



HAL
open science

Voies de synthèse vers l'anhydride succinique par des carbonylations catalysées au cobalt

Marie-Hélène Pietraru

► **To cite this version:**

Marie-Hélène Pietraru. Voies de synthèse vers l'anhydride succinique par des carbonylations catalysées au cobalt. Catalyse. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASF084 . tel-04496211

HAL Id: tel-04496211

<https://theses.hal.science/tel-04496211>

Submitted on 8 Mar 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Voies de synthèse vers l'anhydride succinique par des carbonylations catalysées au cobalt

*Synthetic pathways to succinic anhydride through cobalt-catalyzed
carbonylations*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571, sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : chimie
Graduate School : chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche
NIMBE (Université Paris-Saclay, CEA, CNRS),
sous la direction de **Thibault CANTAT**, Directeur de recherche,
et le co-encadrement d'**Emmanuel NICOLAS**, Ingénieur chercheur

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 7 décembre 2023, par

Marie-Hélène PIETRARU

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Damien PRIM Professeur des universités, Université Versailles-Saint-Quentin, CNRS	Président
Ghenwa BOUHADIR Maîtresse de conférences, HDR, Université Paul Sabatier, CNRS	Rapporteuse & Examinatrice
Jean-Baptiste SORTAIS Professeur des universités, Université Paul Sabatier, CNRS	Rapporteur & Examineur
Lionel MAGNA Ingénieur de recherche, IFP Énergies Nouvelles (IFPEN)	Examineur

Avant-propos

Ce manuscrit est issu de travaux de thèse réalisés au Laboratoire de Chimie Moléculaire et de Catalyse pour l'Energie (LCMCE), au CEA Saclay, sous la direction du Dr Thibault Cantat et l'encadrement du Dr Emmanuel Nicolas.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres, écrits pour être lus dans l'ordre. Le Chapitre 1 introduit le contexte général et les objectifs de la thèse. Les Chapitre 2 à 5 comportent chacun une partie introductive dédiée, et décrivent les résultats obtenus et leur interprétation. La conclusion générale établit dans quelle mesure les objectifs de la thèse présentés au Chapitre 1 ont été remplis. Enfin, la Partie Expérimentale rapporte les méthodes expérimentales utilisées pour obtenir les résultats. Elle est rédigée en anglais.

Les structures cristallographiques obtenues par DRX ont été résolues par le Dr Pierre Thuéry. Ces travaux ont été en partie réalisés en collaboration avec le Dr Nicolas Lentz, la Dr Louise Ponsard, et Antonin Homassel. Les contributions sont notées au début de chaque chapitre.

Remerciements

Je tiens à remercier le Pr Damien Prim, la Dr Ghenwa Bouhadir, le Pr. Jean-Baptiste Sortais et le Dr Lionel Magna d'avoir accepté de participer au jury de ma thèse de doctorat.

Je remercie mon directeur de thèse Dr Thibault Cantat et mon encadrant Dr Emmanuel Nicolas pour leur supervision au cours de ces trois années (et demi !) de stage et de thèse. Leur encadrement m'a permis de beaucoup progresser et de gagner en autonomie dans mes recherches.

Merci à Pierre pour sa disponibilité, son travail en DRX, ses bons conseils et sa patience face à mes multiples tentatives de cristallisation du complexe lilas.

Merci à Thierry Bernard pour le soutien technique et la maintenance des autoclaves.

Merci à Julienne Charlier et Assieh Majidi pour leur contribution au dépôt des demandes de brevet.

Je remercie Louise et Nicolas, qui avaient obtenu les premiers résultats sur la carbonylation de l'acide acrylique, et m'ont transmis ce projet. Merci d'avoir découvert cette belle réaction, dont je ne me suis jamais lassée au cours de ma thèse. Merci tout particulièrement à Louise, qui m'a accompagnée avec beaucoup de patience pendant mon stage de M2, alors qu'elle était en pleine rédaction. Grâce à elle, au temps qu'elle a passé à répondre à mes questions avec beaucoup de gentillesse, j'ai gagné en confiance en moi et j'ai pu maîtriser les techniques du laboratoire en toute sérénité.

Je remercie beaucoup Antonin pour son travail et son soutien ces derniers mois. J'espère avoir été aussi patiente avec toi que Louise l'avait été avec moi. Je te souhaite le meilleur pour ta thèse, et prends bien soin des petits autoclaves !

Merci à tout le LCMCE ! Ces trois années ont été fortes en émotion, et je quitte le labo avec un pincement au cœur de me dire que l'aventure est terminée. Merci à Jean-Claude (aka la légende du GECOM, aka le J c'est le S). Merci pour ton grand cœur, merci pour ton soutien au quotidien, pour ton écoute. Les cafés du matin avec Kieu, Marie et toi vont me manquer. Merci à Kieu, ma chère jumelle ! Tu es une personne lumineuse et je suis ravie d'avoir passé ces trois ans avec toi, pour le meilleur et pour le pire. Merci à Guilhem pour ton soutien au quotidien, et pour les grands moments de lutte sociale ces derniers mois. Merci à Alexandre pour nos discussions, nos cafés et nos clopes. Merci à Etienne pour les grands débats sur la politique et l'écologie. Merci à Marianne, la première

qui m'a accueillie au labo. On a vécu de superbes moments de chimie et d'amitié. Tu as été une personne très inspirante pour ma thèse, et ce n'était pas si dur d'aller travailler le dimanche à la bibli quand c'était avec toi.

Je sais que j'oublie du monde dans ces remerciements, mais soyez certain.e.s que je ne vous oublie pas pour de vrai. Merci pour votre amitié, vous êtes des personnes formidables, et vous avez illuminé mes journées. Merci pour les fous rires, les jeux du midi et les bières du soir. Vous allez me manquer.

Un très très grand merci enfin au groupe TransdisciplinaryChem, issu de l'école d'hiver CatEnerChem (mars 2022) : Mathieu, Valeria, Xavier, Gabriele, Margherita, Alessandra, Juliette, Clément, Giulia, Anna, Sebastian, Antoine, Bertrand, Barbara, Silvia, María Grace, Vincent, Keanu, Niklas. Difficile de décrire en quelques mots ce qu'a été le travail de groupe que nous avons mené pendant un an et demi : des heures de discussion, de réflexion, de lectures, d'écriture, ensemble. Cette expérience m'a apporté beaucoup de joie, d'enthousiasme, d'espoir, et probablement aussi, de sens. Merci en particulier à Alessandra pour tout, pour les discussions inspirantes, pour ta confiance, pour ton énergie, j'ai beaucoup de chance de t'avoir rencontrée et j'espère que l'on pourra continuer de travailler sur ces sujets dans les prochaines années !

Abréviations, sigles et acronymes

AA : acide acrylique	GBL : γ -butyrolactone
AC : acide crotonique	GC-MS : <i>gas chromatography mass spectroscopy</i>
acac : acétylacétate	IR : infrarouge
AG : anhydride glutarique	Me : méthyle
AL : acide de Lewis	MEC : méthyléthylcétone
AM : acide méthacrylique	Mes : mésityle
AMeS : anhydride méthylsuccinique	MsOH : acide méthanesulfonique
AP : acide propionique	OAc : acétate
AS : anhydride succinique	OEP : octaéthylporphyrine
BBL : β -butyrolactone	Pc : phthalocyanine
BL : base de Lewis	PET : polyéthylène téréphtalate
ⁿ Bu : <i>n</i> -butyle	Ph : phényle
^t Bu : <i>tert</i> -butyle	PL : β -propiolactone
CDE : carbonate de diéthyle	PPN : bis(triphénylphosphine)iminium
CDM : carbonate de diméthyle	ⁱ Pr : isopropyle
CITPP : tétra(<i>p</i> -chlorophényl)porphyrine	RMN : résonance magnétique nucléaire
Cy : cyclohexyle	salen : 2,2'-éthylènebis(nitrilométhylidène)diphénol
dba : dibenzilidèneacétone	<i>N,N'</i> -éthylènebis(salicylimine)
Et : éthyle	salph : <i>N,N'</i> -[bis(3,5-di- <i>tert</i> -butylsalicylidine-1,2-benzènediamine)]
DFT : <i>Density Functional Theory</i>	THF: tétrahydrofurane
DIPEA : <i>N,N</i> -diisopropyléthylamine	Tol: tolyle
dcpe : 1,2-bis(cyclohexylphosphino)éthane	TPP: tétraphénylporphyrine
dppe : 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane	TS : <i>transition state</i>
dppBz :	TsOH : acide <i>p</i> -toluènesulfonique
1,2-bis(diphénylphosphino)benzène	VOP : vanadium-oxyde de phosphore
dppe : 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane	Xantphos : (9,9-diméthyl-9 <i>H</i> -xanthène-4,5-diyl)bis(diphénylphosphane)
dppe : 1,3-bis(diphénylphosphino)propane	
DMF : <i>N,N</i> -diméthylformamide	
DME : diméthoxyéthane	
DTBPX : 1,2-bis[di(<i>tert</i> -butyl)phosphinométhyl]benzène	
DRX : diffraction par rayons X	
EG : éthylène glycol	

Chapitre I
Voies de synthèse actuelles
vers l'anhydride succinique
et ouverture vers de nouveaux procédés :
substrat et système catalytique alternatifs

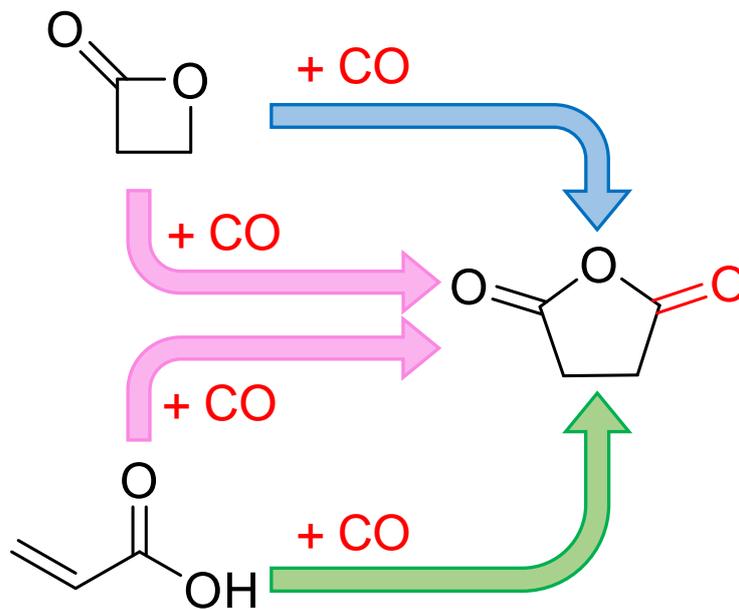


Table des matières

Chapitre I Voies de synthèse actuelles vers l'anhydride succinique et ouverture vers de nouveaux procédés : substrat et système catalytique alternatifs	7
1 L'anhydride succinique, un monomère pour la synthèse de polyesters .	11
2 Procédés de synthèse de l'anhydride succinique	13
3 Objectifs de la thèse : développer de nouvelles voies de synthèse vers l'anhydride succinique par carbonylation	22
4 Références.....	25

1 L'anhydride succinique, un monomère pour la synthèse de polyesters

De nos jours, 90 % des produits issus de la pétrochimie sont utilisés pour la synthèse de polymères.¹ Si l'on se donne comme objectif de réduire la dépendance de l'industrie chimique aux ressources fossiles tout en maintenant le niveau de production de ces polymères, alors on peut mettre à profit l'utilisation de matières premières alternatives, comme la biomasse ou des déchets chimiques.²

Ces matières premières alternatives peuvent être envisagées de deux manières. En premier lieu, on peut considérer qu'elles nous donnent accès à de nouvelles structures de monomères, dont on peut ensuite adapter la polymérisation pour obtenir des matériaux identiques, proches, ou complètement nouveaux par rapport à ceux obtenus à partir de ressources fossiles. Par exemple, le CO₂, un déchet de combustion, a pu être utilisé en tant que monomère, et intégré dans la chaîne de polycarbonates par copolymérisation avec un époxyde (Schéma I-1).^{3,4} Le CO₂ contribue alors à une partie significative de la masse du polymère final.

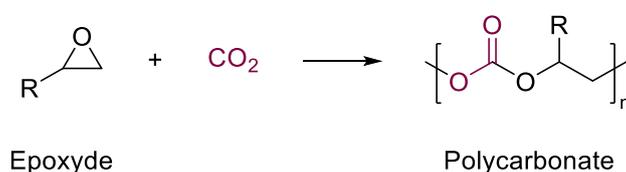


Schéma I-1 – Intégration de CO₂ dans un polycarbonate.
R = alkyle, aryle.

En second lieu, on peut souhaiter conserver les structures de monomères et les procédés de polymérisation déjà connus, mais chercher à ce que ces monomères dérivent de biomasse ou de voies de recyclage de déchets. Cette stratégie a l'avantage de permettre de continuer à utiliser les infrastructures de polymérisation déjà existantes. Dans l'exemple présenté au Schéma I-1, l'époxyde, au lieu d'être issu de l'oxydation d'une chaîne carbonée insaturée pétrosourcée, pourrait provenir de l'oxydation d'oléfines naturelles, comme des terpènes.⁵ La combinaison des deux stratégies dans le cas de la copolymérisation du CO₂ et des époxydes peut conduire à la production de polycarbonates entièrement issus de déchets et de biomasse.

Dans ce cadre, d'autres chaînes polymériques peuvent être ciblées. Les polyesters sont des polymères d'intérêt dans le domaine des emballages ou des fibres textiles synthétiques, le représentant majeur étant le polyéthylène téréphtalate (PET). En 2021, le PET représentait 6,2 % des 390,7 Mt de plastique produit dans le monde, soit un total de 24,2 Mt (fibres textiles, adhésifs, résines, peintures exclus).⁶

Les polyesters peuvent être obtenus par polymérisation par ouverture de cycle de lactones, par polycondensation de diols et de diacides, par polycondensation de diols et d'anhydrides cycliques, ou par copolymérisation d'époxydes et d'anhydrides cycliques.⁷ Les anhydrides cycliques contribuent donc à deux voies de synthèse permettant d'accéder aux polyesters (Schéma I-2).

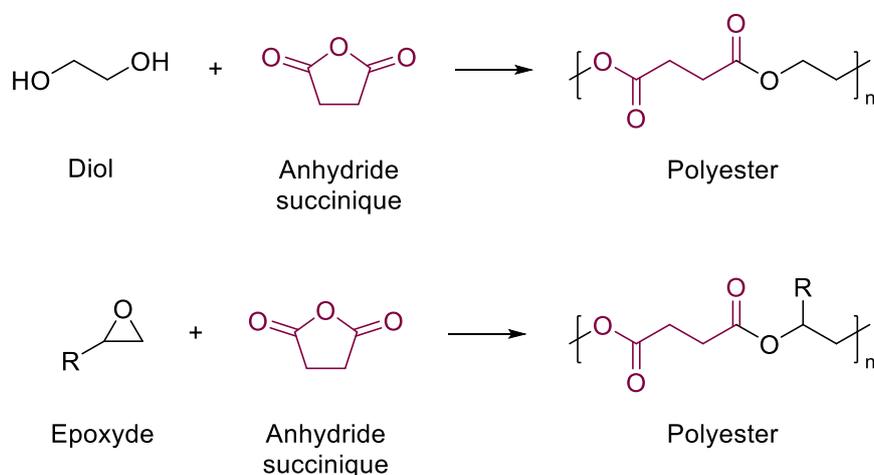


Schéma I-2 – Intégration d'anhydride succinique dans un polyester.

R = alkyle, aryle.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à la synthèse de ces monomères anhydrides cycliques, et en particulier, sous leur forme la plus simple, à l'anhydride succinique. Nous avons envisagé non seulement la modification de la provenance de l'anhydride succinique, afin qu'il puisse être – partiellement – issu de biomasse, mais aussi travaillé à la simplification du procédé de synthèse par carbonylation.

2 Procédés de synthèse de l'anhydride succinique

Dans l'industrie, l'anhydride succinique est produit par hydrogénation de l'anhydride maléique,⁸ lui-même obtenu par oxydation du butane.⁹ L'oxydation du butane en anhydride maléique est catalysée par du vanadium associé à des oxydes de phosphore. Le pyrophosphate de vanadyle $(VO)_2P_2O_7$, généré *in situ*, serait l'espèce active en catalyse. L'hydrogénation de l'anhydride maléique a lieu sous 5 à 40 bar de H_2 , à 120–140 °C, en présence de catalyseurs hétérogènes typiques pour l'hydrogénation, comme le nickel de Raney ou le palladium supporté (Schéma I-3).

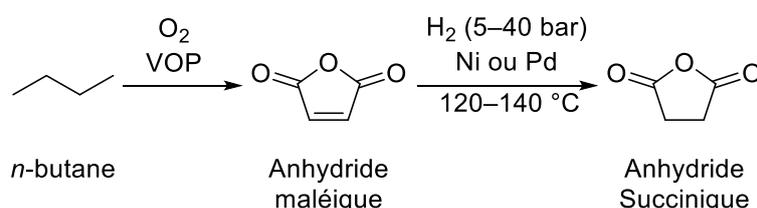


Schéma I-3 – Production de l'anhydride succinique : procédé industriel.
VOP : vanadium-oxyde de phosphore.

L'anhydride succinique peut aussi être formé par déshydratation du diacide correspondant, l'acide succinique.⁸ Cette déshydratation intervient à partir de 170 °C, et s'effectue en général à des températures de l'ordre de 190 à 210 °C.

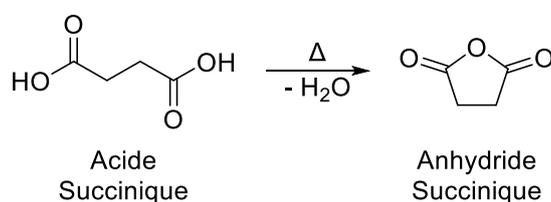


Schéma I-4 – Formation de l'anhydride succinique par déshydratation de l'acide succinique.

Une troisième voie d'accès à l'anhydride succinique repose sur des procédés de carbonylation d'hétérocycles oxygénés : l'oxyde de propylène et la β -propiolactone (Schéma I-5). Penchons-nous plus en détail sur l'historique de ces carbonylations.

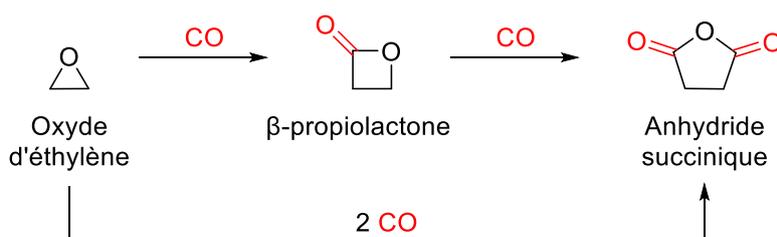


Schéma I-5 – Synthèse de l'anhydride succinique par carbonylation de l'oxyde d'éthylène ou de la β -propiolactone.

Si des premiers exemples peuvent être trouvés dès les années 60, il a fallu attendre les années 2000 pour que les carbonylations d'hétérocycles connaissent des développements significatifs. Les différents catalyseurs que nous allons évoquer sont dessinés dans le Schéma I-6 et le Schéma I-7.

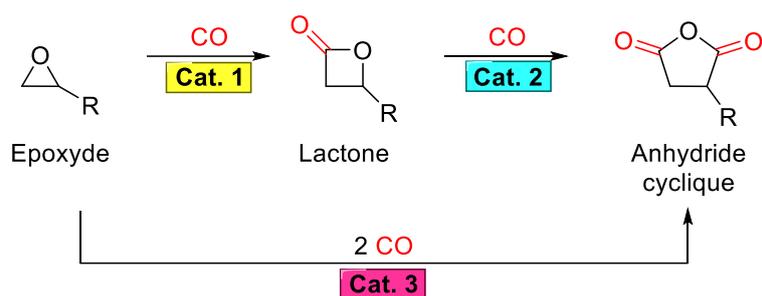
En 1961, Shipman et Pollock ont déposé un brevet décrivant la préparation de polymères de β -lactones.¹⁰ En présence de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (0,15 mol%), l'oxyde d'éthylène subit une séquence de carbonylation-polymérisation sous pression de 300 bar de CO, à 100 °C, pendant 15 h. Les auteurs ont pu détecter de la β -propiolactone, non polymérisée, dans le brut réactionnel. En 1969, Tsuji a aussi utilisé $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ pour la carbonylation de β -propiolactone en anhydride succinique.¹¹ Un rendement de seulement 29 % en anhydride a été obtenu après 4 h à 150 °C sous 100 bar de CO.

Ces premiers résultats esquissent le potentiel des carbonylations d'hétérocycles catalysées au cobalt. Toutefois, ils suggèrent que l'octacarbonyle de dicobalt, utilisé seul, présente des performances limitées. Les développements ultérieurs conserveront des carbonyles de cobalt comme bases du système catalytique, mais y apporteront des modifications pour améliorer le rendement et la sélectivité des procédés.¹

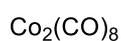
Intéressons-nous d'abord aux types et structures des catalyseurs employés.

En 1992, dans un brevet, Drent a rapporté que $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, associé à la 3-hydroxypyridine, était efficace pour la carbonylation d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène en β -propiolactone et β -butyrolactone, respectivement.¹³ En 2001, le groupe d'Alper n'a pas été en mesure de reproduire les résultats de Drent et a donc conçu un nouveau système catalytique, en combinant l'acide de Lewis $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ à $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (sous la forme de la paire d'ion $[\text{PPN}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, PPN : bis(triphénylphosphine)iminium).¹⁴

¹ A notre connaissance, il n'existe qu'un seul exemple de ce type de carbonylation d'hétérocycles catalysée par un autre métal que le cobalt : $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (2 mol%) catalyse la carbonylation de l'oxyde de styrène, pour un rendement de la lactone correspondante de 67 % après 20 h sous 27 bar de CO à 110 °C.¹²

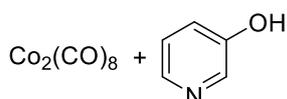


Pollock & Shipman, 1961
Tsuji, 1969



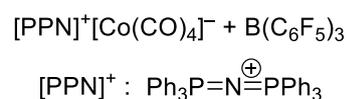
Cat. 1, Cat. 2

Drent, 1992



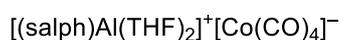
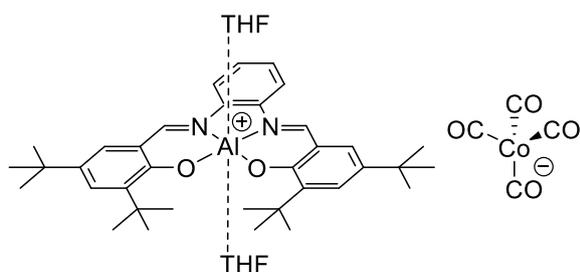
Cat. 1

Alper, 2001



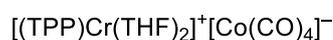
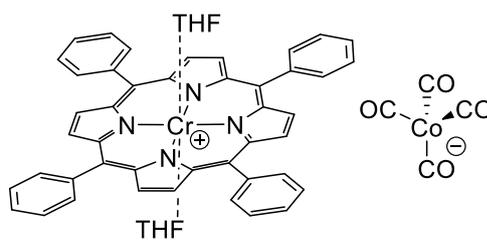
Cat. 1

Coates, 2002 et 2004



Cat. 1, Cat. 2

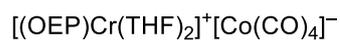
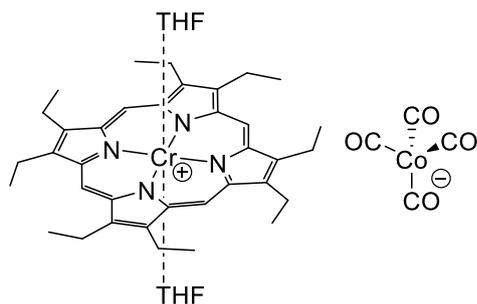
Coates, 2004



Cat. 1

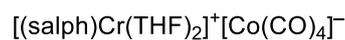
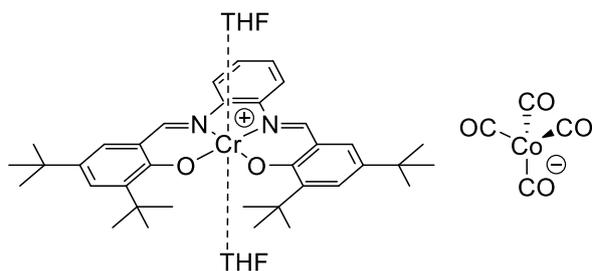
Yoon, 2020: adapté en catalyse hétérogène

Coates, 2005



Cat. 1

Coates, 2006



Cat. 1

Yoon, 2020: adapté en catalyse hétérogène

Schéma I-6 – Catalyseurs rapportés pour la carbonylation d'époxydes et de β -lactones (1/2).

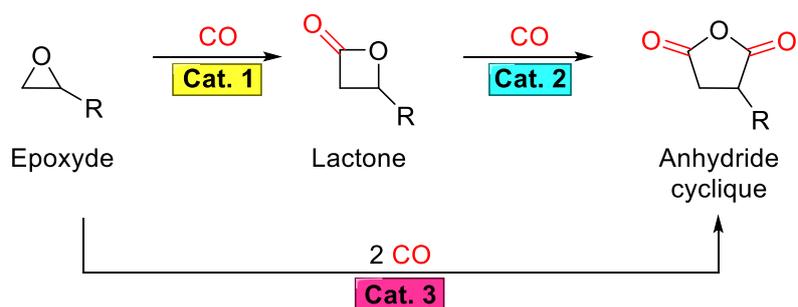
R = alkyle, aryle ; THF : tétrahydrofurane.

L'avancée majeure a été apportée par le groupe de Coates à partir de 2002 : des catalyseurs bien définis, de type $[AL]^+[Co(CO)_4]^-$ (AL : acide de Lewis), ont permis de carbonyler les époxydes et les lactones, avec de hauts rendements et sélectivités, et pour une large étendue de substrats. La sélectivité est l'enjeu majeur de ces réactions, face à la compétition des sous-réactions de polymérisation ou d'isomérisation : les substrats et/ou les produits peuvent polymériser dans les conditions réactionnelles (polyethers et polyesters) ; les lactones s'isomérisent en acides insaturés ou se décarboxylent à haute température ; les époxydes s'isomérisent très facilement en cétones, parfois dès la mise en contact avec le catalyseur de carbonylation.¹⁵⁻²³

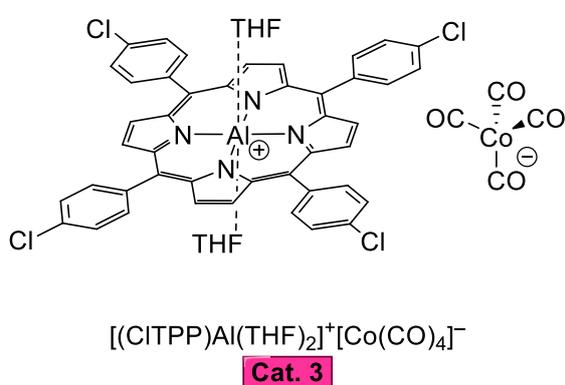
Les acides de Lewis de Coates sont des cations de la forme $[LM(Solvant)_2]^+$, avec L un ligand tétradentate de type porphyrine ou salen, M un atome d'aluminium ou de chrome, et Solvant un solvant coordinant, comme le THF par exemple (THF : tétrahydrofurane). L'acidité de Lewis de ces cations est modulée par : 1) le choix du métal M ; 2) les substituants sur les ligands tétradentates ; 3) le choix du solvant de carbonylation, dont la coordination/décoordination influe directement sur la capacité du cation à agir en tant qu'acide de Lewis.

