^a (3)
 16a	 16d	HUSY, 130 °C, 5 h	85^a (15)
 17a	 17d	AlCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ , 25 °C, 3 h CF ₃ SO ₃ H-SbF ₅ , 25 °C, 5 min HUSY, 130 °C, 6 h	85 (3,5) ¹¹ 80 (10) ¹¹ 95^a (15)
 18a	 18d	AlCl ₃ -HCl, CH ₂ Cl ₂ , 25 °C, 7 h HUSY, 130 °C, 60 h HUSY/HCl, 130 °C, 18 h	19 ⁵⁶ 10^b(15) 20^b(15)
 19a	 19d	AlCl ₃ , 90 °C, 24 h HUSY, 130 °C, 20 h HUSY/HCl, 130 °C, 18 h	80 ¹⁹ 7^b (15) 15^b (15)
 20a	 20d	AlCl ₃ , 90 °C, 3 h HUSY, 130 °C, 20 h HUSY/HCl, 130 °C, 40 h	67 ⁵⁷ Pas de réaction^d

^a conversion déterminée par RMN

^b le reste est du réactif

^c isolé, purifié par CCM.

^d le réactif est récupéré par extraction avec une solution aqueuse de HCl sous forme de sel.

Tableau 10 : réduction ionique par le cyclohexane avec la zéolithe HUSY

La zéolithe HUSY est donc capable de reproduire une réactivité typique des systèmes proprement superacides. Dans le but de mieux cerner les mécanismes intervenant à la surface du solide, et aussi pour souligner les limites de cette application, nous avons entrepris l'étude

de deux systèmes moléculaires modèles. Dans un premier temps, les réactions de cyclisation intramoléculaire des dérivés de type 1-phényle-2-propèn-1-one vont nous permettre de distinguer les cas où un monocation intervient de ceux où un intermédiaire à caractère plus électrophile est impliqué. Puis nous nous intéresserons à la réactivité du benzaldéhyde comme molécule modèle, afin de bien cerner les différences entre milieux proprement superacides et les acides solides.

III.3 Cyclisation des dérivés 1-phényle-2-propèn-1-one en 1-indanones avec les acides solides. Intermédiaires mono et dicationiques.

Les dérivés phényle-vinyle cétone peuvent être cyclisés en 1-indanones correspondantes en présence d'acides forts ou de superacides (schéma 7).⁵⁸⁻⁶⁰ Pour certaines de ces transformations, des intermédiaires dicationiques ont été proposés.⁶¹

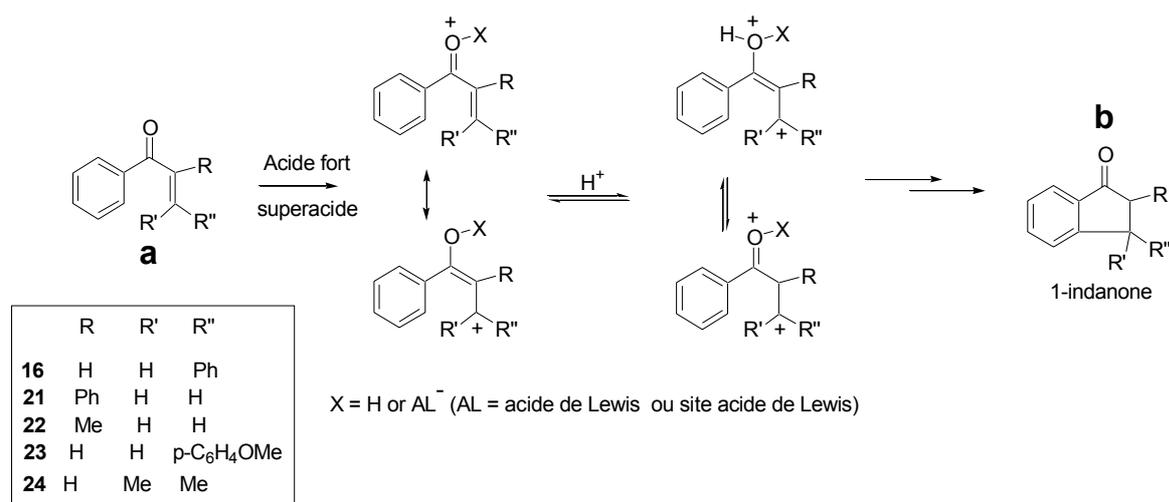
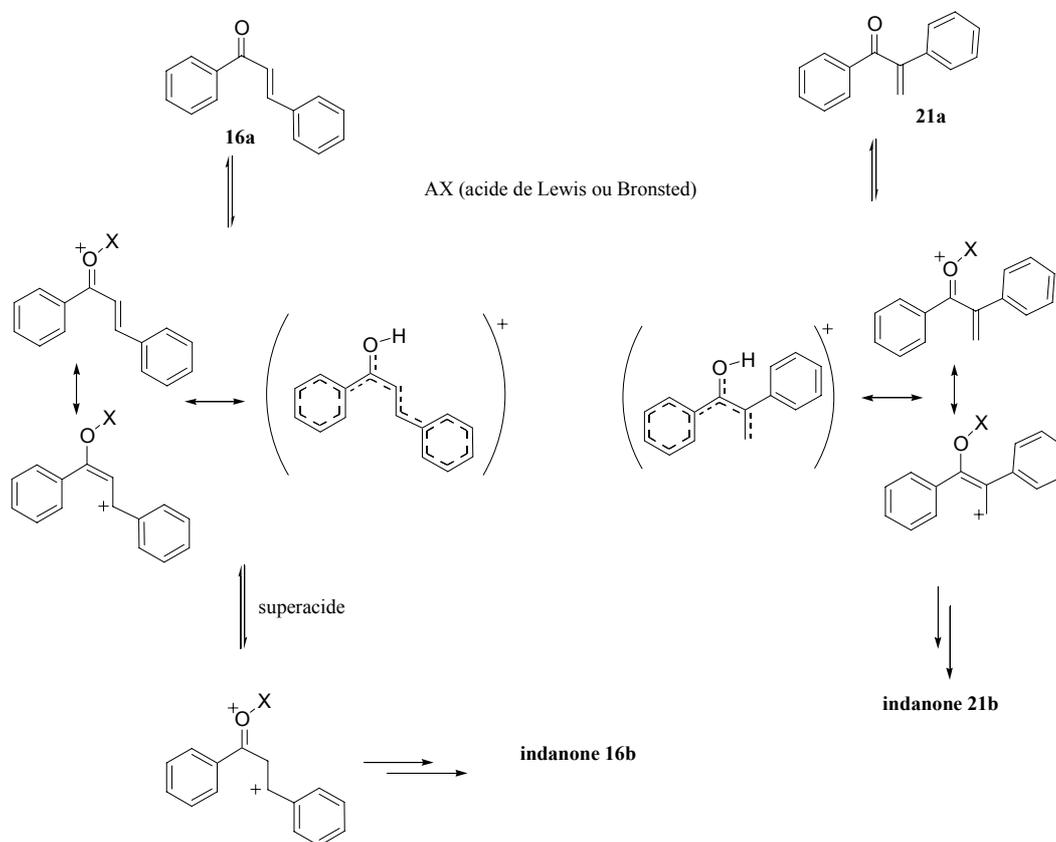


Schéma 7 : synthèse d'indanone par cyclisation intramoléculaire en milieu (super)acide.

Parmi les réactifs testés, il est intéressant de comparer la chalcone **16a** avec son isomère de position 1,2-diphényle-2-propénone **21a** (tableau 4, lignes 1-13). En effet, ils subissent la cyclisation intramoléculaire en présence de divers acides solides comme la zéolithe HUSY, mais aussi la zircone sulfatée ou encore l'hétéropolyacide H₃PW₁₂O₄₀ à 130°C dans les conditions expérimentales précédemment décrites. Il est remarquable que le dérivé **21a** donne la 2-phénylindanone **21b** même en présence d'une quantité catalytique de zéolithe, alors que la cyclisation de la chalcone nécessite un excès d'au moins 2,5 équivalents de sites acides. Une situation analogue a été décrite en milieu superacide : la 1,2-diphényle-2-propénone se réarrange à température ambiante en **21b**, même dans des mélanges comme

CF₃SO₃H/CF₃CO₂H dont l'acidité est comprise entre H₀ -9 et -14, alors que la chalcone **16a** est inerte dans l'acide triflique (H₀ -14) même à 80°C⁶¹ et ne réagit qu'en présence de systèmes superacides, tels que AlCl₃-NaCl ou d'acide polyphosphorique à températures élevées (130 à 200°C). Or les cétones conjuguées similaires à **16a** et **21a** sont généralement complètement protonées sur l'oxygène du carbonyle à une acidité d'environ H₀ -9.⁶¹ On peut donc aisément imaginer deux cas bien distincts pour l'activation des deux composés. Dans le premier cas, pour **21a** une monoprotonation suffirait pour la cyclisation, alors que dans le cas de la chalcone **16a**, structure qui permet la délocalisation totale d'une charge, une double protonation est nécessaire, expliquant les conditions drastiques requises pour sa cyclisation (schéma 8).



Scheme 8 : délocalisation des charges pour la chalcone 16a et son isomère 21b. Passage par un mono- ou un di-cation.

Sur la zéolithe, les études RMN ont montré la formation de cations *O*-protonés de la famille du cation représenté dans le schéma 8.⁴⁵ Le passage par un intermédiaire plus activé qu'un simple monocation nécessiterait l'apport d'un excès de sites acides provenant de la zéolithe. Comme le montre le tableau 4 (ligne 3), lorsque cet excès ne dépasse pas deux équivalents, la cyclisation n'est accomplie que dans une proportion négligeable. Les 14% de

rendement sont atteints très vite lorsqu'on utilise un rapport molaire acide/énone 2/1. Comme l'indiquent les résultats après 60, 90 et 140h, le milieu réactionnel n'évolue plus dans le sens de la cyclisation. Par contre la cyclisation de **21a** n'est pas bloquée de cette façon et se déroule même en présence de quantités catalytiques de sites acides (lignes 12 et 13). La comparaison de la réactivité des dérivés **22-24a** permet de renforcer ce raisonnement. La 1-phényle-2-méthyle-2-propénone **22a** se comporte exactement comme **21a**, ne nécessitant pas un excès de sites acides pour la transformation. Les deux autres dérivés avec des groupes « donneurs » d'électrons en position R' et R'', quant à eux, ne se réarrangent qu'en présence d'un excès de sites acides similairement à la chalcone.

entrée	énone	Acide	Rapport massique acide/énone	Rapport molaire sites acides/énone	Solvant	Temps (h)	Rendements en indanone (%) ^a
1	16a	HUSY	5.5	5	C ₆ H ₄ Cl ₂	60	16b (81) ^c
2	16a	HUSY	2.8	2.5	C ₆ H ₄ Cl ₂	120	16b (80) ^c
3	16a	HUSY	2.25	2	C ₆ H ₄ Cl ₂	60	16b (14) ^b
4	16a	HUSY	2.25	2	C ₆ H ₄ Cl ₂	90	16b (14) ^b
5	16a	HUSY	2.25	2	C ₆ H ₄ Cl ₂	140	16b (14) ^b
6	16a	HUSY	2.25	2	CCl ₄	60	16b (7) ^b
7	16a	HUSY	1.25	1.1	C ₆ H ₄ Cl ₂	60	16b (6) ^b
8	16a	ZrO ₂ /SO ₄ ⁻²	23	3	CCl ₄	15	16b (75)
9	16a	ZrO ₂ /SO ₄ ⁻²	7	1	CCl ₄	15	16b (14) ^b
10	16a	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	45	10	CCl ₄	15	16b (20) ^b
11	21a	HUSY	1.7	1.5	C ₆ H ₆	15	21b (>95)
12	21a	HUSY	1.1	1	C ₆ H ₆	15	21b (84)
13	21a	HUSY	0.55	0.5	C ₆ H ₆	15	21b (60) ^b
14	22a	HUSY	2.3	1.5	C ₆ H ₆	15	22b (53) ^b
15	22a	HUSY	1.5	1	C ₆ H ₆	200	22b (46) ^b
16	22a	HUSY	0.8	0.5	C ₆ H ₆	80	22b (17) ^b
17	23a	HUSY	9.1	10	CCl ₄	40	23b (63) ^d
18	23a	HUSY	4.7	5	CCl ₄	40	23b (13) ^b
19	23a	HUSY	1.9	2	CCl ₄	40	23b (6) ^b
20	24a	HUSY	6.7	5	CCl ₄	10	24b (95)
21	24a	HUSY	2.7	2.5	CCl ₄	30	24b (24) ^b

^a déterminés par RMN du ¹H. Les autres analyses effectuées (analyse élémentaire, point de fusion) sur les indanones sont en accord avec la littérature (ref. 59, 61). ^b récupération d'une grande part du réactif de départ. ^c Le mélange réactionnel contient de 2 à 7% de produit arylé 1,1,3triarylpropanone résultant de l'addition d'une molécule de dichlorobenzène (voir ci-après). ^d ce rendement tient compte des produits de la déméthylation.

Tableau 11 : Effet du nombre de sites acides sur la cyclisation des énonés en indanone en présence de solides acides

Ces résultats, en dehors de leur grand intérêt pratique dans l'optique d'une synthèse de d'indanone avec utilisation de solides régénérables, renforcent l'hypothèse d'un mécanisme

faisant intervenir un intermédiaire au caractère électrophile peu commun. Ces intermédiaires superélectrophiles semblent nécessiter, dans les conditions opératoires utilisées, un excès de sites acides. Parmi les composés réactifs nécessitant ce type d'activation, la chalcone est tout particulièrement intéressante. En effet, en présence d'un catalyseur acide et de traces d'eau, ce composé est en équilibre avec le benzaldéhyde et l'acétophénone du fait de la réaction bien connue de condensation aldolique inverse. Cette réaction, « parasite » dans un premier temps (voir commentaires sur le tableau 2), va pouvoir nous donner un point de comparaison concernant le caractère électrophile de l'intermédiaire envisagé pour la cyclisation par rapport à l'intermédiaire impliqué dans la condensation du benzaldéhyde avec les aromatiques (réaction parasite). Dans ce but, nous avons réétudié l'hydroxyalkylation de divers aromatiques par le benzaldéhyde en présence de zéolithe.

III.4. Réaction du benzaldéhyde avec les aromatiques et le cyclohexane dans les superacides et les zéolithes.

La condensation du benzaldéhyde avec le benzène en présence d'acides forts a été rapportée pour la première fois en 1886.⁶³ Cette réaction est accomplie généralement en présence d'un excès de trichlorure d'aluminium⁶⁴ et peut être répertoriée dans la famille des réactions d'hydroxyalkylation des aromatiques.⁶⁵ Le produit primaire de la réaction est le diphenylméthanol qui réagit très rapidement en milieu acide avec une seconde molécule de benzène pour former le triphenylméthane en équilibre avec le cation triphenylméthylum (trityle), participant lui-même à des réactions secondaires donnant le diphenylméthane, le triphenylméthanol et d'autres produits (schéma 9). Il est à noter que ce n'est que récemment que ce mécanisme s'est imposé, puisque l'idée générale avant l'étude de Roberts⁶⁶ était que la première étape consistait en une réaction inverse de Gatterman-Koch avec production de monoxyde de carbone (ou ion acylium en milieu très acide).^{67,68} Des études plus récentes de cette réaction en milieu superacide (acide triflique avec $H_0 \sim -14$) ont été menées en parallèle par les groupes de Olah⁶⁹ et Shudo.⁷⁰ Le benzaldéhyde étant protoné sur l'oxygène du carbonyle à une acidité de l'ordre de $H_0 \sim -9/-10$ et la vitesse de la réaction augmentant linéairement avec l'acidité du milieu (H_2SO_4 avec $H_0 \sim -12$ à $CF_3SO_3H/B(OTf)_3$ avec $H_0 \sim -18$), un intermédiaire dicationique, dont la concentration varierait en fonction de l'acidité, a été suggéré. Les études théoriques montrent que parmi les dications envisageables les espèces **A** et **B** sont plus stables qu'une espèce de type **C** où l'oxygène serait doublement protoné (proximité des deux charges). Cependant l'absence d'échange hydrogène/deutérium lorsque le

benzaldéhyde est dissout dans $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{D}$ a poussé Shudo et coll.⁵³ à tout de même proposer ce dernier comme l'intermédiaire réactionnel clé.

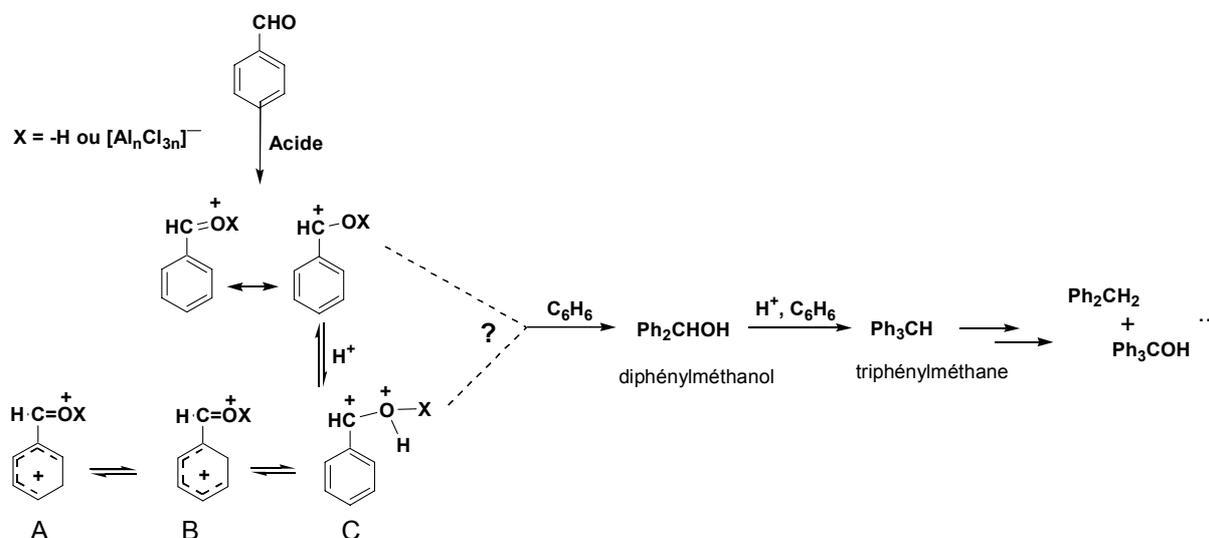


Schéma 9 : schéma réactionnel de la condensation du benzaldéhyde avec le benzène en milieu fortement acide

Plusieurs éléments sont contradictoires dans ces études et la participation d'une espèce dicationique peut être mise en doute sur la base de plusieurs arguments :

- ce dication n'a jamais été observé directement, même dans des milieux superacides très forts comme $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$. Ce n'est que dans le cas du *para*-méthoxybenzaldéhyde que deux charges positives sont mises en évidence sur le carbonyle et le groupe méthoxy.⁷¹ De plus, aucune espèce O,O-diprotonée, présentant une répulsion charge/charge significative, n'a été observée directement à ce jour. Seules des espèces O,C diprotonées, comme dans le cas des amides (figures 1 et 2), sont observables.

- Un dication tel que **A**, **B** ou **C** devrait être suffisamment électrophile pour réagir avec des nucléophiles plus faibles que le benzène, comme le chlorobenzène ou l'*ortho*-dichlorobenzène, mais ce n'est pas le cas, puisque aucun produit de condensation n'est obtenu dans ces cas.⁷²

- L'acétophénone devrait donner un dication plus facilement que le benzaldéhyde grâce à la stabilisation engendrée par le groupe méthyle supplémentaire,⁷³ mais aucune réaction de condensation n'a lieu dans nos expériences, ni avec le benzène, ni avec le toluène dans l'acide triflique à 130°C.

- La condensation du benzaldéhyde avec le benzène peut être effectuée également avec la zéolite HUSY,⁷⁴ dont l'acidité intrinsèque est nettement inférieure à celle des superacides classiques.

Une étude systématique de cette réaction dans différents acides et avec des nucléophiles différents apporte une série d'indices quant à la véritable nature de l'intermédiaire réactionnel. La réaction de condensation du benzaldéhyde avec le benzène initiée par l'acide triflique se déroule dans des conditions douces (entre température ambiante et 50°C) et donne des rendements en triphénylméthane allant de 30 à 90%. Lorsque la zéolithe HUSY (Si/Al = 17,5) est utilisée en quantité stoechiométrique (considérant le nombre de sites acides), la réaction a déjà lieu à 78°C (température d'ébullition du benzène) et se déroule de manière efficace à 150°C donnant 47% de triphénylméthane et des traces de diphenylméthane après 8 heures.⁷⁴

Dans nos expériences avec la zéolithe HUSY à 130°C (Si/Al = 2,5), nous avons tout d'abord fait varier l'excès de sites protoniques (tableau 5). Ainsi avec 25 équivalents de sites, le rendement en triphénylméthane est de 64% au bout de 1h, avec 4 équivalents après 60 heures on obtient 75% de triphénylméthane avec 10% de diphenylméthane. Avec un excès de benzaldéhyde la réaction n'est pas bloquée, mais très lente puisqu'on obtient respectivement 5, 9 et 12% de triphénylméthane et de diphenylméthane après 14, 40 et 60h de réaction. Ces premiers résultats diffèrent de ceux observés dans l'étude de la réactivité des dérivés carbonyles α,β -insaturés, où un excès de sites acides est requis pour obtenir les produits désirés. En se basant sur le raisonnement proposé pour les réactions de cyclisation, ce premier résultat plaide plutôt en faveur d'intermédiaire monocationique.

Rapport massique HUSY/benzaldéhyde	Rapport molaire sites acides/benzaldéhyde	Durée de la réaction (h)	Conversion (%)	Produit (rendement, %) ^a
50	25	1	96	TPM(64), DPM (15)
7.5	4	60	97	TPM (75), DPM (10)
1	0.5	14	9	TPM(1), DPM (4)
		40	16	TPM (2), DPM (7)
		60	22	TPM (2), DPM (10)

^a rendement calculé sur le produit isolé par RMN du proton ; TPM pour triphénylméthane; DPM pour diphenylméthane.

Tableau 12 : condensation du benzaldéhyde avec le benzène catalysée par la zéolithe HUSY (Si/Al = 2,5) à 130°C

La condensation avec le chlorobenzène nécessite des températures élevées : 120°C avec 100 équivalents d'acide triflique et 150°C avec 5 équivalents de sites acides pour la HUSY. Un mélange de di- et triarylméthane chlorés à différents degrés est obtenu. Avec l'*ortho*-dichlorobenzène en revanche, aucune réaction de condensation n'est observée, que ce

soit avec l'acide triflique, le trichlorure d'aluminium ou la zéolithe. Si l'on se réfère aux travaux précédents, mettant en exergue le passage par un intermédiaire dicationique, ce résultat est à nouveau en faveur d'un mécanisme ne faisant intervenir qu'un monocation. D'autant plus que l'analogue isoélectronique du benzaldéhyde, le 3-pyridinecarboxaldéhyde, dont l'activation superélectrophile a été étudiée antérieurement, réagit avec ces trois aromatiques mais aussi avec le nitrobenzène. L'intervention d'un dication protoné sur l'azote du cycle et sur l'oxygène du carbonyle est suggérée et renforcée par son observation directe par spectroscopie RMN en milieu superacide à basse température⁷² (schéma 10).

