

Références

- [1] a) Guisnet M., Lemberon J.L., Perot G., Maurel R., *J. Catal.*, **1977**, *48*, 166.
b) Lemberon J.L., Perot G., Guisnet M., *J. Chem. Research (S)*, **1979**, *94 (M)*, 1290-1297.
[2] Lemberon J.L., Perot G., Guisnet M., *J. Catal.*, **1984**, *89*, 69.
[3] Lemberon J.L., Doctorat es Sc. Phys. **1980** (n° 322), Poitiers.
[4] Guisnet M., Moudachirou M., Perot G., Maurel R., *C.R. Acad. Sc. Paris*, **1972**, *274*, 2137.
[5] Baird M.J., Lunsford J.H., *J. Catal.*, **1972**, *26*, 440.
[6] Decroocq D., Catalytic cracking of heavy petroleum fractions, Technip, Paris, **1984**.
[7] a) Breck D.W., Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York, **1974** ;
b) Meier W.M., Olson D.H., Atlas of zeolite structure types, Butterworths, Londres, **1987**.
[8] Gates B.C., Katzer J.R., Schuit G.C.A., Chemistry of Catalytic Processes, Mc Graw Hill, New York, **1979**.
[9] Lin L., Gnep N.S., Guisnet M., *Symposium FCC*, American Chemical Society, **1989**, p. 687.
[10] Jacquinet E., Raatz F., Macedo A., Marcilly C., Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders. Studies in Surface Science and Catalysis, *46* (Karge K.G., Weitkamp J., Eds.) Elsevier, Amsterdam, **1989**, p. 115.
[11] Magnoux P., Gallet A., Guisnet M., *Bull. Soc. Chim., France*, **1987**, 810.
[12] Chen N.Y., Garwood W.E., Dwyer F.G., "Shape Selective Catalysis in Industrial Applications", Chemical Industries, *36*, M. Dekker, New York, **1989**, p. 221
[13] Chang C.D., *Cat. Rev.*, **1983**, *25*, 1.
[14] Perot G., Cormerais F.X., Guisnet M., Actes du 6^e Séminaire Franco-Soviétique sur la Catalyse, Moscou, **1983**, p. 46.
[15] Johnstone R.A.W., Wilby A.H., Entwistle I.D., *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 129.
[16] Kibby C.L., Hall W.L., *J. Catal.*, **1978**, *31*, 65.
[17] Venkatasubramanian N., Ramana D.V., Pillai C.N., *J. Catal.*, **1978**, *51*, 40.
[18] Shabtai J., Lazar R., Biron E., *J. Molec. Catal.*, **1984**, *27*, 35.
[19] Kijenski J., Gliniski M., Reinhercs J., "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals" (Guisnet M. et al. Eds.) Studies in Surface Science and Catalysis, *41*, Elsevier, Amsterdam, **1988**, p. 231.
[20] Ganesan K., Pillai C.N., *J. Catal.* **1989**, *118*, 371.

J. Sommer ¹
J.C. Culmann ¹
S. Delavarenne ²
M. Fauconet ³
M. Simon ⁴

Activation des liaisons C-H et C-C par le proton superacide et d'autres superélectrophiles

La réactivité des liaisons σ dans les hydrocarbures saturés peut être mise en évidence par des électrophiles très puissants. En particulier, dans les milieux superacides, le proton très peu solvaté ou d'autres électrophiles générés "in situ" montrent une réactivité et une sélectivité remarquables. La carbonylation du propane est un exemple dont l'intérêt industriel est très stimulant.

Les constituants essentiels du pétrole sont les hydrocarbures saturés ou alcanes encore appelés paraffines à cause de leur inertie vis-à-vis des réactifs chimiques. En dehors de leur utilisation comme combustibles (gaz, essence, fuel, kérosène) et du cracking spécifique de l'éthane (principalement mis en œuvre aux USA et dans certains pays producteurs), une faible proportion est transformée sélectivement en produits de base pour l'industrie chimique organique tels que oléfines, aromatiques et

dérivés. A cause de la grande résistance chimique des alcanes, les opérations nécessitent l'usage de catalyseurs et de températures élevées de (500 à 800 °C).

