



THESE

**Zéolithes et chimie organique :
Elaboration de nouvelles voies de synthèses vertes**

Thèse présentée par KUHN Philippe

Pour l'obtention du grade de docteur de l'université de Strasbourg

Soutenue le 17 juin 2011 devant la commission d'examen :

Directeur de thèse :

Dr. Louis Benoît

Rapporteur interne :

Dr. Edouard David

Rapporteur externe :

Prof. Kantlehner Willi

Rapporteur externe :

Prof. Pereira Marcelo Maciel

Examinatrice :

Dr. Chaumonnot Alexandra

Examineur :

Prof. Sommer Jean

Résumé

Les travaux présentés dans ce manuscrit concernent l'application des zéolithes en chimie organique. Utilisées sous forme non modifiées pour leurs propriétés acides ou dopées au cuivre(I) pour exhiber des propriétés de couplage en chimie organique, elles montrent une grande efficacité et souplesse d'utilisation. Ces acides, de part leur nature solide et sans danger de manipulation, sont tout indiqués dans le cadre d'une chimie plus verte.

L'élaboration d'un nouveau système de chloration, utilisant de la zéolithe et l'acide trichloroisocyanurique (TCCA), a été mis en place et étudié. Divers aromatiques, activés ou désactivés, ont pu être chlorés grâce aux méthodes mises au point. La première méthode, en phase liquide/solide, permet la chloration d'aromatiques activés ou faiblement activés. La seconde méthode, en phase solide/gaz, dans un réacteur à écoulement piston en continu, permet de s'affranchir des limites de température imposées par l'utilisation de solvant et ainsi de pouvoir chlorer des aromatiques fortement désactivés comme le nitrobenzène.

Le dopage des zéolithes au cuivre(I) permet le développement d'un catalyseur hétérogène exhibant une bifonctionnalité efficace en couplage de Glaser (homocouplage d'alcynes). La préparation suivie des nombreuses caractérisations physicochimiques nous ont permis de cerner les propriétés nécessaires de ces zéolithes dopées au cuivre(I). Les conditions de synthèse mise au point au sein du laboratoire allient facilité de manipulation, d'extraction des produits obtenus ainsi que rendements excellents.

Abstract

The work presented in this manuscript relates the application of zeolites in organic chemistry. Used in their acidic form or doped with copper(I) cations, to exhibit coupling properties, they exhibit a high efficiency and flexibility. Those acids, are easy to handle and well indicated in green chemistry.

The development of a new chlorination system, using zeolites and trichloroisocyanuric acid (TCCA), has been studied. A variety of aromatics, activated or not, has been chlorinated with this system. The first method, in liquid/solid phase, allows chlorination of activated or weakly activated aromatics. The second, in solid/gas and in continuous flow, in a plug-flow reactor, allows to avoid temperature limitation due to the use of solvents. This method is able to chlorinate strong deactivated aromatics such as nitrobenzene.

Doping zeolites with copper(I) creates a heterogeneous catalyst which exhibits functionality provided by zeolites themselves and copper(I) cations. Those functionalities are useful in Glaser coupling reaction (alkyne homocoupling). Preparation followed by multiple characterizations allow us to target more efficiently properties of copper(I) doped zeolites. The elaborated synthesis provides extraction and manipulation facilities and also good to excellent yields in homocoupling products.

Keywords : Zeolites, superacid, green chemistry, Glaser, Cu^I-zeolites, chlorination, TCCA

Remerciements

Je remercie chaleureusement Benoit Louis pour avoir pris le risque d'être mon directeur de thèse pendant ces 3 ans et demi. La liberté qu'il m'a laissée au travail m'a permis de développer l'autonomie nécessaire à la bonne conduite des différents thèmes abordés. Je remercie également Jean Sommer pour m'avoir accueilli au sein du LPCH durant cette même période ainsi que Patrick Pale pour m'avoir conseillé lorsque mes connaissances s'avéraient limitées en chimie organique.

Je remercie évidemment les membres du jury, madame Alexandra Chaumonnot, messieurs Willi Kantlehner, Marcelo Maciel Pereira et David Edouard pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je n'oublie pas non plus mesdames Claire Courson, Sylvie Choua et Anne-Cécile Roger ainsi que monsieur David Edouard, encore lui, pour m'avoir laissé l'occasion de goûter aux joies de la vacation lors des travaux pratiques de génie chimique. Cette expérience a été pour moi plus qu'enrichissante et j'en garde un très bon souvenir.

Je pense aussi aux forces vives de la RMN, Jean-Daniel Sauer, Maurice Coppe, ainsi que ceux du bunker, Bunky et Georges, qui m'ont toujours accordé du temps et permis parfois quelques arrangements. Les amis et collègues côtoyés au sein des laboratoires LASYRO, LPCH et LMSPC durant mon passage ici.

Venons en maintenant à mes anciens compagnons que je connais depuis la licence, travailleurs, vivoteurs, thésards, mais surtout amis. Je citerai pêle mêle Yéyé, Mamele, Vinz, Rasta, Grand, Lisele, Keupon, Greg, Mana, Fabs et tous les gens qui gravitent autour. En souvenir des soirées bonheurs et des matins douleurs. Il y en aura d'autres, on le sait tous.

Il y a maintenant la sphère plus externe mais tout aussi importante, des gens d'ici et d'ailleurs rencontrés au fil des déplacements, voyages ou encore formations diverses. Vinz (un autre) et Aïda, Simon, Mike, Charlotte, Michel, Jérôme, Ben et Nath. A la mémoire des soirées interdites, des excursions partout en France, des voyages qu'on a partagé et qu'on partagera encore, n'est-ce pas Aïda !

Bien sûr et pour finir, mes dernières pensées iront à ma famille ainsi qu'à la personne qui partage ma vie, qui m'ont toujours soutenu tout au long de mes études malgré les moments de doutes et les difficultés rencontrées. Ces quelques mots sont bien peu au regard de votre soutien et de ma gratitude.

Sommaire

Résumé/Abstract

Remerciements

Chapitre 1 : Introduction générale	1
1) Les zéolithes : 250 ans d'histoire	3
2) De l'acidité à la superacidité	8
3) Applications et utilisations des propriétés acides	11
4) Dopage des zéolithes par des métaux	16
Références	23
Chapitre 2 : Zéolithes et acidité : Vers un nouveau procédé de chloration d'aromatiques activés et désactivés	27
1) Introduction	28
1.1) Activation électrophile et zéolithe	28
1.2) Procédés de chloration actuels	33
1.2.1) En chimie fine	34
1.2.2) En chimie industrielle	39
1.3) Présentation d'une nouvelle alternative	41
1.4) Objectif de notre étude	45
2) Chloration d'aromatiques en phase solide/liquide	46
2.1) Chloration d'un aromatique activé	47
2.2) Chloration des aromatiques désactivés	49
3) Chloration d'aromatiques en phase solide/gaz	50
3.1) Détermination des paramètres	52
3.2) Manipulations	53
3.2.1) Manipulation 1	55
3.2.2) Manipulation 2	56
3.2.3) Manipulation 3	57
3.3) Interprétation et discussion	58
3.4) Elargissement du champ d'application	59
3.5) Investigation mécanistique	62
3.5.1) Etude 3QMAS RMN de ^{27}Al	62
3.5.2) Proposition d'un mécanisme	63
3.6) Etude cinétique	65
Conclusion	67
Références	68

Chapitre 3 : Zéolithes dopées au cuivre(I) : Application en chimie organique	71
1) Introduction : Le couplage de Glaser	72
2) Avancées récentes	73
3) Alternatives au couplage de Glaser	75
<i>Partie 1 : Elaboration et caractérisation d'une zéolithe dopée au cuivre(I)</i>	79
1) Etat de l'art et préparation	80
2) Caractérisation	82
2.1) Dosage de l'acidité de Brönsted par marquage isotopique H/D : Détermination du taux d'échange cationique	83
2.2) Effet des traitements sur la cristallinité	84
2.3) Effet des traitements sur la surface spécifique	88
2.4) Dopage de l'acidité de Lewis : Formation de l'aluminium extra-réseau	89
<i>Partie 2 : Application d'une zéolithe dopée au cuivre(I) en chimie organique : Synthèse de diyènes</i>	93
1) Criblage des conditions opératoires	94
1.1) Choix et importance du solvant	94
1.2) Quantité de zéolithe	96
1.3) Type de zéolithe	97
1.4) Conditions optimales du couplage de Glaser en version zéolithique	99
2) Application à la synthèse de diyènes	99
2.1) Champ d'application	99
2.2) Discussion	101
3) Relation structure/activité de la zéolithe en fonctionnement	103
3.1) Spectroscopie des photoélectrons X de surface	103
3.2) Couplage de Glaser en milieu zéolithique : Vers un effet de confinement	105
3.3) Vérification de l'hétérogénéité du système proposé	107
3.4) Test de recyclage	110
3.5) Proposition mécanistique	112
3.6) Bilan	113
Conclusion	115
Références	116
Conclusion générale	120
Partie expérimentale	123
Références	129
Index des abréviations	130
Liste des tables	132

Chapitre 1 :

Introduction générale

Les zéolithes sont des matériaux répandus aujourd'hui dans un grand nombre d'applications. Des biens de consommation courants, comme la lessive (en remplacement des phosphates jugés nocifs pour la flore et la faune aquatique), aux procédés de transformations chimiques, tels que le craquage ou l'isomérisation, les zéolithes ont su s'imposer comme catalyseur de choix. On peut citer également d'autres domaines d'application comme le bâtiment, avec les ciments, l'agriculture, en tant qu'échangeurs d'ions, mais aussi bien évidemment la chimie fine, où l'utilisation des zéolithes ne fait que croître ces dernières années. C'est dans cette dernière que la palette de fonctionnalités des zéolithes est la plus utilisée puisqu'on peut en faire des catalyseurs, des réservoirs de stockage, des filtres, des pièges.

L'industrie pétrochimique, et la fabrication de lessive, en sont les plus grandes consommatrices aujourd'hui de par les tonnages engendrés.

Ce travail de thèse présente l'utilisation des zéolithes en tant que catalyseurs pour différents processus de transformation en chimie organique. Les propriétés acides de celles-ci vont d'abord être utilisées puis nous étudierons les propriétés catalytiques bifonctionnelles induites par l'incorporation de cations Cu^+ au sein de la matrice cristalline.

Le premier chapitre présente, de façon concise, la découverte et l'utilisation des zéolithes dans les domaines de la chimie, avec une attention particulière sur les notions d'acidité et de superacidité. Suivra une partie concernant le dopage aux cations métalliques de celles-ci et quelques unes de leurs applications en chimie organique.

Le second chapitre décrit l'application de zéolithes fortement acides dans une réaction de chloration d'aromatiques activés et désactivés. Les processus de chloration actuels ainsi que celui proposé en tant qu'alternative moins nocive y seront présentés. Il mettra en évidence l'utilisation des propriétés acides des zéolithes et présentera le nouveau système utilisé : acide trichlorocyanurique/zéolithe. Ce système testé en phase liquide/solide puis gaz/solide a montré sa grande robustesse et sa capacité à chlorer des aromatiques désactivés, ce qui constitue l'une des principales barrières des procédés actuels.

Le troisième chapitre aborde le thème du dopage aux métaux avec notamment ici, celui au cuivre(I). Il sera constitué de deux parties distinctes. La première partie concernant l'élaboration du matériau ainsi que sa caractérisation, dans le but de concevoir sur mesure un catalyseur bifonctionnel et hétérogène. Dans cette partie, différentes méthodes de préparations seront présentées avec les diverses caractérisations, de manière à cerner chaque propriété. Diverses analyses (RMN du solide multi-noyaux ^{19}F , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{13}C , BET, XPS, DRX) ont pu mettre en évidence les propriétés nécessaires ou non de ce catalyseur.

La seconde partie de ce troisième chapitre traite de l'utilisation de ce catalyseur en chimie organique. La réaction cible est celle du couplage oxydant de Glaser (synthèse de diyne). La mise au point de la méthode de synthèse y sera donc étudiée. De nombreux avantages ont pu être mis en avant au cours de cette recherche, notamment la facilité de mise en œuvre de la synthèse et du traitement post-synthèse du catalyseur, l'affranchissement des ligands et les rendements intéressants obtenus. Cette voie de synthèse ouverte en catalyse hétérogène permet l'obtention sans difficulté de diyne, et permet d'allier les concepts de chimie verte avec les notions de recyclage et d'économie d'atomes.

1) Les Zéolithes : 250 ans d'histoire

Le terme zéolithe fût introduit pour la première fois par le minéralogiste suédois A.F. Cronstedt en 1756, après la découverte de la stilbite¹. Il remarqua que sous l'effet de la chaleur, ce matériau dégageait une importante quantité d'eau et la nomma zéolithe. Les racines étymologiques grecques « zéo » et « lithos » signifient littéralement « pierre qui bout ». A ce jour, il existe près de 200 zéolithes différentes dont 150 ont été conçues en laboratoire. En effet, les zéolithes naturelles n'ont que peu d'intérêt pour les chimistes de part la présence d'impuretés.

Structurellement, les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins microporeux résultant d'un enchainement tridimensionnel de tétraèdres TO_4 (SiO_4^{4-} ou AlO_4^{5-}) reliés par des atomes d'oxygène et de formule générale $\text{M}_{x/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ où n représente la

valence du cation M, $x+y$ le nombre total de tétraèdres par maille élémentaire et y/x le rapport Si/Al qui, dans tous les cas, est supérieur à un, puisque deux atomes d'aluminium ne peuvent être voisins directs selon la règle de Loewenstein². Ce rapport peut cependant s'élever jusqu'à l'infini dans les matériaux purement siliciques (silicalite).

Chaque zéolithe possède donc ses propres caractéristiques tridimensionnelles constituées de réseaux de canaux et de cavités de plus ou moins grandes tailles. La figure 1 représente les structures et le tableau 1 récapitule les caractéristiques tridimensionnelles des principales zéolithes utilisées lors de nos travaux.

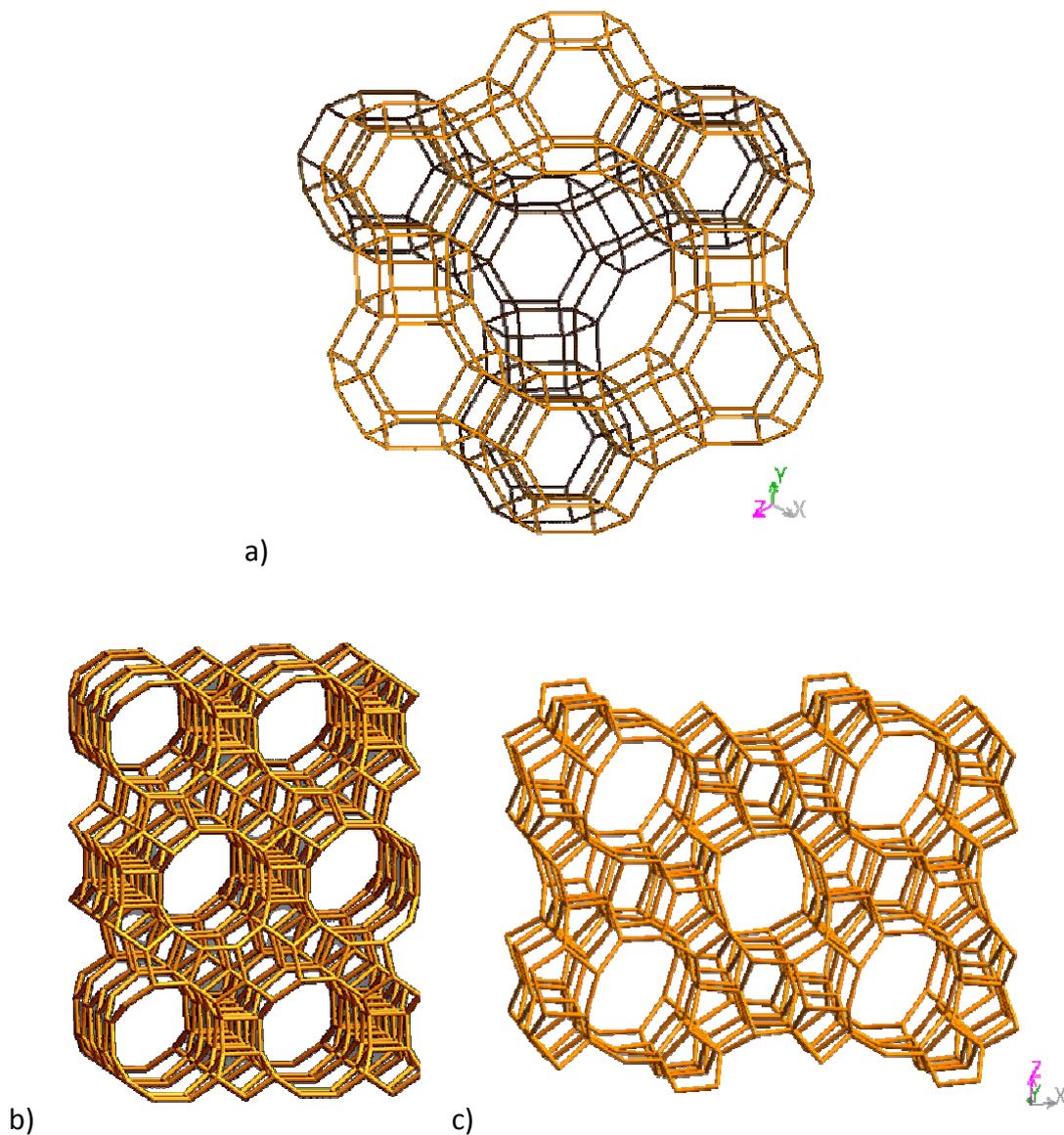


Figure 1 : Structure des zéolithes a) FAU, b) BEA, c) MFI

Nomenclature IZA*	Nom commun	Nombre de tétraèdres formant les pores	Taille des pores (en Å)	Dimensionnalité du réseau de canaux
FAU	Faujasite	12	7,4 × 7,4	3
MOR	Mordénite	12	6,5 × 7,0	1
BEA	Beta	12	5,7 × 7,7	3
MFI	ZSM-5	10	5,1 × 5,5 5,3 × 5,6	3

*IZA : International Zeolite Association

Tableau 1 : Caractéristiques des zéolithes utilisés

La présence de l'atome d'aluminium dans la structure induit des charges négatives qui doivent être compensées par des cations de type alcalin ou alcalinoterreux (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) à l'état naturel, et par des cations du type Na^+ pour les zéolithes synthétiques. Pour ces dernières, le cation alcalin va être échangé par le cation ammonium (NH_4^+). C'est ce dernier cation qui va pouvoir être modifié par calcination et ainsi donner un proton. Sa présence provoque ainsi la formation de groupements hydroxyles pontés créant une acidité protonique, ou acidité de Brønsted, mais aussi une acidité de Lewis, formée par des groupements silanols ou encore de l'aluminium extra-réseau (Schéma 1).

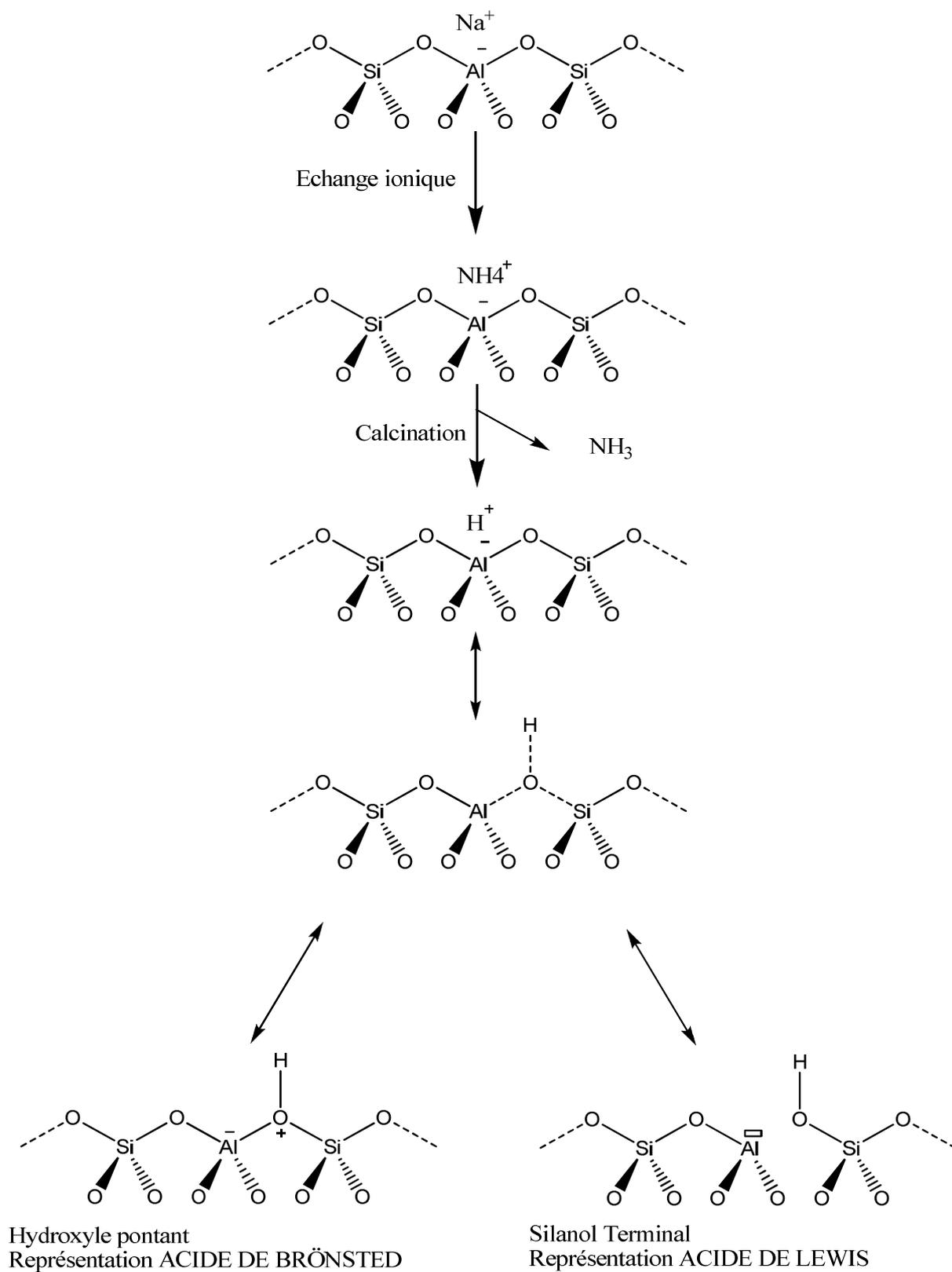


Schéma 1 : Représentation des sites acides de la zéolithe

La combinaison de l'effet discriminant, de par la taille des pores, ainsi que leur acidité bien déterminée, font des zéolithes des catalyseurs de choix, notamment pour la pétrochimie³. Ces dernières sont aussi considérées comme des réacteurs à l'échelle nanométrique et pour cela, possèdent une analogie avec les systèmes enzymatiques :

- la différence de taille des pores permet une séparation par exclusion stérique ou encore une sélectivité de forme des molécules.
- le champ électrostatique provoqué par les charges contenues dans la zéolithe permet une discrimination selon la polarité des molécules. Le rapport Si/Al joue ici un rôle important, puisque c'est lui qui va déterminer la quantité de charges et donc la discrimination ou non des molécules polaires⁴.
- l'effet de confinement provoqué par les interactions de type Van der Waals entre les molécules adsorbées et les parois de la zéolithe. Cet effet vient perturber les orbitales frontières de la molécule qui se trouve alors activée, exaltant sa basicité. Des expériences effectuées par le groupe de A. Corma^{5,6,7} l'ont mis en évidence récemment.

La détermination de l'acidité des protons d'une zéolithe n'est pas triviale puisque les principes s'appliquant en milieu liquide ou gazeux s'appliquent difficilement pour les milieux solides. Les liens structure/acidité protonique des zéolithes peuvent néanmoins être illustrés comme le montre le schéma 2.

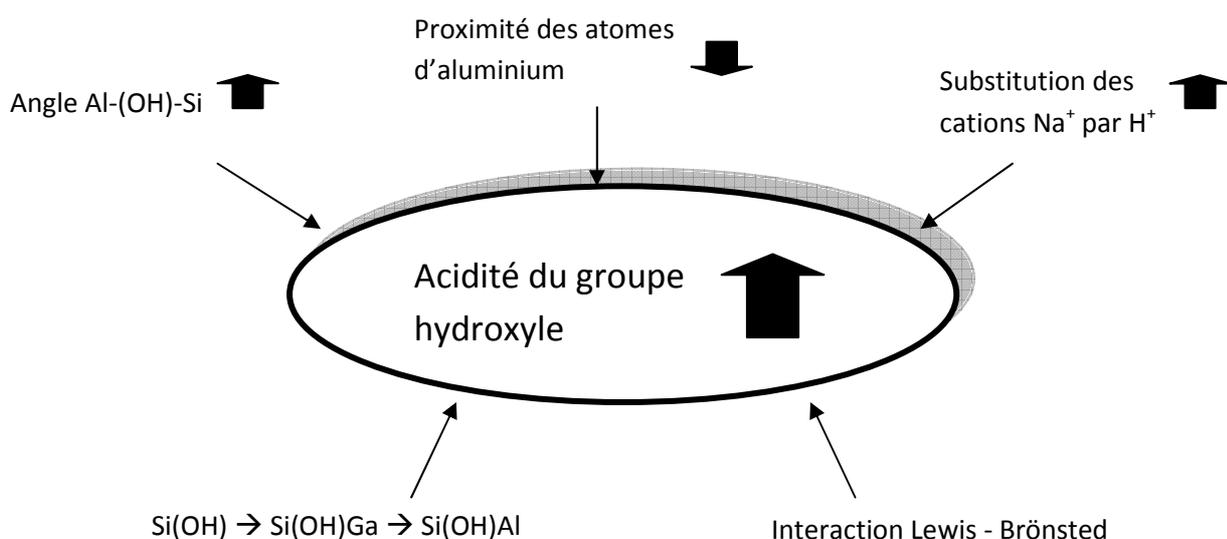
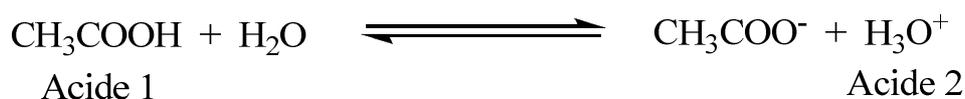


Schéma 2 : Paramètres influençant l'acidité protonique d'une zéolithe

Une des méthodes les plus utilisées pour déterminer l'acidité protonique d'une zéolithe reste l'interaction de celle-ci avec une molécule sonde de type base. La désorption en température programmée (TPD) consiste à adsorber une base puis à élever progressivement la température pour permettre de visualiser la force d'adsorption, donc la force d'interaction acide/base. Une autre technique, comme la RMN du solide, va permettre d'observer les déplacements chimiques subis par la molécule sonde. Quoiqu'il en soit ces techniques vont aider à s'approcher de la réalité mais ne la reflète pas totalement. En effet, les conditions d'utilisation des zéolithes sont rarement de ce type : elles sont en général utilisées en présence de divers réactifs et de solvant. Il est donc difficile, à l'heure actuelle, de prendre en compte tous les paramètres. La réactivité des groupes hydroxyles en « fonctionnement » est donc une approximation.

2) De l'acidité à la superacidité

Il est admis que les processus acido-basiques jouent des rôles clés dans de nombreuses transformations chimiques. Le premier à développer une théorie de l'acidité fût Arrhénius dans les années 1880-1890. Celle-ci était basée sur la dissociation d'acides minéraux dans l'eau. C'est en 1923 que J.N. Brønsted⁸ généralisa le concept à d'autres solvants et le définit comme un transfert de proton H⁺ d'un donneur (acide) à un accepteur (base). G. N. Lewis⁹ élargit le champ en l'appliquant aux solvants non protiques en définissant un acide comme une espèce capable d'accepter des électrons et une base comme une espèce capable d'en donner. L'équation 1 est un exemple commun d'équilibre acido-basique entre l'acide acétique et l'eau.



Equation 1 : Equilibre 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 est mesurée par leur capacité à transférer un proton à la molécule d'eau, c'est-à-dire en déterminant la concentration en ion hydroxonium pris en compte par la définition du pH ($pH = -\text{Log}[H_3O^+]$). Un acide est considéré comme fort lorsqu'il est complètement dissocié en solution aqueuse.

C'est J.B.Conant¹⁰ qui suggéra le premier le terme de superacidité en remarquant la tendance des amides et cétones (bases faibles) à former des sels dans des milieux non aqueux comme l'acide sulfurique H_2SO_4 , ou les acides perchloriques $HClO_4$ dissous dans l'acide acétique. Mais ce n'est que 40 ans plus tard que ce terme fût rigoureusement défini par R.J. Gillespie¹¹ lors de ses travaux sur la mesure de l'acidité de ce type de système. Il définit comme un superacide tout acide supérieur en force à l'acide sulfurique concentré. Pour ce faire, il se basa sur la protonation d'indicateurs faiblement basiques notés B et suivit par RMN le ratio d'ionisation BH^+/B . Cette technique fût proposée et développée par L.P. Hammett¹² et permet, en faisant varier les indicateurs connus de basicité (pK_{BH^+}), de déterminer une constante d'acidité H_0 pour un système donné comme le montre l'équation 2.

$$H_0 = pK_{BH^+} - \log[BH^+/B]$$

Equation 2 : Détermination de la constante de Hammett

Il pût ainsi définir la constante H_0 de l'acide sulfurique anhydre à l'aide de diverses anilines. Cette valeur est de -12 et est considérée par Gillespie comme la limite entre acide et superacide. Un superacide aura donc une constante de Hammett inférieure à -12. Il détermina par la même les constantes d'acides de Brønsted forts comme l'acide triflique (CF_3SO_3H , $H_0 = -14,1$) et de l'acide fluorosulfonique (HSO_3F , $H_0 = -15$)¹³.

Afin d'augmenter le pouvoir acide des superacides, il est possible d'ajouter une espèce capable de déplacer l'équilibre d'autoprotonation vers la droite de l'équation 3.



Equation 3 : Equilibre d'autoprotonation

Ce déplacement est possible notamment par ajout d'acides de Lewis halogénés de type trichlorure d'aluminium (AlCl_3) ou pentafluorure d'antimoine (SbF_5). Ces composés sont capables de complexer le contre ion A^- sous forme LA^- et ainsi d'exacerber le caractère acide de l'espèce H_2A^+ . L'un des systèmes les plus étudiés fût le mélange $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ appelé aussi acide magique, mais aussi le système HF/SbF_5 . En fonction de la fraction molaire d'acide de Lewis ajoutée, le pouvoir acide augmente. L'acide magique de type 2:1 $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ possède par exemple une constante de Hammett H_0 de l'ordre de -25.

En revanche, la détermination de l'acidité d'une zéolithe est beaucoup moins aisée car de nombreux paramètres entrent en jeu. Il est néanmoins admis qu'une zéolithe n'est pas un superacide dans le sens strict du terme défini par Hammett¹⁴. Pour en arriver à ces observations, les chimistes utilisent diverses techniques :

- l'adsorption de molécules indicatrices dite « méthode de titration ». Ces indicateurs possèdent des gammes de pKa bien définies. Ils sont adsorbés sur le support solide et on observe par changement de couleur s'ils se trouvent sous forme basique ou acide¹⁵. Typiquement, la frontière acide/superacide est donnée par le parafluoronitrobenzène et le paranitrotoluène.
- l'adsorption et la désorption en température programmée d'amines volatiles de type ammoniac (NH_3) ou pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). Cette méthode permet de quantifier le nombre de sites acides mais aussi l'énergie nécessaire à la désorption de la molécule base. Connaissant cette énergie, il est ensuite possible d'en déterminer l'acidité^{16,17}.
- les techniques de spectroscopie comme l'infrarouge¹⁸ ou la résonance magnétique nucléaire viennent compléter les observations. Une molécule sonde est adsorbée et les différentes bandes (pour l'infrarouge) et déplacements chimiques (pour la résonance magnétique nucléaire) sont observés.

Il est à proscrire de conclure après une unique analyse d'une superacidité d'un solide et il sera très difficile de prédire une quelconque activité catalytique. Chaque technique apporte des informations spécifiques ; l'intérêt est donc de les coupler entre elles afin d'obtenir la meilleure corrélation possible. Les analyses d'infrarouge et de résonance magnétique nucléaire s'avèrent particulièrement utiles puisqu'elles permettent de faire la distinction entre des sites acides de type Brønsted et Lewis. En couplant ces techniques avec de la désorption à température programmée, la force de chaque site acide peut être évaluée et ainsi permettre une plus juste corrélation acidité/activité catalytique¹⁹.

Ces analyses permettent de déterminer l'acidité dans le sens de Hammett mais ne prennent pas en compte les facteurs comme l'effet de confinement ou encore les champs électrostatiques présents au sein de la zéolithe. L'analyse est donc complexe.

Néanmoins, à certaines températures, des zéolithes peuvent être assimilées à des superacides comme l'a montré l'équipe de J. Sommer²⁰. Ils ont en effet réussi à démontrer qu'à des températures de l'ordre de 200°C, il était possible d'activer des liaisons sigma C-C et C-H d'alcane par protolyse de type superacide. Jusqu'alors, on pensait qu'il était nécessaire d'atteindre des températures supérieures à 400°C pour obtenir ces comportements typiques des milieux superacides.

3) Applications et utilisations des propriétés acides

Après la découverte de ces minéraux par A.F. Cronstedt, il aura fallu attendre près de 200 ans avant de voir les premiers travaux et intérêts suscités par les zéolithes. C'est dans les années 1950²¹ que les premiers procédés de synthèse des zéolithes, A, X et Y, sont mis au point avant d'être commercialisés par Union Carbide en 1954. A cette époque, elles étaient utilisées pour le séchage, l'isomérisation, le craquage ainsi que la séparation des alcanes linéaires et des alcanes branchés. Ces applications demeuraient toutefois encore bien limitées.

En 1974, une autre utilisation importante des zéolithes va faire son apparition ; il s'agit de leur utilisation dans les détergents et les lessives en remplacement progressif des phosphates, nocifs pour l'environnement. La capacité d'échange cationique de la zéolithe de type A est ici mise en exergue. Ce marché a été le plus important puisqu'il concernait un grand nombre de ménages.

C'est un peu avant les années 1970 que les choses s'accroissent avec la synthèse de zéolithes à haute teneur en silice comme la zéolithe ZSM-5 (mise au point par Mobil) et la découverte accidentelle, en 1967, de la conversion sélective et stable du méthanol en essence connu sous le nom de MTG (methanol to gasoline) dont les mécanismes réactionnels restent sujet à débat²² (Schéma 3). Il est à noter que la chimie des zéolithes et la chimie des carbocations vont de pair. En effet, la plupart des mécanismes mis à jour au cours de ces dernières années ont mis en évidence l'intervention d'espèces cationiques favorisant les réactions. Qu'ils interviennent en termes d'initiateurs, d'intermédiaires ou encore d'états de transition, ils sont cruciaux pour le bon déroulement de ces réactions en chaîne.

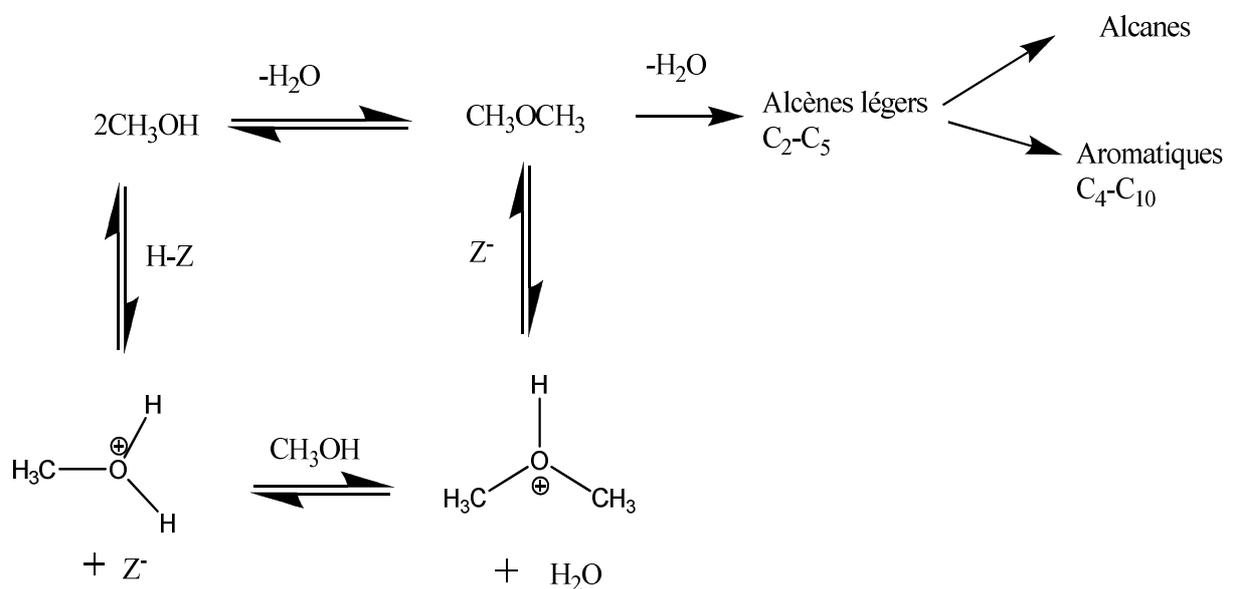


Schéma 3 : Procédé MTG (méthanol to gasoline)

Même si la recherche avance, les débats n'en restent pas moins âpres concernant les mécanismes intervenant dans ces transformations. On peut citer pour exemple l'isomérisation du n-butane en isobutane. Un mécanisme proposé par Brouwer²³ suggérait le passage par un cation de type cyclopropane protoné commun aux deux réarrangements alors que Corma²⁴ proposa bien plus tard le passage par un carbocation primaire pour la formation de l'isobutane comme le décrit le schéma 4.

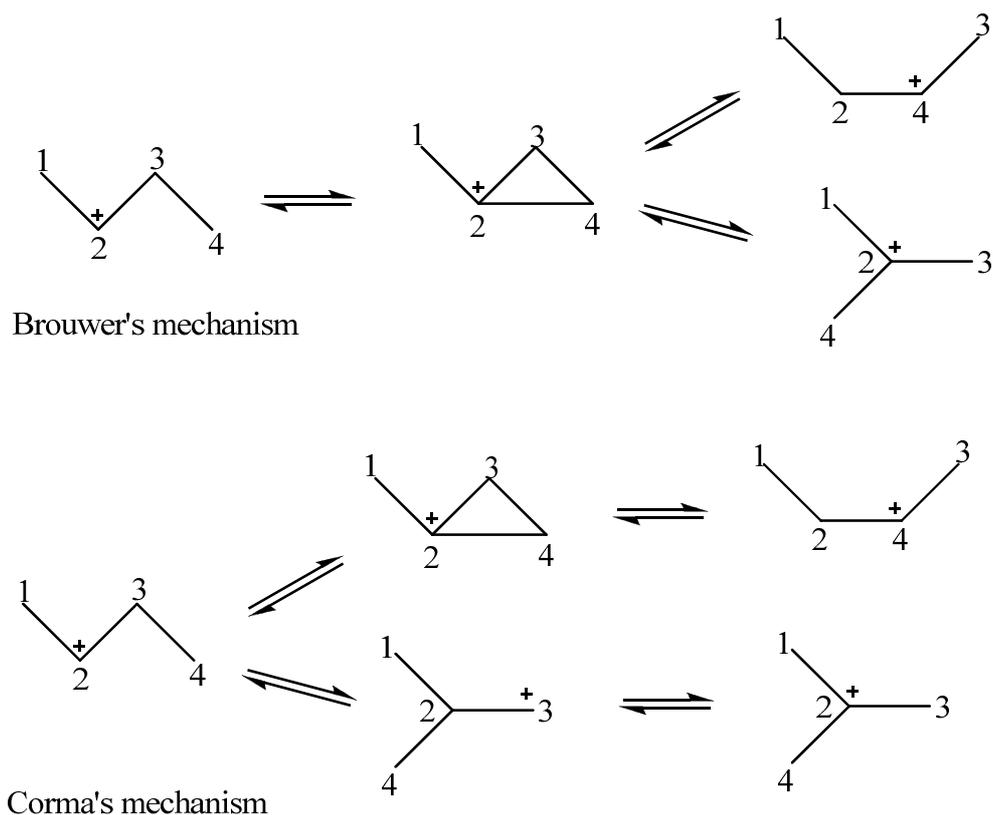


Schéma 4 : Mécanisme proposé par Brouwer et mécanisme proposé par Corma

Ces mécanismes, non observables, sont obtenus le plus souvent à l'aide de calculs thermodynamiques et de modélisation moléculaire. Il est en effet difficile d'imaginer le passage par un carbocation primaire plutôt que par un carbocation tertiaire. C'est pourtant ce qu'a tenté de démontrer le groupe de Corma dans ces travaux sur l'isomérisation du butane en milieu zéolithique.