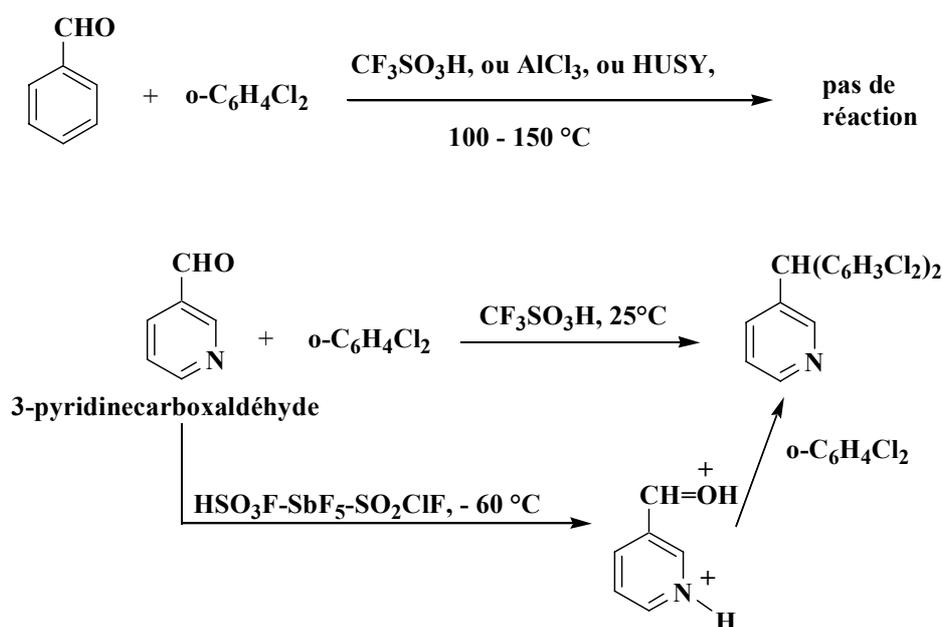


Schéma 10 : réactivité du benzaldéhyde et de son analogue isoélectronique (3-carboxyaldéhyde) avec le dichlorobenzène.

Comme dans le cas de l'acide triflique,⁷⁰ le marquage isotopique des sites acides de la zéolithe, n'aboutit pas à l'incorporation de deutérium dans le benzaldéhyde. Les dications protonés sur l'oxygène du carbonyle et un carbone du cycle aromatique ne semblent donc pas intervenir au cours de la réaction. L'utilisation de benzène perdeutééré comme solvant ne permet pas de confirmer ce dernier résultat car le triphénylméthane échange rapidement ses cycles aromatiques avec le solvant.

Plusieurs arguments crédibilisent, de fait, un intermédiaire monocationique dans l'hydroxyalkylation des aromatiques par le benzaldéhyde, que ce soit dans les superacides liquides ou avec la zéolithe. Par ailleurs, le benzaldéhyde peut être classé en fonction de sa réactivité dans l'hydroxyalkylation du benzène dans la série suivante de composés carbonylés : $\text{Cl}_3\text{CCHO}^{65} > \text{CH}_2\text{O}^{65}$, AlkCHO^{65} , PhCOCF_3^{75} les isomères du nitrobenzaldéhyde,^{65,76} 4-

$\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ ⁷⁵> benzaldéhyde > PhCOCH_3 . Le benzaldéhyde est dans cette liste le composé limite pour la réaction de condensation avec le benzène puisque l'acétophénone est inerte. En effet la stabilisation de la charge par l'effet inductif donneur du groupe méthyle supplémentaire empêche la réaction avec le benzène, bien que l'acétophénone ($\text{pK}_{\text{BH}^+} = 6,15$)⁷⁷ soit protonée plus facilement que le benzaldéhyde ($\text{pK}_{\text{BH}^+} = 6,8$).⁷⁸ Par contre si l'acétophénone monoprotonée est un électrophile trop faible pour interagir avec le benzène, sa condensation avec le toluène est bien connue sur la zéolite.⁷⁹

L'accélération de la condensation du benzaldéhyde avec le benzène, sous l'effet de l'augmentation de l'acidité du milieu réactionnel, n'est pas forcément liée à la génération d'un dication de type **A**, **B** ou **C**. Une hypothèse concevable pour expliquer cette accélération est un déplacement de l'équilibre du premier processus décrit dans le schéma 11, c'est-à-dire l'alkylation d'une première molécule de benzène (espèce I). Une protosolvation efficace de l'espèce (I) générant le dication (II) permettrait l'accélération apparente de la réaction avec l'acidité.

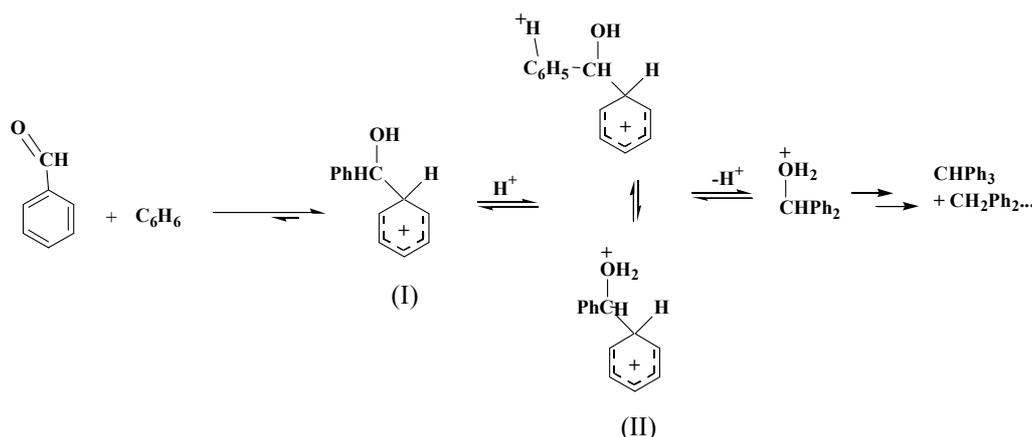


Schéma 11 : équilibre de réaction déplacé par protosolvation de l'intermédiaire réactionnel (I)

Le benzaldéhyde réagit également avec le cyclohexane pour donner le toluène issu de la réduction par transfert d'hydrure. Avec 4 équivalents de trichlorure d'aluminium à 80°C, le rendement en toluène est de 25% avec 35% de benzène et 30% d'isomères du xylène et polyméthyle benzène générés par la transalkylation du toluène.⁸⁰ Le toluène est le seul produit de cette réduction en présence de zéolithe HUSY au bout d'une heure à 130°C dans un rendement faible (7%). A conversion plus élevée, au bout de 20h de réaction, on obtient 50% de toluène accompagné des produits de transalkylation,⁸¹ le benzène (20%) et des xylènes (20%).

La réactivité du benzaldéhyde en présence de superacide, tout comme avec la zéolithe HUSY, peut être expliquée par une activation par une monoprotonation ou

monocomplexation sur l'oxygène du groupe carbonyle. L'augmentation de la vitesse de réaction avec l'acidité, observée en milieu liquide, peut en effet être interprétée par un déplacement de l'équilibre rendu possible par une solvation ou protonation supplémentaire de l'intermédiaire mis en jeu dans la réaction (espèce (II), schéma 11), plutôt que par une double protonation du réactif initial. La possibilité de mener l'hydroxyalkylation du benzène en présence de quantité stoechiométrique ou même catalytique de zéolithe, tend à confirmer cette hypothèse.

En considérant la transformation de la chalcone **16a**, qui est en équilibre avec le benzaldéhyde, du fait de la décondensation aldolique en présence des traces d'eau, indissociables de l'utilisation de la zéolithe, le caractère électrophile des deux intermédiaires mis en compétition peut être comparé. Dans ce but, la chalcone a été mise en réaction en présence de zéolithe HUSY avec trois aromatiques présentant une nucléophilie différente : le benzène, le chlorobenzène, et l'*ortho*-dichlorobenzène. Avec le benzène, le produit majoritaire est le triphénylméthane dont la formation exclusive est très rapide. Avec le chlorobenzène, les deux produits se forment avec une majorité de triarylméthane et le produit de cyclisation **16b**, le rapport étant de 3/1 environ. Avec le nucléophile le plus faible, aucune trace de produit de condensation du benzène avec le benzaldéhyde n'est détectée, et l'indanone **16b** est le seul produit isolé. Ces résultats peuvent être interprétés en terme d'électrophilie ou de superélectrophilie de l'intermédiaire réactionnel. Le benzaldéhyde monoprotoné est un électrophile suffisant pour réagir rapidement avec le benzène mais sa réaction de condensation avec le chlorobenzène est beaucoup plus lente, et aucun produit de condensation n'est détecté en présence de dichlorobenzène. L'intermédiaire engendré suite à l'activation de la chalcone est nettement plus électrophile puisqu'il est capable de réagir avec le dichlorobenzène et le chlorobenzène. L'impossibilité de détecter la formation d'indanone lorsqu'on utilise le benzène est probablement liée à la concentration plus faible de l'intermédiaire activé de la chalcone par rapport au benzaldéhyde protoné, ce qui peut-être considéré comme une conséquence de la double activation nécessaire à la cyclisation.

IV. Conclusions et perspectives

Certaines réactions de substitution électrophile aromatique, notamment avec les composés carbonylés α,β -insaturés, nécessitent des conditions drastiques et une forte acidité. L'exemple des amides α,β -insaturés illustre bien ce type d'alkylation de Friedel-Crafts non classiques. Leur réactivité avec les aromatiques peu nucléophiles, la nécessité d'employer un large excès d'acide fort ou superacide pour mener les réactions et l'observation

spectroscopique d'espèces dicationiques en milieu superacide constituent un ensemble de preuves expérimentales confirmant l'intervention d'intermédiaires à caractère très électrophile (superélectrophiles). Les amides α,β -insaturés sont protonés (ou complexés avec AlCl_3) une première fois sur l'oxygène du carbonyle, puis la double liaison adjacente est protonée générant l'intermédiaire dicationique. Celui-ci réagit alors avec les aromatiques donnant l'amide β -arylé correspondant ou avec le cyclohexane formant alors l'amide saturé.

Les acides solides, notamment la zéolithe Faujasite, malgré une acidité intrinsèque plus faible que les systèmes superacides, montrent une réactivité comparable des dérivés carbonylés α,β -insaturés vis-à-vis des aromatiques peu nucléophiles et du cyclohexane. Sur la base de cette réactivité et des conditions requises (excès de sites acides et température), il apparaît que les solides acides sont capables de générer des intermédiaires ou états de transition superélectrophiles. Les caractéristiques propres aux solides acides microporeux, et particulièrement l'effet de confinement, doivent être pris en compte pour expliquer la possibilité de créer de telles espèces transitoires. La démonstration par observation directe (techniques spectroscopiques) n'est cependant que difficilement envisageable actuellement.

Références

- ¹ Olah, G. A. *Friedel-Crafts and Related Reactions*, vol. I-IV, John Wiley and Sons, New York, 1963-1965.
- ² Olah, G. A. ; Prakash, G. K. S. *Carbocation Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 2004.
- ³ Olah, G. A. ; Schleyer P. V. R. *Carbonium ion*, vol. 1-5, John Wiley and Sons, New York, 1968-1976
- ⁴ Olah, G. A. *Angew. Chem. Int Ed*, **1993**, 32, 767-788, Nenajdenko, V. G.; Shevchenko, N. E.; Balenkova, E. S. *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 229-282, Olah, G. A.; Klumpp, D. A. *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 211-220
- ⁵ Olah, G. A.; Germain, A.; Lin, H. C.; Forsyth, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2928.
- ⁶ Koncos, R.; Friedman, B.S. in *Friedel-Crafts and Related Reactions* (Ed.: G. A. Olah), Interscience, New York, 1964, vol. II/1, 289-412.
- ⁷ Ohwada, T.; Yamagata, N.; Shudo, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1364-1373.
- ⁸ Rendy, R.; Zhang, Y.; McElrea, A.; Gomez, A.; Klumpp, D. A. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 2340-2347.

- ⁹ Prakash, G. K. S.; Yan, P.; Torok, B.; Olah, G. A. *Catal. Lett.* **2003**, *87*, 109-112.
- ¹⁰ (a) Jacquesy, J. C.; Jacquesy, R.; Joly, G. *Tetrahedron Lett.* **1974**, *51-52*, 4433-4336 ; (b) Coustard, J. M.; Douteau, M. H.; Jacquesy, J. C.; Jacquesy, R. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *25*, 2029-2030.
- ¹¹ Koltunov, K. Yu.; Repinskaya, I. B.; Borodkin, G. I. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, *37*, 1534-1541.
- ¹² Koltunov, K. Yu.; Repinskaya, I. B. *Russ. J. Org. Chem.* **1994**, *30*, 97-100.
- ¹³ Farcasiu, D.; Ghenciu, A. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6050-6052.
- ¹⁴ Barclay, L. R. C. in *Friedel-Crafts and Related Reactions* (Ed.: G. A. Olah), John Wiley and Sons, New York, 1964, vol. II/2, 873.
- ¹⁵ Anderson, K. W.; Tepe, J. *J. Org. Lett.* **2002**, *4*, 459-461.
- ¹⁶ Olah, G. A.; White, A. M.; O'Brien, D. H. in *Carbonium ion*, (Ed. G. A. Olah, P. R. Schleyer), John Wiley and Sons, New York, 1973, vol. IV, 1748-1754
- ¹⁷ Bagno, A.; Scorrano, G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1536-1544.
- ¹⁸ Bagno, A.; Kantlehner, W.; Scherr, O.; Vetter, J.; Ziegler, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *16*, 2947-2954.
- ¹⁹ Koltunov, K. Yu.; Prakash, G. K. S.; Rasul, G.; Olah, G. A. *Heterocycles* **2004**, *62*, 757-772.
- ²⁰ Manimaran, T.; Thiruvengadam, T. K.; Ramakrishnan, V. T. *Synthesis* **1975**, 739-741.
- ²¹ Johnston, K. M. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 5595-5598,
- ²² Wang, T.-C.; Chen, Y.-L.; Lee, K.-H.; Tzeng, C.-C. *Synthesis* **1997**, 87-90.
- ²³ Iwai, I.; Hiraoka, T. *Chem. Pharm. Bull.* **1963**, *11*, 638-643.
- ²⁴ Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Sommer J. in *Superacids*, John Wiley and Sons, New York, 1985, ch. 2, 37
- ²⁵ Smith, G. P.; Dworkin, A. S.; Pagni, R. M.; Zingg, S. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 5075-5077
- ²⁶ Taylor, R. *Electrophilic Aromatic Substitution*, John Wiley and Sons, New York, 1990, ch. 2.
- ²⁷ Tidwell, T. T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 20-32.
- ²⁸ Klumpp, D. A.; Aguirre, S. L.; Sanchez, G. V.; Leon, S. *J. Org. Lett.* **2001**, *3*, 2781-2784.

- ²⁹ Repinskaya, I. B.; Koltunov, K. Yu.; Shakirov, M. M.; Koptuyug, V. A. *J. Org. Chem. USSR*. **1992**, *28*, 785-793.
- ³⁰ Koltunov, K. Yu.; Repinskaya, I. B.; Shakirov, M. M.; Shchegoleva, L. N. *Russ. J. Org. Chem.* **1994**, *30*, 88-96.
- ³¹ Klumpp, D. A.; Rendy, R.; Zhang, Y.; Gomez, A.; McElrea, A. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1789-1792
- ³² Elz, S.; Kramer, K.; Pertz, H. H.; Detert, H.; Laak, A.M.; Kuhne, R.; Schunack, W. *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 1071-1084.
- ³³ Froimowitz, M.; Wu, K.-M.; Moussa, A.; Haidar, R. M.; Jurayj, J.; George, C.; Dardner, E. L. *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 4981-4992.
- ³⁴ Oi, S.; Taira, A.; Honma, Y.; Inoue, Y. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 97-99.
- ³⁵ Quallich, G. J. brevet U.S.A, 5196607, 1993.
- ³⁶ Gillespie, R. J.; Liang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6053-6057.
- ³⁷ Booth, B. L.; El-Fekky, T. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 2441.
- ³⁸ Revue sur les procédés industriels : Tanabe, K.; Hoelderich, W. F. *Appl. Catal. A* **1999**, *181*, 399-434
- ³⁹ Revue sur les étapes de protection/déprotection par les acides solides : Sartori, G.; Ballini, R.; Bigi, F.; Bosica, G.; Maggi, R.; Righi, P. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 199-250
- ⁴⁰ Brunel, D.; Blanc, A. C.; Galarneau, A.; Fajula, F. *Catal. Today* **2002**, *73*, 139-152
- ⁴¹ Corma, A. *J. Catal.*, **2003**, *216*, 298-312
- ⁴² Guisnet, M.; Gilson, J. P. *Zeolites for cleaner technologies*, Catal. Sci. Series, vol.3 (Ed: G. J. Hutchings), Imperial College Press, 2002.
- ⁴³ Sen, S. E.; Smith, S. M.; Sullivan, K. A. *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 12657-12698
- ⁴⁴ De Vos, D. E.; Jacobs, P. A. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2005**, *82*, 293-304
- ⁴⁵ Haw, J. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, 5431
- ⁴⁶ Drago, R. S.; Kob, N. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 3360
- ⁴⁷ Waller, F. J.; van Scoyoc, R. V. *Chemtech.*, **1987**, *17*, 438
- ⁴⁸ Kramer, G. J.; van Santen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 1766.
- ⁴⁹ Berkessel, A.; Thauer, R. K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 2247.

- ⁵⁰ Johnston, K. M. *Tetrahedron*, **1968**, *24*, 5595.
- ⁵¹ Iwai, I.; Hiraoka, T. *Chem. Pharm. Bull.*, **1963**, *11*, 638-642.
- ⁵² Dippy, J. F. J.; Palluel, A. L. L. *J. Chem. Soc.*, **1951**, 1415.
- ⁵³ Ohwada, T.; Yamagata N.; Shudo, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 1364-1373.
- ⁵⁴ Repinskaya, I. B.; Koltunov, K. Yu.; Shakirov, M. M.; Shchegoleva L. N.; Koptyug, V. A. *Russ. J. Org. Chem.*, **1993**, *29*, 803
- ⁵⁵ Koltunov, K. Yu.; Prakash, G. K. S.; Rasul, G.; Olah, G. A. manuscrit en préparation
- ⁵⁶ Koltunov, K. Yu.; Ostashevskaya, L. A.; Repinskaya, I. B. *Russ. J. Org. Chem.* **1998**, *34*, 1796-1797
- ⁵⁷ Koltunov, K. Yu.; Prakash, G. K. S.; Rasul, G.; Olah, G. A. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8943-8951
- ⁵⁸ Woudenberg, R. H. brevet WO 02/36537 A1, 2002
- ⁵⁹ Gagnier, S. V.; Larock, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4804-4807.
- ⁶⁰ Cui, D.-M.; Zhang, C.; Kawamura, M.; Shimada, S. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1741-1745,
- ⁶¹ Suzuki, T.; Ohwada, T.; Shudo, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6774-6780.
- ⁶² a) Bruce, D. B.; Sorrie, A. J. S.; Thomson, R. H. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2403-2406. (b) Allen, J. M.; Johnson, K. M.; Jones, J. F.; Shotter, R. G. *Tetrahedron*, **1977**, *33*, 2083-2087.
- ⁶³ Griepentorg, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, *19*, 1876-1877.
- ⁶⁴ Schaarschmidt, A.; Hermann, L.; Szemzo, B. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 1914-1916.
- ⁶⁵ Hofmann, J. E.; Schriesheim, A. in *Friedel-Crafts and Related Reactions* (Ed.: G. A. Olah), John Wiley and Sons, New York, 1964; vol. II, Ch. 19, 602-621.
- ⁶⁶ Roberts, R. M.; El-Khawaga, A. M.; Sweeney, K.; El Zohry, M. F. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1591-1599
- ⁶⁷ Hey, J. D. *J. Chem. Soc.* **1935**, 72
- ⁶⁸ Ungnade, H. F.; Crandall, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2209-2210; Ungnade, H. F.; Kline, E. F.; Crandall, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 333-335
- ⁶⁹ Olah, G. A.; Rasul, G.; York, C.; Prakash, G. K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11211-11214.
- ⁷⁰ Saito, S.; Ohwada, T.; Shudo, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11081-11084.

- ⁷¹ Sommer, J.; Schwartz, S.; Rimmelin, P.; Canivet, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2576-2577.
- ⁷² Klumpp, D. A.; Lau, S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7309-7311.
- ⁷³ Stewart, R.; Yates, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 6355-6359.
- ⁷⁴ Alvaro, M.; Garcia, H.; Sanjuan, A.; Espla, M. *Appl. Catal. A* **1998**, *175*, 105.
- ⁷⁵ Cray, W. D.; Rosser, R. W. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1186-1189.
- ⁷⁶ Saito, S.; Ohwada, T.; Shudo, K. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8089-8093.
- ⁷⁷ Stewart, R.; Yates, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 6355-6359
- ⁷⁸ Greig, C. C.; Johnson, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6453-6457
- ⁷⁹ Climent, M. J.; Corma, A.; Garcia, H.; Iborra, S.; Primo, J. *Appl. Catal.: A* **1995**, *130*, 5-12
- ⁸⁰ Olah, G. A.; Molnar, A. *Hydrocarbon Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1995
- ⁸¹ Roldan, R.; Romero, F. J.; Jimenez, C.; Borau, V.; Marinas, J. M. *Appl. Catal. A* **2004**, *266*, 203-210.

CHAPITRE 4 :

Réactivité du système propynone en milieu superacide.

Abstract : In superacids HSO_3F or $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ it has been found that 1,3-diarylpropynones as well as 3-arylpropynoates derivatives are either protonated on the oxygen of the carbonyl group and observable by NMR as stable ions, or undergo further transformations when the conjugated system is electron-rich enough. In the latter case, the 1,3-diarylpropynones derivatives give corresponding 3-arylindenones by intramolecular cyclization while 3-arylpropynoates give the products of addition of the acid (vinyl triflates or vinyl fluorosulfonates). Both reactions are new pathways to final products. The influence of substitution of the aryl group has been studied in detail by NMR spectroscopy. A consensus towards the intermediacy of a vinyl cation appeared from the results.

Malgré le grand intérêt des dérivés acétyléniques en synthèse organique, il n'y a que peu d'études relatives à leur activation électrophile. Il est possible de former par protonation de la triple liaison carbone-carbone en milieu superacide un intermédiaire hautement réactif : le cation vinyle. Son intervention au cours de la réaction entre des dérivés acétyléniques simples et les superacides HSO_3F et $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ avait été proposée dès les années 70, dans des études de Summerville¹ et Olah,² pour expliquer la formation de triflates et de fluorosulfonates vinyliques. L'observation par spectroscopie RMN à basse température (-120°C) de cations vinyliques a été décrite en 1992 par Siehl³ et très récemment, grâce à la conjugaison de l'orbitale 2p vacante avec les orbitales d de deux atomes de silicium en β , un tel cation a pu être isolé et complètement caractérisé par diffraction des rayons X.⁴ Le schéma 1 illustre le cation typique, isolé dans les études de Müller. La RMN du silicium, du ^{13}C et du proton démontre l'effet de la délocalisation par hyperconjugaison du système $\beta\text{Si-C}$ et de la délocalisation π induite par le groupe phényle en α du carbone chargé positivement.⁵

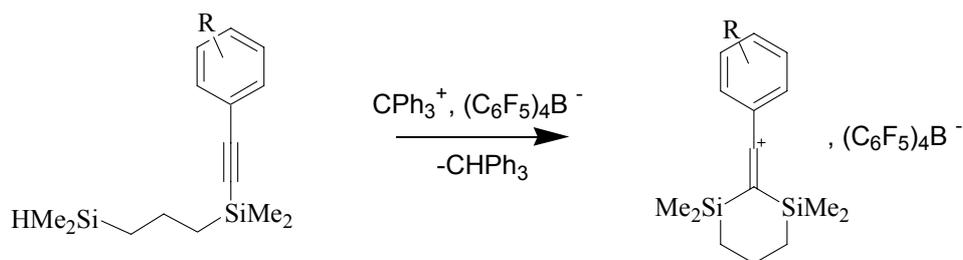


Schéma 12 : exemple de cation vinyle stable isolé et caractérisé par Müller.

