

Jean Gauthier-Lafaye
Robert Perron

L'oxyde de carbone

Bilan des recherches Rhône-Poulenc

I. Introduction

7 500 articles, 4 700 brevets, au total plus de 12 000 références, plusieurs centaines de sociétés impliquées : tel est le contenu de la littérature relative à l'oxyde de carbone pour la période 1976-1987 ! Sa potentialité chimique, sa pluralité d'accès font en effet de l'oxyde de carbone la molécule "stratégique" de tous les scénarios de crise. Celui créé par les crises pétrolières de 1973 et de 1979 n'a pas échappé à cette règle. Brusquement inquiet de son avenir et de son indépendance énergétique, interrogé au plus profond de ses instincts vitaux, le monde industriel a redécouvert le gaz de synthèse et a organisé une fantastique course poursuite à la recherche de procédés nouveaux lui permettant l'indispensable diversification chimique et géographique de ces sources d'approvisionnement.

Quel bilan peut-on faire en 1989 de ce prodigieux effort de recherche ?

Au plan des réalisations industrielles dans le domaine des grands intermédiaires de chimie, on pourrait faire état de trois importantes applications :

- La carbonylation du méthanol selon le procédé Monsanto.
- L'hydroformylation du propène avec deux procédés : celui d'Union Carbide et celui de Ruhrchemie - Rhône-Poulenc.
- L'anhydride acétique par carbonylation de l'acétate de méthyle développée par Eastman Kodak selon une invention d'Halcon.

Mais, d'une part les recherches correspondantes, hormis celle de la carbonylation de l'acétate de méthyle, ont été initiées avant 1970 et, d'autre part, ces procédés relèvent tous d'une catalyse au rhodium. Il serait donc plus juste de les considérer comme retombées des travaux initiés par G. Wilkinson et de J. Osborn sur la potentialité du rhodium en catalyse homogène.

En ce qui concerne les réalisations industrielles correspondant à une chimie plus fine ou de plus faible tonnage, il faut mentionner les esters maloniques obtenus par carbonylation des esters chloracétiques correspondants (Dynamit Nobel, Mitsubishi Chem...), les carbonates et les oxalates issus d'une carbonylation oxydante des alcools (Montedison, Ube...). Ces procédés relèvent plus en fait d'une opportunité chimique pure que des conséquences de l'engouement stratégique pour l'oxyde de carbone.

Le bilan apparaît donc, vu sous cet angle, plutôt négatif : la crise passée, les objectifs stratégiques initiaux ont été reconsidérés en objectifs purement économiques. La plupart des projets n'ont alors pas supporté ces nouveaux critères.

Mais est-ce le seul bilan à prendre en compte ? N'y a-t-il pas, cachés derrière ces 12 000 références de la littérature, un acquis

scientifique valorisable, une multitude d'opportunités industrielles à saisir à la bonne occasion ? La chimie de l'oxyde de carbone, suite à l'arrivée massive des produits pétroliers, avait été délaissée. N'était-il pas nécessaire de réactualiser cette chimie si riche, en mettant à profit les nouvelles connaissances acquises en catalyse organométallique ? N'était-il pas judicieux par ailleurs d'adopter cet excellent support que constitue la chimie de l'oxyde de carbone pour développer les études théoriques en catalyse homogène comme en catalyse hétérogène ?

Le bilan est-il donc aussi négatif qu'il apparaît en première analyse ? Rhône-Poulenc s'est largement engagé au cours de la dernière décennie dans cette recherche. Il nous incombe donc, en partie, d'essayer de répondre à cette question. Nous n'éluderons pas totalement les retombées industrielles de notre recherche, mais à cet inventaire rapide et déjà bien connu, nous avons préféré une focalisation sur la deuxième facette du bilan : notre acquis scientifique et technique. Nous essayerons de l'illustrer à travers plusieurs exemples et proposerons une conclusion.

II. Les retombées scientifiques de notre recherche

La recherche industrielle, par la définition très ciblée de ses objectifs, est avant tout une recherche appliquée. Elle ne peut pourtant être performante que si elle est originale et inventive. Cette contrainte nous oblige donc à des "incursions" dans une recherche plus fondamentale : par exemple, la mise à plat d'un mécanisme réactionnel, les raisons de la fuite d'un métal du cycle catalytique, les cinétiques de la réaction principale et des réactions secondaires, etc. Bien que notre seule ambition avouable soit la stricte réussite industrielle de notre recherche, en fait nous aspirons bien entendu également à la reconnaissance scientifique de nos travaux.

Nous avons choisi les quatre sujets suivants :

1. La catalyse homogène en milieu aqueux : les phosphines hydrosolubles.
2. La synergie des iodures dans l'hydrocarbonylation du méthanol.
3. La double carbonylation des dérivés halogénés.
4. La carbonylation des halogénures aromatiques.

Comme tout choix, celui-ci bien évidemment sacrifie l'exhaustivité, laquelle ne pourrait par ailleurs être atteinte sans enfreindre nos règles de confidentialité. Ces quatre sujets illustrent toutefois la méthodologie de notre recherche et l'éclairage que nous avons apporté dans ces quatre domaines.

La catalyse homogène en milieu aqueux. Les phosphines hydrosolubles

Émile Kuntz, Michel Thiers, Yves Colleuille, Jean Jenck, Didier Morel et Gérard Mignani

Les performances atteintes par les catalyseurs homogènes au plan de leur activité et de leur sélectivité ne sont plus à démontrer. En fait, ces performances ne sont très souvent rendues possibles que par l'utilisation de catalyseurs à base de métaux fort chers. Rappelons à titre d'exemple qu'un gramme de rhodium coûte aujourd'hui 300 F... !

Pour prétendre à l'exploitation industrielle de tels systèmes catalytiques, il est nécessaire que les pertes de catalyseurs soient compatibles avec le prix de revient du produit visé. Cette exigence est des plus draconienne : 0,1 à 1 g de perte par tonne de produit fabriqué. Cette contrainte correspond en régime discontinu à des taux de récupération du métal de l'ordre de 99,99 % ; traduit en régime continu, cette contrainte exige des durées de vie du catalyseur de plusieurs mois pendant lesquels celui-ci accomplira plusieurs millions de cycles catalytiques avant de disparaître. On conçoit la difficulté du problème et on comprend l'intérêt porté par les industriels au recyclage du catalyseur.

Les solutions sont, en fait, peu nombreuses :

- L'évaporation à sec du mélange réactionnel permet la récupération totale du métal engagé, mais elle est très largement pénalisée par la consommation énergétique et le reconditionnement souvent laborieux du métal sous sa forme active. La solution est rarement viable.

- Une autre solution consiste à hétérogénéiser le catalyseur en le fixant sur un support, généralement polymérique. Cette catalyse dite "homogène supportée" souffre de deux inconvénients : les performances sont affaiblies et surtout la fuite du métal en phase liquide est souvent trop importante.

- La distillation "flash" consiste à soumettre le mélange réactionnel chaud à une détente. Une partie est vaporisée, entraînant le produit ; l'autre partie, liquide, contient le catalyseur et est directement recyclée au réacteur. Cette technique est intéressante si le produit recherché est suffisamment volatil et si, en outre, le complexe catalytique supporte les contraintes physiques de température et de pression de ce type de distillation. Par ailleurs, l'entraînement en phase vapeur des composants du milieu réactionnel oblige à de coûteuses séparations et recirculations. Ce procédé a toutefois fait ses preuves sur de très nombreuses installations industrielles.