La tendance dans le développement des catalyseurs de carbonylation d'hétérocycles oxygénés ces dernières années a été principalement de les adapter à de la catalyse hétérogène, afin de faciliter le recyclage du catalyseur en fin de réaction. Dincă et Román-Leshkov ont conçu le réseau métallo-organique Cr-MIL-101, comprenant des sites cationiques acides de Lewis, qui peuvent être associés à $[Co(CO)_4]^-$ pour carbonyler les époxydes en lactones²⁴ ou les lactones en anhydrides cycliques.²⁵

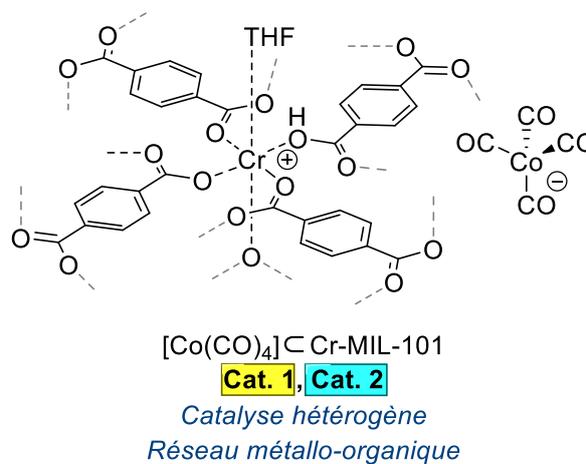
En 2019, le groupe de Yoon a rapporté que la phthalocyanine (Pc) était aussi un ligand tétradentate approprié pour la carbonylation d'époxydes en lactones ou en anhydrides,²⁶ et en a également conçu une version hétérogène :²⁷ des connecteurs chimiques relient les ligands entre eux pour former un réseau polymérique comportant des sites cationiques acides de Lewis, sur le même principe que le réseau métallo-organique de Dincă et Román-Leshkov. Les catalyseurs $[(salph)Al(THF)_2]^+[Co(CO)_4]^-$, $[(salph)Cr(THF)_2]^+[Co(CO)_4]^-$, et $[(TPP)Al(THF)_2]^+[Co(CO)_4]^-$ ont également été adaptés par Yoon en catalyse hétérogène, et testés en carbonylation.^{28,29}



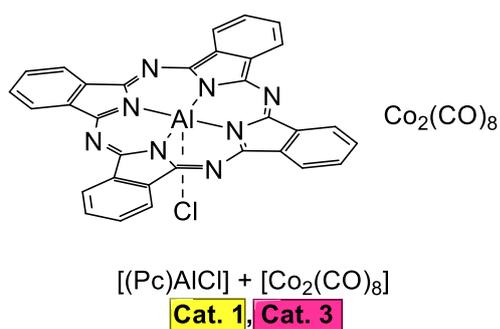
Coates, 2007



Dincă & Román-Leshkov, 2017 et 2018



Yoon, 2019



Yoon, 2019: adapté en catalyse hétérogène

Yoon, 2019: adapté en hétérogène

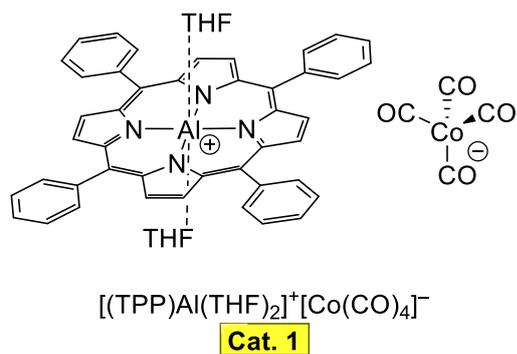


Schéma I-7 – Catalyseurs rapportés pour la carbonylation d'époxydes et de β-lactones (2/2).
 R = alkyle, aryle.

Afin d'appréhender les conditions réactionnelles typiques pour ces réactions et de comprendre l'étendue des progrès réalisés d'un système à l'autre, comparons maintenant les performances des différents systèmes catalytiques.

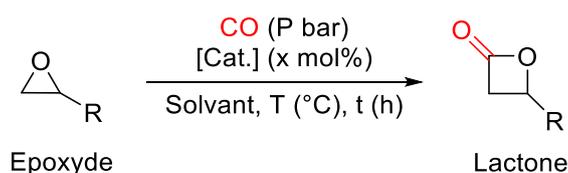
Le Tableau I-1 présente la comparaison des systèmes catalytiques pour la carbonylation d'époxydes en lactones. Dans la mesure du possible, pour que la comparaison soit pertinente, des époxydes de structures proches ont été choisis, avec un substituant méthyle, éthyle ou butyle.

De manière générale, la carbonylation des époxydes est réalisée en présence d'une charge catalytique de l'ordre de 1 mol%, sans solvant ou dans un solvant de la famille des éthers, en quelques heures de chauffage à 60-80 °C sous haute pression de CO (\approx 60 bar).

Les résultats présentés dans le Tableau I-1 montrent bien les avancées réalisées par le groupe de Coates pour accroître l'activité des systèmes catalytiques tout en préservant la sélectivité en faveur de la lactone (entrées 3 à 6). Par rapport aux systèmes de Drent¹³ et d'Alper¹⁴ (Tableau I-1, entrée 1 et 2), [(salph)Al(THF)₂]⁺[Co(CO)₄]⁻ réduit le temps de réaction à seulement 1 h (Tableau I-1, entrée 3).¹⁶ Le passage de l'aluminium au chrome, et la modification du squelette du ligand a permis de diminuer considérablement la charge catalytique : [(TPP)Cr(THF)₂]⁺[Co(CO)₄]⁻ et [(OEP)Cr(THF)₂]⁺[Co(CO)₄]⁻ sont actifs à des charges catalytiques de respectivement 0,3 mol% et 0,03 mol% (Tableau I-1, entrées 4 et 5).^{19,20} L'activité a pu être maintenue à pression et température ambiantes en présence du catalyseur [(salph)Cr(THF)₂]⁺[Co(CO)₄]⁻ (Tableau I-1, entrée 6).²¹ Obtenir une excellente sélectivité en faveur du produit de carbonylation à pression ambiante est particulièrement remarquable, car l'isomérisation d'un époxyde en cétone est d'autant plus favorisée que la pression en CO est faible.

Le ligand tétradentate phthalocyanine de Yoon²⁶ présente de bonnes performances également, puisque la réaction est complète en seulement 10 min (Tableau I-1, entrée 8). La différence des charges catalytiques appliquées empêche une comparaison solide entre les catalyseurs. Les catalyseurs hétérogènes de Dincă et Román-Leshkov,²⁴ tout comme ceux de Yoon,²⁷⁻²⁹ sont appropriés pour la carbonylation des époxydes et lactones, avec des rendements allant jusqu'à 95 % pour des charges catalytiques allant de 0,5 mol% à 3 mol% (Tableau I-1, entrées 7, 9 à 12).

Tableau I-1 – Etat de l'art : comparaison des catalyseurs pour la carbonylation d'époxydes en lactones.



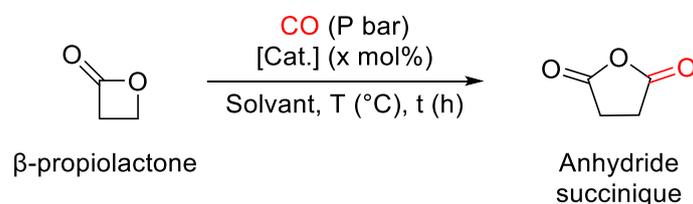
Entrée	R	[Cat.] (x mol%)	Solvant	P (bar)	T (°C)	t (h)	Rendement en lactone (%)
1 ¹³	Me	[Co ₂ (CO) ₈] (0,5 mol%) 3-hydroxypyridine (1 mol%)	Diglyme	60	75	6	83
2 ¹⁴	Me	[PPN] ⁺ [Co(CO) ₄] ⁻ (0,5 mol%) B(C ₆ F ₅) ₃ (0,5 mol%)	DME	62	80	24	85
3 ¹⁶	Me	[(salph)Al(THF) ₂] ⁺ [Co(CO) ₄] ⁻ (1 mol%)	/	60	50	1	95
4 ¹⁹	Et	[(TPP)Cr(THF) ₂] ⁺ [Co(CO) ₄] ⁻ (0,3 mol%)	/	62	60	6	> 99
5 ²⁰	Et	[(OEP)Cr(THF) ₂] ⁺ [Co(CO) ₄] ⁻ (0,03 mol%)	/	62	60	6	> 99
6 ²¹	Me	[(salph)Cr(THF) ₂] ⁺ [Co(CO) ₄] ⁻ (2 mol%)	DME	1	22	6	94
7 ²⁴	<i>n</i> -Bu	[Co(CO) ₄] ₂ -Cr-MIL-101 (0,5 mol%)	DME	60	60	1	88
8 ²⁶	Me	[Co ₂ (CO) ₈] (6 mol%) [(Pc)AlCl] (4 mol%)	THF	40	23	10 min	95
9 ²⁷	Me	[Co(CO) ₄] ⁻ (3 mol%), [(Pc)Al] ⁺ hétérogène	DME	10	t.a.	1	> 94
10 ²⁹	Me	[Co(CO) ₄] ⁻ (0,1 mol%), [(TPP)Al] ⁺ hétérogène	1,4-dioxane	60	60	24	49
11 ²⁸	Me	[Co(CO) ₄] ⁻ (1 mol%), [(salph)Al] ⁺ hétérogène	DME	60	60	6	75
12 ²⁸	Me	[Co(CO) ₄] ⁻ (1 mol%), [(salph)Cr] ⁺ hétérogène	DME	60	60	6	90

DME : diméthoxyéthane ; « hétérogène » : les ligands tétradentates autour du contre-cation sont reliés entre eux par des chaînes pour créer un réseau polymérique.

Les catalyseurs de carbonylation de β -lactones en anhydrides cycliques sont comparés dans le Tableau I-2. Les données rapportées concernent la carbonylation de la β -propiolactone en anhydride succinique.

Après la tentative de Tsuji de carbonyler la β -propiolactone en présence de seulement $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ sous 100 bar de CO à 150 °C (Tableau I-2, entrée 1),¹¹ les systèmes de Coates¹⁸ et de Dincă et Román-Leshkov²⁵ montrent que cette carbonylation peut avoir lieu dans des conditions plus douces : à température ambiante, sous environ 15 bar de CO, avec une charge catalytique de 0,3 mol% (Tableau I-2, entrées 2 et 3). Les solvants appropriés pour cette carbonylation, contrairement aux époxydes, sont des solvants non coordinants comme le toluène.

Tableau I-2 – Etat de l’art : comparaison des catalyseurs pour la carbonylation de la β -propiolactone en anhydride succinique.



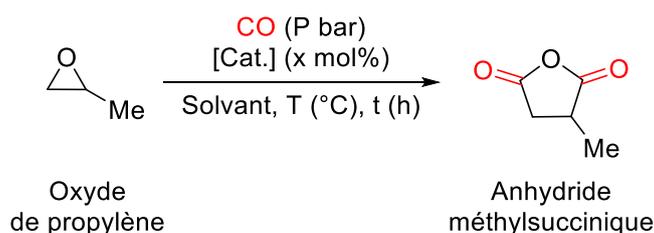
Entrée	[Cat.] (x mol%)	Solvant	P (bar)	T (°C)	t (h)	Rendement en anhydride succinique (%)
1 ¹¹	$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (2,5 mol%)	Benzène	100	150	4	29
2 ¹⁸	$[(\text{salph})\text{Al}(\text{THF})_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (0,3 mol%)	Toluène	14	24	24	98
3 ²⁵	$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{-Cr-MIL-101}$ (0,3 mol%)	Toluène	15	24	18	92

Si un époxyde peut être carbonylé en lactone, et une lactone en anhydride, en présence du même type de catalyseur, alors il semble raisonnable d’envisager ces deux carbonylations en une seule réaction (Tableau I-3). Cette double carbonylation se confronte à la difficulté des demandes inverses en termes de solvant : coordinants dans le cas des époxydes, non coordinants pour les lactones.

Coates a résolu cette difficulté en modifiant le squelette du ligand macrocyclique porphyrine, et en choisissant un solvant avec un pouvoir coordinant modéré, le 1,4-dioxane (Tableau I-3, entrée 1).²³ Yoon ne modifie pas le système catalytique $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/[(\text{Pc})\text{AlCl}]$, déjà efficace pour la carbonylation d’époxyde (cf. Tableau I-1,

entrée 8), mais change la température en cours de réaction.²⁶ Avec son système, la carbonylation de l'époxyde en lactone est sélective à température ambiante, mais la sélectivité diminue à haute température. A l'inverse, la carbonylation de la lactone en anhydride nécessite une plus haute température. Yoon mène donc la réaction en deux temps : à 23 °C pendant 1 h (formation de la lactone), puis à 75 °C pendant 24 h (formation de l'anhydride, Tableau I-3, entrée 2).

Tableau I-3 – Etat de l'art : comparaison des catalyseurs pour la double carbonylation des époxydes en anhydrides cycliques.



Entrée	[Cat.] (x mol%)	Solvant	P (bar)	T (°C)	t (h)	Rendement en anhydride succinique (%)
1 ²³	[(CITPP)Al(THF) ₂] ⁺ [Co(CO) ₄] ⁻ (0,15 mol%)	1,4-dioxane	59	90	3	99
2 ²⁶	[Co ₂ (CO) ₈] (6 mol%) [(Pc)AlCl] (4 mol%)	THF	40	23 75	1 24	98

3 Objectifs de la thèse : développer de nouvelles voies de synthèse vers l'anhydride succinique par carbonylation

Au cours de cette thèse, nous nous sommes proposés de développer de nouvelles voies d'accès à l'anhydride succinique par des réactions de carbonylation, grâce à deux leviers : la modification du système catalytique, et le choix d'un autre substrat.

Modification du système catalytique. L'état de l'art de la carbonylation de la β -propiolactone en anhydride succinique montre que les systèmes qui ont été développés depuis les années 2000 se basent sur la conception d'un catalyseur bimétallique $[AL]^+[Co(CO)_4]^-$, bien défini, et dont l'acide de Lewis cationique $[AL]^+$ comporte un certain niveau de sophistication.

La première modification que nous pouvons envisager est le **passage d'un acide de Lewis métallique à un acide de Lewis organique**. A la suite des travaux de thèse de Dr Louise Ponsard, le Chapitre 2 sera consacré à la synthèse, la caractérisation, et l'application en carbonylation de paires ioniques $[PF]^+[Co(CO)_4]^-$, avec $[PF]^+$ un **fluorophosphonium**.

La deuxième modification consiste en une **simplification du système catalytique**, grâce à la réexploration du potentiel **du précurseur commercial $[Co_2(CO)_8]$ dans des solvants bases de Lewis**, présentée dans le Chapitre 4.

Choix d'un nouveau substrat. L'acide acrylique est une molécule courante de l'industrie chimique. Elle est utilisée telle quelle, ou sous la forme de ses esters, dans la formulation de peintures, d'adhésifs ou de résines, ou bien en tant que monomère pour la synthèse de matériaux polyacryliques.³⁰ Si l'acide acrylique est toujours à l'heure actuelle produit industriellement par oxydation de propylène pétrosourcé, des recherches sont menées pour dériver l'acide acrylique de la biomasse, à partir de glycérol, d'acide lactique, ou d'acide 3-hydroxypropanoïque (Figure I-1).³¹

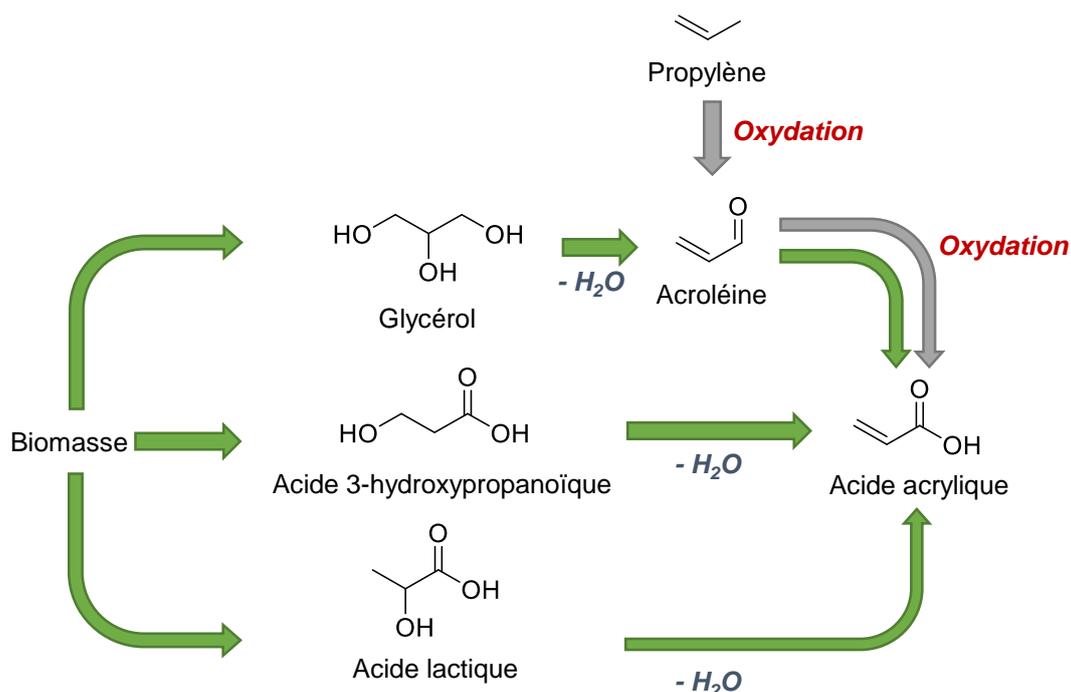


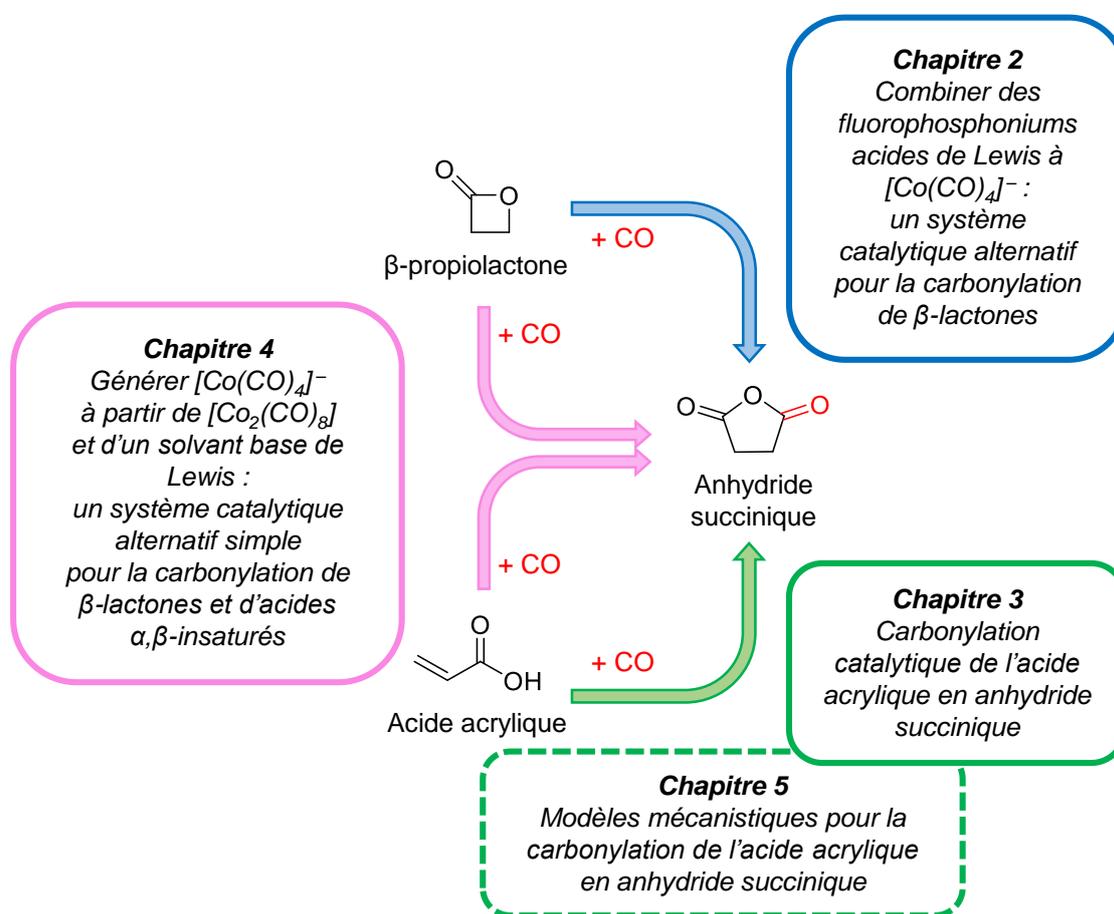
Figure I-1 – Accès à l'acide acrylique. Vert : voie issue de la biomasse. Gris : voie issue de ressources fossiles.

En tant qu'isomère de la β -propiolactone, l'**acide acrylique** peut être envisagé comme un **substrat alternatif de carbonylation**, qui pourrait être issu de la biomasse. Des systèmes catalytiques appropriés pour la carbonylation de l'acide acrylique en anhydride succinique seront décrits dans les Chapitres 3 et 4, tandis qu'une rationalisation sera apportée au Chapitre 5.

Les travaux de thèse que nous allons présenter répondent donc aux deux objectifs suivants :

Objectif 1 : concevoir des systèmes catalytiques alternatifs pour la carbonylation de la β -propiolactone (et dérivés) en anhydride succinique (Chapitre 2 et 4).

Objectif 2 : concevoir des systèmes catalytiques pour la carbonylation de l'acide acrylique (et dérivés) en anhydride succinique (Chapitre 3 et 4), et rationaliser l'activité observée (Chapitre 5).



4 Références

- (1) Lange, J.-P. Towards Circular Carbo-Chemicals – the Metamorphosis of Petrochemicals. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14* (8), 4358–4376.
<https://doi.org/10.1039/D1EE00532D>
- (2) Zhu, Y.; Romain, C.; Williams, C. K. Sustainable Polymers from Renewable Resources. *Nature* **2016**, *540* (7633), 354–362. <https://doi.org/10.1038/nature21001>
- (3) Ballamine, A.; Kotni, A.; Llored, J.-P.; Caillol, S. Valuing CO₂ in the Development of Polymer Materials. *Sci. Technol. Energy Transit.* **2022**, *77*, 1.
<https://doi.org/10.2516/stet/2021001>
- (4) Langanke, J.; Wolf, A.; Hofmann, J.; Böhm, K.; A. Subhani, M.; E. Müller, T.; Leitner, W.; Gürtler, C. Carbon Dioxide (CO₂) as Sustainable Feedstock for Polyurethane Production. *Green Chem.* **2014**, *16* (4), 1865–1870.
<https://doi.org/10.1039/C3GC41788C>
- (5) Byrne, C. M.; Allen, S. D.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. Alternating Copolymerization of Limonene Oxide and Carbon Dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (37), 11404–11405. <https://doi.org/10.1021/ja0472580>
- (6) *Plastics - the Facts 2022 • Plastics Europe*. Plastics Europe.
<https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/> (accessed 2023-09-26).
- (7) Robert, C.; de Montigny, F.; Thomas, C. M. Tandem Synthesis of Alternating Polyesters from Renewable Resources. *Nat. Commun.* **2011**, *2* (1), 586.
<https://doi.org/10.1038/ncomms1596>
- (8) Fumagalli, C.; Staff, U. by. Succinic Acid and Succinic Anhydride. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, Ltd, **2006**.
<https://doi.org/10.1002/0471238961.1921030306211301.a01.pub2>
- (9) Felthouse, T. R.; Burnett, J. C.; Horrell, B.; Mummey, M. J.; Kuo, Y.-J. Maleic Anhydride, Maleic Acid, and Fumaric Acid. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, Ltd, **2001**.
<https://doi.org/10.1002/0471238961.1301120506051220.a01.pub2>
- (10) Pollock, J. M.; Shipman, A. J. Preparation of Polymers of β -Lactones. GB1020575A, February 23, 1966.
- (11) Mori, Y.; Tsuji, J. Organic Syntheses by Means of Metal Complexes. III. Cobalt Carbonyl-Catalyzed Carbonylation of β -Propiolactone. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42* (3), 777–779. <https://doi.org/10.1246/bcsj.42.777>

- (12) Kamiya, Y.; Kawato, K.; Ohta, H. The Reaction of Small Ring Compound with Carbon Monoxide the Carbonylation of Oxirane. *Chem. Lett.* **1980**, *9*(12), 1549–1552. <https://doi.org/10.1246/cl.1980.1549>
- (13) Drent, E.; Kragtwijk, E. Carbonylation d'époxydes. EP0577206A2, January 5, 1994.
- (14) Lee, J. T.; Thomas, P. J.; Alper, H. Synthesis of β -Lactones by the Regioselective, Cobalt and Lewis Acid Catalyzed Carbonylation of Simple and Functionalized Epoxides. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*(16), 5424–5426. <https://doi.org/10.1021/jo010295e>
- (15) Mahadevan, V.; Getzler, Y. D. Y. L.; Coates, G. W. [Lewis Acid]⁺[Co(CO)₄]⁻ Complexes: A Versatile Class of Catalysts for Carbonylative Ring Expansion of Epoxides and Aziridines. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*(15), 2781–2784. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020802\)41:15%3C2781::AID-ANIE2781%3E3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020802)41:15%3C2781::AID-ANIE2781%3E3.0.CO;2-S)
- (16) Getzler, Y. D. Y. L.; Mahadevan, V.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. Synthesis of β -Lactones: A Highly Active and Selective Catalyst for Epoxide Carbonylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*(7), 1174–1175. <https://doi.org/10.1021/ja017434u>
- (17) Getzler, Y. D. Y. L.; Mahadevan, V.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. Stereochemistry of epoxide carbonylation using bimetallic Lewis acid/metal carbonyl complexes. *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*(3), 557–564. <https://doi.org/10.1351/pac200476030557>
- (18) Getzler, Y. D. Y. L.; Kundnani, V.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. Catalytic Carbonylation of β -Lactones to Succinic Anhydrides. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(22), 6842–6843. <https://doi.org/10.1021/ja048946m>
- (19) Schmidt, J. A. R.; Mahadevan, V.; Getzler, Y. D. Y. L.; Coates, G. W. A Readily Synthesized and Highly Active Epoxide Carbonylation Catalyst Based on a Chromium Porphyrin Framework: Expanding the Range of Available β -Lactones. *Org. Lett.* **2004**, *6*(3), 373–376. <https://doi.org/10.1021/ol036244g>
- (20) Schmidt, J. A. R.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. Chromium(III) Octaethylporphyrinato Tetracarbonylcobaltate: A Highly Active, Selective, and Versatile Catalyst for Epoxide Carbonylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*(32), 11426–11435. <https://doi.org/10.1021/ja051874u>
- (21) Kramer, J. W.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. Practical β -Lactone Synthesis: Epoxide Carbonylation at 1 Atm. *Org. Lett.* **2006**, *8*(17), 3709–3712. <https://doi.org/10.1021/ol061292x>
- (22) Church, T. L.; Getzler, Y. D. Y. L.; Coates, G. W. The Mechanism of Epoxide Carbonylation by [Lewis Acid]⁺[Co(CO)₄]⁻ Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*(31), 10125–10133. <https://doi.org/10.1021/ja061503t>