Depuis une vingtaine d'années, on sait que les alcanes réagissent même à basse température avec des acides dont l'acidité est supérieure à celle de l'acide sulfurique pur, c'est-à-dire les superacides [1]. Dans ce cas, l'alcane se comporte comme une base

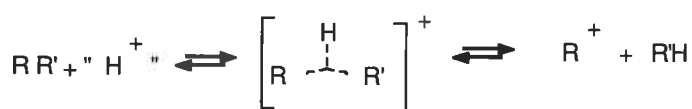
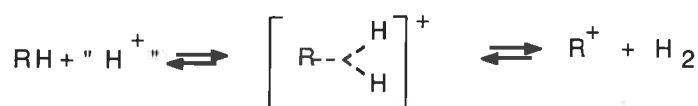
¹ Laboratoire de physico-chimie des hydrocarbures, URA n° 469, Institut de Chimie, université Louis-Pasteur, 1, rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg.

² Division IOS, Atochem, 4/8, cours Michelet, Cedex 42, 92091 Paris-La Défense 10.

³ Atochem, Centre de recherches Est, Boîte Postale 1005, 57501 Saint-Avold Cedex.

⁴ Atochem, Centre de recherche Nord, Boîte Postale 57, 62670 Mazingarbe.

acceptant un proton sur un des points de densité électronique maximale, c'est-à-dire une liaison covalente C-C ou C-H. On parle dans ce cas de la σ -basicité des alcanes [2]. A partir de là, la réaction se poursuit généralement par une coupure (protolyse) de la liaison avec la formation d'un carbocation.

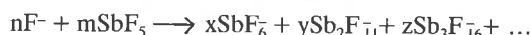


Le proton "H⁺" peut être remplacé par de nombreux autres électrophiles qu'il est possible de générer dans les milieux superacides : "NO⁺, Br⁺, OH⁺, O₃H⁺, etc."

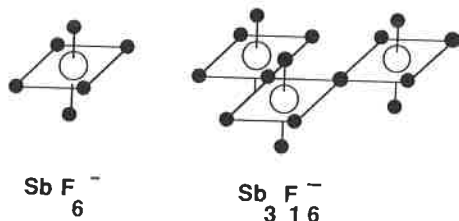
Un ouvrage récent [1] étant consacré aux milieux superacides et leurs applications, nous n'évoquerons que très brièvement la structure et l'acidité de ces milieux avant d'aborder leur réactivité vis-à-vis des alcanes.

1. Les milieux superacides

Par définition, les superacides sont des milieux dont l'acidité est supérieure à celle de H₂SO₄ concentré (H₀ = -12 dans l'échelle de Hammett). On les obtient en combinant un acide de Brønsted fluoré (HF, HSO₃F, CF₃SO₃H...) avec un acide de Lewis également fluoré (SbF₅, AsF₅, NbF₅...). L'exaltation de l'acidité est la conséquence du déplacement de l'équilibre d'autoprotonation résultant de la capture de l'anion de l'acide par l'acide de Lewis. Dans le cas du système HF-SbF₅ :



les anions ainsi formés ont un rapport charge/volume extrêmement faible et sont donc très faiblement basiques et très faiblement nucléophiles



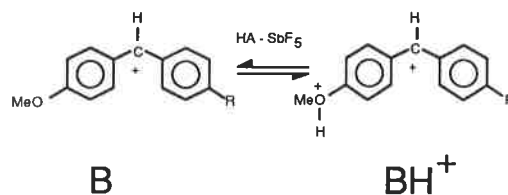
le milieu est de ce fait compatible avec l'existence d'électrophiles très puissants, car faiblement solvatés.