La bonne délocalisation de la charge par les deux effets rend le cation vinyle peu électrophile, ne réagissant même pas avec le benzène. La réactivité d'autres dérivés de l'acétylène, pour la substitution aromatique électrophile en milieu superacide, a été expliquée par l'intervention d'un cation vinyle. Les composés comprenant une triple liaison liée à un groupe facilement protonable, de type groupe carboxylique ou phosphine, réagissent avec le benzène et ses dérivés dans l'acide triflique pour former le produit d'addition. Klumpp propose une protonation du groupe adjacent ($\text{COO}(\text{H}^+)\text{R}$ ou PR_3^+) suivie d'une protonation de la triple liaison pour expliquer cette réactivité.^{6,7}

Les dérivés comprenant le motif 3-aryl-prop-2-ynone sont oxydés dans les acides forts en présence d'oxyde de plomb.^{8,9} Afin de caractériser leur comportement en milieu purement acide, nous avons entrepris une étude systématique de ces composés en milieu superacide. Dans un premier temps, l'étude de la protonation des dérivés 1,3-diarylpropynone dissous dans l'acide fluorosulfonique a été menée par RMN. Les composés subissant une transformation chimique dans les tubes RMN ont fait l'objet d'études plus approfondies pour caractériser leur réactivité. Nous avons ensuite étendu l'étude aux dérivés 3-arylpropénoates de la même façon.

I. Les dérivés 1,3-diarylpropynone

I.1 Protonation des composés de type 1,3-diarylpropynone dans l'acide fluorosulfonique (HSO_3F). Etude par RMN du proton et du carbone.

Une série de ces composés, comprenant des substituants variés (donneurs ou/et accepteurs d'électrons), a été synthétisée par couplage au palladium des arylacétylènes avec le chlorure de benzoyle désiré selon des procédures décrites précédemment dans la littérature.¹⁰ Dans une expérience RMN standard, environ 30 à 50 mg de composé sont dissouts dans 0,5mL d'acide directement dans le tube à froid (bain éthanol/azote liquide à -90°C). Quelques gouttes de dichlorométhane sont ajoutées pour la référence interne. Une première acquisition est effectuée à -80°C puis, si la stabilité du produit le permet, une seconde à 0°C . Le tableau 1

fait état qualitativement de la stabilité de quelques dérivés testés. Un composé présent sous sa forme monoprotonée (**2**) (figure 1) stable est noté (+) alors qu'un composé subissant une autre transformation que la protonation de l'oxygène est noté (-).

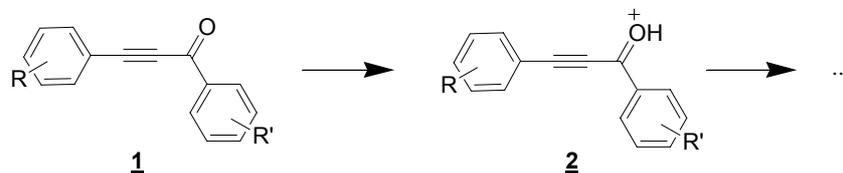


Figure 20 : protonation des 1,3 diarylpropynones en milieu HSO₃F

R ; R'	Composé n°	Stabilité de 2 à -80°C	Stabilité de 2 à 0°C
R=R'=H	1a	+	+
R=4-NO ₂ ; R'=H	1b	+	+
R=4-CN ; R'=H	1c	+	+
R=4-COCH ₃ ; R'=H	1d	+	+
R=4-COOMe ; R'=H	1e	+	+
R=4-Br ; R'=Br	1f	+	+
R=4-PhCOC ₂ ; R'=H	1g	+	+
R=2,3,5,6-Me ₄ ,4-PhCOC ₂ ; R'=H	1h	+	+
R=4-Me ; R'=H	1i	+	-
R=2,4,6-Me ₃ ; R'=H	1j	+	-
R=4-MeO ; R'=H	1k	-	-
R=4-MeO,3-NO ₂ ; R'=H	1l	+	+
R=2,3,5,6-Me ₄ ,4-NO ₂ ; R'=H	1m	+	+

+ : stable ; - décomposition

Tableau 13 : étude qualitative de la protonation des 1,3-diarylpropynones par RMN

Les tableaux 2 et 3 présentent les valeurs de déplacements chimiques pour les cations **2** observés en RMN du ¹H et du ¹³C respectivement. Pour une comparaison aisée, les données numériques des spectres des 1,3-diarylpropynones de départ sont incluses dans le tableau 3. Les signaux des spectres ¹³C sont attribués par analyse de la multiplicité des pics engendrée par les interactions spin-spin. Les techniques bi-dimensionnelles de corrélation hétéronucléaire HSQC (heteronuclear single quantum coherence), HMQC (heteronuclear multiple quantum coherence) et HMBC (heteronuclear multiple bond correlation)¹¹ confirment l'exactitude de l'attribution.

La 1,3-diarylpropynone non substituée **1a** est présente sous sa forme monoprotonée **2a** à -80°C. Les données des spectres ¹H et ¹³C montrent que ce composé complètement O-protoné est stable aussi bien à -80°C qu'à 0°C. Cependant en raison d'un échange rapide entre

les protons acides du milieu, le signal du proton du groupe carbonyle $C=OH^+$ n'est plus visible à 0°C. Les dérivés **1b-f** dont le cycle aromatique adjacent à la triple liaison comporte un/des groupement/s accepteur/s d'électrons sont eux aussi stables sous leur forme *O*-protonée **2b-f**. Pour ces dérivés, la triple liaison n'est pas un centre suffisamment nucléophile pour engendrer une seconde protonation. La même conclusion peut prévaloir pour les composés symétriques **1g** et **1h**, dans lesquels il y a protonation des deux groupes carbonyles.

ion	T (°C)	Déplacements chimiques δ , en ppm (constantes d'interaction spin-spin <i>J</i> , Hz)		
		C=OH ⁺	H arom.	R
2a R=R'=H	-80	12.75	7.58s 2H ; 7.78s 3H ; 7.98s 2H ; 8.16s 1H ; 8.51s 2H	-
	0	-	7.71s 2H ; 7.88s 3H ; 8.10s 2H ; 8.23s 1H ; 8.65s 2H	-
2b R=4-NO ₂ ; R'=H	-80	13.24	7.89s 1H ; 7.96s 1H ; 8.35s 3H ; 8.65s 3H ; 8.84s 1H	-
	0	-	8.01t 2H (7.5) ; 8.39d 2H (8.4) ; 8.43t 2H (7.5) ; 8.70d 2H (8.4) ; 8.84d 2H (7.5)	-
2c R=4-CN ; R'=H	-80	13.26	7.89t 1H (6.5) ; 7.95t 1H (6.5) ; 8.34d 2H (6.2) ; 8.35t 1H (6.5) ; 8.41d 2H (6.2) ; 8.69s 1H ; 8.84s 1H	-
	0	-	7.91t 2H (7.2) ; 8.29s 4H ; 8.34t 1H (7.2) ; 8.74d 2H (7.2)	-
2d R=4-COCH ₃ ; R'=H	-80	13.50	7.90s 1H ; 7.96s 1H ; 8.37s 3H ; 8.72s 3H ; 8.87s 1H	3.51s 3H
	0	-	7.93t 2H (6.8) ; 8.34d 2H (7.7) ; 8.35t 1H (6.8) ; 8.71d 2H (7.7) ; 8.77d 2H (6.8)	3.50s 3H
2e R=4-COOMe ; R'=H	-80	13.19	7.88s 1H ; 7.94s 1H ; 8.35s 3H ; 8.39s 2H ; 8.68s 1H ; 8.83s 1H	4.73s 3H
	0	-	7.91t 2H (7.3) ; 8.31d 2H (8.0) ; 8.34t 1H (7.3) ; 8.41d 2H (8.0) ; 8.74d 2H (7.3)	4.78s 3H
2f R=4-Br ; R'=Br	-80	12.57	7.83s 2H ; 7.90s 2H ; 7.92s 1H ; 8.01s 1H ; 8.38 1H ; 8.47s 1H	-
	0	-	7.85d 2H (8.5) ; 7.90d 2H (8.5) ; 8.00d 2H (8.5) ; 8.43d 2H (8.5)	-
2g R=4-PhCOC ₂ ; R'=H	-80	13.47	7.90s 4H ; 8.33s 6H ; 8.69s 2H ; 8.85s 2H	-
	0	-	7.93s 4H ; 8.30s 6H ; 8.76s 4H	-
2h R=2,3,5,6-Me ₄ , 4-PhCOC ₂ ; R'=H	-80	12.84	7.87s 2H ; 7.92s 2H ; 8.28s 2H ; 8.67s 2H ; 8.71s 2H	2.77s 12H
	0	-	7.90t 4H (7.0) ; 8.29t 2H (7.0) ; 8.69d 4H (7.0)	2.77s 12H
2i R=4-Me ; R'=H	-80	12.30	7.44s 2H ; 7.77s 1H ; 7.80s 1H ; 7.92s 2H ; 8.28s 1H	2.47s 3H
2j R=2,4,6-Me ₃ ; R'=H	-80	12.07	7.00s 2H ; 7.79s 2H ; 8.13s 1H ; 8.35s 1H ; 8.45s 1H ; 8.50s 1H ; 8.53s 1H	2.28s 3H 2.62s 6H
2l R=4-MeO, 3-NO ₂ R'=H	-80	12.87	7.67d 1H (8.7) ; 7.64t 1H (7.0) ; 7.81t 1H (7.0) ; 8.19t 1H (7.0) ; 8.53d 1H (7.0) ; 8.56d 1H (8.7) ; 8.68d 1H (7.0) ; 9.17s 1H	4.43s 3H
	0	-	7.72d 1H (9.0) ; 7.90t 2H (7.3) ; 8.30t 1H (7.3) ; 8.56d 1H (9.0) ; 8.72d 2H (7.3) ; 9.14s 1H	4.44s 3H
2m R=2,3,5,6-Me ₄ , 4-NO ₂ R'=H	-80	13.36	7.83s 1H ; 7.90s 1H ; 8.23s 1H ; 8.63s 1H ; 8.67s 1H	2.26s 6H 2.74s 6H
	0	-	7.88t 2H (6.9) ; 8.25t 1H (6.9) ; 8.67d 2H (6.9)	2.30s 6H 2.75s 6H

Tableau 14 : déplacements chimiques des protons des ions 2a-m stables dans HSO₃F

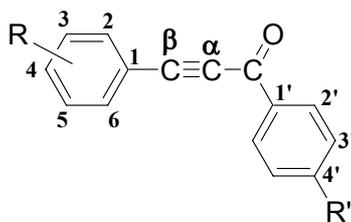


Schéma 13 : numérotation choisie pour les carbones dans les 1,3-diarylpromones

Comp. n°	Solvant	T (°C)	Déplacements chimiques δ, ppm (constant i d'interaction spin-spin J, Hz)										R	
			C=O	C ^α	C ^β	C ¹	C ² ^a	C ³	C ⁴	C ^{1'}	C ^{2' & C^{6'}}	C ^{3'}		
1a	CDCl ₃	room	177.9	86.9	93.0	136.9	129.5	128.6	134.0	120.1	133.0	128.6	130.7	-
2a	HSO ₃ F	-80	181.9s	87.9s	116.5s	129.7s	132.2d (170) 139.8d (165)	131.0d (165)	145.1d (161)	129.9s	137.1d (164.5)	130.2d (161)	137.9d (161)	-
		0	183.2t (4.8)	88.6s	117.1t (8.2)	130.7t (8.0)	~136.5 large	131.5dd (167 ; 6.8)	145.3dt (162 ; 6.6)	131.1t (5.2)	137.4dt (165 ; 6.4)	130.5dd (166 ; 6.8)	138.1dt (160 ; 6.8)	-
1b	CDCl ₃	room	177.3	89.8	89.1	136.4	129.6	128.8	134.6	126.7	133.6	123.8	148.5	-
2b	HSO ₃ F	-80	183.9	87.3	119.5	130.1	133.5& 141.9	131.5	147.4	125.9	137.6	125.8	148.9	-
		0	184.9	87.6	120.7	130.8	~136.0 broad	132.0	147.8	125.8	137.7	125.9	150.1	-
1c	CDCl ₃	room	177.3	89.3	89.6	136.4	129.5	128.7	134.5	124.9	132.2	132.2	114.0	117.8
2c	HSO ₃ F	-80	184.4s	87.2s	118.6s	130.3dd (6.0 ; 4.0)	133.8dt (165 ; 5.0) & 142.3dt (168 ; 5.2)	131.7d (166)	147.8d (163 ; 6.4)	126.7t (7.6)	136.6d (175) ^d	136.6d (175) ^d	108.2t (8.8)	106.6 m (-4.4)
		0	185.0t (4.0)	87.5s	120.0t (4.4)	130.8t (7.8)	~136.0 broad	132.1dd (168 ; 7.4)	148.1dt (164 ; 7.6)	126.0t (5.6)	136.6dd (173 ; 3.3)	136.1dd (173 ; 3.6)	110.7t (7.2)	109.8s Broad
1d	CDCl ₃	room	177.7	88.7	91.1	136.6	129.6	128.7	134.4	124.7	133.1	128.4	138.1	197.0 (C=O); 26.7 (CH ₃)
2d	HSO ₃ F	-80	184.4s	87.7s	118.1s	130.2s	133.7d (159)& 142.3d (165)	131.6d (169)	147.8d (167)	130.3s	136.6d (171) ^d	136.6d (171) ^d	133.1	222.8s (C=OH ⁺); 26.4q (132.0)(CH ₃)
		0	185.1t (3.8)	88.2s	118.5t (5.0)	130.8t (8.0)	~136.0 broad	132.1dd (168.1 ; 7.2)	148.5dt (163 ; 5.6)	130.9t (8.8)	136.6dd (172 ; 5.6)	135.4dd (168 ; 4.0)	133.5t (7.6)	232.4m (-3.2) (C=OH ⁺); 26.5q (132)
1f	CDCl ₃	room	176.6	87.4	92.2	135.6	130.9	132.1	129.7	118.8	134.3	132.2	125.8	-
2f	HSO ₃ F	-80	181.3s	88.9s	129.1t (6.8)	129.0t (6.8)	133.0d (172)& 140.5d (165)	134.9d (171)	143.8t (8.4)	115.6t (7.6)	138.2d (169)	133.9d (169)	134.4t (9.0)	-
		0	182.3t (4.4)	89.4s	130.2t (4.6)	129.7t (7.8)	~135.0 broad	135.4dd (173 ; 4.8)	144.4t (9.0)	116.0t (8.4)	138.3dd (169 ; 6.0)	134.3dd (171 ; 4.8)	134.9t (10.0)	-
1g	CDCl ₃	room	177.6	88.9	91.2	136.6	129.6	128.7	134.4	122.4	133.1	-	-	-
2g	HSO ₃ F	-80	183.8s	87.9s	122.1s	130.3s	133.1d (166)& 141.4d (173)	131.5d (163)	146.7d (158)	123.4s	136.8d (173)	-	-	-
		0	184.6t (4.0)	88.2s	122.8t (4.0)	130.9t (6.8)	~136.0 broad	131.8dd (167 ; 6.8)	147.1dt (164 ; 5.6)	123.7m (-4.0)	136.7d (170.5)	-	-	-
1h	CDCl ₃	room	177.8	91.2	96.0	137.0	129.5	128.7	134.1	122.7	138.1	-	-	18.6
2h	HSO ₃ F	-80	183.1s	95.2s	123.6s	130.7s	133.1d (161)& 140.4d (170)	131.5d (156)	146.1d (170)	124.5s	143.8s	-	-	18.7q (128)
		0	183.9t (4.0)	95.6s	124.6s	131.3t (7.6)	~136.0 broad	131.8dd (167 ; 6.4)	146.5dt (162 ; 6.8)	125.0 (4.8)	143.9 m (3.0)	-	-	18.7q (128)
1i	CDCl ₃	room	178.0	86.8	93.8	136.9	129.5	128.6	134.0	117.0	133.1	129.5	141.6	21.8
2i	HSO ₃ F	-80	181.2	89.7	113.8	130.3	132.6 & 139.6	132.0	144.6	131.2	139.6	131.3	151.8	22.1
1l	CDCl ₃	room	177.5	87.3	90.0	136.6	129.5	128.7	134.4	112.3	130.3& 138.7	139.5& 114.0	154.5	56.9
2l	HSO ₃ F	-80	183.4s	86.7s	119.6s	130.2s	133.2d (170)& 141.4d (166)	131.5d (168)	146.8s (157)	112.5s	138.3d (175)& 151.2d (174)	131.6s & 118.3d (174)	165.2s	61.1q (151)
		0	183.8t (4.4)	86.7s	122.1t (4.8)	130.7t (7.6)	~136.0 broad	131.7dd (167 ; 7.2)	146.7dt (163 ; 6.8)	111.5d (8.0)	137.6dd (175 ; 6.8)& 146.7dd (171 ; 6.8)	134.4d (4.8) & 118.1d (171)	164.1m (-4)	60.2q (150)
1m	CDCl ₃	room	177.7	89.7	95.5	136.9	129.5	128.7	134.2	122.3	140.0	124.9	153.7	14.5 18.5
2m	HSO ₃ F	-80	183.1	94.0	120.8	130.6	132.8 & 140.0	131.3	145.6	123.2	146.2	127.3	154.9	14.1 18.8
		0	184.0	94.7	121.4	131.2	~137.0 broad	131.8	146.4	124.8	146.5	128.0	156.0	14.2 18.9

Tableau 15 : déplacements chimiques des ¹³C des composés 1a-d,f-i,l,m et des ions 2a-d,f-i,l,m dans HSO₃F

Les groupes électron-attracteurs dans les ions **2b-e** (-NO₂, -CN, -COMe, -COOMe) sont fortement protosolvatés par HSO₃F. Si le proton lié à ces groupes n'est pas visible en RMN du fait d'un échange trop rapide, le déplacement chimique en ¹³C des carbonyles du groupe cétone pour **2d** est de 222,8 ppm contre 197,0 ppm pour le précurseur neutre **1d**. Cette variation de 25,8 ppm vers les champs faibles est tout à fait en accord avec une protonation du groupe carbonyle, similaire à celle observée pour les acétophénones substituées.¹²

La délocalisation de la charge positive dans les ions **2** est clairement mise en évidence par les différences de déplacement chimique observées. Ainsi la non équivalence dans le cycle phényle des protons et des carbones en position *ortho* découle du caractère π partiel de la liaison entre le groupe carbonyle et le cycle. A basse température, ce phénomène ralentit la rotation du cycle rendant les deux positions *ortho* (C^{2'}) non équivalentes à l'échelle de temps de l'acquisition RMN.¹³

La participation des cycles de part et d'autre de la molécule dans la délocalisation de la charge positive peut être illustrée sur l'analyse des données numériques des spectres de l'ion **2a** :

- le déplacement chimique du signal du carbone β de la triple liaison (schéma 2) est modifié de 23,4 ppm vers les champs faibles dans **2a** par rapport au composé neutre **1a**. La structure de résonance de type **3** peut expliquer le fort déblindage observé (schéma 3).
- Les atomes C^{2'} et C^{4'} montrent également un fort déblindage (environ 10 ppm) provoqué par la participation de la structure de résonance de type **4** (schéma 3).

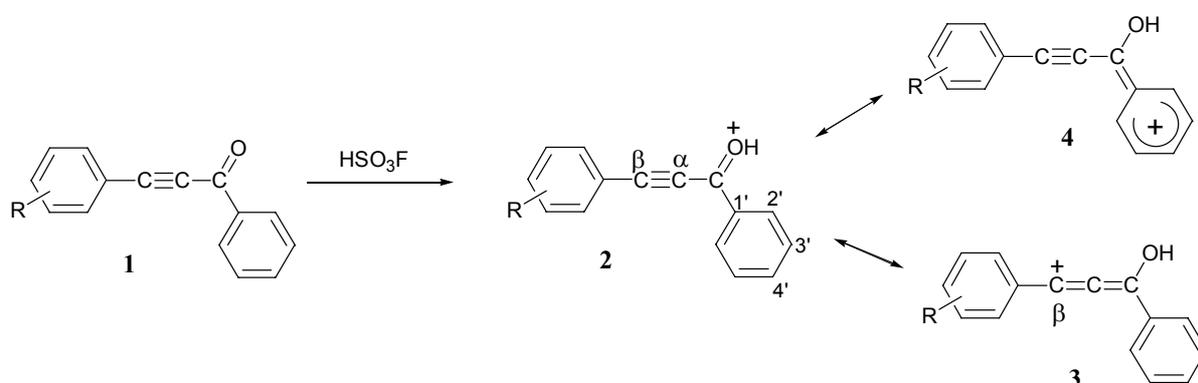


Schéma 14 : délocalisation de la charge positive dans l'ion **2**.

L'introduction d'un groupe électron-donneur dans le cycle aromatique augmente la densité électronique de la triple liaison et engendre une transformation irréversible lors du mélange dans le tube RMN. Pour les dérivés monométhylé **1i** et triméthylé **1j**, la forme *O*-protonée est stable à -80°C mais une augmentation de la température conduit à une décomposition à 0°C. Le caractère fortement donneur du groupe méthoxy rend le dérivé **1k** très instable, même à basse température. Par contre, en présence d'un groupe électron attracteur, de type NO₂, comme dans les cas **1l** et **1m**, les substituants OMe et Me ne suffisent plus pour activer la triple liaison.

La densité électronique plus forte en présence de substituant à caractère donneur sur le cycle peut donner lieu à une deuxième protonation sur la triple liaison. Ce type d'activation, appelée activation superelectrophile^{14,15} a été largement introduite dans le chapitre précédent. La formation d'un intermédiaire cation vinyle et la possibilité d'amener le système 1,3-diarylpropynone protoné ou diprotoné (schéma 4) dans une conformation optimale pour une fermeture de cycle par réaction intramoléculaire de type Friedel-Crafts permet un accès direct aux dérivés d'indénone **5**.