- (23) Rowley, J. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. Catalytic Double Carbonylation of Epoxides to Succinic Anhydrides: Catalyst Discovery, Reaction Scope, and Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*(16), 4948–4960. <https://doi.org/10.1021/ja066901a>
- (24) Park, H. D.; Dincă, M.; Román-Leshkov, Y. Heterogeneous Epoxide Carbonylation by Cooperative Ion-Pair Catalysis in Co(CO)₄⁻-Incorporated Cr-MIL-101. *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*(5), 444–448. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00075>
- (25) Park, H. D.; Dincă, M.; Román-Leshkov, Y. Continuous-Flow Production of Succinic Anhydrides via Catalytic β-Lactone Carbonylation by Co(CO)₄Cr-MIL-101. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*(34), 10669–10672. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b05948>
- (26) Jiang, J.; Rajendiran, S.; Yoon, S. Double Ring-Expanding Carbonylation Using an In Situ Generated Aluminum Phthalocyanine Cobalt Carbonyl Complex. *Asian J. Org. Chem.* **2019**, *8*(1), 151–154. <https://doi.org/10.1002/ajoc.201800574>
- (27) Jiang, J.; Yoon, S. An Aluminum (III) Picket Fence Phthalocyanine-Based Heterogeneous Catalyst for Ring-Expansion Carbonylation of Epoxides. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*(11), 6120–6125. <https://doi.org/10.1039/C8TA11877A>
- (28) Ganesan, V.; Yoon, S. Direct Heterogenization of Salphen Coordination Complexes to Porous Organic Polymers: Catalysts for Ring-Expansion Carbonylation of Epoxides. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*(5), 2881–2889. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03247>
- (29) Ganesan, V.; Yoon, S. Hyper-Cross-Linked Porous Porphyrin Aluminum (III) Tetracarbonylcobaltate as a Highly Active Heterogeneous Bimetallic Catalyst for the Ring-Expansion Carbonylation of Epoxides. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*(20), 18609–18616. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b02468>
- (30) Ohara, T.; Sato, T.; Shimizu, N.; Prescher, G.; Schwind, H.; Weiberg, O.; Marten, K.; Greim, H.; Shaffer, T. D.; Nandi, P. Acrylic Acid and Derivatives. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, **2020**; pp 1–21. https://doi.org/10.1002/14356007.a01_161.pub4
- (31) Iglesias, J.; Martínez-Salazar, I.; Maireles-Torres, P.; Alonso, D. M.; Mariscal, R.; Granados, M. L. Advances in Catalytic Routes for the Production of Carboxylic Acids from Biomass: A Step Forward for Sustainable Polymers. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*(16), 5704–5771. <https://doi.org/10.1039/D0CS00177E>

Chapitre II

Combiner des fluorophosphoniums acides
de Lewis à $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$:
un système catalytique alternatif pour la
carbonylation de β -lactones

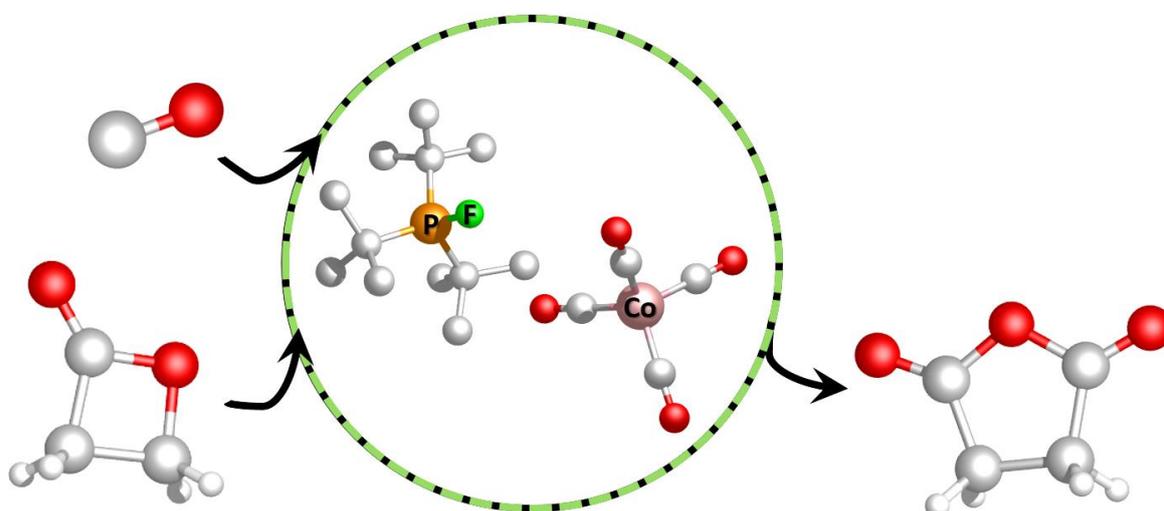


Table des matières

Chapitre II Combiner des fluorophosponiums acides de Lewis à $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$: un système catalytique alternatif pour la carbonylation de β-lactones.....		29
1	Introduction.....	33
1.1	Etat de l'art sur la carbonylation de β -lactones en présence d'un acide de Lewis métallique	33
1.2	Les fluorophosponiums: des acides de Lewis cationiques du groupe principal.....	35
1.3	Présentation du concept du système catalytique étudié.....	38
2	Résultats et discussion.....	39
2.1	Synthèse de tétracarbonylcobaltates de fluorophosponium	39
2.2	Caractérisation des tétracarbonylcobaltates de fluorophosponium	41
2.3	Carbonylation de β -lactones en présence des tétracarbonylcobaltates de fluorophosponium.....	44
3	Conclusion et perspectives	49
4	Références.....	50

Dr Louise Ponsard et Dr Nicolas Lentz ont initié ce projet, conçu et développé la synthèse des sels tétracarbonylcobaltates de fluorophosphonium, et obtenu des résultats préliminaires en catalyse. Leurs résultats avaient été rapportés dans le manuscrit de thèse de Dr Louise Ponsard.¹

Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'un preprint déposé sur ChemRxiv,² puis d'une publication intitulée « Fluorophosphoniums as Lewis acids in organometallic catalysis: application to the carbonylation of β -lactones».³

1 Introduction

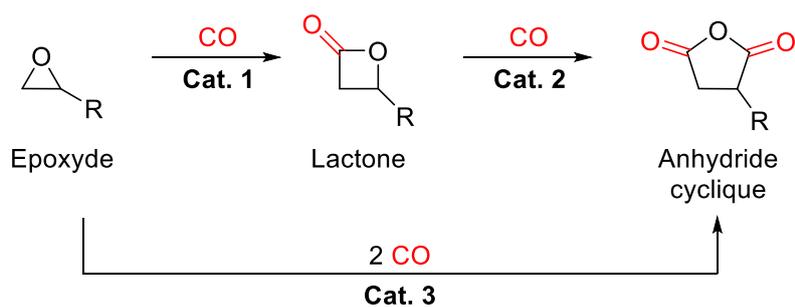
1.1 Etat de l'art sur la carbonylation de β -lactones en présence d'un acide de Lewis métallique

Comme précédemment décrit dans le Chapitre 1, la carbonylation d'hétérocycles tels que des époxydes ou des lactones a été rapportée en présence de catalyseurs issus d'une combinaison d'un acide de Lewis et d'un complexe carbonyle de cobalt.

Pour rappel, la carbonylation des époxydes a d'abord été décrite par Alper en 2001,⁴ avec un système catalytique composé d'une source de carbonyle de cobalt $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{PPNCl}$ ou $[\text{PPN}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, et d'un borane comme acide de Lewis, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ou $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (avec PPN = bis(triphénylphosphine)iminium). La réaction a été améliorée les années suivantes par le groupe de Coates, à l'aide d'acides de Lewis composés d'un atome de chrome ou d'aluminium, coordonné par des ligands tétradentates, dont le squelette est de type porphyrine ou salen. Ce type d'acides de Lewis a contribué à de très fortes activités catalytiques pour la carbonylation d'époxydes en lactones (Schéma II-1, **Cat. 1**),⁵⁻¹⁰ de lactones en anhydrides (Schéma II-1, **Cat. 2**),¹¹ ou pour la double carbonylation directe d'époxydes en anhydrides (Schéma II-1, **Cat. 3**).¹²

Plus récemment, le groupe de Yoon a rapporté quant à lui qu'un complexe aluminium phthalocyanine pouvait également constituer un acide de Lewis approprié pour la carbonylation d'époxydes.¹³ Enfin, Yoon encore,¹⁴⁻¹⁶ mais aussi Dincă et Román-Leshkov,^{17,18} ont converti ces systèmes pour de la catalyse supportée.

Coates, 2002-2007



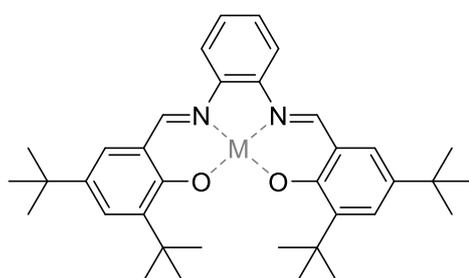
$[(\text{TPP})\text{Cr}(\text{THF})_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$: Cat. 1

$[(\text{OEP})\text{Cr}(\text{THF})_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$: Cat. 1

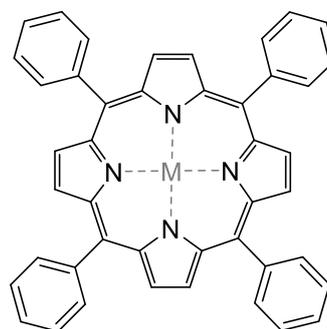
$[(\text{salph})\text{Cr}(\text{THF})_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$: Cat. 1

$[(\text{salph})\text{Al}(\text{THF})_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$: Cat. 1, Cat. 2

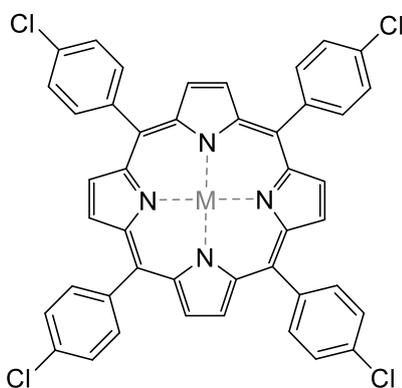
$[(\text{CITPP})\text{Al}(\text{THF})_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$: Cat. 3



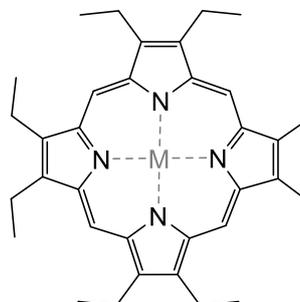
salph



TPP



CITPP



OEP

Schéma II-1 – Carbonylation homogène d'époxydes et de β -lactones catalysées par des paires ioniques de type [acide de Lewis] $^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, développées par le groupe de Coates.

R = alkyle, aryle.

Dans ces réactions, le rôle de l'acide de Lewis cationique est décisif pour l'activité du système catalytique, comme illustré dans le mécanisme de la carbonylation de la β -propiolactone (PL) en anhydride succinique (AS), rapporté dans le Schéma II-2.¹² Le cation doit être un acide de Lewis assez fort pour former un adduit avec la PL, et ainsi l'activer pour permettre l'ouverture de son cycle par substitution nucléophile bimoléculaire par $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. Mais le cation doit être aussi un acide de Lewis suffisamment modéré pour

que l'adduit formé avec l'intermédiaire cobalt-acyle après l'étape de carbonylation soit rompu, et ainsi permettre l'étape finale de fermeture de cycle de l'AS.

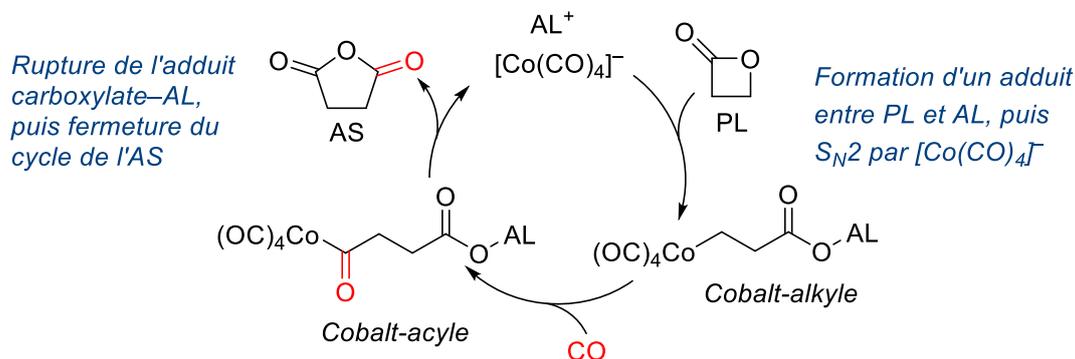


Schéma II-2 – Mécanisme de carbonylation de la β-propiolactone (PL) en anhydride succinique (AS), catalysée par [Co(CO)₄]⁻, en présence d'un acide de Lewis cationique (AL⁺).

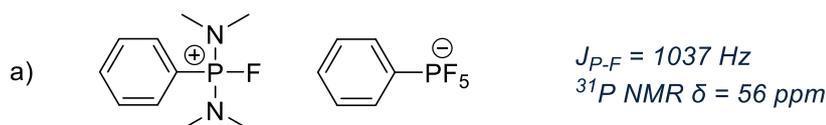
A l'exception de [PPN]⁺[Co(CO)₄]⁻/BF₃·Et₂O et [PPN]⁺[Co(CO)₄]⁻/B(C₆F₅)₃, utilisés par Alper,⁴ les systèmes catalytiques pour la carbonylation d'hétérocycles oxygénés nécessitent la présence d'un acide de Lewis métallique. Un système catalytique alternatif pourrait se baser sur une paire [AL]⁺[Co(CO)₄]⁻, où [AL]⁺ serait un acide de Lewis cationique du groupe principal. Parmi les acides de Lewis du groupe principal décrits dans la littérature, les fluorophosphoniums ont été choisis comme candidats.

1.2 Les fluorophosphoniums: des acides de Lewis cationiques du groupe principal

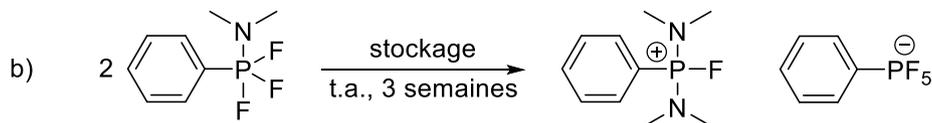
A notre connaissance, dans la littérature, les premières descriptions et caractérisations de fluorophosphoniums R'₃PF⁺ remontent à 1964, année durant laquelle trois articles de deux groupes différents rapportent des sels contenant des cations de ce type (R' = alkyle, aryle, amine, Schéma II-3).

Nixon et Schmutzler ont tout d'abord publié un article contenant des données de spectroscopie RMN pour de nombreux composés basés sur des atomes de phosphore et de fluor, dont le sel [(Et₂N)₂PhPF]⁺[PhPF₅]⁻ (Schéma II-3, a).¹⁹ Dans une autre publication, Schmutzler a ensuite expliqué que ce sel était issu du réarrangement de (Et₂N)PhPF₃, qui intervient spontanément lors de son stockage à température ambiante (Schéma II-3, b).²⁰

Nixon & Schmutzler, 1964



Schmutzler, 1964



Baumgärtner, Sawodny & Goubeau, 1964

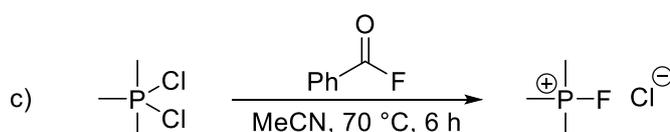


Schéma II-3 – Premiers fluorophosphoniums décrits dans la littérature.

t. a. : température ambiante.

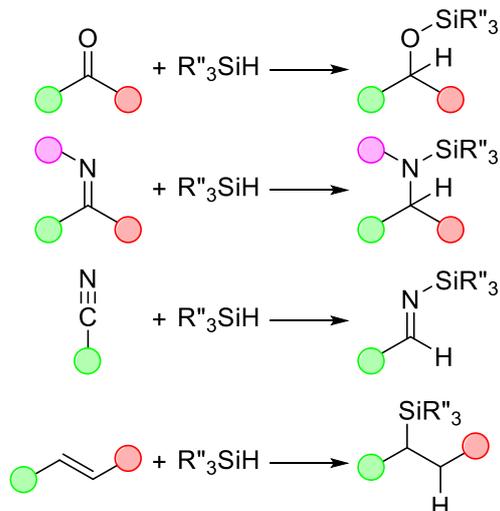
En parallèle, Baumgärtner, Sawodny et Goubeau décrivent qu'en mettant en présence le phosphorane $(\text{CH}_3)_3\text{PCl}_2$ et un agent de fluoration, le benzoyle de fluorure, ils observent, par spectroscopie infrarouge, des bandes qui ne correspondent pas au produit qu'ils attendaient, à savoir le phosphorane $(\text{CH}_3)_3\text{PFCl}$. Ils attribuent plutôt ces bandes au chlorure de fluorophosphonium $[(\text{CH}_3)_3\text{PF}]^+\text{Cl}^-$ (Schéma II-3, c).²¹

Par la suite, des synthèses et caractérisations RMN de fluorophosphoniums ont continué à être rapportés par Schmutzler,²²⁻²⁹ mais aussi par Seel et Basler.^{30,31} Ce n'est que récemment que leur potentiel en tant que catalyseur acide de Lewis a émergé des travaux de recherche de Douglas Stephan.

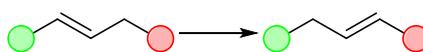
Depuis 2012,³² le groupe de Stephan a montré que des fluorophosphoniums pouvaient être utilisés comme catalyseurs acides de Lewis pour des réactions telles que l'hydrosilylation de cétones,^{33,34} d'imines,³⁴ de nitriles,³⁴ et d'oléfines,³⁴⁻³⁸ l'isomérisation d'oléfines,³⁵ l'hydrodéfluoration de fluoroalcanes,³⁶⁻⁴⁰ le déhydrocouplage de silanes avec des amines,⁴¹ des alcools,^{37,38,40,41} des acides carboxyliques,⁴¹ et des thiols,⁴¹ l'hydrogénation d'alcènes par transfert,⁴¹ l'hydrodésoxygénation de cétones,^{37,38,40,42} la désoxygénation d'oxydes de phosphines,⁴³ la dimérisation de Friedel-Craft,^{37,38,40} la réaction de Diels-Alder,⁴⁴ ou la cyclisation de Nazarov (Schéma II-4).⁴⁴

Stephan, depuis 2012

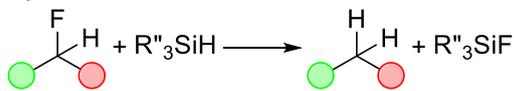
Hydrosilylation



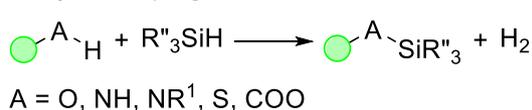
Isomérisation



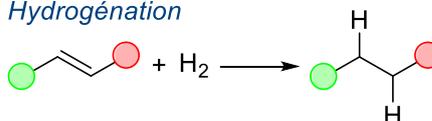
Hydrodéfluoruration



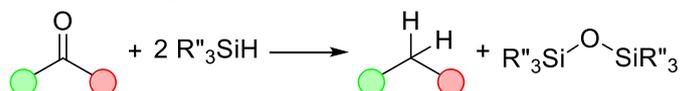
Déhydrocouplage



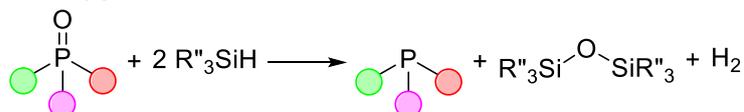
Hydrogénation



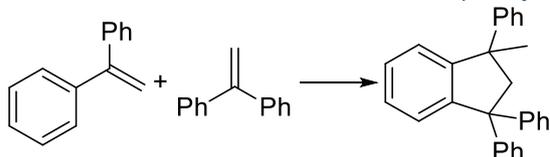
Hydrodésoxygénation



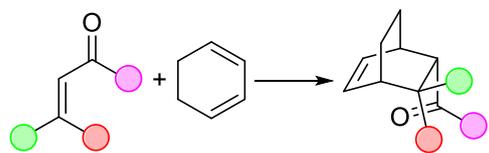
Désoxygénation



Dimérisation de Friedel-Craft du 1,1-diphényléthylène



Réaction de Diels-Alder



Cyclisation de Nazarov de diénones

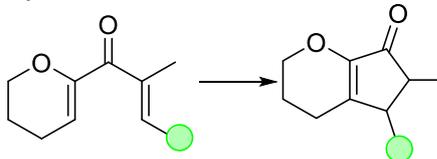


Schéma II-4 – Réactions catalysées par des fluorophosphoniums, développées par le groupe de Stephan.

R'' = alkyle, aryle ; R¹ = alkyle, aryle.

Au vu du développement de ces fluorophosphoniums et leur application en catalyse, nous nous sommes proposé d'étendre l'utilisation de ces acides de Lewis à de la catalyse organométallique, et en particulier aux réactions de carbonylation.

1.3 Présentation du concept du système catalytique étudié

Afin de développer un système catalytique alternatif pour la carbonylation d'hétérocycles, nous avons donc envisagé de combiner des fluorophosphoniums, acides de Lewis cationiques, avec l'anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, pour former des paires ioniques $[\text{R}'_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ($\text{R}' = \text{alkyle, aryle}$).

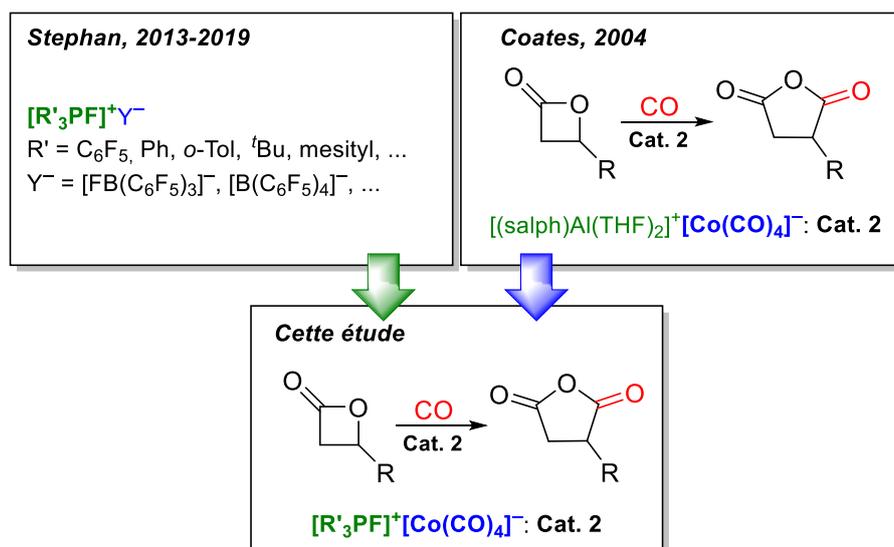


Schéma II-5 – Le concept de ce projet : de nouvelles paires ioniques de type [acide de Lewis] $^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ dont le cation est un fluorophosphonium, en vue de la carbonylation de β -propiolactone et de β -butyrolactone en anhydrides succinique et méthylsuccinique.

$\text{R} = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}' = \text{alkyle, aryle}$.

L'utilisation d'un tel système permettrait de se passer de l'utilisation d'acides de Lewis métalliques, au profit d'acides de Lewis du groupe principal. Mais la compatibilité de telles paires ioniques avec les conditions et substrats en jeu lors d'une carbonylation reste incertaine. Cette étude vise donc à évaluer les performances de fluorophosphoniums comme partenaires acides de Lewis lors d'une catalyse organométallique.

La partie suivante traite des résultats obtenus lors de cette étude, et se décompose en trois sous-parties: les deux premières sont consacrées à la synthèse et la caractérisation des nouveaux tétracarbonylcobaltates de fluorophosphonium (sous-parties 2.1 et 2.2), et la troisième à leur utilisation comme catalyseurs pour la carbonylation de β -propiolactone (PL) en anhydride succinique (AS), et de β -butyrolactone (BBL) en anhydride méthylsuccinique (AMeS) (sous-partie 2.3).

2 Résultats et discussion

2.1 Synthèse de tétracarbonylcobaltates de fluorophosphonium

Quatre tétracarbonylcobaltates de fluorophosphonium $[R_3PF]^+[Co(CO)_4]^-$ ont été synthétisés et caractérisés au cours de cette étude : $[o\text{-Tol}_3PF]^+[Co(CO)_4]^-$ (**I**), $[Cy_3PF]^+[Co(CO)_4]^-$ (**II**), $[i\text{-Pr}_3PF]^+[Co(CO)_4]^-$ (**III**), et $[t\text{-Bu}_3PF]^+[Co(CO)_4]^-$ (**IV**). Leur synthèse s'est déroulée en deux étapes, dans le toluène, à température ambiante (Schéma II-6).

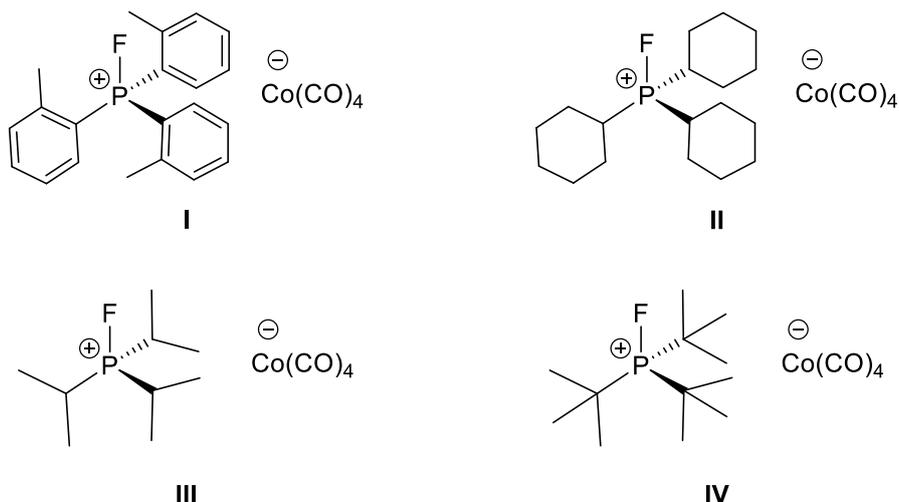
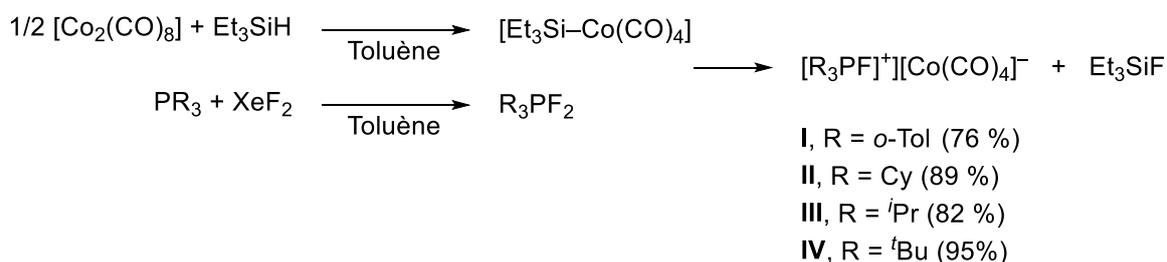


Schéma II-6 – Voie de synthèse et structure des tétracarbonylcobaltates de fluorophosphoniums I-IV.