Se rendant compte de l'efficacité des zéolithes, les chimistes commencent peu à peu à remplacer leurs méthodes de synthèse nécessitant un catalyseur acide. Les réactions de

substitutions électrophiles aromatiques comme l'alkylation d'aromatiques de type Friedel-Crafts (Schéma 5) sont les premières à évoluer dans ce sens. Ces réactions sont de toute première importance car elles concernent la chimie lourde, avec la fabrication des synthons aromatiques servant de base dans toute la chimie. Cette classe de réactions sera étudiée plus profondément dans le chapitre concernant la chloration.

Parmi les processus de chimie lourde, on peut citer notamment la fabrication d'éthylbenzène qui est estimée 23 millions de tonnes par an²⁵, production utilisée à 90% pour la fabrication du styrène. Ce procédé, datant des années 1950 et utilisé jusque dans les années 1980, était conduit par l'utilisation de trichlorure d'aluminium avec tous les inconvénients que cela impose : corrosivité, toxicité, et manque de sélectivité. Au cours des années 1980, Mobil-Badger introduit l'utilisation de la zéolite HZSM-5 dans son procédé^{26,27} en phase gazeuse et fut peu à peu suivie par ses concurrents. Aujourd'hui près de 8 millions de tonnes d'éthylbenzène par an sont produites de cette façon (procédé Mobil-Badger) avec un rendement global de 99%.

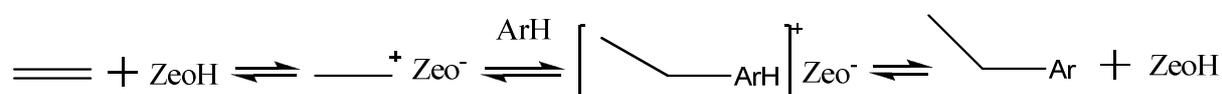


Schéma 5 : Alkylation de type Friedel-Crafts dans le cas du benzène et de l'éthylène pour la fabrication de l'éthylbenzène

Les substitutions électrophiles aromatiques sont des réactions de choix pour l'utilisation des zéolithes car elles nécessitent toutes une activation acide.

Outre la chimie de fabrication lourde, les chimistes ont commencé à s'intéresser aux propriétés acides des zéolithes dans les années 1990. Des réactions acido-catalysées comme le réarrangement de Beckmann pour la production du caprolactame, précurseur du nylon 6,6, se voient transposées en milieu zéolithique²⁸ (Schéma 6).

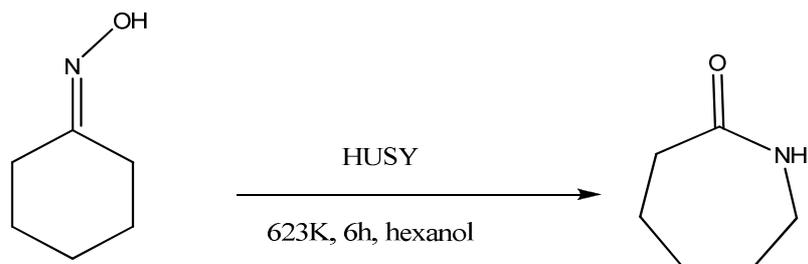


Schéma 6 : Réarrangement de Beckmann sur la cyclohexanone oxime

Les réactions de type Diels-Alder sont aussi catalysées de manière efficace par des zéolithes pour la cycloaddition, notamment la HBEA²⁹. Même si la plupart des zéolithes testées ont montré une activité moindre que le catalyseur classique (trichlorure d'aluminium), la HBEA s'est avérée la plus efficace avec un rendement quantitatif et une régiosélectivité de 99% (Schéma 7), alors qu'avec le meilleur acide de Lewis (ici AlCl_3), le rendement atteignait 83% avec une régiosélectivité de 95%.

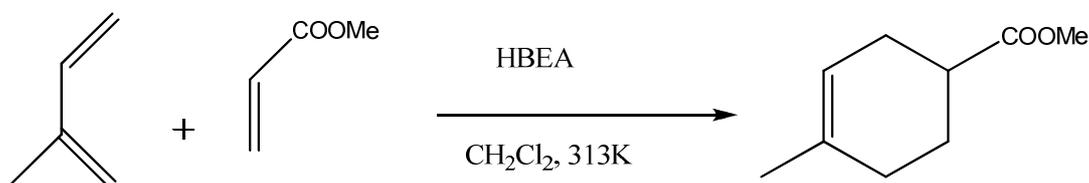


Schéma 7 : Réaction de Diels-Alder entre l'isoprène et l'acrylate de méthyle

On pourrait citer de nombreuses réactions acido-catalysées transposées aux zéolithes puisque la majeure partie d'entre elles a fait l'objet d'essais. En 1999, pas moins de 70 procédés industriels sont catalysés par des zéolithes³⁰. Fort des nombreuses expériences, les chimistes ont essayé d'aller plus loin dans l'utilisation des zéolithes, en tentant notamment de combiner les propriétés acides de celles-ci avec divers métaux utilisés couramment en catalyse homogène.

4) Dopage des zéolithes par des métaux

Depuis maintenant une vingtaine d'années, les chimistes prennent en considération les problématiques environnementales tout en essayant toujours d'optimiser au mieux les possibilités de synthèse en chimie organique. Les concepts de catalyse et d'économie d'atomes prennent aujourd'hui une place importante avec l'émergence de nouveaux principes comme ceux de la chimie verte³¹ :

1. Prévention : limiter la pollution à la source plutôt que devoir éliminer les déchets ;
2. Économiser les atomes : optimiser l'incorporation des réactifs dans le produit final ;
3. Conception de synthèses chimiques moins dangereuses qui utilisent et/ou conduisent à des produits peu ou pas toxiques ;
4. Conception de produits chimiques plus sûrs : efficaces et moins toxiques ;
5. Réduction de l'utilisation de solvants et d'auxiliaires ;
6. Réduction de la dépense énergétique ;
7. Utilisation de matières premières renouvelables au lieu de matières fossiles ;
8. Réduction des produits dérivés qui peuvent notamment générer des déchets ;
9. Utilisation de la catalyse ;
10. Conception des substances en intégrant leur mode de dégradation finale ;
11. Mise au point de méthodes d'analyse en temps réel pour prévenir la pollution ;
12. Développement d'une chimie sécuritaire pour prévenir les accidents, les explosions, les incendies et les rejets.

C'est dans cette optique que les zéolithes dopées sont aujourd'hui utilisées par les organiciens et non plus seulement cantonnées aux procédés de dépollution. L'idée d'utiliser ce support, en tant que tel ou comme catalyseur, et d'y incorporer différents métaux revient en effet à mimer la chimie du vivant avec en tête l'action des enzymes^{32,33,34}. En effet, en combinant la structure de la zéolithe (analogie avec l'enroulement d'acides aminés de la protéine), avec le type de métal utilisé (analogie direct aux sites actifs de certaines enzymes métallées), il est possible d'obtenir une sélectivité de taille et de forme des molécules mais

aussi du type de réaction. C'est donc en ce sens, celui d'un catalyseur spécifique et sélectif, que le dopage est devenu intéressant pour les organiciens. De plus, hétérogénéiser certains catalyseurs permettrait de s'affranchir de ligands nitrés et soufrés qui ralentissent souvent les vitesses de réactions et occasionnent la formation de produits secondaires, compliquant de surcroît les étapes de purification.

L'incorporation d'un métal dans une zéolithe peut être effectuée de différentes manières :

- il peut être introduit dans la structure même de la zéolithe en remplacement des atomes d'aluminium ou de silicium. Pour ce faire, la synthèse de la zéolithe est menée en présence du métal choisi sous une forme adéquate. Cette méthode est difficile à mettre en œuvre mais permet de minimiser les risques de lessivage ou « leaching ».
- il peut être inséré dans la zéolithe en remplacement des protons selon la méthode dite de l'échange cationique. Celle-ci peut se conduire de deux façons différentes. La première est la méthode classique d'échange cationique effectuée dans de l'eau contenant le sel de métal en présence de la zéolithe. La seconde, moins utilisée car plus difficile à mettre en œuvre, est celle de l'échange en phase solide, où la zéolithe et le sel de métal sont mis en contact intime puis chauffés. Ces deux méthodes peuvent être résumées par le schéma 8.

La méthode d'échange en phase solide est utilisée essentiellement en cas de problème de solubilité des sels métalliques, ce qui est notamment le cas des sels de cuivre(I).

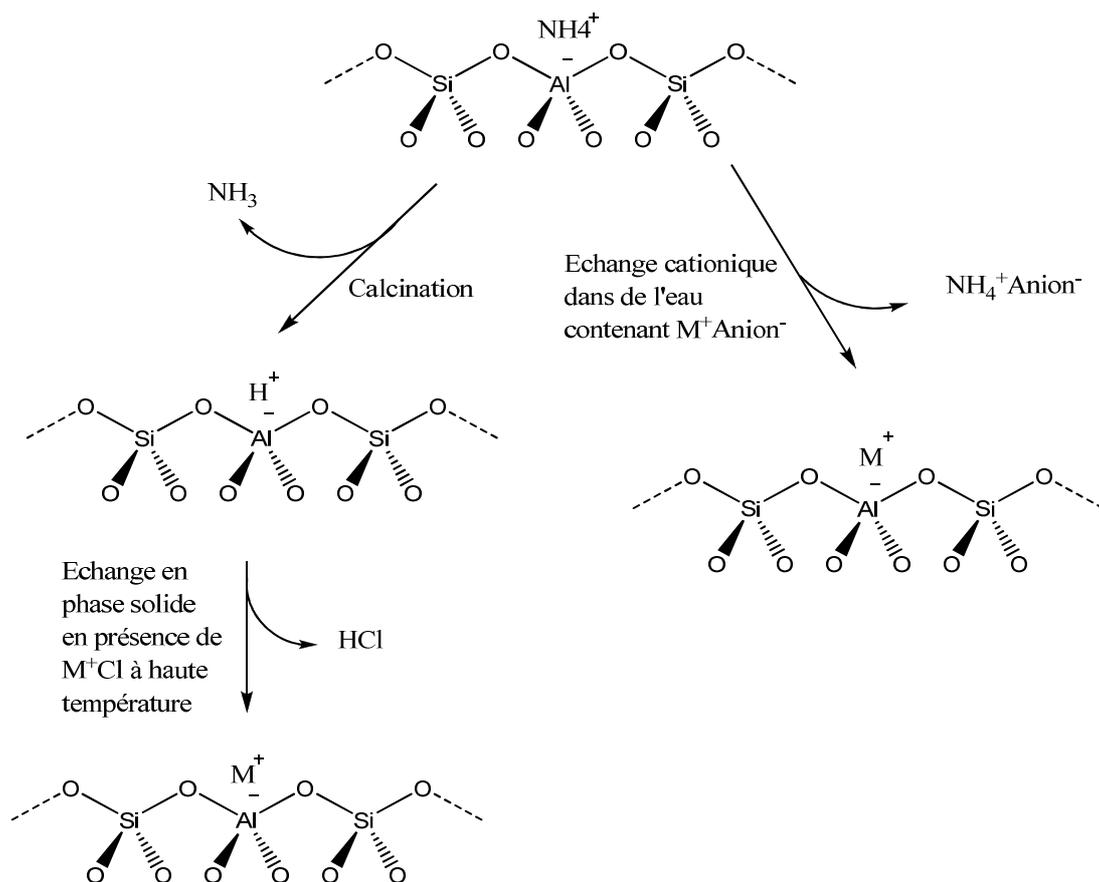


Schéma 8 : Méthodes de préparation des zéolithes dopées aux métaux

Comme mentionné précédemment, les recherches se sont tout d'abord focalisées sur des procédés de dépollution, et souvent en phase gaz³⁵. Dans ce cas, ce sont des composés légers plus ou moins nocifs pour l'environnement qui sont ciblés comme les oxydes d'azote (NOx), l'ammoniaque ou encore le méthane.

Il a été démontré récemment l'effet de certains métaux supportés, comme le Pd-ZSM5, sur la réduction de l'ammoniaque en azote³⁶ en présence d'oxygène comme on peut le voir sur le schéma 9 ci-dessous.

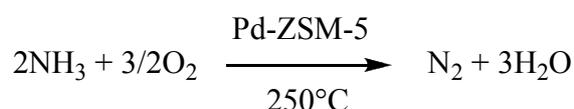


Schéma 9 : Réduction de l'ammoniaque en azote

Dans le même ordre d'idée, le sujet traitant de la réduction et/ou décomposition des oxydes d'azote, aussi appelés NOx, est de première importance. Ces petites molécules odorantes et irritantes sont essentiellement produites à l'issue d'une combustion passive de l'azote de l'air. Le domaine du transport en est aujourd'hui le principal émetteur. De nombreuses équipes sont parvenues à montrer l'efficacité des métaux comme le cuivre³⁷ ainsi que le fer³⁸ sur ce processus, même s'il est difficile à mettre en œuvre et à contrôler. En effet, ces types de catalyseurs spécifiques sont extrêmement sensibles à l'environnement chimique du gaz à traiter. Certains d'entre eux souffrent d'inhibition par l'eau ou l'oxygène ou encore d'empoisonnement par le dioxyde de soufre³⁹.

Plus récemment, les zéolithes ont été utilisées en chimie organique. Il y a en effet ici toute une méthodologie simplifiable. La plupart des couplages utilisent des métaux sous forme de sel ou bien complexés afin d'améliorer leur solubilité et/ou activité. Ces catalyseurs, souvent très chers, ont l'inconvénient d'être difficilement récupérables. De plus, leur utilisation nécessite le passage obligatoire par une colonne de purification pour écarter les métaux. C'est pourquoi aujourd'hui, certains chimistes tentent tout simplement de remplacer la catalyse homogène par son équivalent en catalyse hétérogène.

Ainsi on peut citer comme exemple récent, les travaux de Maggi⁴⁰ sur une réaction de type Mannich^{41,42} catalysée par une zéolithe dopée à l'argent(I) pour la synthèse de propargylamine (Schéma 10). Cette réaction aura le même succès en remplaçant l'argent(I) par du cuivre(I)⁴³. On peut voir ici les deux actions de la zéolithe : celle de la création d'un ion oxonium par l'acidité et celle du couplage carbone-carbone promu par le métal, le tout dans des conditions douces.

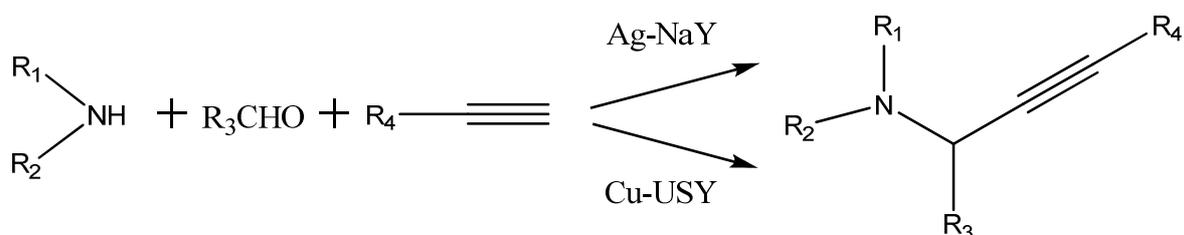


Schéma 10 : Synthèse de propargylamines par utilisation de zéolithes dopées

Les conditions expérimentales ne sont pas identiques que l'on choisisse l'une ou l'autre des voies de synthèse.

Une autre réussite concernant l'utilisation des zéolites dopées au cuivre(I) concerne la cyclo-addition [3+2] de Huisgen^{44,45}. La version homogène a été développée par Sharpless et Meldal^{46,47}. Les principales évolutions apportées par la version hétérogène dans ce cas sont les conditions plus douces de réaction et l'obtention d'un seul des deux régioisomères comme on peut le voir sur le schéma 11⁴⁸.

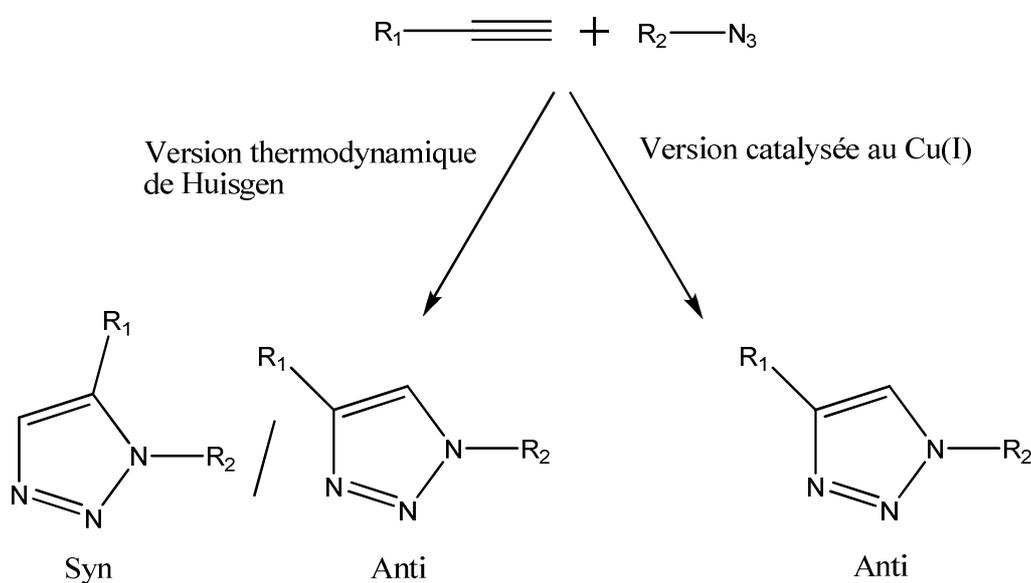


Schéma 11 : Cyclo-addition [3+2] de Huisgen versus cyclo-addition [3+2] catalysée au cuivre(I)

Les études mécanistiques effectuées grâce aux marquages isotopiques au deutérium suggèrent que le mécanisme réactionnel de Huisgen catalysée par la Cu^I-zéolithe est différent de celui de Sharpless⁴⁹. En d'autres termes, le passage par un complexe π à l'intérieur de la zéolithe est donc plus probable que la formation d'un acétylénure de cuivre (Schémas 12 et 13).

En effet, si la version catalysée à la Cu^I-zéolithe passait par un acétylénure de cuivre, le triazole formé ne serait pas deutéré en fin de cycle. Leur étude a montré qu'ils récupéraient un ratio 60/40 deutéré/non deutéré. La présence du triazole non deutéré étant expliquée par l'échange entre la zéolithe protonée et le phénylacétylène deutéré.

Il est intéressant d'observer dans ce cas précis qu'une réaction ciblée, ici la cycloaddition de Huisgen, fonctionne aussi bien pour les deux versions, tout en passant par des mécanismes différents.

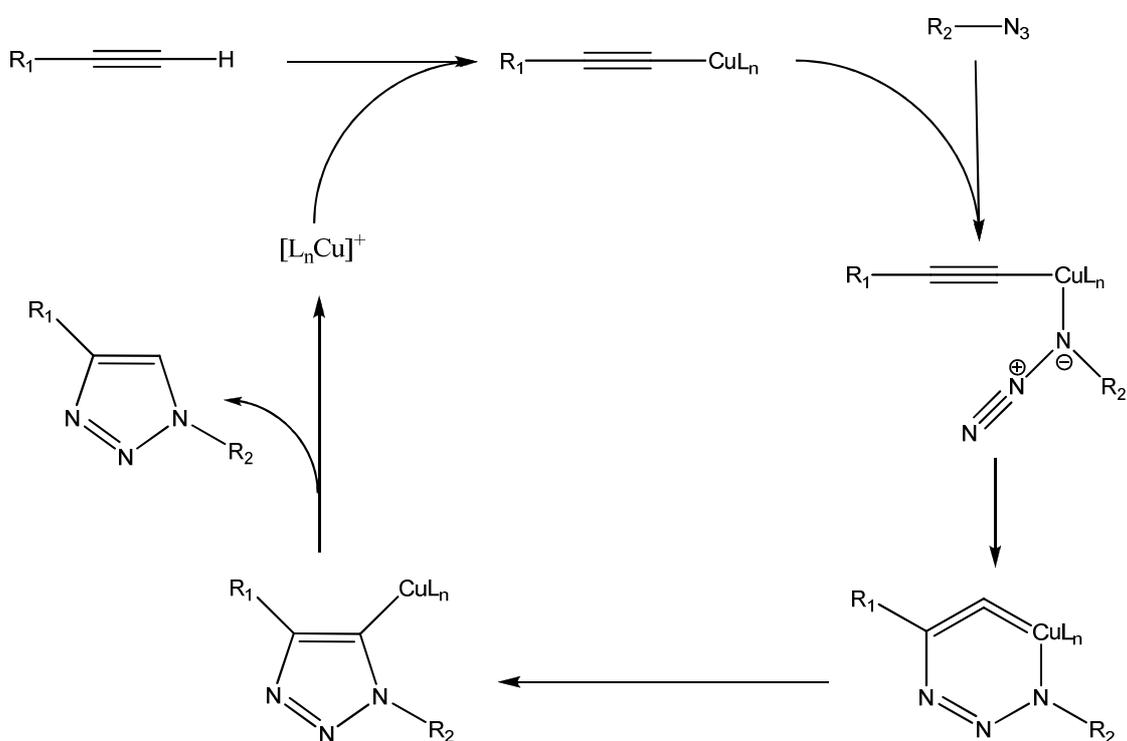


Schéma 12 : Mécanisme de la version Sharpless-Meldal de la cycloaddition de Huisgen catalysée au cuivre(I)

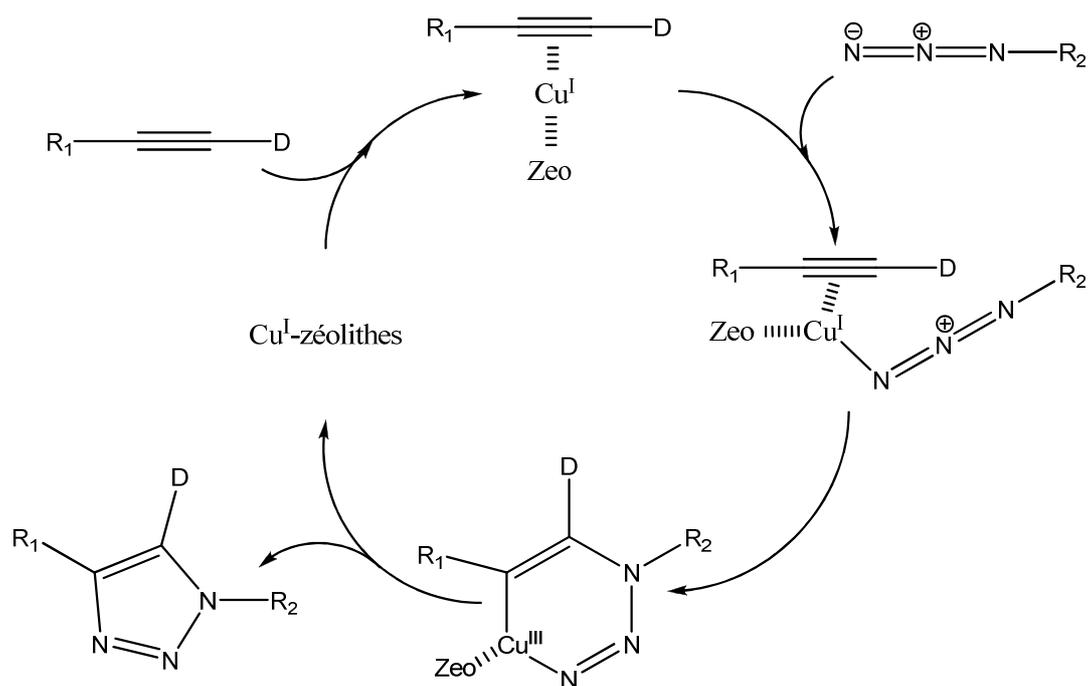


Schéma 13 : Mécanisme suggéré pour la cycloaddition catalysée par la Cu^I-zéolithe

Avec ces quelques exemples récents de catalyse hétérogène, on peut noter l'intérêt croissant des organiciens pour ce type de matériaux. Néanmoins, malgré les nombreuses études faites sur l'incorporation des métaux dans les zéolites^{50,51,52,53,54}, l'utilisation de celles-ci s'avère encore marginale en chimie organique. En effet, malgré l'attrait porté à ces matériaux, il n'en reste pas moins qu'il est difficile de prévoir les comportements de ceux-ci en synthèse organique. Les problèmes de leaching ou de stabilité de métaux peuvent être un frein à leur utilisation. De plus, l'obligation d'une caractérisation physicochimique stricte pour déterminer et localiser au mieux les métaux incorporés dans la zéolithe, est indispensable à la compréhension.

En résumé, la préparation et la caractérisation des zéolites dopées nécessitent donc un bagage physicochimique pour la compréhension du matériau que certains organiciens ne maîtrisent pas forcément. L'utilisation de ces matériaux est donc souvent le fruit de collaborations dans diverses spécialités de la chimie afin de cerner au mieux leur comportement, et ainsi d'établir la relation entre structure et activité.

Références

- ¹ Cronstedt, A. F. ; *Akad. Handl. Stockholm* **1756**, 18, 120
- ² Loewenstein, W. ; *Am. Mineral* **1954**, 39, 92
- ³ Olah, G. A. ; Molnar, A. ; *Hydrocarbon Chemistry* , J. Wiley and Sons, **1995**
- ⁴ Weitkamp, J. ; *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 22, 1-8
- ⁵ Zicovich-Wilson, C. M. ; Corma, A. ; Viruela, P. M. ; *J. Phys. Chem* **1994**, 98, 10863-10870
- ⁶ Corma, A. ; Garcia, H. ; Sastre, G. ; Viruela, P. M. ; *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101 4575-4582
- ⁷ Marquez, F. C. ; Zicovich-Wilson, C. M. ; Corma, A. ; Palomares, E. ; Garcia, H. ; *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 9973-9979
- ⁸ Brönsted, J. N. ; *Chem. Rev.* **1928**, 5, 231-238
- ⁹ Lewis, G. N. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, 43, 1112-1154
- ¹⁰ Hall, N. F. ; Conant, J. B. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 3047-3061
- ¹¹ Gillespie, R. J. ; *Acc. Chem. Res.* **1968**, 1, 202
- ¹² Hammett, L. P. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, 50, 2666-2673
- ¹³ Olah, G. A. ; Prakash, G.S.K. ; Sommer, J. ; *Superacids* **1985**, Wiley and Sons, New York, p.7
- ¹⁴ Haw, J. F. ; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 5431-5441
- ¹⁵ Walling, C. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 1164
- ¹⁶ Matsushashi, H ; Arata, K ; *Chem. Commun.* **2000**, 387-388
- ¹⁷ Katada, N. ; Igi, H. ; Kim, J. -H. ; Niwa, M. ; *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 5969-5977
- ¹⁸ Topaloglu Yazici, D. ; Bilgiç, C. ; *Surf. Interface Anal.* **2010**, 42, 959-962
- ¹⁹ Corma, A ; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 559-614
- ²⁰ Louis, B. ; Pereira, M. M. ; Santos, F. M. ; Esteves, P. M. ; Sommer, J. ; *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 573-576
- ²¹ Guisnet, M. ; Gilson, J. -P. ; *Zeolites for cleaner technologies* ; Catalytic Science Series – Vol.3, **2002**, p.2

-
- ²² Stöcker et al. ; *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 29, 3
- ²³ Brouwer, D. M. ; *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1968**, 87, 1435
- ²⁴ Boronat, M. ; Viruela, P. ; Corma, A. ; *Appl. Catal. A* **1996**, 146, 207
- ²⁵ Guisnet, M. ; Gilson, J. –P. ; *Zeolites for cleaner technologies* ; Catalytic Science Series – Vol.3, **2002**, p.227
- ²⁶ Dwyer, F. G. ; *Catalysis of Organic Reactions: Chemical Industries*, Ed. Moser W. R. ; (Marcel Dekker, New York **1981**), 39
- ²⁷ Chen, N.Y. ; Garwood, W. A. ; Dwyer, F. G. ; *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*, (Marcel Dekker, New York, **1996**), 208
- ²⁸ Dai, L. X. ; Koyama, K. ; Miyamoto, M. ; Tatsumi, T. ; *Appl. Catal. A* **1999**, 189, 237
- ²⁹ Guisnet, M. ; Gilson, J. –P. ; *Zeolites for cleaner technologies* ; Catalytic Science Series – Vol.3, **2002**, p.268
- ³⁰ Tanabe, K. ; Hoelderich, W. F. ; *Appl. Catal. A* **1999**, 181, 399-434
- ³¹ Tundo, P. ; Anastas, P. ; Black, D. StC. ; Breen, J. ; Collins, T. ; Memoli, S. ; Miyamoto, J. ; Polyakoff, M. ; Tumas, W. ; *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1207-1228
- ³² Weitkamp, J. ; *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 22, 1-8
- ³³ Derouane, E. G. ; André, J. M. ; Lucas, A. ; *J. Catal.* **1988**, 110, 58
- ³⁴ Derouane, E. G. ; *J. Mol. Catal.* **1998**, 134, 29-45
- ³⁵ Armor, J. N. ; *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 22, 451-456
- ³⁶ Li, Y. ; Armor, J.N. ; *Appl. Catal. B* **1997**, 13, 131
- ³⁷ Iwamoto, M. ; Yahiro, H. ; Tanda, K. ; Mizuno, N. ; Mine, Y. ; Kagawa, S. ; *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3727-3730
- ³⁸ Kapteijn, F. ; Marban, G. ; Rodriguez-Mirasol, J. ; Moulijn, J. A. ; *J. Catal.* **1997**, 167, 256-265
- ³⁹ Fritz, A. ; Pitchon, V. ; *Appl. Catal. B* **1997**, 13, 1-25
- ⁴⁰ Maggi, R. ; Bello, A. ; Oro, C. ; Sartori, G. ; Soldi, L. ; *Tetrahedron Lett.* **2008**, 64, 1435-1439

-
- ⁴¹ Blicke and Adams ; *Organic Reaction Vol. I*, (Wiley and Sons, New York **1942**), 303
- ⁴² Alexander, E. R. ; Underhill, E. J. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 4014-4019
- ⁴³ Patil, M. K. ; Keller, M. ; Reddy, B. M. ; Pale, P. ; Sommer, J. ; *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 26, 4440-4445
- ⁴⁴ Huisgen, R. ; Szeimis, G. ; Moebius, L. ; *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2494-2507
- ⁴⁵ Huisgen, R. ; *1,3 Dipolar Cycloadditional Chemistry*, (Wiley, New York, **1984**), 1-176
- ⁴⁶ Tornoe, C. M. ; Christensen, C. ; Meldal, M. ; *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3057-3064
- ⁴⁷ Rostovtsev, V. V. ; Green, L. G. ; Fokin, V. V. ; Sharpless, K. B. ; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2596-2599
- ⁴⁸ A) Chassaing, S. ; Kumarraja, M. ; Sani Souna Sido, A. ; Pale, P. ; Sommer, J. ; *Org. Lett.* **2007**, 9(5), 883-886. B) Chassaing, S. ; Sani Souna Sido, A. ; Alix, A. ; Kumarraja, M. ; Pale, P. ; Sommer, J. ; *Chem. Eur. J.* **2008**, 14(22), 6713-6721
- ⁴⁹ Himo, F. ; Lovell, T. ; Hilgraf, R. ; Rostovtsev, V. V. ; Noodleman, L. ; Sharpless, K. B. ; Fokin, V. V. ; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 210-216
- ⁵⁰ Abu-Zied, B. M. ; Schweiger, W. ; Unger, A. ; *Appl. Catal. B* **2008**, 84(1-2) ,277-288
- ⁵¹ Kanthasamy, R. ; Barquist, K. ; Larsen, S. C. ; *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 113 (1-3), 554-561
- ⁵² Katranas, T. K. ; Triantafyllidis, K. S. ; Vlessidis, A. G. ; Evmiridis, N. P. ; *Catalysis Letters* **2007**, 118(1-2), 79-85
- ⁵³ Corma, A. ; Nieto, J. M. L. ; *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **2000**, 29, 269-313
- ⁵⁴ Gervasini, A. ; *Appl. Catal. A* **1999**, 180 (1-2), 71-82

Chapitre 2 :

Zéolithes et acidité : vers un nouveau procédé de chloration d'aromatiques activés et désactivés

Abstract : Chlorination is an important class of reaction of the industrial chemistry. Chlorinated aromatics are used in many fields as pesticides, herbicides or dyes and also to construct more complex molecules by C-C bond formation. Those reactions suffer from the use of gaseous chlorine which is toxic, carcinogenic and irritant and generate hydrochloric acid. Moreover, electrophilic activation provided by Lewis or Brønsted acids is needed to achieve chlorination. The main limitation of this reaction is the activation of weak nucleophiles as for instance nitrobenzene. To overcome this problem, chemists developed superacidic activation or metal assisted activation during the last decade. Zeolites are known to promote carbocationic species containing more than one positive charge, named as "superelectrophiles". We therefore propose herein a new alternative to the chlorination process which involves solid acid (Zeolites) and safe chlorinated reactant (Trichloroisocyanuric acid). This new system tested in liquid and gaseous phase shows robustness and efficiency and is able to chlorinate even weak nucleophiles.

1) Introduction

1.1) Activation électrophile et zéolithe

L'introduction du premier chapitre concernait les applications générales des zéolithes, tant en pétrochimie qu'en chimie organique. Lors de ce chapitre, nous nous concentrerons plus particulièrement sur l'utilisation de celles-ci dans des réactions nécessitant une activation électrophile des substrats. Les réactions de type Friedel-Crafts^{55,56} en sont un exemple majeur. Ces réactions sont connues pour être favorisées en milieu acide catalysées par des acides de Lewis, tels le trichlorure d'aluminium (AlCl_3), le trichlorure de fer (FeCl_3), le tetrachlorure de titane (TiCl_4), le triflate de scandium ($\text{Sc}(\text{OTf})_3$), le triflate de bismuth ($\text{Bi}(\text{OTf})_3$) ou encore plus récemment des terres rares⁵⁷, mais aussi les acides de Brønsted forts tels l'acide fluorhydrique (HF).

Le problème de cette réaction était les quantités souvent stoechiométriques, voir en excès, des acides utilisés, qui laissent donc après réaction, des quantités importantes de déchets difficiles à traiter. C'est pourquoi le développement de nouvelles réactions de type Friedel-Crafts se focalise actuellement sur l'utilisation de métaux particuliers⁵⁸ dans des proportions catalytiques.

Les premiers exemples d'utilisation des zéolithes pour l'acylation de Friedel-Crafts ont été effectués par l'équipe de Chiche et al.⁵⁹ avec une zéolithe imprégnée au Cérium(III) de type CeNaY. La réaction mettait en jeu le toluène et un acide carboxylique (Schéma 14). Ils ont pu mettre en évidence une corrélation entre la taille de l'acide carboxylique de départ et les rendements. La sélectivité était supérieure à 95% pour l'obtention de l'aromatique acylé de type para, diffusant le plus rapidement.

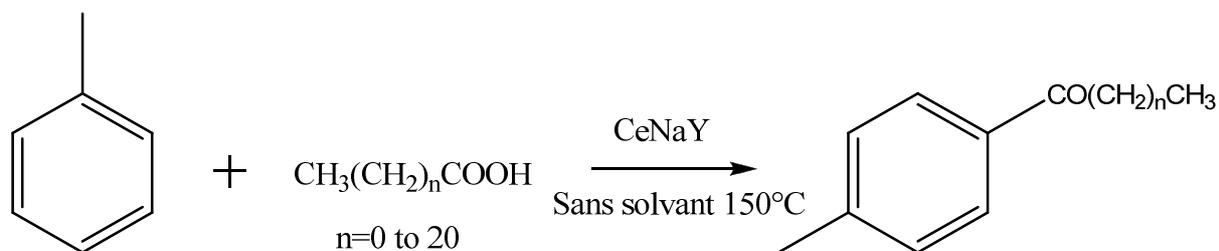


Schéma 14 : Acylation du toluène à l'aide d'une zéolithe imprégnée au cérium(III)

Plus récemment, Serrano et al.⁶⁰ ont essayé de s'affranchir de l'utilisation de métaux et ont choisi de synthétiser une zéolithe à porosité hiérarchisée mésopores/micropores dans le but d'acyler l'anisole. Ils ont choisit d'étudier deux voies possibles, l'une utilisant l'anhydride acétique (a) et l'autre le chlorure d'acétyle (b) (Schéma 15).

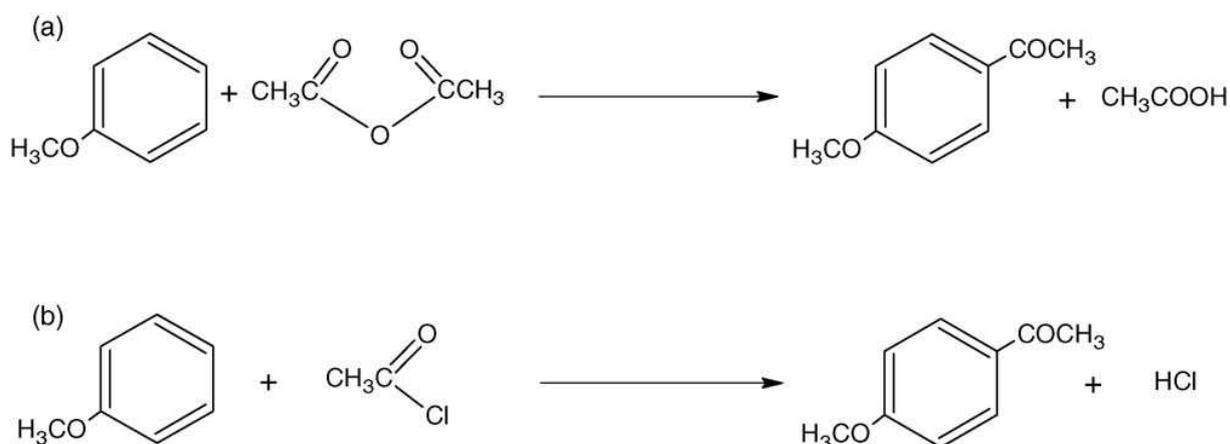


Schéma 15 : Acylation avec une zéolithe mésopores/micropores

Les travaux ont montré de meilleurs résultats lors de l'utilisation du chlorure d'acyle, du à la libération d'acide chlorhydrique et non d'acide acétique, plus fortement adsorbé à la surface de la zéolithe, la rendant donc moins efficace. Ces effets s'amenuisaient sous l'effet de la

température (jusqu'à 160°C) car les molécules pouvaient se désorber plus facilement. Les meilleurs rendements obtenus sont de 30% en produit acétylé pour une charge catalytique de 5% en zéolithe à 120°C.