En ce qui concerne les mesures d'acidité de ces milieux, elles ne peuvent être exprimées en unités de pH que dans un domaine de concentration très restreint [3]. On utilise alors la méthode de Hammett [4] qui consiste à mesurer l'équilibre de protonation d'un indicateur (base faible) de pK_{BH⁺} connu, ce qui permet d'exprimer l'acidité dans l'échelle H₀

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

H₀ remplace le pH, le rapport d'ionisation BH⁺/B étant mesuré spectroscopiquement. Malheureusement, les bases de Hammett

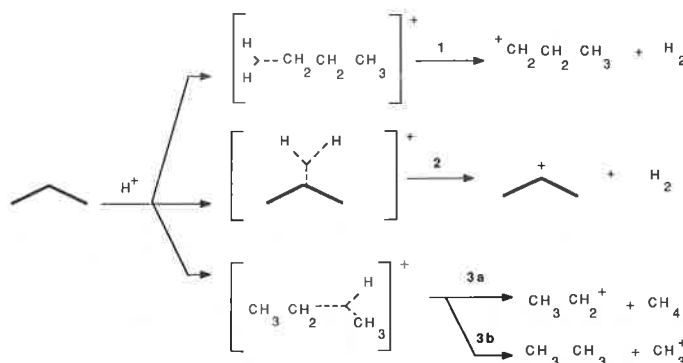
(anilines diversement substituées) qui ont permis de mesurer l'acidité du système H₂O-H₂SO₄ jusqu'à 100 % en acide sulfurique sont des bases trop fortes, totalement protonées en milieu superacide. Pour que le rapport BH⁺/B soit mesurable, on a d'abord utilisé comme indicateur des dérivés aromatiques nitrés [5] jusqu'à H₀ ~ -15 et ensuite une famille de cations benzhydryls [6] qui ont permis d'atteindre la limite de H₀ = -24 (avec R = CF₃).



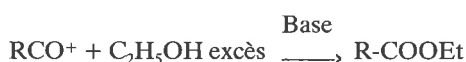
2. La carbonylation du propane catalysée par le proton superacide

Face à une telle acidité, les alcanes se comportent comme une base et réagissent à basse température. Dans le cas du propane [7] quatre réactions sont *a priori* possibles :

- 1) Protolyse d'une liaison C-H primaire.
- 2) Protolyse d'une liaison C-H secondaire.
- 3a) Protolyse d'une liaison C-C avec formation de méthane.
- 3b) Protolyse d'une liaison C-C avec formation d'éthane.



Le piégeage des carbocations formés par de l'oxyde de carbone permet de transformer les ions carbénium R⁺ secondaires et primaires très instables en ions oxocarbénium R-CO⁺, dont la durée de vie en milieu superacide est très grande. On peut alors évaluer les vitesses relatives de formation des carbocations par les quatre chemins compétitifs en dosant les ions oxocarbénium formés, soit directement par spectroscopie RMN, soit indirectement après piégeage dans l'éthanol qui transforme les ions oxocarbénium en esters éthyliques faciles à doser par chromatographie en phase gazeuse.



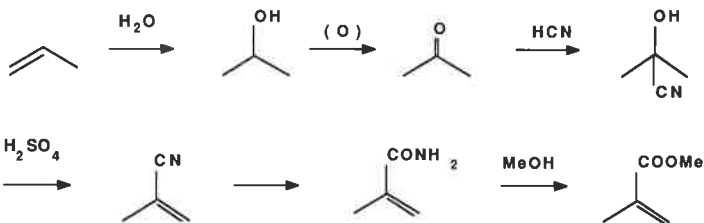
Lorsque le mélange gazeux propane/CO à pression atmosphérique (rapport molaire CO/C₃ = 3) est mis en contact avec un mélange HF-SbF₅ (rapport molaire 4:1) durant une heure, la solution résultante montre seulement deux ions en RMN du proton : l'ion isopropylloxocarbénium (IPOC) et l'ion éthylloxocarbénium (ETOC) dans un rapport 2:3. L'analyse CPV de la phase gazeuse donne un rapport H₂ : méthane : éthane de 4 : 89 : 7.