La première étape a consisté à préparer les difluorophosphoranes correspondants selon la procédure rapportée par Stephan,⁴⁵ à partir d'une phosphine et de l'agent de fluoration XeF_2 . En parallèle, le triéthylsilyltétracarbonyle de cobalt $[Et_3SiCo(CO)_4]$ a été obtenu à partir d'octacarbonyle de dicobalt $[Co_2(CO)_8]$ et de triéthylsilane Et_3SiH .⁴⁶ La deuxième étape a été le mélange des deux solutions, sans isoler ni purifier les intermédiaires (difluorophosphoranes et $[Et_3SiCo(CO)_4]$), pour former le composé souhaité. La formation de Et_3SiF comme co-produit, et donc d'une liaison Si-F, est la force motrice dans cette étape.

Ainsi, après environ une nuit sous agitation à température ambiante, deux phases se sont formées. La phase supérieure est un surnageant transparent, rouge, dont la couleur provient de résidus d'espèces de cobalt.^a La phase inférieure a un aspect de liquide visqueux, qui contient le produit désiré. Après avoir enlevé le surnageant, et ajouté du pentane, du liquide visqueux a précipité un solide. Quelques lavages au pentane supplémentaires^b ont alors permis d'obtenir les tétracarbonylcobaltates de fluorophosphoniums sous la forme de poudres jaune (I), gris-bleu (II), vert foncé (III), ou gris-vert (IV), avec des rendements allant de 76 à 95 %.

L'aspect de liquide visqueux avant purification semble provenir de la solvation particulière de ces sels par le toluène. La présence de pentane seule peut suffire à faire précipiter le sel. Typiquement avec le composé IV, l'ajout de quelques gouttes de pentane induit une précipitation immédiate. Pour les autres composés, il peut être nécessaire de bien triturer le liquide visqueux à l'aide d'une spatule, dans le pentane, pour amorcer la précipitation des produits.

Afin de modifier la nature des substituants autour du phosphore pour ces composés, les synthèses de $[\text{Ph}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ et $[\text{Mes}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ont été tentées (Mes : mésityl). Malheureusement, contrairement à leur homologue aryle $[\text{o-Tol}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ I, qui avait été facilement obtenu, ces deux synthèses ont échoué, pour des raisons différentes. Il semble que la formation de $[\text{Mes}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ne soit pas favorisée à cause de l'encombrement stérique apporté par les groupements mésityles : lors de la deuxième étape, au bout d'une nuit, le surnageant est toujours très coloré, et peu de précipité s'est déposé. Laisser le mélange réactionnel sous agitation plus longtemps n'a pas permis d'observer davantage de précipité. Pour ce qui est de $[\text{Ph}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, ce sel paraît instable, et semble se décomposer au cours de la phase de purification, et redonner Ph_3PF_2 , dont la présence est détectée par RMN (Schéma II-7, voir Partie expérimentale).

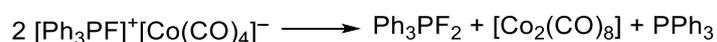


Schéma II-7 – Proposition de rationalisation de la dégradation de $[\text{Ph}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. Le co-produit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ se dégraderait aussi par décoordination de ligands carbonyles, et/ou serait coordonné par PPh_3 .

^a Principalement $[\text{Et}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4]$, qui a une teinte rouge rubis, mais potentiellement aussi des résidus de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, marron en solution, issus de la première étape. Les espèces de cobalt sont extrêmement colorées, donc même quelques résidus peuvent apporter de la couleur à une solution ou un solide.

^b Suite logique de la note précédente : un surnageant complètement incolore est un bon indice de la pureté du produit final. Ce lavage au pentane est aussi efficace pour enlever les restes de phosphines et de difluorophosphanes.

2.2 Caractérisation des tétracarbonylcobaltates de fluorophosphonium

2.2.1 Spectroscopie RMN

Les spectres RMN ^{19}F et ^{31}P des complexes **I-IV** présentent des doublets caractéristiques issus du couplage entre atomes de phosphore et de fluor ($J \approx 1000$ Hz), et leurs déplacements chimiques sont similaires à ceux des fluorophosphoniums rapportés par les groupes de Schmutzler²³ ou Stephan⁴⁵ avec les contre-anions Br^- , PhPF_5^- , $\text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ ou $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ (Tableau II-1). La seule différence notable est la valeur du couplage P–F du fluorophosphonium $[\text{Pr}_3\text{PF}]^+$, qui a été mesuré à 966 et 962 Hz pour respectivement $[\text{Pr}_3\text{PF}]^+\text{Br}^-$ et $[\text{Pr}_3\text{PF}]^+[\text{PhPF}_5]^-$ par Schmutzler, et que nous avons mesuré à 997 Hz pour **III**.

Tableau II-1 – Déplacements chimiques en RMN ^{19}F et ^{31}P et couplages phosphore-fluor présentés par **I-IV**, et comparaison avec d'autres fluorophosphoniums.

Entrée	Composé	$J_{\text{P-F}}$ (Hz)	$\delta(^{31}\text{P})$ (ppm)	$\delta(^{19}\text{F})$ (ppm)
1	$[\text{o-Tol}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (I)	993	103,2	-125,4
2 ^a	$[\text{o-Tol}_3\text{PF}]^+[\text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$	994	104,3	-125,5
3 ^a	$[\text{o-Tol}_3\text{PF}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	993	103,2	-125,5
4	$[\text{Cy}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (II)	993	133,0	-171,1
5	$[\text{Pr}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (III)	997	146,4	-169,4
6 ^b	$[\text{Pr}_3\text{PF}]^+\text{Br}^-$	966	145,0	-167,0
7 ^b	$[\text{Pr}_3\text{PF}]^+[\text{PhPF}_5]^-$	962	147,0	-167,0
8	$[\text{Bu}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (IV)	1019	150,6	-171,4
9 ^a	$[\text{Bu}_3\text{PF}]^+[\text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$	1019	148,5	-171,6
10 ^a	$[\text{Bu}_3\text{PF}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	1019	147,5	-171,6

^a Issu de Stephan, 2015.⁴⁵ ^b Issu de Schmutzler, 1981.²³

Comme décrit par le groupe de Stephan,⁴⁵ plus les substituants autour du phosphore dans le fluorophosphonium sont électroattracteurs, plus le déplacement chimique en RMN ^{31}P est bas, et plus celui en RMN ^{19}F est haut. Le complexe **I**, dans lequel le P est substitué par des groupements tolyles, c'est-à-dire les groupements les plus électroattracteurs parmi ceux que nous étudions, présente un déplacement chimique en RMN ^{31}P d'environ 100 ppm, et un déplacement chimique d'environ -125 ppm en RMN ^{19}F . Pour les composés **II**, **III**, et **IV**, substitués par des groupements alkyles, on a $\delta(^{31}\text{P}) \approx 140$ ppm, et $\delta(^{19}\text{F}) \approx -170$ ppm (Figure II-1 et Figure II-2).

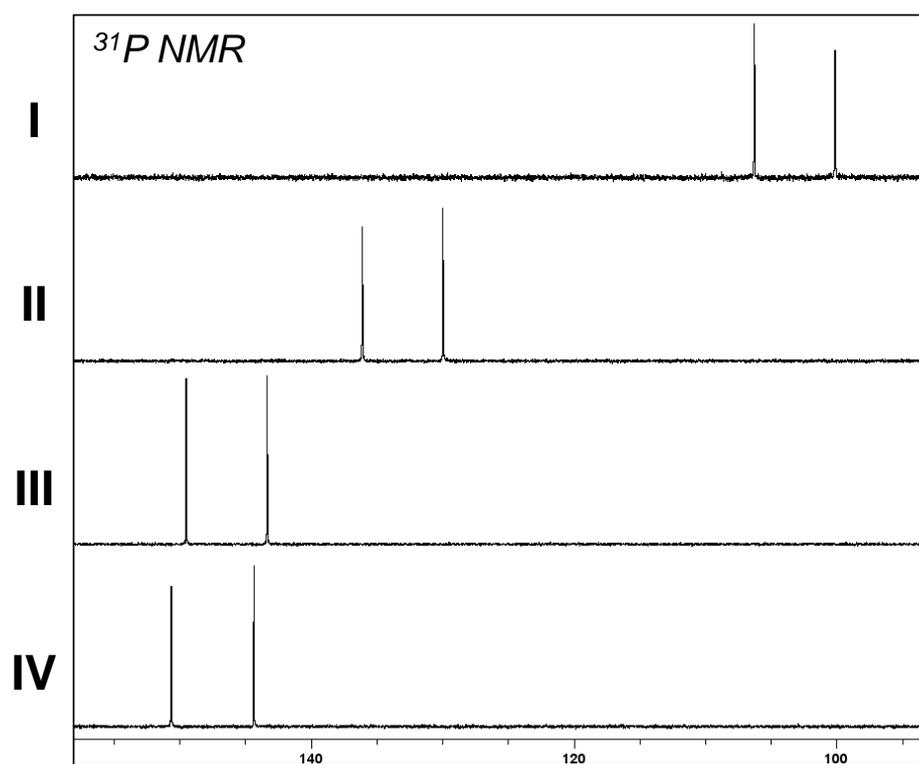


Figure II-1 – Spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de I-IV, de 160 à 90 ppm (CD_2Cl_2).

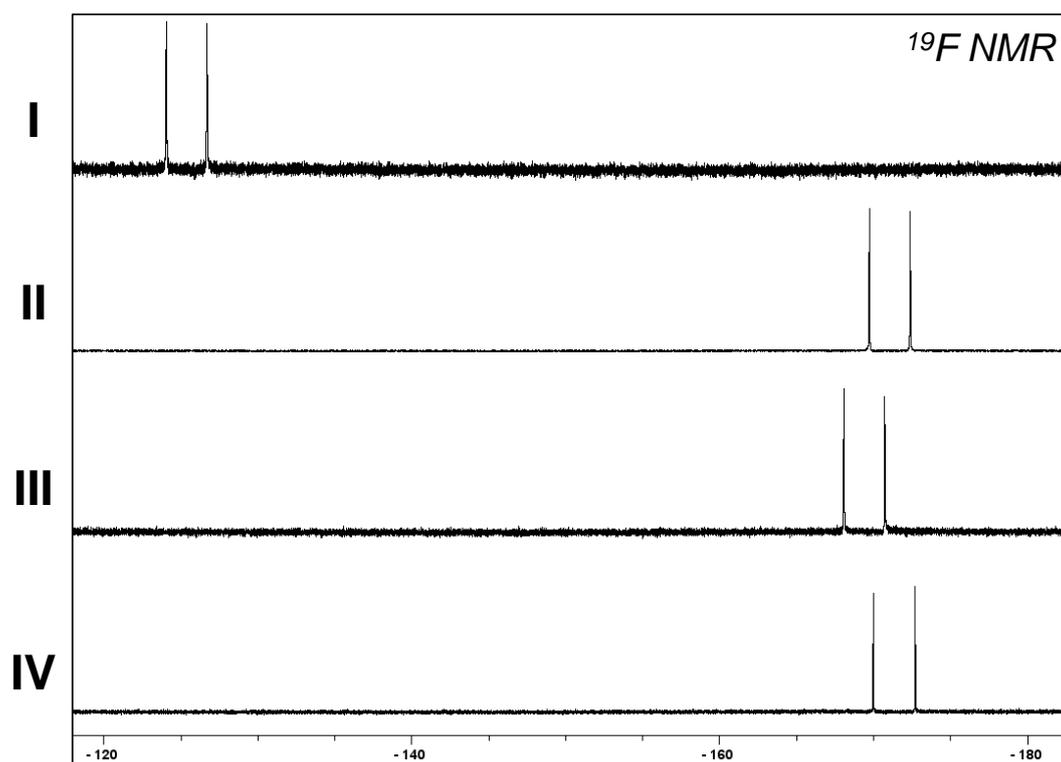


Figure II-2 – Spectres RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de I-IV, de -120 à -180 ppm (CD_2Cl_2).

2.2.2 Cristallographie

Des cristaux de **I**, **II**, et **IV** ont été obtenus par diffusion du pentane dans une solution de DME (Figure II-3).

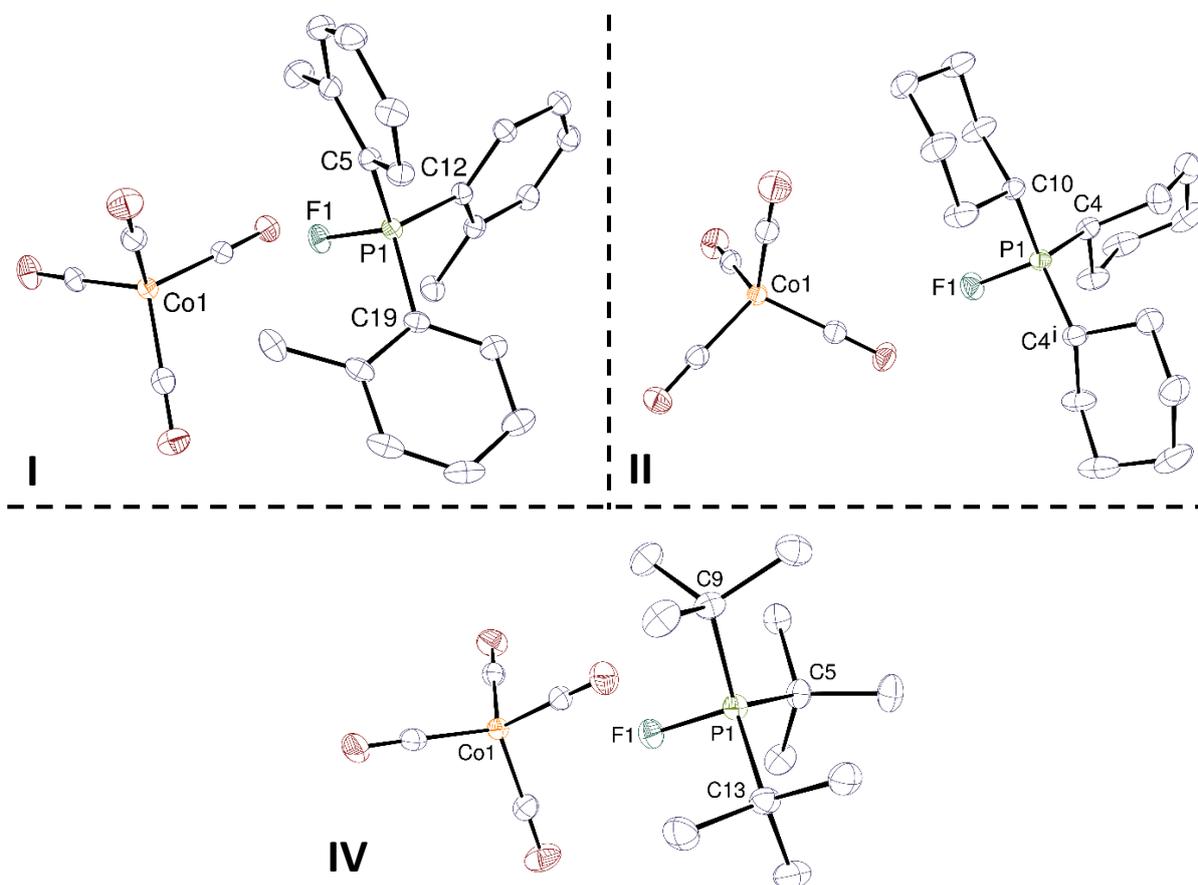


Figure II-3 – Structures cristallines de **I**, **II**, et **IV**.

Les ellipsoïdes sont représentés à un niveau de probabilité de 50 %, et les atomes d'hydrogène sont omis.

Code de symétrie pour **II**: $i = x, 3/2 - y, z$.

Sélection de longueurs de liaison (Å) et de valeurs d'angles (°) :

Pour **I**: P1–F1 1,5486(8) ; C5–P1–C12 110,68(6) ; C5–P1–C19 114,14(6) ; C12–P1–C19 112,27(6).

Pour **II**: P1–F1 1,5547(10) ; C4–P1–C4ⁱ 118,57(7) ; C4–P1–C10 111,51(4).

Pour **IV**: P1–F1 1,5563(9) ; C5–P1–C9 114,35(7) ; C9–P1–C13 114,97(6) ; C13–P1–C5 115,27(7).

Ces structures avaient déjà été rapportées dans la partie expérimentale du manuscrit de thèse de Dr Louise Ponsard.

Les atomes de cobalt et de phosphore adoptent une géométrie tétraédrique dans les structures moléculaires de **I**, **II**, et **IV**. Tandis que les complexes **I** et **IV** sont dépourvus de symétrie, **II** présente une symétrie axiale. Les longueurs des liaisons P–F dans les trois structures sont toutes similaires, et valent environ 1,56 Å, ce qui suggère que l'encombrement stérique des substituants autour du phosphore a peu d'influence sur la longueur de la liaison P–F dans ces fluorophosphoniums. Cela est différent de ce qu'avait

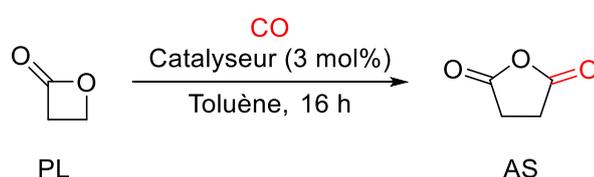
rapporté le groupe de Stephan:⁴⁵ la longueur de la liaison P–F dans [*o*-Tol₃PF]⁺[FB(C₆F₅)₃]⁻ était de 1,5543(3) Å (*vs.* 1,549(1) Å dans **I**), ce qui est significativement inférieur à 1,628(2) Å dans [^{*t*}Bu₃PF]⁺[FB(C₆F₅)₃]⁻ (*vs.* 1,5563(9) Å dans **IV**). Les sommes des angles C–P–C valent respectivement 337,1 °, 341,6 °, et 344,6 ° dans **I**, **II**, and **IV**, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la gêne stérique due aux substituants autour de l'atome de phosphore. L'anion et le cation sont bien séparés, avec des distances Co–F de 3,5881(8), 4,3906(10), et 5,5795(8) Å dans **I**, **II**, et **IV**, respectivement, ce qui est bien supérieur à la somme des rayons ioniques du cobalt et du fluor (environ 1,9 Å).⁴⁷

2.3 Carbonylation de β-lactones en présence des tétracarboxylcobaltates de fluorophosphonium

2.3.1 Carbonylation de la β-propiolactone

Les composés **I-IV** ont été engagés dans la carbonylation de la β-propiolactone (PL) en anhydride succinique (AS), et les résultats sont rapportés dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 – Etude de l'activité catalytique de **I-IV** pour la carbonylation de PL en AS et étude de l'influence des conditions réactionnelles.



Entrée	Catalyseur	P _{CO} (bar)	T (°C)	Conversion de la PL (%)	Rendement en AS (%)	Sélectivité en faveur de l'AS
1	I	50	80	74	58	78
2	II	50	80	87	75	86
3	III	50	80	88	70	80
4	IV	50	80	85	75	88
5	IV	50	100	95	74	78
6	IV	20	80	96	78	81
7	IV	10	80	99	91	92
8	IV	2 ^a	80	96	90	94
9	IV (0,3 mol%)	10	80	2	7	> 99

Conditions: PL (2 mol·L⁻¹), mésitylène (étalon interne, 10 mol%), catalyseur (3 mol%) dans du toluène (1 mL), chauffé pendant 16 h sous CO (10 bar).

Rendements en AS et conversions en PL mesurés par GC-MS.

^aLa pression a été maintenue constante à 2 bar au cours de la réaction.

Afin de les comparer, quatre premiers tests ont été menés, dans des autoclaves adaptés à des milieux réactionnels de 1 à 4 mL. Sous 50 bar de CO, dans le toluène, après 16 h de réaction, le composé I, substitué par des groupements aryles, a permis la formation d'AS avec un rendement GC-MS de 58 %. Les composés II, III, et IV, substitués par des groupements alkyles, ont conduit à des rendements de respectivement 75, 70 et 75 % (Tableau II-2, entrées 2 à 4).

Selon une étude du groupe de Coates sur le mécanisme de la carbonylation de β -lactones,¹² rappelé dans le Schéma II-8, l'étape cinétiquement déterminante de cette réaction est l'attaque nucléophile du substrat par $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. Dans cette étape, le cation assiste le catalyseur en formant un adduit de Lewis avec la β -lactone. Nous nous attendions donc à ce que le complexe comportant le cation le plus acide de Lewis soit le plus actif pour la carbonylation de la PL, à savoir le complexe I, substitué par des aryles, mais ce n'est pas ce que nous observons.

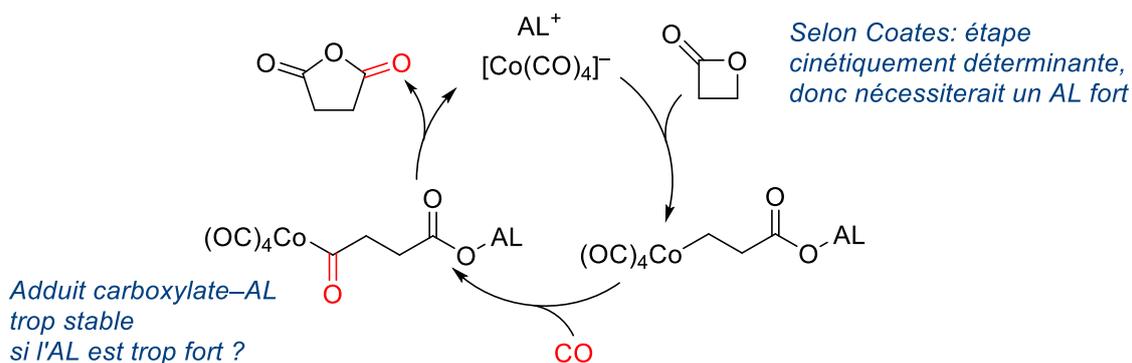


Schéma II-8 – Mécanisme de carbonylation de la PL en AS, catalysée par $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, en présence d'un acide de Lewis cationique (AL). Proposition de rationalisation de l'activité plus faible en présence d'un acide de Lewis plus fort.

Néanmoins, le cation acide de Lewis est également impliqué dans la dernière étape du mécanisme, au cours de laquelle il forme un adduit de Lewis avec l'intermédiaire cobalt-acyle, avant la fermeture du cycle de l'AS. Utiliser un cation avec une forte acidité de Lewis pourrait augmenter la stabilité de cet intermédiaire, à tel point que l'étape finale de fermeture de cycle serait ralentie. Ainsi, on peut supposer que la raison pour laquelle le composé I amène à un rendement plus faible en AS serait que son cation présente une acidité de Lewis trop importante, et stabilise l'intermédiaire cobalt-acyle de manière excessive. La comparaison des performances des quatre composés incite donc à préférer pour cette réaction l'utilisation des composés II, III, ou IV, dont les cations fluorophosphoniums substitués par des groupements alkyles ont une acidité de Lewis plus modérée. Aucune différence significative entre ces trois composés en terme d'activité catalytique ne peut être déduite des rendements en AS obtenus.

L'étude de l'influence des conditions réactionnelles sur l'activité catalytique a été menée en présence du complexe **IV**, qui a été préféré à **II** et **III** car le rendement de sa synthèse était le plus élevé (cf. Schéma II-6). Un rendement similaire en AS a été obtenu lorsque la réaction a été soumise à une température de 100 °C au lieu de 80 °C, tandis que la conversion de la PL a augmenté de 85 % à 95 %. Ceci suggère qu'une température plus élevée réduit la sélectivité de la réaction (Tableau II-2, entrée 5). Diminuer la pression de CO a contribué à une meilleure activité catalytique : 78 % d'AS a été obtenu sous 20 bar de CO, 91 % sous 10 bar, et 90 % sous 2 bar, avec, dans chacun des cas, une conversion quasiment complète de la PL (Tableau II-2, entrées 6 à 8). Pour la carbonylation sous 2 bar de CO, la pression a été maintenue constante au cours de la réaction, en reliant l'autoclave à une réserve de CO sous pression, afin d'éviter que CO ne soit en position de réactif limitant (2 bar de CO correspondent à environ 2 mmol de CO dans les autoclaves utilisées, soit la quantité nécessaire pour carbonyler 100 % de la lactone mise en jeu). L'abaissement de la charge catalytique à 0,3 mol% n'a amené qu'à un rendement très faible de 7 % (Tableau II-2, entrée 9).

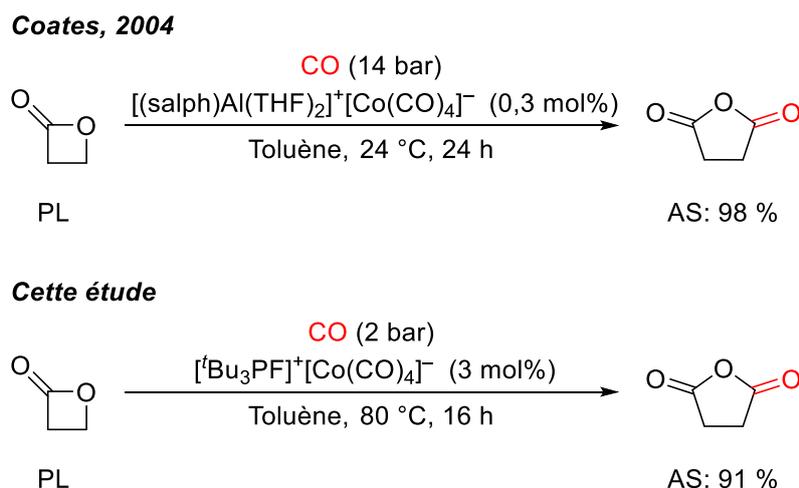


Schéma II-9 – Comparaison des performances du système de Coates et de celui présenté dans cette étude pour la carbonylation de PL en AS.

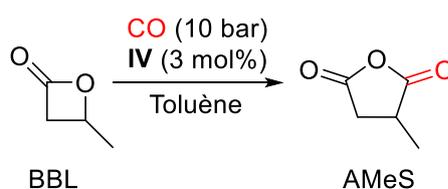
Si l'on compare avec le système proposé par le groupe de Coates (Schéma II-9),¹¹ qui conduit à la formation de 98 % d'AS par carbonylation de PL en présence de $[(\text{salph})\text{Al}(\text{THF})_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, notre système catalytique, avec un acide de Lewis issu du groupe principal, permet également l'obtention d'AS avec un haut rendement, sous une pression faible à modérée de CO. Cependant, le catalyseur de Coates, avec son acide de Lewis métallique, semble être plus actif, et ce à température ambiante. Afin d'accéder à une activité catalytique similaire sur une durée comparable, notre système requiert l'utilisation d'une charge catalytique 10 fois plus importante, et d'une température plus élevée (80 °C au lieu de 24 °C).

2.3.2 Carbonylation de la β -butyrolactone

L'activité catalytique de **IV** a été également évaluée pour la carbonylation de β -butyrolactone (BBL) en anhydride méthylsuccinique (AMeS), et les résultats sont présentés dans le Tableau II-3. Cette réaction est plus difficile que la carbonylation de la PL, à cause de la présence du groupement méthyle qui encombre le site électrophile de la lactone. L'étape cinétiquement déterminante, l'ouverture du cycle de la BBL par attaque nucléophile par $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, demande donc davantage d'énergie.¹²

Cela a été confirmé par un premier test catalytique : en présence de **IV**, seules des traces d'AMeS ont été détectées par analyse GC-MS, après 16 h à 80 °C, sous 10 bar de CO (Tableau II-3, entrée 1).