Il est à noter que ces procédés sont très récents. En effet, la première acylation à l'échelle industrielle a été brevetée et mise en place en 1996 par Rhodia et l'IFP, pour l'obtention de cétones aromatiques⁶¹.

Tout comme les produits d'acylation, les produits d'alkylation sont des intermédiaires importants en chimie industrielle. Les conditions de synthèse étant voisines de l'acylation de Friedel-Crafts, le développement des brevets concernant les produits d'alkylation suit un chemin identique. On peut citer la production de l'éthylbenzène⁶², du styrène mais aussi de surfactants, qui sont pour la plupart des monoalkylbenzènes linéaires⁶³.

En travaillant justement sur l'obtention de monododecyltoluène à partir de vapeur de toluène et de dodécène en rapport 3/1 dans un flux d'azote passé sur un lit de zéolithe de type FAU à 90°C, l'équipe de Guisnet⁶⁴ a montré l'efficacité de ce type de catalyse avec des acides solides. Les conversions de dodécène atteignent 100% pendant la première heure puis diminuent progressivement jusqu'à 0% au bout de 3 heures. Cette diminution est due à l'empoisonnement de la zéolithe par des composés di et trialkylés, incapables de se libérer des pores de la zéolithe. Un traitement thermique sous air permet l'élimination du coke généré pour pallier à ce problème.

D'autres réactions d'importance industrielle, nécessitant des activations acides, sont les nitrations⁶⁵. Ces composés servent en tant que colorants pour la plupart, mais sont surtout des amines en devenir. Conventionnellement, l'agent de nitration était généré in situ par un mélange d'acide nitrique (HNO₃) et d'acide sulfurique (H₂SO₄) suivant l'équation 4.



Equation 4 : Formation de l'ion nitronium

Mais l'eau produite pendant la nitration diluait l'acide et donc diminuait sa force. L'idée dans les années suivantes a donc été de créer un système stable, notamment par l'utilisation de sel de nitronium⁶⁶ comme $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ ou $\text{NO}_2^+\text{PF}_6^-$, préparé par de l'acide nitrique (HNO_3), de l'acide fluorhydrique (HF) et du trifluorure de bore (BF_3), selon l'équation 5.



Equation 5 : Equilibre d'un sel de nitronium en milieu superacide

Ces sels sont capables d'effectuer la trinitration du benzène en présence d'acide fluorosulfonique (Schéma 16).

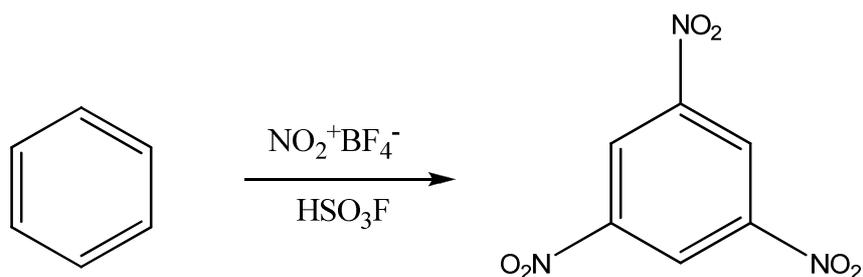


Schéma 16 : Nitration du benzène en présence d'un sel de nitronium et d'acide fluorosulfonique

Les réactions de sulfonation diffèrent des nitrations au sens que l'espèce électrophile est le trioxyde de soufre présent dans de l'oléum (mélange de trioxyde de soufre et d'acide sulfurique concentré). Le proton présent subit ici un réarrangement prototropique intramoléculaire (Schéma 17).

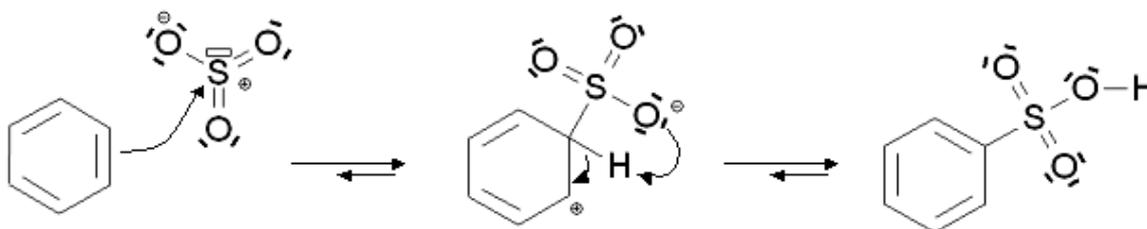


Schéma 17 : Sulfonation d'aromatiques

La réaction de Kolbe-Schmitt permet la carboxylation du phénolate de sodium sous des conditions assez dures : 125°C et 100 atm (Schéma 18). Il n'y a pas besoin ici d'activation acide, mais cette réaction fait tout de même partie de ces classes de réactions qui nous intéressent, celles des substitutions électrophiles aromatiques.

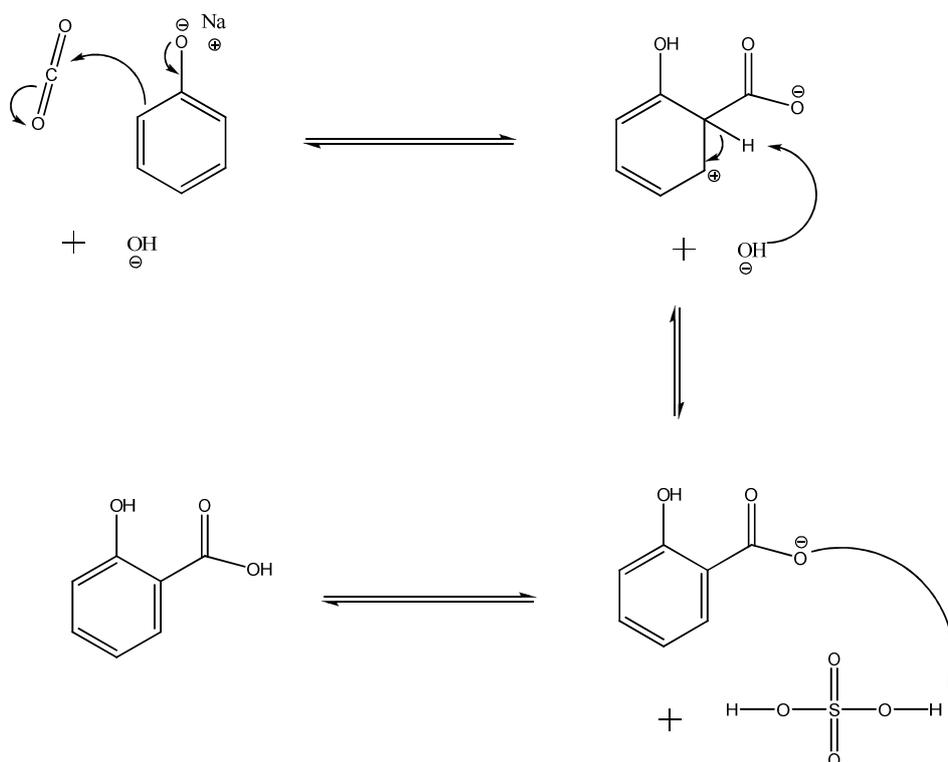


Schéma 18 : Carboxylation du phénolate de sodium

Toutes ces réactions ont un point commun, le passage par un intermédiaire carbocationique de type carbonium pentacoordiné (R_5C^+), généré par l'utilisation de milieux superacides, tout comme les réactions d'halogénations d'aromatiques.

1.2) Procédés de chloration actuels

Les réactions de chloration auxquelles nous nous intéressons dans ce manuscrit appartiennent aux halogénations. Ces réactions permettent l'introduction d'un ou de plusieurs atomes halogénés sur un composé chimique. De par la nature diverse des produits chimiques rencontrés, il existe plusieurs méthodes pour incorporer les atomes halogénés :

- pour les alcanes, il s'agit en général d'une réaction radicalaire amorcée par des peroxydes (ROOR) avec du dichlore (Cl_2) ou du dibrome gazeux (Br_2). L'idée est de générer in situ des espèces radicalaires issues de la rupture homolytique de Cl_2 ou Br_2 en $Cl\cdot$ ou $Br\cdot$,
- pour les alcènes ou alcynes, il s'agit d'une addition électrophile d'un acide (HCl ou HBr). Addition électrophile du proton H^+ conduisant à l'addition nucléophile de l'halogène libre (Cl^- ou Br^-),
- pour les composés aromatiques, il s'agit d'une substitution électrophile aromatique. Il faut dans ce cas activer les molécules de chlore par un acide pour permettre leurs ruptures hétérolytiques.

L'incorporation d'un halogène sur une molécule est une étape importante des transformations chimiques. Les produits obtenus sont souvent des intermédiaires utilisés pour construire des squelettes carbonés plus grands, notamment par des couplages de type Heck⁶⁷, Sonogashira⁶⁸, Hiyama^{69,70}, Kumada⁷¹, Negishi^{72,73}, Stille⁷⁴ ou Suzuki⁷⁵. Tous ces couplages utilisent du palladium, à l'exception du couplage de Kumada, nécessitant du nickel. Ces couplages sont largement optimisés et utilisés de nos jours.

Le mécanisme général d'une substitution aromatique électrophile (SEAr) peut être schématisé ainsi : l'exemple est donné dans le cas d'une chloration (Schéma 19).

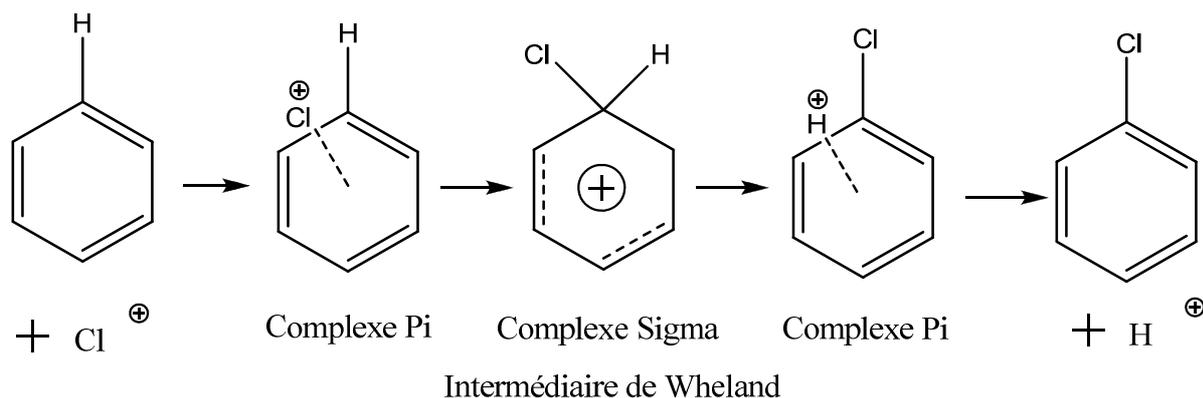


Schéma 19 : Mécanisme de substitution électrophile aromatique

Le schéma 19 montre le passage par un complexe de sigma, aussi appelé intermédiaire de Wheland^{76,77}. Ce carbocation de type carbonium est l'intermédiaire critique de la substitution électrophile aromatique. En effet, l'aromaticité du noyau aromatique est perdue, ce qui rend l'espèce instable. Il est aisément compréhensible qu'un intermédiaire de ce type sera favorisé en milieu acide. Les conditions générales des substitutions aromatiques électrophiles le sont à cet effet.

Nous allons à présent évoquer les diverses méthodes de chloration rencontrées, non seulement en laboratoire, mais aussi dans l'industrie. L'approche est en effet différente car les problématiques de synthèse le sont aussi. En effet, le chimiste cherchera plus l'efficacité et la facilité de mise en œuvre alors que l'industriel cherchera avant tout la sélectivité et ceci pour s'affranchir des problèmes de sous produits et du traitement des déchets.

1.2.1) En chimie fine

Depuis longtemps, les chimistes sont confrontés à la principale limitation rencontrée lors des halogénations : la réactivité des composés désactivés. Les agents de chloration utilisés dans un passé proche étaient encore souvent sous forme de gaz, avec les risques que cela comporte : explosivité, corrosivité.

Ainsi, l'équipe de Marsh⁷⁸ utilisait de l'oxyde de dichlore (Cl_2O) comme agent chlorant. Ils ont mis en évidence deux types de chlorations différentes par l'utilisation de conditions adéquates. Dans un premier cas, ils obtenaient la chloration exclusive des chaînes alkylées portées par un groupement benzénique. Dans un second cas, seul le noyau aromatique était chloré (Schéma 20).

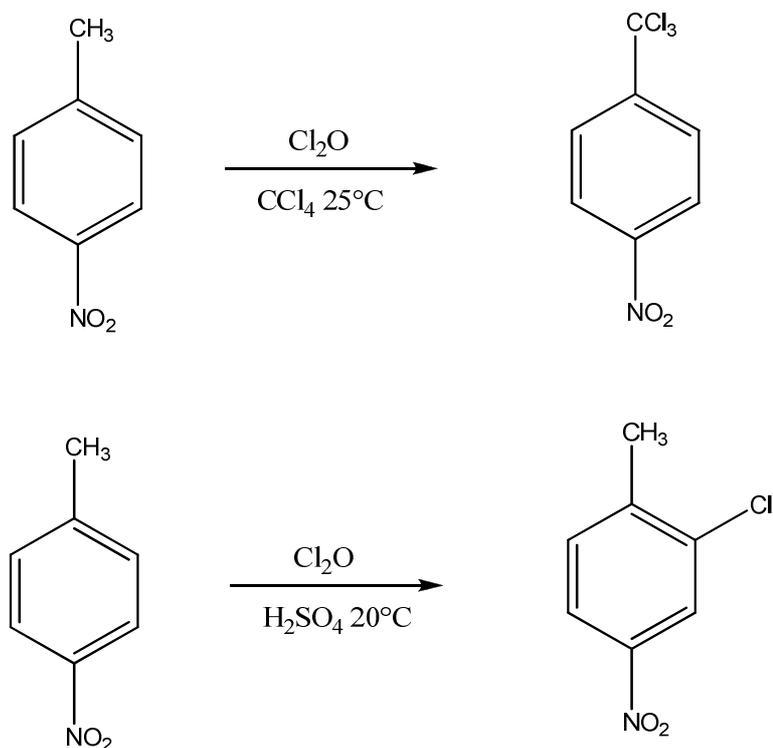


Schéma 20 : Chloration de la chaîne latérale ou du noyau aromatique à l'aide d'oxyde de dichlore

Les rendements obtenus dans ces deux voies de synthèse sont quantitatifs (99%). Les conditions de réaction sont douces, mais le principal danger ici provient de l'utilisation d'un gaz ainsi que d'acide sulfurique concentré.

Plus récemment, en travaillant sur la synthèse de produits naturels, et notamment l'hydroxylation, Bovicelli et al.⁷⁹ ont découvert que l'utilisation du diméthylidioxirane (DMD) et des sels d'halogénures dans des conditions particulières pouvait permettre la chloration d'aromatiques (Schéma 21).

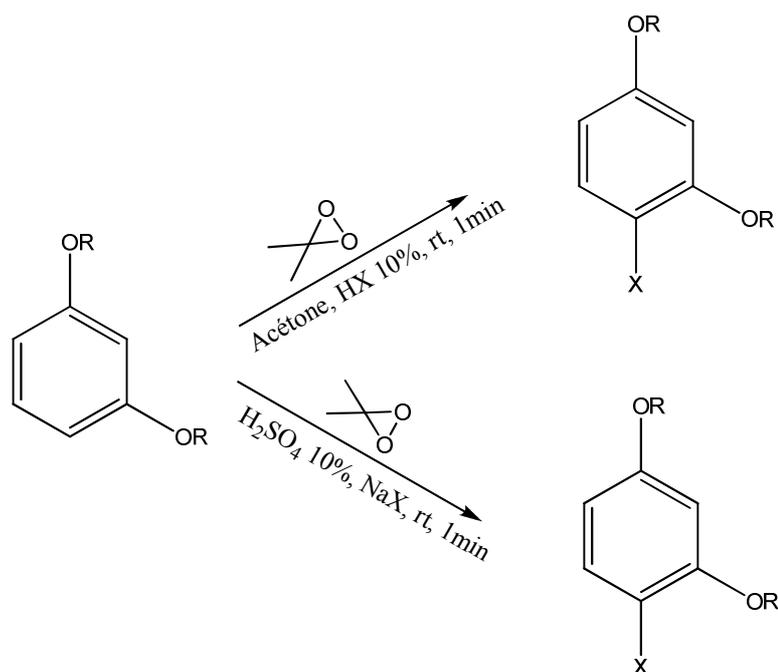


Schéma 21 : Halogénération d'aromatiques à l'aide du diméthylidioxirane

En effet, en cherchant à rendre le diméthylidioxirane plus électrophile, ils ont choisi de travailler en milieu acide. Contrairement à leur attente, le produit obtenu fût un aromatique halogéné. L'explication provient selon eux du fait que le diméthylidioxirane est capable de générer une espèce de chlore active à partir de l'anion chlorure et ainsi de chlorer le noyau aromatique. Les rendements obtenus sont supérieurs à 90% et le temps de réaction très court. La dichloration est possible si un équivalent de dioxirane et de sel d'halogénure est rajouté. Il semble en revanche que la trichloration n'a pas été observée, les produits dichlorés étant plus désactivés, la réaction devient difficile.

Afin de maîtriser la position et la sélectivité, l'équipe de Kyalani et al.⁸⁰ propose la présence d'un groupement pyridine qui permet de diriger l'activation de la liaison C-H par du palladium en position ortho. Les conditions d'halogénération (CH₃COOH ou CH₃CN, NCS, 120°C, 12 heures) sont suffisantes pour obtenir l'aromatique halogéné. Le palladium est ici utilisé uniquement pour diriger celle-ci sur la position ortho (Schéma 22).

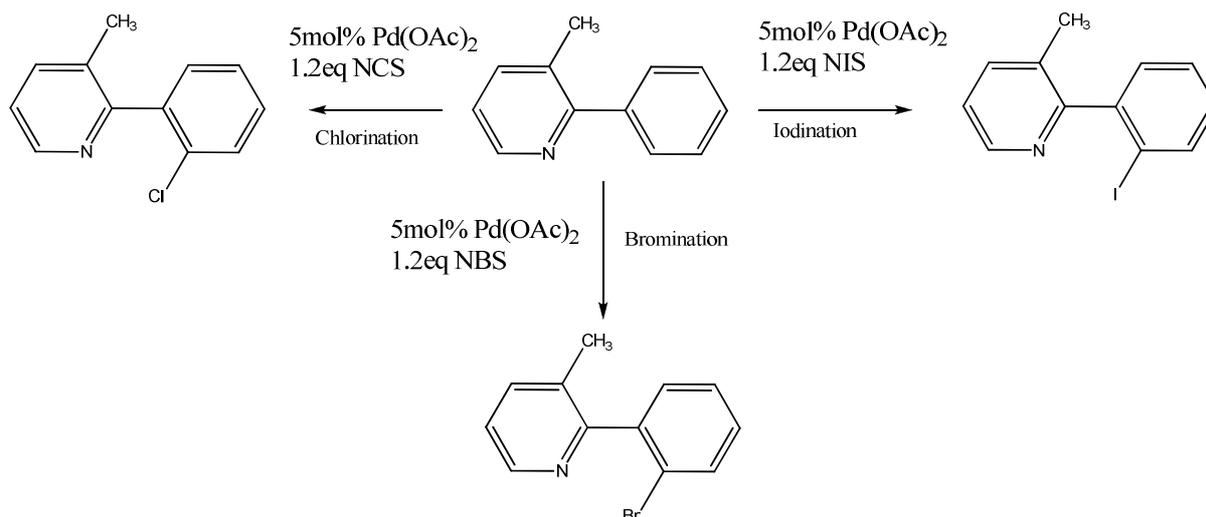


Schéma 22 : Halogénération dirigée au palladium

L'utilisation d'un métal en quantité catalytique peut donc s'avérer utile dans le cas du choix de la position à halogéner mais il peut aussi être utilisé afin de favoriser l'activation de l'aromatique tout entier. C'est le cas d'une catalyse à l'or(III) mise au point par Mo et al.⁸¹. L'idée, tout comme précédemment, est d'utiliser un métal et non un acide, pour activer les liaisons C-H aromatiques (Schéma 23). Les résultats obtenus sont excellents (supérieur à 95%) pour la plupart des aromatiques, même faiblement désactivés comme le chlorobenzène. En revanche, un composé fortement désactivé, le nitrobenzène, n'a pas subi l'addition électrophile escomptée.

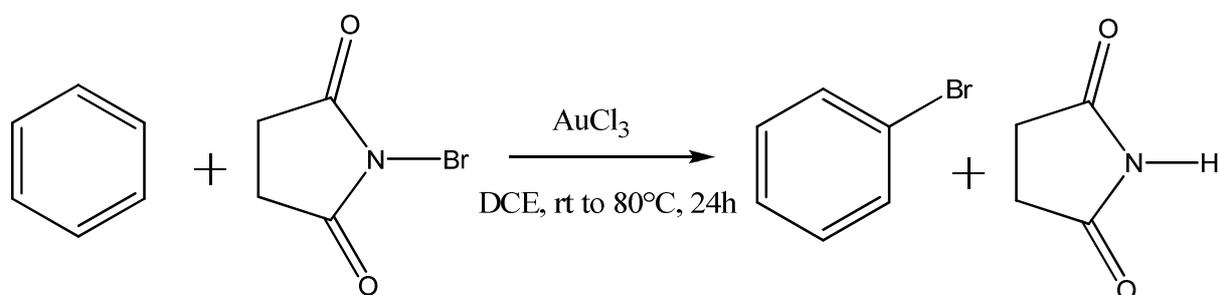


Schéma 23 : Substitution aromatique électrophile catalysée à l'or(III)

On en revient toujours à cette même limite qu'est l'halogénéation des composés aromatiques désactivés. Mais certaines équipes ont tout de même réussi à surmonter ce problème. On peut citer notamment l'équipe de Prakash et al.⁸² qui, en utilisant un mélange équimolaire de trifluorure de bore (BF_3) et d'eau, arrive à générer une espèce superélectrophile à partir de N-halosuccinimides (NXS). Ce système $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est à la frontière entre un acide et un superacide ($H_0 \approx -12$). Il s'avère efficace pour l'halogénéation de nombreux composés aromatiques activés et désactivés à température ambiante. Il suffit d'augmenter la température jusqu'à 105°C pour obtenir l'halogénéation du nitrobenzène avec de bons rendements ($\geq 82\%$) (Schéma 24).

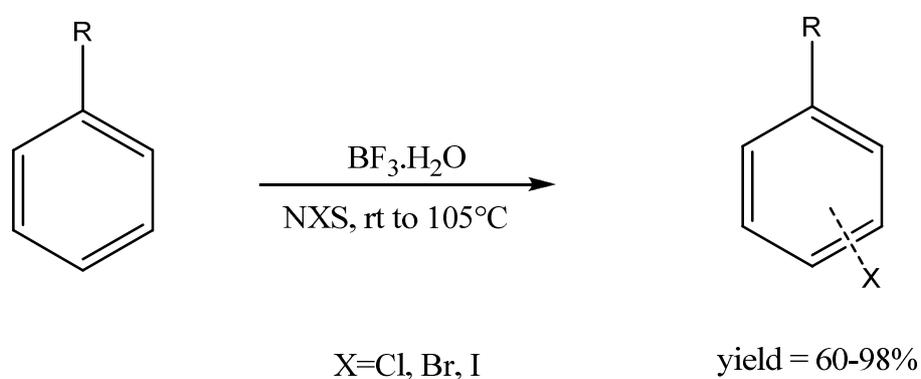


Schéma 24 : Halogénéation dans un système $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Il existe donc de nombreuses méthodes de chloration disponibles : activation acide ou par les métaux des aromatiques, choix de l'agent chlorant. Les combinaisons possibles sont donc nombreuses et se font au gré des possibilités et thématiques des différents laboratoires.

A titre indicatif, la chloration était une réaction industrielle importante pendant la révolution agricole d'après guerre, notamment pour la production de pesticides (paradichlorobenzène) et d'herbicides (DDT : dichlorodiphényltrichloroéthane), mais aussi pour la production de phénol et d'aniline. La production américaine annuelle était de 40000 tonnes pour le paradichlorobenzène et de 25000 tonnes pour l'orthodichlorobenzène⁸³ en 1979. La production du phénol a depuis changé et passe par l'oxydation du cumène.

Il existe de nombreux procédés de chloration :

- une des premières méthodes fût le procédé Raschig. Elle consistait à injecter un flux gazeux de benzène, d'acide chlorhydrique, d'air et de vapeur d'eau à pression ordinaire. Le mélange était mis en contact avec un catalyseur à base d'oxyde de cuivre entre 220 et 260°C,
- une variante était le procédé Loeser et Schmidt. Le flux gazeux était dépourvu de vapeur d'eau et le catalyseur était de type $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Les températures variaient de 150 à 300°C,
- la chloration continue en phase liquide dans des cuves successives. Le chlore sous forme gazeuse est injecté par le bas de la cuve à une pression de 2,4 bar. Le catalyseur utilisé pour ce procédé est le chlorure de fer(III). La température de réaction est de 20 à 40°C,
- la chloration discontinue. Elle procède en cuve de la même façon. Les analyses de densité en continue permettent de stopper la réaction lorsque la quantité de produits chlorés voulue est atteinte.

Pour les procédés en phase gazeuse, l'espèce active de chlore est générée in situ par l'oxydation catalytique de l'acide chlorhydrique. Le principal désavantage de ces procédés est bien évidemment l'utilisation des températures élevées. Elle favorise la combustion du benzène avec le risque d'emballement de la réaction. De plus, les rendements en produits monochlorés sont faibles.

Les procédés en phase liquide sont quant à eux beaucoup plus sûrs. Il est en revanche nécessaire d'avoir un refroidissement efficace et maîtrisé car le dégagement d'acide chlorhydrique est très exothermique. Les températures doivent être maintenues basses pour

éviter la polychloration. Le schéma 26 montre les réactions chimiques mises en jeu dans ce procédé.

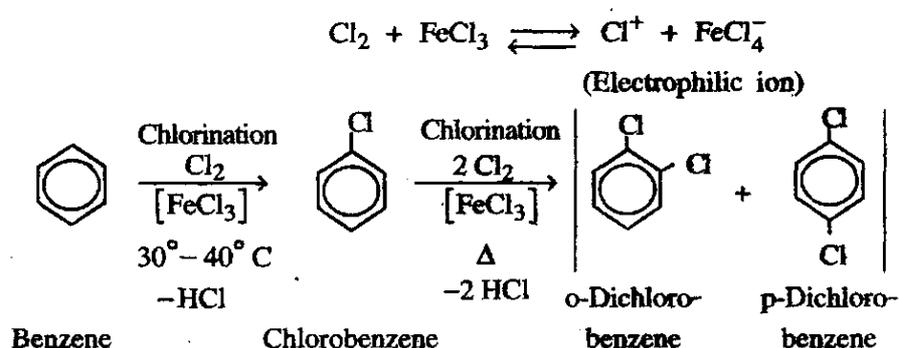


Schéma 26 : Chloration du benzène en phase liquide catalysée par le chlorure de fer(III)

Tous ces procédés, bien qu'ils soient matures à présent, utilisent ou génèrent des composés agressifs et/ou dangereux. Les installations doivent donc faire face à des risques élevés de corrosion et prévenir tout risque de fuite. C'est dans ce cadre que nous proposons une alternative à la chloration.

1.3) Présentation d'une nouvelle alternative

Nous avons vu précédemment quelques méthodes de chloration. La principale différence provient du fait que le chlore gazeux est utilisé lors des chlorations industrielles, ce qui est difficilement possible en laboratoire. Mais c'est surtout l'entrée en vigueur de nouvelles réglementations, notamment REACH (enRegistrement, Evaluation et Autorisation des substances CHimiques), qui oblige les chimistes à développer de nouvelles méthodes utilisant et générant des produits moins nocifs pour l'homme et l'environnement. En revanche, le point commun de toutes ces chlorations reste l'activation aromatique, quelle soit acido-catalysée ou métallo-catalysée, bien qu'il y ait une préférence pour l'activation acide en milieu industriel. Nous avons vu que la majorité des agents chlorants utilisés de nos

jours en laboratoire sont sous forme solide et stable. Les N-halosuccinimides en sont un bon exemple, mais beaucoup d'autres existent et sont utilisés. Ils sont répertoriés dans le tableau 2 ci-dessous.

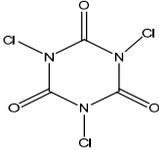
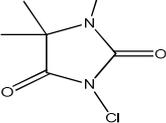
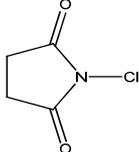
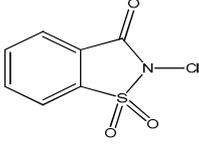
Agent de chloration	Masse de chlore (%)
	45,5
	35,5
	26,4
	16,2

Tableau 2 : Principaux agents de chloration et masse de chlore (en %) incorporé dans le réactif

Bien sûr, le dichlore possède 100% de masse de chlore, mais un seul atome de chlore sert à chlorer, le second génère de l'acide chlorhydrique. Nous proposons donc d'utiliser l'agent chlorant suivant : l'acide trichloroisocyanurique (TCCA) en présence de zéolithe. Le pourcentage de chlore présent dans ce composé est de 45,5%, de loin le plus important et donc le plus approprié dans le cadre d'une économie d'atomes. Mais c'est surtout pour sa stabilité et son prix (Aldrich : 63,3 euros/kg), que nous l'avons choisi. Cet agent de chloration est couramment utilisé pour chlorer l'eau des piscines car l'acide cyanurique résultant permet de stabiliser et protéger les chlores libres des rayonnements ultraviolets et ainsi évite la surconsommation de chlore (Schéma 27).

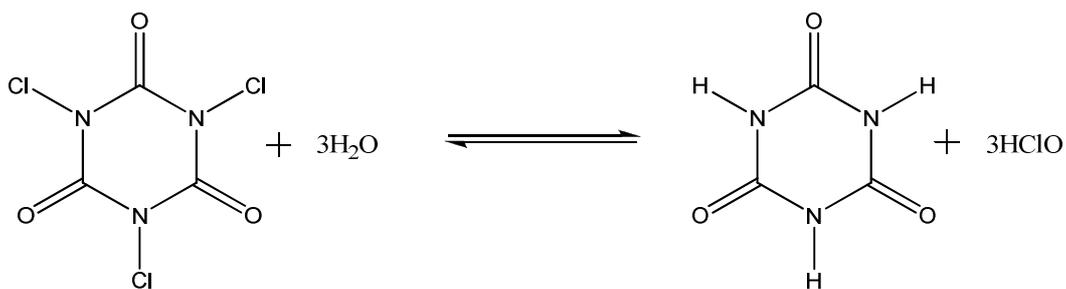


Schéma 27 : Réaction de l'acide trichloroisocyanurique avec l'eau

Il est autant utilisé en tant qu'oxydant en laboratoire qu'en tant qu'agent de chloration⁸⁴. Il permet par exemple l'oxydation d'alcools primaires en aldéhydes ou acides correspondants⁸⁵ selon les conditions suivantes (Schéma 28).

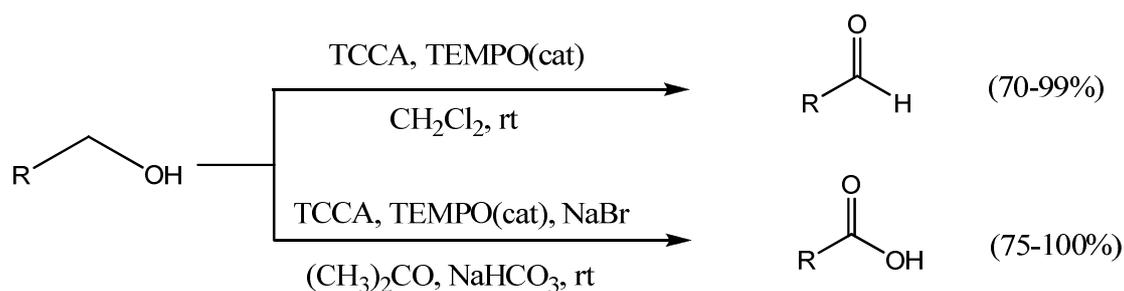


Schéma 28 : Oxydation d'alcools primaires par le TCCA

Les amines primaires peuvent être converties en leurs nitriles correspondants dans des conditions douces par l'utilisation catalytique du 2,2,6,6 tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO)⁸⁶ (Schéma 29).

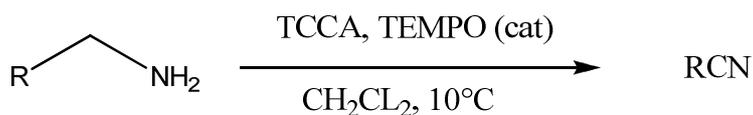


Schéma 29 : Oxydation d'amines primaires en nitriles par le TCCA

L'obtention de nitriles à partir de diverses fonctions chimiques est possible en travaillant dans de l'ammoniaque (Schéma 30). C'est ce qu'a montré Veisi⁸⁷ récemment. Ainsi, il est capable de synthétiser des nitriles à partir d'alcools primaires, d'amines primaires, d'halogénures d'alkyles, d'aldéhydes.

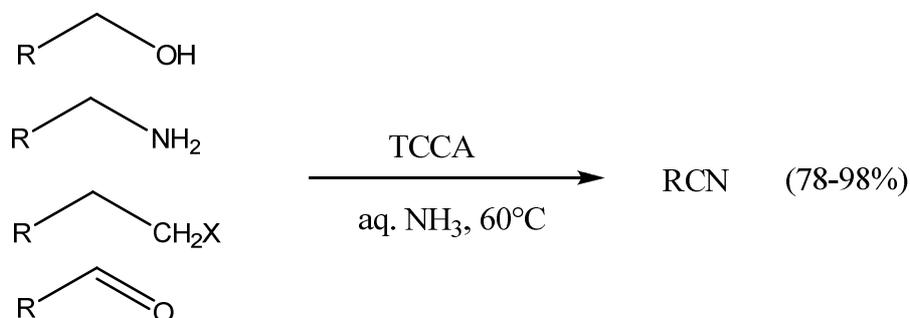


Schéma 30 : Oxydation de diverses fonctions en nitrile par le TCCA

L'utilisation de l'acide trichloroisocyanurique permet l'obtention de composés N-Chlorés de type N-Chloramine⁸⁸ ou N-Chloramide⁸⁹ ou encore des chlorohidantoïnes⁹⁰ à température ambiante (Schéma 31). La chloration d'amides terminaux nécessite simplement l'ajout de 0,66 eq d'acide trichloroisocyanurique, à comparer aux 0,33 eq utilisés pour les amides.

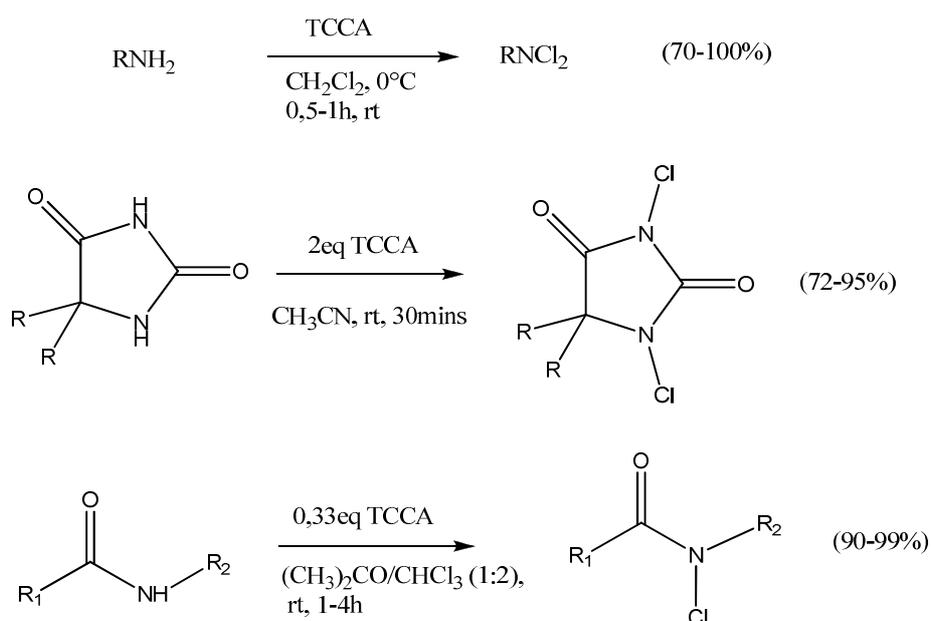


Schéma 31 : N-Chloration d'amines, amides et d'hydantoïnes

En modifiant le solvant utilisé pendant la synthèse, souvent un alcool, il est possible de chlorer et d'alkoxyler certains composés insaturés⁹¹ (Schéma 32). Les conditions sont douces et les rendements bons (52-80%).

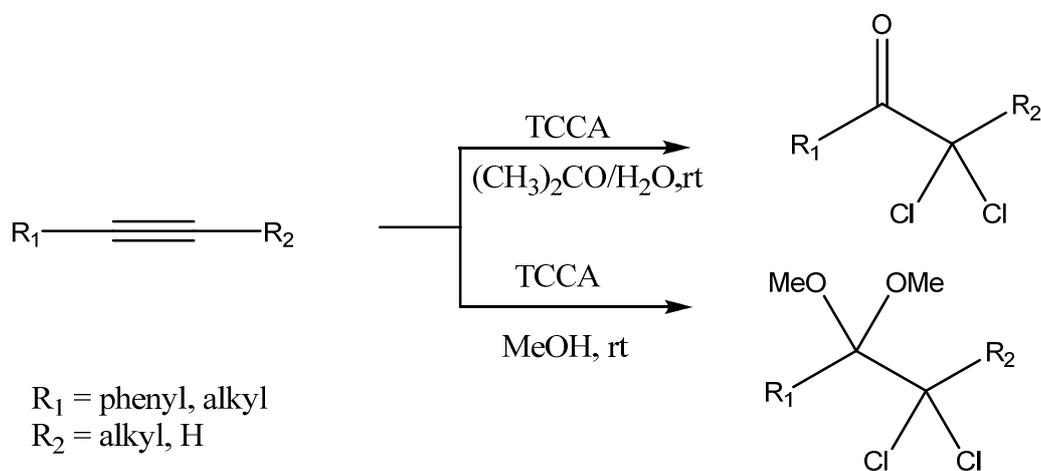


Schéma 32 : Conversion d'alcynes en α,α -dichlorocétone par le TCCA

1.4) Objectif de notre étude

La polyvalence de l'acide trichloroisocyanurique, couplée à sa grande robustesse, en fait un réactif de choix pour les réactions de chloration. L'objectif de notre travail consistait à utiliser des zéolithes acides en remplacement des acides minéraux conventionnels, pour tenter de réaliser la chloration de composés aromatiques.