Ceci est en parfait accord comme on le confirmera plus loin avec les chemins réactionnels préférentiels 3a > 2 >>> 1 et 3b. Ce résultat s'explique à la fois par la σ -basicité relative des liaisons

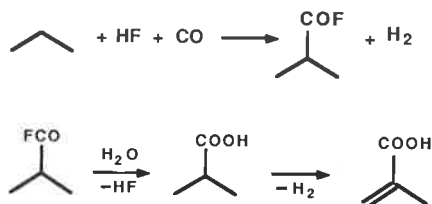
C-H primaire <<< C-H secondaire < C-C vis-à-vis du proton superacide telle qu'elle a été mesurée sur des alcanes à plus de quatre atomes de carbone, et par l'énergie élevée des cations primaires.

L'ion isopropyloxocarbénium peut être transformé en fluorure d'acide en diluant le milieu superacide dans HF. Le fluorure d'isobutyryle est séparable par distillation et constitue un précurseur intéressant pour la fabrication du méthacrylate de méthyle [8].

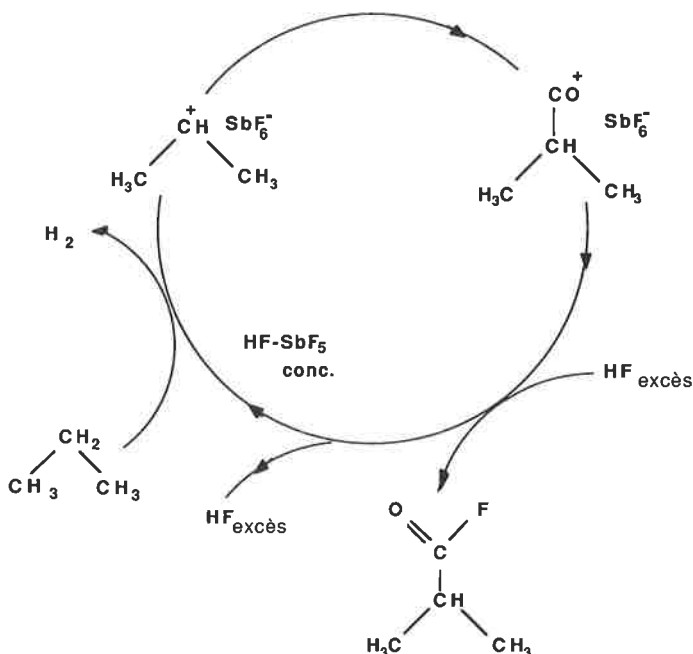
Le méthacrylate de méthyle dont la production mondiale annuelle dépasse le million de tonnes est le constituant n° 1 des verres organiques. Il est actuellement obtenu essentiellement à partir de l'acétone par un procédé initialement mis au point par ICI en 1936 [9].



Lorsqu'on obtient le fluorure d'isobutyryle à partir du propane, on peut concevoir un mode d'obtention de l'acide méthacrylique par un chemin qui peut être résumé comme suit, le superacide étant utilisé comme catalyseur :



le cycle catalytique comprend une séparation du fluorure d'isobutyryle qui repose sur une modification de l'acidité du milieu superacide par addition ou enlèvement de HF. Après l'obtention de l'ion oxocarbénium sous la forme d'hexafluoroantimoniate très stable en milieu superacide, l'addition d'une quantité importante de HF abaisse suffisamment l'acidité du milieu pour permettre la formation du fluorure d'acide. Ce dernier ainsi que l'excès d'HF sont entraînés par distillation ce qui permet au milieu de retrouver son acidité initiale nécessaire pour attaquer le propane et conduire au cycle catalytique suivant :



Cette synthèse s'apparente dans une certaine mesure à la réaction classique de carbonylation Koch-Haaf [10] dans laquelle le substrat de départ est un alcène transformé en carbocation par protonation dans l'acide sulfurique, la différence principale résidant dans la formation des carbocations directement à partir d'un alcane.