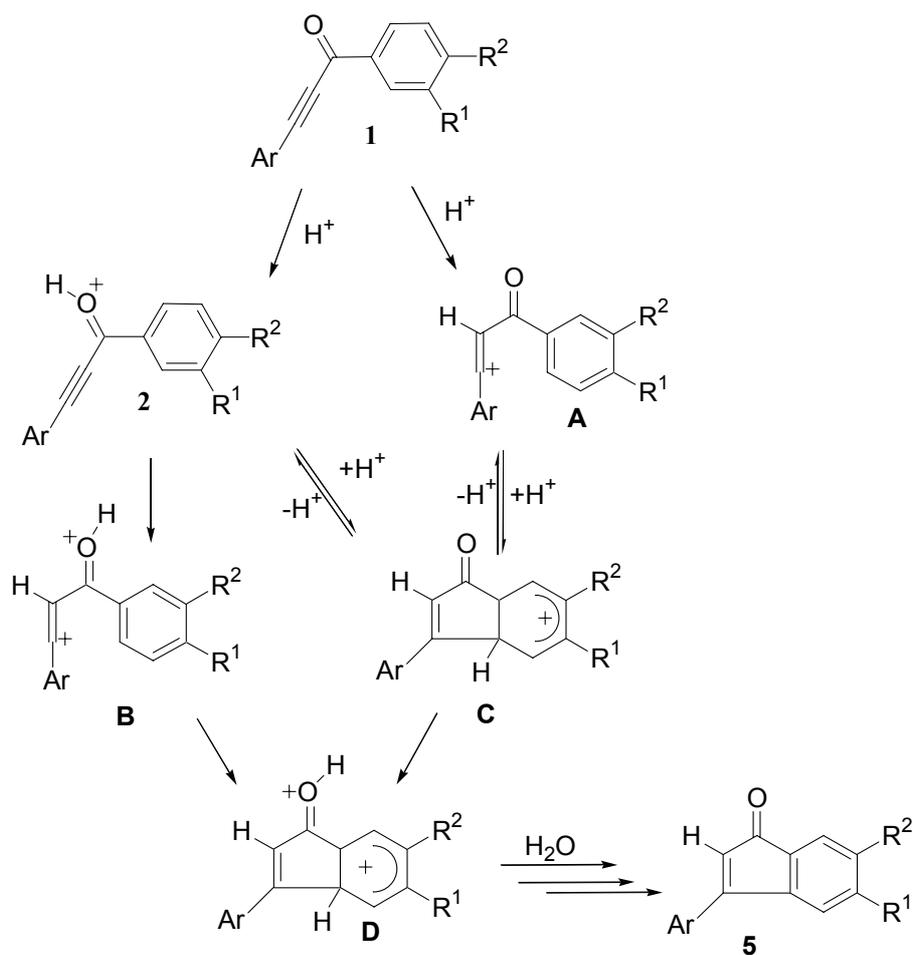


Schéma 15 : mécanisme envisagé pour la fermeture de cycle en milieu superacide

Le calcul de l'énergie nécessaire à la protonation des 1,3-diarylpropynones pour donner les espèces **A**, **B**, **D** (figure 2) montre que le passage par un dication est très défavorable. Cependant, pour cette estimation les calculs (MOPAC, PM3) ne prennent pas en compte l'influence de la sphère de solvation par le superacide. L'énergie de l'intermédiaire monoproté (A) sur la triple liaison est du même ordre de grandeur que pour l'intermédiaire monoproté sur l'oxygène du carbonyle **2**. Dans le schéma 4, nous ne pouvons donc pas totalement exclure un passage par **A**.

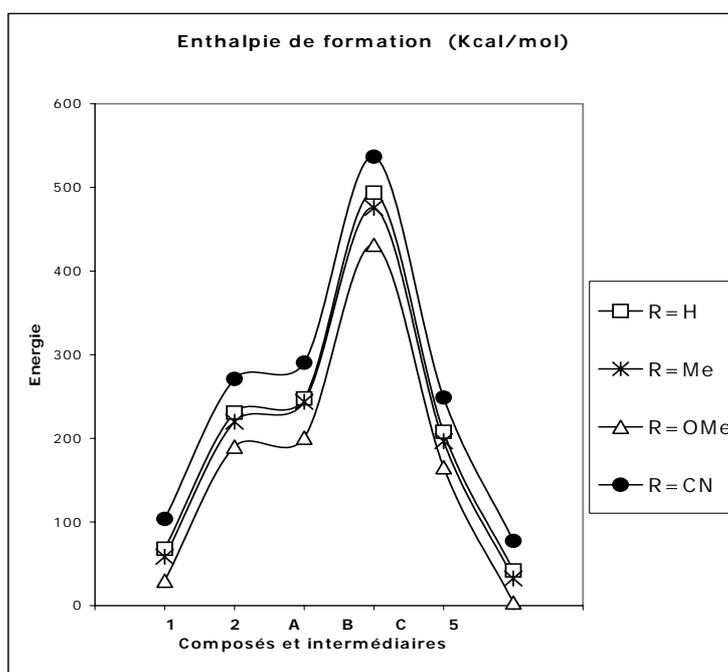


Figure 21 : calcul de l'énergie des espèces proposées dans le mécanisme réactionnel

I.2. Réactivité des composés de type 1,3-diarylpropynone en milieu superacide – Synthèse de 3-arylindénone.

Les synthèses d'indénones ont été effectuées à partir des 1,3-diarylpropynones comportant des groupements à caractère donneur d'électron (schéma 5) selon un mode opératoire type. L'acide triflique a été choisi afin d'éviter les problèmes liés à la polyfluorosulfonation des cycles aromatiques engendrée par l'utilisation de HSO₃F.

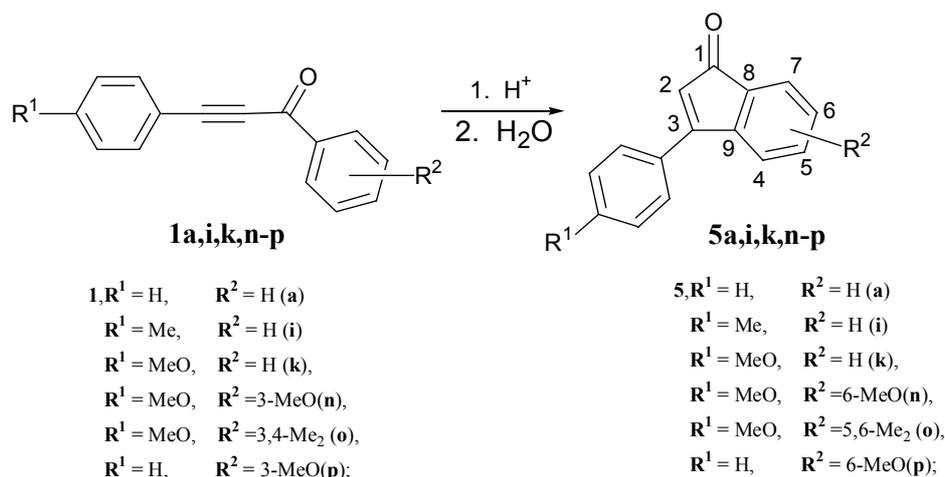


Schéma 16 : synthèse de 3-arylindénones

Le protocole expérimental employé pour la synthèse d'indénones est le suivant : les dérivés 1,3-diarylpropyne **1a, i, k, n-p** (0.4–1.0 mmol) sont dissous dans le superacide (HSO₃F, CF₃SO₃H or CF₃SO₃H-SbF₅) à la température indiquée dans le tableau 4. Selon la température choisie pour la réaction, le milieu est agité pendant 15 minutes à 2 heures. Le milieu réactionnel est ensuite hydrolysé sur de la glace. Les produits **5a, i, k, n-p** sont isolés après extraction avec le dichlorométhane et neutralisation de la phase organique avec une solution d'hydrogénocarbonate de potassium, puis séchage par Na₂SO₄ et, enfin, chromatographie sur gel de silice avec un éluant hexane/éther (la partie expérimentale détaillée se trouve en annexe).

Réactif	conditions expérimentales				Indénone formée (rendement, %)
	Quantité de réactif (mmol)	système superacide	Durée de la réaction (min)	T, °C	
1a	0.5	CF ₃ SO ₃ H, 30eq	30	25	5a (0)*
1a	0.5	CF ₃ SO ₃ H/SbF ₅ (17 mol %), 20eq	30	25	5a (43)
1i	0.5	CF ₃ SO ₃ H, 30eq	30	25	5i (0)*
1i	0.5	CF ₃ SO ₃ H/SbF ₅ (17 mol %), 20eq	30	25	5i (75)
1i	1.0	HF/SbF ₅ (2mol%)250eq	30	0	5i (60)
1k	0.4	CF ₃ SO ₃ H, 20eq	15	-30	5k (54)
1n	0.4	CF ₃ SO ₃ H 20eq	15	-30	5n (95)
1o	0.4	CF ₃ SO ₃ H 20eq	15	-30	5o (95)
1o	1.0	HSO ₃ F 90eq	120	-75	5o (71)
1p	0.5	CF ₃ SO ₃ H 20eq	30	25	5p (0)*
1p	0.5	CF ₃ SO ₃ H/SbF ₅ (17 mol %), 20eq	30	25	5p (61)

*le réactif de départ est récupéré quantitativement.

Tableau 16 : conditions et rendements dans la synthèse d'arylindénones en milieu superacide.

La nature des substituants joue également un rôle important dans l'efficacité de la synthèse. Les 1,3-diarylpropynones comportant des groupes méthoxy **1k,n-p** donnent en effet de bons rendements en indénones correspondantes, même à basse température. Pour la 1,3-diarylpropynone **1a** et son dérivé monométhylé **1i**, il faut augmenter la température et l'acidité du milieu par addition de SbF_5 pour que la réaction ait lieu.

La régiosélectivité de la cyclisation est clairement mise en évidence par les résultats obtenus pour les 3-arylindénones **5n-p**. Ces produits ne présentent qu'un régioisomère dans lequel le groupe méthoxy ou méthyle est toujours en position 6 (schéma 5), ce qui résulte de la cyclisation sur le carbone du cycle qui est en position *para* des groupes donneurs (position activée).

Ces réactions en milieu superacide offrent une nouvelle voie de synthèse pour les dérivés d'indénones. La plupart des méthodes connues font en effet appel à des réactions de couplage par des métaux (Pd ,^{16,17} Ni ,¹⁸ Co ,¹⁹ Rh ²⁰ ...) entre un aromatique substitué de façon adéquate et un alcyne, ou par réaction de Friedel-Crafts entre un chlorure de benzoyle et un alcyne.²¹⁻²³ Le motif indénone ne se retrouve que rarement dans des substances naturelles comme l'euplectine²⁴ (extraite d'un lichen), mais présente un intérêt pour l'agrochimie (fermentation alcoolique)²⁵ et pour la pharmacologie du fait de son affinité, en tant que ligand non-stéroïdien, pour les récepteurs d'estrogènes (schéma 6).^{26,27}

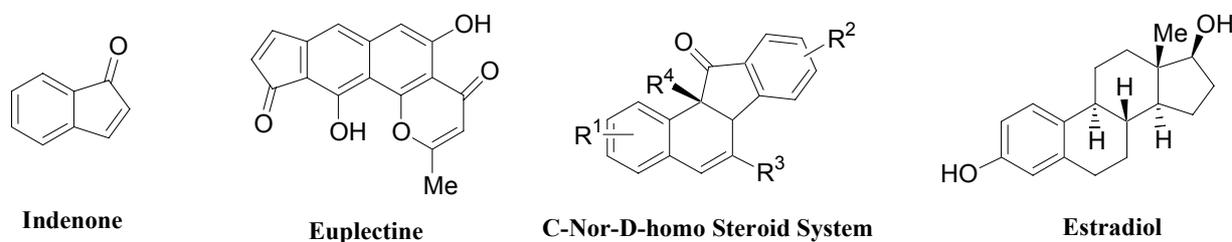


Schéma 17 : indénone et ses dérivés.

I.3 Réactivité des 3-arylindénones dans les superacides.

Les 3-arylindénones présentent un système conjugué carbonyle α,β -insaturé qui offre un site d'attaque intéressant pour les protons des superacides (voir chapitre précédent). Les études RMN menées sur la protonation des 3-arylindénones en milieu superacide montrent qu'une double protonation engendre une espèce dicationique **7** (schéma 7).

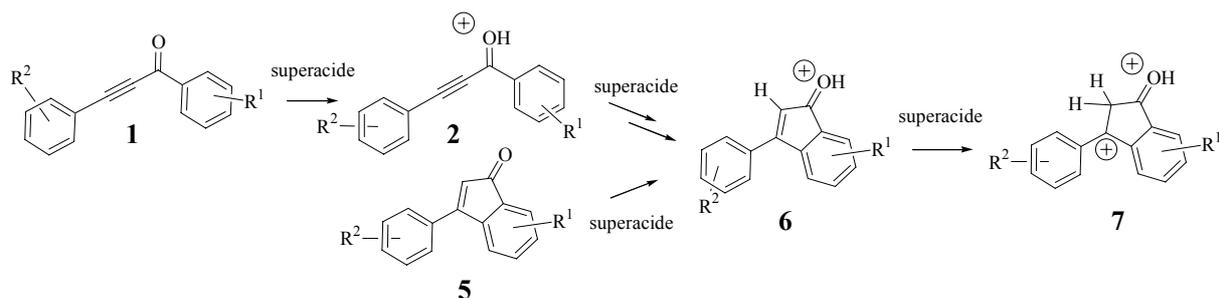


Schéma 18 : formation du dication 7 par protonation de l'indénone en milieu superacide

Les indénones **5i,k,n,o** ont été dissoutes dans l'acide triflique dans des tubes RMN. Les données des spectres RMN ^1H et ^{13}C sont répertoriées dans les tableaux 5 et 6 et comparées aux déplacements chimiques relevés pour les indénones neutres.

	Me	Proton en α du carbonyle	Protons du cycle de la partie indénone	Protons du cycle en position 3 de l'indénone*
5i	2.42	5.97 (1H)	7.30m; 7.38dd; 7.39d; 7.52dd	7.32d(2H, d); 7.58d(2H, d)
7i	3.03	5.36 (2H)	8.62(2H, large); 8.68dd; 8.76d	8.03(2H); 9.06(2H)
5k	3.86	5.95(1H)	7.30m; 7.38d; 7.39d; 7.52dd	7.02(2H, d); 7.65(2H, d)
7k	4.52	5.05 (2H)	8.32; 8.56; 8.63; 8.81	7.53(2H); 9.10 (1H); 8.45 (1H)
5n	3.82; 3.86	5.84 (1H)	6.77dd; 7.08d; 7.26d	6.98(2H, d); 7.62(2H, d)
7n	4.25; 4.48	5.07 (2H)	8.10(2H, large); 8.84s	7.52; 7.60; 8.47; 9.04
5o	2.26; 2.28; 3.87	5.85 (1H)	7.13s; 7.27s	7.01(2H, d); 7.63(2H, d)
7o	2.72; 2.82; 4.56	5.05 (2H)	8.47s; 8.70s	7.57; 7.64s; 8.51; 9.19

* les signaux de ces protons sont larges dans l'acide à basse température du fait d'une rotation restreinte

Tableau 17 : déplacements chimiques pour les indénones (dans CDCl_3) et leurs dications correspondants (dans TfOH à -30°C) en RMN du proton.

	Me	Carbone du carbonyle	Carbone en α du carbonyle	Carbone en β du carbonyle
5i	21.5	197.1	122.5	162.6
7i	27.1	216.0	46.5	182.2
5k	55.5	197.1	122.6	162.8
7k	61.7	216.5	44.3	186.7
5n	55.4; 55.7	196.7	122.6	163.3
7n	58.7; 60.9	217.1	45.7	183.7
5o	19.8; 20.5; 55.4	197.5	121.1	162.3
7o	21.4; 22.7; 61.9	214.3	45.01	186.2

Tableau 18 : déplacements chimiques pour les indénones (dans CDCl_3) et leurs dications correspondants (dans TfOH à -30°C) en RMN du ^{13}C .

Les données de RMN du proton montrent un déblindage de tous les signaux, excepté celui correspondant au groupe CH_2 généré par la protonation du carbone en position α du groupement carbonyle. La charge positive ainsi créée sur le carbone en β est fortement délocalisée. La liaison entre ce carbone et le cycle aromatique a alors un caractère π partiel ralentissant la rotation et rendant les protons en position *ortho* et *méta* de l'arène non équivalents. L'attribution des protons $\text{H}_{c/c'}$ et $\text{H}_{d/d'}$ est basée sur les études RMN des

acétophénonnes.¹² Le proton lié à l'oxygène n'est pas visible dans les spectres de ces dications du fait d'un échange trop rapide à -30°C, à l'échelle de temps RMN.²⁸ La figure 3a montre le spectre proton de l'indénone **5o** dans l'acide triflique à -30°C.

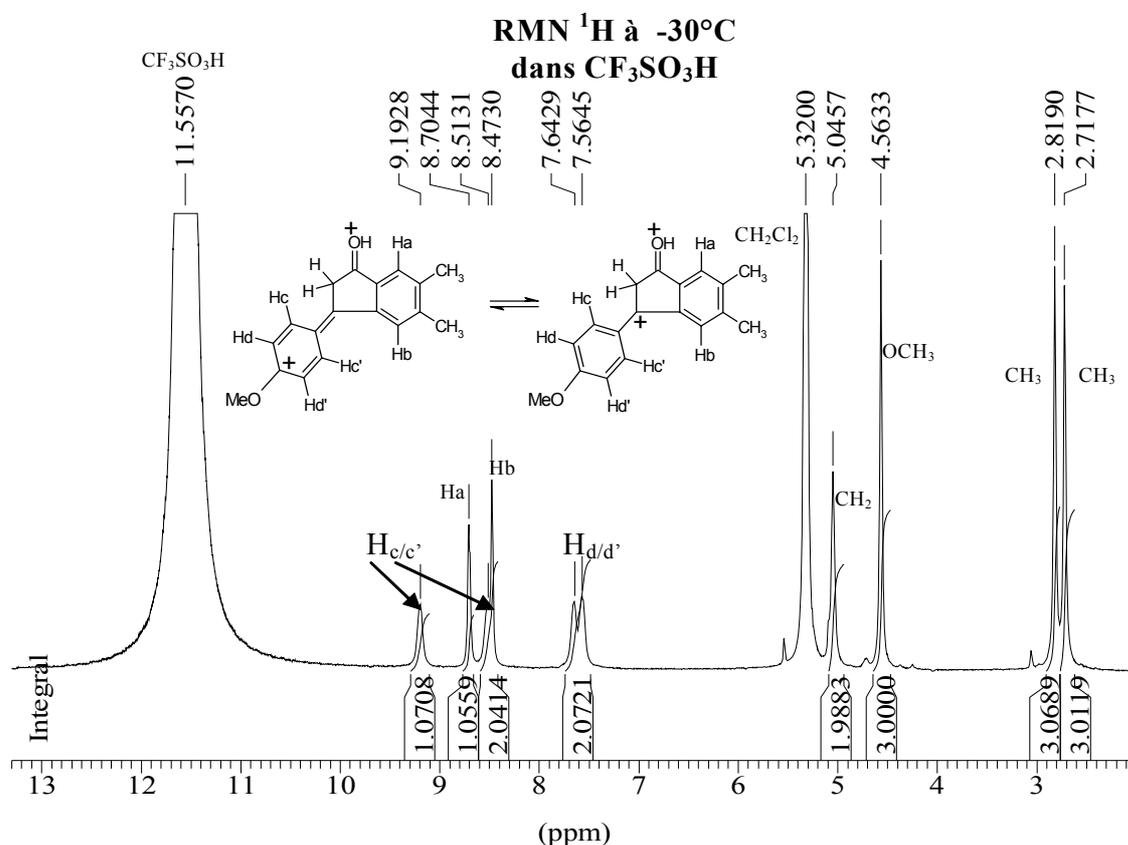


Figure 22a : spectre du proton de l'indénone présente sous sa forme de dication dans l'acide triflique à -30°C

Le spectre du ¹³C (figure 3b) montre aussi un déplacement des signaux vers les champs faibles, excepté celui correspondant au CH₂ formé par la seconde protonation. Dans le cas de l'ion **7o** par exemple, le déplacement chimique caractérisant le groupe carbonyle est de 214,3 ppm et correspond bien à celui d'un carbonyle protoné. Le carbone en β du carbonyle, portant formellement la charge positive, est déplacé d'environ 24 ppm vers les champs faibles. L'ensemble des données des spectres ¹H et ¹³C est donc en faveur de l'existence du dication **7**, stable en milieu superacide.

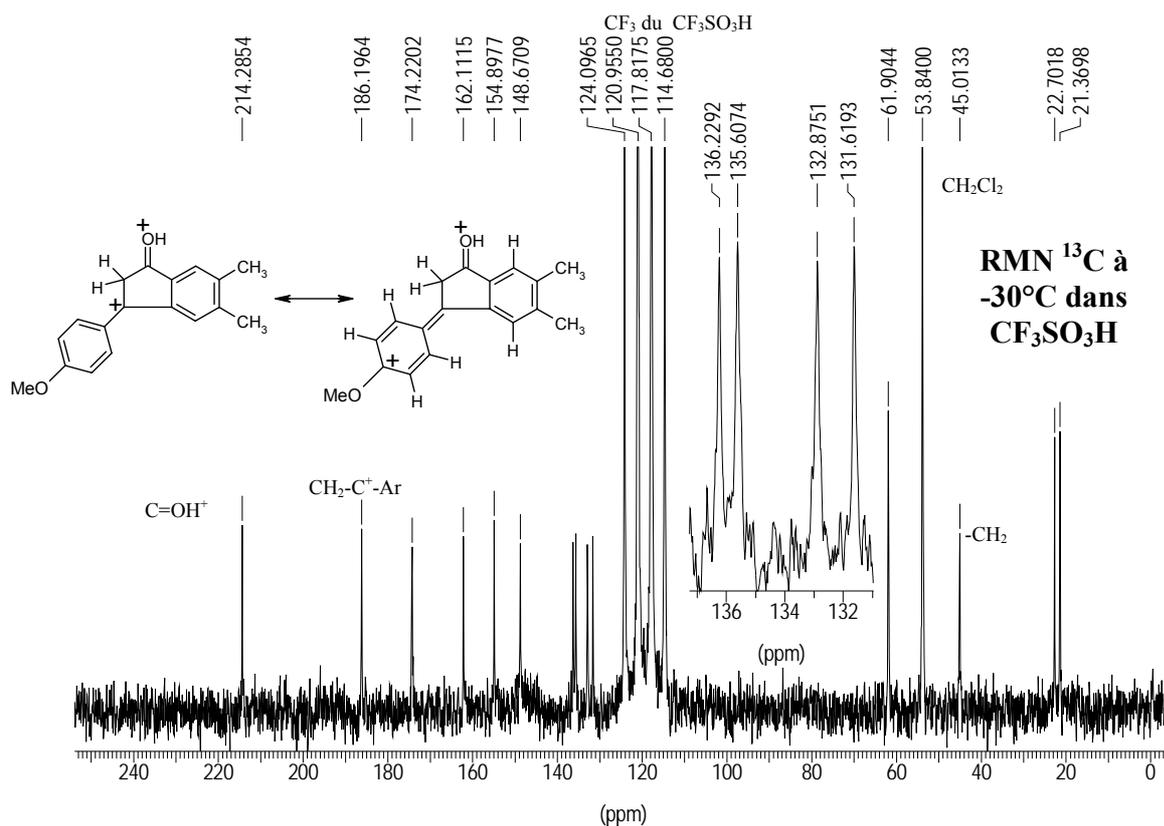


Figure 3b : spectre du ^{13}C de l'indénone présente sous sa forme dicationique dans l'acide triflique à -30°C

I.4 Réaction photochimique des 3-arylindénones.

Les dérivés des indènes (schéma 8) sont connus pour dimériser par activation photochimique sous l'effet d'un rayonnement UV. Les mélanges diastéréoisomériques et régioisomériques des dimères sont obtenus en général dans des rendements de l'ordre de 40%.^{29,30}

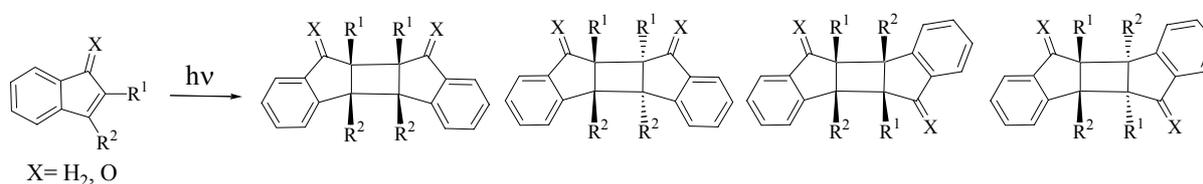


Schéma 19 : dimérisation photochimique des dérivés de type indène.