- La séparation biphasique "liquide-liquide", lorsqu'elle est possible, est certainement la plus intéressante. Elle consiste comme son appellation l'indique, à effectuer la catalyse en utilisant deux phases liquides non miscibles, généralement une phase organique et une phase aqueuse ; le produit de la réaction se trouve dans l'une d'entre elle, le catalyseur dans l'autre. Une simple décantation permet de séparer le produit du catalyseur lequel est alors facilement recyclable au réacteur.

Dans la quasi-totalité des références de la littérature, le catalyseur se trouve en phase organique et le produit en phase aqueuse. A titre d'exemple, on peut citer la carbonylation des dérivés halogénés en acides carboxyliques : le catalyseur est maintenu dans un solvant organique, l'acide est récupéré sous forme salifiée dans la phase aqueuse alcalinisée.

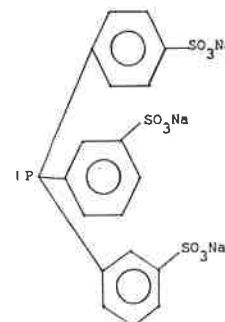
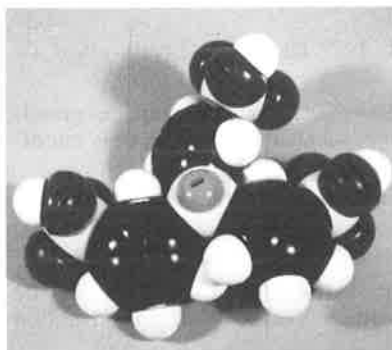
La technique est intéressante, mais sa limitation est liée à l'hydrophilie du produit. La solution inverse qui consisterait à immobiliser le catalyseur dans la phase aqueuse et à récupérer le produit dans la phase organique est certes très attrayante, mais apparaît a priori sinon utopique au moins très ambitieuse. Comment solubiliser dans l'eau un complexe organométallique ? Que peut-on attendre de l'activité d'un tel catalyseur dans ce milieu "hostile" ? Comment le substrat organique et les réactifs diffusent-ils dans ce milieu aqueux ?

Ce sont ces questions et ce défi que se pose Émile Kuntz en 1973

Comment assurer l'hydrosolubilité d'un complexe métallique ? C'est la première question. Il faut trouver ou préparer un ligand très soluble dans l'eau et qui entraînera le métal. Le choix se porte sur la sulfonation de la triphénylphosphine, le "ligand universel" des catalyseurs organométalliques. Des démarches analogues ont déjà été tentées : J. Chatt et Sahrland en 1958 [1], puis H. Schindlbauer en 1965 [2] ont réussi à préparer une triphénylphosphine sulfonée sur un seul noyau benzénique. Cette phosphine n'est malheureusement pas suffisamment soluble dans l'eau (~ 88 g/l) ; il faudrait, pour obtenir une phosphine plus hydrophile et plus lipophile, réussir la sulfonation sur chacun des noyaux benzéniques de la phosphine.

La synthèse de ce qu'on appellera plus tard la TPPTS : triphénylphosphine trisulfonate de sodium s'avérera délicate : il faut réussir successivement une trisulfonation dans un oléum concentré sans s'arrêter au stade des acides mono- ou disulfoniques, puis une neutralisation à la soude rendue difficile par la susceptibilité de la phosphine à l'oxydation en milieu basique, enfin l'isolement de la TPPTS d'une solution aqueuse de sulfate de sodium dans laquelle elle est... très soluble.

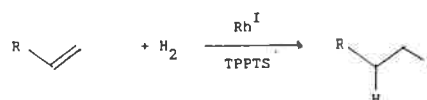
Le produit est isolé, il répond à la formule espérée :



Après cette synthèse difficile de la TPPTS vient le temps de sa mise en application. Les premiers essais de solubilisation des métaux, même à bas degré d'oxydation, sont positifs : ils conduisent à des solutions aqueuses homogènes de Ni⁰, Pd⁰, Rh^I... Le premier objectif est atteint : la complexation d'un métal par un ligand très hydrosoluble permet sa solubilisation en milieu aqueux.

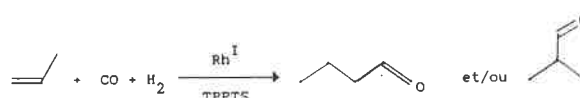
Mais qu'en est-il de son activité catalytique ?...

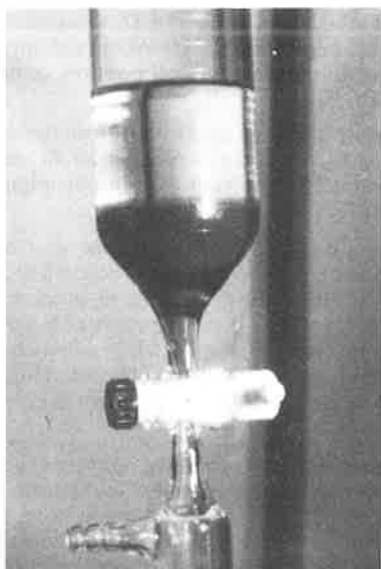
Les premiers tests sont effectués avec du rhodium en hydrogénation de l'hexène-1 et de l'acrylonitrile :



R = n C₄H₉, CN

L'hydroformylation du propène catalysé par Rh^I/TPPTS en milieu aqueux, sans cosolvant organique, est ensuite tentée et réussie :



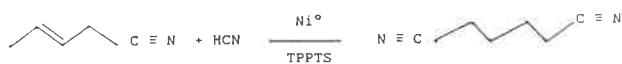


Les résultats sont très bons. L'activité est correcte, la sélectivité en n-butanal remarquable : > 90 %. De plus, on observe une séparation biphasique étonnante. Le butanal surnage ; l'interface avec l'eau est très propre ne contenant ni insolubles, ni particules métalliques.

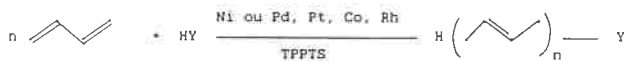
Le dosage du rhodium dans la phase butanal, décantée en fin de réaction, ne fait apparaître que des traces infimes de métal, la phase aqueuse contient bien la totalité du rhodium ; son recyclage dans un deuxième test conduit aux résultats du premier essai.

Le pari est gagné et la voie est ouverte à d'autres catalyses

Après l'hydroformylation des oléfines simples ou fonctionnalisées [3, 4, 5], la technique s'avère performante pour l'hydrocyanation des oléfines, catalysée par le nickel, le palladium ou le fer [6]. On constate en particulier que l'hydrocyanation du pentène-3 conduit à l'adiponitrile avec un rendement de l'ordre de 80 % :



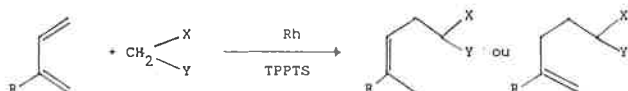
La télomérisation des diènes devient possible en milieu aqueux [7].



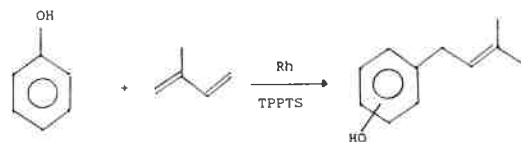
HY = H₂O, RCOOH, R₂NH, C₆H₅OH, etc.