Deux voies de synthèse en phase solide/liquide, et surtout en phase solide/gaz, pour les aromatiques les plus désactivés (Schéma 33), ont été mises au point pour les besoins de cette étude. La première voie (solide/liquide) visait un procédé de chloration économe en énergie (température ambiante) et capable de chlorer des aromatiques activés. La seconde voie (solide/gaz), et surtout l'idée principale de cette étude, était de développer un procédé en continu de type PFR (Plug Flow Reactor).

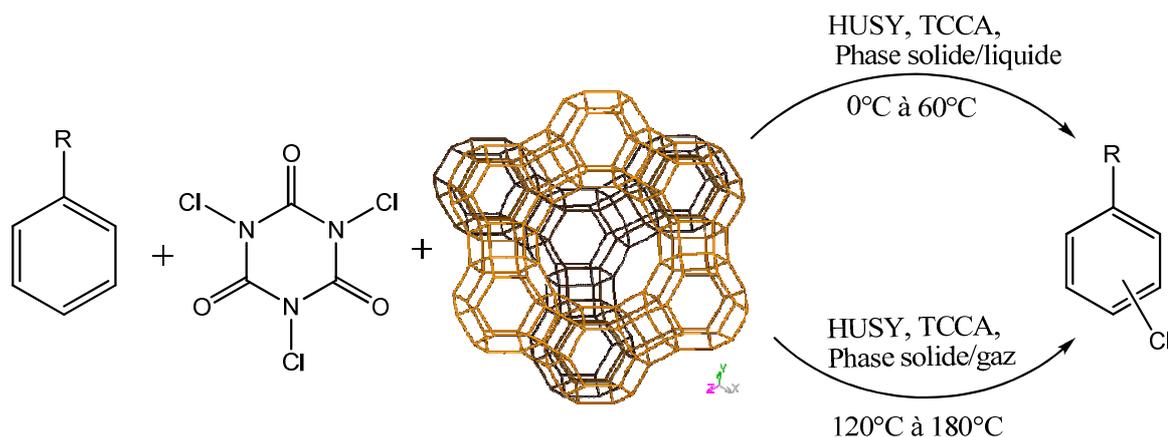


Schéma 33 : Alternative aux procédés de chloration

Il est important de signaler qu'à ce jour, aucun travail concernant l'utilisation du TCCA et de zéolithe n'a été reporté dans la littérature. C'est dans le cadre d'une collaboration avec le groupe du professeur Pierre Mothé-Esteves (UFRJ, Brésil), spécialiste de la nitration, que ce travail a été initié. L'utilisation de ces composés stables, peu chers et surtout sans danger de manipulation s'inscrit parfaitement dans les concepts de la chimie verte.

2) Chloration d'aromatiques en phase solide/liquide

Afin d'évaluer la faisabilité de notre système en phase solide/liquide, nous avons sélectionné plusieurs composés aromatiques caractéristiques :

- le toluène, aromatique faiblement activé,
- le chlorobenzène, aromatique faiblement désactivé,
- le nitrobenzène, aromatique fortement désactivé.

Tous ces composés vont être testés dans les conditions de chloration mise au point au sein du laboratoire (Schéma 34). L'objectif est évidemment d'obtenir essentiellement des produits monochlorés, c'est pourquoi nous utiliseront 1/3 en équivalent de TCCA.

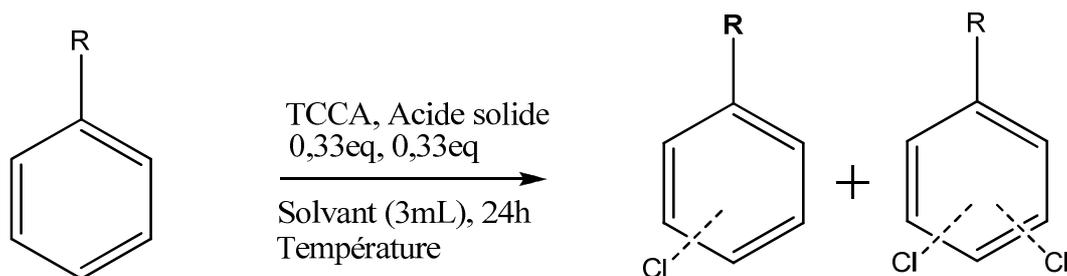


Schéma 34 : Chloration d'aromatiques en phase solide/liquide

Après quelques manipulations concernant le choix du solvant, seuls ceux chlorés de type dichlorométhane ainsi que le dichloroéthane ont été retenus. Les solvants de types apolaires ne conduisaient qu'à de faibles conversions en produits chlorés. La réaction est effectuée en fonction de l'aromatique à chlorer :

- si l'aromatique est activé, la réaction de chloration peut s'effectuer à température ambiante dans le dichlorométhane,
- si l'aromatique est désactivé et qu'il ne conduit pas à suffisamment de conversion dans le premier cas, le dichloroéthane est utilisé et la température est élevée jusqu'à 80°C.

Afin de déterminer l'efficacité de chaque type d'acide solide, un screening des différentes zéolithes disponibles a été effectué dans les conditions de chloration du toluène.

2.1) Chloration d'un aromatique activé

Le choix de la zéolithe ou de l'acide solide est d'une importance cruciale dans ce type de manipulation. Si son acidité n'est pas forte, il est peu probable que la conversion en produits chlorés soit suffisante. Le tableau 3 regroupe l'ensemble des expériences effectuées avec le toluène. Lorsque la conversion n'était pas assez élevée, le temps de réaction a été augmenté jusqu'à 48 heures. Les taux de conversion du substrat aromatique sont obtenus par chromatographie en phase gaz.

Acide	Temps	Conversion	Rapport ortho/para
-	48h	11%	0,6
HUSY	4,5h	95%	1
HEMT	8h	95%	1,3
HBEA	4,5h	93%	1,6
HMOR	48h	90%	1,5
HZSM5	48h	81%	1,2
SAPO-5	48h	40%	2,8
ZrO ₂ /SO ₄	48h	48%	1,3
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	48h	48%	1,3
Nafion 20%	4,5h	64%	1,4
	48h	100%	1,4
Gel Silice	24h	33%	NA
NaY	24h	29%	NA
K10	24h	50%	NA

Tableau 3 : Evaluation de l'acide solide en condition de chloration du toluène

Les conversions données sont celles du toluène en monochlorotoluène. Le rapport entre l'orthochlorotoluène et le parachlorotoluène est de 1,3 pour l'ensemble des zéolithes utilisés, alors qu'on attendrait un rapport statistique de 2. Plusieurs autres remarques peuvent être faites. Les zéolithes semblent tout d'abord nettement plus actives (81% à 95%) que les autres acides solides. Nous avons ensuite un groupe constitué par les hétéropolyacides et le gel de silice. Leur caractéristique est de ne posséder que de l'acidité de Brønsted, ce qui peut expliquer la faible conversion (maximum 48% après 48 heures) en produits chlorés pour l'ensemble de ces acides solides. Le nafion 20% en masse (fluoropolymère sulfoné), est greffé sur une silice mésoporeuse de type MCM-41. Ce composé montre une bonne activité après 48 heures (100%), mais n'est pas assez rapide cinétiquement (64% après 4,5 heures contre 95% pour la HUSY).

Les zéolithes peuvent être aussi divisées en 2 parties. Tout d'abord la HUSY ainsi que la HEMT, qui possèdent toutes deux des structures voisines de type cage. De plus, la quantité de sites acides par gramme de matière est importante : 4,4 mmol de H⁺ par gramme de HUSY et 2,4 mmol de H⁺ par gramme de HEMT. Cette concentration en site acide est ici un facteur favorisant la chloration puisqu'il permettrait la multiprotonation de l'acide

trichloroisocyanurique et ainsi d'augmenter sa réactivité vis-à-vis d'un nucléophile. Les autres zéolithes (HZSM-5, HBEA, HMOR) même si elles possèdent une forte acidité, ont un rapport Si/Al beaucoup plus élevé et donc une concentration beaucoup plus faible en site acide. La multiprotonation de l'acide trichloroisocyanurique est donc plus difficile et les conversions en produits chlorés plus faibles. Il existe donc bien une relation entre la structure de l'acide solide et l'activité obtenue en chloration. Il est à noter que la présence de produits polychlorés n'a été que de 7% pour la HEMT et inférieur à 1% pour la HUSY.

2.2) Chloration des aromatiques désactivés

Certains acides solides ont pu être écartés par leur manque d'activité. Ainsi, seul le nafion 20% et les différentes zéolithes vont être confrontées à la chloration du chlorobenzène, aromatique faiblement désactivé. Certains temps de réaction ont été allongés jusqu'à 96 heures. Lorsque les conversions sont insuffisantes, le dichloréthane est utilisé comme solvant et la température de réaction fixée à 80°C pendant 24 heures. Les résultats obtenus pour la chloration du chlorobenzène sont répertoriés dans le tableau 4.

Acide	Solvant	Température	Temps	Conversion	Rapport ortho/para
Blanc	CH ₂ Cl ₂	ta	96h	0%	NA
		40°C	24h	0%	NA
HUSY	CH ₂ Cl ₂	ta	96h	33%	5
	C ₂ H ₄ Cl ₂	80°C	5h	53%	1,6
		80°C	24h	74%	1,6
HEMT	CH ₂ Cl ₂	ta	96h	50%	4,4
	C ₂ H ₄ Cl ₂	80°C	24h	75%	2,7
HBEA	CH ₂ Cl ₂	ta	96h	25%	2,9
HZSM5	CH ₂ Cl ₂	ta	96h	17%	2,9
HMOR	CH ₂ Cl ₂	ta	24h	25%	0,8
		ta	96h	29%	0,8
Nafion 20%	CH ₂ Cl ₂	ta	96h	0%	NA

Tableau 4 : Evaluation de l'acide solide en condition de chloration du chlorobenzène

Ce second tableau permet cette fois d'écarter les derniers acides solides qui ne montrent pas ou peu d'activité. Ainsi les 3 zéolithes de type HMOR, HBEA, HZSM-5 convertissent respectivement 29%, 25% et 17% du toluène après 4 jours à température ambiante dans le dichlorométhane, contre 50% et 33% pour la HEMT et la HUSY. Le nafion greffé dans les pores de la MCM-41 ne montre aucune activité.

Les conditions de chloration à température ambiante atteignent vite leur limite pour la HUSY ainsi que la HEMT. L'utilisation du dichloroéthane et d'une température de 80°C pendant 24 heures permet une conversion du chlorobenzène de 74% pour la HUSY et de 75% pour la HEMT. Les produits trichlorés (issus d'une double chloration du chlorobenzène) n'ont pas été observés. Ces conversions, même si elles sont en baisse pour le chlorobenzène plus désactivé, n'en reste pas moins intéressantes. Néanmoins, le but de ce chapitre est de chlorer des aromatiques fortement désactivés, avec comme molécule cible, le nitrobenzène. Pour cela, nous avons soumis ce dernier en condition de chloration en phase liquide dans le dichloroéthane en présence de HUSY. Un taux de conversion de 37% a été atteint, avec 30% de rendement en méta-chloronitrobenzène (Tableau 5).

Substrat	Acide	Solvant	Température	Temps	Conversion
Nitrobenzène	HUSY	C ₂ H ₄ Cl ₂	80°C	24h	37%

Tableau 5 : Chloration du nitrobenzène en phase solide/liquide

3) Chloration d'aromatiques en phase solide/gaz

Comme nous l'avons montré précédemment, la chloration d'aromatiques désactivés atteint ses limites en phase liquide. L'énergie fournie (jusqu'à 80°C), n'est pas suffisante pour obtenir une conversion suffisante du nitrobenzène. La réaction atteint une limite de 37% de conversion en produit monochloré après 24 heures de réaction. Afin de ne pas être bloqué

par les températures d'ébullition des solvants, l'idée était de tout simplement s'en passer. Pour cela nous avons essayé de mettre en place un procédé en continu. Cette possibilité est envisageable car le nitrobenzène (aromatique liquide) possède une tension de vapeur, même à température ambiante. Dans le cas du nitrobenzène, elle est de 0,22 mmHg à 20°C (valeur issue des diagrammes de Clapeyron). Cette tension de vapeur est très faible et correspond à une présence de $100 \times \frac{0,22}{760} = 0,03\%$ de nitrobenzène dans un flux de gaz. Nous sommes donc en présence d'un flux de réactif extrêmement dilué dans le cas du nitrobenzène.

L'idée est donc ici d'utiliser la tension de vapeur de l'aromatique pour l'entraîner dans un flux d'azote. Ce dernier passe dans un four contenant l'agent de chloration et l'acide, solides tous les deux. A sa sortie, les produits et réactifs sont piégés dans un Dewar contenant de l'azote liquide et analysés par chromatographie en phase gaz. Le schéma 35 montre ce procédé.



Schéma 35 : Procédé de chloration en phase solide/gaz

Les différents paramètres modifiables sont les suivants :

- la vitesse du flux,
- la température du four,
- la quantité d'agent de chloration et de zéolithe,
- la présence d'eau ou non dans le procédé (piège à azote liquide en amont),
- la hauteur du lit,
- la nature du substrat.

Le temps de réaction lors de ce procédé en continu a été fixé arbitrairement à 5 heures, correspondant au temps de passage du réactif dans le réacteur contenant le lit.

3.1) Détermination des paramètres

- La vitesse du flux a été tout d'abord fixée à sa valeur maximale possible, c'est-à-dire 400 mL/min. Cette valeur a été choisie pour que la quantité de nitrobenzène récupérée en sortie du réacteur soit suffisante. En effet, d'après les calculs effectués, la quantité de nitrobenzène passée dans le réacteur sera la suivante : 198 mg en 5 heures, soit $1,6 \times 10^{-3}$ mol. En comptant la quantité éventuelle de nitrobenzène retenue sur le catalyseur, la quantité récoltée en sortie du réacteur serait suffisante.
- Nous avons décidé de faire la réaction aux températures suivantes : 120, 150 et 180°C. Nous devons rester en-dessous de la température de fusion de l'acide trichloroisocyanurique (250°C) et avoir des températures supérieures aux chlurations en phase solide/liquide.
- La quantité d'agent chlorant a été fixée à 500 mg pour les premières manipulations puis modifiée. La quantité de zéolithe HUSY a été fixée à 750 mg pour les premières manipulations puis modifiée. La hauteur du lit est dépendante de ces paramètres.

- Le type d'écoulement est laminaire. Il a été calculé à l'aide du nombre de Reynolds : $Re = \frac{\rho \cdot d \cdot v}{\mu}$ où :

ρ est la masse volumique de l'azote à 20°C (0,967 kg/m³),

d est le diamètre du réacteur (0,01 m),

v est la vitesse du flux (0,085 m/s),

μ est la viscosité de l'azote à 20°C (16,57.10⁻⁶ Pa.s).

Le Reynolds calculé est de 50, ce qui est largement inférieur à 2300, valeur considérée comme la limite avec le régime turbulent.

Le type de réacteur qui peut être estimé grâce à l'approximation dite « règle du pouce »⁹². Cette règle permet de savoir si notre réacteur s'approche d'un PFR par l'application de deux rapports :

$$\frac{\text{diamètre tube}}{\text{diamètre particule}} > 10 \text{ et } \frac{\text{hauteur du lit}}{\text{diamètre particule}} > 50$$

Dans notre cas et en prenant les cas les plus défavorables :

diamètre tube = 1 cm,

diamètre particule = 0,2 à 50 µm,

hauteur du lit = 2 à 4 cm,

$$\frac{0,01}{50 \times 10^{-6}} = 200 > 10 \text{ et } \frac{0,02}{50 \times 10^{-6}} = 400 > 50.$$

Dans notre cas, nous remplissons les conditions évoquées par Kapteijn et Moulijn.

3.2) Manipulations

Dans cette partie, trois types de manipulations vont être présentées. Un bref récapitulatif de chaque paramètre sera indiqué en début de chaque manipulation. Les produits finaux sont récoltés puis analysés par chromatographie en phase gaz (Figure 2). Les résultats obtenus sont regroupés sous forme de tableau et seront interprétés dans la partie suivante. Chaque type de manipulation est effectué au minimum trois fois afin de vérifier la

reproductibilité des résultats obtenus. Les rendements ou conversions indiqués sont donc des moyennes.

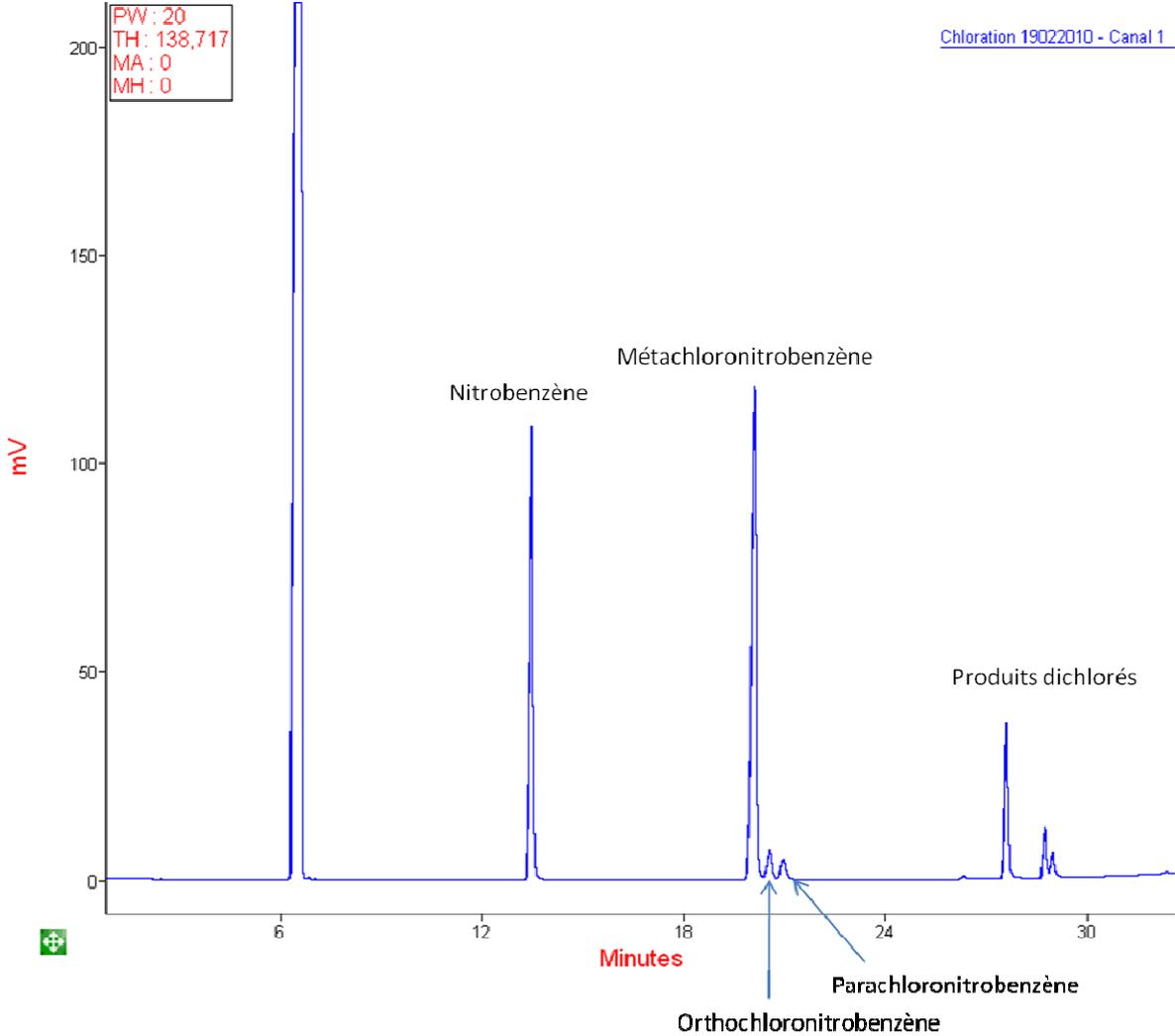


Figure 2 : Spectre d'analyse de chromatographie en phase gaz

3.2.1) Manipulation 1

Paramètres : vitesse du flux : 400 mL/min,

quantité d'acide trichloroisocyanurique : 500 mg ($2,1 \times 10^{-3}$ mol),

quantité de zéolithe : 750 mg (3×10^{-3} mol),

hauteur du lit : 4 cm,

temps de contact : 0,47 s,

sans piège à eau en amont du procédé (présence d'eau dans le flux d'azote).

Le rapport TCCA/HUSY est ici de 1/1,5. Le rapport nitrobenzène/TCCA est de 3/4. Nous sommes donc en large excès d'agent de chloration, puisqu'une molécule de TCCA permet théoriquement la libération de trois chlores électrophiles. Les conversions molaires obtenues sont regroupées dans le tableau 6.

Température	Conversion	Rendement métachloronitrobenzène	Rendement monochloré	Sélectivité M/(O+P)	Sélectivité monochloré
120	59,4%	41,3%	45%	90,6%	80%
150	63,3%	45,8%	50%	91,3%	76,5%
180	72,2%	43,7%	45,9%	91,3%	61,7%

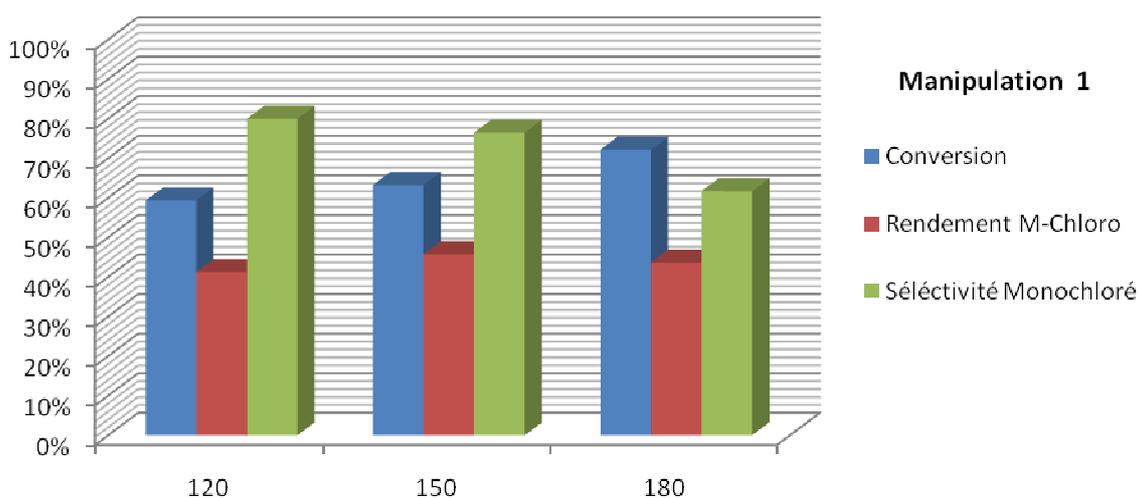


Tableau 6 : Résultats obtenus pour les conditions de la manipulation 1

3.2.2) Manipulation 2

Paramètres : vitesse du flux : 400 mL/min,

quantité d'acide trichloroisocyanurique : 500 mg ($2,1 \times 10^{-3}$ mol),

quantité de zéolithe : 750 mg (3×10^{-3} mol),

hauteur du lit : 4 cm,

temps de contact : 0,47 s,

avec piège à eau en amont du procédé (sans présence d'eau dans le flux d'azote).

Le rapport TCCA/HUSY est ici de 1/1,5. Le rapport nitrobenzène/TCCA est de 3/4. Nous sommes donc en large excès d'agent de chloration, puisqu'une molécule de TCCA permet théoriquement la libération de trois chlores électrophiles. Les conversions molaires obtenues sont regroupées dans le tableau 7.

Température	Conversion	Rendement métachloronitrobenzène	Rendement monochloré	Sélectivité M/(O+P)	Sélectivité monochloré
120	45,5%	37,6%	41,7%	90,0%	93,0%
150	85,4%	42,2%	46,0%	91,5%	54,2%
180	92,5%	35,1%	39,8%	88,0%	43,0%

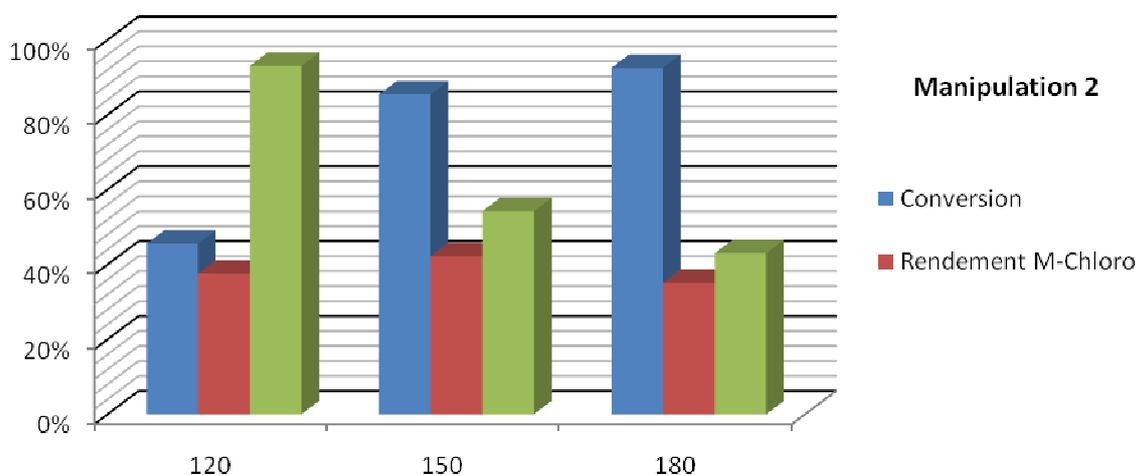


Tableau 7 : Résultats obtenus pour les conditions de la manipulation 2

3.2.3) Manipulation 3

Paramètres : vitesse du flux : 400 mL/min,

quantité d'acide trichloroisocyanurique : 125 mg ($0,52 \times 10^{-3}$ mol),

quantité de zéolithe : 375 mg ($1,5 \times 10^{-3}$ mol),

hauteur du lit : 2 cm,

temps de contact : 0,23 s,

sans piège à eau en amont du procédé (présence d'eau dans le flux d'azote).

Le rapport TCCA/HUSY est ici de 1/3. Le rapport nitrobenzène/TCCA est de 1. Nous sommes donc toujours en large excès d'agent de chloration, puisqu'une molécule de TCCA permet théoriquement la libération de trois chlores électrophiles. Les conversions molaires obtenues sont regroupées dans le tableau 8.

Température	Conversion	Rendement métachloronitrobenzène	Rendement monochloré	Sélectivité M/(O+P)	Sélectivité monochloré
120	29,9%	24,3%	27,0%	91,3%	89,3%
150	49,5%	26,1%	29,5%	89,0%	59,3%
180	58,0%	29,9%	33,1%	89,0%	51,6%

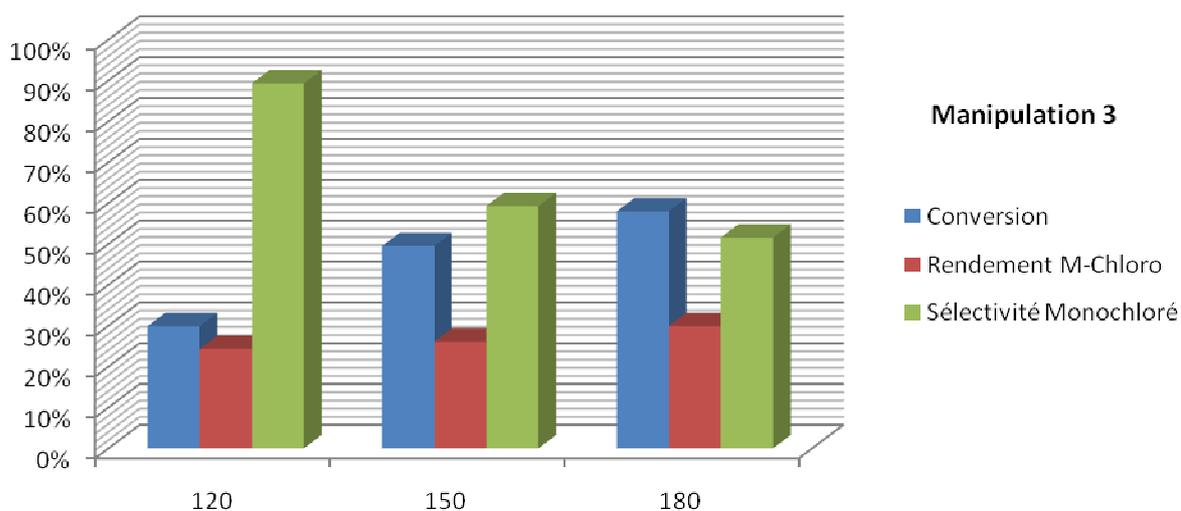


Tableau 8 : Résultats obtenus pour les conditions de la manipulation 3

3.3) Interprétation et discussion

Les premiers résultats montrent une corrélation entre la température, la sélectivité et la conversion. Plus la température augmente, plus la conversion augmente et plus la sélectivité en produits monochlorés diminue. Ces résultats sont cohérents et attendus. Le rendement en métachloronitrobenzène va donc se présenter sous la forme d'une courbe passant par un maximum. D'après les résultats obtenus, ce maximum se situe à 150°C pour les manipulations 1 et 2. Le maximum obtenu pour la manipulation 3 est obtenu à 180°C (Figure 3).

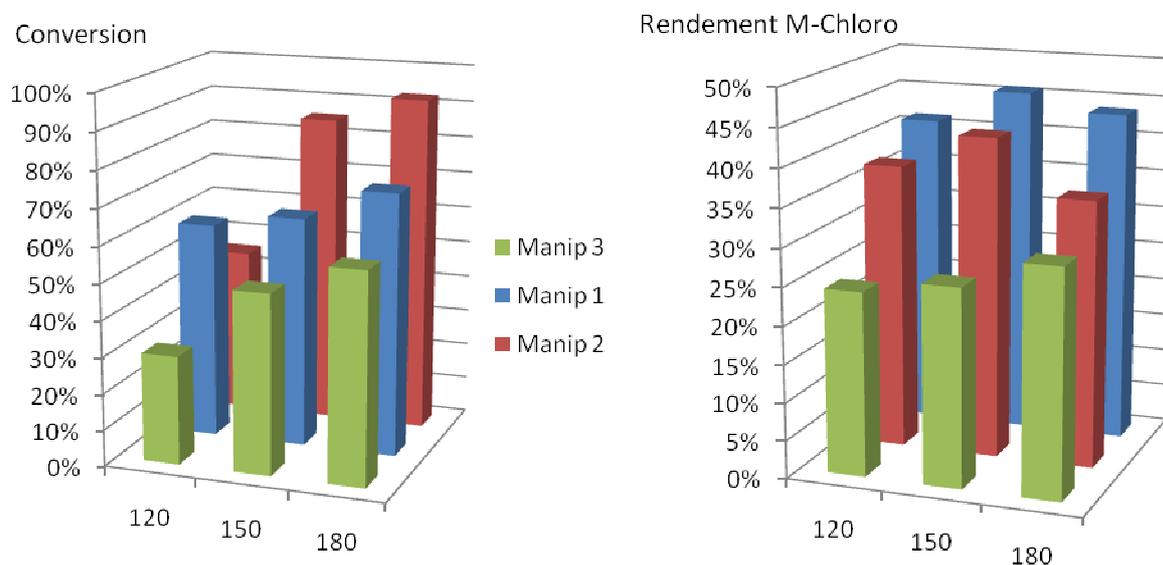


Figure 3 : Récapitulatif des conversions et rendements obtenus lors des diverses manipulations

La sélectivité entre les trois produits monochlorés, le métachloronitrobenzène, l'orthochloronitrobenzène, le parachloronitrobenzène reste stable et est indépendante de la température. Le nitrobenzène étant un aromatique désactivé, la chloration s'effectue en position méta (Sélectivité = 90%) du groupe orienteur. Seul le type de zéolithe (ici inchangée), pourrait changer légèrement la sélectivité entre les produits monochlorés.

Les manipulations 1 et 2 ont comme unique différence d'être, l'une en présence d'eau, l'autre sans. Il était important de savoir dans un procédé de ce type, l'incidence,

souvent néfaste, d'une présence éventuelle d'eau. Dans notre cas, nous observons une augmentation beaucoup plus rapide de la conversion (92,5% vs 72,2% à 180°C) et une diminution beaucoup plus rapide de la sélectivité (43% vs 61,7% à 180°C). Ces variations importantes sont absorbées par l'effet de moyenne c'est pourquoi la présence d'eau ne semble pas perturber à première vue les rendements obtenus en produits monochlorés (45,8% vs 42,2% à 150°C). Mais dans le détail (conversion et sélectivité), la présence d'eau a une influence importante.

La manipulation 3 utilise des quantités beaucoup plus faibles d'acide trichloroisocyanurique et de zéolithe. La hauteur du lit est donc diminuée à 2 cm et le temps de passage du nitrobenzène dans celui-ci est donc diminué globalement d'un facteur 2. La conversion est donc moindre dans le cas de cette manipulation (58% vs 72,2% à 180°C).

Les meilleures conditions obtenues en conversion et sélectivité sont à l'avantage de la manipulation 2 : **Conversion : 92,5% à 180°C** **Sélectivité : 93% à 120°C**.

En revanche le meilleur rendement en métachlorobenzène est obtenu lors de la manipulation 1 : **Rendement : 45,8% à 150°C**.

Notre but étant la production de produits monochlorés, nous cherchons donc à maximiser la sélectivité. Pour cela les conditions de la manipulation 2 à 120°C semblent les plus adéquates.

3.4) Elargissement du champ d'application

Afin d'évaluer l'effet sur la conversion et la sélectivité des différents types de zéolithes, nous avons soumis plusieurs d'entre elles aux mêmes conditions opératoires. Il en ressort que le choix de la zéolithe a un effet majeur sur la productivité (Tableau 9).

TYPE	Fraction molaire			
	nitrobenzène	métachloronitrobenzène	ortho-chloronitrobenzène	parachloronitrobenzène
HZSM5	92	6	0,5	0,4
HMOR	96,3	2,5	0,4	0,6
HBEA	80,6	16	0,9	2,5
HY	81,8	14,8	1,5	1,3

Tableau 9 : Fraction molaire obtenue en fonction de la zéolithe

On note ainsi une très faible conversion du nitrobenzène en chloronitrobenzène pour les zéolithes de type tunnel HZSM-5 et HMOR avec respectivement 92% et 96,3% de nitrobenzène non converti. Ces zéolithes possèdent moins de protons disponibles par gramme de matière et sont donc moins à même d'activer en nombre l'acide trichloroisocyanurique. La zéolithe HBEA est quant à elle légèrement plus active que les deux précédentes. Cela peut s'expliquer par la présence plus importante de sites acides disponibles. La vraie surprise provient de la zéolithe HY, qui en général possède une activité voisine de la HUSY. Ici, 81,8% du nitrobenzène de départ n'est pas converti alors qu'à manipulation équivalente, il ne serait que de 36,7% pour la HUSY. La différence est donc de taille. L'explication possible provient du fait que l'aluminium extra réseau participe activement au processus d'activation de l'acide trichloroisocyanurique. Il est à noter que pour ces tests des différentes zéolithes, 1% de produits dichlorés seulement ont été détectés avec la HBEA.

Nous avons par ailleurs testé notre système catalytique (HUSY/TCCA) à 150°C sur un autre composé, le toluène. Cet aromatique est faiblement activé et devrait sans doute réagir sans trop de problème. La différence notable, outre l'activation de noyau aromatique, est sa tension de vapeur beaucoup plus importante qui est ici de 22 mmHg à 20°C. Le flux d'azote contiendra donc $100 \times \frac{22}{760} = 3\%$ de toluène. Nous sommes donc 100 fois plus concentré qu'avec le nitrobenzène. Nous avons donc varié la vitesse du flux pour voir les effets sur la production de chlorotoluène. Les résultats sont regroupés dans le tableau 10.

Fraction molaire						
Toluène	Ortho chlorotoluène	Para chlorotoluène	Dichlorés	Trichlorés	Flux (mL/min)	Rapport ortho/para
80,7	10	9	0,3		116	1,1
65,5	15,9	10,8	4,3	3,4	24	1,5
41,7	15	8,7	12,6	21,4	10	1,7

Tableau 10 : Effet de la vitesse du flux sur la chloration du toluène

L'information principale de ce tableau est que le rendement en produits monochlorés (ortho-chlorotoluène et para-chlorotoluène) reste compris entre 19 et 26,7% quelque soit la vitesse du flux d'azote. On note toutefois la meilleure production en monochlorotoluène pour un flux de 24 mL/min. L'autre information est que la vitesse du flux va surtout influencer la production ou non de produits dichlorés et trichlorés. Ainsi pour un flux rapide et donc un temps de passage court dans le réacteur, seulement 0,3% de produits dichlorés sont observés. A l'inverse, un flux lent augmente le temps de résidence dans le réacteur et produit 12,6% de produits dichlorés et surtout 21,4% de produits trichlorés. Concernant le rapport ortho/para des produits monochlorés, la distribution statistique correspondrait à un rapport ortho/para = 2/1. Ce que nous observons lors de cette série de manipulation est qu'en diminuant la vitesse du flux (augmentation du temps de résidence dans le catalyseur), le rapport ortho/para va tendre vers la distribution statistique attendue. Ceci peut s'expliquer par la diffusivité des produits obtenus. En effet, une vitesse de flux élevée va favoriser les produits diffusant rapidement, en l'occurrence le para-chlorotoluène.

3.5) Investigation mécanistique

3.5.1) Etude 3QMAS RMN de ^{27}Al

Afin d'évaluer l'importance ou non de l'aluminium sur l'activation du TCCA, nous avons effectué une analyse RMN de l'aluminium sur deux échantillons. Le premier n'était constitué que de la zéolithe HUSY (Figure 4), le second était un mélange au mortier de TCCA et de HUSY (Figure 5) dans les proportions explicitées lors de la manipulation 1.

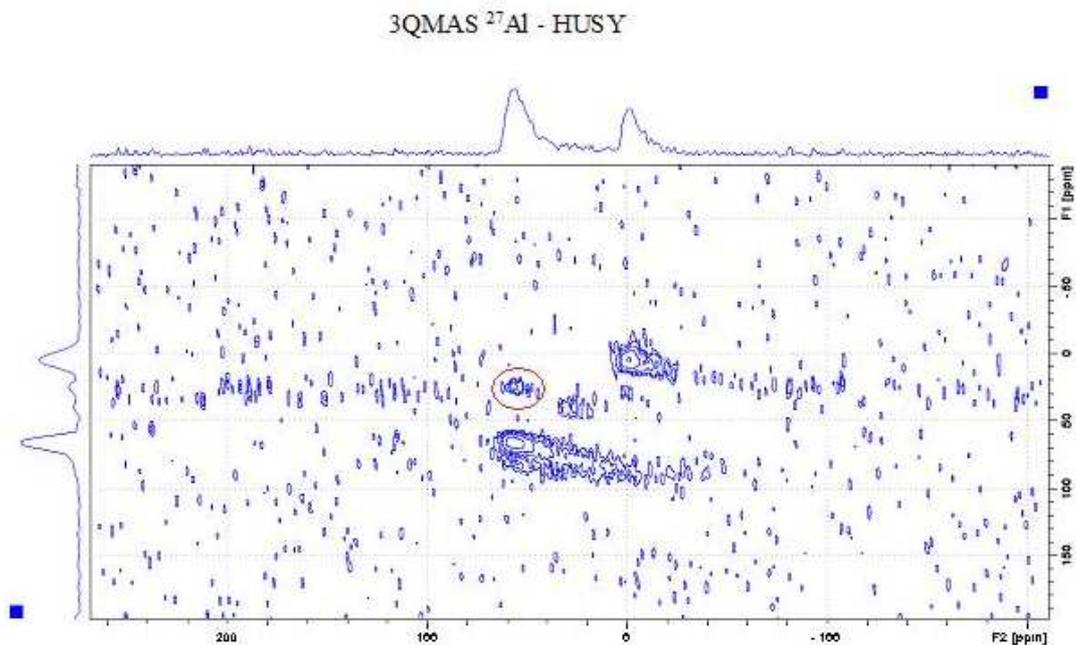


Figure 4 : 3QMAS RMN ^{27}Al d'une zéolithe HUSY

Les deux pics observés sur ces deux figures sont l'aluminium octaédrique extra-réseau (EFAL) à 0 ppm et l'aluminium tétraédrique du réseau à 54 ppm. Ce qui est à noter dans la comparaison de ces 2 spectres est la disparition d'une contribution de l'aluminium (entourée en rouge) lorsqu'il est en présence de TCCA. Ce phénomène tendrait à montrer que l'aluminium joue un rôle dans l'activation du TCCA.