Tableau II-3 – Etude de l'influence des conditions réactionnelles pour la carbonylation de la BBL en AMeS, en présence de **IV**.



Entrée	T (°C)	Durée (h)	Conversion de la BBL (%)	Rendement en AMeS (%)	Sélectivité en faveur de l'AMeS (%)
1	80	16	3	4	> 99
2	100	16	33	33	> 99
3	100	48	92	72	78
4	120	16	74	62	84
5 ^a	120	52	89	64	72
6 ^b	140	16	86	28	33
7 ^c	120	16	65	34	52

Conditions: BBL (2 mol·L⁻¹), mésitylène (étalon interne, 10 mol%), **IV** (3 mol%) dans du toluène (1 mL), chauffé pendant la durée indiquée sous CO (10 bar).

Rendements en AMeS et conversions en BBL mesurés par GC-MS.

^a9 % d'acide crotonique (AC) a aussi été formé. ^b49 % d'AC a aussi été formé.

^c**I** a été utilisé comme catalyseur à la place de **IV**.

Fournir davantage d'énergie au système en élevant la température a débloqué l'activité catalytique : 33 % d'AMeS a été obtenu après 16 h de réaction à 100 °C, 62 % à 120 °C, mais seulement 28 % à 140 °C (Tableau II-3, entrées 2, 4 et 6). Néanmoins, soumettre le système catalytique à de plus hautes températures a aussi induit la réduction de la sélectivité. Du CO₂ et de l'H₂ ont été détectés dans la phase gazeuse à la suite des carbonylations menées à

100, 120, ou 140 °C (voir Partie expérimentale), tandis que l'isomérisation de la BBL en acide crotonique (AC) a été observé à 140 °C, et même dès 120 °C, après un chauffage prolongé (Tableau II-3, entrées 5 et 6). Cela suggère qu'en termes de température, un compromis doit être trouvé entre activation et sélectivité.

En vue d'améliorer le rendement, une tentative de carbonylation en présence de I a été opérée : si l'étape d'ouverture de la BBL est plus demandeuse en énergie à cause de la présence du groupement méthyle, nous avons pensé que cette fois-ci l'utilisation d'un cation avec une acidité de Lewis plus importante pourrait contribuer à une différence significative en activité. Malheureusement, la tendance précédemment observée pour la PL a été la même pour la BBL : seulement 34 % d'AMeS a été obtenu après 16 h à 120 °C (Tableau II-3, entrée 9), alors que 62 % avait été mesuré en présence de IV dans les mêmes conditions (Tableau II-3, entrée 4). Cette expérience ne permet pas de savoir si la première étape du cycle a été plus facilement franchie en présence d'un acide de Lewis plus fort, mais même si ça avait été le cas, la dernière étape de fermeture de cycle, qui requiert un acide de Lewis plus modéré, semble rester déterminante pour observer de l'activité.

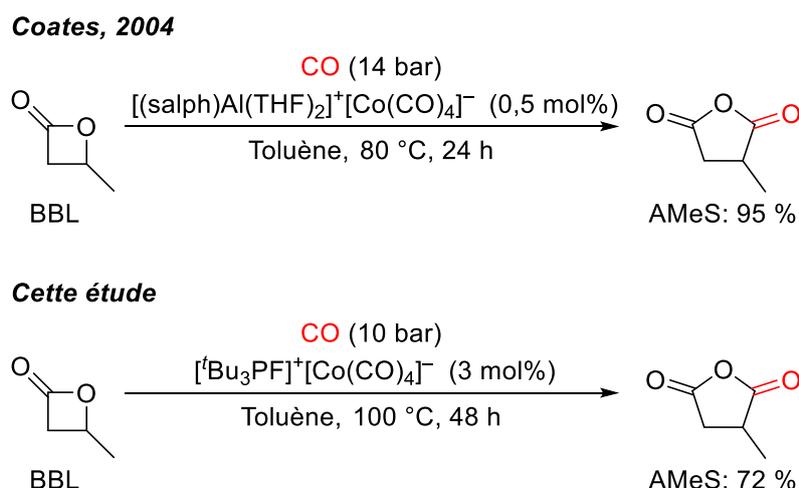


Schéma II-10 – Comparaison des performances du système de Coates et de celui présenté dans cette étude pour la carbonylation de BBL en AMeS.

Les meilleures conditions pour la carbonylation de la BBL ont donc abouti à la formation de 72 % d'AMeS après 48 h à 100 °C en présence de IV (Tableau II-3, entrée 3). Là encore, la comparaison avec le système de Coates montre que notre système est bien moins performant (Schéma II-10) : nous obtenons un rendement maximal de 72 %, à l'aide d'une charge catalytique 6 fois plus élevée.

3 Conclusion et perspectives

En résumé, cette étude nous a amenés à synthétiser les quatre tétracarboxylcobaltates de fluorophosphonium I-IV, et à les caractériser par RMN, IR, et analyses élémentaires (voir Partie expérimentale) et, pour trois d'entre eux, par DRX. Ces analyses ont confirmé la structure attendue pour ces composés.

Engager ces composés comme catalyseurs de la carbonylation de la β -propiolactone en anhydride succinique et de la β -butyrolactone en anhydride méthylsuccinique a montré que ces composés contribuent à de l'activité catalytique en faveur du produit désiré. Nos résultats suggèrent que les cations avec des substituants alkyles, avec une acidité de Lewis plus modérée, sont à même non seulement de faciliter la première étape d'ouverture du cycle de la lactone, mais également de ne pas stabiliser excessivement l'intermédiaire cobalt-acyle, et ainsi de permettre la fermeture du cycle de l'anhydride. Par conséquent, les composés II, III, et IV, dont les cations comportent des substituants alkyles, sont les meilleurs candidats pour catalyser les carbonylations de β -lactones. Le composé IV a permis d'obtenir les produits de carbonylation avec des rendements allant de 72 à 91 %, à une pression relativement faible (2 à 10 bar). A notre connaissance, il s'agit de la première utilisation de tels fluorophosphoniums dans le cadre d'une réaction catalysée par un métal de transition.

Comparé à l'état de l'art, à savoir le système de Coates, notre système catalytique explore la possibilité de se passer d'acide de Lewis métallique, et s'appuie plutôt sur un acide de Lewis issu du groupe principal. Il semble actif dans des conditions peu contraignantes, notamment en ce qui concerne la pression, qui est un paramètre déterminant pour l'application plus large d'une réaction mettant en jeu un gaz : au vu du rendement obtenu à 2 bar en autoclave, il est probable que la réaction puisse être menée à pression ambiante. En revanche, la charge catalytique nécessaire pour observer de l'activité est jusqu'à 10 fois plus élevée que ce que Coates avait rapporté en 2004, ce qui est un inconvénient non négligeable. A cause de cette contrainte, l'avantage comparatif et l'applicabilité de notre système est difficile à estimer à ce stade de l'étude.

4 Références

- (1) Ponsard, L. Conversion Catalytique Du CO Pour La Synthèse de Monomères Oxygénés. Thèse de doctorat, université Paris-Saclay, **2021**.
<https://www.theses.fr/2021UPASF002> (accessed 2023-08-06).
- (2) Pietraru, M.-H.; Ponsard, L.; Lentz, N.; Thuéry, P.; Nicolas, E.; Cantat, T. Fluorophosponiums as Lewis Acids in Organometallic Catalysis: Application in Cobalt-Catalyzed Carbonylation of β -Lactones. ChemRxiv August 7, 2023.
<https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2023-d3r4g>
- (3) Pietraru, M.-H.; Ponsard, L.; Lentz, N.; Thuéry, P.; Nicolas, E.; Cantat, T. Fluorophosponiums as Lewis Acids in Organometallic Catalysis: Application to the Carbonylation of β -Lactones. *Chem. Commun.* **2024**. <https://doi.org/10.1039/D3CC04282K>
- (4) Lee, J. T.; Thomas, P. J.; Alper, H. Synthesis of β -Lactones by the Regioselective, Cobalt and Lewis Acid Catalyzed Carbonylation of Simple and Functionalized Epoxides. *J. Org. Chem.* **2001**, *66* (16), 5424–5426.
<https://doi.org/10.1021/jo010295e>
- (5) Getzler, Y. D. Y. L.; Mahadevan, V.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. Synthesis of β -Lactones: A Highly Active and Selective Catalyst for Epoxide Carbonylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (7), 1174–1175.
<https://doi.org/10.1021/ja017434u>
- (6) Mahadevan, V.; Getzler, Y. D. Y. L.; Coates, G. W. [Lewis Acid]⁺[Co(CO)₄]⁻ Complexes: A Versatile Class of Catalysts for Carbonylative Ring Expansion of Epoxides and Aziridines. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (15), 2781–2784.
[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020802\)41:15<2781::AID-ANIE2781>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020802)41:15<2781::AID-ANIE2781>3.0.CO;2-S)
- (7) Schmidt, J. A. R.; Mahadevan, V.; Getzler, Y. D. Y. L.; Coates, G. W. A Readily Synthesized and Highly Active Epoxide Carbonylation Catalyst Based on a Chromium Porphyrin Framework: Expanding the Range of Available β -Lactones. *Org. Lett.* **2004**, *6* (3), 373–376. <https://doi.org/10.1021/ol036244g>
- (8) Schmidt, J. A. R.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. Chromium (III) Octaethylporphyrinato Tetracarbonylcobaltate: A Highly Active, Selective, and Versatile Catalyst for Epoxide Carbonylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (32), 11426–11435.
<https://doi.org/10.1021/ja051874u>

- (9) Kramer, J. W.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. Practical β -Lactone Synthesis: Epoxide Carbonylation at 1 Atm. *Org. Lett.* **2006**, *8* (17), 3709–3712. <https://doi.org/10.1021/ol061292x>
- (10) Church, T. L.; Getzler, Y. D. Y. L.; Coates, G. W. The Mechanism of Epoxide Carbonylation by [Lewis Acid]⁺[Co(CO)₄]⁻ Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (31), 10125–10133. <https://doi.org/10.1021/ja061503t>
- (11) Getzler, Y. D. Y. L.; Kundnani, V.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. Catalytic Carbonylation of β -Lactones to Succinic Anhydrides. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (22), 6842–6843. <https://doi.org/10.1021/ja048946m>
- (12) Rowley, J. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. Catalytic Double Carbonylation of Epoxides to Succinic Anhydrides: Catalyst Discovery, Reaction Scope, and Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (16), 4948–4960. <https://doi.org/10.1021/ja066901a>
- (13) Jiang, J.; Rajendiran, S.; Yoon, S. Double Ring-Expanding Carbonylation Using an In Situ Generated Aluminum Phthalocyanine Cobalt Carbonyl Complex. *Asian J. Org. Chem.* **2019**, *8* (1), 151–154. <https://doi.org/10.1002/ajoc.201800574>
- (14) Jiang, J.; Yoon, S. An Aluminum (III) Picket Fence Phthalocyanine-Based Heterogeneous Catalyst for Ring-Expansion Carbonylation of Epoxides. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (11), 6120–6125. <https://doi.org/10.1039/C8TA11877A>
- (15) Ganesan, V.; Yoon, S. Hyper-Cross-Linked Porous Porphyrin Aluminum (III) Tetracarbonylcobaltate as a Highly Active Heterogeneous Bimetallic Catalyst for the Ring-Expansion Carbonylation of Epoxides. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (20), 18609–18616. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b02468>
- (16) Ganesan, V.; Yoon, S. Direct Heterogenization of Salphen Coordination Complexes to Porous Organic Polymers: Catalysts for Ring-Expansion Carbonylation of Epoxides. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (5), 2881–2889. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03247>
- (17) Park, H. D.; Dincă, M.; Román-Leshkov, Y. Heterogeneous Epoxide Carbonylation by Cooperative Ion-Pair Catalysis in Co(CO)₄⁻-Incorporated Cr-MIL-101. *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3* (5), 444–448. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00075>

- (18) Park, H. D.; Dincă, M.; Román-Leshkov, Y. Continuous-Flow Production of Succinic Anhydrides via Catalytic β -Lactone Carbonylation by $\text{Co}(\text{CO})_4\text{-Cr-MIL-101}$. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (34), 10669–10672. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b05948>
- (19) Nixon, J. F.; Schmutzler, R. Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Studies of Phosphorus–Fluorine Compounds. *Spectrochim. Acta* **1964**, *20* (12), 1835–1842. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(64\)80187-9](https://doi.org/10.1016/0371-1951(64)80187-9)
- (20) Schmutzler, Reinhard. Phenylbis(Dimethylamino)Fluorophosphonium Phenylpentafluorophosphate. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86* (20), 4500–4502. <https://doi.org/10.1021/ja01074a065>
- (21) Baumgärtner, R.; Sawodny, W.; Goubeau, J. Schwingungsspektren und Struktur der Verbindungen $\text{P R}_n \text{Hlg}_{5-n}$. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *333* (4–6), 171–180. <https://doi.org/10.1002/zaac.19643330403>
- (22) Reddy, G. S.; Schmutzler, R. ^{31}P and ^{19}F Nuclear Magnetic Resonance Studies of Phosphorus-Fluorine Compounds. *Z. Für Naturforschung B* **1970**, *25* (11), 1199–1214. <https://doi.org/10.1515/znb-1970-1101>
- (23) Bartsch, R.; Stelzer, O.; Schmutzler, R. Darstellung von Triorganyl-Und Dialkylaminosubstituierten Fluorophosphoniumsalzen / Preparation of Triorgano-and Dialkylamino-Substituted Fluorophosphonium Salts. *Z. Für Naturforschung B* **1981**, *36* (11), 1349–1355. <https://doi.org/10.1515/znb-1981-1101>
- (24) Murray, M.; Schmutzler, R. Neuere Untersuchungen Über Stickstoff-Phosphor-Fluor-Verbindungen. *Z. Für Chem.* **1968**, *8* (7), 241–251. <https://doi.org/10.1002/zfch.19680080702>
- (25) Reddy, G. S.; Schmutzler, R. Phosphorus-Fluorine Chemistry. XVII. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Pentafluorophosphates. *Inorg. Chem.* **1966**, *5* (1), 164–166. <https://doi.org/10.1021/ic50035a046>
- (26) Schmutzler, R. 1048. Phosphorus–Fluorine Chemistry. Part XVI. Chemistry of Alkyl- and Aryl-Dialkylaminofluoro-Phosphoranes and -Phosphines. *J. Chem. Soc. Resumed* **1965**, *0* (0), 5630–5640. <https://doi.org/10.1039/JR9650005630>
- (27) Schmutzler, R. Phosphorus–Fluorine Chemistry. XIX. The Reaction of Cyclic Aminosilanes with Fluorophosphoranes. *Inorg. Chem.* **1968**, *7* (7), 1327–1329. <https://doi.org/10.1021/ic50065a014>

- (28) Bartsch, R.; Stelzer, O.; Schmutzler, R. Ein Neues Verfahren Zur Darstellung Asymmetrisch Substituierter Phosphiminophosphoniumsalze $[\text{Bu}^n\text{P-N}=\text{PR}_3]\text{X}$ / A New Method for the Preparation of Asymmetrically Substituted Phosphiminophosphonium Salts $[\text{Bu}^n\text{P-N}=\text{PR}_3]\text{X}$. *Z. Für Naturforschung B* **1982**, *37*(3), 267–271. <https://doi.org/10.1515/znb-1982-0302>
- (29) Schmutzler, R.; Schomburg, D.; Bartsch, R.; Stelzer, O. Reaktionen Des (2-Trimethylsiloxyphenyl)Diphenylphosphans Mit Phosphorhalogeniden – Kristall- Und Molekülstruktur Des (2-Hydroxyphenyl)Diphenylphosphoniumbromids / Reactions of (2-Trimethylsiloxyphenyl)Diphenylphosphane with Phosphorus Halides – Crystal and Molecular Structure of (2-Hydroxyphenyl)Diphenylphosphonium Bromide. *Z. Für Naturforschung B* **1984**, *39*(9), 1177–1184. <https://doi.org/10.1515/znb-1984-0905>
- (30) Seel, F.; Bassler, H.-J. Über Fluoro ... onium-Salze. II. Darstellung und spektroskopische Charakterisierung von Monofluorophosphonium-fluoroboraten und –arsenaten (v). *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *418*(3), 263–272. <https://doi.org/10.1002/zaac.19754180310>
- (31) Seel, F.; Bassler, H.-J. Über Fluoro ... onium-Verbindungen. III. Chemisches Verhalten von Monofluorophosphonium-fluoro-boraten und –arsenaten (v). *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*(1), 67–74. <https://doi.org/10.1002/zaac.19764230110>
- (32) Hounjet, L. J.; Caputo, C. B.; Stephan, D. W. Phosphorus as a Lewis Acid: CO_2 Sequestration with Amidophosphoranes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*(19), 4714–4717. <https://doi.org/10.1002/anie.201201422>
- (33) Süsse, L.; LaFortune, J. H. W.; Stephan, D. W.; Oestreich, M. Axially Chiral, Electrophilic Fluorophosphonium Cations: Synthesis, Lewis Acidity, and Reactivity in the Hydrosilylation of Ketones. *Organometallics* **2019**, *38*(3), 712–721. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00912>
- (34) Pérez, M.; Qu, Z.-W.; Caputo, C. B.; Podgorny, V.; Hounjet, L. J.; Hansen, A.; Dobrovetsky, R.; Grimme, S.; Stephan, D. W. Hydrosilylation of Ketones, Imines and Nitriles Catalysed by Electrophilic Phosphonium Cations: Functional Group Selectivity and Mechanistic Considerations. *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21*(17), 6491–6500. <https://doi.org/10.1002/chem.201406356>
- (35) Pérez, M.; Hounjet, L. J.; Caputo, C. B.; Dobrovetsky, R.; Stephan, D. W. Olefin Isomerization and Hydrosilylation Catalysis by Lewis Acidic

Organofluorophosphonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (49), 18308–18310.

<https://doi.org/10.1021/ja410379x>

(36) Holthausen, M. H.; Mehta, M.; Stephan, D. W. The Highly Lewis Acidic Dicationic Phosphonium Salt: [(SIMes)PFPh₂][B(C₆F₅)₄]₂. *Angew. Chem.* **2014**, *126* (25), 6656–6659. <https://doi.org/10.1002/ange.201403693>

(37) H. Holthausen, M.; R. Hiranandani, R.; W. Stephan, D. Electrophilic Bis-Fluorophosphonium Dications: Lewis Acid Catalysts from Diphosphines. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (3), 2016–2021. <https://doi.org/10.1039/C5SC00051C>

(38) M. Bayne, J.; H. Holthausen, M.; W. Stephan, D. Pyridinium–Phosphonium Dications: Highly Electrophilic Phosphorus-Based Lewis Acid Catalysts. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (14), 5949–5957. <https://doi.org/10.1039/C5DT03796D>

(39) Caputo, C. B.; Hounjet, L. J.; Dobrovetsky, R.; Stephan, D. W. Lewis Acidity of Organofluorophosphonium Salts: Hydrodefluorination by a Saturated Acceptor. *Science* **2013**, *341* (6152), 1374–1377. <https://doi.org/10.1126/science.1241764>

(40) Mallov, I.; W. Stephan, D. Ferrocenyl-Derived Electrophilic Phosphonium Cations (EPCs) as Lewis Acid Catalysts. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (13), 5568–5574. <https://doi.org/10.1039/C6DT00105J>

(41) Pérez, M.; Caputo, C. B.; Dobrovetsky, R.; Stephan, D. W. Metal-Free Transfer Hydrogenation of Olefins via Dehydrocoupling Catalysis. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2014**, *111* (30), 10917–10921. <https://doi.org/10.1073/pnas.1407484111>

(42) Mehta, M.; Holthausen, M. H.; Mallov, I.; Pérez, M.; Qu, Z.-W.; Grimme, S.; Stephan, D. W. Catalytic Ketone Hydrodeoxygenation Mediated by Highly Electrophilic Phosphonium Cations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (28), 8250–8254. <https://doi.org/10.1002/anie.201502579>

(43) Mehta, M.; Garcia de la Arada, I.; Perez, M.; Porwal, D.; Oestreich, M.; Stephan, D. W. Metal-Free Phosphine Oxide Reductions Catalyzed by B(C₆F₅)₃ and Electrophilic Fluorophosphonium Cations. *Organometallics* **2016**, *35* (7), 1030–1035. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00158>

(44) Vogler, M.; Süsse, L.; LaFortune, J. H. W.; Stephan, D. W.; Oestreich, M. Electrophilic Phosphonium Cations as Lewis Acid Catalysts in Diels–Alder Reactions and

Nazarov Cyclizations. *Organometallics* **2018**, *37*(19), 3303–3313.

<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00496>

(45) B. Caputo, C.; Winkelhaus, D.; Dobrovetsky, R.; J. Hounjet, L.; W. Stephan, D. Synthesis and Lewis Acidity of Fluorophosponium Cations. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (27), 12256–12264. <https://doi.org/10.1039/C5DT00217F>

(46) Chalk, A. J.; Harrod, J. F. Homogeneous Catalysis. IV. Some Reactions of Silicon Hydrides in the Presence of Cobalt Carbonyls. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89* (7), 1640–1647. <https://doi.org/10.1021/ja00983a020>

(47) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32* (5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

Chapitre III

Carbonylation catalytique de l'acide acrylique en anhydride succinique

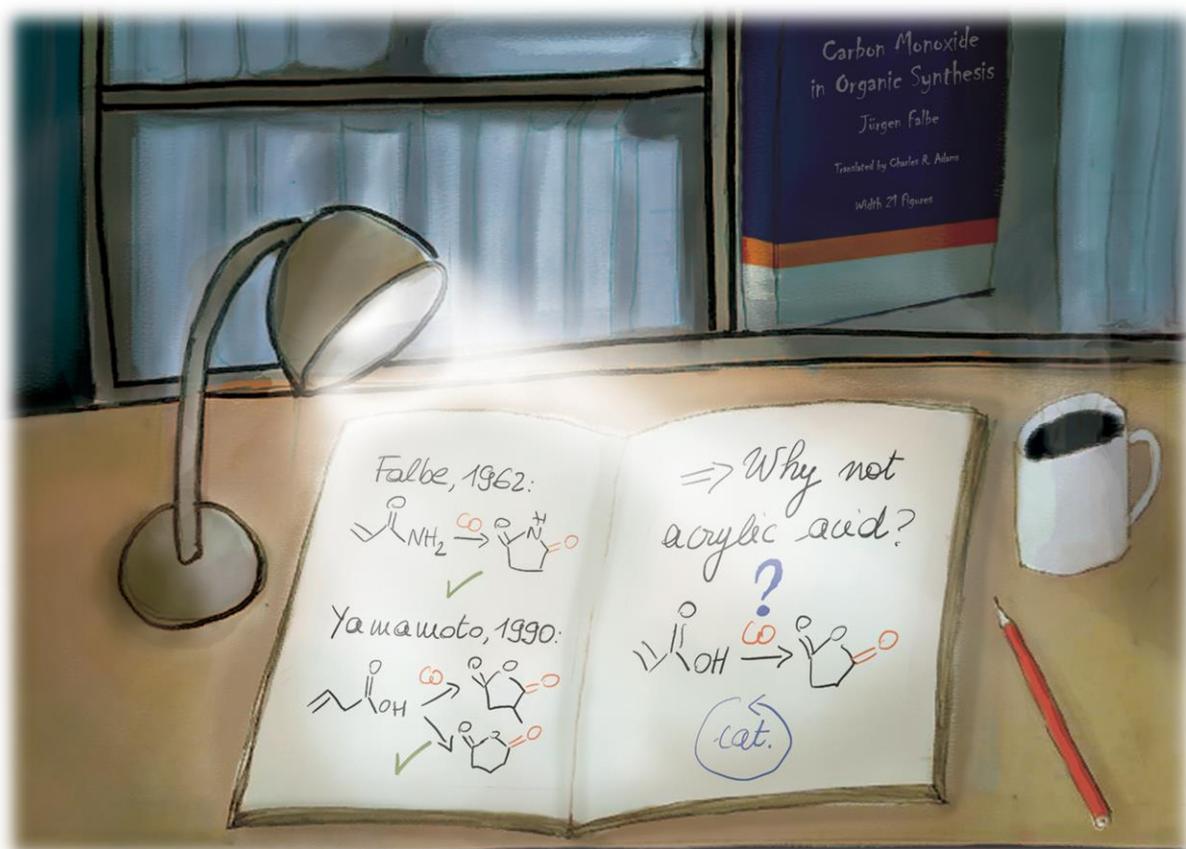


Table des matières

Chapitre III	Carbonylation catalytique de l'acide acrylique en anhydride succinique	57
1	Introduction: limites et défis posés par les carbonylations d'acides α,β -insaturés	61
1.1	Carbonylation cyclisante de l'acide acrylique : état de l'art et limites	61
1.2	L'alcoxycarbonylation et l'hydroxycarbonylation : des réactions applicables à des acides insaturés	65
1.3	L'hydroformylation : limites de son extension à des acides insaturés	74
1.4	Conclusion : défi posé par l'utilisation de l'acide acrylique comme substrat dans une réaction de carbonylation.....	78
2	Résultats et discussion.....	81
2.1	Etude de l'influence de divers paramètres : premiers criblages	82
2.2	Etude approfondie des systèmes catalytiques avec les ligands PPh ₃ , dppe et dcpe.....	86
2.3	Système catalytique optimisé : performances et applications	93
3	Conclusion et perspectives	100
4	Références.....	103

Les résultats préliminaires pour ce projet ont été obtenus par Dr Louise Ponsard et Dr Nicolas Lentz, et ont été rapportés dans le manuscrit de thèse de Louise Ponsard.¹

Les résultats obtenus dans cette étude ont permis le dépôt du brevet « Procédé de préparation d'un anhydride cyclique à partir d'un acide insaturé », n°FR3129152A1, déposé le 12 novembre 2021.²

Les résultats présentés dans ce chapitre ont également fait l'objet d'un preprint déposé sur ChemRxiv,³ puis d'une publication intitulée « Catalytic carbonylation of acrylic acid to succinic anhydride ».⁴

L'illustration de couverture de ce chapitre a été réalisée en collaboration avec Lucille Colombel (CEA Saclay – Direction de la communication).

1 Introduction: limites et défis posés par les carbonylations d'acides α,β -insaturés

Dans le chapitre précédent, nous avons proposé un système catalytique alternatif pour la carbonylation de la β -propiolactone (PL) en anhydride succinique (AS). Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à un substrat alternatif pour la synthèse d'AS par carbonylation : l'acide acrylique, un isomère de la PL (Schéma III-1). Nous appellerons cette carbonylation « cyclisante » car elle convertit un substrat linéaire (AA) en un produit cyclique (AS).

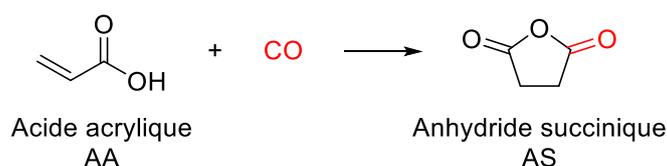


Schéma III-1 – Réaction ciblée dans ce chapitre.