L'utilisation du rhodium associé à la TPPTS permet des sélectivités inattendues supérieures à 90 % ; on réussit de la même façon :

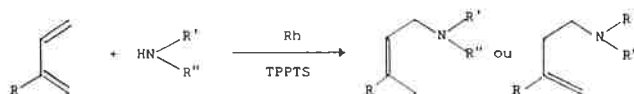
– l'addition d'un composé à méthylène activé sur un diène conjugué [8, 9] :



– l'isoprénylation des phénols [10] :



– l'addition d'amines sur les diènes-1,3 conjugués dissymétriques [7] et [11] :



[7] Pd, Pt RT = 70 %
[11] Rh RT > 90 %

Le relais est ensuite pris par les universitaires, le plus souvent en collaboration avec Rhône-Poulenc :

J.M. Basset et coll. (CNRS/IRC, Villeurbanne) réalisent la synthèse de composés hydrosolubles nouveaux du ruthénium [12] ; Ph. Kalck et coll. (ENSC de Toulouse) améliorent l'hydroformylation des alcènes soit par CO/H₂, soit par CO/H₂O en utilisant un complexe hydrosoluble binucléaire du rhodium [13, 14, 15] ; H. Patin et coll. (ENSC de Rennes) étudient l'hydrogénation des oléfines catalysées par le rhodium [16, 17, 18, 19] ; D. Sinou et coll. (université Lyon I) mettent à profit des complexes asymétriques hydrosolubles [20] et I. Tkatchenko et coll. (CNRS/LCC de Toulouse) étudient les possibilités offertes par la TPPTS pour l'oligomérisation et la télomérisation des alcènes, catalysées par des complexes du nickel et du palladium.

Revenons sur l'hydroformylation du propène. La technique "TPPTS" a rapidement pris de l'importance au plan industriel par la conjonction de plusieurs facteurs :

TABLEAU 1. - Comparaisons entre les différents procédés d'hydroformylation.

Sociétés	Ruhrchemie BASF	Shell	Union Carbide	Ruhrchemie Rhône-Poulenc
Système catalytique	Cobalt HCo(CO) ₃	Cobalt + phosphine HCo(CO) ₃ P(Bu) ₃	Rhodium + phosphine HRh(CO)(TPP) ₃	Rhodium + TPPTS HRh(CO)(TPPTS) ₃
T (°C)	110 à 180	160 à 200	80 à 120	90 à 130
P (bar) à T (°C)	200 à 300	40 à 100	10 à 20	10 à 100
(métal) (ppm)	10 ³ à 10 ⁴	1 000 à 2 000	200 à 500	10 à 1 000
P/Rh	–	4	50	2 à 300
Productivité (T/h.m ³)	0,5 à 1	0,1 à 0,2	0,15	0,1
Produits	aldéhydes + alcools	alcools	aldéhydes	aldéhydes
Rendement en alcane (%)	2 à 3	10 à 15	2	
Rendement en lourds (%)	3 à 7	1	0,1	< 0,5
Sélectivité *	76 à 81	85 à 88	92	> 95
Rendement en n. butanal (%)	67	67	90	> 90

* sélectivité = $\frac{\text{n. butyraldéhyde}}{(\text{n} + \text{iso}) \text{ butyraldéhydes}}$

- La forte croissance du marché du butyraldéhyde au cours de la dernière décennie ; utilisé dans les plastifiants, les solvants pour peintures, les tensio-actifs, les additifs pour textiles, saproducton mondiale dépasse les quatre millions de tonnes par an.

- Les performances obtenues dès 1967 avec le rhodium en synthèse oxo [21, 22] rendaient inéluctable l'obsolescence des anciens procédés au cobalt. Pour s'en convaincre, il suffit de se rapporter au *tableau 1* où sont comparées les performances des différents procédés d'hydroformylation.

- Cette substitution du cobalt par le rhodium impliquait l'absolue nécessité d'une récupération totale du rhodium et la première solution à ce problème fut apportée par Union Carbide : l'hydroformylation est effectuée dans un milieu de triphénylphosphine fondue, qui stabilise le rhodium, et le butyraldéhyde produit est extrait par distillation.

L'alternative "TPPTS" apportait donc une autre solution tout aussi intéressante avec un avantage non négligeable : une moindre consommation d'énergie à consentir pour la séparation du butanal.

L'approche de la faisabilité industrielle a été effectuée à Rhône-Poulenc.

- La synthèse si laborieuse de la TPPTS a rapidement été prise en compte. De très nettes améliorations ont été apportées sur les trois phases de sa préparation : la sulfonation, la neutralisation, l'isolement [24, 25, 26].

- Les conditions opératoires de l'hydroformylation ont par ailleurs été optimisées, de façon à augmenter la cinétique de la réaction et à assurer la stabilisation de la phosphine et du complexe du rhodium [27].

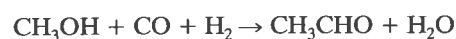
Après l'accord signé entre Rhône-Poulenc et Ruhrchemie en 1982, le développement industriel du procédé a été effectué par Ruhrchemie. Différentes modifications et améliorations furent encore apportées [28, 29, 30] et deux ans plus tard, grâce à la remarquable compétence des spécialistes allemands de la synthèse oxo, une première unité de 100 000 t/an démarrait à Oberhausen, en 1984 ; une deuxième unité vient d'être mise en service en 1988.

Comme on l'aura compris, ce chapitre constitue, pour nous, une page d'histoire importante que nous souhaitons écrire ainsi. N'illustre-t-elle pas par ailleurs parfaitement notre propos ? Au-delà de l'objectif industriel initial largement atteint, n'y a-t-il pas lieu de considérer également les retombées scientifiques potentielles de cette étude ?

La synergie des deux iodures dans l'hydrocarbonylation du méthanol

Jean Gauthier-Lafaye et Robert Perron

La réaction d'hydrocarbonylation du méthanol conduit à l'acétaldéhyde, puis à l'éthanol, par deux réactions consécutives :



L'éthanol, mais surtout l'acétaldéhyde constituent des cibles industrielles intéressantes.

Décrite pour la première fois en 1929 par Dreyfus en catalyse hétérogène [31], la réaction a été reprise en 1951 par I. Wender en catalyse homogène au cobalt [32]. L'augmentation de la vitesse de réaction par addition d'un promoteur halogéné, et notamment de l'iode d'argent ou de cuivre, a été découverte en 1943 par O. Vorbach, G. Wietzel et A. Scheuermann de BASF [33]. En 1952, J. Berty, L. Marko et D. Kallo [34, 35] ont démontré le rôle bénéfique de l'iode et de l'iodure de méthyle et, en 1964, T. Mizoroki et M. Nakayama [36, 37, 38] celui des iodures de sodium, potassium et calcium.

La littérature relativement silencieuse de 1941 à 1973 (sept brevets et neuf publications) a littéralement explosé à partir de 1973 (une dizaine de revues générales, plus de 60 brevets).

C'est dans ce contexte que notre étude a démarré en 1976. L'objectif consistait à redécouvrir en quelque sorte la réaction, à en estimer les performances et à en trouver les améliorations potentielles. Le système catalytique avait été déjà bien cerné : pour le catalyseur : le cobalt ; pour le cocatalyseur : un dérivé iodé. Une ambiguïté subsistait toutefois quant à la nature exacte du dérivé iodé à adopter : les renseignements donnés par la littérature étaient évasifs, voire incohérents. Étaient décrits l'iode moléculaire [39], l'iodure de méthyle [40] et l'acide iodhydrique [41], mais aussi les iodures de cobalt [42], de ruthénium [43], d'argent, de cuivre [33], de lithium, de sodium, de calcium [36, 37, 38], de tétraalkyl ammonium ou de phosphonium [41, 44], ainsi que l'iodate de potassium [45].

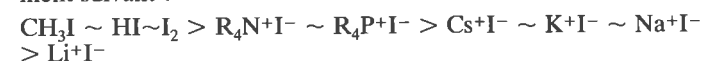
"Qu'en est-il donc de l'influence de la nature du promoteur iodé ?" Cette interrogation fut l'objet de notre première étude, et nos premiers essais visèrent la comparaison du comportement des différents iodures dans cette hydrocarbonylation du méthanol catalysée par le cobalt. Ces résultats sont rapportés dans le *tableau 2*.