Les indénones comprennent un système conjugué énone idéal pour la photodimérisation [2+2]. Seuls quelques exemples sont présents dans la littérature. Joshi et collègues ont synthétisé le dimère de la 3-acetoxyindénone et l'ont caractérisé complètement.³¹ D'autres dimères de la 2-phénylindénone³² et de la 3-benzythioindénone³³ ont également été mentionnés. Les 3-arylindénones synthétisées dans notre étude sont plus ou moins sensibles à la lumière, certaines nécessitant même des conditions opératoires appropriées pour leur purification par chromatographie. Les plus sensibles à l'exposition lumineuse sont les 3-arylindénones portant un groupement électron-donneur sur le substituant phényle en position 3. Les indénones **5i** et **5k** donnent leurs dimères respectifs **8i** et **8k** dans de bons rendements après 3 jours dans une solution d'éther, placée sous la lumière du jour. Après évaporation de l'éther et recristallisation, on obtient les dimères avec un rendement total de 70% (schéma 9).

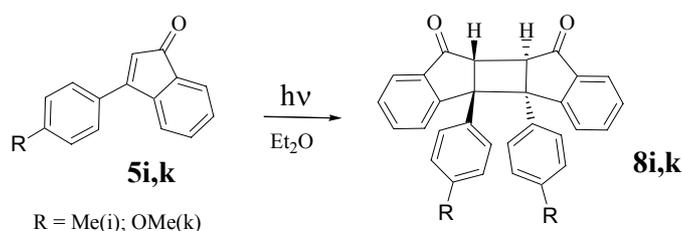


Schéma 20 : photodimérisation des indénones.

Les deux dimères ont une structure très proche et leur spectre RMN montre deux protons apparaissant sous la forme d'un singulet à 3,57 et 3,60 ppm liés à deux carbones tertiaires (50,5 et 50,7 ppm, en RMN ¹³C), ainsi que deux nouveaux carbones quaternaires (à 59,6 et 59,9 ppm). Les signaux étant très proches en RMN, il est difficile de déterminer exactement les signaux caractéristiques de chaque diastéréoisomère. Les cristaux de **8k** isolés ont permis d'étudier par diffraction des rayons X la structure exacte. D'après la figure 4, il est clairement établi que le dimère possède une structure dans laquelle les deux substituants aryles sont dans une configuration *syn-trans* (les deux substituants phényles sont du même côté, mais en configuration *trans* l'un vis-à-vis de l'autre).

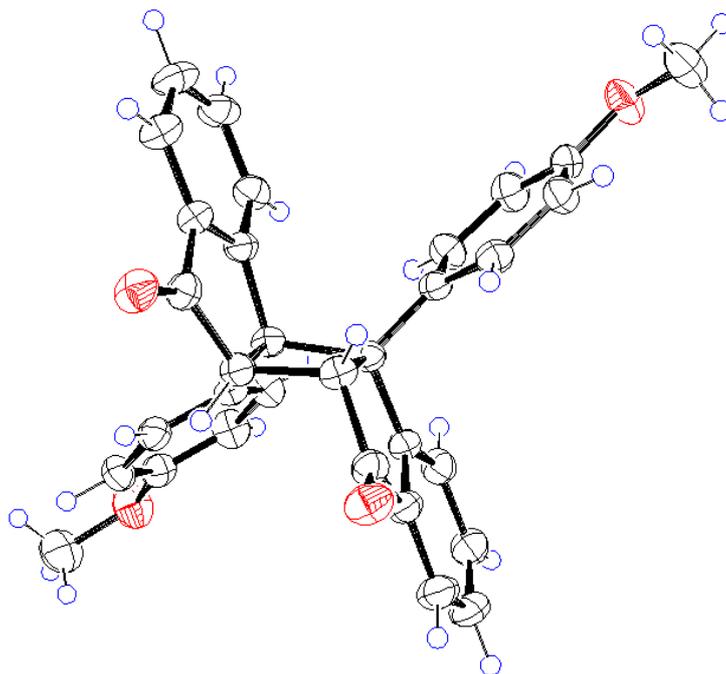


Figure 4 : structure du dimère 8k obtenu par diffraction des rayons X.

Cette stéréosélectivité est en accord avec celle observée généralement dans les réactions de cycloadditions photochimiques entre des systèmes énone et alcène. Le système énone est excité dans son état triplet et se comporte alors comme un biradical dont la polarité est complémentaire à l'indénone dans l'état fondamental.³⁴ Une réaction a alors lieu entre une molécule à l'état triplet et une molécule à l'état fondamental formant une liaison C-C entre les carbones en β des carbonyles puis la seconde liaison se forme par réaction radicalaire. Ce processus mène au produit dit tête-à-tête ("head-to head") qui est fortement sujet aux contraintes stériques engendrées dans le dimère formé. La configuration *syn-trans* peut s'expliquer par l'effet stabilisant de l'interaction entre les cycles aromatiques (π -stacking) lors de la formation du complexe molécule à l'état triplet / molécule à l'état fondamental. Les dimères formés sont généralement nommés truxones.³⁵

II. Les dérivés de l'acide 3-arylpropynoïque et des esters correspondants.

II.1. Protonation des dérivés de l'acide 3-arylpropynoïque et des esters correspondants en milieu superacide

La protonation des dérivés de l'acide 3-arylpropionique **9a-e** et de l'ester d'éthyle 3-arylpropionate **9f-l** a été observée de la même manière dans l'acide fluorosulfonique par RMN du proton et du ^{13}C (schéma 10).

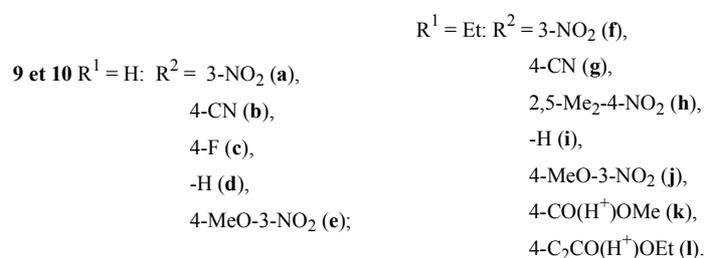
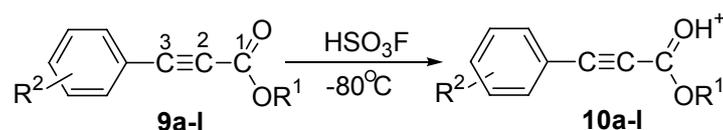


Schéma 21 : les dérivés de l'acide phénylpropynoïque **9** et leurs ions correspondants **10**

Les données spectrales sont reportées dans les tableaux 7 (RMN du ^1H des ions **10a-e**), 8 (RMN ^{13}C des composés **9a-c** et de leurs ions correspondants **10a-c**), 9 (RMN du ^1H des ions **10f-l**) et 10 (RMN ^{13}C des composés **9f-l** et de leurs ions correspondants **10f-l**).

N° des ions	Température, °C	Déplacements chimiques δ , et constantes de couplage (J , Hz)
10a	-80	7.97 (s, 1H), 8.41 (s, 1H), 8.74 (s, 1H), 8.89 (s, 1H)
	0	7.94 (t, 8.1, 1H), 8.35 (d, 8.1, 1H), 8.70 (d, 8.1, 1H), 8.84 (s, 1H)
10b	-80	8.17 (d, 6.6, 2H), 8.31 (d, 6.6, 2H)
	0	8.13 (d, 7.3, 2H), 8.20 (d, 7.3, 2H)
10c	-80	7.35 (s, 2H), 8.00 (s, 2H)
10d	-80	7.62 (s, 2H), 7.83 (s, 1H), 7.92 (s, 2H)
10e	-80	4.49 (s, 3H, OMe), 7.71 (d, 6.5, 1H), 8.52 (d, 6.5, 1H), 9.09 (s, 1H)

Tableau 19 : spectres RMN ^1H des ions **10a-e** dans l'acide HSO_3F

L'échange très rapide des protons du groupe CO_2H_2^+ dans les acides carboxyliques avec HSO_3F empêche son observation directe par RMN même à basse température. Les ions **10c-e** ne sont pas stables dans l'acide lorsque la température est augmentée.

N ^o composés	Solvant	Temp, °C	Déplacements chimiques δ , et constantes de couplage (J , Hz)						
			C ^{1=O}	C ²	C ³	C aromatiques			
						C ^{1'}	C ^{2',C^{6'}}	C ^{3',C^{5'}}	C ^{4'}
9a	CDCl ₃	25	156.6	81.6	84.9	121.1	127.9, 138.5	148.1, 129.9	125.6
10a	HSO ₃ F	-80	168.0 s	76.9 s	106.7s	118.2d (9.2)	131.6d (175), 144.4dt (168, 6.0)	146.5m (4.0), 132.5d (171)	131.0d (171)
		0	168.5 s	76.9 s	108.0t (5.6)	118.4d (9.6)	131.4 dt (174, 5.6) 143.7 dt (169, 6.0)	147.4m(4.8), 132.5d (171)	131.0dm (170, 3.6)
9b	CD ₃ OD	25	156.8	86.3	84.8	121.1	135.8	125.8	151.0
10b	HSO ₃ F	-80	167.9	78.1	105.7	124.6	125.6	137.3	149.0
		0	168.4	78.3	106.9	124.5	125.7	137.2	150.0
9c	CD ₃ OD	25	156.8	85.9	84.7	126.9	134.6	134.6	116.0
10c	HSO ₃ F	-80	168.0	78.3	105.4	125.3	136.3	136.4	108.4

Tableau 20 : spectres RMN ¹³C des dérivés de l'acide 3-phénylpropionique

L'attribution exacte des signaux est possible grâce à l'analyse de la multiplicité des pics lors des mesures avec absence de découplage ¹³C/¹H. Par exemple, les carbones de l'ion **10a** peuvent être tous identifiés en fonction de leur déplacement chimique et de leur couplage avec les protons adjacents (figure 5).

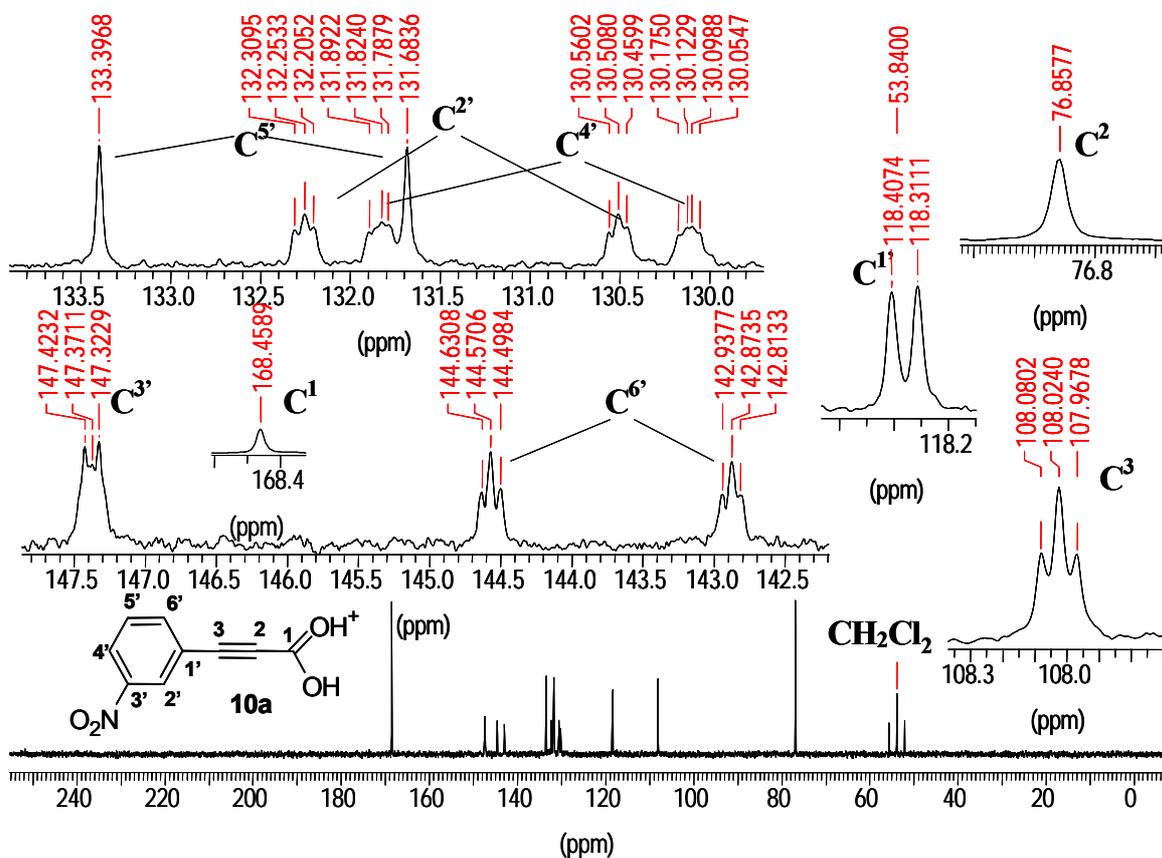


Figure 5 : spectres ¹³C de l'ion **10a** à 0°C dans HSO₃F

Le déplacement chimique correspondant au carbone du groupe carbonyle est toujours compris entre 165 et 169 ppm (tableaux 8 et 10), soit 11 à 13 ppm de plus que pour l'espèce neutre correspondante. Ces valeurs dénotent d'ailleurs la présence d'un cation carboxylique plutôt qu'un cation acylium, dont le déplacement chimique serait nettement vers les champs forts (124ppm).³⁶

ion	T (°C)	Déplacements chimiques δ , et constantes de couplage (J , Hz)				
		OEt		H _{R2}	H aromatiques	Signal du proton C=OH ⁺
		CH ₂	CH ₃			
10f	-80	5.07	1.66		7.97 (s, 1H), 8.39 (s, 1H), 8.73 (s, 1H), 8.87 (s, 1H)	13.6 (s, 1H)
	0	5.13	1.71		7.94 (m, 1H), 8.33 (m, 1H), 8.69 (m, 1H), 8.83 (m, 1H)	
10g	-80	5.06	1.65		8.13 (s, 2H), 8.25 (s, 2H)	13.9 (s, 1H)
	0	5.12	1.69		8.11 (m, 2H), 8.19 (m, 2H)	
10h	-80	5.09	1.66	2.71 (s,s, 6H, Me)	8.02 (s, 1H), 8.73 (s, 1H)	13.8 (s, 1H)
	0	5.15	1.71	2.71 (s,s 6H, CH ₃)	7.97 (s, 1H), 8.44 (s, 1H)	
10j	-80	5.05	1.64	4.52 (s, 3H,OMe)	7.73 (d, 8.2, 1H), 8.52 (d, 8.2, 1H), 9.02 (s, 1H)	13.6 (s, 1H)
10k	-80	5.07	1.65	4.69 (s, 3H,OMe)	8.17 (s, 2H), 8.32 (s, 2H)	13.5 (s, 1H)
	0	5.15	1.71	4.76 (s, 3H,OMe)	8.17 (m, 2H), 8.35 (m, 2H)	
10l	-80	5.05	1.64		8.01 (s, 4H)	13.5 (s, 2H)
	0	5.11	1.69		8.02 (s,4H)	

Tableau 21 : spectres RMN ¹H des ions des dérivés de l'ester d'éthyle 3-arypropynoate 10f-l dans l'acide HSO₃F

Pour les esters éthyliques, le proton lié au groupe carbonyle est visible entre 13,5 et 14,5 ppm à basse température uniquement. Les signaux correspondant aux protons des groupes CH₂ et CH₃ apparaissent très larges à -80°C mais bien résolus à 0°C. L'ion **10i** n'est pas stable tout comme l'ion **10j** sous l'effet de l'augmentation de la température.

	Solvant	Déplacements chimiques δ , et constantes de couplage (J , Hz)						
		C ¹ =O	C ²	C ³	C arom.	OEt		R ²
						CH ₂	CH ₃	
9f	CDCl ₃	153.0	82.1	82.2	121.3, 125.0, 127.3, 129.7, 138.1, 147.9	62.3	13.8	
10f	HSO ₃ F	166.0	82.0	103.0	118.6, 130.6, 131.3, 132.4, 144.3, 146.3	78.3	12.8	
9g	CDCl ₃	153.1	83.5	82.9	113.8, 124.2, 132.1, 133.1	62.3	13.8	117.6 (CN)
10g	HSO ₃ F	165.9 s	81.8 s	102.0 s	109.3 s, 124.8 s, 135.6dd (J 173.0, 10.0), 135.8dd (J 173.3;10.4)	78.0 t (J 130.4)	12.7q (J 127.6)	108.3 s (CN)
9h	CDCl ₃	153.3	86.7	81.9	124.4, 125.3, 130.7, 138.0, 140.8, 149.4	62.3	13.9	19.4 (CH ₃);19.5 (CH ₃)
10h	HSO ₃ F	166.0	82.8	100.0	129.2, 129.8, 140.6, 140.9, 145.2, 146.0	78.8	12.8	19.5 (CH ₃);21.6 (CH ₃)
9j	CDCl ₃	153.5	81.2	83.0	111.7, 113.9, 130.0, 138.4, 139.4, 154.3	62.2	13.9	56.7 (OMe)
10j	HSO ₃ F	165.7	81.9	101.4	112.3, 118.1, 131.4, 137.2, 151.1, 164.1	78.3	12.7	61.4 (OMe)
9k	CDCl ₃	153.5	82.6	84.3	124.0, 129.5, 131.5, 132.6	62.1	13.9	52.2 (CH ₃);165.9 (C=O)
10k	HSO ₃ F	166.1	82.3	102.5	126.4, 132.0, 136.3	78.6	12.8	64.0(CH ₃); 181.9(C=OH ⁺)
9l	CDCl ₃	153.5	82.8	84.2	121.7, 132.7	62.1	13.9	
10l	HSO ₃ F	166.1	81.6	104.9	121.6, 135.9	78.1	12.8	

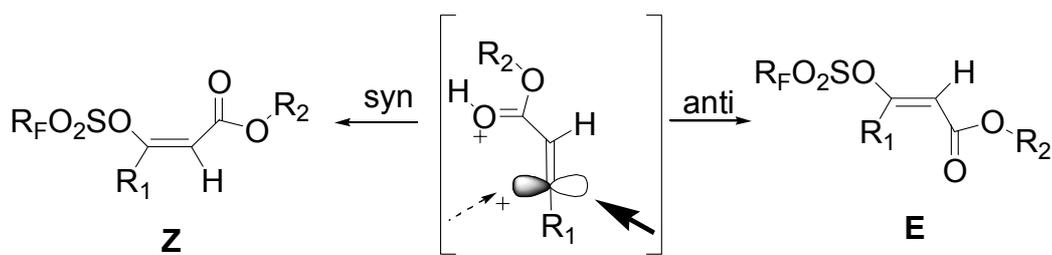
Tableau 22 : spectres RMN ¹³C des dérivés de l'ester d'éthyle 3-arypropynoate et de leurs ions dans HSO₃F à -80°C.

Que ce soit dans les dérivés de l'acide ou de l'ester d'éthyle, le déplacement chimique du carbone en position β est déplacé vers les champs faibles de l'ordre de 17 à 24 ppm par rapport au composé neutre. La charge positive créée par la protonation de l'oxygène est fortement délocalisée sur la triple liaison et la partie aromatique.

D'une manière générale, les composés portant des groupes à fort caractère attracteur d'électron **9a,b,f,g,k** sont présents sous leur forme ionique **10** même lorsque la température est augmentée à 0°C. En présence de substituants faiblement électro-attracteurs (-F, -H) ou donneurs (-Me, -OMe), on observe la transformation des composés en un adduit comportant un/des proton/s dont le déplacement chimique dans la région 6–7 ppm est typique d'un proton vinylique, résultant de l'addition de l'acide sur la triple liaison.

II.2. Réactivité des dérivés de l'acide 3-arylpropynoïque et de ses esters – formation de triflates et de fluorosulfonates vinyliques.

Considérant que ces dérivés subissent une protonation sur la triple liaison, conduisant à la formation d'un cation vinyle réagissant immédiatement avec le contre-ion de l'acide, la configuration de la double liaison formée doit être affectée par la substitution des groupes aryles et acide ou esters. Au contraire des alcynes symétriques et des alcynes vrais étudiés précédemment,^{1,2} le cation vinyle généré portant un groupe carboxylate protoné doit conduire à la formation des vinyliques triflates et fluorosulfonate avec une régiosélectivité marquée en faveur du régioisomère *E* (schéma 11).

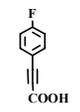
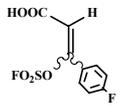
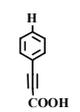
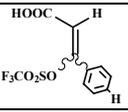
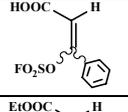
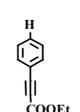
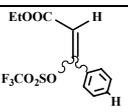
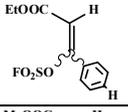
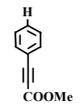
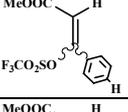
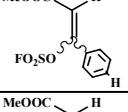
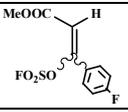
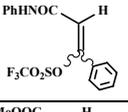
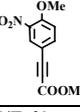
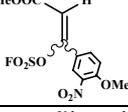


R_1 : groupe aryle; R_2 : -H, -Me, -Et; R_F : -F, -CF₃

Schéma 22 : mécanisme de formation des triflates et fluorosulfonates vinyliques.

Les deux effets conjugués de la taille du contre ion de l'acide et du substituant R_2 ont été étudiés. La formation des triflates et fluorosulfonates est suivie en premier lieu par RMN puis par technique préparative (le détail de la partie expérimentale se trouve en annexe). Le produit d'addition, une fois formé, peut en effet être isolé par hydrolyse de l'acide suivie

d'étapes de purification. Le tableau 11 récapitule les résultats obtenus en RMN, et dans certains cas, après isolation des produits en précisant le rapport E/Z déduit par RMN.

Composé initial	Produits d'addition	Rapport des isomères <i>E</i> / <i>Z</i> , %		Acide
9c 	12c 	<i>E</i>	65	HSO ₃ F ^a
		<i>Z</i>	35	
9d 	11d 	<i>E</i>	94	CF ₃ SO ₃ H
		<i>Z</i>	6	
	12d 	<i>E</i>	78	HSO ₃ F ^{a,b}
		<i>Z</i>	22	
9i 	11i 	<i>E</i>	89	CF ₃ SO ₃ H
		<i>Z</i>	11	
	12i 	<i>E</i>	79	HSO ₃ F ^c
		<i>Z</i>	21	
9m 	11m 	<i>E</i>	92	CF ₃ SO ₃ H
		<i>Z</i>	8	
	12m 	<i>E</i>	78	HSO ₃ F ^{a,b}
		<i>Z</i>	22	
9n 	12n 	<i>E</i>	90	HSO ₃ F ^a
		<i>Z</i>	10	
9o 	11o 	<i>E</i>	93	CF ₃ SO ₃ H
		<i>Z</i>	7	
9p 	12p 	<i>E</i>	80	HSO ₃ F ^a
		<i>Z</i>	20	

a : rapport E/Z déterminé d'après le rapport d'intensité des pics correspondant aux protons vinyliques.

b : de nombreux produits de la polyfluorosulfonation sont visibles par RMN.

c : produit isolé par TLC des produits polyfluorosulfonés.

Tableau 23 : détermination de la régiosélectivité de l'addition suivant le superacide utilisé.

Le cas de la réaction d'addition du triflate sur l'acide 3-phénylpropynoïque **9d** a été étudié en température variable. Ce composé une fois dissout dans l'acide triflique à -30°C se transforme lentement en un mélange de deux produits d'addition. L'augmentation de la température vers -10°C augmente sensiblement la vitesse de réaction. Une conversion de 44% est atteinte après 30 minutes de réaction à -30°C alors que pour une même durée une conversion de 86% est obtenue à -10°C. Deux signaux apparaissent en proton à 6,62 ppm et 6,71 ppm sous forme de singulets. Par expérience NOESY (Nuclear Overhauser Enhancement

SpectroscopY), la détection d'une forte corrélation (due à la relaxation croisée dipolaire entre deux protons proches dans l'espace)¹¹ entre le pic à 6,71ppm et les protons en position *ortho* du cycle phényle, montre que ce pic correspond à l'isomère *Z* c'est à dire celui où le proton et le phényle sont en configuration *syn*. Dans toutes les réactions d'addition, l'isomère *E* est majoritaire d'après le déplacement chimique du proton vinylique. L'intégration des deux pics permet une estimation du rapport des deux espèces (tableau 11).