3QMAS ^{27}Al – HUSY-TCCA

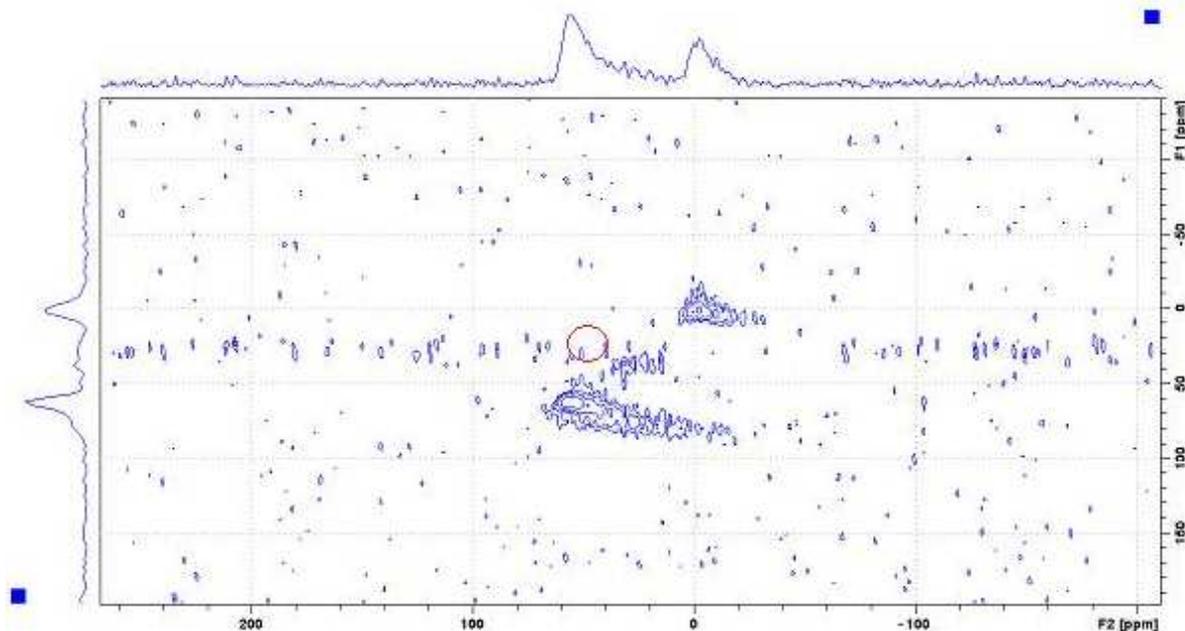


Figure 5 : 3QMAS RMN ^{27}Al de HUSY mixée avec du TCCA

3.5.2) Proposition d'un mécanisme

La chloration est une réaction exothermique nécessitant une énergie d'activation. Le schéma 36 montre les différents chemins réactionnels possibles dans 3 cas : une chloration en phase homogène avec Cl_2 et AlCl_3 , une chloration avec zéolithe et TCCA dans le cas d'un aromatique activé, et enfin une chloration avec zéolithe et TCCA dans le cas d'un aromatique désactivé. La première étape représente la formation du complexe π , favorisée par l'utilisation de la zéolithe. La seconde étape représente la formation de l'intermédiaire de Wheland issu de la réaction bimoléculaire entre l'aromatique et le TCCA. Cette étape est probablement limitante dans le cas d'aromatique désactivé, que l'on utilise ou non un catalyseur. La troisième et dernière étape est le passage par le complexe π permettant la libération du proton et l'obtention de l'aromatique chloré final.

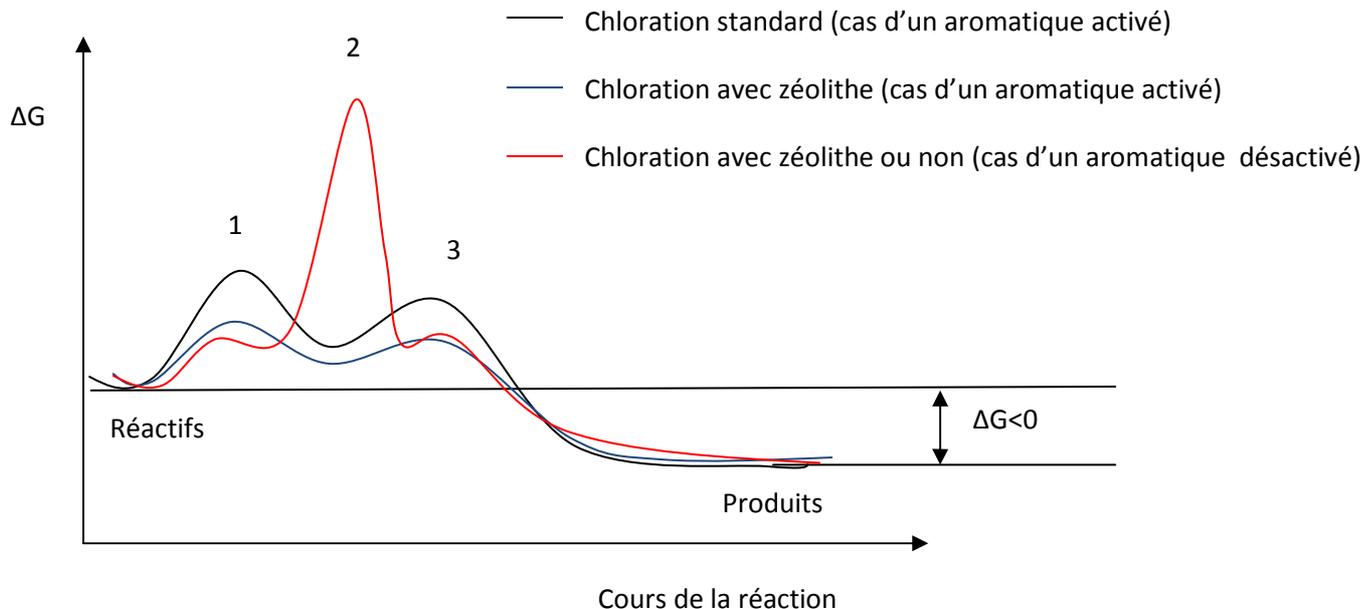


Schéma 36 : Chemins réactionnels possibles dans le cas d'une chloration

La chloration électrophile d'un composé aromatique s'effectue par le transfert d'un Cl^+ provenant des formes protonées de l'acide trichloroisocyanurique. La protonation multiple du TCCA en milieu acide peut conduire à des espèces di- voir triprotonées. Le schéma 37 montre les espèces envisageables.

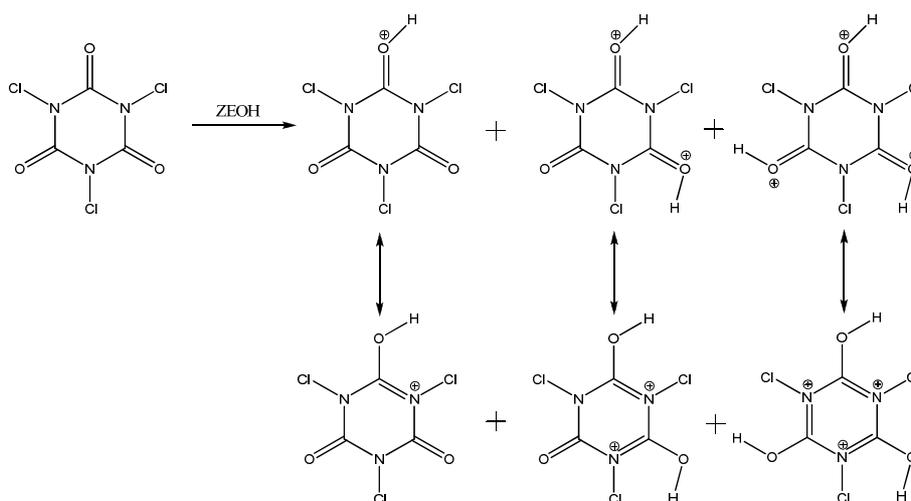


Schéma 37 : Différentes formes protonées du TCCA en milieu superacide

La multiprotonation du TCCA conduit à une répulsion forte des charges positives et à un allongement de la liaison covalente N-Cl. Cet allongement de liaison est favorable au transfert d'un Cl^+ vers un nucléophile présent dans le milieu. Le mécanisme proposé (Schéma 38) en milieu zéolithique est donc le suivant :

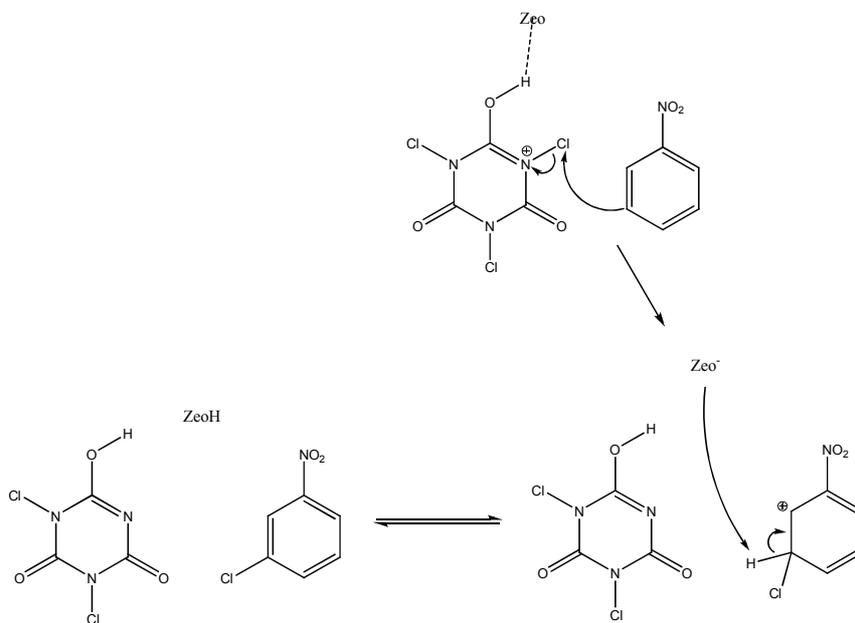


Schéma 38 : Mécanisme proposé de la chloration en milieu zéolithique

Ce mécanisme est en accord avec les différentes phases représentées sur le schéma 22 puisqu'il correspond à :

- l'état initial déstabilisé par la protonation issue de la zéolithe,
- l'intermédiaire de Wheland,
- la formation des produits finaux.

3.6) Etude cinétique

Il était important de savoir comment la productivité de notre catalyseur évoluait au cours du temps de la réaction. C'est-à-dire si nous avons un profil de conversion fort en début de réaction et faible en fin de réaction avec une perte d'activité rapide, ou alors une

conversion stable au cours du temps. Pour cela, nous avons effectué une étude cinétique avec prélèvements d'échantillons toutes les trente minutes, analysés par chromatographie en phase gaz. Nous avons choisi d'étudier la manipulation 2 à 120°C pour effectuer les tests cinétiques.

D'après le schéma 39, il semble que nous ayons un profil en cloche. Le rendement en produits monochlorés démarre faiblement avant de passer par un maximum situé vers trois heures de réaction, avant de baisser à nouveau.

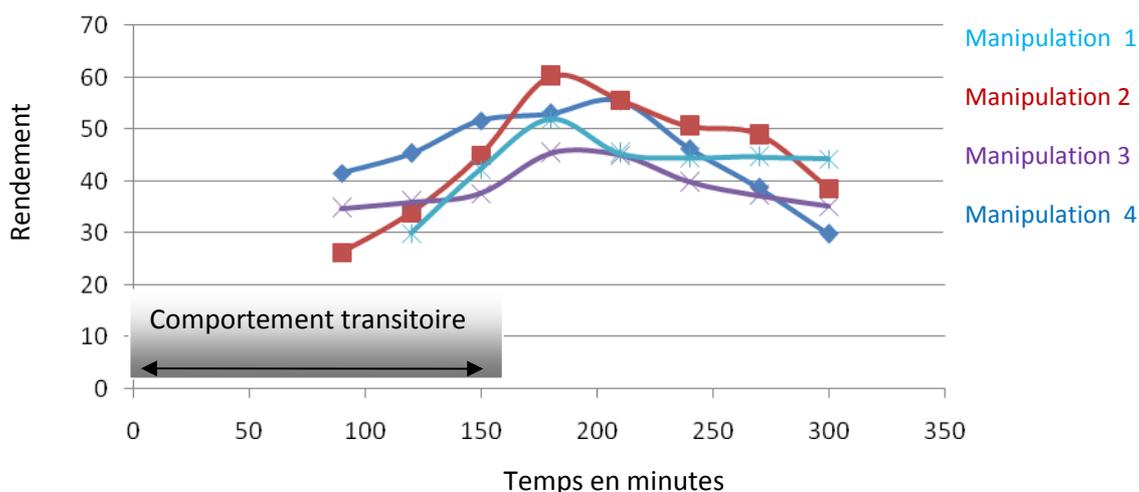


Schéma 39 : Cinétique de chloration sur cinq heures

Ce profil cinétique peut s'expliquer par un temps nécessaire au recouvrement de la surface du catalyseur par du nitrobenzène. En effet, la période avant la centième minute ne permet pas de récupérer suffisamment de produits pour une analyse en chromatographie en phase gaz ce qui suggère une adsorption du nitrobenzène sur le catalyseur (il a été estimé que le couverture complète des sites acides de la zéolithe nécessite près de 160 minutes). Il est ensuite soit désorbé, ou transformé en produit chloré. La libération des produits débute donc après la centième minute et donc le rendement en produit monochloré augmente jusqu'à son maximum vers 3 heures. Le catalyseur se désactive alors progressivement jusqu'à l'issue de la manipulation. Bien qu'on observe une diminution de la productivité entre trois heures et cinq heures de réaction, le catalyseur reste tout de même encore capable de convertir 30 à 45% du nitrobenzène de départ après cinq heures de réaction.

Conclusion

Cette nouvelle méthodologie de chloration (HUSY/TCCA) s'avère particulièrement efficace pour la chloration d'aromatiques activés. L'utilisation d'acide solide ainsi que du TCCA, agent de chloration stable et facile à manipuler, facilite considérablement la mise en place d'une réaction de chloration et la récupération des produits finaux. Les conditions opératoires sont douces puisque la plupart des aromatiques activés sont chlorés à température ambiante et ne nécessite pas l'utilisation de réactif en excès.

Ce système en phase solide/liquide montre ces limites pour les aromatiques très désactivés à faiblement désactivés. La barrière thermique est en revanche aisément franchie en s'affranchissant de l'utilisation de solvants. Ce procédé a été mis en place en vue d'effectuer la chloration du nitrobenzène. Ce procédé test en phase solide/gaz est robuste et ne souffre pas de dégradation même à des températures élevées (180°C). La cinétique montre une productivité toujours intéressante, même après 5 heures de réaction. Il est possible de moduler les sélectivités des produits finaux en jouant sur différents paramètres comme la vitesse du flux, la température ou encore la quantité des réactifs. Ainsi, la sélectivité est de 93% en produits monochlorés à 120°C et la conversion du nitrobenzène de 92,5% à 180°C.

Références

- ⁵⁵ Friedel, C. ; Crafts, J.M. ; *J. Chem. Soc.* **1877**, 32, 725–791
- ⁵⁶ Price, C.C. ; *Org. React.* **1946**, 3, 1
- ⁵⁷ Sarca, V. D. ; Laali, K. K. ; *Green Chem.* **2006**, 8, 615–620
- ⁵⁸ Rueping, M. ; Nachtsheim, B. J. ; *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, 6, 1-24
- ⁵⁹ Chiche, B. ; Finiels, A. ; Gauthier, C. ; Geneste, P. ; Graille, J. ; Pioch, D. ; *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2128-2130
- ⁶⁰ Serrano, D. P. ; Garcia, R. A. ; Otero, D. ; *Appl. Catal. A* **2009**, 359, 69-78
- ⁶¹ Spagnol, M. ; Gilbert, L. ; Benazzi, E. ; Marcilly, C. ; *Patent PCT, Int. Appl. WO 9635656 A1*, **1996**
- ⁶² Dwyer, F. G. ; *Catalysis of Organic Reactions : Chemical Industries*, Ed. Moser W. R. ; (Marcel Dekker, New York **1981**), 39
- ⁶³ He, M. Y. ; Liu, Z. H. ; Min, E. Z. ; *Catal. Today* **1988**, 2, 321
- ⁶⁴ Da, Z. ; Magnoux, P. ; Guisnet, M. ; *Catal. Lett.* **1999**, 61, 203-206
- ⁶⁵ Olah, G. A. ; Prakash, G. K. S. ; Sommer, J. ; *Superacids, Wiley and Sons* **1985**, p. 301
- ⁶⁶ Olah, G. A. ; Yamato, T. ; Hashimoto, T. ; Shih, J. G. ; Trivedi, N. ; Singh, B. P. ; Piteau, M. ; Olah, J. A. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3708-3713
- ⁶⁷ Heck, R. F. ; Nolley, J. P. ; *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2320
- ⁶⁸ Sonogashira, K. ; Tohda, Y. ; Hagihara, N. ; *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467-4470
- ⁶⁹ Hatanaka, Y. ; Hiyama, T. ; *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 918-920
- ⁷⁰ Strotman, N. A. ; Sommer, S. ; Fu, G. C. ; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3556-3558
- ⁷¹ Tamao, K. ; Sumitani, K. ; Kumada, M. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4374-4376
- ⁷² King, A. O. ; Okukado, N. ; Negishi, E. ; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 19, 683-684
- ⁷³ Negishi, E. ; Takahashi, T. ; King, A. O. ; *Org. Synth.* **1993**, 8, 430
- ⁷⁴ Milstein, D. ; Stille, J. K. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3636

-
- ⁷⁵ Miyaura, N. ; Yamada, K. ; Suzuki, A. ; *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3437-3440
- ⁷⁶ Wheland, G. W. ; Pauling, L. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 2086-2095
- ⁷⁷ Wheland, G. W. , *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 900-908
- ⁷⁸ Marsh, F. D. ; Farnham, W. B. ; Sam, D. J. ; Smart, B. E. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4680-4682
- ⁷⁹ Bovicelli, P. ; Mincione, E. ; Antonioletti, R. ; Bernini, R. ; Colombari, M. ; *Synth. Commun.* **2001**, 31, 2955-2963
- ⁸⁰ Kyalani, D. ; Dick, A. R. ; Anani, W. Q. ; Sanford, M. S. ; *Org. Lett.* **2006**, 8, 2523-2526
- ⁸¹ Mo, F. ; Yan, J. M. ; Qiu, D. ; Li, F. ; Zhang, Y. ; Wang, J. ; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2028-2032
- ⁸² Prakash, G. K. S. ; Mathew, T. ; Hoole, D. ; Esteves, P. M. ; Wang, Q. ; Rasul, G. ; Olah, G. A. ; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15570-15576
- ⁸³ Bouvet P. ; *Chloration et oxychloration des composés aromatiques* **1982**, ref : J5650
- ⁸⁴ Tilstam, U. ; Weinmann, H. ; *Org. Process Dev. Res.* **2002**, 6, 384-393
- ⁸⁵ De Luca, L. ; Giacomelli, G. ; Nieddu, G. ; *Org. Lett.* **2001**, 3, 3041
- ⁸⁶ Chen, F. E. ; Kuang, Y. Y. ; Daí, H. F. ; Lu, L. ; Huo, M. ; *Synthesis* **2003**, 2629
- ⁸⁷ Veisi, H. ; *Synthesis* **2010**, 15, 2631-2635
- ⁸⁸ Shiri, A. ; Khoramabadi-zad, A. ; *Synthesis* **2009**, 16, 2797-2801
- ⁸⁹ De Luca, L. ; Giacomelli, G. ; Nieddu, G. ; *Synlett* **2005**, 2, 223-226
- ⁹⁰ Whitehead, D. C. ; Staples, R. J. ; Borhan, B. ; *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 656-658
- ⁹¹ Hiegel, G. A. ; Bayne, C. D. ; Ridley, B. ; *Synth. Commun.* **2003**, 33, 1997-2002
- ⁹² Kapteijn, F. ; Moulijn, J. A. ; *Catalysis : An integrated approach* **1999**, p. 419

Chapitre 3 :

Zéolithes dopées au cuivre (I) : Application en chimie organique

Abstract : Glaser homocoupling reaction is known for more than one century but only few supported versions of this reaction exist. So we describe herein the first Cu^+ -zeolite-catalyzed synthesis of diynes. In order to clarify the relationship between Cu^+ promoted zeolite structure and their catalytic abilities in C-C bond formation, we performed multiple characterizations before, during and after the reaction. Multinuclear MAS (magic angle spinning), nuclear magnetic resonance, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction and H/D isotope labeling revealed the necessity for the zeolite to still exhibit Lewis and Brønsted acidities. Strong influence of the pore size and zeolite type (cage or channel) on the homocoupling yield has been pointed out. These interesting characteristics make them highly attractive as catalyst for organic chemistry, especially with regard to aspects of green chemistry.

1) Introduction : Le couplage de Glaser

La triple liaison carbone-carbone est l'une des plus anciennes connues à ce jour mais aussi l'une des plus polyvalentes car aisément transformable. Cette fonction est présente dans de nombreux produits naturels⁹³ et se développe de plus en plus dans les domaines des nouvelles technologies, principalement celles des conducteurs organiques ou encore des matériaux aux propriétés optiques⁹⁴. Les intéressantes propriétés électroniques des diynes en font des composés très utilisés en tant qu'oligomères, polymères ou encore les carbones allotropes^{95,96,97}. Grâce à la rigidité de leur structure, on les retrouve même dans certains motifs de reconnaissance moléculaire⁹⁸. La palette d'utilisation de ces composés est donc large et grandit de jour en jour.

Le couplage de deux molécules acétyléniques fut découvert par hasard par le chimiste allemand Carl Glaser en 1869, qui s'est aperçu qu'en laissant un acétylénure de cuivre à l'air libre, il obtenait lentement le dimère correspondant⁹⁹ (Schéma 40).

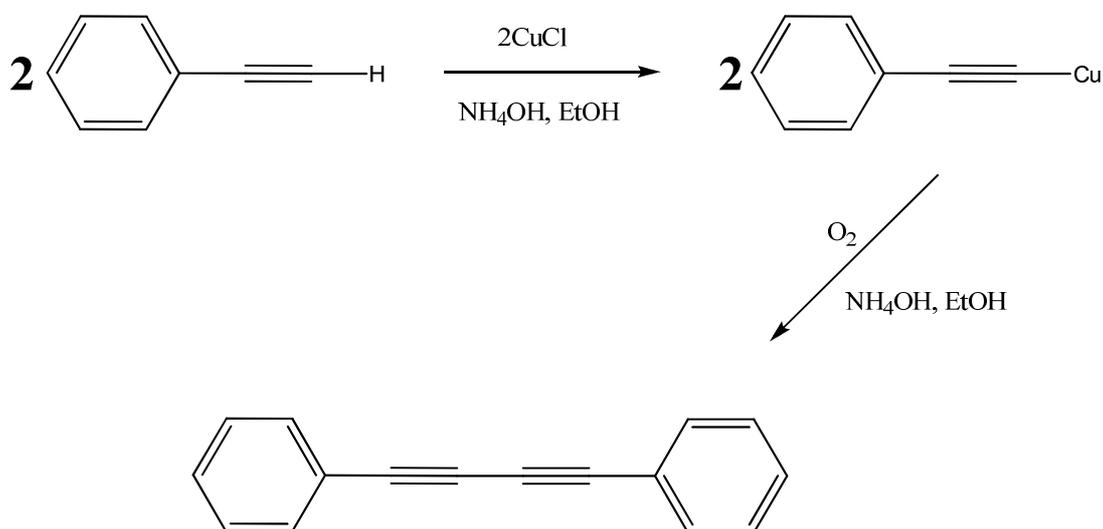


Schéma 40 : Homocouplage du phénylacétylène observé par Glaser

C'est grâce à cette découverte que le groupe de Baeyer¹⁰⁰ synthétisa en 1882 l'indigo, selon le protocole proposé par Glaser, en utilisant un agent oxydant différent, le cyanure ferrique de potassium, démontrant ainsi l'utilité d'un oxydant, de quelque sorte que ce soit (voir schéma 41).

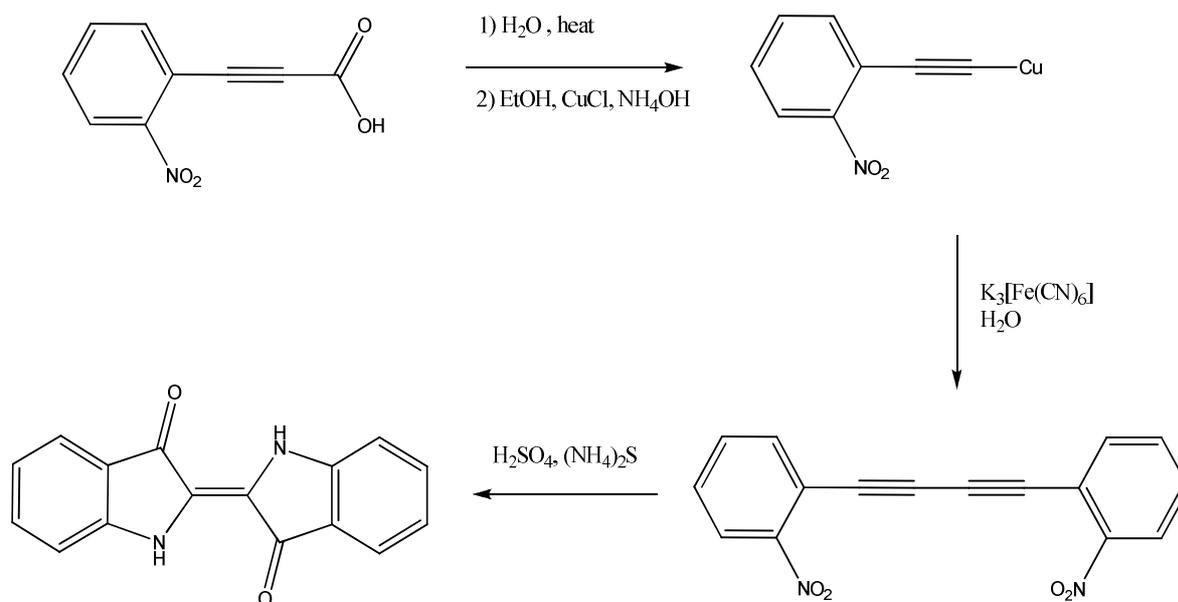


Schéma 41 : Synthèse de l'indigo par Baeyer

2) Avancées récentes

Malgré cette découverte, ce couplage ne trouvait pas d'applications pratiques car il semblait nécessaire d'isoler l'acétylène de cuivre formé, avec tous les problèmes que cela comporte, comme l'explosivité ou encore la difficulté de cristallisation. Pendant près de cinquante années, cette découverte restait donc très peu utilisée. C'est avec les travaux de Zalkind et Aizikovitch¹⁰¹ sur les alkyne tertiaires en 1937 et surtout de Reppe¹⁰² sur les alkyne primaires et secondaires en 1955, que la voie fut ouverte pour la synthèse de diynes. En effet, Reppe s'aperçut qu'en traitant un alcyne terminal avec du chlorure de cuivre(I) et un excès d'oxygène, l'acétylène de cuivre était formé in situ avant de s'homocoupler. En outre, la présence de l'ion cuivre(II) fût démontrée comme un

accélérateur de la réaction et donc participant directement au processus de couplage. Il n'était donc plus nécessaire, à ce moment là, d'isoler l'intermédiaire cuivreux. Les optimisations se sont donc enchainées rapidement avec notamment la première grande variante du couplage de Glaser, qui fût proposée en 1956 par Eglinton et Galbraith¹⁰³. Ces derniers proposèrent l'utilisation d'un sel de cuivre (II) en excès dans de la pyridine méthanolique (Schéma 42). Cette évolution permis d'élaborer de nouveaux macrocycles insaturés, tels l'annulène de Sondheimer¹⁰⁴.

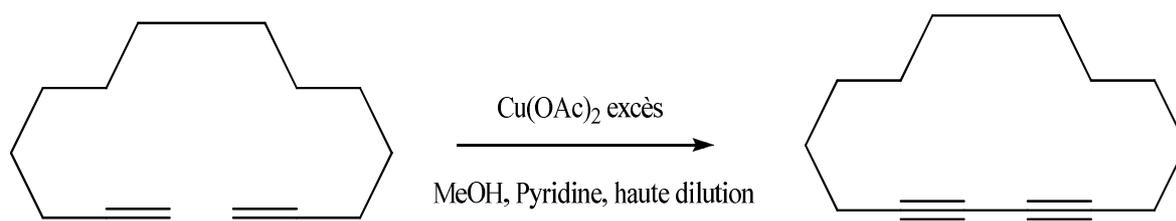


Schéma 42 : Homocouplage version Eglinton et Galbraith

Ces anciennes méthodes n'étaient hélas pas catalytiques, ni même stoechiométriques, nécessitant un excès de cuivre. C'est donc en 1962 que le chimiste Hay¹⁰⁵ proposa sa propre version : un couplage oxydant catalytique en présence de chlorure de cuivre(I) et d'air mais surtout d'un ligand bidentate, le N,N,N',N'-tetraméthyléthylènediamine (TMEDA) (Schéma 43). Cette méthode est encore largement utilisée de nos jours puisqu'elle présente de nombreux avantages comme l'utilisation catalytique du sel de cuivre et du ligand mais aussi de s'affranchir de l'usage de la pyridine, toxique pour l'homme. La principale avancée provient ici du ligand qui permet d'améliorer la solubilité des sels de cuivre et ainsi d'augmenter de manière drastique les rendements.

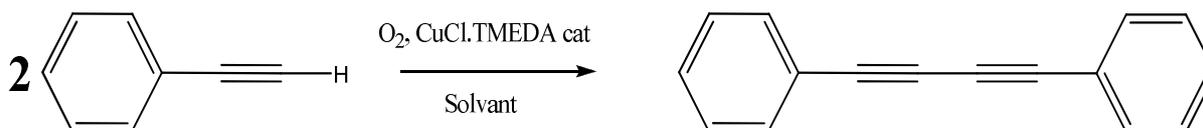


Schéma 43 : Version de l'homocouplage proposé par Hay

De nombreuses recherches ont été poursuivies par la suite afin d'améliorer ce couplage. Ainsi, l'influence de la nature du sel de cuivre, de l'agent oxydant, du pH, du solvant, le temps ou encore la température a été évaluée dans le but d'affiner au mieux les conditions réactionnelles. Il en ressort que des nos jours, deux principales méthodes sont utilisées :

- une quantité catalytique de sel de cuivre(I) (en général du CuCl) est dissoute dans un solvant de type amine tertiaire comme la pyridine en présence de dioxygène,
- une quantité catalytique de sel de cuivre(I) (toujours du CuCl) et du ligand (TMEDA) est dissoute dans un solvant approprié (acétone, o-dichlorobenzène) en présence de dioxygène.

La seconde méthode, celle de Hay, étant privilégiée, car elle permet d'éviter l'usage de la pyridine.

3) Alternatives au couplage de Glaser

De la découverte du couplage de Glaser jusqu'à nos jours, l'optimisation s'est faite à petits pas. Exceptées les variantes proposées par Cadot et Chodkiewicz¹⁰⁶ en 1957 avec l'hétérocouplage d'un alcyne terminal et d'un bromoalcyne (Schéma 44) ou encore le couplage direct d'alcynes protégés au triméthylsilyle proposé par Mori et Hiyama¹⁰⁷ récemment (Schéma 45), on peut considérer la proposition de Hay comme la dernière grande avancée concernant le couplage de Glaser.

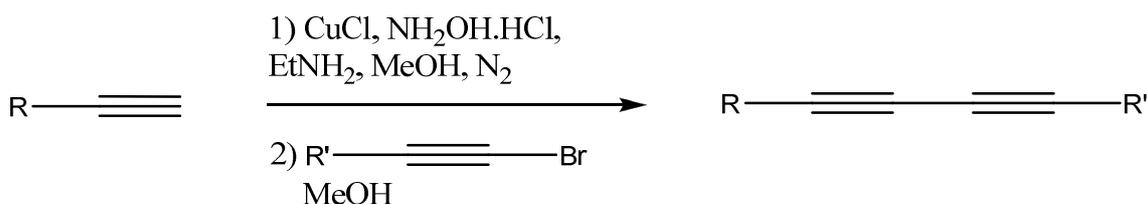


Schéma 44 : Couplage de Cadot-Chodkiewicz

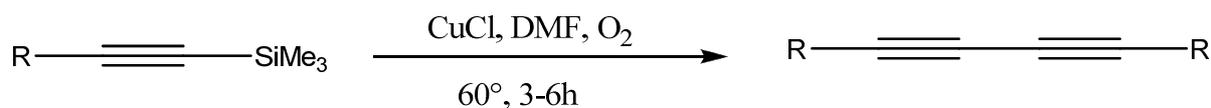


Schéma 45 : Homocouplage oxydant d'alkynylsilanes

D'autres propositions utilisant du palladium, un métal efficace pour les couplages carbone-carbone^{108,109}, ont vu le jour en parallèle. S'affranchir totalement du cuivre(I) reste possible mais n'offre pas les rendements escomptés. De plus, les temps de réaction sont rallongés. Il s'avère que dans la majorité des cas, la présence de cuivre(I) est nécessaire pour obtenir un rendement acceptable.

Récemment, les travaux de Lei et al.¹¹⁰ ont montré l'efficacité de cette méthode, basée sur une double transmétallation. Mais même si les métaux sont en présence catalytique, il est à noter la présence obligatoire d'une base et du bromoacétate d'éthyle en excès (Schéma 46).

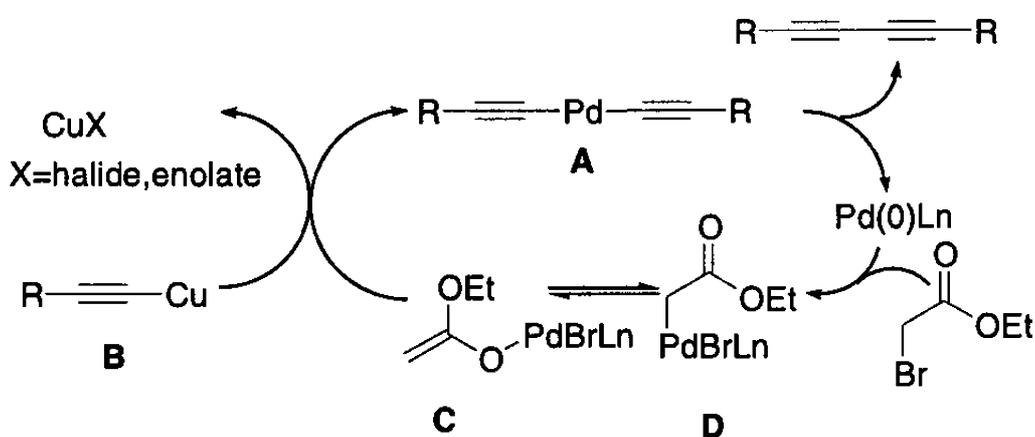


Schéma 46 : Mécanisme proposé de l'homocouplage au palladium¹⁸

Cette version permet l'homocouplage d'un alcyne vrai. Il est néanmoins bon de préciser que l'utilisation du palladium s'est en partie faite avec l'apparition de variante au couplage de Glaser. Il était en effet préférable d'utiliser des quantités équimolaires d'alcynes et

d'haloalcynes pour obtenir le couplage carbone-carbone. Cette variante est appelée le couplage de Sonogashira-Hagihara¹¹¹ qui est en fait un couplage Cadiot-Chodkiewicz adapté aux conditions d'utilisation du palladium.

Pour notre part, nous nous sommes cantonnés à l'utilisation unique du cuivre et nous nous sommes rendu compte que très peu de versions supportées de ce couplage existaient. Il serait pourtant intéressant d'explorer cette voie pour plusieurs raisons :

- éviter l'usage des ligands coûteux,
- simplifier la mise en œuvre,
- maximiser les rendements en permettant un isolement facile en s'affranchissant par exemple de l'utilisation de colonnes de purification.

Ces critères sont pour certains affiliés aux notions de « chimie verte » qui permettent, par leur application, une synthèse moins gourmande en solvant, ainsi qu'en réactifs.

Dans la continuité des expériences menées au sein de notre laboratoire avec des zéolithes dopées au cuivre(I)^{112,113}, nous avons tenté d'optimiser la préparation de ces dernières, mais aussi de comprendre l'effet de chaque paramètre de la préparation sur la réactivité dans la réaction d'homocouplage d'acétyléniques.

Ce chapitre se compose de deux parties :

- la première concerne l'élaboration d'un catalyseur hétérogène à base de cuivre(I) pour l'application en synthèse organique. Elle comprend la préparation et les caractérisations physico-chimiques,
- la seconde est axée sur la synthèse organique avec la détermination des conditions optimales de réactions et les tests effectués sur l'ensemble des substrats.

Chapitre 3 : Partie 1

Elaboration et caractérisation d'une zéolithe dopée au cuivre(I)

1) Etat de l'art et préparation

L'étude et la préparation de zéolithes métallées s'est considérablement amplifiée ces dernières années, et plus particulièrement celles au cuivre(I). En effet, ces dernières s'avèrent utiles dans de nombreuses réactions : la réduction des oxydes d'azote en azote^{114,115}, du méthanol en gaz de synthèse¹¹⁶ ou encore la carbonylation oxydative du méthanol en diméthyl carbonate^{117,118,119}.

Il est cependant beaucoup plus difficile de préparer des zéolites au cuivre(I) qu'au cuivre(II). En effet, l'insolubilité des sels de cuivre(I) et leur grande instabilité, ne permettent pas d'effectuer un échange cationique standard comme dans le cas des imprégnations au cuivre(II). Il a donc fallu trouver une méthode alternative permettant d'obtenir un taux d'échange suffisant tout en préservant le degré d'oxydation du cuivre(I). Deux alternatives sont possibles à ce moment :

- préparer une zéolithe au cuivre(II) par imprégnation avant de la réduire sous flux d'hydrogène contrôlé pour obtenir une zéolithe au cuivre(I),
- directement échanger le proton de la zéolithe par du cuivre(I) lors d'un échange en phase solide.

Chaque méthode possède ses propres avantages et inconvénients. Dans le premier cas, il est important de connaître les températures de réduction respectives de chaque cation de cuivre en fonction de son environnement. Cette détermination n'est pas triviale puisqu'en fonction de chaque zéolithe, l'environnement du cation métallique peut être différent^{120,121}. De plus, elle nécessite une double manipulation : échange puis réduction. La seconde méthode est plus rapide mais nécessite quant à elle un matériel adéquat puisque l'échange en phase solide s'effectue à plus haute température et sous atmosphère inerte.