TABLEAU 2. - Influence du promoteur iodé sur la cinétique initiale de l'hydrocarbonylation du méthanol.

Promoteur iodé	LiI	KI	CsI	MePh ₃ PI	CH ₃ I
Vitesse initiale *	0,2	0,3	0,35	0,45	1

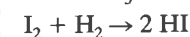
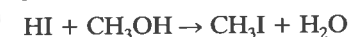
Conditions : méthanol = 100 ml ; Co₂(CO)₈ = 0,058 mmol ; I/Co = 100 ; CO/H₂ = 1 ; 250 bar ; 200 °C
(* vitesse normée à 1 pour CH₃I).

Ces premiers résultats démontrent donc que les iodures ne sont pas équivalents. Par regroupement et recouplement de nos résultats avec ceux de la littérature, nous sommes arrivés au classement suivant :



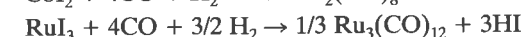
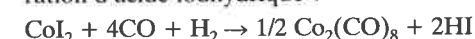
Les différences sont d'autant plus marquées que le rapport I/Co est plus grand, mais le classement reste inchangé, quel que soit ce rapport.

L'équivalence observée entre l'iode moléculaire, l'acide iodhydrique et l'iodure de méthyle est inattendue : les différences de propriétés chimiques de ces trois composés sont trop grandes pour que le nivellement observé de leurs effets ne soit pas un reflet de leur transformation en un intermédiaire commun : l'iodure de méthyle. Les réactions suivantes sont en effet connues pour être faciles et rapides en milieu méthanolique :

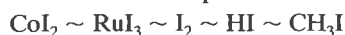


L'iode et l'acide iodhydrique doivent donc être considérés comme de simples précurseurs de l'iodure de méthyle covalent.

Il en va de même des iodures de cobalt et du ruthénium : les conditions habituelles de l'hydrocarbonylation sont suffisantes pour les transformer *in situ* en Co₂(CO)₈ et Ru₃(CO)₁₂ avec libération d'acide iodhydrique :



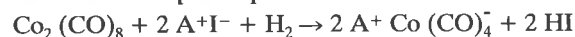
On peut donc admettre une équivalence entre les différents promoteurs iodés ci-après :



Tous ces promoteurs iodés covalents sont donc capables de conduire stoechiométriquement à l'iodure de méthyle. Cette proposition est évidemment rassurante, puisqu'elle apporte une première généralisation ; mais qu'en est-il des iodures ioniques tels que NaI, KI, LiI... ? : l'intermédiaire catalytique serait-il différent de CH_3I ? Une remarque intéressante avait été faite par T. Mizoroki, T. Matsumoto et A. Ozaki [46], concernant la présence d'iodure de méthyle dans le brut réactionnel issu d'essais d'hydrocarbonylation réalisés en présence de cobalt, de ruthénium et d'iodure de sodium. Nous avons confirmé ce résultat dans le cas d'essais effectués avec du cobalt et des iodures de lithium, de potassium, de césium ou de phosphonium, ce qui oblige à écrire une équation du type :



Or on ne détecte pas d'iodure de méthyle quand on chauffe, sans cobalt, ces iodures dans le méthanol : il faut donc admettre une intervention du cobalt dans cette transformation. La réaction suivante rend compte du phénomène observé :



Elle permet de comprendre pourquoi les iodures ioniques sont moins actifs que l'iodure de méthyle : quelle que soit la quantité d'iodure, par exemple de potassium, cet iodure ne pourra jamais développer plus de CH_3I que de cobalt chargé.

Elle peut contribuer à expliquer également certaines "anomalies" relevées dans la littérature quant à l'efficacité respective des différents iodures : plus la concentration de cobalt est grande, plus un iodure ionique se transformera en CH_3I ... donc plus minces seront les différences entre les deux types d'iodures : iodures covalents et iodures ioniques.

L'utilisation d'iodures covalents et iodures ioniques conduit donc dans tous les cas à la formation d'iodure de méthyle, qui peut dès lors être considéré comme le maillon commun à toutes ces catalyses effectuées en présence de dérivés iodés.

Nous avons été alors "tentés" par des essais effectués en présence des deux types d'iodures par exemple CH_3I et KI. Nos résultats sont rassemblés dans le tableau 3.

TABLEAU 3. - Addition de CH_3I à un système Co/KI.

KI (mmol/l)	CH_3I (mmol/l)	Vitesse initiale *
120	—	0,6
—	6	1
120	6	4

Conditions : $\text{Co}_2(\text{CO})_8 = 0,58 \text{ mol/l}$ méthanol ; 250 bar $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$; 205 °C

(* vitesse initiale normée à 1 pour CH_3I seul).

Il y a effet de synergie entre les deux iodures : la vitesse obtenue avec le système Co/KI/ ICH_3 est largement plus grande que la somme des vitesses observées avec Co/KI et avec Co/ CH_3I !

Nous avons confirmé ce résultat par la série d'essais suivante, consistant à ajouter des quantités croissantes de CH_3I à deux systèmes différents Co/KI et Co/ $\text{MeP}^+\text{Bu}_3\text{I}^-$. La figure 1 en rend compte :

Trois conclusions peuvent être dégagées de ces essais :

- La synergie se manifeste quel que soit l'iodure ionique.
- La nature de l'iodure ionique détermine toutefois l'amplitude de la synergie ; ainsi $\text{MeP}^+\text{Bu}_3\text{I}^-$ est supérieure à KI.
- L'intersection des courbes expérimentales avec l'axe des abs-

Vitesse initiale (unité arbitraire)

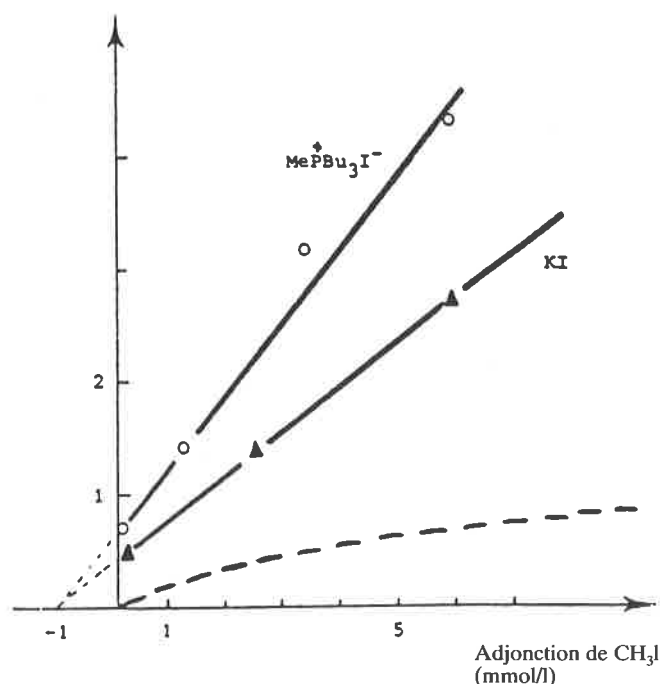


FIGURE 1. - Influence de l'adjonction de CH_3I à un catalyseur Co/ A^+I^- sur la vitesse initiale.

Composition : $\text{Co}_2(\text{CO})_8 = 0,6 \text{ mmol/l}$ de méthanol ; 250 bar ; $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$; 205 °C (la courbe en pointillé représente la variation de la vitesse initiale lorsqu'on utilise CH_3I seul).

cisses est indépendante de la nature de A^+I^- . L'abscisse à l'origine correspond à une quantité de CH_3I de l'ordre de -1 mmol, soit pratiquement la quantité du cobalt chargé : 1,2 mAtg sous forme de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. On vérifie ainsi notre hypothèse :



La formation de $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ à partir de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ entraîne celle de CH_3I à raison de 1 mmol par mAtg de cobalt Co^0 réduit en Co^- .