Pour les vinyles triflates, les produits obtenus sont propres et l'isolation donne des rendements non optimisés de 50 à 65%. La comparaison de l'effet de l'encombrement stérique de la partie carboxylate (**9d,i,m**) montre une différence négligeable entre -H, -Me et -Et, la tendance étant qu'un groupe alkyle encombré dans les esters semble favoriser la configuration *Z*.

Pour les vinyles sulfonates, les produits obtenus pour les dérivés portant des groupes aryles non substitués (**12d,i,m**) contiennent une grande quantité de produits polyfluorosulfonés, séparables par CCM mais affectant le rendement global de la réaction. Les rapports *E/Z* montrent une sélectivité plus faible que dans le cas des triflates, probablement du fait de l'encombrement stérique moins important du contre-ion (un proton à la place d'un groupe trifluorométhyle). L'influence de l'encombrement de la partie alkyle de l'ester n'est pas évidente. Par contre, la présence de substituants désactivants sur le cycle aromatique, empêche la polyfluorosulfonation, favorisant des rendements quasiment quantitatifs pour la synthèse des vinyles fluorosulfonates **12c,n,p**.

Les facteurs susceptibles d'intervenir sur la régiosélectivité ont été étudiés :

- l'effet de la température peut être déduite des expériences RMN en température variable. Pour l'ester d'éthyle-3-phénylpropynoïque **9i**, le rapport *E/Z* ne varie pas avec la température. Les expériences à -30°C, -20°C et -10°C donnent un résultat similaire de 89/11 en faveur de la configuration *E* en milieu CF₃SO₃H.
- la durée de la réaction n'influe pas sur la régiosélectivité. Dans les mêmes conditions (même rapport acide/**9i**, même température), le rapport *E/Z* ne varie pas lorsqu'on arrête la réaction après 30 minutes, une heure ou deux heures.
- Le rapport molaire acide/**9i** semble être un facteur gouvernant le rapport *E/Z*. Le tableau 12 montre l'effet de ce rapport sur la configuration du produit. La conversion est indiquée également mais si l'on tient compte que la durée de réaction n'a pas ou très peu d'influence, il apparaît clairement que c'est le rapport acide/ester qui est important.

Nombre d'équivalents d'acide	Rapport E/Z dans 11i	Conversion
2	92/8	< 20%
4	94/6	54%
20*	89/11	85%
100	83/17	~100%

*l'excès d'acide correspond au milieu utilisé pour les expériences RMN

Tableau 24 : effet de l'excès d'acide sur la régiosélectivité de l'addition de triflate sur 9i

Cette méthode de synthèse permet un accès nouveau à des dérivés de type vinyle triflate conjugué à une fonction carbonyle avec une haute régiosélectivité. Les méthodes classiques de synthèse de ce type de composés sont peu nombreuses : soit à partir de la déprotonation des cétones pour former l'énolate correspondant qui est ensuite traité par un agent triflant (schéma 12, voie a) ; soit par la triflation d'une cétone menant à l'espèce bis-triflate géminée qui par élimination par une base encombrée donne le vinyle triflate (voie b).^{37,38} Ces méthodes sont peu sélectives donnant un mélange *E/Z* proche de 50/50. D'autres méthodes avec les β céto-esters comme réactifs permettent d'atteindre de bonnes sélectivités *E/Z* en variant judicieusement le solvant employé pour l'énolisation.³⁹ Les vinyliques triflates sont très intéressants dans l'optique des réactions de couplage assistées par les métaux de transition.

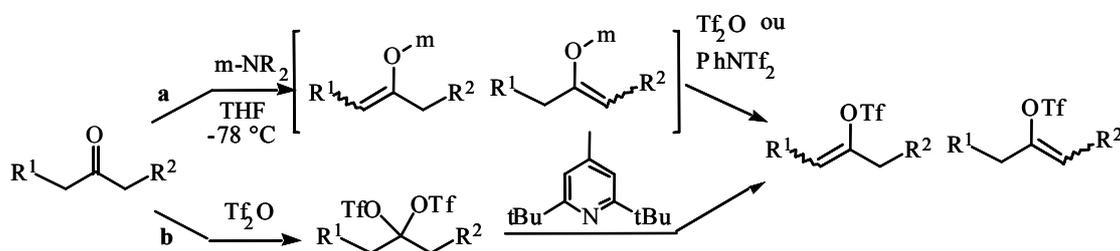


Schéma 23 : voies synthétiques connues pour les dérivés vinyliques triflates

III. Conclusion

Le comportement du système 3-arylpropynone en milieu superacide varie en fonction de sa densité électronique. Dans cette étude, il est clairement établi que ce soit pour les 1,3-diarylpropynones ou pour les dérivés 3-arylpropynoates, que la nature des substituants de la partie aromatique joue un grand rôle dans la stabilité et la réactivité de ces composés en milieu superacide. Les groupes à caractère attracteur stabilisent les composés sous leur forme monoprotonée sur l'oxygène du carbonyle. Les substituants donneurs permettent par contre

une activation supplémentaire du système propynone dans les superacides : dans le cas des diarylpropynones, la cyclisation intramoléculaire constitue une nouvelle voie de synthèse directe des dérivés de l'indénone, et pour les 3-arylpropynoates l'addition de l'acide triflique ou de l'acide fluorosulfonique offre un nouvel accès hautement régiosélectif aux composés vinyles triflates. Dans les deux cas la formation d'un cation vinyle est fortement probable.

IV. Références

- ¹ a) Stang, P. J.; Summerville, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4600. b) Summerville, R. H.; Schleyer, P. V. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1110.
- ² Olah G. A., Spear R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1845.
- ³ a) Siehl, H.-U.; Kaufman, F.-P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 4937. b) Siehl, H.-U.; Kaufman, F.-P.; Hori, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 9343.
- ⁴ Muller, T.; Juhasz, M.; Reed C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1543.
- ⁵ Muller, T.; Margraf, D.; Syha, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10852-10860
- ⁶ Rendy, R.; Zhang, Y.; McElrea, A.; Gomez, A.; Klumpp, D. A. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2340.
- ⁷ Klumpp, D. A.; Rendy, R.; Zhang, Y.; McElrea, A.; Gomez, A.; Dang, H. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8108-8110.
- ⁸ Vasilyev, A. V.; Fundamenskii V. S.; Savechenkov, P. Y.; Rudenko, A. P. *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, *39*, 860-862.
- ⁹ Savechenkov, P. Y.; Vasilyev, A. V.; Rudenko, A. P. *Russ. J. Org. Chem.* **2004**, *40*, 1633-1637.
- ¹⁰ Vasilyev, A. V.; Rudenko, A. P.; Grinenko, E. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2000**, *36*, 1157-1162.
- ¹¹ Pour une description des expériences, voir : Braun, S; Kalinowski, H. O.; Berger, S. in *150 and more basic NMR experiments*, 2nd Ed., Wiley-VCH, 1998, p384-400, 405
- ¹² Barthelemy, J. F.; Jost, R.; Sommer, J. *J. Org. Magn. Reson.* **1978**, *11*, 438-442.
- ¹³ Drakenberg, T.; Jost, R.; Sommer, J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1980**, 363.
- ¹⁴ Olah, G. A. *Angew. Chem. Int Ed*, **1993**, *32*, 767-788

- ¹⁵ Olah, G. A.; Klumpp, D. A. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 211-220
- ¹⁶ Vicente, J.; Abad, J. A.; Gil-Rubio, J. *J. Organometallic. Chem.* **1992**, *436*, C9-C12
- ¹⁷ Larock, R. C.; Doty, M. J. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4579-4585
- ¹⁸ Liebeskind, L. S.; South, M. S. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5426-5429
- ¹⁹ Kim, D. H.; Sin, S. U.; Chung, Y. K. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3151-3153
- ²⁰ Hong, P.; Cho, B. R.; Yamazaki, H. *Chem. Lett.* **1979**, 339-342
- ²¹ Feeman, J. F.; Amstutz, E. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1522-1524
- ²² Martens, H.; Hoornaert, G. *Tetrahedron Lett.* **1970**, *21*, 1821-1823
- ²³ Jammear, G.; Martens, H.; Hoornaert, G. *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2293-2298
- ²⁴ Ernst-Russel, M. A.; Chai, C. L. L.; Wardlaw, J. H.; Elix, J. A. *J. Nat. Prod.*, **2000**, *63*, 129-134
- ²⁵ Freuk, R. L.; Eklund, H.; Richter, J. W.; Vanneman, C. R.; Wernerberg, A. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1
- ²⁶ Anstead, G. M.; Wilson, S. R.; Katzenellenbogen, J. A. *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 2163-2171
- ²⁷ Alesso, E. N.; Tombardi, D. G.; Ibanez, A. F.; Moltrasio-Iglesias, G. Y.; Aguirre, J. M. *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 1166-1173.
- ²⁸ Koltunov, K. Y.; Prakash, G. K. S.; Rasul, G.; Olah, G. A. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8943-8951
- ²⁹ Schenk, G. O.; Hartmann, W.; Mannsfeld, S. P.; Metzner, W.; Krauch, C. H. *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 11642.
- ³⁰ Griffin, G. W.; Heep, U. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 4222.
- ³¹ Joshi, B. S.; Jiang, Q.; Rho, T.; Pelletier, S. W. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8220.
- ³² Lacy, P. H.; Smith, D. C. C. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1974**, 2617
- ³³ Buggle, K.; Philbin, E. M.; Ryan, N. D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 2630
- ³⁴ Coyle, J. D. *Photochemistry in Organic Synthesis*, Ed. The Royal Society of Chemistry: London, 1986
- ³⁵ Anastassiou, A. G.; Griffin, G. W. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 3441
- ³⁶ Olah G. A.; Germain, A.; White, A. M. *Carbonium Ions* (Ed. Olah G. A., Schleyer P. v R.). N.Y., J Wiley & Sons Inc., v.5, **1976**, p.2098.
- ³⁷ Stang, P. J. *Synthesis* **1982**, 85

³⁸ Ritter, N. *Synthesis* **1993**, 735

³⁹ Keenan, R. M.; Weinstock, J.; Finkelstein, J. A.; Franz, R. G.; Gaitanopoulos, D. E.; Girard, G. R.; Hill, D. T.; Stack, E. J.; Morgen, T. M.; Samanen, J. M.; Hempel, J.; Eggleston, D. S.; Aiyar, N.; Griffin, E.; Ohlstein, E. H.; Weidley, E. F.; Edwards, R. *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 3858.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit concernent l'application des acides forts dans la pétrochimie et la synthèse organique fine. Ces deux domaines, bien que généralement distincts, ont pour base commune la chimie des carbocations. De telles espèces peuvent être mises en évidence soit directement, par détection spectroscopique, soit indirectement, en étudiant la réactivité de molécules modèles. Tout au long de ces travaux, le parallèle entre les superacides, milieux idéaux pour l'étude des carbocations, et les acides solides, plus intéressants pour des applications industrielles, est souligné tant au niveau de la réactivité que des intermédiaires réactionnels mis en jeu.

Le marquage isotopique des alcanes ou des (super)acides est une technique de choix pour étudier les processus élémentaires impliqués dans les réactions acido-catalysées de transformation des hydrocarbures. En utilisant la RMN du solide, nous avons pu quantifier *in situ* la redistribution des atomes C et H au cours de l'activation du propane sur la zircone sulfatée et mettre ainsi en évidence l'intervention de plusieurs intermédiaires réactionnels adsorbés à la surface du catalyseur. En détail, l'échange H/D régiosélectif sur les groupes méthyles du propane est la conséquence de l'équilibre entre l'espèce 2-propoxy, formée à la surface du solide, et le propène, sa forme deshydrogénée. Le processus de déprotonation/reprotonation engendre cet échange sélectif, à basse température (30-60°C). A plus haute température, le cation 2-propyle adsorbé subit une migration interne d'hydrure pour former le cation 1-propyle adsorbé à la surface. Ce processus explique la redistribution H/D sur la position méthylène lorsque la température est plus élevée (>60°C). Enfin, la cyclisation de l'espèce 1-propoxy en cyclopropane protoné induit le réarrangement complet du squelette carboné du propane. L'analyse des vitesses de redistribution et le calcul des énergies d'activation pour chaque processus sont facilités par l'observation en temps réel par RMN du solide.

Pour une corrélation directe entre acidité et activation des liaisons C-H, il s'est avéré plus astucieux d'employer des alcanes difficilement oxydables. L'échange H/D entre le méthane et les systèmes superacides liquides $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ présente, en effet, les

caractéristiques propres à une réaction acide/base. L'observation de l'échange en temps réel par RMN en phase liquide montre que : 1) la vitesse de l'échange varie en fonction de l'acidité, 2) l'état de transition est invariable (enthalpie d'activation constante) mais sa solvation joue un rôle important et varie en fonction de l'acidité (facteur entropique). La valeur d'enthalpie libre d'activation (65 kJ.mol^{-1}) est plus faible que celle trouvée pour l'échange en milieu HF/SbF₅ (75 kJ.mol^{-1}), doté d'une acidité pourtant plus forte. Ceci illustre d'autant mieux la participation cruciale de l'anion, base conjuguée, du superacide dans l'état de transition ainsi que l'importance de la solvation dans ces processus acido-basiques.

Des conclusions similaires peuvent être établies au sujet des acides solides et de l'échange H/D avec le 2,2-diméthylpropane. Le calcul des paramètres d'activation montre que la surface du solide est très fortement impliquée dans l'état de transition. L'enthalpie libre d'activation est voisine pour les zéolithes faujasite et mordénite (97 et 95 kJ.mol^{-1} respectivement) et bien différente pour la zircone sulfatée (136 kJ.mol^{-1}), les sites actifs étant de nature différente. La contribution importante du facteur entropique prouve également la participation de la surface dans l'état de transition.

Nos études concernant l'activation des hydrocarbures montrent que les réarrangements des hydrocarbures à la surface des solides acides sont gouvernés par des processus en tout point comparables à ceux observés dans les milieux superacides liquides. Dans les réactions strictement acido-basiques, l'importance de la participation de la surface du solide dans l'état de transition peut également être comparée au rôle de la partie anionique des milieux superacides liquides. Dans la seconde partie du manuscrit, nous avons démontré que pour la synthèse organique fine les espèces carbocationiques générées en milieu superacide engendrent une réactivité similaire avec les acides solides.

Parmi les réactions d'alkylation de Friedel-Crafts, certaines nécessitent des conditions drastiques et une forte acidité. Ainsi les amides α,β -insaturés, ne réagissent avec les aromatiques peu nucléophiles, tels que le benzène ou l'*ortho*-dichlorobenzène, qu'en présence d'un large excès d'acide ou de superacide. Les amides α,β -insaturés sont protonés sur l'oxygène du carbonyle dans des milieux modérément acides. L'ion généré est insuffisamment électrophile pour réaliser la substitution électrophile des aromatiques utilisés. Lorsqu'un milieu suffisamment acide est employé, une deuxième protonation a lieu sur le carbone en α du carbonyle, permettant l'accès à l'amide β -arylé correspondant. Par l'analyse

de la réactivité et l'observation spectroscopique dans les superacides liquides, nous possédons une somme d'indices qui appuient l'existence d'intermédiaires dicationiques, appelés superélectrophiles.

Nous avons reproduit une réactivité similaire avec des acides solides comme la zéolithe Faujasite, HUSY, malgré leur acidité intrinsèque plus faible que les superacides. Les réactions de substitutions électrophiles d'aromatiques faiblement nucléophiles, la réduction ionique sélective des composés carbonylés α,β -insaturés par le cyclohexane, ou encore la cyclisation des dérivés de 1-phényl-2-propénone, assistées par la zéolithe, tendent à prouver la possibilité de générer des superélectrophiles avec les solides acides. Les propriétés microporeuses et la capacité de la surface à solvater efficacement des espèces électrophiles semblent être à l'origine de cette réactivité voisine de celle des superacides liquides.

Le choix de l'acide solide ou de la zéolithe est primordial pour atteindre la réactivité désirée. Des études complémentaires sur l'influence de la composition chimique de la zéolithe (densité de sites acides, force des sites acides) et sur l'effet de la taille du réseau microporeux (effet de confinement des réactifs) doivent être envisagées pour expliquer comment les acides solides peuvent reproduire la réactivité observée en milieu superacide. Cela ouvre la porte à une grande variété de réactions pratiques en synthèse organique fine.

La dernière partie du manuscrit montre que les milieux superacides peuvent donner un accès synthétique rapide et efficace à de nombreux synthons. L'étude RMN de la réactivité des dérivés de type 1,3-diarylpropynones et 3-arylproynoates dans les superacides a permis un nouvel accès aux 3-arylindénones et aux vinyles triflates correspondants. Dans les deux cas, un intermédiaire cation vinyle (charge positive sur un carbone de configuration sp), superélectrophile, est probablement à l'origine de la réactivité observée. Le caractère donneur d'électron des substituants des groupes aryles joue un rôle essentiel pour la protonation de la triple liaison.

Ces travaux mettent en exergue les similitudes existant entre les milieux superacides et les acides solides. L'observation de la réactivité et l'utilisation des méthodes modernes de spectroscopie démontrent que les réarrangements carbocationiques sont comparables dans les deux cas. La chimie en milieu superacide offre la possibilité de former des liaisons C-C dans les réactions d'alkylation qui ne sont envisageables que par l'utilisation de métaux de

transition en phase liquide homogène, en chimie fine. Etant donné le potentiel de recyclage des acides solides, leur utilisation pour les réactions faisant intervenir des intermédiaires très électrophiles (superélectrophiles) est prometteuse pour des productions à grande échelle.

Partie expérimentale

Remarques générales. Les spectres RMN du ^1H et du ^{13}C ont été acquis sur un spectromètre Bruker ADVANCE 300 dont les fréquences de résonance pour les noyaux sont 300.2 et 75.48 MHz, respectivement. Les déplacements chimiques sont référencés sur le signal du solvant (CDCl_3 δ 7.26 ppm et δ_{C} 77.0 ppm). Les déplacements chimiques concernant le dication généré par la double protonation de **8a** dans le superacide HSO_3F sont référencés grâce à un standard interne : le chlorure de méthylène (δ 5.32 ppm and δ_{C} 54.0 ppm). Le spectromètre utilisé pour cette expérience à basse température est un Bruker AM 400 dont la fréquence de résonance est de 400 MHz pour le proton et 100 MHz pour le carbone 13. Les acides triflique et fluorosulfonique, le chlorure d'aluminium, le benzène, ainsi que les composés **2,3,5a** sont des produits commerciaux utilisés sans purification supplémentaire. Les amides **4,6-10a** ont été préparés à partir des acides carboxyliques correspondants, commerciaux, par traitement avec un excès de SOCl_2 , suivi d'un piégeage par une solution aqueuse d'ammoniaque ou d'amine. Le pentafluorure d'antimoine est distillé deux fois sous argon avant utilisation. Les réactions se déroulent dans un tube en verre épais (Ace Pressure Tube, commercialisé par Aldrich) adéquat pour supporter la surpression engendrée par les températures réactionnelles.

Le dication dont les spectres sont présentés est généré après une dissolution d'environ 10-15mg du composé **8a** dans un tube RMN contenant 0.5 mL d'acide fluorosulfonique (ou triflique) à -78 °C (ou -30 °C). L'homogénéisation de la solution est effectuée par bullage d'argon directement dans le tube à froid.

Isomère majoritaire du dication: (HSO_3F , -80 °C) RMN ^1H δ 4.52 (s, 3H), 4.57 (s, 2H), 7.36 (d, J 7 Hz, 1H), 7.53 (d, J 7 Hz, 1H), 8.31 (s, 1H), 8.32 (d, J 7 Hz, 1H), 8.4 (d, J 7 Hz, 1H), 8.66 (s large, 2H), 10.6 (s large, 1H); RMN ^{13}C δ 35.7, 62.2, 118.7, 127, 136.3, 143.2, 158.1, 171.4, 177.2, 188.7. **Isomère minoritaire:** RMN ^1H δ 4.52 (s, 3H), 4.57 (s, 2H), 7.32 (d, J 7 Hz, 1H), 7.59 (d, J 7 Hz, 1H), 8.17 (d, J 7 Hz, 1H), 8.31 (s, 1H), 8.57 (d, J 7 Hz, 1H), 8.66 (s large, 2H), 10.6 (s large, 1H); RMN ^{13}C δ 35.7, 62.2, 120, 125.5, 136.3, 147.8, 153.2, 171.4, 177.2, 188.6.

Le piégeage de la solution superacide par de la glace permet de retrouver le réactif de départ **8a**, alors qu'une surchauffe préalable à -30 ou 0 °C dans le tube produit une transformation de **8a** irréversible.

Réactions avec le benzène

3-Phénylpropionamide (2b). **2a** (0.2 g, 2.8 mmol) est ajouté à un mélange de AlCl₃ (0.95 g, 7.1 mmol) et de benzène (3 mL) sous une agitation vigoureuse. Le milieu réactionnel est agité à 25 °C pendant 2 h, puis versé sur quelques grammes de glace et extrait avec du CH₂Cl₂. La phase organique est alors séparée, séchée avec Na₂SO₄ anhydre et enfin évaporée sous vide pour donner des cristaux blancs de **2b** (0.419 g, 99%): point de fusion (p.f.) 103-104 °C, littérature : p.f. 104-105 °C. RMN ¹H δ 2.52 (t, *J* 7.8 Hz, 2H), 2.96 (t, *J* 7.8 Hz, 2H), 5.49 (s large, 1H), 5.86 (s large, 1H), 7.1-7.3 (m, 5H); RMN ¹³C δ 31.4, 37.5, 126.3, 128.3, 128.6, 140.7, 174.8.

2-Méthyle-3-Phénylpropionamide (3b) et 2-Méthyle-2-Phénylpropionamide (3c). **3a** (0.2 g, 2,4 mmol) est ajouté à un mélange de AlCl₃ (0.95 g, 7.1 mmol) et de benzène (3 mL) sous une agitation vigoureuse. Le milieu réactionnel est agité à 25 °C pendant 3 h, puis l'isolation des produits est menée selon la même procédure pour obtenir le mélange de **3b** et **3c** (0.41 g, 97%) dans un rapport ~2:1. Analyse élémentaire : C₁₀H₁₃NO (163.2): calculée : C 73.6, H 8, N 8.6; expérimentale: C 73.4, H 7.9, N 8.2. Composé **3b**: RMN ¹H δ 1.17 (d, *J* 6.8 Hz, 3H), 2.53 (m, 1H), 2.66 (dd, *J* 13.07, 7.2 Hz, 1H), 2.99 (dd, *J* 13.07, 7.3 Hz, 1H), 5.3 (s large, 1H), 5.6 (s large, 1H), 7.1-7.4 (m, 5H); RMN ¹³C δ 17.6, 40.2, 42.8, 126.3, 128.4, 129, 139.7, 178.7. Composé **3c**: RMN ¹H δ 1.58 (s, 6H), 5.2 (s large, 1H), 5.7 (s large, 1H), 7.1-7.4 (m, 5H); RMN ¹³C δ 26.9, 46.8, 127, 128.4, 128.7, 145, 180.4.