La méthode de l'échange en phase solide nous a paru la plus adéquate. Pour ce faire nous nous sommes basés sur les travaux effectués par Li et al¹²² concernant l'étude des interactions entre le chlorure de cuivre(I) et les zéolithes de type Y(FAU) sous forme ammonium.

L'échange s'effectue sur une zéolithe préalablement calcinée pendant 5 heures à 550°C afin d'éliminer l'ammoniac et d'obtenir la zéolithe sous sa forme protonique. Un mélange intime et rapide (pour éviter l'humidité) est effectué à l'aide d'un mortier entre la zéolithe et le chlorure de cuivre(I) avant de l'introduire dans un réacteur tubulaire. La stœchiométrie est respectée lors de ce protocole avec un rapport molaire Cu/Al de 1.1.

Le mélange CuCl–ZEOH est placé dans le réacteur, connecté à un flux d'azote de 60 mL/min avant d'être chauffé. La force motrice de cet échange repose sur le dégagement d'acide chlorhydrique gazeux (Schéma 47a) Le temps et la température sont des variables que nous préciserons lors de chaque essai (Schéma 47b).

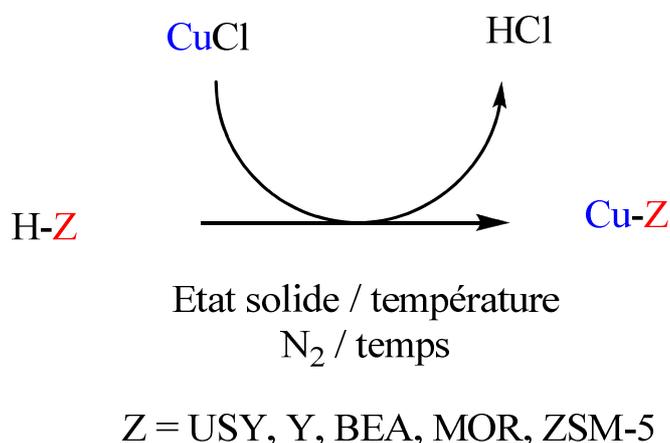


Schéma 47a : Préparation des catalyseurs

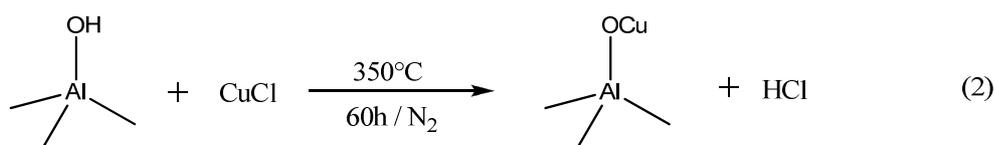
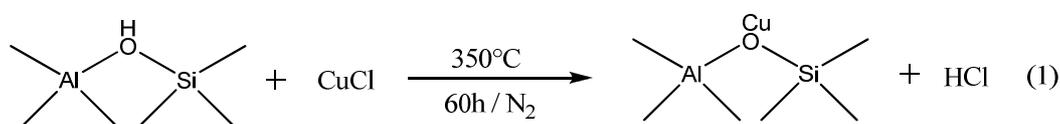


Schéma 47b : Préparation des catalyseurs

D'après les travaux effectués sur ce sujet, il apparaît que la température minimale permettant l'échange H^+/Cu^+ est de $300^\circ C^{30}$, ce qui est bien en dessous du point de fusion du chlorure de cuivre(I) qui est de $430^\circ C$. Une autre information importante est que les sites de type silanol ne sont pas échangés en dessous de $650^\circ C$, conservant ainsi leur acidité de Lewis. Nous avons donc choisi 3 températures nous semblant caractéristiques pour nos manipulations :

- $350^\circ C$ pendant 2 ou 3 jours, pour effectuer un échange standard,
- $440^\circ C$ pendant 2 jours,
- $650^\circ C$ pendant 15 heures, pour échanger tous les protons, y compris ceux des groupements silanols et en connaître l'effet en application du couplage de Glaser.

Ces différents traitements ont été appliqués aux zéolithes communément utilisées et disponibles commercialement afin de déterminer une relation entre structure/acidité et activité catalytique. Pour mener à bien cette étude, les zéolithes HUSY, HY, HMOR, HZSM-5, HBEA ont donc été utilisées lors du dopage au cuivre(I).

2) Caractérisation

Afin de déterminer au mieux l'influence de la préparation sur la structure de la zéolithe, nous avons fait des caractérisations avant, pendant et après la réaction catalytique. Le développement de la synthèse et de la caractérisation ayant été fait en parallèle, je vais présenter ici les conditions opératoires définitives du couplage de Glaser (Schéma 48) pour une meilleure compréhension des analyses physicochimiques, tout en les expliquant dans la seconde partie de ce chapitre.

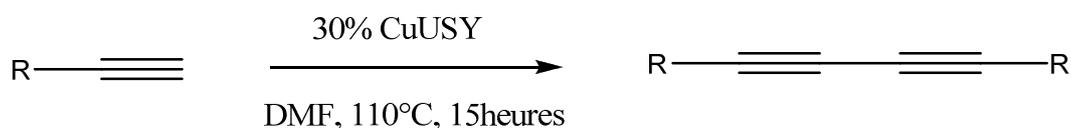


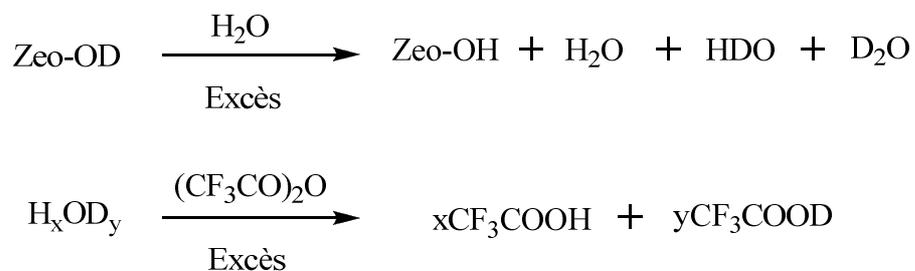
Schéma 48 : Conditions optimales du couplage de Glaser en version zéolithique

Il est à noter que l'une des préparations a été immédiatement abandonnée suite aux observations visuelles et aux rendements peu concluants obtenus (40 à 45%) sur l'homocouplage du phénylacétylène. Il s'agit de la zéolithe au cuivre(I) préparée à 440°C qui présentait à la sortie du four un aspect non homogène. Ce problème reste difficilement explicable et nous a conduit à abandonner cette méthode de préparation.

2.1) Dosage de l'acidité de Brønsted par marquage isotopique H/D : Détermination du taux d'échange cationique

Suite au traitement subi par nos différentes zéolithes, il était impératif de connaître le taux d'échange Cu^+/H^+ après dopage. Pour cela, il nous fallait déterminer la quantité de protons disponibles dans une zéolithe non traitée et ensuite la comparer aux protons accessibles d'une zéolithe dopée. Cette méthode a été mise au point au sein du laboratoire de physicochimie des hydrocarbures (LPCH) par Louis et al¹²³. Elle consiste à déterminer un taux d'échange OH/OD d'une masse connue de zéolithe soumise à un traitement successif de vapeur d'eau lourde et d'eau.

Pour ce faire, l'eau partiellement deutérée (H_2O , HDO, D_2O) est piégée dans un tube en U refroidi par un mélange éthanol/azote liquide (-117°C) après échange avec la zéolithe deutérée. La masse collectée est pesée avant que le proton ou le deutérium soit titré avec l'anhydride trifluoroacétique. C'est ce dernier rapport entre l'anhydride trifluoroacétique deutérée et non deutérée qui va permettre de quantifier, par RMN ^1H et ^2H , le nombre de sites acides disponibles dans la zéolithe (Equation 6).



Equation 6 : Echange H/D des groupes hydroxyles d'une zéolithe

Cette méthode permet la titration de tous les sites acides de Brönsted accessibles, en accord avec les valeurs théoriques obtenues à partir du taux Si/Al des zéolithes. Elle permet de s'affranchir de l'infrarouge ou encore de la désorption en température programmée de bases (TPD) même si elle ne donne pas d'information sur la force des sites acides.

L'application de cette méthode nous a ainsi permis de quantifier le nombre de sites acides disponibles dans une zéolithe non dopée et de le comparer à une zéolithe dopée (Tableau 11).

Matériau	Cu/Al	Nombre de groupe OH (mmol/g)	Taux d'échange (%)
HUSY	0	3,90	0
CuUSY 623K, 48h	1,1	0,86	78
CuUSY 923K, 15h	1,1	0	100

Tableau 11 : Comparatif du taux d'échange en fonction du traitement

Le traitement le plus drastique (923K) montre un taux d'échange complet entre les protons de la zéolithe et le cuivre(I). En revanche, ce processus demeure incomplet pour une température de calcination de 623K, ce qui est en accord avec les travaux de Karge et al.¹²⁴ et Li et al.³⁰. En effet, ce n'est qu'à partir d'une température de 923K que les sites de type silanols vont réagir avec le chlorure de cuivre(I). En deçà de cette température, le taux d'échange ne sera que partiel : il est ici de 78% pour une température de 623K appliquée pendant 48 heures.

2.2) Effet des traitements thermiques sur la cristallinité

Comme dit précédemment, la force motrice de l'échange cationique en phase solide est le dégagement d'acide chlorhydrique gazeux. Ce dégagement n'est pas sans effet sur la

structure de la zéolithe traitée. Afin d'évaluer son impact sur une zéolithe de type FAU, la technique de diffraction de rayons X est utilisée.

Cette technique s'applique uniquement sur des matières cristallines ou partiellement cristallines. Elle est basée sur l'émission d'une onde électromagnétique, ici les rayons X, proche des longueurs interatomiques, sur une matière cristalline. Cette émission est suivie d'une réémission de même fréquence. Selon la direction dans l'espace, les interférences des rayons diffusés vont être soit constructives soit destructives. Les directions dans lesquelles ces interférences sont constructives sont appelées pics de diffraction. Ceux-ci peuvent être déterminés par la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

d étant la distance entre deux plans cristallographiques (distance réticulaire),

θ étant l'angle entre le faisceau incident et le plan réticulaire,

λ étant la longueur d'onde de la source émettrice (ici le cuivre $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$),

n étant l'ordre de réflexion (nombre entier).

Chaque matériau possédant des caractéristiques tridimensionnelles différentes, il ne pourra en résulter qu'un seul diffractogramme. Dans notre cas, il ne s'agit pas de déterminer les différents pics de diffraction des zéolithes, car ils sont connus, mais de les comparer. Pour cela, un diffractogramme de la zéolithe HUSY est effectué et considéré comme la référence en terme de cristallinité. Les différents diffractogrammes des zéolithes HUSY échangées au cuivre(I) vont ensuite être comparés aux pics les plus intenses obtenus avec la zéolithe HUSY de référence (Figure 4). Ceux-ci correspondent aux plans de diffraction suivant : [331], [533], [642], [555], et sont associés aux angles respectifs 17°, 24°, 27° et 32° (Figure 6).

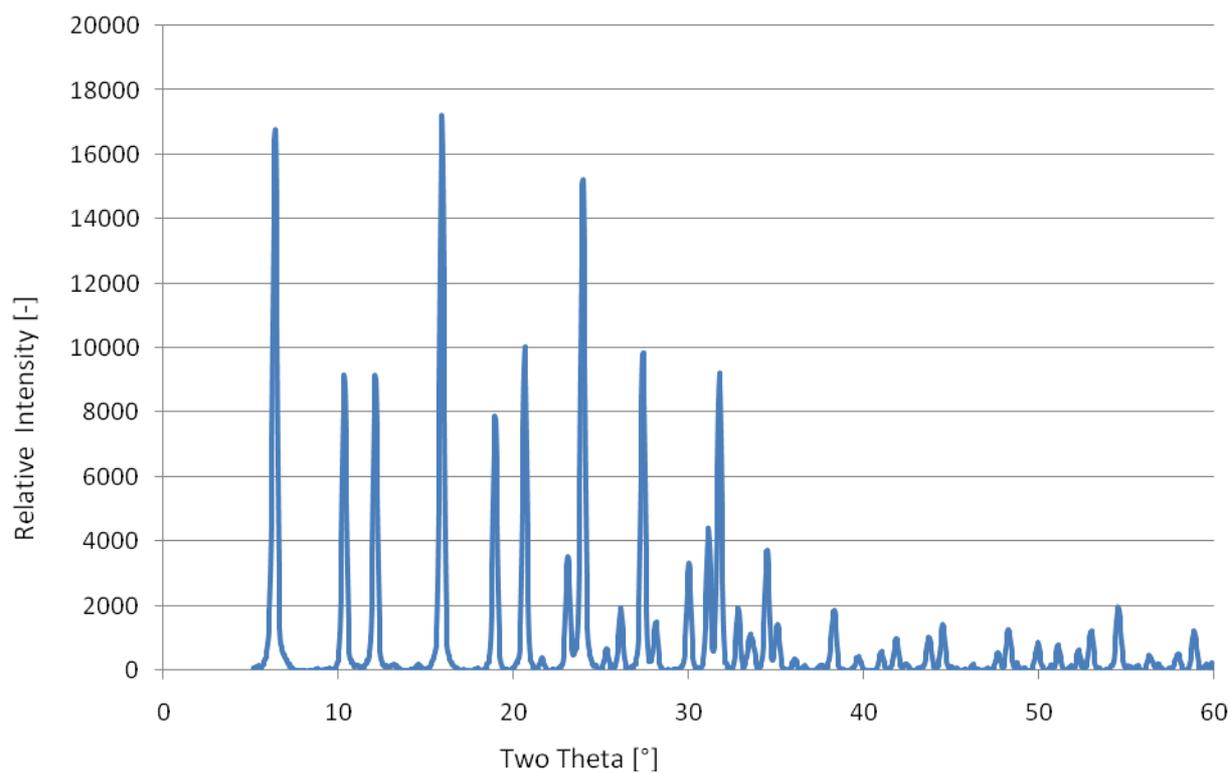


Figure 6 : DRX d'une zéolithe de type HUSY

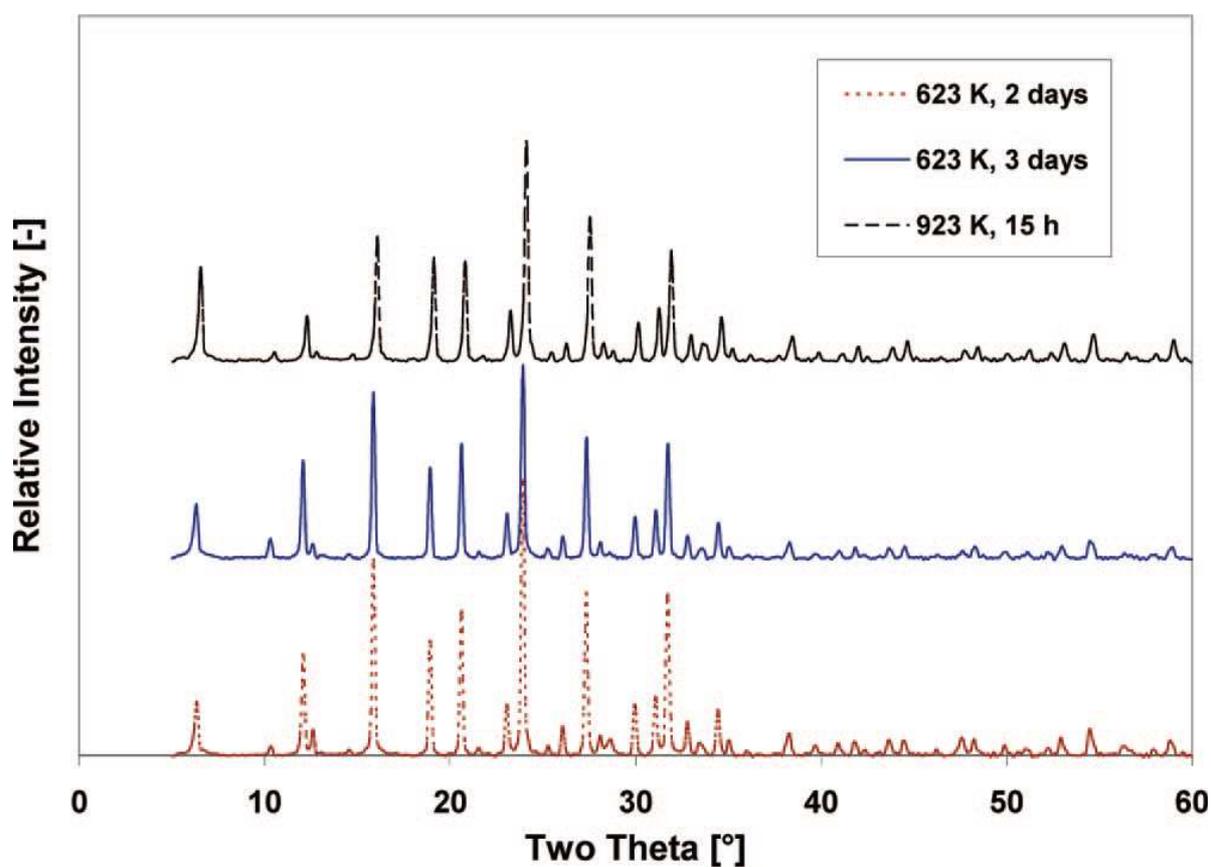


Figure 7 : DRX des différentes zéolithes dopées au cuivre(I)

Il est bon de noter que comme tout solide cristallin, le chlorure de cuivre(I) possède son empreinte unique en DRX. Mais la présence de CuCl brut dans les différentes zéolithes dopées au cuivre(I) peut être exclue car les pics de diffraction attendus ($2\theta = 28.5^\circ, 47.4^\circ, 56.3^\circ$) sont absents. Ces observations sont en accord avec les travaux effectués par Li et al.³⁰ qui tendent à montrer la disparition des pics de chlorure de cuivre(I) pour des températures supérieures à 623K. Cette température est en effet suffisante pour sublimer et disperser CuCl à la surface de la zéolithe, même en deçà de son point de fusion. Ces phénomènes ont déjà pu être observés avec des espèces de type molybdate capables de migrer dans les pores d'une zéolithe de type MFI¹²⁵.

L'analyse des résultats (Tableau 12) montre une bonne conservation de la cristallinité (86%) pour la zéolithe préparée à 623K pendant 2 jours. En revanche, la prolongation du traitement jusqu'à 3 jours et l'échange à 923K pendant 15 heures abaisse considérablement la cristallinité à respectivement 64% et 65%.

Matériau	Cu/Al	Cristallinité (%)
HUSY	0	100%
CuUSY 623K, 48h	1,1	86%
CuUSY 623K, 72h	1,1	64%
CuUSY 923K, 15h	1,1	65%

Tableau 12 : Effet du traitement sur la cristallinité

Ces analyses nous permettent à présent d'affiner le traitement appliqué à nos zéolithes. Les traitements trop longs en temps et à une température élevée affectent de manière néfaste la cristallinité de la zéolithe dopée au cuivre(I). La CuUSY préparée à 623K pendant 72 heures ne sera donc pas retenue pour les applications en synthèse organique. En revanche, malgré les constatations identiques faites pour la CuUSY préparée à 923K pendant 15 heures, des échantillons vont être conservés et testés afin d'évaluer l'influence du taux d'échange Cu^+/H^+ sur l'activité en synthèse organique.

2.3) Effet des traitements sur la surface spécifique

L'incorporation de cations de cuivre(I) (ou de tout métal) peut affecter la surface spécifique de la zéolithe. Celle-ci est une surface disponible pour une molécule d'azote par gramme de matière définie par la méthode de Brunauer-Emmett-Teller¹²⁶ (BET). Pour cela, une molécule gazeuse est adsorbée à la surface du matériau puis désorbée. C'est la quantité de gaz désorbé que l'on mesure et qui permet d'établir la surface du solide.

Dans notre cas la surface spécifique de base est définie avec la zéolithe non modifiée HUSY. Pour cela, elle est chauffée à 573K sous vide pendant 4 heures afin d'évacuer tout gaz ou humidité résiduelle, avant d'être soumise à l'adsorption/désorption d'azote à 77K. Les résultats obtenus seront ensuite comparés aux surfaces spécifiques des zéolithes dopées au cuivre(I) (Tableau 13).

Matériau	Cu/Al	SSA (m ² /g)
HUSY	0	660
CuUSY 623K, 48h	1,1	367
CuUSY 923K, 15h	1,1	405

Tableau 13 : Surfaces spécifiques d'adsorption en fonction du traitement

La surface spécifique de la zéolithe non modifiée est de 660 m²/g. La chute de la surface disponible dans le cas des deux autres zéolithes dopées au cuivre(I) est importante et peut être interprétée de plusieurs façons :

- le traitement thermique infligé à la zéolithe et le dégagement d'acide chlorhydrique altèrent la structure,
- la présence résiduelle de chlorure de cuivre(I) dans la matrice peut expliquer la chute drastique de la surface spécifique. En effet, la surface spécifique du chlorure de cuivre(I) est très faible.

Les surfaces spécifiques de la CuUSY à 623K et de la CuUSY à 923K sont respectivement de 367 et 405 m²/g. Ces valeurs sont proches. En accord avec les observations faites sur le diagramme de diffraction, on peut considérer que la présence de CuCl est quasiment nulle. La perte de cristallinité est donc principalement causée par le traitement thermique, et surtout chimique, infligé à la zéolithe au cuivre(I).

2.4) Dopage de l'acidité de Lewis : formation de l'aluminium extra-réseau

Certaines zéolithes, notamment celles riches en aluminium sont très sensibles à l'activation thermique. La création d'espèces amorphes de type extra-réseau (EFAL) dans le matériau est alors possible. Des espèces aluminium vont alors se retrouver éjectées de la structure et pouvoir générer de l'acidité de Lewis. Concernant la zéolithe commerciale de type NH₄USY, la présence d'aluminium extra-réseau est initialement présente dans la structure. La calcination à 550°C n'a donc que peu d'incidence sur ce paramètre.

En revanche, l'échange cationique à haute température altère la zéolithe, comme le montre les résultats précédents. L'effet conjugué thermique et chimique (dégagement d'acide chlorhydrique) provoque une migration des atomes d'aluminium, aussi appelé processus de désalumination. Afin de comparer ces effets sur les zéolithes dopées, un spectre RMN MAS de ²⁷Al a été effectué (Figure 6). Celui-ci montre deux pics distincts à 54ppm et 0ppm. Ce sont respectivement l'aluminium tétraédrique du réseau et l'aluminium octaédrique extra-réseau¹²⁷ (EFAL).

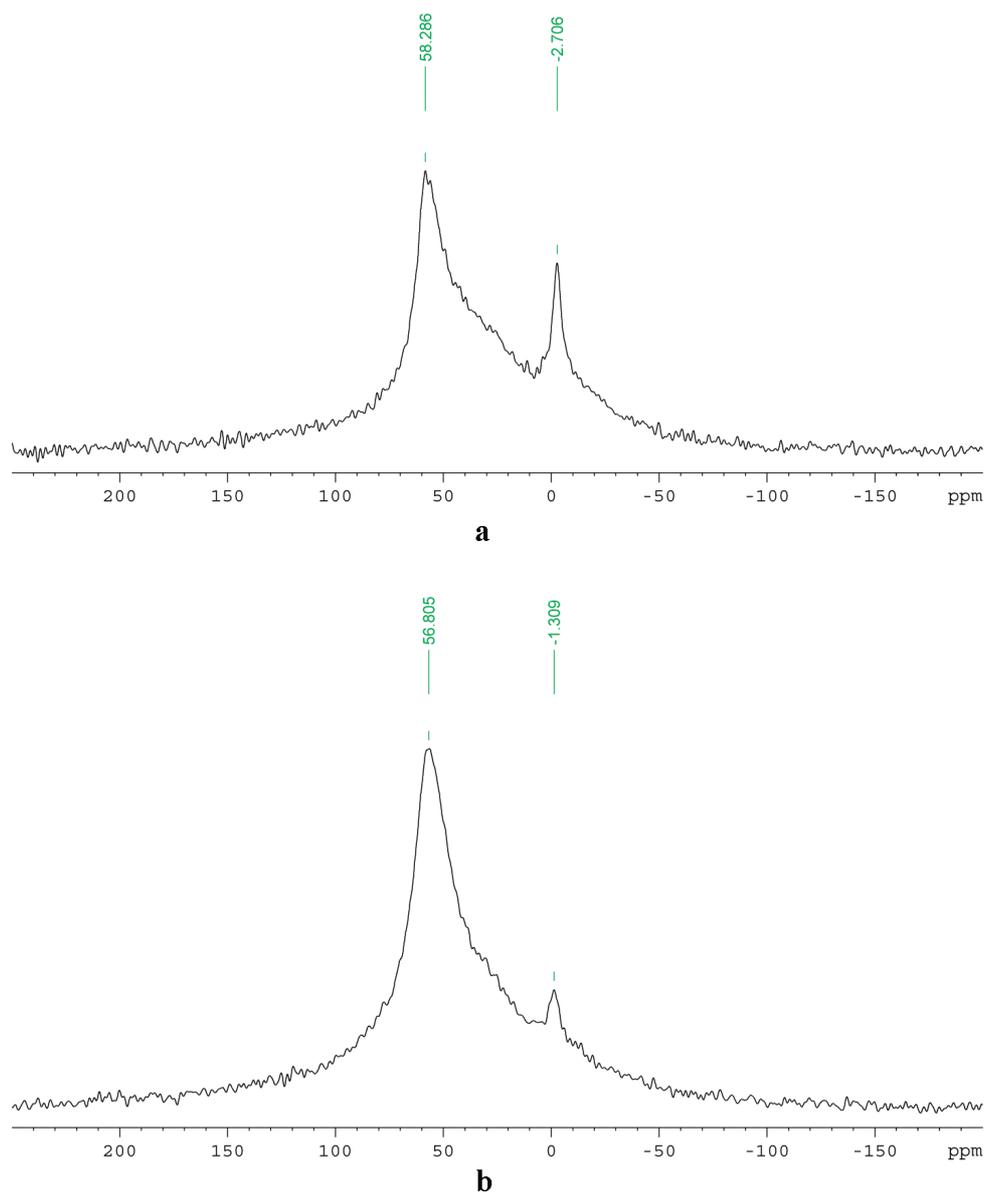


Figure 8 : Spectre MAS RMN de ^{27}Al de Cu-USY-623 K (a) and Cu-USY-923 K (b)

L'EFAL possède une fonction importante dans la zéolithe puisqu'il se comporte comme un acide de Lewis¹²⁸ et peut aussi exalter l'acidité de Brønsted en activant des protons voisins^{129,130}. En effet, de nombreuses études^{131,132}, même si elles concernent essentiellement l'isomérisation et le craquage d'alcane, ont mis en avant l'action catalytique modifiée des zéolithes contenant de l'aluminium. Plusieurs explications peuvent être avancées comme l'effet du plus proche voisin^{133,134} (Next Nearest Neighbor), montrant qu'un site acide de Brønsted est plus fort lorsqu'un atome d'aluminium seul se trouve dans la matrice environnante. La différence d'électronégativité apportée par cet atome

d'aluminium unique est plus localisée et donc plus à même d'augmenter l'acidité des protons voisins. C'est la raison pour laquelle les zéolithes à fort ratio Si/Al possèdent donc moins de sites acides en nombre mais plus forts. Concernant les espèces de types EFAL, leur présence hors de la matrice zéolithique a tendance à stabiliser le réseau, créer des espèces actives, et ainsi modifier l'activité catalytique d'une zéolithe.

La comparaison de ces deux spectres montre une présence plus importante d'EFAL lors de la préparation à 623K. Pourtant, il est connu que le processus de désalumination augmente en fonction de la température^{135,136}. Or l'analyse RMN montre l'inverse. Cela peut s'expliquer par les conditions de traitement et du dégagement d'acide chlorhydrique gazeux qui peut provoquer un lessivage de l'aluminium extra-réseau¹³⁷ à plus haute température. Cette hypothèse est corroborée par la chute importante de la cristallinité de la CuUSY préparée à 923K.

L'influence de l'EFAL est en général importante dans de nombreuses réactions acido-catalysées. La préparation de ces deux zéolithes au cuivre(I) (623K et 923K) va donc nous permettre d'évaluer l'influence de la présence d'espèces de type EFAL et son importance dans le couplage de Glaser.

Chapitre 3 : Partie 2

*Application d'une zéolithe dopée au cuivre(I) en
chimie organique : Synthèse de diyne*

1) Criblage des conditions opératoires

Pour définir au mieux les conditions opératoires (Schéma 49), une série de tests modifiant un à un chacun des paramètres a été effectuée sur le phénylacétylène. Les meilleures conditions seront sélectionnées puis appliquées à tout un ensemble de molécules afin d'évaluer l'importance ou non des effets électroniques.

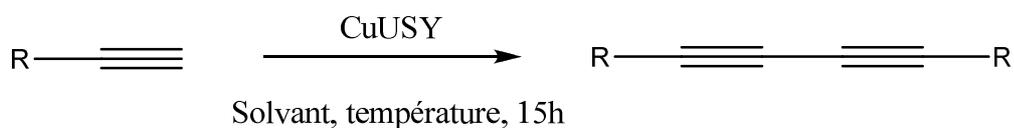


Schéma 49 : Optimisation du couplage de Glaser en version zéolithique

Pour ces manipulations, la quantité de phénylacétylène est fixée à 1mmol et le temps de réaction à 15 heures.

1.1) Choix et importance du solvant

Les premières constatations effectuées lors de manipulations préliminaires ont mis en avant un effet important du solvant. Selon qu'il soit polaire ou non, les rendements obtenus en diynes sont très variables. En effet, le solvant de choix utilisé au laboratoire pour l'application des zéolithes dopées au cuivre(I) était le toluène. Celui-ci permettait d'obtenir un couplage entre un alcyne vrai et un azide lors d'un processus de cycloaddition [3+2] de Huisgen²¹. Nous nous sommes donc tout naturellement tournés vers le toluène, mais les résultats étaient peu concluants (Tableau 4, entrée 6). Le produit d'homocouplage du phénylacétylène, à savoir le 1,4 diphenylbutadiyne, n'apparaissait que sous forme de traces, même à 110°C. Nous avons donc augmenté la polarité des solvants avec le tétrahydrofurane, le dichlorométhane ou encore l'acétonitrile en chauffant ceux-ci jusqu'à reflux. Seules des

traces de produits d'homocouplage étaient visibles (entrées 3-5). Nous avons donc choisi d'utiliser la diméthylformamide dans les mêmes conditions, en augmentant petit à petit la température jusqu'à 110°C. La zéolithe utilisée lors de ces tests était la HUSY. Le diyne attendu a alors été obtenu avec de très bons rendements (Tableau 14).

La polarité du solvant est donc de première importance, tout comme la température choisie :

- à 50°C, il n'y a pas d'homocouplage (entrée 9),
- à 80°C, la réaction est trois fois plus lente qu'à 110°C ($\mu=29\%$) (entrée 8),
- à 110°C, le produit d'homocouplage est obtenu de façon quasi quantitative ($\mu=95\%$) (entrée 7).

Entrée	Catalyseur	Charge catalytique	Atmosphère	Solvant	Température (°C)	rendement
1	aucun	-	Ar ou air	-	40°-110°	0%
2	CuCl	-	Air	-	40°-110°	0-60%
3	CuUSY	15	Air	CH ₂ Cl ₂	40°	0%
4	CuUSY	15	Air	THF	60°	traces
5	CuUSY	15	Air	MeCN	80°	traces
6	CuUSY	15	Air	PhMe	110°	traces
7	CuUSY	15	Air	DMF	110°	95%
8	CuUSY	15	Air	DMF	80°	29%
9	CuUSY	15	Air	DMF	50°	traces
10	CuUSY	15	Air	DMF	20°	0%
11	CuUSY	15	Ar	DMF	110°	23%

Tableau 14 : Criblage des solvants et températures de réaction

L'atmosphère est de première importance dans cette réaction puisque la présence d'un oxydant, ici l'air, permet d'obtenir le diyne avec un rendement de 95% alors qu'avec la réaction identique sous argon, il n'est obtenu qu'à hauteur de 23% (entrée 7 vs 11). Les

conditions classiques de l'homocouplage décrites par Glaser, Ellington et Hay sont donc respectées dans le cas de l'utilisation de la CuUSY.

1.2) Quantité de zéolithe

Les conditions de ce couplage ont permis de mettre en avant le rôle et la quantité du cuivre. En effet, plus la quantité d'espèce active de cuivre augmente, plus la vitesse de réaction est élevée¹³⁸. Ces mêmes constatations ont été faites dans notre cas (Tableau 15) puisqu'en augmentant la quantité de CuUSY, la réaction est plus rapide (entrée 12-14).

Entrée	Catalyseur	Charge catalytique	Atmosphère	Solvant	Température (°C)	Rendement
12	CuUSY	10	Air	DMF	110°	78%
13	CuUSY	15	Air	DMF	110°	93%
14	CuUSY	30	Air	DMF	110°	97%

Tableau 15 : Effet de la charge catalytique sur la vitesse de réaction

La charge catalytique est calculée en fonction du nombre de site acide d'une zéolithe. Pour la HUSY, le nombre de sites acides est de 4,39 mmol/g théoriquement. La charge de cuivre sera, elle, légèrement différente puisque le taux d'imprégnation est différent selon que l'on choisisse une CuUSY faites à 623K (78%) ou à 923K (100%). Ces manipulations ont toutes été effectuées avec une zéolithe au cuivre(I) échangée à 623K.

1.3) Type de zéolithe

La quantité tout comme la structure de la zéolithe est un paramètre important en synthèse organique. Afin de trouver des corrélations entre les caractéristiques de différentes zéolithes dopées au cuivre(I) et les rendements, plusieurs zéolithes ont été préparées suivant la méthode standard (Cu/Al = 1,1 ; 623K, 48h) d'échange en phase solide. Une série de zéolithes de type CuUSY, CuY, CuBEA, CuZSM-5, CuMOR a donc été synthétisée puis utilisée en synthèse organique selon les conditions opératoires établies (Tableau 16).

Entrée	Catalyseur	Charge catalytique	Atmosphère	Solvant	Température (°C)	rendement	Sites acides (mmol/g)	Diamètre des pores (Å)	Topologie
14	CuUSY	30	Air	DMF	110°	97%	4,39	7,4×7,4	Cage
15	CuY	30	Air	DMF	110°	84%	6,67	7,4×7,4 7,6×6,4	Cage
16	CuBEA	30	Air	DMF	110°	19%	0,9-1,23	5,5×5,5	Tunnel
17	CuZSM-5	30	Air	DMF	110°	12%	1,04	5,1×5,5 5,3×5,6	Tunnel
18	CuMOR	30	Air	DMF	110°	5%	1,48	6,5×7,0 3,4×3,8	Tunnel
19	HUSY	30	Air	DMF	110°	0%	4,39	7,4×7,4	Cage

Tableau 16 : Influence du type de zéolithe au cuivre(I) sur le rendement

Plusieurs informations peuvent être tirées de ce tableau :

- tout d'abord la topologie de la zéolithe selon qu'elle soit de type « cage » ou « tunnel » donne de bons ou mauvais résultats (entrée 14,15 vs 16,17,18),
- la taille des pores de la zéolithe est importante : plus ils sont grands, meilleur est le rendement,
- plus rapport Si/Al est petit (zéolithe riche en aluminium), meilleur est le rendement.

Les zéolithes de type CuBEA, CuZSM-5, CuMOR, de même que la CuY ne se sont donc pas avérées aussi efficaces que la CuUSY dans les conditions de synthèse organique. La

différence de rendement obtenue entre la CuUSY et la CuY peut s'expliquer par la présence en plus grand nombre d'aluminium extra-réseau dans la CuUSY.

Concernant la zéolithe préparée à 923K, elle a aussi fait l'objet de test mais les résultats n'ont pas été à la hauteur. En effet, à conditions opératoires identiques, celle-ci ne permet d'obtenir le produit d'homocouplage qu'à 52%. La présence d'acidité de Brønsted résiduelle semble donc être un facteur favorisant la réaction et la zéolithe préparée à 923K ayant un taux d'échange Cu^+/H^+ de 100% est donc moins efficace.

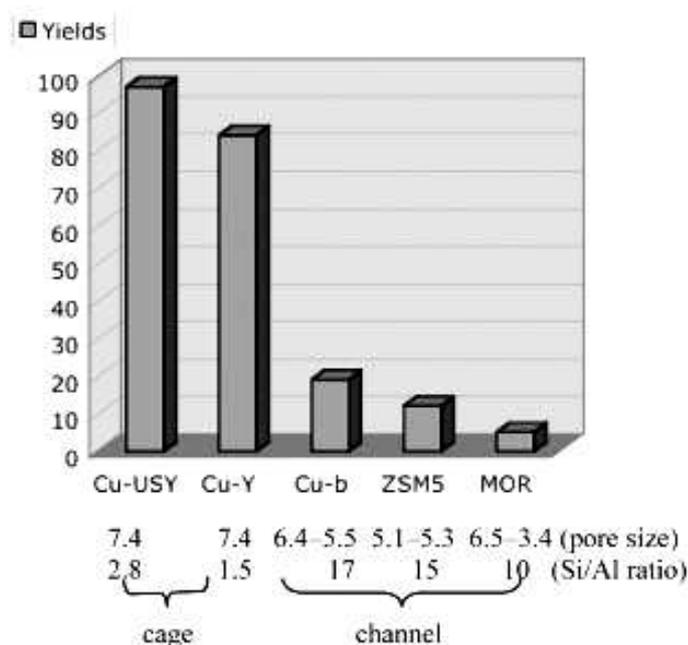


Figure 9 : Efficacité de l'homocouplage du phénylacétylène en fonction du type de zéolithe

Les zéolithes CuUSY et CuY ayant des tailles de pores larges permettent plus facilement la migration et la diffusion des réactifs (Figure 7). Ce paramètre met en lumière la nécessité pour le réactif d'être en contact avec les sites actifs de la zéolithe et surtout il confirme le fait que la catalyse s'effectue bien à l'intérieur de la zéolithe et non à la surface externe.

1.4) Conditions optimales du couplage de Glaser en version zéolithique

Au vue des résultats précédents, les conditions optimales pour l'application de zéolithe au cuivre(I) ont pu être établies. Celles-ci sont récapitulées de manière synthétique dans le schéma 49.