3. La sélectivité par l'utilisation de superélectrophiles

a) Le cation éthyle

La recherche d'une sélectivité optimale a permis de mettre en évidence des processus compétitifs dans l'étape d'activation des liaisons σ . En modifiant les conditions réactionnelles, on peut modifier la nature de l'électrophile et obtenir des processus d'activation sélectives privilégiant en particulier l'activation de la liaison C-H secondaire par rapport à la liaison C-C pourtant plus nucléophile.

- Activation par le cation éthyle

Les réactions de carbonylation décrites ci-dessus ont été toutes conduites en présence d'un excès de CO dont le rôle était de piéger les carbocations avant leur réarrangement ou avant leur rencontre avec d'autres espèces nucléophiles. Lorsque l'on diminue cet excès de CO, on constate que la sélectivité en IPOC est radicalement modifiée [11] : lorsque le % de C_3H_8 dans le mélange gazeux $C_3 + CO$ passe de 5 % à 80 %, la sélectivité en IPOC passe de 25 à 98 % comme le montre la figure 1.

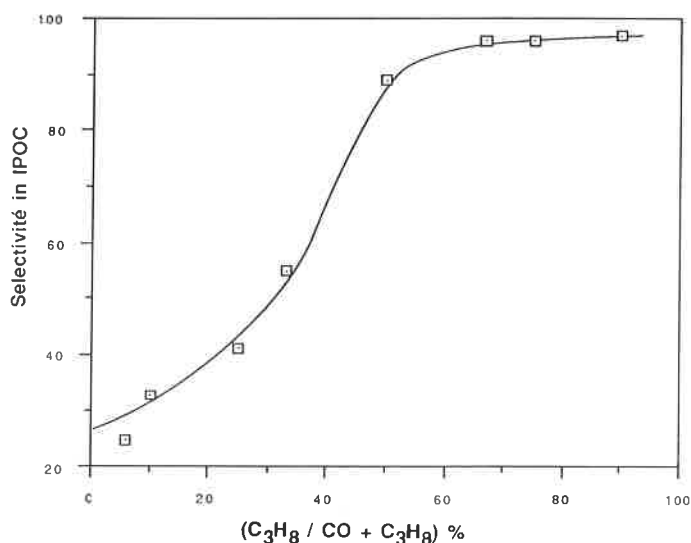
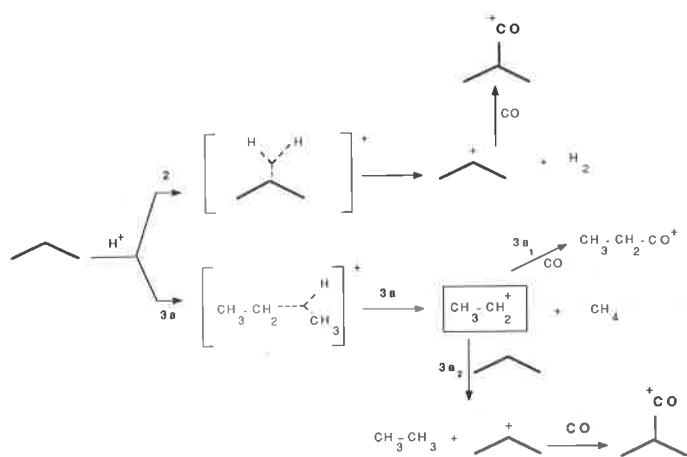


FIGURE 1.

Il est intéressant de noter que, même pour une concentration équimolaire de propane et de CO, la sélectivité en IPOC atteint 80 %. L'analyse de la phase gazeuse montre par contre une augmentation très nette de la production d'éthane qui ne peut s'expliquer que par une modification radicale du mécanisme réactionnel.



Dans l'étape d'activation du propane, les deux chemins réactionnels 2 et 3a sont toujours en compétition. Cependant, le destin des ions formés est modifié par leur environnement immédiat. Le cation éthyle primaire réagit beaucoup plus rapidement avec le propane par transfert d'hydrure qu'il ne réagit avec CO. Ce résultat est, bien sûr, lié à la concentration en propane et en CO.