3-Phénylbutyramide (4b). **4a** (0.1 g, 1.2 mmol) est ajouté à un mélange de AlCl₃ (0.37 g, 2.8 mmol) et de benzène (3 mL) sous une agitation vigoureuse. Le milieu réactionnel est agité à 25 °C pendant 3 h, puis après séparation on obtient **4b** (0.178 g, 93%), solide cristallin blanc : p.f. 104-105 °C, littérature p.f. 104-105 °C. RMN ¹H δ 1.31 (d, *J* 7 Hz, 3H), 2.41 (dd, *J* 14.3, 7.8 Hz, 1H), 2.5 (dd, *J* 14.3, 7.8 Hz, 1H), 3.26 (m, 1H), 5.45 (s large, 1H), 5.87 (s large, 1H), 7.15-7.3 (m, 5H); RMN ¹³C δ 17.8, 36.8, 44.8, 126.5, 126.8, 128.6, 145.8, 174.5.

3,3-Diphénylpropionamide (5b). **5a** (0.2 g, 1.4 mmol) est ajouté à un mélange de AlCl₃ (0.5 g, 3.7 mmol) et de benzène (3 mL) sous une agitation vigoureuse. Le milieu réactionnel est agité à 25 °C pendant 4 h, puis après séparation on obtient **5b** (0.298 g, 97%), solide cristallin blanc : p.f. 127-128 °C, littérature p.f. 125-126 °C. RMN ¹H δ 2.94 (d, *J* 7.8 Hz, 2H),

4.55 (t, *J* 7.8 Hz, 1H), 5.29 (s large, 1H), 5.41 (s large, 1H), 7.15-7.3 (m, 10H); RMN ¹³C δ 42.4, 47.2, 126.6, 127.7, 128.6, 143.6, 173.4.

N,N-Diéthyle-3,3-diphénylpropionamide (6b). **Méthode a.** **6a** (0.4 g, 2 mmol) est ajouté à un mélange de AlCl₃ (0.6 g, 4.5 mmol) et de benzène (3 mL) sous une agitation vigoureuse. Le milieu réactionnel est agité à 25 °C pendant 0,5 h, puis après séparation on obtient **6b** (0.554 g, 100%) solide cristallin blanc : p.f. 77-78 °C, littérature : p.f. 76 °C. RMN ¹H δ 0.99 (t, *J* 7.2 Hz, 3H), 1.06 (t, *J* 7.2 Hz, 3H), 3.01 (d, *J* 7.5 Hz, 2H), 3.16 (q, *J* 7.2 Hz, 2H), 3.29 (q, *J* 7.2 Hz, 2H), 4.75 (t, *J* 7.5 Hz, 1H), 7.1-7.3 (m, 10H); RMN ¹³C δ 12.7, 14.2, 38.9, 40.2, 41.7, 47.1, 126.1, 127.8, 128.2, 144.1, 169.9.

Méthode b. **6a** (0.2 g, 1 mmol) est ajouté à une solution d'acide triflique (1 g, 6.7 mmol) et de benzène (1 mL) sous une agitation vigoureuse. Le milieu réactionnel est agité à 25 °C pendant 15 h. Après piégeage sur quelques grammes de glace, le produit est extrait à l'éther diéthylique. La phase organique est lavée et neutralisée avec de l'eau et une solution aqueuse d'ammoniaque, séchée (avec Na₂SO₄) puis évaporée pour donner **6b** (0.274 g, 99%).

3,3-Diphénylpropionylmorpholine (7b). **7a** (0.15 g, 0.69 mmol) est ajouté à un mélange de AlCl₃ (0.29 g, 2.15 mmol) et de benzène (3 mL) sous une agitation vigoureuse. Le milieu réactionnel est agité à 25 °C pendant 0,5 h, puis après séparation on obtient **7b** (0.2039 g, 100%) solide cristallin blanc : p.f. 144-146 °C. RMN ¹H δ 3.04 (d, *J* 7.6 Hz, 2H), 3.29 (s, 4H), 3.52 (s, 4H), 4.67 (t, *J* 7.6 Hz, 1H), 7.15-7.3 (m, 10H); RMN ¹³C δ 38.5, 42, 46.2, 47.5, 66.4, 66.8, 126.5, 127.9, 128.6, 144, 169.9; Analyse élémentaire: C₁₉H₂₁NO₂ (295.4): calculée C 77.3, H 7.2, N 4.7; expérimentale C 77.2, H 7.3, N 4.5.

3-(4-Méthoxyphényle)-3-phénylpropionamide (8b). **8a** (0.1 g, 0.57 mmol) est ajouté à un mélange de AlCl₃ (0.4 g, 3 mmol) et de benzène (3 mL) sous une agitation vigoureuse. Le milieu réactionnel est agité à 25 °C pendant 5 h, puis après séparation on obtient **8b** (0.141 g, 98%) solide blanc : p.f. 141-143 °C, littérature p.f. 140 °C. RMN ¹H δ 2.91 (d, *J* 7.8 Hz, 2H), 3.76 (s, 3H), 4.51 (t, *J* 7.8 Hz, 1H), 5.25 (s large, 1H), 5.36 (s large, 1H), 6.81 (d, *J* 8.1 Hz, 2H), 7.1-7.3 (m, 7H); RMN ¹³C δ 42.7, 46.4, 55.2, 114.1, 126.5, 127.6, 128.6, 128.7, 135.6, 143.9, 158.2, 173.4.

3,3,3-Triphénylpropionamide (9b). **9a** (0.09 g, 0.62 mmol) est ajouté à un mélange de AlCl_3 (0.34 g, 2.5 mmol) et de benzène (2 mL) sous une agitation vigoureuse. Le milieu réactionnel est agité à 25 °C pendant 1.5 h, puis après séparation on obtient **9b** (0.103 g, 55%) solide cristallin blanc : p.f. 193-194 °C, littérature p.f. 192 °C. RMN ^1H δ 3.61 (s, 2H), 4.8 (s large, 1H), 5.4 (s large, 1H), 7.2-7.3 (m, 15H); RMN ^{13}C δ 48.5, 55.9, 126.6, 128.2, 129.2, 146.1, 173.4.

Réactions avec le 1,2-dichlorobenzène. Le mode opératoire est identique à celui employé dans le cas du benzène (le composé **2a** réagissant à 130 °C). Une étape de séparation du solvant est cependant nécessaire et réalisée par chromatographe sur gel de silice avec CH_2Cl_2 comme éluant.

3-(3,4-Dichlorophényle)-propionamide (2c) et son isomère 3-(2,3-Dichlorophényle)-propionamide (2c'). Le rapport des deux est de 2:1. Analyse élémentaire : $\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}$ (218.1): calculée. C 49.6, H 4.2, N 6.4; expérimentale C 49.4, H 4.3, N 6.3. Composé **2c**: RMN ^1H δ 2.51 (t, J 7.4 Hz, 2H), 2.93 (t, J 7.4 Hz, 2H), 5.5 (s large, 1H), 5.8 (s large, 1H), 7.05 (dd, J 8.2, 2.12 Hz, 1H), 7.31 (d, J 2.12 Hz, 1H), 7.35 (d, J 8.2 Hz, 1H). Composé **2c'**: RMN ^1H δ 2.55 (t, J 7.4 Hz, 2H), 3.13 (t, J 7.4 Hz, 2H), 5.6 (s large, 1H), 5.7 (s large, 1H), 7.07 (t, J 7.6 Hz, 1H), 7.13 (dd, J 7.6, 2 Hz, 1H), 7.26 (d, J 7.6 Hz, 1H).

3-(3,4-Dichlorophényle)-butyramide (4c) et son isomère 3-(2,3-Dichlorophényle)-butyramide (4c'). Le rapport des deux est d'environ 2.5:1. Analyse élémentaire: $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}$ (232.1): calculée: C 51.8, H 4.8, N 6; expérimentale: C 51.7, H 4.9, N 6.1. Composé **4c**: RMN ^1H δ 1.31 (d, J 6.9 Hz, 3H), 2.3-2.6 (m, 2H), 3.25 (m, 1H), 5.7 (s large, 1H), 5.9 (s large, 1H), 7.15-7.3 (m, 3H). Composé **4c'**: RMN ^1H δ 1.28 (d, J 6.9 Hz, 3H), 2.3-2.6 (m, 2H), 3.8 (m, 1H), 5.7 (s large, 1H), 6.1 (s large, 1H), 7.15-7.3 (m, 3H).

3-(3,4-Dichlorophényle)-3-phénylpropionamide (5c) et son isomère 3-(2,3-Dichlorophényle)-3-phénylpropionamide (5c'). Le rapport des deux est d'environ 5:1. Analyse élémentaire: $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}$ (294.2): calculée: C 61.2, H 4.5, N 4.8; expérimentale: C 61, H 4.6, N 4.5. Composé **5c**: RMN ^1H δ 2.88 (dd, J 8.1, 1 Hz, 2H), 4.51 (t, J 8.1 Hz, 1H), 5.7 (s large, 1H), 5.9 (s large, 1H), 7-7.3 (m, 8H); RMN ^{13}C δ 41.8, 46.2, 126.7, 127, 127.6, 128.7, 128.9, 129.7, 130.5, 132.5, 142.5, 144, 173.2. Composé **5c'**: RMN ^1H δ 2.91 (dd, J 8.1, 1 Hz, 2H), 5.05 (t, J 8.1 Hz, 1H), 5.8 (s large, 1H), 6 (s large, 1H), 7-7.3 (m, 8H).

N,N-Diéthyle-3-(3,4-dichlorophényle)-3-phénylpropionamide (6c) et son isomère N,N-Diéthyle-3-(2,3-dichlorophényle)-3-phénylpropionamide (6c'). Le rapport des deux est d'environ 7:1. Analyse élémentaire : C₁₉H₂₁Cl₂NO (350.3): calculée : C 65.1, H 6, N 4; expérimentale : C 64.9, H 6.2, N 3.7. Composé **6c**: RMN ¹H δ 0.99 (t, *J* 7.2 Hz, 3H), 1.08 (t, *J* 7.2 Hz, 3H), 2.98 (dd, *J* 7.5, 1 Hz, 2H), 3.21 (q, *J* 7.2 Hz, 2H), 3.31 (q, *J* 7.2 Hz, 2H), 4.7 (t, *J* 7.5 Hz, 1H), 7-7.3 (m, 8H); RMN ¹³C δ 12.9, 14.4, 38.8, 40.4, 46.3, 126.8, 127.5, 127.8, 128.5, 128.7, 129.8, 130.3, 132.3, 143.2, 144.7, 169.4. Composé **6c'**: RMN ¹H δ 0.99 (t, *J* 7.2 Hz, 3H), 1.08 (t, *J* 7.2 Hz, 3H), 3.01 (d, *J* 7.5 Hz, 2H), 3.21 (q, *J* 7.2 Hz, 2H), 3.31 (q, *J* 7.2 Hz, 2H), 5.21 (t, *J* 7.5 Hz, 1H), 7-7.3 (m, 8H).

3-(3,4-Dichlorophényle)-3-(4-méthoxyphényle)-propionamide (8c) et son isomère 3-(2,3-Dichlorophényle)-3-(4-méthoxyphényle)-propionamide (8c'). Le rapport des deux est d'environ 5:1. Analyse élémentaire : C₁₆H₁₅Cl₂NO₂ (324.2): calculée : C 59.3, H 4.7, N 4.3; expérimentale C 58.7, H 4.9, N 3.9. Composé **8c**: RMN ¹H δ 2.83 (dd, *J* 7.7, 1.5 Hz, 2H), 3.76 (s, 3H), 4.47 (t, *J* 7.7 Hz, 1H), 5.5 (s large, 1H), 5.7 (s large, 1H), 6.8-7.3 (m, 7H); RMN ¹³C δ 42.1, 45.4, 55.3, 114.2, 127.2, 128.6, 128.9, 129.5, 130.5, 132.5, 134.4, 144.4, 158.5, 173. Composé **8c'**: RMN ¹H δ 2.92 (dd, *J* 7.7, 1.5 Hz, 2H), 3.75 (s, 3H), 4.97 (t, *J* 7.7 Hz, 1H), 5.5 (s large, 1H), 5.8 (s large, 1H), 6.8-7.3 (m, 7H).

Réactions avec le cyclohexane

Propionamide (2d). **2a** (0.3 g, 3.5 mmol) est ajouté à un mélange de AlCl₃ (1.4 g, 10.5 mmol) et de cyclohexane (4 mL) sous une agitation vigoureuse. Le milieu réactionnel est agité à 130 °C pendant 15 h, puis versé sur quelques grammes de glace et extrait avec de l'éther. Le produit étant soluble partiellement dans l'eau, la phase aqueuse est concentré puis extraite avec CHCl₃ (5x10mL). Les phases organiques séparées, sont séchées avec Na₂SO₄ anhydre et enfin évaporées sous vide pour donner un mélange de composé de départ **2a** et le produit attendu **2d** 0.12 g avec un rapport d'environ 1:1. Le mélange est alors séparé par chromatographie sur gel de silice avec un éluant CH₂Cl₂-acetone pour obtenir **2d** (0.05 g, 16%): p.f. 80-81 °C littérature p.f. 80.5-81.5 °C. RMN ¹H δ 1.09 (t, *J* 7.1 Hz, 3H), 2.2 (q, *J* 7.1 Hz, 2H), 5.9 (s large, 1H), 6.3 (s large, 1H); RMN ¹³C δ 9.5, 28.9, 177.3.

2-Méthylepropionamide (3d). **3a** (0.3 g, 3.5 mmol) est ajouté à un mélange de AlCl₃ (1.4 g, 10.5 mmol) et de cyclohexane (4 mL) sous une agitation vigoureuse. Le milieu réactionnel est agité à 130 °C pendant 5 h, puis versé sur quelques grammes de glace et extrait avec du CH₂Cl₂. La phase organique est alors séparée, séchée avec Na₂SO₄ anhydre et enfin évaporée sous vide. Le résidu est alors lavé avec de l'hexane pour donner le mélange **3a** et **3d** dans un rapport d'environ ~2:1. La séparation par chromatographie sur silice avec un éluant CH₂Cl₂-CHCl₃ donne **3d** (0.083 g, 27%): p.f. 128-130 °C, littérature p.f. 129.5-130 °C. RMN ¹H δ 1.15 (d, *J* 7 Hz, 6H), 2.39 (m, *J* 7 Hz, 1H), 5.9 (s large, 2H); RMN ¹³C δ 18.6, 34.9, 179.9.

Butyramide (4d). **4a** (0.11 g, 1.3 mmol) est ajouté à un mélange de AlCl₃ (0.7 g, 5.2 mmol) et de cyclohexane (3 mL) sous une agitation vigoureuse. Le milieu réactionnel est agité à 130 °C pendant 1 h, après la séparation habituelle et la purification par chromatographie, on obtient le composé **4d** (0.105 g, 93 %): p.f. 115-116 °C littérature : 115-116 °C. RMN ¹H δ 0.96 (t, *J* 7.4 Hz, 3H), 1.65 (m, 2H), 2.19 (t, *J* 7.3 Hz, 2H) 5.5 (s large, 1H), 5.7 (s large, 1H); RMN ¹³C δ 13.7, 18.9, 37.8, 175.7.

3-(4-Méthoxyphényle)-propionamide (8d). **8a** (0.1 g, 0.57 mmol) est ajouté à un mélange de AlCl₃ (0.37 g, 2.8 mmol), de dichlorométhane (3mL) et de cyclohexane (1 mL) sous une agitation vigoureuse. Le milieu réactionnel est agité à 25 °C pendant 7 h, après la séparation habituelle et la purification par chromatographie, on obtient le composé **8d** (0.079 g, 78%): p.f. 126-127 °C, littérature : p.f. 125-126 °C. RMN ¹H δ 2.45 (t, *J* 7.4 Hz, 2H), 2.86 (t, *J* 7.4 Hz, 2H), 3.73 (s, 3H), 5.7 (s large, 2H), 6.77 (d, *J* 11.7 Hz, 2H), 7.07 (d, *J* 11.7 Hz, 2H); RMN ¹³C δ 30.5, 37.7, 55.2, 113.9, 129.2, 132.8, 158, 174.7.

4-Phénylcarbostyryl (10b). **Méthode a.** un mélange de AlCl₃ (0.07 g, 0.52 mmol) et de **10a** (0.025 g, 0.11 mmol) dans CH₂Cl₂ (4 mL) est agité vigoureusement à 25 °C pendant 10 h. Après la procédure habituelle de séparation le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice avec CHCl₃ comme éluant et donne **10b** (0.0153 g, 61%) sous la forme de cristaux blancs: p.f. 260 °C, littérature p.f. 259-261 °C. RMN ¹H δ 6.75 (s, 1H), 7.19 (t, *J* 8.1 Hz, 1H), 7.4-7.6 (m, 8H); RMN ¹³C δ 117.1, 119.8, 120, 123, 126.8, 128.7, 128.9, 129, 131, 136.9, 138.7, 154.1, 163.9.

Méthode b. Un mélange d'acide triflique (3 g, 20 mmol) et de **10a** (0.12 g, 0.54 mmol) est agité vigoureusement à 25 °C pendant 100 h. Après le piégeage du milieu réactionnel sur

quelques grammes de glace, le précipité résultant est filtré et lavé avec de l'eau distillée pour donner **10b** dans un rendement de 97% (0.1164 g).

Conditions expérimentales pour les réactions avec la zéolithe HUSY :

Typiquement, environ 1g de zéolithe HUSY (CBV 500, Si/Al : 2,7) préalablement calcinée est déposé dans un tube en verre (Ace pressure tube) muni d'un barreau aimanté. Le dérivé alkylant est dissout dans l'aromatique choisi ou le cyclohexane selon la réaction visée. La quantité du réactif électrophile est variable (voir tableaux du chapitre 3). Le calcul du rapport site acide de la zéolithe sur quantité de réactif est déduit du rapport Si/Al de la zéolithe. La solution est alors versée sur la zéolithe et le tube est fermé avec un bouchon en téflon muni d'un joint thorique assurant l'étanchéité. La température du bain d'huile est ajustée à 130°C et le mélange réactionnel est agité pendant la durée choisie.

A la fin de la réaction, le mélange est hydrolysé puis le produit est isolé après extraction à l'éther (trois fois), séchage puis évaporation. L'analyse par RMN du résidu permet une détermination de la conversion. Si nécessaires des étapes de purification sur gel de silice (colonne ou CCM) sont menées pour la détermination du rendement.

4,4-Diphénylebutan-2-one 11b : RMN ¹H δ 7.3-7.1 (m, 10H), δ 4.59 (t, 1H), δ 3.18 (d, 2H), δ 2.08 (s, 3H); RMN ¹³C δ 206.9, 128.6, 127.7, 126.4, 49.7, 46.0, 30.7 en accord avec la référence 53.

4-Phénylebutan-2-one 11d : RMN ¹H δ 2.89 (t, 2H), δ 2.77 (t, 2H), δ 2.14 (s, 3H) en accord avec la référence 12.

3-Phényleindanone 12b : RMN ¹H δ 7.81 (d, 1H), δ 7.57 (t,1H), δ 7.41 (t, 1H), δ 7.30 (d, 1H), δ 4.58 (dd, 1H), δ 3.23 (dd, 1H), δ 2.69 (dd,1H); RMN ¹³C δ 206.0, 157.9, 143.7, 136.7, 135.1, 128.9, 127.9, 127.6, 127.0, 126.9, 123.4, 46.8, 44.4 en accord avec la référence 8.

3-(Dichlororo)phényleindanone 12c : RMN ¹H δ 7.8-7.2 (m, 7H), δ 4.55 (m, 1H), δ 3.23 (dd, 1H), δ 2.63 (dd, 1H) en accord avec la référence 8.

Protocole expérimental pour la cyclisation des 1,3-diarylpropynones 1a, i, k, n-p en 3-arylindénones 5a, i, k, n-p en milieu superacide.

Le composé **1a, i, k, n-p** (0.4-1.0 mmol) est dissout dans le superacide (HSO₃F, CF₃SO₃H ou CF₃SO₃H-SbF₅) sous agitation vigoureuse à la température indiquée dans le tableau 4 (chapitre 4). La durée d'agitation varie de 15 à 120 min. Le mélange réactionnel est ensuite versé lentement sur de la glace (~30 ml) puis l'ensemble est agité vigoureusement. Les produits **5a, i, k, n-p** sont isolés après extraction au dichlorométhane suivie d'un lavage de la phase organique avec de l'eau et neutralisation par une solution aqueuse de carbonate de potassium. La phase organique est alors séchée sur Na₂SO₄, et purifié par chromatographie sur gel de silice. Les solides sont recristallisés dans un mélange MeOH/CH₂Cl₂. Les rendements en indénones **5a, i, k, n-p** sont répertoriés dans le tableau 4.

3-Phénylindénone 5a : Rendement : 43%. Liquide visqueux orange, RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 5.98 (s, 1H), 7.25-7.69 (m, 9H). Les données RMN de **5a** sont en tout point comparables avec celles de la référence 27.

3-(4-Méthylephényle)indénone 5i : Rendement : 75%. Cristaux orange, point de fusion 54-56 °C. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 2.42 (s, 3H), 5.96 (s, 1H), 7.27-7.36 (m, 5H), 7.49-7.56 (m, 3H). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 21.5, 121.6, 122.3, 122.5, 127.4, 129.2, 129.6, 130.2, 132.6, 132.8, 141.0, 144.0, 162.8, 197.1. Spectrométrie de masse (SM): m/z (Irel., %)=220 (100) M+, 116 (40). Analyse élémentaire C₁₆H₁₂O, calculée : C, 87.25; H, 5.49. Expérimentale: C, 86.51; H, 5.83.

3-(4-Méthoxyphényle)indénone 5k : Rendement : 54%. Liquide visqueux rouge. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3.88 (s, 3H), 5.95 (s, 1H), 7.02 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.27-7.51 (m, 4H), 7.65 (d, J = 8.7 Hz, 2H). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 55.6, 114.5, 122.6, 125.6, 127.1, 127.3, 128.3, 129.3, 132.8, 135.7, 144.0, 161.7, 162.6, 197.2. SM : m/z (Irel., %)=236 (100) M+, 206 (17).

6-Méthoxy-3-(4-méthoxyphényle)indénone 5n : Rendement : 95%. Cristaux rouge-orange, point de fusion : 155-157 °C. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3.82 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 5.84 (s, 1H), 6.77 (dd, J = 8.1, 2.5 Hz, 1H), 6.98 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.08 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.26 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.62 (d, J = 8.9 Hz, 2H). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 55.4, 55.7, 110.2, 114.3, 115.3, 120.2, 122.6, 125.7, 129.1, 135.1, 135.5, 161.2, 161.6, 163.3, 196.7. SM : m/z

(Irel., %)=266 (100) M+, 159 (72), 135 (59). Analyse élémentaire C₁₇H₁₄O₃, calculée : C, 76.68; H, 5.30. Expérimentale : C, 76.76; H, 5.27.

3-(4-Méthoxyphényle)-5,6-diméthylindénone 5o : Rendement : 95%. Cristaux jaune-orange, point de fusion : 155-157 °C. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 2.26 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 5.85 (s, 1H), 7.01 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.13 (s, 1H), 7.27 (s, 1H), 7.63 (d, J = 8.6 Hz, 2H). RMN ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 19.8, 20.5, 55.4, 114.3, 121.1, 123.5, 124.3, 125.8, 129.1, 130.8, 137.2, 141.2, 141.8, 161.4, 162.3, 197.5. SM : m/z (Irel., %)=264 (100) M+, 249 (25), 118 (8). Analyse élémentaire C₁₈H₁₆O₂, calculée : C, 81.79; H, 6.10. Expérimentale : C, 81.60; H, 6.16.