1.1 Carbonylation cyclisante de l'acide acrylique : état de l'art et limites

L'intérêt synthétique pour la carbonylation cyclisante de l'AA vers l'AS est apparu dans les années 1960. En 1962, Falbe a réalisé la carbonylation de l'acrylamide en succinimide en présence d'octacarbonyle de dicobalt $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (Schéma III-2),⁵ Quelques années plus tard, il a noté que les tentatives d'application d'une telle réaction à l'AA avaient échoué en raison de la polymérisation du substrat dans les conditions réactionnelles (200 °C, $P_{\text{CO}} = 300$ bar).⁶

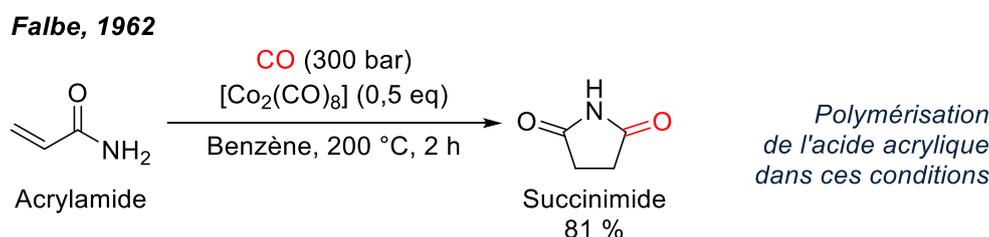


Schéma III-2 – Carbonylation cyclisante de l'acrylamide vers le succinimide, en présence d'une quantité stœchiométrique de cobalt.

En 1969, Tsuji a observé l'AA comme sous-produit de la carbonylation catalytique de son isomère, la PL, en AS (Schéma III-3, a).⁷ L'utilisation de l'AA comme produit de départ n'a pas permis d'observer d'AS, et même, l'AA n'a pas du tout été converti (Schéma III-3,

b). Les auteurs ont alors exclu la possibilité que l'AA soit un intermédiaire dans la carbonylation de la PL vers l'AS, et donc exclu *a fortiori* la possibilité de carbonyler l'AA dans leurs conditions.

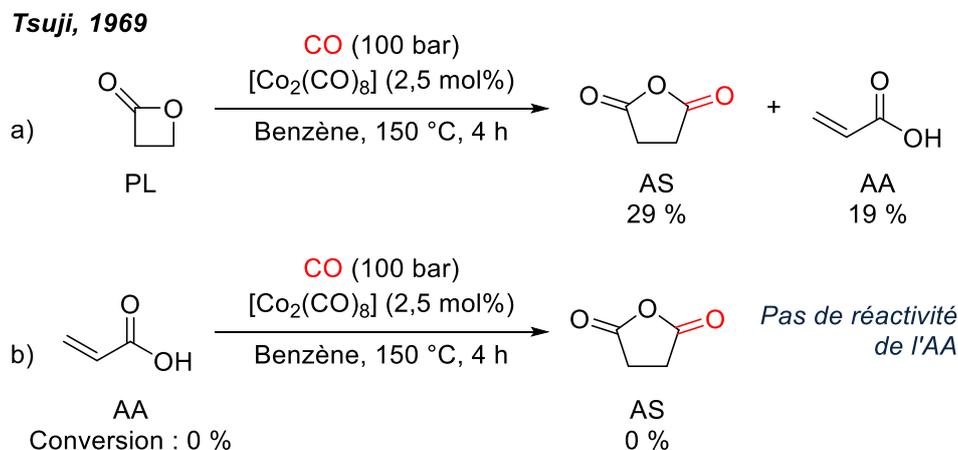


Schéma III-3 – Dans des conditions de carbonylation adéquates pour la PL (a), l'AA n'est pas converti (b).
 PL : β -propiolactone ; AA : acide acrylique ; AS : anhydride succinique.

Ce n'est qu'en 1980 que la carbonylation cyclisante de l'AA en AS a été déverrouillée par Yamamoto, en présence néanmoins d'une quantité stœchiométrique de complexe métallique, avec un procédé en deux étapes (Schéma III-4, a).⁸ Tout d'abord, le mélange de $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$, de PCy_3 et d'AA permet la formation d'un métallacycle de nickel (35 % ; cod : cycloocta-1,5-diène). Sous pression ambiante de monoxyde de carbone, ce métallacycle peut ensuite être carbonylé, et produit 64 % d'AS, soit un rendement de 21 % sur les deux étapes.

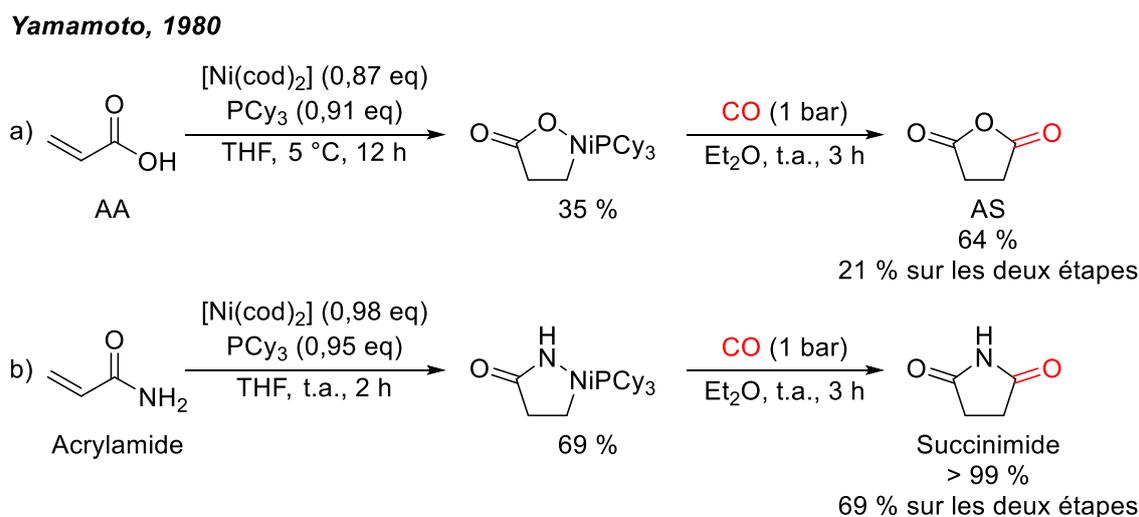


Schéma III-4 – Synthèse en deux étapes d'AS ou de succinimide à partir d'un complexe de nickel en quantité stœchiométrique et d'AA ou d'acrylamide.

cod : cycloocta-1,5-diène ; THF : tétrahydrofurane ; t.a. : température ambiante.

Selon les auteurs, le complexe de nickel résultant comme co-produit de ce procédé est une espèce de nickel (0) très stable, qu'il n'est pas possible de faire réagir avec une autre molécule d'acide insaturé.⁹ Un procédé catalytique n'est alors pas envisagé avec $[\text{Ni}(\text{cod})_2]/\text{PCy}_3$.

Il est intéressant de noter que la même procédure appliquée à l'acrylamide est beaucoup plus efficace : 69 % de métallacycle est obtenu lors de la première étape, puis l'étape de carbonylation convertit entièrement le métallacycle en succinimide (Schéma III-4, b). La meilleure réactivité de l'acrylamide est en accord avec celle observée par Falbe en présence d'octacarbonyle de dicobalt (Schéma III-2).

Le premier procédé catalytique pour la synthèse d'anhydride cyclique par carbonylation d'acides insaturés est décrit dans un brevet déposé par Drent en 1988.¹⁰

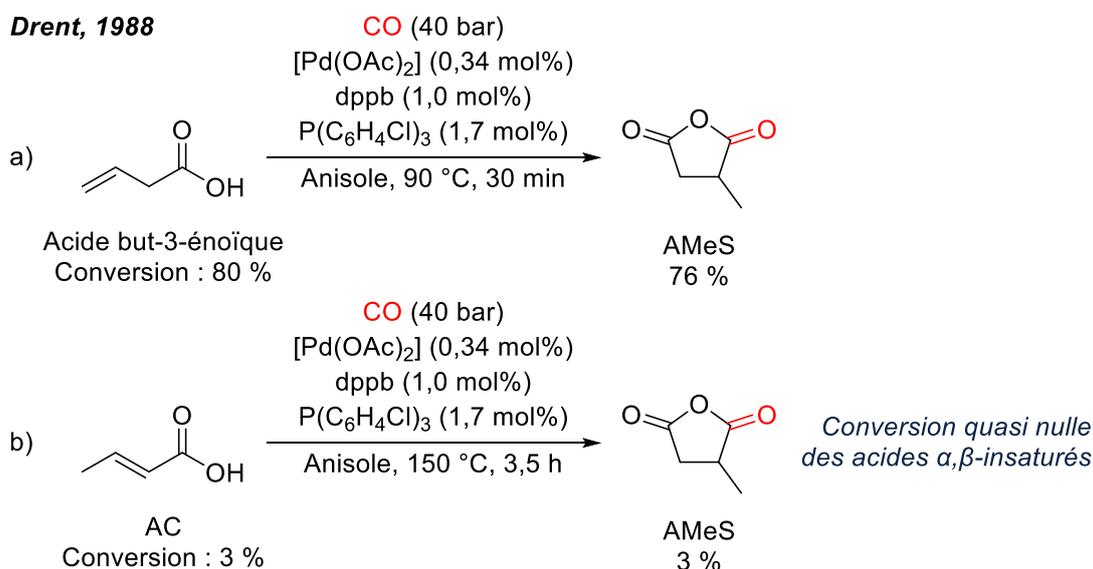


Schéma III-5 – Carbonylations cyclisantes de l'acide but-3-énoïque (a) et de son isomère l'acide crotonique (b) vers l'AMeS, catalysées au palladium.

OAc : acétate ; dppb : 1,4-bis(diphénylphosphino)butane ; AC : acide crotonique ; AMeS : anhydride méthylsuccinique.

Bien que les revendications de ce brevet soient larges, les exemples rapportés montrent des limitations quant à l'extension de ce procédé aux acides α,β -insaturés. En effet, s'il semble efficace pour des acides β,γ -insaturés comme l'acide but-3-énoïque (conversion de 80 %, Schéma III-5, a), seulement 3 % de son homologue α,β -insaturé, l'acide crotonique (AC), est converti malgré des conditions plus dures (température plus élevée et temps de réaction plus long, Schéma III-5, b).

Le groupe de Yamamoto a développé en 1990 un procédé similaire, mais avec des performances moindres en termes d'activité et de sélectivité.⁹ Lorsque le substrat est l'acide but-3-énoïque, dans les conditions catalytiques les plus favorables, 38 % d'anhydride glutarique (AG) et 13 % d'AMeS sont obtenus (Schéma III-6). L'étendue de la réaction semble se limiter aux acides β,γ -insaturés, et les auteurs ont d'ailleurs signalé que l'acide méthacrylique α,β -insaturé polymérisait dans ces conditions. Cette étude ouvre néanmoins la possibilité d'une sélectivité en faveur de la formation de l'anhydride comportant un cycle à 6 et non 5 chaînons.

Yamamoto, 1990

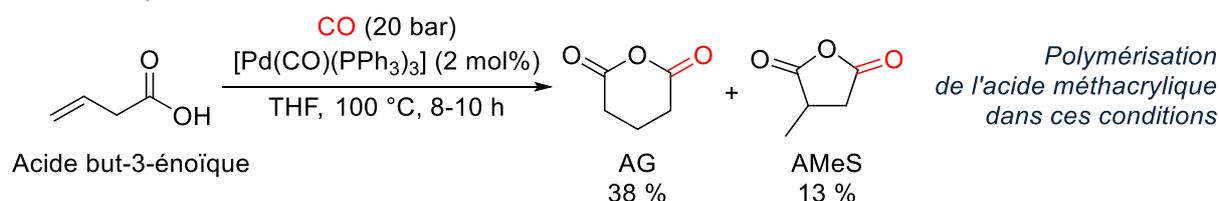


Schéma III-6 – Carbonylation cyclisante de l'acide but-3-énoïque vers l'AG et l'AMeS, catalysée au palladium.

AG : anhydride glutarique.

En résumé, les travaux décrits dans cette sous-partie montrent la difficulté posée par l'application de la réaction de carbonylation cyclisante à un acide α,β -insaturé tel que l'AA. Alors que ce procédé peut être appliqué à des substrats proches de l'AA, proches de par leur structure, comme l'acrylamide α,β -insaturé (Falbe, 1962), ou de par leurs fonctions chimiques, comme l'acide but-3-énoïque β,γ -insaturé (Drent, 1988 ; Yamamoto, 1990), l'acide acrylique ne peut être converti en AS qu'en présence d'une quantité stœchiométrique de métal, avec un rendement faible (Yamamoto, 1980). Dans les conditions utilisées, les auteurs rapportent que les acides α,β -insaturés, comme l'AA, l'acide méthacrylique, ou l'acide but-2-énoïque, ne réagissent pas ou peu (Tsuji, 1969 ; Drent, 1988), ou bien polymérisent (Falbe, 1970 ; Yamamoto, 1990). La coexistence de ces deux possibilités peut provenir du conditionnement de l'AA, et en particulier de la présence ou non d'un inhibiteur de polymérisation. Dans notre étude nous avons utilisé de l'AA stabilisé par de l'éther monométhyle d'hydroquinone.

Au vu du nombre restreint d'exemples de ces carbonylations cyclisantes, et du manque de rationalisation permettant d'expliquer une telle limitation, les deux sous-parties suivantes traiteront d'autres types de carbonylation, dont l'application à des acides insaturés a été davantage explorée, à savoir : l'hydroxycarbonylation (paragraphe 1.2.1), l'alcoxycarbonylation (paragraphe 1.2.2) et l'hydroformylation (sous-partie 1.3). Cette ouverture permettra d'obtenir des informations sur la spécificité de l'utilisation de substrats

acides carboxyliques insaturés dans des réactions de carbonylation. Quelles réactions de carbonylation ont pu être appliquées à des acides carboxyliques insaturés ? Dans quelles conditions ? Comme pour la carbonylation cyclisante, une différence de réactivité est-elle observée entre les acides α,β -insaturés et les autres acides insaturés ? Une rationalisation de la réactivité des acides carboxyliques insaturés a-t-elle été proposée ? Pourrions-nous alors identifier de potentiels points de blocage pour l'optimisation de la carbonylation de l'acide acrylique en anhydride succinique ?

1.2 L'alcoxycarbonylation et l'hydroxycarbonylation : des réactions applicables à des acides insaturés

L'hydroxycarbonylation et l'alcoxycarbonylation sont des réactions de carbonylation qui permettent de convertir des alcènes en acide carboxylique et ester respectivement, avec homologation de chaîne, en présence d'un alcool ou d'eau (Schéma III-7, a). Lorsque ces réactions sont appliquées à un acide carboxylique insaturé, l'hydroxycarbonylation conduit à la synthèse d'un diacide (Schéma III-7, b), tandis que l'alcoxycarbonylation conduit à un diester (Schéma III-7, c). En effet, le groupement acide carboxylique de l'acide insaturé est également converti, puisqu'il peut subir une estérification en présence d'un alcool.

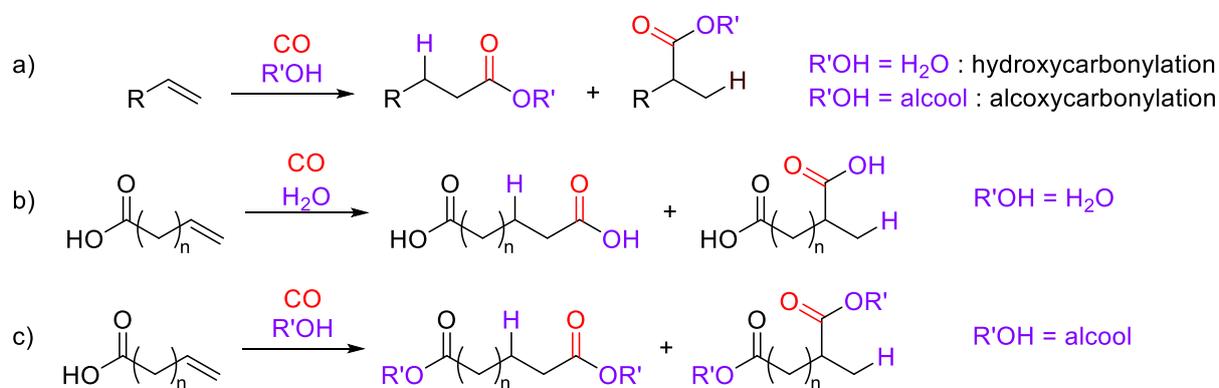


Schéma III-7 – Principe général des réactions d'hydroxycarbonylation et d'alcoxycarbonylation (a), et application à des acides insaturés (b, c).

R' = alkyle, aryle.

1.2.1 Hydroxycarbonylation d'acides insaturés

En 1952, Reppe a décrit le premier procédé catalytique d'hydroxycarbonylation (ou hydrocarboxylation) de l'acide acrylique en acide succinique.¹¹ Le milieu réactionnel étant basique aqueux, l'acide acrylique est introduit sous la forme d'acrylate de sodium puis mis en présence de tétracyanonickelate de potassium sous 150 bar de CO, à 150 °C, pendant 24 h (Schéma III-8).

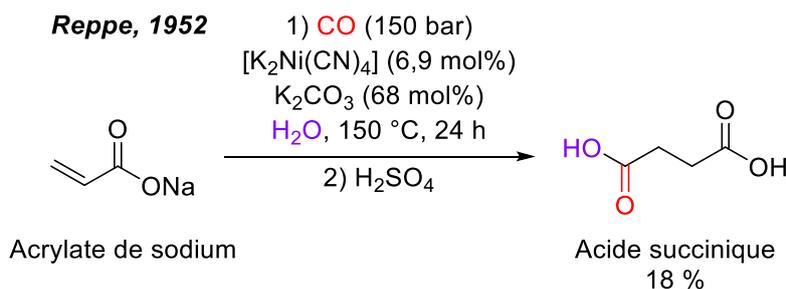


Schéma III-8 – Hydroxycarbonylation de l'acide acrylique vers l'acide succinique, introduit sous la forme de l'acrylate de sodium, catalysée au nickel.

Depuis, le procédé a été optimisé afin d'obtenir de meilleurs rendements en diacide, et étendu à d'autres catalyseurs métalliques.

En 1986, Burke a déposé un brevet pour l'entreprise DuPont de Nemours pour un procédé d'hydroxycarbonylation d'acides carboxyliques linéaires insaturés en présence d'un catalyseur au rhodium et d'un promoteur iodé.¹² D'après les exemples décrits, ce procédé a pu être étendu à des acides insaturés en position 2 à 10, c'est-à-dire en position α,β jusqu'en ι,κ : l'AA et l'acide pent-2-énoïque (position 2, α,β -insaturés), l'acide but-3-énoïque, l'acide pent-3-énoïque et l'acide *trans*-hex-3-énoïque (position 3, β,γ -insaturés), l'acide pent-4-énoïque (position 4, γ,δ -insaturé) et l'acide undécylénique (position 10, ι,κ -insaturé). Si le produit visé est le diacide linéaire correspondant, les diacides ramifiés et des produits d'isomérisation peuvent également être observés comme sous-produits. Ainsi, l'hydroxycarbonylation de l'acide pent-3-énoïque donne l'acide adipique (produit majoritaire), les acides ramifiés 2-méthylglutarique et 2-éthylsuccinique, et les isomères du substrat, l'acide pent-2-énoïque et la γ -valérolactone (Schéma III-9).

Burke, 1986

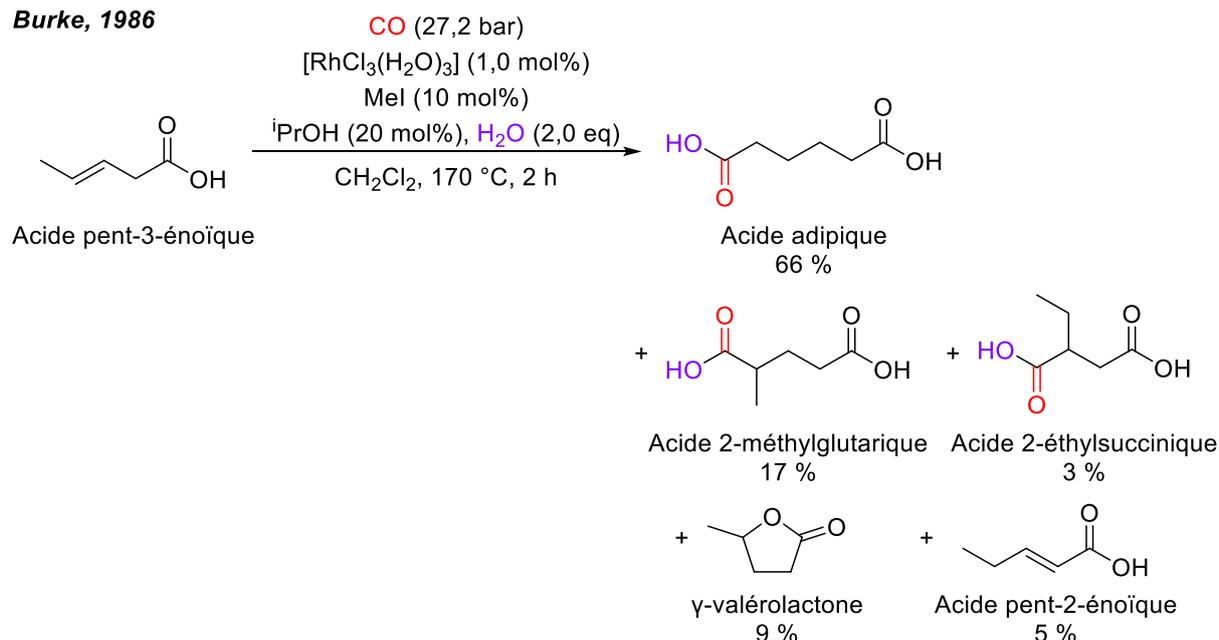


Schéma III-9 – Hydroxycarbonylation de l'acide pent-3-énoïque, catalysée au rhodium : produits de carbonylation et sous-produits d'isomérisation.^a

Pour éviter la désactivation du catalyseur, même si l'eau est un substrat nécessaire à la formation du produit, Burke recommande de limiter sa masse à 4,5 wt% (par rapport à la masse de solvant). De même, l'ajout d'un alcool faisant office de capteur d'acide permet de réduire la désactivation du catalyseur. Il est surprenant que l'ajout d'un alcool, en quantité non négligeable (20 mol% dans les Schéma III-9 et Schéma III-10) ne conduise pas à la formation d'un sous-produit d'alcoylocarbonylation, mais Burke ne décrit aucun produit de ce type dans son brevet.

Comparé à une réaction menée dans les mêmes conditions en 2 h mettant en jeu l'acide pent-3-énoïque et donnant 70 % de rendement en acide adipique (Schéma III-10, b), le rendement en diacide linéaire à partir d'AA après 5 h n'est que de 40 % (Schéma III-10, a).

^a Le texte du brevet mentionne une « *solution of 0.40 g of rhodium chloride in 6.0 mL of water* ». Pour le calcul de la charge catalytique, il a été supposé que la structure du catalyseur était $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (263,30 g·mol⁻¹).

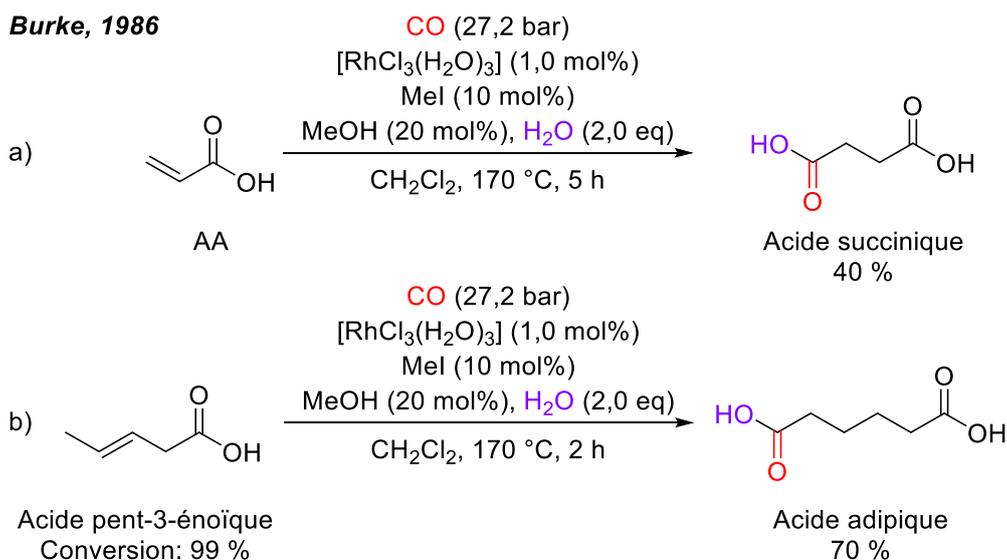


Schéma III-10 – Hydroxycarbonylation de l'AA vers l'acide succinique (a), et de l'acide pent-3-énoïque vers l'acide adipique (b), catalysée au rhodium, dans les mêmes conditions.

En 1990, Okada et Takahashi brevètent pour la compagnie pétrolière Idemitsu Kosan un procédé catalysé au cobalt.¹³ En présence de H_2 , d'une source de cobalt, et éventuellement d'un promoteur tel qu'une phosphine ou une pyridine, un acide insaturé peut être converti en acide dicarboxylique et en acide oxocarboxylique. La proportion entre les deux produits peut être ajustée en modifiant la pression partielle d'hydrogène et la quantité d'eau ajoutée. Les conditions les plus favorables pour la formation d'acide succinique à partir d'AA sont décrites dans le Schéma III-11. Ce système catalysé au cobalt, avec une charge catalytique comparable à celle du rhodium rapporté par Burke, s'avère plus efficace en terme de rendement pour l'hydroxycarbonylation de l'AA en acide succinique, malgré la présence d'un sous-produit en très faible proportion.

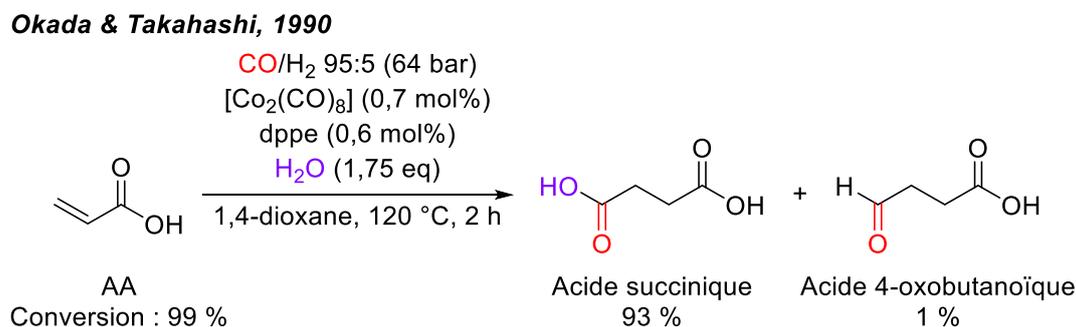


Schéma III-11 – Hydroxycarbonylation de l'AA vers l'acide succinique, catalysée au cobalt ; l'acide 4-oxobutanoïque est un sous-produit de la réaction.

dppe : 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane.