De plus, pour des raisons stériques, le cation éthyle n'a pas accès à la liaison C-C d'où l'activation sélective d'une liaison C-H. Le cation isopropyle, formé dans ce cas par deux voies complémentaires, réagit avec CO pour donner l'IPOC comme seule issue stable, étant donné que la réaction avec une molécule de propane redonnant un autre cation isopropyle par transfert d'hydrure (secondaire-secondaire) ne conduit, de toute façon pas, à une modification du bilan réactionnel.

Dans ce cas, l'électrophile produit par la protolyse de la liaison C-C apparaît nettement plus réactif et plus sélectif que le proton superacide qui a permis d'initier la réaction. Au bilan de la réaction, on constate que la formation du cation ETOC est remplacée par la production d'éthane. De ce fait, pour chaque mole d'IPOC formée par cette voie complémentaire (chemin 3a₂), une mole de propane est transformée en méthane et éthane. Dans ce cas, c'est l'analyse de la phase gazeuse qui permet de vérifier que la voie d'activation directe est devenue négligeable.

Cette interprétation est confirmée par l'effet de la pression de CO. Tenant compte du fait que les vitesses de transfert d'hydrure entre les cations et l'alcane sont très peu sensibles à l'effet de la pression, on peut malgré tout renverser la sélectivité en augmentant la pression de CO et orienter la réaction vers la synthèse de fluorure de propionyle (chemin 3a1).

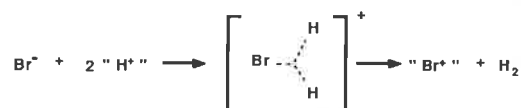
b) Les cations halogènes

L'halogénéation des alcanes fait habituellement intervenir des procédés photochimiques avec des mécanismes radicalaires peu sélectifs. A part quelques travaux très récents décrivant la chloration ionique du méthane en chlorure de méthyle à l'aide de superacides solides [12], l'halogénéation électrophile était réservée aux dérivés aromatiques et réalisée à l'aide de catalyseur du type Friedel et Crafts.

Dans les essais de carbonylation du propane, nous avons remarqué que la présence de traces d'ion bromure augmentaient remarquablement la sélectivité en IPOC [8]. Un effet similaire est observé lors de l'addition de brome (figure 2).

L'effet sur la sélectivité est, par contre, nettement moins important avec les iodures et négligeable avec les chlorures. Dans le

milieu HF-SbF₅, l'ion bromure est doublement protoné pour donner un ion halogène positif :



Le cation halogène formé est un excellent abstracteur d'hydrure et reforme HBr qui peut ensuite être réoxydé de la même manière, ce qui explique la faible concentration nécessaire pour assurer la sélectivité de la réaction, à condition d'admettre ici que l'électrophile "X⁺" formé est plus réactif que le proton à la même température. Cet électrophile "Br⁺" apparaît donc comme un catalyseur plus sélectif et plus réactif que le proton superacide ; c'est pour cette raison que nous le considérons comme un *superélectrophile*. Néanmoins, pour l'instant, la structure de cet électrophile dans nos conditions réactionnelles reste inconnue.

Plus récemment, nous avons mis en évidence d'autres électrophiles méritant à notre avis la même appellation ; il s'agit des cations de type tri- et dichlorométhyle CCl₃⁺ et CHCl₂⁺. Des cations CX₃⁺ (X = Cl, Br, I) ont pu être observés directement par RMN du ¹³C à -70 °C dans une solution de SbF₅-SO₂ClF [13]. Ils sont engendrés par abstraction d'ion halogénure par SbF₅ à partir du tétra(ou tri-)halométhane correspondant.