Sur un plan plus quantitatif, le tableau 4 rapporte les sélectivités et les productivités en acétaldéhyde obtenues avec le système Co/KI/ CH_3I .

La sélectivité en acétaldéhyde reste très élevée quelle que soit l'adjonction de CH_3I . Quant à la productivité, elle atteint dans le dernier essai 2 200 moles d'acétaldéhyde par heure et par atome-gramme de cobalt : ceci correspond à un cycle catalytique toutes

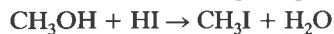
TABLEAU 4. - Influence de l'adjonction de CH_3I à un système Co/KI sur la sélectivité et la productivité en acétaldéhyde.

CH_3I ajouté (mmol)	Σ Rendements (%)	Sélectivité (%)			Productivité AcH	
		AcH	EtOH	AcOH	g/h.l	g/h.g.Co
0	4,2	93	—	7	28	400
0,23	14,5	91	—	9	94	1 360
0,57	17,6	89	0,9	10	113	1 650

AcH = antaldéhyde ; EtOH = éthanol ; AcOH = acide acétique. Méthanol = 100 ml ; KI = 12 mmol ; Co = 0,117 mAtg ; $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$; 250 bar ; 205 °C ; 1,5 h.

les 1,5 seconde. Le cobalt "travaille" alors avec une efficacité comparable à celle observée avec le rhodium dans les réactions de synthèse "oxo" ou de carbonylation du méthanol.

Cette synergie est évidemment très intéressante au plan pratique ; elle apporte de plus une explication au rôle des iodures ioniques. L'activation du méthanol passe toujours, quelle que soit la nature de l'iodure, covalent ou ionique, par la formation d'iodure de méthyle qu'on peut écrire de façon très classique :

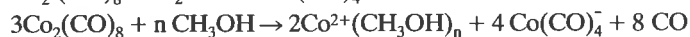
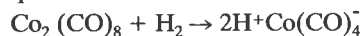


L'iodure de méthyle est ensuite transformé en acétaldéhyde par la réaction suivante catalysée par le cobalt :

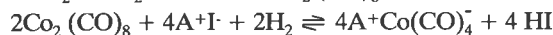
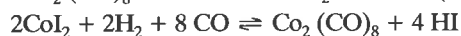


Nous pensons que l'entité catalytique "Co" est dans tous les cas l'anion $\text{Co}(\text{CO})_4^-$, avec toutefois une différence fondamentale quant à la nature du cation associé à $\text{Co}(\text{CO})_4^-$.

Dans le cas des iodures covalents, le cation associé ne peut être que H^+ ou Co^{2+} , comme l'illustrent les réactions suivantes :



En présence d'iodure ionique, les équations suivantes rendent compte de la formation de $\text{Co}(\text{CO})_4^- \text{A}^+$:



La présence d'iodure ionique A^+I^- induit la formation d'une espèce catalytique $\text{Co}(\text{CO})_4^- \text{A}^+$, que l'on peut considérer comme une paire d'ions libres, bien plus réactive que $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ou $\text{Co}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. La dissociation de $\text{Co}(\text{CO})_4^- \text{A}^+$ est évidemment dépendante du cation A^+ : on explique alors les différences observées entre iodures ioniques, par exemple celle entre KI et MePPf_3I .

Les réactions précédentes font état, par ailleurs, de la formation de HI , lequel, après réaction avec le méthanol, conduit à CH_3I , à raison d'une mole par atome-gramme de cobalt, en accord avec le fait expérimental observé.

La synergie entre iodures covalents et iodures ioniques peut s'interpréter de la façon suivante :

- Les iodures covalents assurent la présence du maillon CH_3I , mais sont pénalisés par une espèce catalytique paresseuse.

- Les iodures ioniques, au contraire, génèrent un anion $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ très actif, mais en contrepartie ne libèrent que des quantités faibles d'iodure de méthyle.

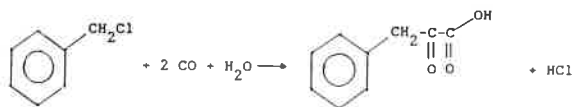
- La conjugaison des iodures covalents et des iodures ioniques permet de pallier les deux inconvénients.

En d'autres termes, les iodures *covalents* assurent l'activation du *substrat*, en l'occurrence le méthanol, alors que les iodures *ioniques* modifient la nature même du *catalyseur* et en augmentent l'activité. Cette conceptualisation de la synergie "dite des deux iodures" nous a permis de l'étendre à bien d'autres catalyses (pour en savoir plus : Méthanol et (and) carbonylation, Jean Gauthier-Lafaye et Robert Perron, *Éditions Technip*, 1986).

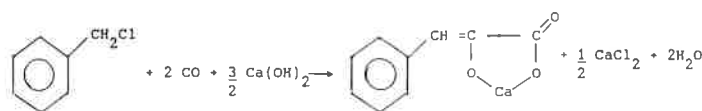
La double carbonylation du chlorure de benzyle

Robert Perron, Philippe Leconte, Bernard Besson et Philippe Coste

La réaction conduit à l'acide phénylpyruvique, ce qui correspond à une double insertion d'oxyde de carbone sur le substrat de départ.



En fait, la réaction est conduite en présence d'une base et, d'une façon avantageuse, en présence d'hydroxyde de calcium : l'acide phénylpyruvique est ainsi obtenu sous la forme énolisée de son sel de calcium :



La catalyse est assurée par l'anion $\text{Co}(\text{CO})_4^-$.

Cette réaction a été découverte dans nos laboratoires en 1974 [47]. Elle s'applique à tous les chlorures benzylés diversement substitués sur le noyau aromatique et a été étendue, comme on le verra, à d'autres types de substrats. Pour la petite histoire, la réaction a été trouvée dans le contexte suivant : notre étude portait alors sur la carbonylation du chlorure de benzyle en phénylacétate de calcium ; systématiquement, nous enregistrons un défaut de quelques pour-cent au bilan de la réaction. Ce constat nous a alors incités à aller chercher le manque au bilan, c'est-à-dire le sous-produit : c'était l'acide phénylpyruvique. Une étude systématique des paramètres de la réaction nous a alors permis

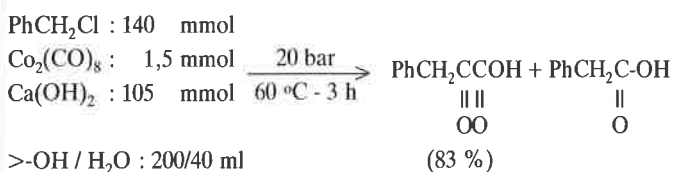
de transformer ces quelques pour-cent en une sélectivité de double carbonylation supérieure à 80 %. Il est également à mentionner que, quelques mois plus tard, Hervé Desabbayes redécouvrait cette réaction en catalyse de transfert de phases [48].