La même année, Brunet a étendu le procédé à un autre métal, le fer, et a déverrouillé l'accès à un autre type de régiosélectivité. L'hydroxycarbonylation de l'AA, catalysée par $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, donne exclusivement l'acide méthylmalonique, avec un bon rendement de 63 % (Schéma III-12).¹⁴

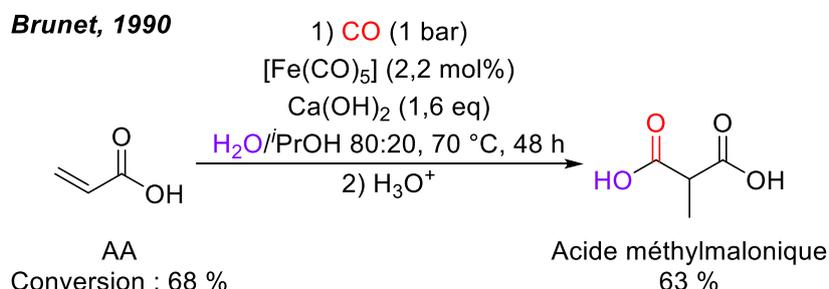


Schéma III-12 – Hydroxycarbonylation de l'AA vers l'acide méthylmalonique, catalysée au fer, en conditions basiques.

La régiosélectivité obtenue est permise par la particularité de l'atome de fer de $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$, formé *in situ* à partir de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ en milieu basique, de s'additionner en position α , et non β , du carboxylate. Par ailleurs, cet exemple est le premier à être efficace à pression ambiante. L'augmentation de la pression en CO est même défavorable au rendement, puisqu'elle inhibe une étape du modèle mécanistique proposé par Brunet, à savoir la décooordination d'un ligand carbonyle du complexe $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ pour donner $[\text{HFe}(\text{CO})_3]^-$, en vue de la coordination du substrat.

Des catalyseurs au palladium ont également été rapportés pour l'hydroxycarbonylation d'acides insaturés. En 2000, le groupe de Chaudhari a décrit un complexe au palladium (II) capable de catalyser l'hydroxycarbonylation ou l'alcoxycarbonylation des alcools ou des alcènes.¹⁵

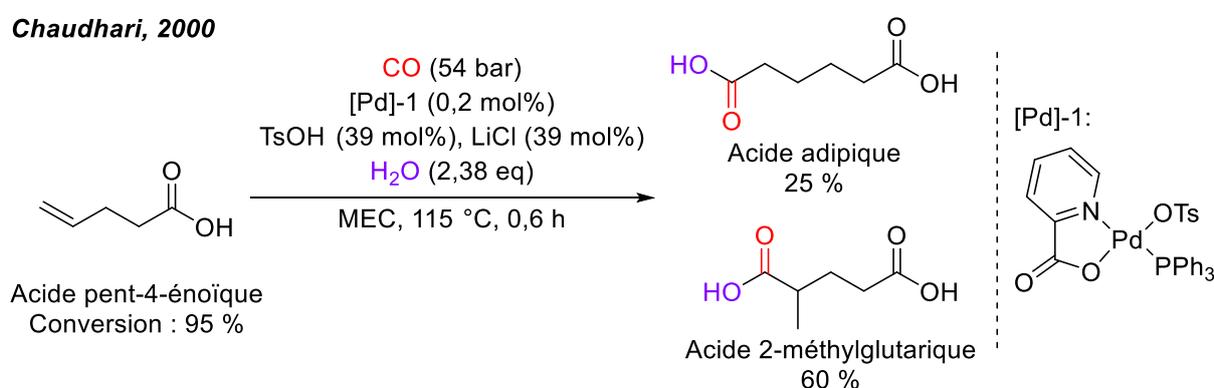


Schéma III-13 – Hydroxycarbonylation de l'acide pent-4-énoïque vers les acides adipique et 2-méthylglutarique, catalysée au palladium.

TsOH : acide paratoluènesulfonique ; MEC : méthyléthylcétone.

L'acide pent-4-énoïque est converti après 36 min à 115 °C en acide adipique (25 %) et en acide 2-méthylglutarique (60 %), avec une sélectivité en faveur du diacide ramifié (Schéma III-13).

En 2014, Drent *et coll.* ont rapporté dans un brevet que le complexe $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, associé au ligand 1,2-bis[di(*t*-butyl)phosphinométhyl]benzène (DTBPX), en présence d'un acide tel que l'acide méthanesulfonique (MsOH), permet d'hydroxycarbonyler sélectivement un mélange d'acides pent-*x*-énoïques ($x = 2, 3, 4$)^b vers un unique produit, l'acide adipique (Schéma III-14).¹⁶ Ce système a fait l'objet d'une publication plus détaillée en 2016.¹⁷

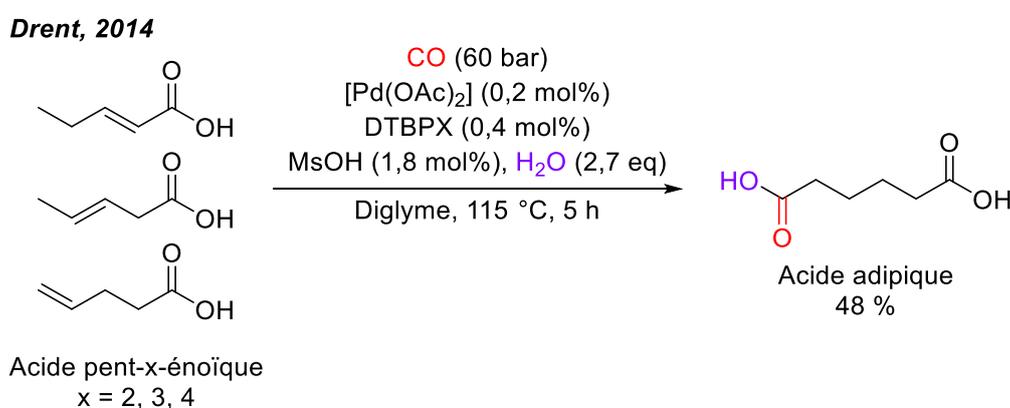


Schéma III-14 – Hydroxycarbonylation d'un mélange d'acides penténoïques vers l'acide adipique, catalysée au palladium.

DTBPX : 1,2-bis[di(*t*-butyl)phosphinométhyl]benzène ; MsOH : acide méthanesulfonique.

En 2015, Nobbs *et coll.* ont poursuivi cette étude, en l'étendant à d'autres phosphines que le DTBPX, en particulier des diphosphines avec différents angles de morsure (des chaînes de différentes longueurs entre les deux phosphores), et avec différents encombrements stériques (substituants autour du phosphore ou sur la chaîne entre les phosphores).¹⁸ Le système catalytique est composé de $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, de la diphosphine, et de CF_3COOH , introduits séparément, en vue de la synthèse *in situ* de l'espèce $[\text{Pd}(\text{diphosphine})(\text{CF}_3\text{COO})_2]$: un des meilleurs résultats catalytiques est donné dans le

^b Ce mélange est issu de l'isomérisation de la γ -valérolactone par distillation réactive. L'objectif du brevet était de protéger un procédé permettant d'obtenir sélectivement un seul diacide linéaire à partir de γ -valérolactone via son isomérisation en acides insaturés, puis l'hydroxycarbonylation de ces derniers, sans procéder à un traitement intermédiaire pour séparer la γ -valérolactone des acides insaturés ou les différents acides insaturés entre eux. Le rendement en acide adipique (40,1 mmol) dans le Schéma III-14 correspond au résultat obtenu dans l'exemple 6 du brevet, et est calculé à partir de la quantité d'acides penténoïques (84,2 mmol) obtenus après distillation de la γ -valérolactone.

Schéma III-15. CF_3COOH a été préféré à l'acide méthanesulfonique, car son acidité de Brønsted plus modérée réduit le risque de protonation de la phosphine coordonnée au palladium, qui induirait la décoordination de la phosphine, et ainsi la dégradation du catalyseur en Pd^0 .

Nobbs, 2015

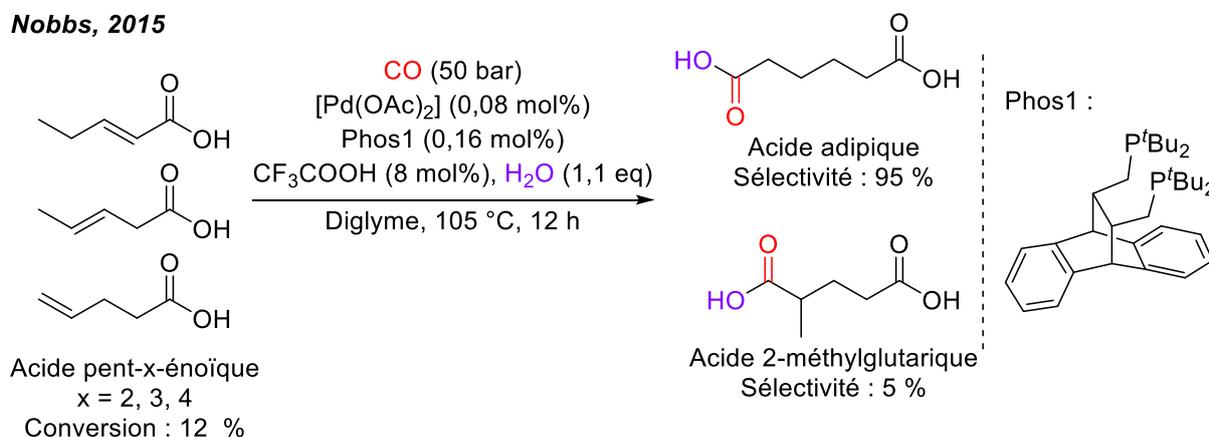


Schéma III-15 – Hydroxycarbonylation d'un mélange d'acides penténoïques vers l'acide adipique, catalysée au palladium.

Si ces phosphines n'ont pas permis d'obtenir des résultats en catalyse meilleurs que ceux obtenus avec le DTBPX (conversion des acides penténoïques et/ou sélectivité en faveur de l'acide adipique plus faible), cette étude a permis de dégager des informations sur les conditions optimales pour la réaction et sur son mécanisme.

La clé de la sélectivité du système catalytique est liée à l'angle de morsure et à l'encombrement stérique généré par la diphosphine autour de l'atome de Pd. Cet encombrement stérique favorise la présence des complexes intermédiaires avec la plus faible gêne stérique. Si l'on prend l'exemple de l'hydroxycarbonylation de l'acide pent-3-énoïque (Schéma III-16), les complexes intermédiaires Pd-alkyle et Pd-acyle linéaires présentent moins de gêne stérique que les complexes intermédiaires Pd-alkyle et Pd-acyle ramifiés, dans lesquels un groupement méthyle est situé respectivement en α et en β du palladium. Selon Nobbs *et coll.*, l'hydrolyse du complexe Pd-acyle ramifié sera particulièrement défavorisée.

Nobbs, 2015

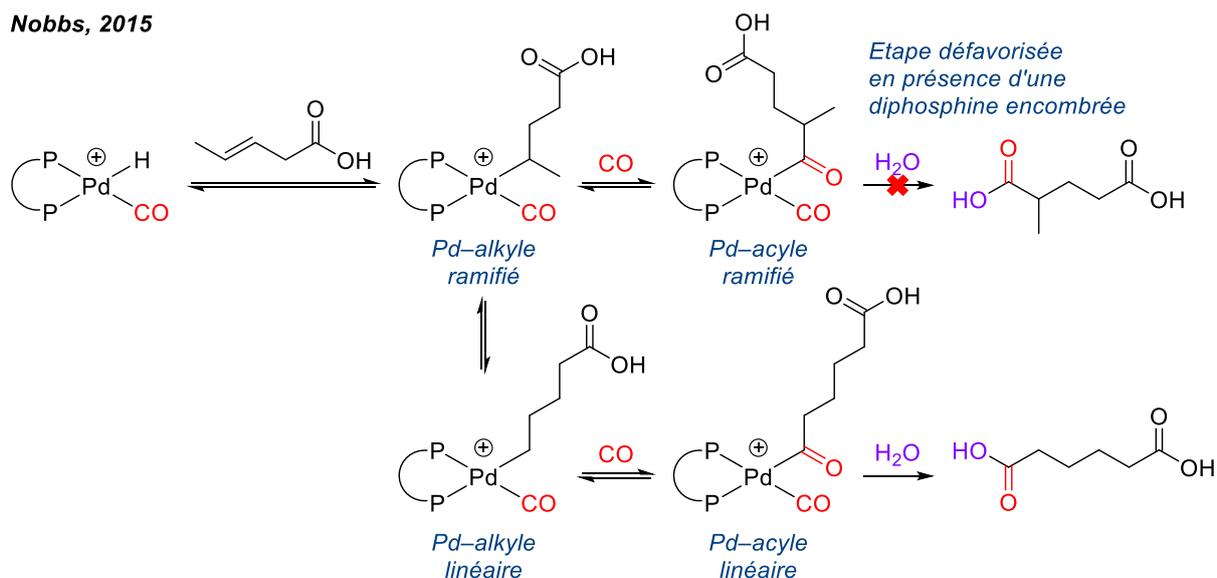


Schéma III-16 – Mécanisme simplifié de l'hydroxycarbonylation de l'acide pent-3-énoïque, expliquant le gain de sélectivité obtenu en présence d'une diphosphine encombrée.

P-P : diphosphine.

L'encombrement stérique des diphosphines encombrées réduit aussi la coordination du groupement acide carboxylique, avec la formation de palladacycles à 5 ou 6 chaînons (Schéma III-17). Cette chélation aurait sinon entraîné une stabilisation des complexes Pd-alkyle ramifiés, et ainsi une sélectivité en faveur des diacides ramifiés.

Nobbs, 2015

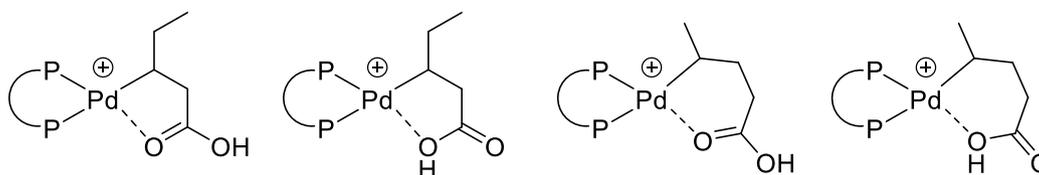


Schéma III-17 – Le groupement acide carboxylique permet la chélation du ligand alkyle par la coordination d'un des deux oxygènes. Des cycles à 5 ou 6 chaînons peuvent être formés. Cette chélation est défavorisée si la diphosphine est très encombrée.

Une autre hypothèse intéressante avancée par Nobbs *et coll.*, spécifique aux substrats porteur d'un groupement acide carboxylique, est l'implication potentielle de ce groupement dans l'étape finale d'hydrolyse de l'espèce Pd-acyle, étape cinétiquement déterminante. Si la diphosphine est peu encombrée et permet la coordination du groupement acide carboxylique, les auteurs proposent que ce groupement déprotonne H₂O tout en se décoordonnant du Pd (Schéma III-18). Cette étape facilite ainsi la coordination de H₂O sous la forme d'un ligand hydroxyle. Une élimination réductrice donnerait le produit protoné, qui, en se déprotonant, régénérerait l'espèce active.

Nobbs, 2015

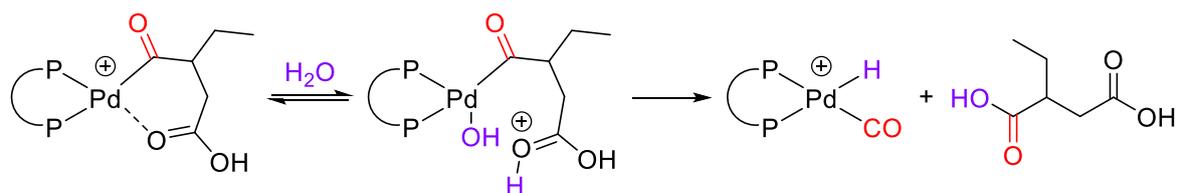


Schéma III-18 – Dernière étape du mécanisme d'hydroxycarbonylation des acides penténoïques, illustré avec la formation de l'acide 2-éthylsuccinique à partir d'une espèce Pd-acyle ramifiée : hypothèse sur le rôle du groupement acide carboxylique dans l'hydrolyse du complexe Pd-acyle.

Deux études mécanistiques, l'une par le même groupe,¹⁹ l'autre par Caporaso, Mecking *et al.*,²⁰ ont plutôt suggéré un mécanisme d'hydrolyse par un transfert de protons via un cluster de trois molécules d'eau (Schéma III-19). Néanmoins, ces deux études concernent le système avec le ligand DTBPX, qui ne permet pas la chélation de l'acide insaturé. L'hypothèse de l'implication du groupement acide carboxylique – lorsqu'il est en mesure de se coordiner au Pd – dans l'étape d'hydrolyse du complexe Pd-acyle n'est donc pas forcément à écarter.

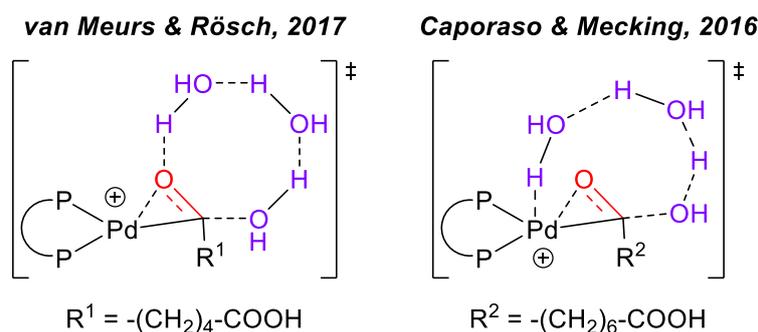


Schéma III-19 – États de transition proposés par van Meurs et Rösch (à gauche) et Caporaso et Mecking (à droite) pour l'hydrolyse du complexe Pd-acyle linéaire par un cluster de trois molécules d'eau.

1.2.2 L'alcoxycarbonylation d'acides insaturés

La réaction d'alcoxycarbonylation (ou hydroestérification) a également pu être appliquée à des acides insaturés. En 2005, le groupe de Cole-Hamilton a utilisé un système à base de palladium et de la diphosphine DTBPX pour la métoxy-carbonylation d'acides (et d'esters) insaturés.²¹ En 2013, cette méthode a été étendue à des acides gras insaturés à plus longues chaînes, comme les acides oléique et linoléique.²² Ce système est bien le même qui sera plus tard utilisé pour l'hydroxycarbonylation d'acides insaturés (cf. partie 1.2.1), et avait déjà été rapporté à l'époque par Drent pour la métoxy-carbonylation du cyanobut-2-ène,²³ et par Cole-Hamilton pour la métoxy-carbonylation d'alcènes²⁴ et d'acétate de vinyle.²⁵ Ce

système catalytique a permis une très bonne sélectivité en faveur du diester linéaire, quelle que soit la position de la double liaison : en α,β pour l'acide pent-2-énoïque (Schéma III-20), en β,γ pour l'acide hex-3-énoïque (avec néanmoins une conversion plus faible), ou en γ,δ pour l'acide pent-4-énoïque.

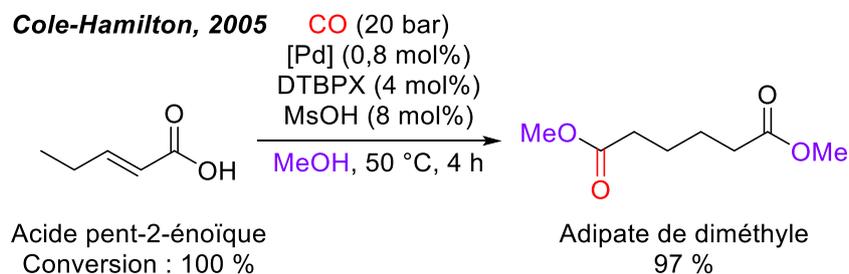


Schéma III-20 – Méthoxycarbonylation de l'acide pent-2-énoïque vers l'adipate de diméthyle, catalysée au palladium.^c

Il est intéressant de noter que dans leur article, les auteurs semblent insister sur leur surprise^d que cette réaction, déjà, puisse être appliquée à des acides insaturés, mais aussi, qu'elle puisse être appliquée à un acide α,β -insaturé comme l'acide pent-2-énoïque. L'isomérisation de la double liaison C=C le long de la chaîne est possible, malgré la conjugaison de celle-ci avec la double liaison C=O du groupement acide carboxylique.

1.3 L'hydroformylation : limites de son extension à des acides insaturés

La réaction d'hydroformylation est une réaction de carbonylation permettant de convertir un alcène en aldéhyde, avec homologation de chaîne, en présence d'hydrogène (Schéma III-21).

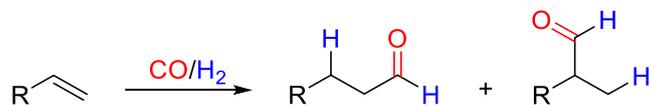


Schéma III-21 – Principe général de la réaction d'hydroformylation.

^c Dans l'article, le précurseur de palladium n'est pas précisé. Si on se réfère aux articles précédents de Cole-Hamilton, il est fort probable qu'il s'agisse de $[Pd_2(dba)_3]$ (dba : dibenzilidèneacétone).

^d "More remarkable, however, is the reaction of 2-pentenoic acid to give the same product with excellent selectivity. This reaction not only shows that unsaturated acids can be used as substrates, but also that a double bond can be isomerised out of conjugation and selectively carbonylated once it reaches the end of the chain."

Depuis sa découverte en 1938 par Otto Roelen, cette réaction a été considérablement développée, entre autres en terme de type de catalyseur métallique, de performances, de sélectivité, de recyclage du catalyseur.²⁶ Néanmoins, à notre connaissance, parmi ces études, peu incluent des acides insaturés dans leur étendue. On peut citer par exemple le travail de Buchwald en 1993, dont le système catalytique a pu être appliqué à des alcènes fonctionnalisés^e (Schéma III-22).²⁷

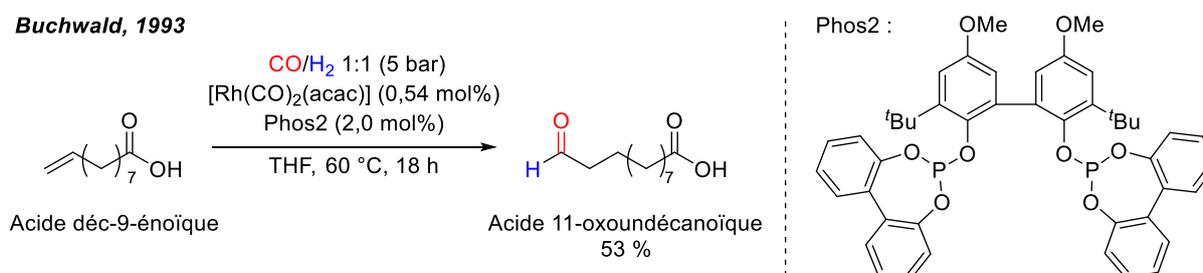


Schéma III-22 – Hydroformylation de l'acide déc-9-énoïque vers l'acide 11-oxoundécanoïque, catalysée au rhodium.

acac : acétylacétonate.

Pour ce qui est de l'acide acrylique (AA) précisément, seuls deux exemples existent dans l'état de l'art à notre connaissance.

Le premier a été rapporté par Okada et Takahashi en 1990, et constitue le seul exemple d'hydroformylation directe de l'AA, c'est-à-dire sans étape de protection.¹³

Okada & Takahashi, 1990

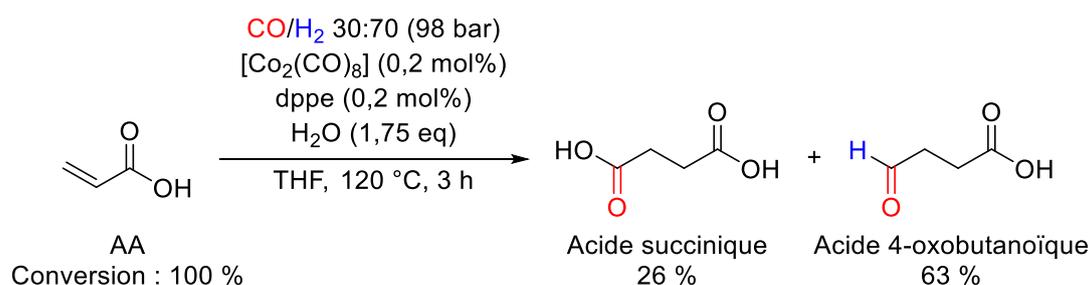


Schéma III-23 – Hydroxycarbonylation et hydroformylation de l'acide acrylique vers l'acide succinique et l'acide 4-oxobutanoïque, catalysée au cobalt.

dppe : 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane.

^e Buchwald semble insister sur la particularité du système d'être efficace en présence de fonctions chimiques non protégées préalablement : "It is of interest that olefins containing unprotected alcohols and even carboxylic acids could be efficiently converted to ω-aldehyde products."

Dans des conditions similaires à la réaction d'hydroxycarbonylation décrite précédemment (cf. partie 1.2.1, Schéma III-11), en augmentant la concentration en hydrogène dans la phase gazeuse (70 % au lieu de 5 %), et la pression totale en gaz (98 bar au lieu de 64 bar), la sélectivité en faveur du produit d'hydroformylation est accrue : 63 % d'acide 4-oxobutanoïque est obtenu avec 26 % d'acide succinique comme sous-produit (Schéma III-23).

Le second exemple, publié en 2003 par le groupe de Marchetti, requiert la protection du groupement acide carboxylique de l'AA (ancrage sur un support polymérique).^{28,29} La sélectivité est dépendante du système catalytique : après 100 h de réaction, sous 20 bar de CO/H₂ à 40 °C, en présence de [HRh(CO)(PPh₃)₃] et de la phosphine bidentée Xantphos, l'acide 4-oxobutanoïque est obtenu quantitativement et sélectivement (Schéma III-24, a).

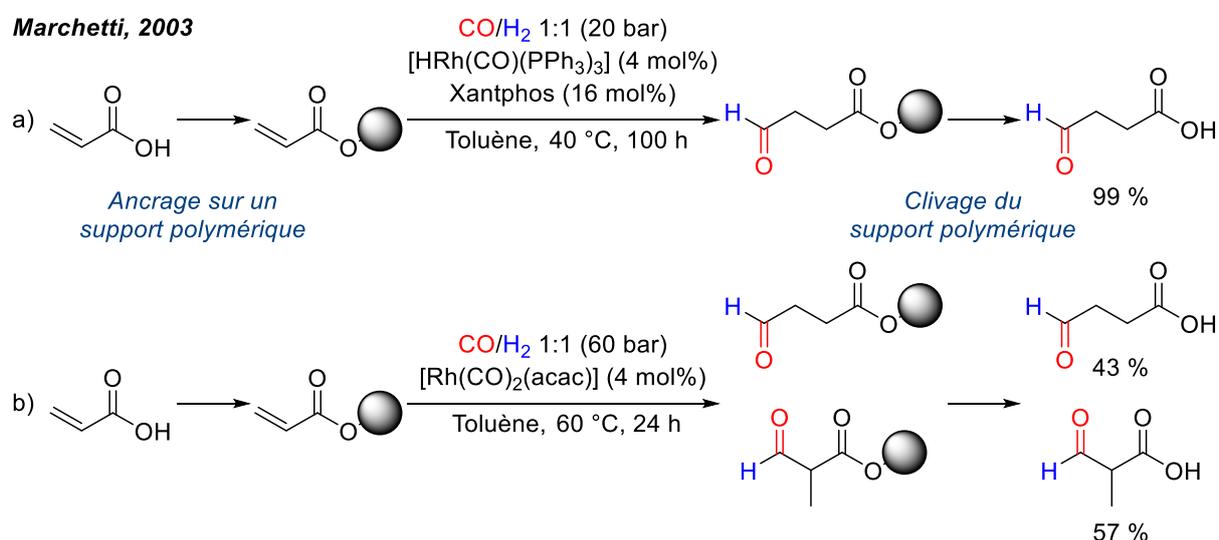


Schéma III-24 – Hydroformylation de l'acide acrylique vers l'acide 4-oxobutanoïque et l'acide 2-méthyl-3-oxopropanoïque, catalysée au rhodium, après ancrage du groupement acide carboxylique sur un support polymérique. Une conversion complète du substrat est observée dans les conditions décrites.
Xantphos : 4,5-bis(diphénylphosphino)-9,9-diméthylxanthène.