La réaction de carbonylation du propane en milieu HF-SbF₅, telle que décrite ci-dessus en présence ou en l'absence d'ion halogénure, nécessite une température supérieure ou égale à -10 °C pour observer une conversion significative de l'alcane après une heure dans les conditions décrites ci-dessus. A -30 °C, la conversion du propane est très faible. En présence de CCl₄ (rapport molaire CCl₄ : SbF₅ de 0.08 : 1), non seulement la sélectivité en IPOC observée est de 100 % mais de plus la conversion est multipliée par un facteur 8 à -10 °C et par un facteur 50 à -50 °C [14].

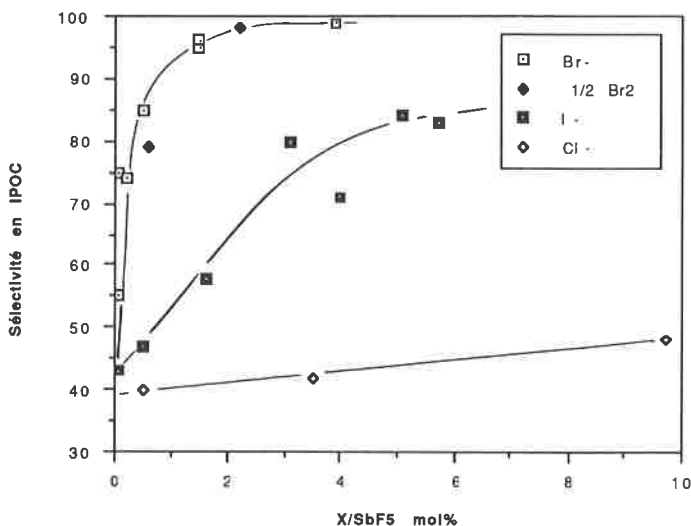
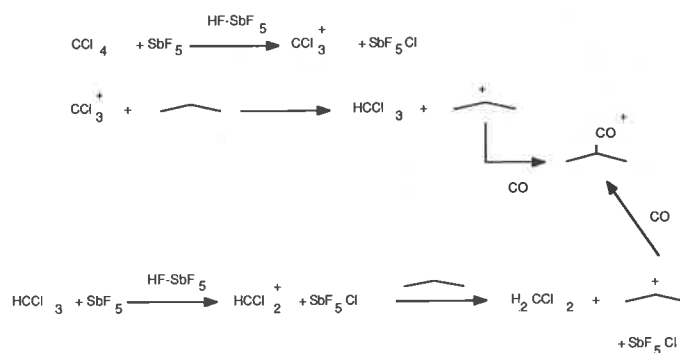


FIGURE 2.

La présence de fluorocarbures du type H_2CF_2 dans le milieu réactionnel confirme le mécanisme par lequel le propane cède un hydrure "secondaire" à Cl_3C^+ . On peut supposer, en effet, que $CHCl_3$ est à son tour ionisé pour former HCl_2C^+ qui abstrait également un hydrure "secondaire" au propane. Les cations isopropyle formés sont piégés par l'oxyde de carbone sous forme d'IPOC, alors que les dérivés chlorés du méthane résultant de la première étape sont transformés en fluorométhanés par un échange classique d'halogènes Cl/F dans le milieu HF-SbF₅.

Là encore, malgré la présence simultanée de protons superacides, l'électrophile CCl_3^+ ou $CHCl_2^+$ est à l'origine de la réactivité et de la sélectivité remarquables.

Bien que la sélectivité pour des raisons d'encombrement stérique soit facile à comprendre, la réactivité accrue de la part d'un cation sur lequel les ions chlorés peuvent stabiliser la charge par effet mésomère n'est pas facile à expliquer.