Trois facteurs régissent la sélectivité en acide phénylpyruvique, le "sous-produit" étant bien évidemment l'acide phénylacétique :

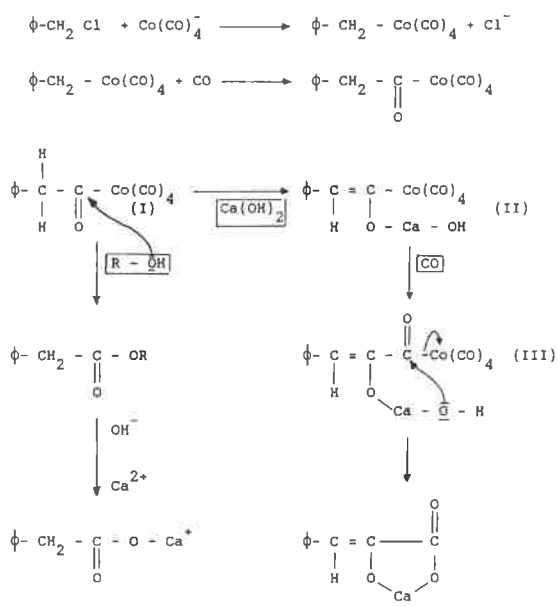
- l'utilisation comme solvant d'un milieu hydroalcoolique, avec un alcool encombré, tel que l'isopropanol ou le tertiobutanol,
- l'emploi d'un hydroxyde alcalinoterreux, la chaux convenant particulièrement bien,
- une pression d'oxyde de carbone minimale ; cette exigence n'est toutefois pas draconienne dans la mesure où 20 bar sont largement suffisants.

Ces trois remarques expérimentales nous ont permis d'atteindre l'essai type de laboratoire suivant et de proposer un mécanisme réactionnel [49].

L'essai type :



Le mécanisme réactionnel



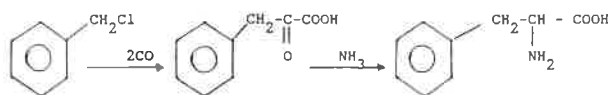
La sélectivité de la réaction est indépendante du taux de transformation du chlorure de benzyle : ceci signifie que les deux produits principaux : l'acide phénylpyruvique et l'acide phénylacétique se forment parallèlement à partir d'un même complexe intermédiaire, très certainement l'acylcobalt carbonyle (I).

Ce dernier a deux possibilités : ou bien réagir avec l'alcool pour conduire à l'ester de l'acide phénylacétique, qui sera en grande partie saponifié *in situ*, ou bien se transformer en une forme énolisée (II). Celle-ci est alors capable d'insérer une deuxième molécule d'oxyde de carbone pour conduire à un intermédiaire bêta énol acylcobalt carbonyle (III) ; après attaque intramoléculaire par l'hydroxyde de calcium, celui-ci libère le sel de calcium de l'acide phénylpyruvique et l'espèce catalytique initiale $\text{Co}(\text{CO})_4^-$.

L'influence des trois facteurs principaux s'explique parfaitement : l'encombrement de l'alcool restreint son attaque sur l'acylcobalt (I) ; la chaux intervient très certainement sur l'équilibre céto-énolique, mais aussi par la divalence du calcium sur l'ultime attaque intramoléculaire ; la pression d'oxyde de carbone favorise la deuxième insertion.

Ce mécanisme a été récemment confirmé par Foa [50].

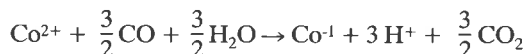
L'implication industrielle de la réaction de double carbonylation est importante : il s'agit de l'accès relativement facile aux acides aminés. C'est ainsi que le chlorure de benzyle devient une matière première privilégiée pour atteindre la phénylalanine en deux étapes :



On connaît l'importance de la phénylalanine, en particulier dans

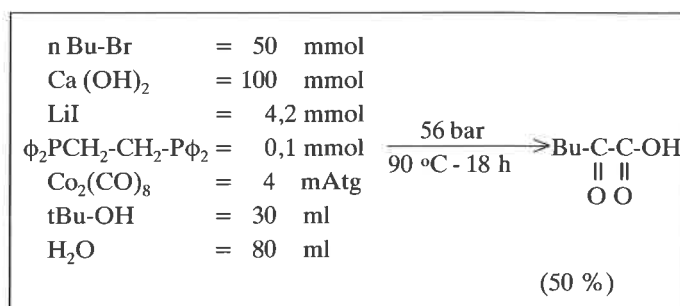
son utilisation pour l'édulcorant *Aspartame*.

De nombreux travaux de développement ont été menés à Rhône-Poulenc, nous permettant de prétendre à un procédé de phénylalanine très compétitif. Nous mentionnerons la très belle synthèse du catalyseur $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ mise au point dans ce contexte de développement. Il s'agit d'une réduction, sous basse pression d'oxyde de carbone, de Co^{2+} en Co^- [51].

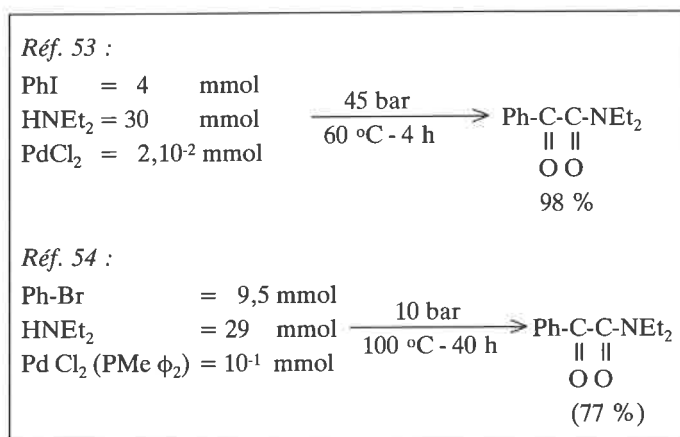


Elle peut être réalisée en milieu hydroalcoolique, en présence d'hydroxyde de calcium, c'est-à-dire dans le même milieu que celui de la double carbonylation du chlorure de benzyle. La condition pour réussir cette réduction d'un Co^{2+} en $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ est l'utilisation des dérivés soufrés en quantité catalytique !

La réaction de double carbonylation a été étendue par Ethyl Corp. aux halogénures d'alkyle [52] ; elle ne marche en fait que sur les bromures d'alkyle primaires ou secondaires. Elle nécessite de plus la présence de cocatalyseurs et, d'une manière générale, elle est moins performante que la double carbonylation des chlorures de benzyle, comme en témoigne l'exemple suivant :

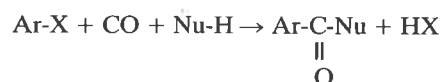


Il est par ailleurs possible de réaliser la double carbonylation des halogénures aromatiques en cétoamides ou en cétoesters [53, 54]. La réaction n'est possible qu'avec les dérivés iodés ou bromés ; catalysée par le palladium, elle relève d'un mécanisme différent de celui de l'acide phénylpyruvique. Les exemples suivants extraits respectivement des références [53] et [54] donnent une idée des conditions opératoires et des résultats obtenus.



Carbonylation des halogénures aromatiques

Norbert Bluthé



avec NuH = H₂, H₂O, ROH, RR'NH

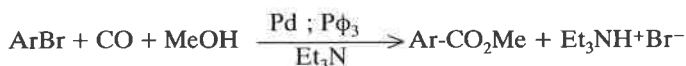
Cette réaction développée initialement par R.F. Heck [55] peut être catalysée par le nickel, le cobalt ou le palladium. Ce dernier métal est de loin le plus actif : aussi nous limiterons-nous à cette catalyse dont les caractéristiques générales sont les suivantes :

- la réaction ne marche que pour les composés bromés ou

iodés ;

- il est indispensable d'utiliser une base (Et₃N le plus souvent) ;
- la présence d'un ligand est nécessaire pour tenir le catalyseur en solution : la triphénylphosphine est fréquemment choisie pour assurer ce rôle.

Alkoxy-carbonylation



En présence de méthanol, la carbonylation des bromoaromatiques conduit à la formation des esters correspondants. Nous avons choisi cette réaction comme modèle pour une étude [56] dont l'objectif était de déterminer l'influence des substituants sur la vitesse de réaction. Cette étude nous a permis, par ailleurs, d'évaluer les limites de la réaction et d'en confirmer l'approche mécanistique proposée antérieurement.