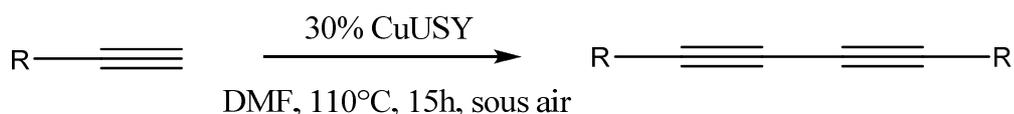
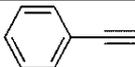
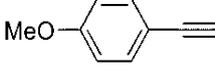
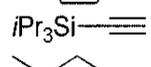
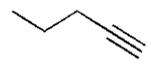
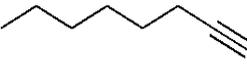
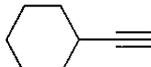
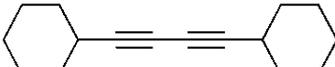
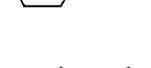
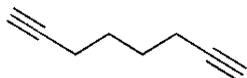
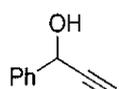
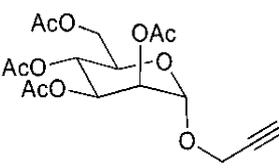
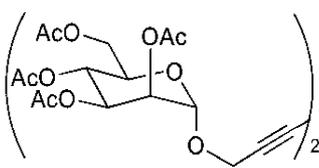
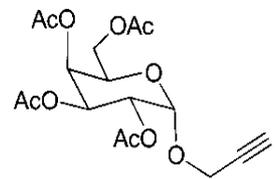
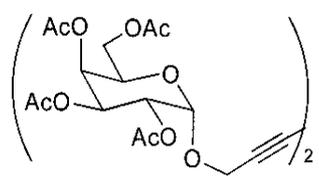
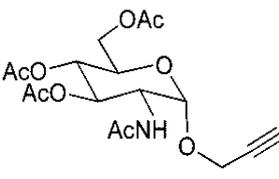
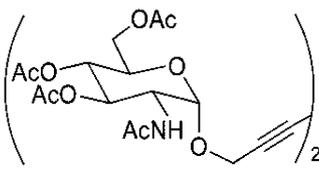
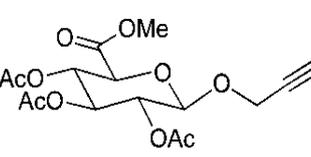
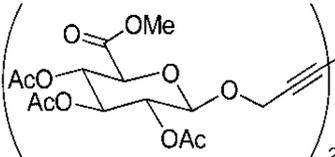


Schéma 49 : Conditions optimales du couplage de Glaser en version zéolithique

2) Application à la synthèse de diyynes

2.1) Champ d'application

Plusieurs alternatives au couplage de Glaser ont vu le jour. Afin de comprendre le comportement de notre zéolithe, nous avons soumis une série de différents alcynes vrais, aromatiques et non, aux conditions établies précédemment. Il est important de noter que l'acidité du proton acétylénique joue un rôle important dans la vitesse de réaction. Suivant les conditions basiques du couplage d'Eglinton, plus le proton est acide, plus la réaction sera rapide. Alors que dans les conditions classiques du couplage de Glaser acide, l'inverse est observé. Nous avons donc tenté de savoir à quel type de réaction notre version se rapproche le plus. Pour cela, nous avons modulé les effets électroniques des substituants portés par les différents alcynes (Tableau 17).

Entry	Alkyne	Catalyst loading	Yield ^[b]	Product	
1		1a	10	78 %	$C_6H_4 \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} C_6H_4$ Me-4 2a
2			30	97 %	
3		1b	30	98 %	$C_6H_4 \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} C_6H_4$ DMe-4 2b
4		1c	30	89 %	$C_6H_4 \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} C_6H_4$ CF ₃ -4 2c
5		1d	30	91 %	4-CF ₃ Ph $\text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{Ph}$ -4-CF ₃ 2d
6		1e	30	88 %	<i>i</i> Pr ₃ Si $\text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{Si}iPr3 2e$
7		1f	30	85 %	<i>n</i> Pr $\text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{nPr}$ 2f
8		1g	30	80 %	<i>n</i> Hex $\text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{nHex}$ 2g
9		1h	10	66 %	
10			30	90 %	
11		1i	30	40 % ^[c]	
12		1j	30	20 % ^[d]	
13		1k	30	86 %	
14		1l	30	87 %	
15		1m	30	74 %	
16		1n	30	85 %	

(b) Rendement en produits isolés (c) Formation d'autres oligomères (d) Décomposition

Tableau 17 : Homocouplage d'alcynes

2.2) Discussion

Le composé tolylacétylène (1b) se comporte comme le phénylacétylène (1a) dans cette série et donne les meilleurs résultats (entrées 2 et 3). Un composé électrodonneur comme le 4-éthynylanisole (1c) et un composé électroattracteur, le 4-éthynyl-, α,α,α -trifluorotoluène (1d) donnent tous les deux des résultats similaires (entrées 4 et 5) légèrement plus faibles que pour le phénylacétylène (entrées 4, 5 vs 2). Un comportement identique entre le triisopropylsilylacétylène (1e) et le 4-éthynyl-, α,α,α -trifluorotoluène (1d) est observé (entrées 5 et 6), car tous les deux possèdent un effet électronique appauvrissant sur le proton acétylénique. L'effet électronique ne semble donc pas être un effet prépondérant dans cette version hétérogène du couplage de Glaser, qui ne se comporte pas comme les versions connues de Glaser, Eglinton ou encore Hay.

Nous avons expliqué précédemment l'importance du type de la zéolithe choisie. Il semble que ce choix ait un fort impact sur les rendements obtenus dans notre version. Des calculs moléculaires ont été effectués sur les composés 2a, 2b, 2c et 2d, et montrent que ceux-ci possèdent une longueur comprise entre 11 et 17 Å, ce qui est supérieur au diamètre de 7,4 Å d'une cage de zéolithe de structure FAU. Une corrélation entre la taille des produits obtenus (Figure 8) et le rendement semble montrer un optimum de taille pour les diyne. Cet optimum de taille se situe entre 11,9 et 14,9 Å et correspond à la taille des supercages de la structure faujasite (13 Å).

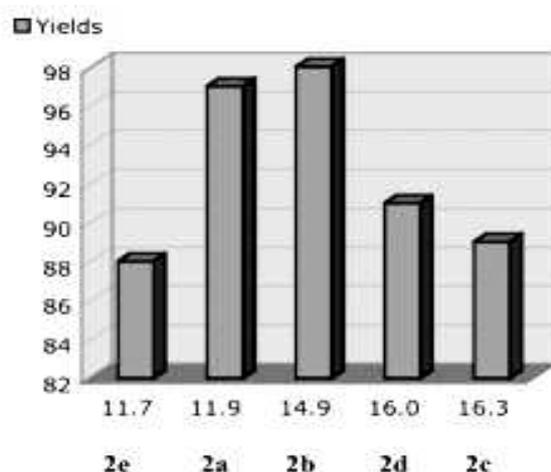


Figure 10 : Corrélation taille/rendement des produits obtenus

Ces observations s'appliquent aussi pour les composés aliphatiques comme le pentyne (1f) et l'octyne (1g) dont les longueurs respectives de leurs diynes correspondants sont de 11,1 et 18Å. Les rendements observés dans ce cas sont de 85% et 80%.

Les dimensions des produits obtenus sont importantes au vue de la dimension des cages de la zéolithe. Cela peut s'expliquer par plusieurs hypothèses :

- nous avons montré qu'en dessous d'une certaine température (80°C pour un rendement de 29%), les conditions s'avéraient peu efficaces. Il semblerait qu'à partir d'une certaine température, la structure de la zéolithe est capable de se déformer (jusqu'à un certain point). Ce phénomène est appelé la « flexibilité du réseau »^{139,140}, et peut permettre aux molécules larges de diffuser au travers de la structure. Des observations similaires ont été faites pour certains composés larges, notamment en « click chemistry »¹⁴¹, où il était nécessaire de chauffer pour obtenir un rendement optimal,
- les polyynes ne sont pas des molécules totalement rigides et peuvent se tordre afin de migrer hors de la structure de la zéolithe,
- les zéolithes de type Y possèdent des supercages de 13 Å de diamètre dans la structure.

La flexibilité peut donc provenir soit du produit formé, soit du réseau et peut expliquer la faisabilité de cette réaction.

Pour continuer notre exploration sur divers composés, nous avons tenté de soumettre le 1,7-octadiyne à cette version zéolithique. La structure de la zéolithe peut dans ce cas jouer un rôle sur la sélectivité entre la cyclisation, la polymérisation ou encore l'oligomérisation de ce composé. De cette expérience, il en ressort que le dimère correspondant est le produit majoritaire (40%). D'autres oligomères plus lourds ont été formés mais non isolés.

Un composé plus fonctionnalisé, 1-phenylprop-2-ynol (1j), ou son produit de dimérisation, ne subsiste pas en totalité aux conditions de réaction. Dans ce cas présent, seul 20% du diyne a pu être isolé.

En collaboration avec des membres du Laboratoire de Synthèse et Réactivité Organiques (LASYRO), nous avons ensuite tenté d'appliquer cette méthode à des alcynes glycosylés. Ces dérivés glycosylés, comportant un lien buta-1,3-diyne, sont intéressants en chimie des sucres. Ils peuvent servir de synthons à la conception de cyclodextrines¹⁴², molécules aux propriétés multiples dans la chimie du vivant, servant à la reconnaissance moléculaire¹⁴³, aux transports d'agents actifs¹⁴⁴ ou encore de catalyseurs biomimétiques¹⁴⁵. Les composés 1k à 1n ont donc été synthétisés en suivant les procédures rapportées dans la littérature^{146,147}. Ils ont ensuite été soumis aux conditions du couplage de Glaser en version zéolithique. Les rendements obtenus sont excellents (74%-87%, entrées 13 à 16) et dépassent pour certains ceux relayés récemment¹⁴⁸. Il est à noter que ces composés sont sensibles et sont capables de s'épimériser, modifiant ainsi toute sélectivité du produit attendu. Aucun cas d'épimérisation n'a été observé lors de nos manipulations, ce qui rend notre approche via cette méthode très efficace.

3) Relation structure/activité de la zéolithe en fonctionnement

3.1) Spectroscopie des photoélectrons X de surface

Le couplage de Glaser est un couplage oxydant. Le rôle de l'oxygène est donc crucial pour le bon déroulement de la réaction. En effet, celui-ci va réoxyder le cuivre après élimination réductrice des produits homocouplés pour permettre au cycle de continuer jusqu'à disparition progressive des réactifs.

Lors de la préparation de nos différents catalyseurs, le cuivre est incorporé à la zéolithe sous sa forme +1. Il va donc subir des modifications au cours de la réaction que nous avons tenté de suivre en isolant la zéolithe dopée au cuivre(I) lors des différentes étapes. Afin de suivre cette évolution, nous avons utilisé la technique de spectroscopie des photons X (XPS) à haute énergie qui permet de déterminer le degré d'oxydation du métal ciblé, en l'occurrence le cuivre. Cette technique est basée sur l'émission d'une source d'énergie suffisante pour arracher des électrons des couches externes d'un atome. En fonction de

l'énergie nécessaire pour arracher l'électron, il est possible de déterminer la nature et le degré d'oxydation du métal.

Pour faire ce suivi, nous avons donc caractérisé par XPS une zéolithe dopée au cuivre(I) fraîchement préparée. Nous l'avons aussi isolé au bout de 5 heures de manipulation puis récupéré en fin de réaction. Nous avons donc trois échantillons : avant, pendant et après la réaction (Tableau 18).

Matériau	Energie de liaison (eV) du Cu 2p _{3/2}	Remarques
CuUSY fraiche	932,8	Avant réaction
CuUSY intermédiaire	933,3	Isolé pendant la réaction
CuUSY après réaction	933,1	Après réaction et élimination des produits organiques
Cu	932,2	
Cu ₂ O	932,8	
CuO	933,8-934,4	

Tableau 18 : Energies de liaison des électrons Cu 2p_{3/2} de la CuUSY déterminées par XPS

Ces valeurs doivent être comparées à la littérature et notamment à celles de divers oxydes de cuivre¹⁴⁹. Nous pouvons immédiatement noter la corrélation entre les énergies de liaison de la CuUSY fraiche et de l'oxyde de cuivre(I) Cu₂O qui sont identiques (932,8 eV). Ce qui indique bien la présence du cuivre sous sa forme +I dans la zéolithe avant réaction.

Les zéolithes isolées pendant et après réaction montrent l'évolution vers des énergies de liaison plus hautes (933,3 eV et 933,1 eV). Ce déplacement est clairement attribué au passage du cuivre(I) au cuivre(II) pendant la réaction sous air. La valeur intermédiaire observée, inférieure à celle du cuivre(II) (933,8 eV), montre la présence simultanée des espèces de cuivre(I) et cuivre(II), ce qui tend à confirmer que la réaction faite dans les conditions zéolithiques a probablement des mécanismes similaires au cycle rédox du cuivre¹⁵⁰. La CuUSY après réaction confirme cette tendance, puisqu'elle semble être aussi un mélange de cuivre(I) et cuivre(II).

3.2) Couplage de Glaser en milieu zéolithique : Vers un effet de confinement ?

L'effet de confinement a été pour la première fois introduit par Derouane¹⁵¹, qu'il appela tout d'abord « effet de nid ». Il le qualifiait comme étant une optimisation des interactions de type van der Waals qui étaient capables de créer des perturbations de formes ou encore de structures électroniques des composés adsorbés dans des zéolithes. Ces molécules étaient alors capables de s'adsorber plus fortement à la surface du matériau et pouvait ainsi modifier les caractéristiques cinétiques, d'activité ou encore de sélectivité¹⁵². Les zéolithes, de part leur organisation en cage ou tunnel, sont considérées de la sorte. La sélectivité de forme ou taille est un facteur limitant de la réaction mais l'effet de confinement est au contraire bénéfique puisqu'il permet d'augmenter la probabilité de rencontre des réactifs par absorption dans les pores, de diriger les molécules vers les sites actifs et ainsi de promouvoir les transformations¹⁵³. L'assimilation des zéolithes à des solvants solides est donc justifiée.

Afin d'évaluer cet effet de confinement, nous avons effectué une manipulation identique sur deux zéolithes différentes en terme de préparation et donc d'activité. Nous avons sélectionné la CuUSY préparée à 623K pendant 48 heures et celle préparée à 923K pendant 15 heures. Ces deux zéolithes donnaient respectivement des résultats de couplage de 97% et 52% pour le phénylacétylène. La manipulation était la suivante : nous avons soumis le trifluorophénylacétylène aux conditions de couplage en milieu zéolithique puis stoppé la réaction en cours afin de garder une partie des espèces adsorbées dans la zéolithe au cuivre(I). Nous avons ensuite fait un spectre RMN du solide du ¹⁹F (Figure 11) pour analyser les variations ou non des déplacements chimiques et ainsi tenter d'expliquer la différence de réactivité.

La figure 11, permet de mettre en évidence un léger déplacement chimique dû à l'environnement du réactif. Dans le premier cas, il s'agit d'une molécule de trifluorophénylacétylène adsorbée dans une zéolithe CuUSY préparée à 623K pendant 48 heures. Cette zéolithe présente un caractère acide partiel puisque 22% des protons de la zéolithe dopée sont présents. Dans le second cas, la même molécule est adsorbée dans une

zéolithe CuUSY préparée à 923K pendant 15 heures. La variation de déplacement chimique observée est de l'ordre de 2ppm (-61,6ppm dans le premier cas et -63,6ppm dans le second).

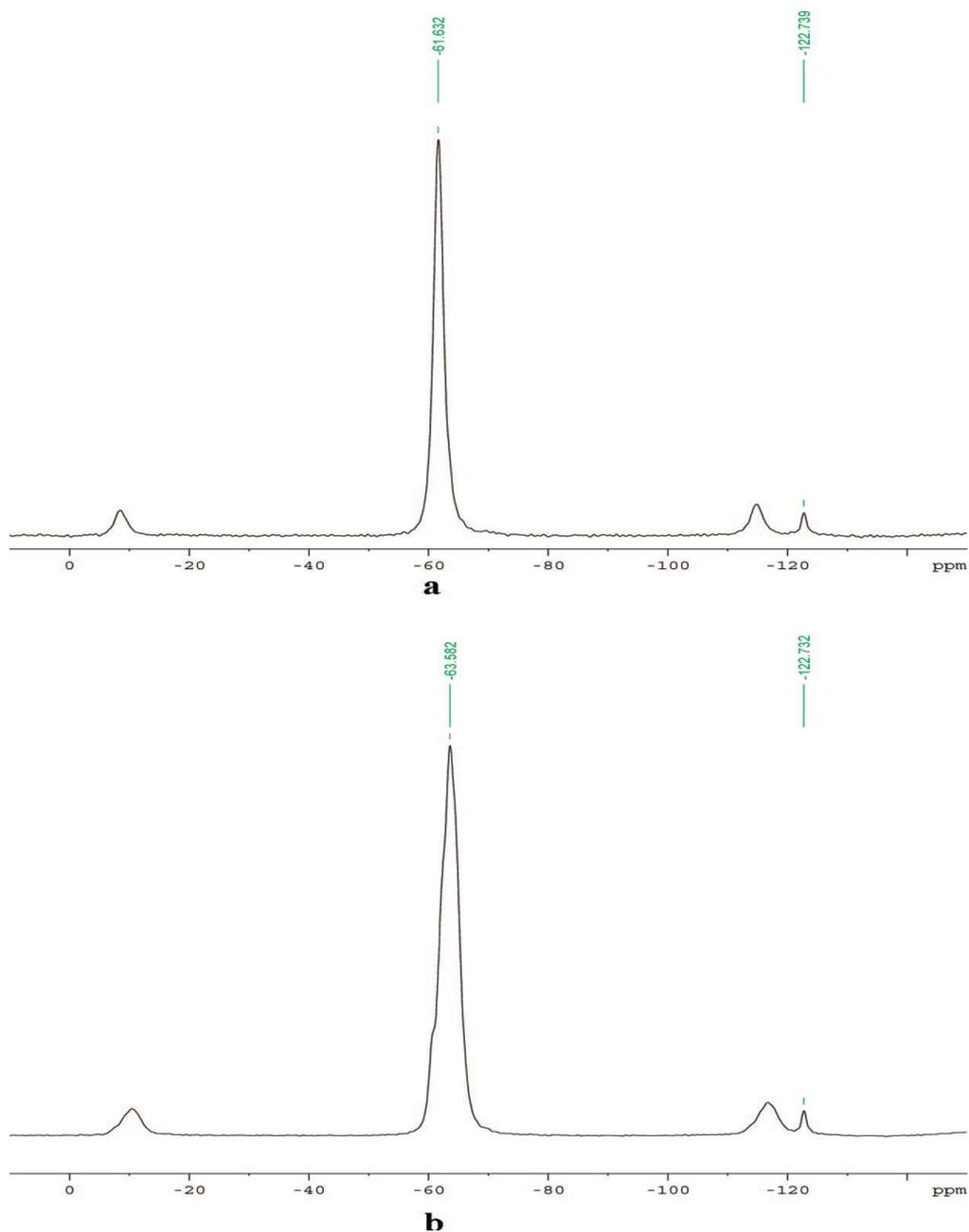


Figure 11 : (a) Spectre MAS RMN du ^{19}F de CuUSY 623K (b) Spectre MAS RMN du ^{19}F de CuUSY 923K

En travaillant sur les interactions entre des zéolithes de type MFI et un composé fluoré, Simon et al.¹⁵⁴ ont mis en évidence que le déplacement chimique du ¹⁹F augmentait vers les valeurs positives lorsque la force d'adsorption de l'espèce était plus importante. C'est ce que nous observons dans notre cas : la zéolithe contenant des protons résiduels, mais aussi plus d'aluminium extra-réseau (623K pendant 48 heures), adsorbe plus fortement le trifluoroacétylène. Cette différence d'adsorption peut expliquer la différence de réactivité, et donc de rendements obtenus, entre ces deux zéolithes. Le signal à -122,7 ppm correspond à des espèces physisorbées.

3.3) Vérification de l'hétérogénéité du système proposé

Un point crucial à vérifier sur notre zéolithe en fonctionnement était le caractère purement hétérogène de la catalyse. Nous devons nous assurer que les transformations des composés soumis aux conditions de notre synthèse s'effectuaient bien, dans ou à la surface de la zéolithe, et non ailleurs. D'autre part, il était aussi possible d'avoir une perte des espèces de cuivre active en solution lors de notre mode opératoire, capable de catalyser la transformation. Dans le cas de la préparation d'un catalyseur hétérogène, trois cas différents peuvent apparaître¹⁵⁵ :

- le métal n'est pas extrait de sa structure et la catalyse est purement hétérogène,
 - le métal n'est pas extrait de sa structure mais l'activité est nulle ou faible. Il n'y a pas de catalyse,
 - le métal est extrait de sa structure et forme un catalyseur homogène en solution.
- La catalyse n'est plus hétérogène.

Nous ne sommes pas dans le second cas puisque nous obtenons des rendements importants. Nous devons à présent nous assurer que nous sommes bien dans le premier cas. Pour cela, une expérience simple existe, il s'agit d'un test mis au point par Sheldon et al.¹⁵⁶. Une réaction est menée dans les conditions de température, de temps, de concentration, établies lors du criblage des conditions opératoires optimales, mais sans l'alcyne de départ. A l'issue de la réaction, le solvant est filtré à chaud puis réutilisé dans les mêmes conditions en ajoutant cette fois le réactif et en écartant le catalyseur hétérogène. Il est important

d'effectuer cette étape à chaud car des espèces métalliques peuvent se réadsorber sur la structure de la zéolithe à froid. Si des espèces métalliques ont été extraites lors de la première manipulation, elles se trouveront en solution lors du second test et seront peut-être capable de catalyser la réaction d'homocouplage.

Nous avons donc effectué ce test avec une molécule de phénylacétylène et après les manipulations successives nous avons pu évaluer le produit d'homocouplage que sous forme de trace. La RMN nous a permis de l'estimer à 3% (Figure 10).

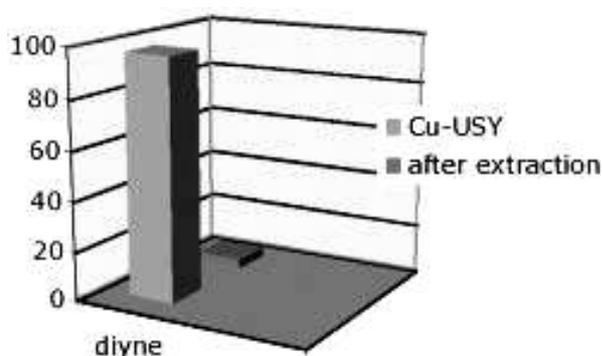


Figure 12 : Test de Sheldon sur l'extraction d'espèce catalytique active et application à l'homocouplage du phénylacétylène

A l'aide de ce test nous pouvons être certains que l'espèce de cuivre majoritairement active est bien supportée sur la zéolithe et ne se trouve pas en solution. Bien qu'il semble y avoir un lessivage progressif du cuivre en solution, celui-ci n'est pas suffisamment actif pour être considéré comme un catalyseur homogène. Ce problème est considéré comme le « cheval de Troie » de la catalyse hétérogène. Il en existe plusieurs formes :

- un catalyseur hétérogène relargue l'essentiel de sa phase active en solution. La catalyse est homogène et à l'issue de la réaction, la phase active est réadsorbée sur le support.
- un catalyseur hétérogène relargue de faibles quantités, parfois 1% seulement, de sa phase active en solution, capable de catalyser la totalité de la réaction et la perd définitivement à l'issue de la réaction.

Dans les deux cas, le recyclage du support solide peut montrer une activité catalytique mais qui ne peut en rien être concluante quant à l'hétérogénéité du système.

Dans notre cas, nous nous trouvons donc bien en présence d'un catalyseur hétérogène car seulement 3% de produits homocouplés ont été détectés. De plus la catalyse semble bien avoir lieu dans la zéolithe puisque la RMN du solide (Figure 11) montre bien l'adsorption forte du substrat dans la zéolithe.

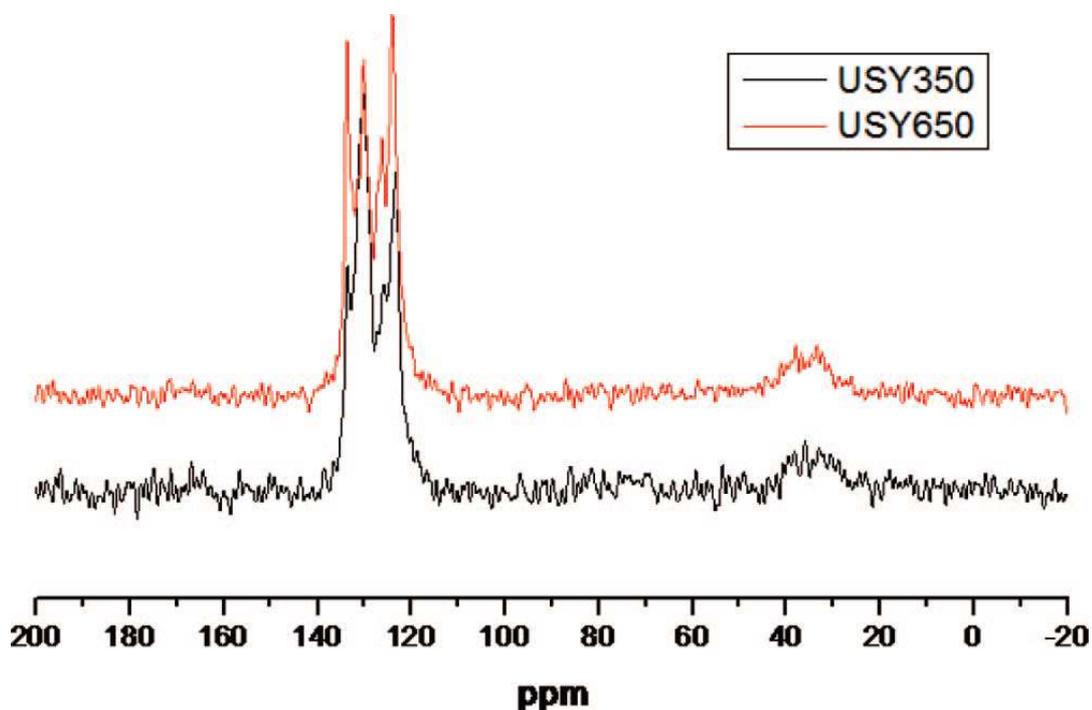


Figure 13 : Spectre MAS RMN du 1H-13C de CuUSY

Pour obtenir ce spectre, la zéolithe a été isolée en cours de réaction avec du phénylacétylène, avant d'être séchée puis évaporée sous vide pendant 24 heures. Les carbones aromatiques du phénylacétylène adsorbés sont bien visibles (120 à 140 ppm) alors que le carbone acétylénique attendu à 70 ppm est difficilement observable. La présence d'un faible signal large entre 25 et 50 ppm n'était en revanche pas attendue. En travaillant sur les carbones de type diamant à partir d'acétylénure de cuivre, l'équipe de Cataldo et Capitani¹⁵⁷ a déterminé l'origine de ce signal et l'a attribué à des chaînes carbynes. Ces chaînes sont des enchainements de carbones simples (-C-C-) et triples liaisons (-C≡C-).

3.4) Test de recyclage

Suite aux observations concernant l'hétérogénéité, nous nous sommes lancés dans des tests de recyclage catalytique. Plusieurs tests préalables ont été effectués, comme le recyclage après calcination à 450°C ou simple séchage à l'étuve à 110°C, mais les résultats en synthèse de diynes étaient quasiment nuls. Après cela nous avons décidé d'étudier la réduction sous température programmée (TPR) de notre zéolithe après réaction. En effet, suite aux observations préalables, notamment les analyses XPS, le degré d'oxydation du cuivre a changé au cours de réaction. Il semblerait donc qu'un « retour en arrière » vers le cuivre(I) soit indispensable pour éventuellement pouvoir réutiliser le catalyseur. Le résultat de la réduction à température programmée est présenté figure 12.

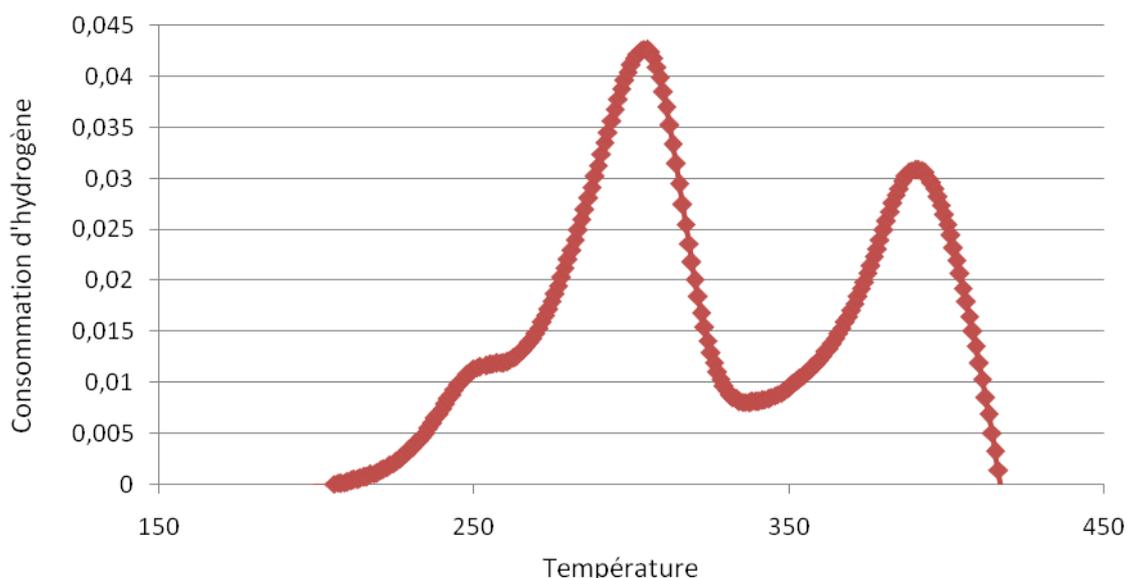


Figure 14 : Réduction en température programmée d'une zéolithe au cuivre après réaction

Cette figure montre deux pics de consommation d'hydrogène distincts. La rampe étant de 15°C/min, soit une manipulation standard, il n'est pas possible de compter toutes les espèces de cuivre présentes dans chaque pic. En effet, chaque pic est la somme de plusieurs pics de consommation d'hydrogène. Chaque espèce de cuivre, en fonction de son environnement aurait eu un pic de consommation différent. Une déconvolution avec des

rampes plus faibles aurait permis de visualiser chacun d'entre eux. Néanmoins, ces deux pics nous suffisent car ils nous permettent de voir la réduction du cuivre(II) en cuivre(I) à 300°C et du cuivre(I) en cuivre(0) à 400°C, ce qui est conforme aux travaux déjà effectués sur la réduction du cuivre^{158,159}. Un pic de consommation plus faible est visible à 250°C. En travaillant sur l'oxydation du monoxyde de carbone (CO) en dioxyde de carbone (CO₂) à l'aide de catalyseur de type CuO/Al₂O₃, l'équipe de Luo et al.¹⁶⁰ a fait une observation similaire. En couplant les résultats de TPR avec des DRX, ils ont attribué ce premier pic de réduction à la celui des oxydes de cuivre de surface.

Suite à ces résultats, nous avons décidé de soumettre une zéolithe au cuivre après réaction à un traitement réducteur sous flux d'hydrogène. La température choisie a été de 300°C pendant 1 heure. Le catalyseur réduit a donc été testé dans une réaction standard du couplage de Glaser en milieu zéolithique (Figure 13).

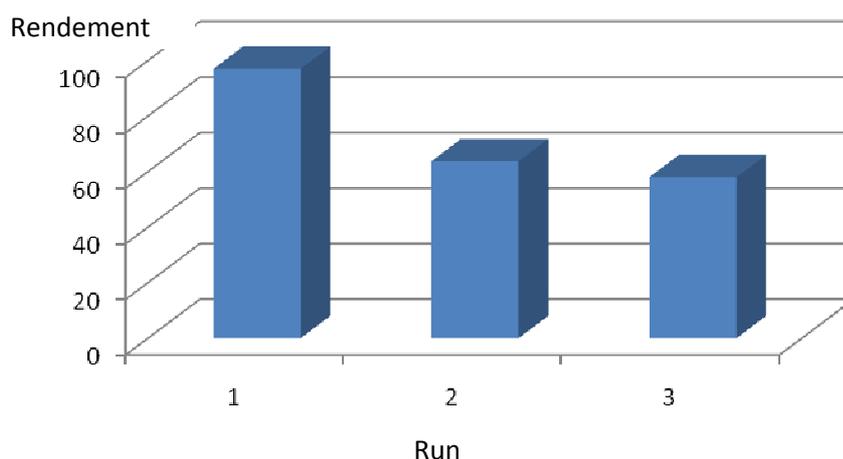


Figure 15 : Recyclage d'une zéolithe au cuivre après réduction sous flux d'hydrogène

Les rendements obtenus lors du second test montrent une baisse d'activité importante en couplage d'alcyne (97% vs 57%). Le troisième essai donne un rendement de l'ordre de 52%. L'information importante issue de ces tests est la perte d'activité de l'ordre de 40% entre le premier et le second test. L'explication peut provenir d'un lessivage d'une espèce active de cuivre ne résistant pas aux conditions expérimentales. Cette espèce, initialement attachée à la zéolithe, serait passée en solution au cours des 15 heures de réaction et se serait progressivement désactivée (3% de rendement en diynes après le test

de Sheldon). En effet, sachant que 78% des protons sont échangés et que nous travaillons à 1,1 équivalent en rapport molaire de Cu/Al, il subsiste après échange cationique 32% de cuivre présent dans la zéolithe. Cette espèce, non échangée avec le proton, est peut-être simplement déposée à la surface de la zéolithe. Elle serait capable de catalyser le couplage de Glaser mais serait extraite lors de la première manipulation en solution. Ce qui expliquerait la chute drastique entre le premier et le second test. En revanche entre le second et le troisième test, l'activité catalytique semble se stabiliser.

3.5) Proposition mécanistique

Le couplage de Glaser, malgré ces années d'utilisation, n'a toujours pas été élucidé totalement au niveau de son mécanisme. Cependant, des propositions existent et toutes tendent à montrer le caractère indispensable de l'oxygène moléculaire^{161,162}. Selon les travaux effectués, essentiellement dans les conditions de Hay (utilisation du TMEDA), la formation de complexes binucléaires de cuivre et d'oxygène serait l'étape limitante du couplage de Glaser car endothermique, mais un passage obligatoire. Il semblerait que l'interaction entre l'alcyne et le cuivre(I) s'effectue d'abord par les orbitales π de la triple liaison C-C. L'utilisation du ligand TMEDA assiste ensuite à la déprotonation de l'alcyne terminal. Puis le complexe binucléaire de cuivre et d'oxygène se forme et l'état d'oxydation du cuivre atteindrait III. L'étape finale est ensuite la libération du diyne et la réduction du cuivre à l'état I.

Comme mentionné précédemment, toutes ces suppositions sont faites dans les conditions du couplage de Hay. Le couplage de Glaser en version zéolithique est la première version hétérogène proposée à ce jour avec l'utilisation de zéolithe. Le mécanisme, même s'il est probablement voisin des versions homogènes, n'en reste pas moins différent. Le ligand en version zéolithique étant la zéolithe elle-même, nous proposons un mécanisme sur le schéma 50.

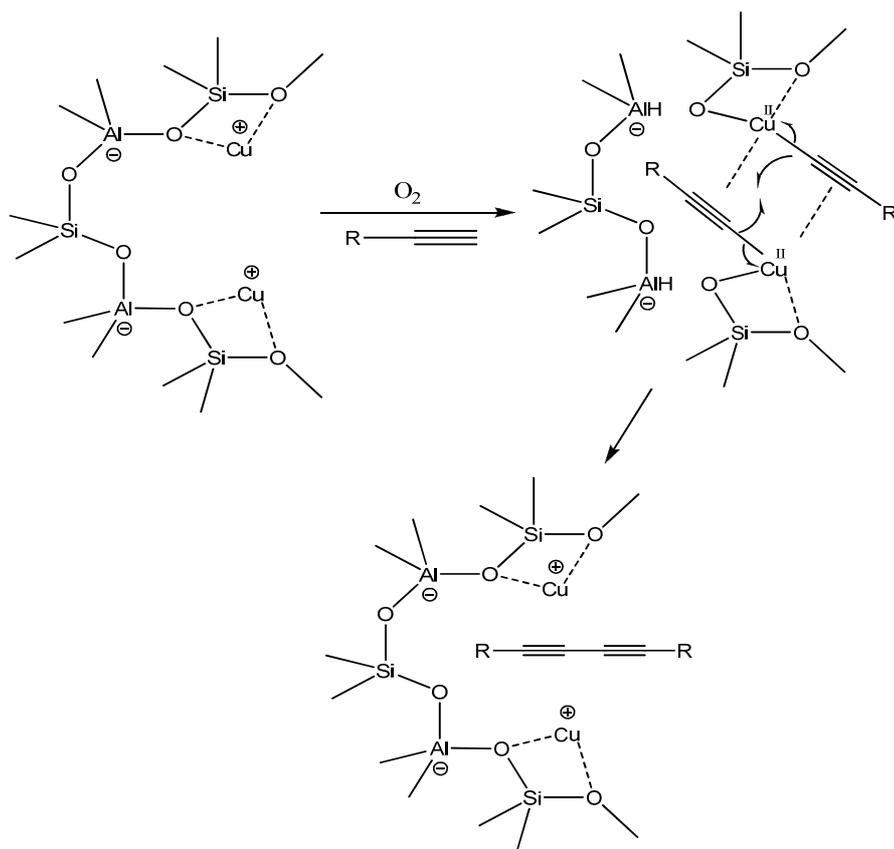


Schéma 50 : Proposition d'un mécanisme pour le couplage de Glaser en version zéolithique

Ce mécanisme proposé implique lui aussi la formation d'un « pseudo » complexe favorisé par la présence de deux atomes de cuivre(I) suffisamment proches pour permettre à deux alcynes d'interagir et de conduire à la formation du diyne.

3.6) Bilan

L'ensemble des analyses et des observations tirées de ce chapitre mettent en évidence la nécessité pour les zéolithes dopées au cuivre(I) de préserver une acidité de Brønsted ainsi qu'une acidité de Lewis promue par les espèces de type EFAL. Cette acidité est capable d'augmenter l'activité des cations Cu^+ environnants.

L'effet de confinement est maximal lorsque la taille des produits obtenus correspond au diamètre des supercages (13 Å) présentes dans les zéolithes de type USY. La figure 16 représente les sites actifs de la zéolithe, à l'intérieur des pores ainsi qu'à la surface de celle-ci.

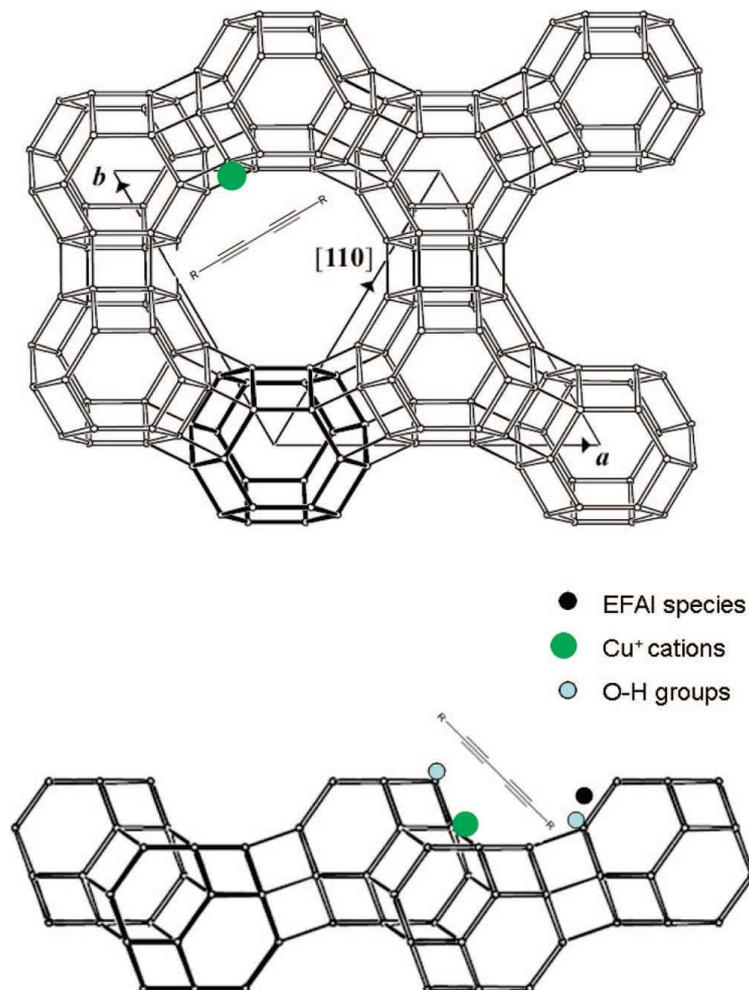


Figure 16 : Schématisation de la distribution et des interactions possibles espèces actives/substrat

Conclusion

Nous avons pu établir avec succès les conditions optimales du couplage de Glaser à l'aide d'une zéolithe au cuivre(I). L'ensemble de ce travail ne s'est pas contenté d'obtenir de bons rendements en synthèse organique mais d'apporter un plus dans la compréhension de ce système.