Cette réactivité exceptionnelle a été très récemment confirmée par les travaux de Vancik et Sunko [15] montrant que l'ionisation d'alcane aussi variés que le norbonane, l'adamantane, le n-hexane peut être réalisée à 150 K dans une matrice de SbF₅ en présence de CCl_4 . Ceci montre bien que les alcanes peuvent réagir même à des températures très basses face à des superélectrophiles tels que $^+CCl_3$. Il est possible que la réactivité de ces élec-

trophiles vis-à-vis de la σ -basicité soit aussi attribuable à la difficulté de solvation de ces ions par les anions fluoroantimonates. L'expérience montre ici que, même si l'attaque initiale se fait sur le C-H secondaire, le cation observé en milieu superacide est toujours le cation thermodynamiquement le plus stable même s'il est obtenu au prix d'un réarrangement de Wagner-Merwein ce qui, bien sûr, n'est pas possible dans le cas de propane.

Conclusion

L'utilisation du propane comme alcane modèle et de la technique de piégeage des carbocations par le monoxyde de carbone dans le milieu réactionnel a permis une approche nouvelle dans l'étude des réactions d'activation des alcanes en milieu superacide. Les vitesses de réaction ainsi que la régiosélectivité dépendent étroitement de la nature de l'électrophile généré dans ces milieux. Dans certaines conditions, il est matériellement possible d'obtenir des sélectivités de pratiquement 100 %.

Remerciements : Nous remercions la société Atochem pour son intérêt et son soutien financier.

Références bibliographiques

- [1] Olah G.A., Prakash S.K., Sommer J., "Superacids", Wiley, New York, 1985.
- [2] Olah G.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1973, 12, 173.
- [3] Fabre P.L., Devynck J., Tremillon B., *Chem. Rev.*, 1982, 82, 591.
- [4] Hammett L.P., Deyrup A.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 2721.
- [5] Gillespie R.J., Peel T.E., *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1972, 9, 1.
- [6] Touiti D., Jost R., Sommer J., *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1986, 1793.
- [7] Delavarenne S., Simon M., Fauconet M., Sommer J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 383.
- [8] Delavarenne S., Simon M., Fauconet M., Sommer J., Eur. Pat. n° 270398, 22 October 1987 ; Delavarenne S., Simon M., Fauconet M., Sommer J., Eur. Pat. n° 272945, 22 October 1987.
- [9] Weissermel K., Arpe H.J., "Chimie Organique Industrielle", Masson, Paris, 1981, p. 200.
- [10] a) Koch H., Haaf W., *Org. Synth.*, 1964, 44, 1 ; b) Pour une revue cf. Bahrmann H. in "Synthesis with Carbon Monoxide" (Falbe J., ed.), Springer Verlag, Berlin, 1980.
- [11] Delavarenne S., Simon M., Fauconet M., Sommer J., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1989, 1049.
- [12] Olah G.A., Gupta B., Farnia M., Felberg J.D., In W.M., Husain A., Karpeles R., Lammertsmaa K., Melhotra A.K., Trimedi N.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 7097.
- [13] Olah G.A., Heiliger L., Prakash G.K.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 8020.
- [14] Culmann J.-C., Simon M., Sommer J., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1990, 1098.
- [15] Vancik H., Percac K., Sunko D.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 7418.

4^e Séminaire du Groupe Réactivité et Mécanismes

1-2 octobre 1991, Paris

Ce 4^e Séminaire aura lieu à l'Université de Paris 7 (Amphi 56B, 2, place Jussieu, 75005 Paris, sur le thème de l'activation par interaction donneur-accepteur et applications.

C. Dietrich-Bucherer (Strasbourg, Chimie de coordination), O. Eisenstein (Orsay, Chimie théorique), G. Pallacin (CEA-Saclay, Couches de Langmuir) et D. Mansuy (Paris, Biochimie) ont déjà accepté de donner une conférence plénière.

Une part importante du séminaire sera consacrée à la présentation de communications affichées.

Les demandes de renseignements et les *propositions de communications par affiches* sont à adresser, dès maintenant, à C. Amatore, Laboratoire de Chimie de l'ENS, 24, rue Lhomond, 75005 Paris (tél. : (1) 47.07.19.66) ou à M.-F. Ruasse, ITODYS-Université Paris 7, 1, rue Guy de la Brosse, 75005 Paris (tél. : (1) 44.27.68.18).