Conditions générales de la carbonylation

Ar-Br/Pd (OAc)₂ / PΦ₃ / Et₃N = 50/1/5/60 mmol
 MeOH = 20 ml ; θ = 120 °C ; P = 30 bar
 Réacteur Prolabo de 125 ml en inox

a) Effet du substituant en para du brome

Les résultats du tableau 5 montrent que :

- les groupes électro-attracteurs, par effet mésomère ou inductif, accélèrent la réaction,
- inversement, les groupes électro-donneurs diminuent très fortement la vitesse de réaction.

En ce qui concerne plus particulièrement le p.bromophénol et la p.bromo diméthyl-aniline, le palladium précipite sous forme métallique. La même observation a été faite par R.F. Heck [58] pour la vinylation des bromures aromatiques catalysée par le palladium.

TABLEAU 5.

p.ZPhBr Z =	CO ₂ Me	CF ₃	Cl	F	H	OMe	OH	NMe ₂
k _Z /k _H *	4,5	4	3	1	1	0,2	0	0

* Rapport des constantes de vitesse (par rapport à celle du bromobenzène).

b) Influence de la position du substituant (tableau 6)

En méta du brome les groupements électro-attracteurs sont également activateurs mais dans une moindre mesure comparée à la position para. Les groupements électro-donneurs tel que le méthoxy n'ont pas d'effet.

Enfin en ortho du brome : tous les groupements sont désactivateurs ce qui est dû à leur encombrement stérique.

Ces résultats peuvent être corrélés à partir de l'activation de la liaison carbone-brome par le palladium.

c) Mécanisme

Dans la figure 2 ci-dessous, on trouvera le mécanisme de carbonylation au palladium le plus couramment admis.

TABLEAU 6.

Substrat	k _Z /k _H
PhBr	1
4 MeCO ₂ -Ph-Br	4,5
3 MeCO ₂ -Ph-Br	2,5
4 CF ₃ -Ph-Br	4
3 CF ₃ -Ph-Br	3
2 CF ₃ -Ph-Br	0,5
4 Cl-Ph-Br	3
2 Cl-Ph-Br	0,4
4 MeO-Ph-Br	0,2
3 MeO-Ph-Br	1
2 MeO-Ph-Br	0,4

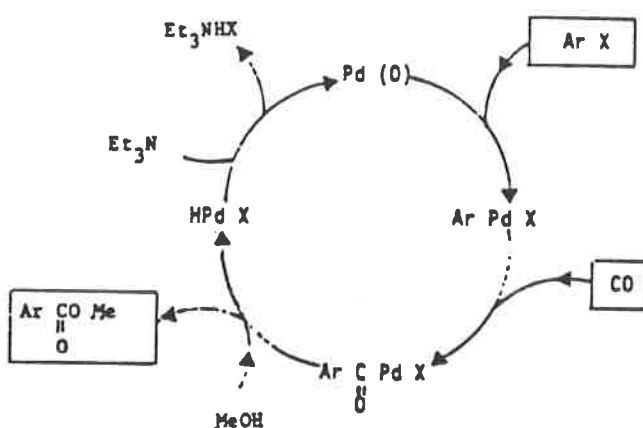
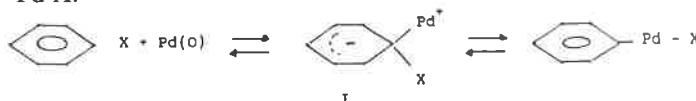


FIGURE 2.

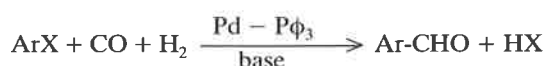
L'espèce métallique active est un complexe du palladium (0). Ayant montré par ailleurs que la réaction était d'ordre 1 par rapport au métal et à l'halogénure aromatique, il s'ensuit que l'étape cinétiquement déterminante est l'addition oxydante de l'halogénure sur le palladium. Comme l'ont déjà proposé certains auteurs [57, 59], compte tenu du caractère nucléophile du palladium (0), cette étape peut être considérée comme une attaque nucléophile du métal sur le carbone portant l'halogène, donnant ainsi naissance à un intermédiaire de type I. Un réarrangement dans la sphère de coordination du palladium donne l'espèce Ar-Pd-X.



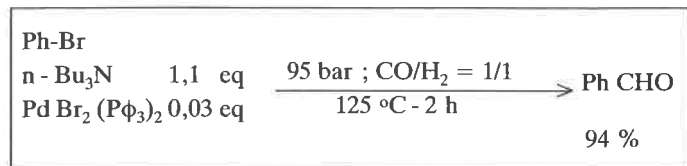
Les effets de substituants décrits dans les paragraphes précédents analogues à ceux observés dans les substitutions nucléophiles aromatiques s'interprètent parfaitement en ces termes.

Le mécanisme que nous venons de décrire peut être étendu à toutes les carbonylations d'halogénures aromatiques catalysées par le palladium. Toutefois, les caractéristiques cinétiques peuvent différer : ceci sera illustré par l'hydrocarbonylation.

Hydrocarbonylation



L'hydrocarbonylation permet, en présence de CO et H₂, de transformer un halogénure aromatique en aldéhyde. On trouvera ci-dessous un exemple type emprunté à un brevet de R.F. Heck [60].

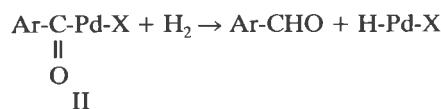


Une étude cinétique de la réaction a été réalisée par H. Yoshida et coll. [61] : les résultats comparés à ceux de l'alkoxycarbonylation figurent dans le *tableau 7*.

TABLEAU 7.

Hydrocarbonylation	Alkoxycarbonylation
Ordre 0 en Ar-X Ordre 1 en Pd Ordre positif en H ₂	Ordre 1 en Ar-X Ordre 1 en Pd

Il ressort donc que l'étape cinétiquement déterminante de l'hydrocarbonylation est l'hydrogénéolyse de l'acylpalladium II.



Le mécanisme de cette étape, nous est inconnu : plusieurs schémas sont envisageables, mais rien pour l'instant ne permet de trancher (voir *figure 3*).

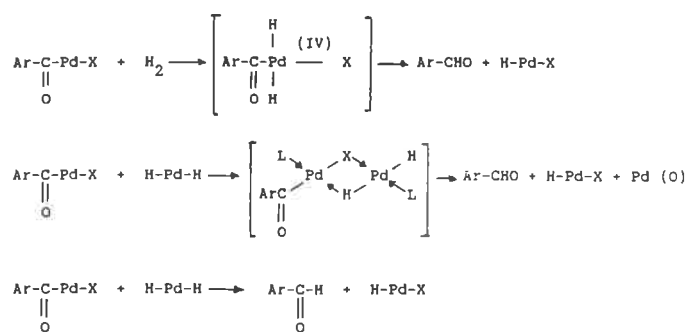


FIGURE 3.

III. Conclusions

Comme toute entreprise humaine, la recherche, même industrielle, n'échappe pas complètement aux phénomènes de modes... et la mode de l'oxyde de carbone est passée.

Cette désaffection nouvelle après tant d'engagement ne fait que traduire la confiance retrouvée du monde occidental dans un pétrole durablement économique et facilement accessible ; elle souligne également la déception des industriels et des chercheurs devant la faiblesse des résultats "tangibles", c'est-à-dire des réalisations industrielles, au vu des efforts consentis et de l'argent dépensé.

Ces jugements un peu hâtifs, que l'on entend un peu partout aujourd'hui, sont à notre sens excessifs et injustes.