Les différentes zéolithes au cuivre(I) ont été préparées et caractérisées avec succès. Des informations sur le type de zéolithe, sa quantité mais aussi l'acidité ont permis de sélectionner un type particulier de zéolithe efficace dans ces conditions : une zéolithe HUSY dopée au cuivre(I) à 623K pendant 48 heures donne des résultats quantitatifs pour l'homocouplage du phénylacétylène. D'intéressantes corrélations entre la taille des produits et des pores de la zéolithe ont été mises en évidence.

Ce travail présente donc la première application de zéolithes dopées au cuivre(I) utilisée pour l'homocouplage d'alcynes en version hétérogène. Cette version se montre efficace et tolère de nombreuses fonctionnalités, même des diynes carbohydratés ayant pu être synthétisés. La version présentée s'est affranchie totalement de l'utilisation de ligands, et s'avère totalement sélective et permet une isolation aisée des produits finis, ce qui s'inscrit parfaitement dans le cadre d'une chimie plus respectueuse de l'environnement.

Références

- ⁹³ Bolhmann, F. ; Burkhardt, H. ; Zdero, C. ; *Naturally Occurring Acetylenes*, Academic Press, New York, **1973**
- ⁹⁴ Diederich, F. ; Stang, P. J. ; Tikwinski, R. R. ; *Acetylene Chemistry : Chemistry, Biology, and Material Science*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**
- ⁹⁵ Gholami, M. ; Tykwinski, R. R. ; *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4997-5027
- ⁹⁶ Ter Wiel, M. K. J. ; Odermatt, S. ; Schanen, P. ; Seiler, P. ; Diederich, F. ; *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3449-3462
- ⁹⁷ Maraval, R. V. ; Chauvin, R. ; *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5317-5343
- ⁹⁸ Santoyo-Gonzales, F. ; Torres-Pinedo, A. ; Sanchez-Ortega, A. ; *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 4409-4414
- ⁹⁹ Glaser, C. ; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 422-424
- ¹⁰⁰ Baeyer, A. ; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, 15, 50-56
- ¹⁰¹ Zalkind, Y. S. ; Aizikovitch, M. A. ; *J. Gen. Chem. USSR* **1937**, 7, 227-233
- ¹⁰² Reppe, W. ; *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1955**, 596, 1-224
- ¹⁰³ Eglinton, G. ; Galbraith, A. R. ; *Chem. Ind. (London)* **1956**, 737-738
- ¹⁰⁴ Sondheimer, F. ; *Pure Appl. Chem.* **1963**, 7, 363-388
- ¹⁰⁵ Hay, A. S. ; *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3320-3321
- ¹⁰⁶ a) Chodkiewicz, W. ; Cadiot, P. ; *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1955**, 241, 1055-1057 ; b) Chodkiewicz, W. ; *Ann. Chim. (Paris)* **1957**, 2, 819-869 ; c) Cadiot, P. ; Chodkiewicz, W. ; *Chemistry of Acetylenes* (Ed : H. G. Viehe), Dekker, New York, **1969**, Chap. 9, 597-647
- ¹⁰⁷ Ikegashira, K. ; Nishihara, Y. ; Hirabayashi, K. ; Mori, A. ; Hiyama, T. ; *Chem. Commun.* **1997**, 1039-1040
- ¹⁰⁸ Heck, R. F. ; Nolley, J. P. ; *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2320
- ¹⁰⁹ Miyaura, N. ; Yamada, K. ; Suzuki, A. ; *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3437-3440
- ¹¹⁰ Lei, A. ; Srivastava, M. ; Zhang, X. ; *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1969-1971
- ¹¹¹ Sonogashira, K. ; Tohda, Y. ; Hagihara, N. ; *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467-4470

-
- ¹¹² Chassaing, S. ; Kumarraja, M. ; Sani Souna Sido, A. ; Pale, P. ; Sommer, J. ; *Org. Lett.* **2007**, 9, 883-886
- ¹¹³ Chassaing, S. ; Sani Souna Sido, A. ; Alix, A. ; Kumarraja, A. ; Pale, P. ; Sommer, J. ; *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 6713-6721
- ¹¹⁴ Grunert, W. ; Hayes, N. W. ; Joyner, R. W. ; Shpiro, E. S. ; Siddiqui, M. R. ; Baeva, G. N. ; *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 10832-10846
- ¹¹⁵ Delahay, G. ; Villagomez, E. A. ; Ducere, J. M. ; Berthomieu, D. ; Goursot, A. ; Coq, B. ; *Chem. Phys. Chem.* **2002**, 3, 686
- ¹¹⁶ Chen, H. Y. ; Chen, L. ; Lin, J. ; Tan, K. L. ; Li, J. ; *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1417-1423
- ¹¹⁷ Drake, I. J. ; Zhang, Y. ; Briggs, D. ; Lim, B. ; Chau, T. ; Bell, A. T. ; *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 11654
- ¹¹⁸ King, S. T. ; *Catal. Today* **1997**, 33, 173-182
- ¹¹⁹ King, S. T. ; *J. Catal.* **1996**, 161, 530-538
- ¹²⁰ Fowkes, A. J. ; Ibberson, R. M. ; Rosseinsky, M. J. ; *Chem. Mater.* **2002**, 14, 590
- ¹²¹ Hüber, G. ; Rauhut, G. ; Stoll, H. ; Roduner, E. ; *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 8568-8573
- ¹²² Li, Z. ; Xie, K. ; Slade, R. C. T. ; *Appl. Catal. A : Gen.* **2001**, 209, 107-115
- ¹²³ Louis, B. ; Walspurger, S. ; Sommer, J. ; *Catal. Lett.* **2004**, 93, 81-84
- ¹²⁴ Karge, H. G. ; Wichterlova, B. ; Beryer, H. K. ; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, 88, 1345
- ¹²⁵ Tessonier, J. P. ; Louis, B. ; Walspurger, S. ; Sommer, J. ; Ledoux, M. J. ; Pham-Huu, C. ; *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 10390
- ¹²⁶ Brunauer, S. ; Emmett, P. H. ; Teller, E. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309
- ¹²⁷ Corma, A. ; Martinez-Triguero, J. ; Valencia, S. ; Benazzi, E. ; Lacombe, S. ; *J. Catal.* **2002**, 206, 125-133
- ¹²⁸ Karge, H. G. ; Dondur, V. ; *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 765-772
- ¹²⁹ Lonyi, F. ; Lunsford, J. H. ; *J. Catal.* **1992**, 136, 566
- ¹³⁰ Mothe-Esteves, P. ; Louis, B. ; *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 16793

-
- ¹³¹ Xu, B. ; Bordiga, S. ; Prins, R. ; Van Bokhoven, J. A. ; *Appl. Catal. A* **2007**, 333, 245-253
- ¹³² Corma, A. ; Martinez, A. ; Martinez, C. ; *Appl. Catal. A* **1995**, 134, 169-182
- ¹³³ Barthomeuf, D. ; *J. Phys. Chem* **1979**, 83, 249-256
- ¹³⁴ Lohse, U. ; Parlitz, B. ; Patzelova, V. ; *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 3677-3683
- ¹³⁵ Brunner, E. ; Ernst, H. ; Freude, D. ; Frohlich, T. ; Hunger, M.; Pfeifer, H. ; *J. Catal.* **1991**, 127, 34
- ¹³⁶ Motz, J. L. ; Heinichen, H. ; Holderich, W. F. ; *J. Mol. Catal. A* **1998**, 136, 175-184
- ¹³⁷ Haouas, M. ; Kogelbauer, A. ; Prins, R. ; *Catal. Lett.* **2000**, 70, 61
- ¹³⁸ Armitage, J. B. ; Cook, C. L. ; Entwistle, N. ; Jones, E. R. H. ; Whiting, M. C. ; *J. Chem. Soc.* **1952**, 1998-2005
- ¹³⁹ Van Santen, R. A. ; de Man, A. J. M. ; Jacobs, W. P. J. H. ; Teunissen, E.H. ; Kramer, G. J. ; *Catal. Lett.* **1991**, 9, 273-286
- ¹⁴⁰ Derouane, E. G. ; *A Molecular View of Heterogeneous Catalysis*, De Boeck University, Brussels, **1998**
- ¹⁴¹ Chassaing, S. ; Sani Souna Sido, A. ; Alix, A. ; Kumarraja, M. ; Pale, P. ; Sommer, J. ; *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 6713–6721
- ¹⁴² Chen, Y. ; Zhang, Y. M. ; Liu, Y. ; *Chem. Commun.* **2010**, 46, 5622-5633
- ¹⁴³ Rekharsky, M. V. ; Inoue, Y. ; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1875–1917
- ¹⁴⁴ Uekama, K. ; Hirayama, F. ; Irie, T. ; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2045–2076
- ¹⁴⁵ Breslow, R. ; Dong, S. D. ; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1997–2011
- ¹⁴⁶ Bimalendu, R. ; *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 3783–3787
- ¹⁴⁷ Jin, X. ; Yang, R. ; Jin, P. ; Xiao, Q. ; Ju, Y. ; *Synthesis* **2007**, 2967–2972
- ¹⁴⁸ Roy, R. ; Das, S. K. ; Hernando-Mateo, F. ; Santoyo-Gonzalez, F. ; Gan, Z. ; *Synthesis* **2001**, 1049–1052
- ¹⁴⁹ Ishihara, T. ; Kagawa, M. ; Hadama, F. ; Takita, Y. ; *J. Catal.* **1997**, 169, 93
- ¹⁵⁰ Siemsen, P. ; Livingston, R. C. ; Diederich, F. ; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 2632-2657

-
- ¹⁵¹ Derouane, E. ; *J. Catal.* **1986**, 100, 541
- ¹⁵² Sastre, G. ; Corma, A. ; *J. Mol. Catal. A* **2009**, 305, 3-7
- ¹⁵³ Kuhn, P. ; Pale, P. ; Sommer, J. ; Louis, B. ; *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 2903-2910
- ¹⁵⁴ Simon, A. ; Delmotte, L. ; Chezeau, J. M. ; Janin, A. ; Lavalley, J. C. ; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 1659
- ¹⁵⁵ Arends, I. W. C. E. ; Sheldon, R. A. ; *Applied Catalysis A* **2001**, 212, 175-187
- ¹⁵⁶ Sheldon, R. A. ; Wallau, M. ; Arends, I. W. C. E. ; Schuchardt, U. ; *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 485
- ¹⁵⁷ Cataldo, F. ; Capitani, D. ; *Mater. Chem. Phys.* **1999**, 59, 225-231
- ¹⁵⁸ Kefirov, R. ; Penkova, A. ; Hadjiivanov, K. ; Dzwigaj, S. ; Che, M. ; *Micropor. Mesopor. Mat.* **2008**, 116, 180-187
- ¹⁵⁹ Richter, M. ; Fait, M. J. G. ; Eckelt, R. ; Schneider, M. ; Radnik, J. ; Heidemann, D. ; Fricke, R. ; *J. Catal.* **2007**, 245, 11
- ¹⁶⁰ Luo, M. F. ; Fang, P. ; He, M. ; Xie, Y. L. ; *J. Mol. Catal. A* **2005**, 239, 243-249
- ¹⁶¹ Reddy, K. V. ; Jin, S-J. ; Arora, P. K. ; Sfeir, D. S. ; Maloney, S. C. F. ; Urbach, F. L. ; Sayre, L. M. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2332-2340
- ¹⁶² Fomina, L. ; Vazquez, B. ; Tkatchouk, E. ; Fomine, S. ; *Tetrahedron* **2002**, 58, 6741-6747

Conclusion générale

La première partie de cette étude concernait l'application des zéolithes acides dans des réactions de chloration d'aromatiques, connues pour la nécessité d'une activation acide forte. L'agent de chloration choisi, le TCCA, un agent de chloration solide et facile à manipuler, nous a permis de mettre en place un nouveau procédé de chloration. La première étape consistait à la chloration d'aromatiques activés et faiblement activés. Pour cela, une manipulation en phase liquide/solide a été mise au point. Les solvants choisis sont le dichlorométhane, pour des chloration à température ambiante, et le dichloroéthane, pour des chloration à 80°C. Ainsi la chloration du toluène est possible dans le dichlorométhane et conduit à une conversion de 95% en produits chlorés. Dans les mêmes conditions, le chlorobenzène, aromatique faiblement désactivé, ne conduit qu'à 33% de conversion. L'utilisation du dichloroéthane et l'augmentation de la température a permis de convertir 75% du chlorobenzène à 80°C.

La principale limitation des réactions de chloration d'aromatiques est la désactivation de l'aromatique par des groupements électroattracteurs. Nous avons donc comme cible de pouvoir chlorer le nitrobenzène, aromatique fortement désactivé. Les conditions liquide/solide mises au point n'ont conduit qu'à une conversion de 37% du nitrobenzène à 80°C. Un procédé en continu, en phase solide/gaz, permettant de s'affranchir des limitations de température a donc été établi. Plusieurs manipulations à températures plus élevées (120°C à 180°C) ont donc été effectuées. Il en ressort qu'il est possible de convertir 92,5% du nitrobenzène à 180°C et d'obtenir une sélectivité de 93% à 120°C en produits monochlorés.

La seconde partie du manuscrit concernait la préparation, la caractérisation ainsi que l'utilisation de zéolithes dopées au cuivre(I) en synthèse organique, avec comme réaction cible, le couplage de Glaser. Les diverses préparations et caractérisations ont permis d'établir des relations structure/activité importante. Ainsi, il est nécessaire pour les zéolithes

dopées de conserver à la fois l'acidité de Brønsted et de Lewis, afin d'améliorer grandement l'efficacité du couplage (45% vs 97% pour le phénylacétylène). De plus, les zéolithes ayant des diamètres de pores les plus adéquats s'avéraient les plus efficaces.

L'utilisation de ces zéolithes dopées au cuivre(I) en synthèse organique conduit à une grande conversion et sélectivité. En effet, les rendements obtenus sont bons voir excellents (74% à 97%) et seul le produit d'homocouplage est obtenu. De plus, la facilité d'extraction des produits offre un plus lors de cette synthèse, puisque dans la plupart des cas, les colonnes de purification n'étaient pas nécessaires.

Les travaux présentés dans ce manuscrit concernent l'utilisation des zéolithes en chimie organique. Quelles soient utilisées sous leur forme acide ou dopées au cuivre(I), ces catalyseurs hétérogènes sont tout indiqués dans le cadre d'une chimie plus respectueuse de l'environnement. En effet, dans le cas de la chloration, les produits utilisés (acide et agent de chloration) ne présentent que peu de dangers de manipulation et le couplage de Glaser s'affranchit de l'utilisation de ligand.

Partie expérimentale

Chapitre 2 : Zéolithes et acidité : Vers un nouveau procédé de chloration

Procédure générale de chloration en phase solide/liquide:

Dans un ballon à fond rond de 5 mL, 0,33 mmol (0,33 eq) de TCCA, 0,33 mmol (0,33 eq) d'acide solide (0,33 mmol basé sur la teneur en sites acides de Brönsted en mmol/g) et 1 mmol de l'aromatique à chlorer, y sont introduits. 3 mL de dichlorométhane y sont ajoutés et la réaction est mise sous agitation pendant 24 heures. Le mélange est ensuite filtré et analysé par chromatographie en phase gaz.

Procédure générale de chloration en phase solide/gaz:

La zéolithe préalablement calcinée 5 heures à 550°C et le TCCA sont mixées à l'aide d'un mortier. Le mélange est ensuite placé dans le réacteur et connecté au flux d'azote. Une fois la température de programmation atteinte, le by-pass de nitrobenzène est ouvert et le piège à froid alimenté en azote liquide. La collecte dure 5 heures. Le by-pass de nitrobenzène est fermé et la collecte continue encore 30 minutes. Le flux d'azote est finalement coupé, le piège à froid est pesé et les produits de chloration sont récupérés au dichlorométhane avant d'être analysés par chromatographie en phase gaz.

Analyse par chromatographie en phase gaz :

Les échantillons sont injectés dans un chromatographe Hewlett Packard 5890 Series II. La colonne Hewlett Packard est de type Pona (crosslinked methyl silicone gum, 50 m × 0.5 mm × 0.5 µm). La programmation est la suivante : 150°C pendant 22 minutes puis 10°C/min jusqu'à 270°C. Un exemple de chromatogramme résultant est joint au manuscrit.

Chapitre 3 : Zéolithes au cuivre(I): Application en chimie organique

Caractérisation des zéolithes au cuivre(I):

DRX : pour obtenir les diffractogrammes, les échantillons sont passés sur un diffractomètre Bruker D8 Advance muni d'un détecteur au nickel filtré par une radiation $K\alpha$ du cuivre (1,5406 Å) sur une gamme 2θ de 5-50° avec un pas de détecteur de 0,02° et 2 s. La cristallinité des CuUSY est estimée par rapport à la HUSY de référence. Les intensités de réflexion comparées sont les suivantes : (331), (533), (642), (555).

BET : la surface spécifique des CuUSY a été déterminée par mesure d'adsorption-désorption d'azote à la température de 77 K suivant la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (Micrometrics sorptometer Tri Star 3000). Les échantillons sont préalablement dégazés à 573 K pendant 4 heures pour éliminer l'humidité adsorbée à la surface et dans les pores de la zéolithe.

XPS : la spectroscopie des photons X a été effectuée à l'aide d'un spectromètre de type Thermo VG Scientific équipé d'une double anode de radiation Al ($K\alpha$ de 1486,6 eV) et de Mg ($K\alpha$ de 1453,6 eV), toutes deux non chromatiques. Le détecteur est multisource opérant en mode constant. La résolution du système est estimée à 0.55 eV. Les spectres sont référencés sur le signal à 285 eV du carbone aliphatique de contamination C1s.

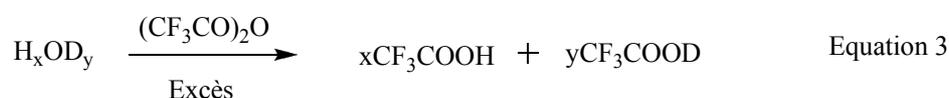
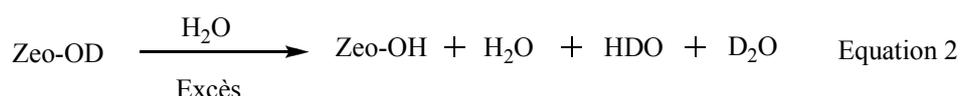
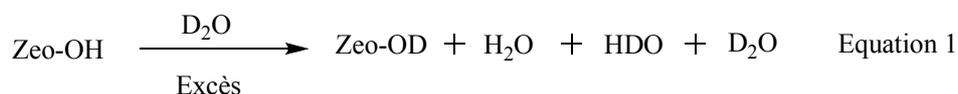
RMN MAS ^{27}Al : la résonance magnétique nucléaire a été faite à l'aide d'un spectromètre de type Bruker DSX 400 opérant à $B_0 = 9.4$ T (fréquence $\nu_0 = 104.2$ MHz). Pour toutes les expériences, une pulsation de 0.7 μs avec un délai de recyclage de 1 s a été utilisée. La fréquence de rotation était de 8 kHz. Les mesures ont été effectuées à température interne avec comme étalon externe $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

RMN MAS ^{19}F : la résonance magnétique nucléaire a été faite à l'aide d'un spectromètre de type Bruker MSL 300 opérant à 282.4 MHz utilisant une sonde Doty 4-mm. Un temps de pulsation de 4 μs avec un délai de recyclage de 6 ou 10 s et une rotation de 7-8 kHz ont été utilisés.

CP RMN MAS ^1H - ^{13}C : la résonance magnétique nucléaire a été faite à l'aide d'un spectromètre de type Bruker Avance II 300 ($B_0 = 7.1 \text{ T}$) opérant à 75.47 MHz. Les échantillon sont introduits dans un tube cylindrique de 4 mm de diamètre en zircone et mis en rotation à la fréquence de 12 kHz. Les expériences ont été effectuées avec une durée de pulsation du proton $\pi/2$ de 5 μs , un temps de contact de 1.5 ms et un délai de recyclage de 8 s.

Titration des zéolithes : l'acidité de Brønsted a été évaluée avec les techniques mises au point^{163,164} au sein du laboratoire. Les titrations sont effectuées à l'aide d'un système de flux en continu contrôlé par un régulateur Brooks 5850E. Les températures sont contrôlées à l'aide d'un thermocouple. Un résumé du protocole est décrit ci-dessous :

- 300 mg de zéolithe à titrer est introduite dans un réacteur et activée à 450°C pendant 1 heure sous flux d'azote sec,
- la température est ensuite baissée à 200°C avant le lancement de la titration,
- la deutération s'effectue à 200°C pendant 1 heure en passant le flux d'azote dans un tube en U contenant D_2O (équation 1). L'excès de D_2O est éliminé par passage d'azote sec à 200°C pendant 1 heure supplémentaire,
- le deutérium de la zéolithe est ensuite à nouveau échangé par un proton à 200°C pendant 1 heure à l'aide du flux d'azote passant par un tube en U contenant H_2O (équation 2),
- durant la manipulation précédente, l'eau partiellement échangée H_xOD_y est collectée dans un tube en U refroidit à -117°C. La masse d'eau récoltée est pesée,
- les protons et deutérium sont ensuite piégés par acétylation en utilisant de l'anhydride trifluoroacétique (équation 3) en double excès. La solution est mélangée à un standard interne de $\text{CDCl}_3(10\%)/\text{CHCl}_3$, avant d'être analysée par un spectromètre de type Bruker AM400 (400MHz),
- l'intégration des différents signaux $\text{CF}_3\text{COOH(D)}$ et CH(D)Cl_3 sur les spectres ^1H et ^2H permettent une détermination précise de la proportion H/D de l'échantillon.



Procédure générale du dopage des zéolithes au cuivre(I):

La zéolithe HUSY (CBV500 Zeolyst international Si/Al : 2.8) est obtenue après calcination de la NH_4USY à 550°C pendant 5 heures. 1 g de HUSY est mélangé à l'aide d'un mortier à la quantité appropriée de CuCl (Aldrich, pureté >99%, point de fusion 530°C) pour obtenir un ratio Cu/Al de 1,1. Le mélange est chargé dans un réacteur tubulaire et connecté à un flux d'azote de 40 mL/min avant d'être chauffé à 350°C pendant 15 à 69 heures. Après échange, le matériau de couleur brun/beige est stocké à l'abri de l'air, de la lumière et de l'humidité.

Procédure générale du couplage de Glaser en version zéolithique :

Dans une suspension contenant 70 mg (0,3 eq) de CuUSY et 3 mL de DMF est ajouté 1 mmol (1 eq) d'alcyne terminal. Le mélange est chauffé à 110°C pendant la nuit (15 heures) avec une agitation vigoureuse puis laissé à refroidir. La mixture est ensuite reprise dans du dichlorométhane (25 mL) et filtrée sur membrane en nylon ($0,2\ \mu\text{m}$). Le filtrat est lavé 3 fois avec des portions de 25 mL d' HCl 0,1 M. La phase organique est séchée avec MgSO_4 puis filtrée. L'évaporation du solvant permet l'obtention du produit d'homocouplage avec une pureté supérieure à 95% d'après la RMN. Une colonne de purification (pentane/acétate d'éthyle) est effectuée si nécessaire.

Procédure générale de réduction à température programmée :

L'échantillon CuUSY est réduit sous flux de 50 mL/min d'hydrogène (10% H_2 dans de l'argon). La rampe appliquée est de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ de température ambiante à 900°C .

Données analytiques des produits obtenus :

La plupart des produits synthétisés par la version zéolithique du couplage de Glaser sont connus. Pour les produits $2a^{165}$, $2b^{164}$, $2c^{164}$, $2d^{164}$, $2e^{166}$, $2f^{167}$, $2g^{168}$, $2h^{169}$, $2i^{170}$, $2j^{171}$, $2k^{172}$, $2l^{171}$, les données analytiques sont disponibles via les références.

Hexadeca-1,7,9,15-tetrayne (2i) :

RMN ¹H (CDCl₃, 300MHz) : δ = 1.64 (m, 8H), 1.94 (t, J=2.7Hz, 2H), 2.21 (m, 4H), 2.28(m, 4H) ppm. RMN ¹³C (CDCl₃, 75MHz) : δ = 17.9 (2C), 18.7 (2C), 27.2 (2C), 27.4 (2C), 65.6 (2C), 68.6 (2C), 77.0 (2C), 83.9 (2C) ppm.

1,6-Di-O-(α-D-acetamido-2-deoxy-3,4,6-O-triacetylglucopyranosyl)-hexa-2,4-diyne-1,6-ol (2m) :

Rendement : 74% ; Solide blanc ; Point de fusion : 105°C ; [α]²⁰₅₈₉ = +41,2 (c=1.0, CHCl₃)

IR (neat) : ν = 3293, 2954, 1738, 1661, 1535, 1435, 1367, 1217, 1119, 1080, 1026 cm⁻¹

RMN ¹H (CDCl₃, 300MHz) : δ = 5.76 (d, J_{NH,2}=9.5Hz, 2H, NH), 5.21 (t, J_{3,4}=J_{3,2}=9.5Hz, 2H, H³), 5.14 (t, J_{4,3}=J_{4,5}=9.5Hz, 2H, H⁴), 4.98 (d, J_{1,2}=3,7Hz, 2H, H¹), (dt, J_{2,3}=J_{NH-2}=9.5Hz, J_{2,1}=3,7Hz, 2H, H²), 4.34 (s, 4H, -CH₂-CC-), 4.24 (dd, J_{6a,6b}=12.4Hz, J_{6a,5}=4.2Hz, 2H, H^{6a}), 4.10 (dd, J_{6a,6b}=12,4Hz, J_{6b,5}=2,4Hz, 2H, H^{6b}), 3.97 (ddd, J_{5,4}=9.5Hz, J_{5,6a}=4.2Hz, J_{5,6b}=2.4Hz, 2H, H⁵), 2.09 (s, 6H, -OAc), 2.02 (s, 6H, -OAc), 2.01 (s, 6H, -OAc), 1.97 (s, 6H, -NHAc) ppm. RMN ¹³C (CDCl₃, 75MHz) : δ = 171.3 (C=O acetate), 170.7 (C=O acetate), 170.0 (C=O acetate), 169.2 (C=O acetamide), 96.8 (C¹), 74.5 (-CH₂-CC-), 70.9 (C³), 70.7 (-CH₂-CC-), 68.4 (C⁵), 67.9 (C⁴), 61.7 (-CH₂-CC-), 56.0 (C⁶), 51.6 (C²), 23.2 (-CH₃ de -NHAc), 20.7 (-CH₃ de -OAc), 20.6 (-CH₃ de -OAc), 20.6 (-CH₃ de -OAc) ppm.

HRMS (ESI, mode positif) : m/z calculé pour C₃₄H₄₄N₂O₁₈Li 775.2744 ; trouvé 775.2782 [M+Li]⁺.

1,6-Di-O-(α-D-2,3,4-O-triacetyl-6-methylglucuronyl)-hexa-2,4-diyne-1,6-ol (2n) :

Rendement : 85% ; Solide blanc ; Point de fusion : 179-182°C ; [α]²⁰₅₈₉ = -75 (c=0.5, CHCl₃)

IR (neat) : ν = 2955, 1748, 1439, 1368, 1246, 1221, 1151, 1120, 1097, 1036 cm⁻¹

RMN ¹H (CDCl₃, 300MHz) : δ = 5.27 (dd, J_{3,4}=9.2Hz, J_{3,2}=9Hz, 2H, H³), 5.20 (dd, J_{4,3}=9.2Hz, J_{4,5}=9.5Hz, 2H, H⁴), 5.00 (dd, J_{2,3}=9Hz, J_{2,1}=7,6Hz, 2H, H²), 4.77 (d, J_{1,2}=7,6Hz, 2H, H¹), 4.46 (s, 4H, -CH₂-CC-), 4.07 (d, J_{5,4}=9.5Hz, 2H, H⁵), 3.72 (s, 6H, -OAc), 2.05 (s, 6H, -OAc), 2.00 (s, 6H, -OAc), 1.99 (s, 6H, -OAc) ppm. RMN ¹³C (CDCl₃, 75MHz) : δ = 170.0 (C=O acetate), 169.3 (C=O acetate), 169.2 (C=O acetate), 167.0 (C=O methyl ester), 98.2 (C¹), 74.0 (-CH₂-CC-), 72.5 (C²), 71.8 (C³), 71.0 (-CH₂-CC-), 70.8 (C⁵), 69.2 (C⁴), 56.5 (-CH₂-CC-), 52.9 (-OCH₃), 20.6 (-CH₃ de -OAc), 20.5 (-CH₃ de -OAc), 20.4 (-CH₃ de -OAc) ppm.

HRMS (ESI, mode positif) : m/z calculé pour C₃₂H₃₈O₂₀Li 749.2111 ; trouvé 749.2026 [M+Li]⁺.

Références

- ¹⁶³ Louis, B. ; Walspurger, S. ; Sommer, S. ; *J. Catal. Lett.* **2004**, 93, 81
- ¹⁶⁴ Walspurger, S. ; Louis, B. ; *Appl. Catal. A* **2008**, 336, 109
- ¹⁶⁵ Li, J. H. ; Liang, Y. ; Xie, Y. X. ; *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 4393-4396
- ¹⁶⁶ Alonso, D. A. ; Nàjera, C. ; Pacheco, C. ; *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 1146-1158
- ¹⁶⁷ Vlassa, M. ; Ciocan-Tarta, I. ; Margineanu, F. ; *Tetrahedron* **1996**, 52, 1337-1342
- ¹⁶⁸ Yan, J. ; Wu, J. ; Jin, H. ; *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3636-3639
- ¹⁶⁹ Suzuki, H. ; Aihara, M. ; Yamamoto, H. ; Takamoto, Y. ; Ogawa, T. ; *Synthesis* **1988**, 236-238
- ¹⁷⁰ Sondheimer, F. ; Amiel, Y. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5817-5820
- ¹⁷¹ Ullman, A. ; Manassen, J. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6540-6544
- ¹⁷² Roy, R. ; Das, S. K. ; Hernando-Mateo, F. ; Santoyo-Gonzalez, F. ; Gan, Z. ; *Synthesis* **2001**, 1049-1052

Index des abréviations

Ar : Aromatique

BEA : Béta

BET : Brunauer–Emmett-Teller

CP : Polarisation croisée

Cu^I-zeolithe : Zéolithe dopée au cuivre(I)

DCE : Dichloroéthane

DMF : N-diméthylformamide

DRX : Diffraction des rayons X

E⁺ : Espèce électrophile

EFAL : Aluminium extra-réseau

Eq : Equivalent

FAU : Faujasite

H₀ : Fonction de Hammett

HUSY : Zéolithe Y ultrastabilisée sous forme H

HY : Zéolithe Y sous forme H

MAS : Angle magique

M-Chloro : Méta-chlorobenzène

MCM-41 : Silice mésoporeuse

MFI : Zéolithe de structure ZSM-5

MOR : Mordénite

MTG : Methanol to gasoline

NCS : N-Chlorosuccinimide

NO_x : Oxyde d'azote

NXS : N-halosuccinimide

PFR : Réacteur à écoulement piston

Re : Nombre de Reynolds

RMN : Résonance magnétique nucléaire

SEAr : Substitution aromatique électrophile

SSA : Surface spécifique d'adsorption

TCCA : Acide trichloroisocyanurique

TEMPO : 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl

TMEDA : N,N,N',N'- tétraméthyléthylènediamine

TPD : Désorption à température programmée

TPR : Réduction à température programmée

XPS : Spectroscopie des photons X

ZEOH : Zéolithe sous forme H

Liste des tables

Equations :

Equation 1 : Equilibre acido-basique entre l'acide acétique et l'eau

Equation 2 : Détermination de la constante de Hammett

Equation 3 : Equilibre d'autoprotonation

Equation 4 : Formation de l'ion nitronium

Equation 5 : Equilibre d'un sel de nitronium en milieu superacide

Equation 6 : Echange H/D des groupes hydroxyles d'une zéolithe

Figures :

Figure 1 : Structure des zéolithes a) FAU, b) BEA, c) MFI

Figure 2 : Spectre d'analyse de chromatographie en phase gaz

Figure 3 : Récapitulatif des conversions et rendements obtenus lors des diverses manipulations

Figure 4 : 3QMAS RMN 27Al d'une zéolithe HUSY

Figure 5 : 3QMAS RMN 27Al de HUSY mixée avec du TCCA

Figure 6 : DRX d'une zéolithe de type HUSY

Figure 7 : DRX des différentes zéolithes dopées au cuivre(I)

Figure 8 : Spectre MAS RMN de 27Al de Cu-USY-623 K (a) and Cu-USY-923 K (b)

Figure 9 : Efficacité de l'homocouplage du phénylacétylène en fonction du type de zéolithe

Figure 10 : Corrélation taille/rendement des produits obtenus

Figure 11 : (a) Spectre MAS RMN du 19F de CuUSY 623K (b) Spectre MAS RMN du 19F de CuUSY 923K

Figure 12 : Test de Sheldon sur l'extraction d'espèce catalytique active et application à l'homocouplage du phénylacétylène

Figure 13 : Spectre MAS RMN du 1H-13C de CuUSY

Figure 14 : Réduction en température programmée d'une zéolithe au cuivre après réaction

Figure 15 : Recyclage d'une zéolithe au cuivre après réduction sous flux d'hydrogène

Figure 16 : Schématisation de la distribution et des interactions possibles espèces actives/substrat

Schémas :

Schéma 1 : Représentation des sites acides de la zéolithe

Schéma 2 : Paramètres influençant l'acidité protonique d'une zéolithe

Schéma 3 : Procédé MTG (méthanol to gasoline)

Schéma 4 : Mécanisme proposé par Brouwer et mécanisme proposé par Corma

Schéma 5 : Alkylation de type Friedel-Crafts dans le cas du benzène et de l'éthylène pour la fabrication de l'éthylbenzène

Schéma 6 : Réarrangement de Beckmann sur la cyclohexanone oxime

Schéma 7 : Réaction de Diels-Alder entre l'isoprène et l'acrylate de méthyle

Schéma 8 : Méthodes de préparation des zéolithes dopées aux métaux

Schéma 9 : Réduction de l'ammoniaque en azote

Schéma 10 : Synthèse de propargylamines par utilisation de zéolithes dopées

Schéma 11 : Cyclo-addition [3+2] de Huisgen versus cyclo-addition [3+2] catalysée au cuivre(I)

Schéma 12 : Mécanisme de la version Sharpless-Meldal de la cycloaddition de Huisgen catalysée au cuivre(I)

Schéma 13 : Mécanisme suggéré pour la cycloaddition catalysée par la CuI-zéolithe

Schéma 14 : Acylation du toluène à l'aide d'une zéolithe imprégnée au cérium(III)

Schéma 15 : Acylation avec une zéolithe mésopores/micropores

Schéma 16 : Nitration du benzène en présence d'un sel de nitronium et d'acide fluorosulfonique

Schéma 17 : Sulfonation d'aromatiques

Schéma 18 : Carboxylation du phénolate de sodium

Schéma 19 : Mécanisme de substitution électrophile aromatique

Schéma 20 : Chloration de la chaîne latérale ou du noyau aromatique à l'aide d'oxyde de dichlore

Schéma 21 : Halogénération d'aromatiques à l'aide du diméthylidioxirane

Schéma 22 : Halogénération dirigée au palladium

Schéma 23 : Substitution aromatique électrophile catalysée à l'or(III)

Schéma 24 : Halogénération dans un système BF₃.H₂O

Schéma 25 : Principaux composés issus de la monochloration du benzène

Schéma 26 : Chloration du benzène en phase liquide catalysée par le chlorure de fer(III)

Schéma 27 : Réaction de l'acide trichloroisocyanurique avec l'eau

Schéma 28 : Oxydation d'alcools primaires par le TCCA

Schéma 29 : Oxydation d'amines primaires en nitriles par le TCCA

Schéma 30 : Oxydation de diverses fonctions en nitrile par le TCCA

Schéma 31 : N-Chloration d'amines, amides et d'hydantoïnes

Schéma 32 : Conversion d'alcynes en α,α -dichlorocétones par le TCCA

Schéma 33 : Alternative aux procédés de chloration

Schéma 34 : Chloration d'aromatiques en phase solide/liquide

Schéma 35 : Procédé de chloration en phase solide/gaz

Schéma 36 : Chemins réactionnels possibles dans le cas d'une chloration

Schéma 37 : Différentes formes protonées du TCCA en milieu superacide

Schéma 38 : Mécanisme proposé de la chloration en milieu zéolithique

Schéma 39 : Cinétique de chloration sur cinq heures

Schéma 40 : Homocouplage du phénylacétylène observé par Glaser

Schéma 41 : Synthèse de l'indigo par Baeyer

Schéma 42 : Homocouplage version Eglinton et Galbraith

Schéma 43 : Version de l'homocouplage proposé par Hay

Schéma 44 : Couplage de Cadiot-Chodkiewicz

Schéma 45 : Homocouplage oxydant d'alkynylsilanes

Schéma 46 : Mécanisme proposé de l'homocouplage au palladium¹⁸

Schéma 47a : Préparation des catalyseurs

Schéma 47b : Préparation des catalyseurs

Schéma 48 : Conditions optimales du couplage de Glaser en version zéolithique

Schéma 49 : Optimisation du couplage de Glaser en version zéolithique

Schéma 50 : Proposition d'un mécanisme pour le couplage de Glaser en version zéolithique

Tableaux :

Tableau 1 : Caractéristiques des zéolithes utilisées

Tableau 2 : Principaux agents de chloration et masse de chlore (en %) incorporé dans le réactif

Tableau 3 : Evaluation de l'acide solide en condition de chloration du toluène

Tableau 4 : Evaluation de l'acide solide en condition de chloration du chlorobenzène

Tableau 5 : Chloration du nitrobenzène en phase solide/liquide

Tableau 6 : Résultats obtenus pour les conditions de la manipulation 1

Tableau 7 : Résultats obtenus pour les conditions de la manipulation 2

Tableau 8 : Résultats obtenus pour les conditions de la manipulation 3

Tableau 9 : Fraction molaire obtenue en fonction de la zéolithe

Tableau 10 : Effet de la vitesse du flux sur la chloration du toluène

Tableau 11 : Comparatif du taux d'échange en fonction du traitement

Tableau 12 : Effet du traitement sur la cristallinité

Tableau 13 : Surfaces spécifiques d'adsorption en fonction du traitement

Tableau 14 : Criblage des solvants et températures de réaction

Tableau 15 : Effet de la charge catalytique sur la vitesse de réaction

Tableau 16 : Influence du type de zéolithe au cuivre(I) sur le rendement

Tableau 17 : Homocouplage d'alcynes

Tableau 18 : Energies de liaison des électrons Cu 2p_{3/2} de la CuUSY déterminées par XPS