6-Méthoxy-3-phénylindénone 5p: Rendement 61%. Cristaux rouges, point de fusion 84-86 °C. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3.84 (s, 3H), 5.91 (s, 1H), 6.79 (dd, J = 8.1, 2.5 Hz, 1H), 7.12 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.25 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.48-7.50 (m, 3H), 7.64-7.67 (m, 2H). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 55.8, 110.5, 115.6, 121.7, 122.6, 127.4, 128.9, 130.5, 133.3, 134.7, 135.6, 161.3, 163.7, 196.8. SM : m/z (Irel., %)=236 (100) M+, 135 (26), 129 (83), 105 (12). Analyse élémentaire C₁₆H₁₂O₂, calculée : C, 81.34; H, 5.12. Expérimentale : C, 80.92; H, 5.01.

Protocole expérimental pour la dimérisation des indénones en truxones.

Les 3-arylindénones **5i-k** (0.25 mmol) sont mises en solution dans l'éther (50ml) pendant 3 jours à température ambiante. La solution exposée à la lumière du jour perd sa couleur initiale (jaune). L'évolution de sa composition est contrôlée par CCM. L'éther est ensuite évaporé et le solide récupéré est recristallisé dans le méthanol pour donner les dimères **8i** et **8k** dans des rendements de 72% et 67% respectivement.

(4bR*, 4cR*, 9aS*, 9bS*)-4b,4c-bis(4-méthylphényle)-9,10-dioxindano[2',3':4,3]cyclo-buta[1,2-b]indane 8i: Point de fusion : 133-135 °C (décomposition). RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 2.25 (s, 6H), 3.60 (s, 2H), 7.02 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.17 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.28 – 7.42 (m, 6H), 7.76 – 7.79 (m, 2H). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 20.9, 50.5 (C^{9a}, C^{9b}), 59.9 (C^{4b}, C^{4c}), 124.4, 127.1, 128.3, 129.1, 129.4, 134.1, 136.7, 136.9, 136.9, 155.6, 203.0. SM : m/z (I.rel., %) 440 (42) M+, 423 (81), 349 (100), 220 (23). Analyse élémentaire C₃₂H₂₄O₂, calculée : C, 87.25; H, 5.49. Expérimentale : C, 86.83; H, 5.50.

(4bR*, 4cR*, 9aS*, 9bS*)-4b,4c-bis(4-méthoxyphényle)-9,10-dioxoindano[2',3':4,3]cyclo-buta[1,2-b]indane **8k**: point de fusion : 178-180 °C (décomposition). RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3.57 (s, 2H), 3.72 (s, 6H), 6.74 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.17 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.29 – 7.37 (m, 6H), 7.76 – 7.80 (m, 2H). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 50.7 (C^{9a}, C^{9b}), 55.2, 59.6 (C^{4b}, C^{4c}), 113.7, 124.4, 128.3, 128.4, 129.4, 131.8, 134.1, 136.9, 155.6, 158.5, 202.9. SM : m/z (I_{rel.}, %) 472 (28) M⁺, 454 (45), 364 (100), 236 (48). Analyse élémentaire C₃₂H₂₄O₄, calculée : C, 81.34; H, 5.12. Expérimentale : C, 79.99; H, 5.30.

Données cristallographiques : C₃₃H₂₈O₅ (**8k** + 1 molécule of méthanol), M=504.59, monoclinique, *a* = 12.9243(2), *b* = 28.4039(8), *c* = 9.0628(2), *U* = 2695.5(1) Å³, *T* = 173 K, groupe de symétrie C12/c1, *Z* = 4, μ(Mo-K_α) = 0,083 mm⁻¹, 7230 réflexions mesurées, 1679 principales (*R*_{int} = 0.062) utilisées pour les calculs. *wR*(*F*²) vaut 0.088.

Protocole expérimental pour la synthèse de vinyles triflates. L'acide triflique CF₃SO₃H (2 ml, 24 mmol) est refroidi à -20°C puis l'acide 3-phénylpropynoïque ou ses dérivés (1.2 mmol) est ajouté. La solution acide est alors agitée vigoureusement. Le bain glace/NaCl atteint -6 à -8°C après 1 h. Le mélange réactionnel est alors versé sur de la glace et l'hydrolyse se déroule alors sous une forte agitation. Les produits sont extraits trois fois par le chloroforme. La phase organique est neutralisée par lavage avec une solution aqueuse d'hydrogencarbonate de potassium et séchée avec Na₂SO₄. Le chloroforme est évaporé. Le résidu se présente sous la forme d'un liquide visqueux jaune ou orange selon le dérivé.

Acide E-3-(phényle)-3-(trifluorométhylesulfonyloxy)propénoïque E-11d. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 6.17 (s, 1H, =CH-), 7.41-7.57 (m, 5H arom.), 9.2 (s large, 1H -COOH). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 112.5 (=C²), 118.3 (q, CF₃, *J*_{C-F} 318 Hz), 128.4 (C arom., *meta*-), 129.3 (C arom., *ortho*-), 130.2 (C arom., *ipso*-), 132.0 (C arom., *para*-), 160.8 (=C³), 168.4 (C=O). RMN ¹⁹F (300 MHz, CDCl₃): δ -74.2 (s, CF₃).

Acide Z-3-(phényle)-3-(trifluorométhylesulfonyloxy)propénoïque Z-11d. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃), 6.25 (s, 1H, =CH-), 7.41-7.56 (m, 5H arom.), 9.2 (s large, 1H -COOH).

Spectre de masse pour le mélange d'isomères *E/Z*, SM : m/z (I_{rel.}, %): 296 (32) M⁺, 231 (23), 149 (8), 105 (13), 102 (100), 77 (17).

Analyse élémentaire pour le mélange d'isomères *E/Z*, C₁₀H₇F₃O₅S calculée : C, 40.55; H, 2.38. Expérimentale: C, 41.42; H, 2.46.

***E*-Méthyle-3-(phényle)-3-(trifluorométhylesulfonyloxy)propénoate.** RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3.69 (s, 3H, OMe), 6.19 (s, 1H, =CH-), 7.41-7.57 (m, 5H arom.). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 52.1 (OMe), 113.1 (=C²), 118.3 (q, CF₃, J_{C-F} 318 Hz), 128.2 (C arom., *meta*-), 129.1 (C arom., *ortho*-), 130.4 (C arom., *ipso*-), 131.6 (C arom., *para*-), 159.1 (=C³), 163.8 (C=O). RMN ¹⁹F (300 MHz, CDCl₃): δ -74.2 (s, CF₃).

***Z*-Méthyle-3-(phényle)-3-(trifluorométhylesulfonyloxy)propénoate.** RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ: 3.84 (s, 3H, OMe), 6.25 (s, 1H, =CH-), 7.36-7.58 (m, 5H arom.).

Spectre de masse pour le mélange d'isomères *E/Z*, SM : *m/z* (I_{rel.}, %): 310 (82) M⁺, 279 (45), 245 (14), 215 (28), 177 (27), 149 (89), 121 (62), 105 (97), 77 (100).

Analyse élémentaire pour le mélange d'isomères *E/Z*, C₁₁H₉F₃O₅S, calculée : C, 42.58; H, 2.92. Expérimentale : C, 43.05; H, 3.31.

***E*-Ethyle-3-(phényle)-3-(trifluorométhylesulfonyloxy)propénoate.** RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 1.18 (t, 3H, Me), 4.14 (q, 2H, CH₂), 6.19 (s, 1H, =CH-), 7.39-7.58 (m, 5H arom.). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ 14.0 (Me), 61.4 (CH₂), 113.7 (=C²), 118.3 (q, CF₃, J_{C-F} 319 Hz), 128.2 (C arom., *meta*-), 129.2 (C arom., *ortho*-), 130.6 (C arom., *ipso*-), 131.6 (C arom., *para*-), 158.9 (=C³), 163.3 (C=O). RMN ¹⁹F (300 MHz, CDCl₃): δ -74.2 (s, CF₃).

***Z*-Ethyle-3-(phényle)-3-(trifluorométhylesulfonyloxy)propénoate.** RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ 1.35 (t, 3H, Me), 4.32 (q, 2H, CH₂), 6.26 (s, 1H, =CH-), 7.39-7.58 (m, 5H arom.).

Spectre de masse pour le mélange d'isomères *E/Z*, SM : *m/z* (I_{rel.}, %): 324 (96) M⁺, 279 (97), 252 (32), 215 (8), 175 (19), 149 (65), 105 (100), 77 (49).

Analyse élémentaire pour le mélange d'isomères *E/Z*, C₁₂H₁₁F₃O₅S: C, 44.45; H, 3.42. Found: C, 46.68; H, 3.75.

***N*-Phényle-3-(phényle)-3-(trifluorométhylesulfonyloxy)propénamide**

Isomère majoritaire *E* : RMN ¹H (CDCl₃) δ 6.54 (s, 1H), 6.95 (t, *J* 7.4 Hz, 1H), 7.1-7.5 (m, 9H), 9.6 (s large, 1H); ¹³C NMR δ 115, 120, 122.3 (*J* 291 Hz), 124.1, 126, 128.7, 129, 131.1, 132.3, 138.3, 152.2, 160.3.

Isomère minoritaire *Z* : ¹H NMR (CDCl₃) δ 6.41 (s, 1H). Les autres signaux sont similaires à ceux de l'isomère *E*.

Analyse élémentaire pour le mélange d'isomères *E/Z*, C₁₆H₁₂F₃NO₄S (371.3), calculée : C 51.8, H 3.3, N 3.8; Expérimentale : C 49.4, H 3.5, N 3.4.

Remerciements

Je remercie sincèrement et chaleureusement le Professeur Jean SOMMER de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir encadré durant ces quatre ans. La pertinence de ses conseils, sa confiance en moi et la liberté qu'il m'a accordée, m'ont permis de développer créativité et rigueur dans mon travail. Ces quelques lignes ne sauront refléter ma reconnaissance.

J'aimerais remercier Messieurs François FAJULA, directeur de recherche au CNRS à l'école de chimie de Montpellier, Jacques VEDRINE, professeur à l'école de chimie de Paris, et Cuong PHAM HUU, directeur de recherche au CNRS à l'ECPM de Strasbourg, de me faire l'honneur d'examiner et d'évaluer ce travail.

Les résultats de mes travaux de recherche menés au cours de cette thèse ont été enrichis par de multiples collaborations avec mes collègues et amis.

Alain GOEPPERT, le californien d'adoption (merci de m'avoir fait découvrir L.A.), et Mohamed HAOUAS, le virtuose du rotor en RMN du solide (université de Versailles désormais), m'ont permis de m'adapter rapidement à l'environnement du laboratoire et aux sujets qui y sont développés.

Benoit LOUIS, toi, tu mériterais une annexe spéciale de remerciements. Aux nombreux week-end européens, aux petites et sages virées nocturnes strasbourgeoises, et aux conquêtes passées, « sous le coude » et à venir... Je ne peux que brièvement te remercier chaleureusement et te dire « toi... tu es entrain de réussir ta vie... » (même si elle est parfois « olé,olé »)

Je ne peux pas oublier le bonheur d'avoir pu travailler avec Alexander VASILYEV. Tu as été plus qu'un collègue très travailleur, un ami fidèle et généreux. Vivement la prochaine fois à Saint-Pétersbourg pour améliorer mon Pouchkine sur les conseils de Lena !

Konstantin KOLTUNOV m'a également beaucoup aidé et aiguillé dans mes travaux. Tu m'as appris à ne pas céder sur un sujet aussi délicat que les dications. Aux nombreuses séances détente à la piscine où quelqu'un t'a un jour surnommé la « Siberian Rocket »...

Les travaux sur les matériaux mésoporeux menés avec la complicité de Yinyong SUN ont été très enrichissants. Malgré quelques débuts difficiles avec la langue de Shakespeare, nous avons pu travailler dans la bonne humeur et la confiance réciproque.

Je remercie les personnes que j'ai côtoyées au laboratoire pour de plus courtes durées mais qui ont également compté énormément : Weiming HUA, Anais MOREL, Cécile PEROT, Delphine BOULIC, Laetitia FOUILLEN, Ralf KRESS, Tillman VIEFHAUS et Abdelkarim SANI SOUNA SIDO.

Je remercie aussi les personnes suivantes pour les discussions fructueuses sur mon travail : tout particulièrement Patrick PALE pour les nombreux conseils concernant les propynones, Claudio MOTA, Tomohiko OHWADA, François GARIN, Suzanne LIBS et Roland GRAFF.

Jean-Daniel SAUER et Maurice COPPE m'ont bien épaulé pendant les longues journées passées en RMN.

Je remercie enfin Clément RICHERT, du service de spectrométrie de masse, qui est allé exercer ses talents à l'autre bout du monde, en Nouvelle Calédonie, pour sa disponibilité et sa gentillesse.

Je n'oublie pas non plus Louise MECHIN pour son aide précieuse et sa bonne humeur.

Je remercie les collègues du LMSPC (groupe de Marc Ledoux et Cuong Phaam Huu) Jean-Philippe, Gauthier, Dominique, Pierre, Maxime, Behrang et j'en oublie plein. Une petite spéciale pour Estelle, et les sorties culture qu'il aurait fallu plus nombreuses.

Mes anciens camarades de promo, amis indéfectibles :

Matthieu et Céline, mes deux munichois préférés. Aux longues soirées de maîtrise et DEA, à la bière bavaroise, aux fondues, raclette et autre délices qui nous font nous retrouver toujours avec bonheur. Vous m'avez extirpé quelques week-end de ce vieux Strasbourg et rempli la tête de pleins de souvenirs indélébiles. Merci de votre soutien pendant tout ce temps et je suis sûr que vous allez briller, le jour J, tous les deux.

Ces encouragements vont aussi à Alex, le meilleur guide d'Amsterdam et le synthétiseur fou de diphosphinines... Je te souhaite sincèrement tout de bon pour la suite que ce soit à A'dam, ici ou sous des cieux plus cléments !

Je remercie également Audrey, Patrick, Damien et Audrey pour leur soutien.

Mes amis de la Dambach Connection, tout aussi indéfectibles et soutiens permanents. A commencer par les strasbourgeois et leur compagnie inestimable. Stéphane dit « H » pour les nombreux encouragements que tu m'as donnés au cours de ces années ainsi que les soirées forts sympathiques de l'Appart. Stéphane dit « Ruhli » pour nos fameuses « happy hours » des brasseurs avec ou sans les médecins. Catherine et son tout aussi fameux réseau d'infirmières. Nic, spécialement pour ton humour décapant. L'ex strasbourgeois Tom, monsieur le professeur de gym, pardon d'Education Physique et Sportive. Son grand frère Laurent dit « Z », Matthieu « M », et Cri pour les week-end à la campagne et les folles nuits selestadiennes. Karen pour tes encouragements et ton soutien dans les moments un peu plus durs. Eric dit « le schnède » toujours partant pour une petite descente à tombeau ouvert sur les pistes.

Un remerciement spécial pour Séverine qui a eu la gentillesse de relire ce manuscrit. Merci de ton soutien, ainsi que celui de tes parents.

J'aimerais enfin remercier toute ma famille du fond du cœur et ceux qui m'ont le plus soutenu, fais confiance à tout moment et tout au long des études, qui m'ont toujours offert beaucoup plus que des mots : mon frère et mes parents.

STÉPHANE WALSPURGER

3, rue St Urbain
F-67650 Dieffenthal
Date of birth : 18.01.1979
Citizenship : French
Marital status : single
Personal phone : +33(0)687425847
Work : +33(0)390241488

stephwals@hotmail.com



Email: wals@chimie.u-strasbg.fr

EDUCATION

- 2002 – 2005** **Université Louis Pasteur, Strasbourg, France**
PhD thesis on " Activation of Small alkanes on Solid Acid and some practical example of the use of Superacids and Solid Acids in organic synthesis" under the supervision of Pr. Jean Sommer in the Laboratory of Physical Chemistry of Hydrocarbons.
- 1999– 2002** **Université Louis Pasteur, Strasbourg, France**
D.E.A. (Master Degree) in Chemistry of Transition Metal and Molecular Engineering with Honours.
- 1997 – 1999** **Université Robert Schuman, Strasbourg, France**
D.U.T (Technological Diploma in Chemistry)

EXPERIENCE

- 03-07/2001** **S.A. Sucreries ERSTEIN, Erstein, France**
Research work on a new way of valorization of sugar.
Study of an acid-catalyzed reaction and an oxidation reaction. Analytical techniques : HPLC.
- 05-08/1999** **BAYER Elastomères, La Wantzenau, France**
Training period of DUT, control of the quality of latex on production line.
- 06/1998** **ELPECE, Rhinau, France**
Training period of DUT, formulation and test of coloration products for hairs.

Publications

1. M. Haouas, **S. Walspurger**, J. Sommer. "Regioselective H/D isotope exchange and skeletal rearrangement reactions of propane over strong solid acids". *J. Catal.* **2003**, 215,122–128
2. M. Haouas, **S. Walspurger**, F. Taulelle, J. Sommer. "The Initial Stages of Solid Acid-Catalyzed Reactions of Adsorbed Propane. A Mechanistic Study by in Situ MAS NMR". *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 599-606.
3. **S. Walspurger**, A. Goeppert, M. Haouas, J. Sommer. "H/D isotope exchange between methane and magic acid ($\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$): an in situ NMR study". *New. J. Chem.* **2004**, 28, 266–269.
4. B. Louis, **S. Walspurger**, J. Sommer. "Quantitative determination of Brønsted acid sites on zeolites: a new approach towards the chemical composition of zeolites". *Catal. Lett.* **2004**, 93, 81-84
5. A. V. Vasilyev, **S. Walspurger**, P. Pale, J. Sommer. "A new, fast and efficient synthesis of 3-aryl indenones: intramolecular cyclization of 1,3-diarylpropynones in superacids". *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 3379–3381.
6. K. Y. Koltunov, **S. Walspurger**, J. Sommer, "Friedel–Crafts alkylation of benzene with α,β -unsaturated amides", *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 3547–3549
7. K. Y. Koltunov, **S. Walspurger**, J. Sommer, "Superelectrophilic activation of polyfunctional organic compounds using zeolites and other solid acids", *Chem. Comm.* **2004**, 1754–1755
8. K. Y. Koltunov, **S. Walspurger**, J. Sommer, "Superelectrophilic activation of α,β -unsaturated amides and their electrophilic reaction", *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 4039-4047
9. A.V. Vasilyev, **S. Walspurger**, M. Haouas, J. Sommer, P. Pale, A. P. Rudenko. "Chemistry of 1,3-diarylpropynones in superacids" *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 3483-3489
10. K.Y. Koltunov, **S. Walspurger**, J. Sommer "Superacid and H-zeolite mediated reactions of benzaldehyde with aromatic compounds and cyclohexane. The role of mono- and dicationic intermediates" *Catal. Lett.* **2004**, 98, 89-94.
11. **S. Walspurger**, A. V. Vasilyev, J. Sommer, P. Pale "Chemistry of 3-arylingenones: behavior in superacids and photodimerization" *Tetrahedron* **2005**, 61, 3559-3564.
12. Y. Sun, **S. Walspurger**, B. Louis, J. Sommer " Investigation of factors influencing catalytic activity for n-butane isomerization in the presence of hydrogen on Al-promoted sulfated zirconia" *Appl. Catal. A* **2005**, 292, 200-207
13. K. Y. Koltunov, **S. Walspurger**, J. Sommer, " Cyclization of 1-Phenyl-2-propen-1-ones into 1-Indanones Using H-Zeolite and Other Solid acids. The Role of Mono- and Dicationic Intermediates", *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 8391-8394

Communication

- S. Walspurger**, M. Haouas, F. Taulelle, J. Sommer "Propane activation mechanism on solid acid: an in situ MAS NMR study using ^2H and ^{13}C labelled compounds" ISOTOPCAT (Isotopes in Catalytic Studies), July 7-9, 2004, Poitiers, France

Posters

- S. Walspurger**, B. Louis, J. Sommer " Quantitative Brönsted acid sites determination on zeolites: a new approach towards the chemical composition of zeolites" EURESCO Conference (Zeolite Molecular Sieves), March 20-25, 2004, Hattingen, Germany.
- S. Walspurger**, K. Koltunov, J. Sommer "Superelectrophilic activation of polyfunctional organic compounds using zeolites." and J. P. Tessonnier, **S. Walspurger**, B. Louis, Cuong Pham-Huu, M.J. Ledoux and J. Sommer "Quantitative Brönsted acid sites determination on solid acids A new approach towards the chemical composition of transition metal-containing-zeolites." ABC V (Acid-Base Catalysis), 26 June- 2 July, Puerto Vallarta, Mexico



THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

par **Stéphane WALSPURGER**

**Activation des petits alcanes par les acides solides et
quelques exemples d'application des superacides et
des acides solides en synthèse organique.**

Soutenue le 10 janvier 2006 devant la commission d'examen :

Pr. Jean SOMMER

Directeur de thèse

Dr. François FAJULA

Rapporteur externe

Pr. Jacques C. VEDRINE

Rapporteur externe

Dr. Cuong PHAM-HUU

Rapporteur interne

Les travaux présentés dans ce manuscrit concernent l'application des acides forts dans la pétrochimie et la synthèse organique fine, et la chimie des carbocations. De telles espèces peuvent être mises en évidence soit directement, par détection spectroscopique, soit indirectement, en étudiant la réactivité de molécules modèles. Tout au long du manuscrit, le parallèle entre les superacides et les acides solides est souligné tant au niveau de la réactivité que des intermédiaires réactionnels mis en jeu.

L'étude *in situ* de la redistribution des atomes C et H au cours de l'activation du propane sur la zircone sulfatée par RMN du solide permet de mettre en évidence l'intervention de trois intermédiaires fortement adsorbés à la surface du catalyseur : le cation 2-propyl, le cation 1-propyl et le cyclopropane protoné. Les réactions d'échange H/D avec les hydrocarbures (méthane, propane et néopentane) démontrent l'importance de la participation de la surface du solide et de la partie anionique des milieux superacides liquides dans l'état de transition.

Parmi les réactions d'alkylation de Friedel-Crafts, certaines nécessitent des conditions drastiques et une forte acidité. Ainsi, les amides α,β -insaturés doivent être doublement protonés (espèces superélectrophiles) en milieu superacide, pour la substitution aromatique d'arènes peu nucléophiles. Les réactions de substitutions électrophiles d'aromatiques faiblement nucléophiles, la réduction ionique sélective des composés carbonyles α,β -insaturés par le cyclohexane, ou encore la cyclisation des dérivés de 1-phényl-2-propénone, assistées par la zéolithe, tendent à prouver la possibilité de générer de tels superélectrophiles avec les solides acides.

The presented work deals with the use of strong acids in petrochemistry but also in fine chemicals synthesis, and deals overall with carbocations. The intervention of such species can be demonstrated either directly by spectroscopic methods or by studying the reactivity of molecular probes. The comparison between superacids and solid acids is based on the reactivity observed in both media and the nature of intermediates.

The redistribution of carbon and hydrogen atoms during the activation of propane on sulfated zirconia has been studied by solid state NMR. The analysis of the kinetics of redistribution has highlighted three types of intermediates adsorbed on the surface: the 2-propyl cation, the 1-propyl cation and the protonated cyclopropane. H/D exchange reactions with small hydrocarbons (methane, propane and néopentane) show the important role of the surface and the confinement effect of the solid as well as the anionic part of liquid superacids in the transition state leading to the activation of alkanes.

Among Friedel-Crafts alkylation reactions there are some that necessitate drastic conditions and strong acidities. Thus α,β -unsaturated amides have to be diprotonated (superelectrophiles) in superacids to react with such weak nucleophiles as benzene or dichlorobenzene. Electrophilic substitution of these poor aromatic nucleophiles as well as selective ionic reduction of α,β -unsaturated carbonyl compounds or cyclization of 1-phenyl-2-propenone have been carried out using zeolite. The use of solid acids for such reactions is new and confirms that strong electrophiles can be generated on their surface.