Excessifs parce qu'on oublie que la découverte et l'exploitation d'un nouveau "grand" procédé de la chimie de base sont de toutes façons choses exceptionnelles. Et arriver à trouver puis industrialiser un nouveau procédé "oxo" (Ruhrchemie - Rhône-Poulenc) et un nouveau procédé "anhydride acétique" (Eastman-Kodak) dans une seule décennie constitue déjà une performance remarquable ; sans compter les procédés "oxalate" (Ube), "malonate" (Denki Kagaku, Dynamit Nobel...), "carbonate d'alkyle" (ENI)...

Ces jugements sont par ailleurs injustes dans la mesure où l'ensemble des travaux réalisés dans le domaine de l'oxyde de carbone a considérablement élargi nos connaissances en chimie organométallique, en catalyse homogène comme en hétérogène. Les nouveaux sujets "à la mode" vont bien évidemment profiter de ces connaissances, des nouveaux concepts comme des nouveaux catalyseurs.

Et comme le disait toujours notre patron, Yves Colleuille, aux jeunes ingénieurs embauchés : "En recherche industrielle, on peut ne pas aboutir, mais on n'a pas le droit de n'avoir pas appris".

Bibliographie

- [1] J. Chatt et Sahrland, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 276.
- [2] H. Schindlbauer, *Monat. Chem.*, **1965**, 96, 2051.
- [3] E. Kuntz, Rhône-Poulenc Chimie de base, FR 2.314.910 20.06.1975.
- [4] E. Kuntz, Rhône-Poulenc Chimie de base, FR 2.349.562 29.04.1976.
- [5] J. Jenck et E. Kuntz, Rhône-Poulenc Chimie de base, FR 79/26.994, 31.10.1979.
- [6] E. Kuntz, Rhône-Poulenc Chimie de base, FR 2.338.253 13.01.1976.
- [7] E. Kuntz, Rhône-Poulenc Chimie de base, FR 2.366.237 27.07.1976, US 4 142 060, 21.07.1977.
- [8] D. Morel, Rhône-Poulenc Santé, EP 44.771, 10.07.1980.
- [9] D. Morel, Rhône-Poulenc Santé, FR 2.541.675, 24.02.1983.
- [10] G. Mignani et D. Morel, Rhône-Poulenc Santé, FR 2.561.641, 22.03.1984.
- [11] G. Mignani et D. Morel, Rhône-Poulenc Santé, FR 2.569.403 23.08.1984.
- [12] J.M. Basset et coll., *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 4320.
- [13] Ph. Kalck et coll., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**, 147.
- [14] Ph. Kalck et coll., *New J. Chem.*, **1987**, 11, n° 8-9, 601.
- [15] B. Besson, Ph. Kalck et A. Thorez, EP-A-0.179.004 16.10.1984.
- [16] H. Patin et coll., *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 2922-2924.
- [17] H. Patin et coll., *J. Organometallic Chem.*, **1987**, 335, C 13-16.
- [18] H. Patin et coll., *Tetrahedron Letters*, **1987**, 28, n° 22, 2507-2510.
- [19] Ch. Larpent, thèse de doctorat de l'université de Rennes, 04.03.1987.
- [20] D. Sinou, *Bull. Soc. Chim. de France*, **1987**, n° 3, 480-486.
- [21] A. Sivade, thèse de doctorat de l'université de Toulouse, 13.11.1987.
- [22] G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 3133 ; FR 1.459.643 (1964).
- [23] R.L. Pruet, Union Carbide, US 3.499.932 (1967).
- [24] D. Morel, J. Jenck, Rhône-Poulenc Recherche, FR 2.550.202, 03.08.1983.
- [25] C. Varre, M. Desbois, J. Nouvel, Rhône-Poulenc Recherche, FR 2.561.650, 26.03.1984.
- [26] J.L. Sabot, Rhône-Poulenc Chimie de base, EP 0.104.967 31.08.1982.

- [27] J. Jenck, Rhône-Poulenc Industries, FR 2.478.078 12.03.1980.
- [28] B. Cornils, J. Hibbel, W. Konkol, B. Lieder, J. Much, V. Schmidt, E. Wiebus, Ruhrchemie, EP 0.103.810 07.09.1983.
- [29] B. Cornils, W. Konkol, H. Bach, G. Dambkes, W. Gick, W. Greb, E. Wiebus, H. Bahrmann, Ruhrchemie, EP 0.158.246 10.04.1984.
- [30] J. Hibbel, G. Kessen, W. Konkol, B. Lieder, E. Wiebus, H. Kalbfeu, H. Bach, Ruhrchemie, EP 0.111.257 12.11.1982.
- [31] H. Dreyfus, FR 697.726 (1929) ; FR 697.727 (1929) ; FR 697.896 (1929).
- [32] I. Wender, R.A. Friedel et M. Orchin, *Science*, **1951**, 113, 206.
- [33] BASF, DE 877598 (1943).
- [34] J. Berty, L. Marko et D. Kallo, *Magyar Kemia FPolyorat*, **1956**, 62, 94.
- [35] J. Berty, L. Marko et D. Kallo, *Chem. Techn.*, **1956**, 5, 260.
- [36] J. Mizoroki et M. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1964**, 37, 236.
- [37] J. Mizoroki et M. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1965**, 38, 1876.
- [38] J. Mizoroki et M. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1968**, 41 (7), 1628-1633.
- [39] Commercial Solvents Corp., BE 618 413 (1961).
- [40] H. Bahrmann et B. Cornils, *Chem.-Ztg*, **1980**, 104 (2), 39-44.
- [41] M. Roper *et al.*, *J. Mol. Catal.*, **1982**, 17 (2-3), 315-322.
- [42] Shell Int Res Mij BV, FR 2 314 166 (9 juin 1975).
- [43] Mitsubishi Gas Chem Ind, J. 57114541 (1 mai 1981).
- [44] J. Gauthier-Lafaye, R. Perron et Y. Colleuille, *J. Mol. Catal.*, **1982**, 17 (2-3), 339-347.
- [45] Nippon Kasu Kagaku, US 3 356 734 (1963).
- [46] T. Mizoroki *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1979**, 52 (2), 479.
- [47] R. Perron (Rhône-Poulenc), BF 2 297 200 (1975).
- [48] H. Desabbayes *et al.*, *J.C.S., Chem. Comm.*, **1978**, 1030.
- [49] R. Perron et coll. (Rhône-Poulenc), résultats non publiés.
- [50] Foa et coll., *J. Organometallic Chem.*, **1983**, 243, 87-94.
- [51] J. Gauthier-Lafaye (Rhône-Poulenc), EP 0 108 698 (1982).
- [52] Ethyl Corporation, WO 84 02 699 (13.1.83).
- [53] T. Kobayashi et coll., J. 58.213.745.
- [54] A. Yamamoto et coll., J. 58.152.846 ; *Pure and Appl. Chem.*, **1985**, 57, 1709.
- [55] A. Schoenberg, I. Bartoletti et R.F. Heck, *J. Org. Chem.*, **1974**, 3318 ; US 3 988 358 (10.05.1974).
- [56] Rhône-Poulenc, résultats non publiés.
- [57] P. Fitton et E.A. Rick, *J. Organometallic Chem.*, **1971**, 287.
- [58] R.F. Heck, *Pure Appl. Chem.*, **1978**, 50, 691.
- [59] K.S.Y. Lau, P.K. Wong et J.K. Stille, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1976**, 5832 ; J.F. Fauvarque et F. Pfluger, *J. Organometallic Chem.*, **1981**, 419.
- [60] R.F. Heck, US 3 960 932 (10.10.1974).
- [61] H. Yoshida et coll., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1976**, 1981.