En présence de [Rh(CO)₂(acac)], sans ligand additionnel, la sélectivité diminue considérablement : 43 % d'acide 4-oxobutanoïque et 57 % de son isomère ramifié l'acide 2-méthyl-3-oxopropanoïque sont obtenus (acac : acétylacétonate, Schéma III-24, b). Comme pour l'hydroxycarbonylation d'acides insaturés (cf. partie 1.2.1), les auteurs désignent le ligand phosphine bidenté Xantphos, avec un large angle de morsure, comme responsable de la sélectivité vers le produit linéaire. Il est à noter que ce procédé est sensible à la température lorsque l'AA est utilisé comme substrat, puisqu'aucune activité n'a été constatée à 100 °C. La même observation a été faite avec l'autre acide α,β-insaturé testé dans cette étude, l'acide 2-acétamidoacrylique, mais pas avec l'acide pent-4-énoïque γ,δ-insaturé.

Les auteurs ont proposé comme explication qu'une température élevée peut induire un clivage prématuré du substrat α,β -insaturé de son support polymérique au cours de la réaction.

En dehors de ces deux exemples spécifiques à l'AA, seul un autre système a été décrit pour l'hydroformylation d'acides α,β -insaturés par le groupe de Breit en 2008. Ce système se base sur l'utilisation d'un ligand coordonné au rhodium capable d'interagir de manière supramoléculaire avec le groupement acide carboxylique, via des liaisons hydrogène.^{30,31} Ce procédé a pu être appliqué à un acide β,γ -insaturé comme l'acide but-3-énoïque de manière très efficace et sélective en faveur du produit linéaire, ou à un acide γ,δ -insaturé comme l'acide pent-4-énoïque (Schéma III-25, a).³⁰

Breit, 2008

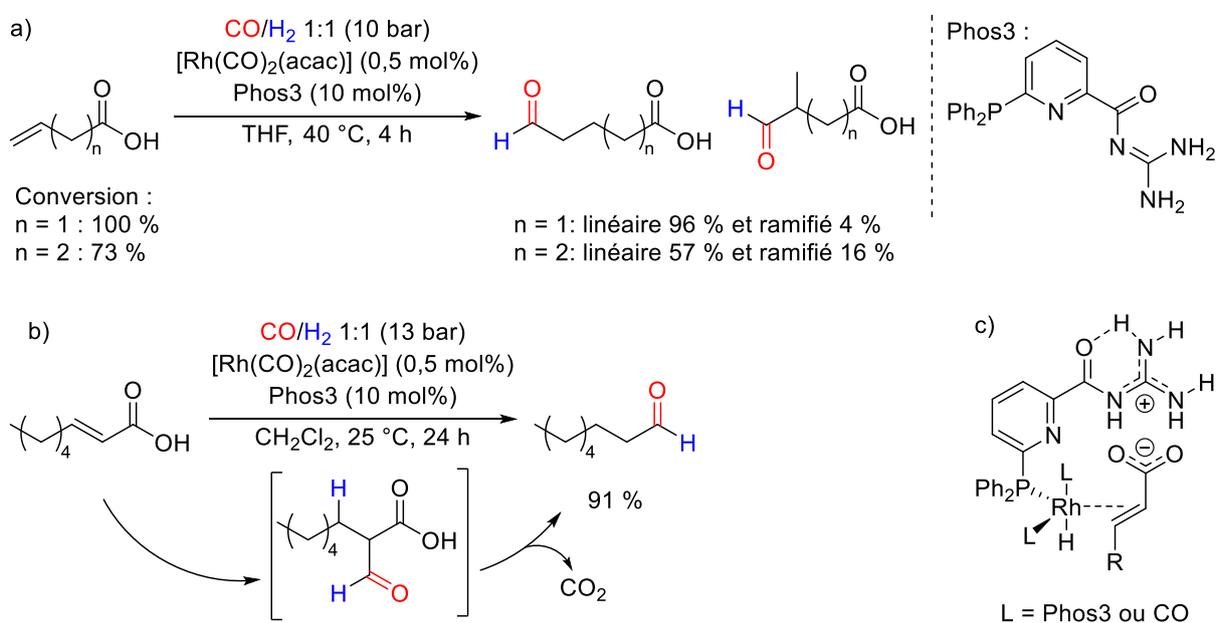


Schéma III-25 – Hydroformylation des acides but-3-énoïque β,γ -insaturé et pent-4-énoïque γ,δ -insaturé catalysée au rhodium (a) ; hydroformylation décarboxylante de l'acide oct-2-énoïque α,β -insaturé catalysée au rhodium (b) ; interaction supramoléculaire entre un acide carboxylique α,β -insaturé coordonné au rhodium et le ligand Phos3 (c).

En revanche, appliqué à un acide α,β -insaturé comme l'acide oct-2-énoïque, l'aldéhyde ramifié formé en α du groupement acide carboxylique se décarboxyle immédiatement (Schéma III-25, b).³¹ La sélectivité pour l'aldéhyde en α est due à la géométrie du complexe formé après la coordination de l'acide insaturé au rhodium. La longueur de la chaîne de l'acide et la position de la double liaison conduisent à une stabilisation plus ou moins importante des intermédiaires par interaction supramoléculaire (Schéma III-25, c). Pour ce qui est des d'acides α,β -insaturés, à cause de la décarboxylation

spontanée de l'aldéhyde, ce système n'aboutit pas en fin de compte à un produit d'hydroformylation, mais à un produit d'hydroformylation décarboxylante. Formellement, l'acide insaturé est converti en l'aldéhyde saturé correspondant, sans homologation de chaîne.

Ce type d'interaction supramoléculaire a également été mise à profit par le groupe de Reek pour l'hydroformylation d'acides insaturés catalysée au rhodium.³²⁻³⁵ Le ligand bidenté DIMPhos (Schéma III-26) est constitué de phosphines capables de se coordonner au rhodium, et d'une poche réceptrice d'anions. La présence de DIPEA dans le milieu réactionnel permet à l'acide carboxylique insaturé sous forme anionique d'interagir avec cette poche (DIPEA : *N, N*-diisopropyléthylamine).³² Ce ligand permet donc de maîtriser la sélectivité du procédé en faveur du produit linéaire. Des variantes du ligand DIMPhos, avec des chaînes de différentes longueurs entre les phosphines et la poche réceptrice d'anion, ont été proposées pour s'adapter à la position de l'insaturation par rapport au groupement acide carboxylique.³³⁻³⁵ Cependant, ces variantes ont été proposées uniquement pour des substrats comportant une insaturation au moins en position β,γ , mais pas en α,β .

Reek, 2011

Ligand DIMPhos

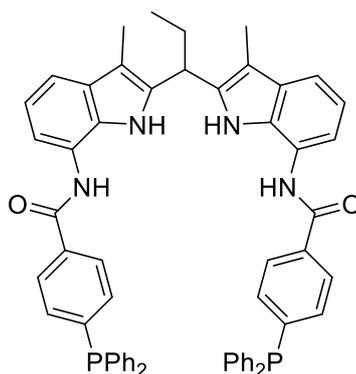


Schéma III-26 – Ligand DIMPhos rapporté par le groupe de Reek pour l'hydroformylation sélective d'acides insaturés.

1.4 Conclusion : défi posé par l'utilisation de l'acide acrylique comme substrat dans une réaction de carbonylation

Que retenir de cet état de l'art sur la carbonylation d'acides insaturés, et en particulier d'acides α,β -insaturés et de l'acide acrylique ?

Si l'on se penche tout d'abord sur la réaction cible de notre étude, à savoir la carbonylation cyclisante de l'acide acrylique en anhydride succinique (sous-partie 1.1), le seul exemple rapporté par Yamamoto nécessite une quantité stœchiométrique d'un

complexe de nickel et conduit à un rendement faible (21 %, Schéma III-4).⁸ Pourtant pour la carbonylation cyclisante de substrats proches de l'acide acrylique, comme l'acrylamide⁵ ou l'acide but-3-énoïque,^{9,10} des procédés stœchiométriques et même catalytiques efficaces ont été développés (Schéma III-2, Schéma III-5, Schéma III-6). La position de l'insaturation en α,β par rapport à un groupement fonctionnel réactif, ou la présence du groupement acide carboxylique, envisagés séparément, ne posent donc pas spécialement de difficulté à l'application de la réaction. En revanche, la carbonylation cyclisante est difficile lorsque le substrat comporte une insaturation C=C conjuguée avec la liaison C=O du groupement acide carboxylique, comme l'acide acrylique.

Dans un deuxième temps, si l'on étend l'état de l'art à d'autres réactions de carbonylation comme l'hydroxycarbonylation ou l'alcoxycarbonylation, on observe que la conjugaison des liaisons C=C et C=O n'est dans ce cas pas problématique, puisque ces réactions ont pu être appliquées avec succès à des acides α,β -insaturés et à l'acide acrylique, en utilisant des systèmes catalytiques basés sur des métaux variés (Ni, Rh, Pd, Co, Fe ; sous-partie 1.2). Toutefois, les conditions mises en place pour ces deux réactions (ajout d'eau ou d'alcool) diffèrent de ce que l'on pourrait envisager pour une carbonylation cyclisante, au risque d'induire la formation de sous-produits probablement en quantités non-négligeables. Si la présence de ces nucléophiles (eau et alcool) induit une meilleure activité pour les procédés d'hydroxycarbonylation et d'alcoxycarbonylation, alors une comparaison plus pertinente peut être apportée par l'étude de l'état de l'art de carbonylations sans ces nucléophiles.

L'hydroformylation est un exemple d'une telle réaction. Bien que des systèmes très performants et sélectifs aient été développés pour des acides autres qu' α,β -insaturés,^{30,32-35} seuls deux exemples ont été recensés pour l'acide acrylique. Cependant, l'un présente une sélectivité modeste (Schéma III-23),¹³ et l'autre nécessite de protéger le groupement acide carboxylique (Schéma III-24).^{28,29}

Alors que l'acide acrylique est une molécule de base dans l'industrie chimique, et largement produite, il peut sembler surprenant qu'il n'ait pas été davantage inclus dans des études d'étendue de la réaction d'hydroformylation. Toutefois, il est impossible de dire si l'acide acrylique brille par son absence à cause d'une réelle difficulté technique, ou si, tout simplement, l'intérêt synthétique d'une application de l'hydroformylation à l'acide acrylique est faible.

L'étude de l'état de l'art nous a également donné quelques indices sur certaines spécificités de l'utilisation d'acides insaturés lors de réactions de carbonylation. D'une part,

la sélectivité vers un produit linéaire ou ramifié dépend du système catalytique et du métal choisi. En vue de la carbonylation cyclisante de l'acide acrylique, l'espèce ramifiée serait un anhydride à 4 chaînons (la 3-méthyl-2,4-oxétanedione), *a priori* très instable. S'il est très probable que ce sous-produit ne se forme pas à cause de l'énergie nécessaire pour la fermeture d'un cycle à 4 chaînons, la formation des intermédiaires correspondants reste toutefois à considérer.

D'autre part, un substrat acide insaturé peut se coordiner par son groupement acide carboxylique sur le centre métallique d'espèces intermédiaires métal-alkyle ou métal-acyle, formant alors des ligands alkyle ou acyle chélatants (Schéma III-17).¹⁸ Cette chélation peut modifier la sélectivité du procédé, mais aussi, comme l'ont souligné Elsevier et de Bruin dans le cas des réactions d'hydrogénation,^f entraîner la désactivation du catalyseur.³⁶

La carbonylation cyclisante catalytique sélective de l'acide acrylique en anhydride succinique constitue donc un défi en termes de réactivité, dû à la nature même du substrat, avec la conjugaison de l'insaturation et du groupement acide carboxylique. En l'absence de protection préalable du groupement acide carboxylique, quel système catalytique envisager pour observer de la conversion d'acide acrylique en conditions de carbonylation ? Le cas échéant, comment favoriser la formation de l'anhydride succinique, et éviter celle de potentiels sous-produits ?

^f "Carboxylic acids, however, are difficult to hydrogenate in comparison with ketones and esters. Ligand protonation and resultant ligand dissociation, combined with overcoordination of the generated vacant sites at the metal center by the (bidentate) carboxylate conjugated base, result in detrimental catalyst deactivation."

2 Résultats et discussion

Notre approche s'est basée sur une analyse rétrosynthétique de la réaction de carbonylation de l'acide acrylique (AA) vers l'anhydride succinique (AS). Pour former l'AS, trois étapes élémentaires sont nécessaires (Schéma III-27, a) :

(1) un transfert d'hydrogène, du groupement acide carboxylique vers la chaîne carbonée (rupture d'une liaison O–H et formation d'une liaison C–H) ;

(2) l'insertion de CO (formation d'une liaison C(=O)–C) ;

(3) la fermeture du cycle, pour former le cycle à 5 chaînons de l'AS (formation d'une liaison C–O).

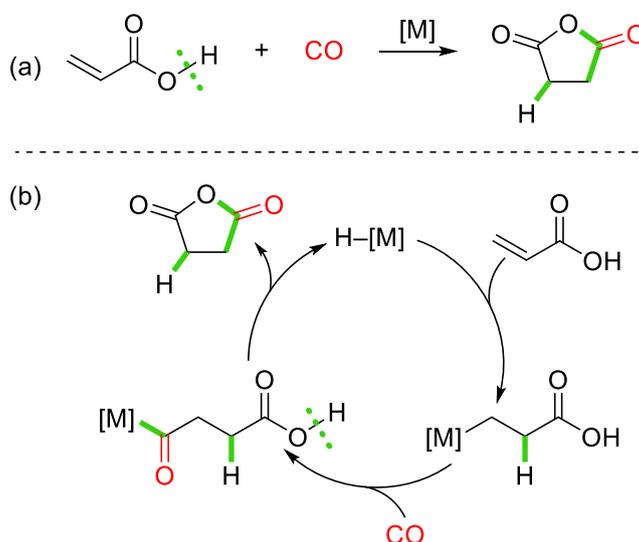


Schéma III-27 – Notre approche synthétique pour la carbonylation de l'AA en AS (a) ; mécanisme initialement envisagé pour la carbonylation de l'AA en AS (b).

Nous avons alors imaginé un modèle de cycle catalytique pour guider nos recherches, qui s'inspire de la réaction d'hydroformylation et suppose la formation *in situ* d'un hydrure de métal [M]–H (Schéma III-27, b) : tout d'abord, l'AA s'insère dans la liaison [M]–H d'un complexe métal-hydrure (formation d'une liaison C–H) ; puis, l'insertion de CO permet de former un complexe métal-acyle (formation d'une liaison C(=O)–C) ; enfin, le groupement acide carboxylique s'ajoute sur le groupement carbonyle pour procéder à la fermeture du cycle de l'AS, et régénérer l'espèce catalytique initiale (formation d'une liaison C–O et rupture d'une liaison O–H).

Afin d'observer de l'activité catalytique en faveur de la formation du produit, puis d'optimiser le système catalytique, une démarche exploratoire a été menée, et a permis d'étudier l'effet de différents paramètres de la réaction : la nature du métal dans le précurseur métallique, les conditions de pression et de température, l'ajout de ligands phosphine, l'ajout d'hydrogène dans la phase gazeuse, et la concentration du substrat.

L'activité catalytique a été évaluée par le rendement en AS mesuré par GC-MS, et l'objectif de notre optimisation a alors été de trouver un système catalytique capable de produire l'AS avec un rendement quantitatif. La conversion en AA a également été mesurée, et les valeurs obtenues sont disponibles dans la Partie expérimentale.

Dans ce chapitre, des premières propositions de rationalisation des effets observés seront faites, mais une discussion mécanistique plus complète sera décrite dans le Chapitre 5.

2.1 Etude de l'influence de divers paramètres : premiers criblages

2.1.1 Criblage de métaux

La carbonylation de l'AA a d'abord été tentée en utilisant des catalyseurs métalliques précédemment décrits comme actifs dans la carbonylation de substrats insaturés (Schéma III-2, Schéma III-4, Schéma III-6).^{5,8,9,28,29}

24 % d'AS a été obtenu en utilisant $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (Schéma III-28). Ce résultat préliminaire, avec un rendement encourageant en AS obtenu en présence de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, a confirmé la possibilité de procéder à la carbonylation cyclisante d'AA de manière catalytique. Un rendement de 24 % – bien que faible – implique tout de même que l'espèce active a au moins été utilisée 2 fois, si on suppose en première approximation que chaque atome de cobalt est capable de catalyser la réaction (Co 10 mol%).

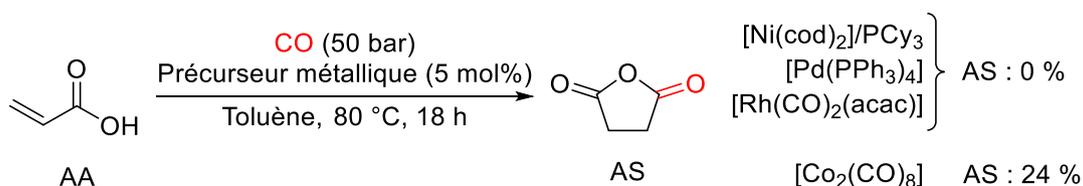


Schéma III-28 – Criblage de précurseurs métalliques pour la carbonylation de l'AA en AS.

Conditions : AA (1 mol·L⁻¹), mésitylène (étalon interne, 10 mol%), et catalyseur (5 mol%) dans du toluène (2 mL), chauffés à 80 °C pendant 18 h sous 50 bar de CO. Rendements en AS mesurés par GC-MS.

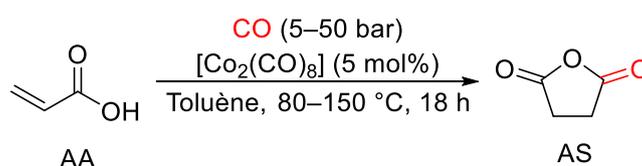
Aucune trace d'AS n'a été observée par analyse GC-MS en présence de quantités catalytiques de $[\text{Ni}(\text{cod})_2]/\text{PCy}_3$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ou $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$. Dans le Schéma III-6, c'est bien le complexe $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})]$ qui était utilisé par Yamamoto (1990), mais l'auteur rapportait dans la même publication que le complexe $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ était également actif pour la carbonylation cyclisante d'acide but-3-énoïque. $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ a alors été préféré car c'est un produit commercial. D'autres précurseurs métalliques ont été testés dans des conditions variées, mais aucun n'a surpassé le cobalt, quelles que soient les conditions. Les résultats sont détaillés dans la Partie expérimentale.

La suite de l'étude a donc été menée en présence de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, dans le toluène, un solvant avec un point d'ébullition élevé et qui n'interagit pas avec $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$.

2.1.2 Criblage de la pression et de la température

Les premiers paramètres réactionnels étudiés ont été la pression en CO et la température, sur des intervalles allant de 5 à 50 bar et de 80 à 150 °C (Tableau III-1). Dans l'ensemble, augmenter la température jusqu'à 150 °C a été préjudiciable au rendement, puisque 1, 3, et 6 % d'AS ont été obtenus à respectivement 5, 15 et 50 bar. De même, diminuer la pression est défavorable à toutes les températures : 9, 2 et 1 % d'AS ont été mesurés à respectivement 80, 110 et 150 °C.

Tableau III-1 – Criblage de la pression en CO et de la température : rendements en AS.



P \ T	80 °C	110 °C	150 °C
5 bar	8 % (6 h), 9 %	2 %	1 %
15 bar	18 % (6 h), 23 %	5 % (6 h), 8 %	3 %
50 bar	24 %	22 %	6 %

Conditions : AA (1 mol·L⁻¹), mésitylène (étalon interne, 10 mol%), et $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (5 mol%) dans du toluène (2 mL), chauffés à la température indiquée pendant 18 h sous la pression indiquée de CO.

Rendements en AS mesurés par GC-MS.

Trois sets de pression/température ont permis d'obtenir des rendements similaires, qui sont aussi les rendements maximums à ce stade, à savoir 15 bar/80 °C (23 %), 50 bar/80 °C

(24 %) et 50 bar/110 °C (22 %). Les conditions les plus douces ont été retenues pour la suite de l'étude (15 bar/80°C).

Il est intéressant de noter qu'à 80 °C et sous 15 bar de CO, le rendement en AS était déjà de 18 % après 6 h de réaction (contre 23 % après 18 h), ce qui suggère une désactivation du système catalytique. La même observation a été faite également sous 15 bar de CO à 110 °C, où 5 % d'AS étaient produits après 6 h de réaction, et 8 % après 18 h, et sous 5 bar de CO à 80 °C, où 8 % d'AS étaient produits après 6 h de réaction, et 9 % après 18 h.

Afin d'éviter cette désactivation tout en améliorant l'activité du système catalytique, deux autres paramètres ont été étudiés simultanément : l'ajout de ligands phosphines dans le milieu réactionnel et l'ajout d'hydrogène dans la phase gazeuse.

2.1.3 Criblage des ligands phosphines et ajout d'hydrogène

Tout d'abord, en suivant notre premier modèle mécanistique (Schéma III-27), nous avons pensé que l'introduction de H₂ dans la phase gazeuse faciliterait la formation d'hydrures de cobalt.³⁷ Des expériences ont donc été menées avec une quantité faible (5 vol%) d'H₂ dans la phase gazeuse, pour limiter une réaction parasite d'hydrogénation de l'AA vers l'acide propionique (AP). Malheureusement, lorsqu'un mélange gazeux de CO/H₂ 95:5 (16 bar) a été utilisé, ni la stabilité du système catalytique, ni l'activité n'ont été améliorées : 16 % et 17 % d'AS ont été mesurés après respectivement 6 et 18 h de réaction, c'est-à-dire des valeurs similaires à celles obtenues en l'absence d'hydrogène dans la phase gazeuse.

Comme les ligands phosphine sont capables de modifier la réactivité et la sélectivité de complexes de type cobalt carbonyle, notamment dans des réactions de carbonylation, nous avons étudié leur influence sur le système de carbonylation de l'AA.³⁸

Lors de la préparation du mélange réactionnel, [Co₂(CO)₈] et le ligand ont été mélangés en quantité équimolaire dans du toluène. Un dégagement gazeux a été observé immédiatement (CO), indiquant une réaction entre le dimère de cobalt et le ligand. Ce n'est qu'une fois le dégagement gazeux terminé que le mésitylène (étalon interne) et l'AA ont été ajoutés. Cette précaution a été prise afin d'éviter la mise en présence de phosphine libre et de l'AA, qui, à température ambiante, réagissent immédiatement pour former quantitativement une phosphabétaïne (Schéma III-29).³⁹



Schéma III-29 – Formation immédiate d'une phosphabétaïne à température ambiante par réaction entre une phosphine et l'AA.

R = alkyle, aryle.

Une sélection de ligands phosphines a été faite, parmi des mono et polyphosphines, avec des substituants aryles ou alkyles, présentant différentes propriétés électroniques et stériques (Schéma III-30).

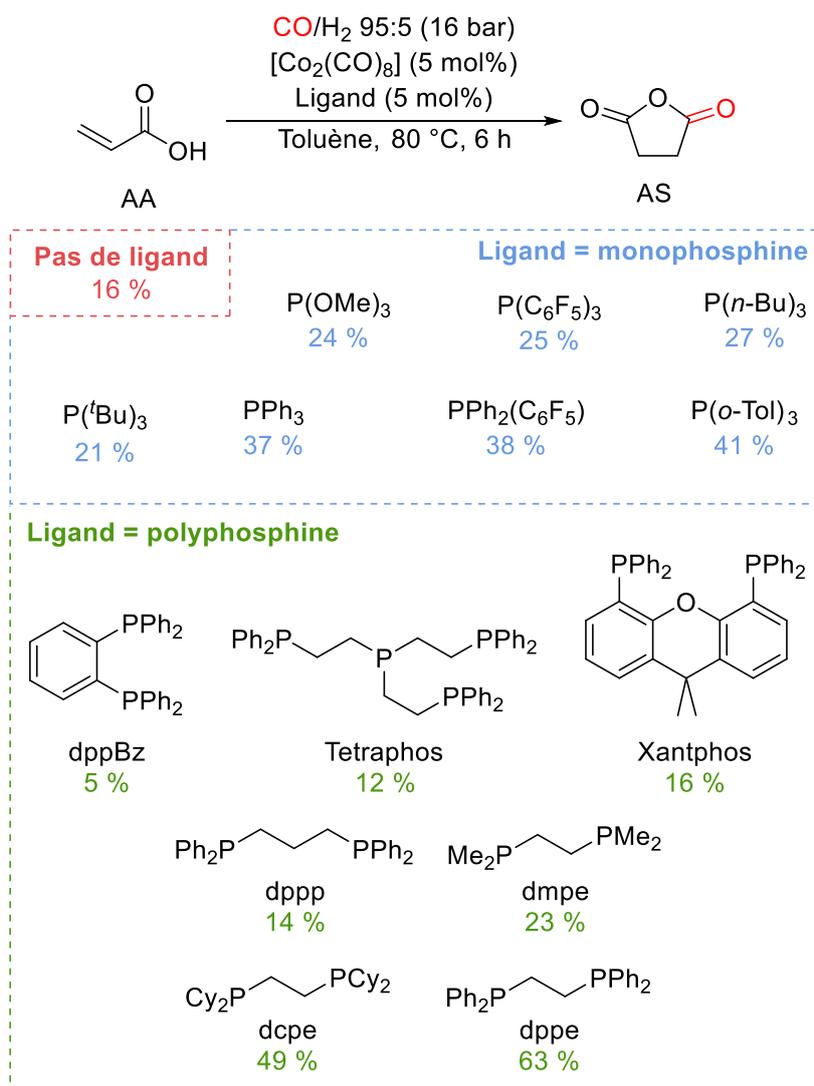


Schéma III-30 – Rendements en AS obtenus lors du criblage de ligands phosphines sous pression de CO/H₂ 95:5.

Conditions : AA (1 mol·L⁻¹), mésitylène (étalon interne, 10 mol%), [Co₂(CO)₈] (5 mol%), ligand (5 mol%) dans du toluène (2 mL), chauffés à 80 °C pendant 6 h sous pression de CO/H₂ 95:5 (16 bar).

Rendements en AS mesurés par GC-MS.

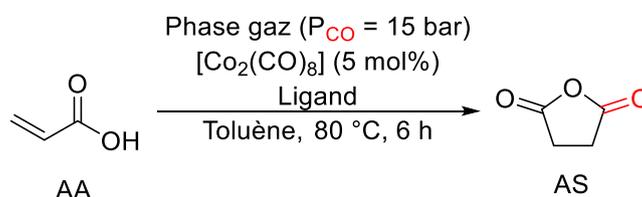
Par rapport au système sans ligand, les monophosphines testées ont toutes amélioré les performances du système catalytique : en particulier, PPh_3 , $\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{F}_5)$ et $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ ont permis de produire 37 à 41 % d'AS. Différents comportements ont été observés parmi les polyphosphines en fonction de leur nature. Par exemple, alors que la *dppBz* ou la *Tetraphos* ont réduit l'activité du catalyseur (5 et 12 % d'AS), la *dcpe* et la *dppe* ont permis d'obtenir de l'AS avec des rendements respectifs de 49 et 63 %. Au vu de ces résultats, la suite de l'étude a été poursuivie avec les ligands PPh_3 , *dppe* et *dcpe*.

2.2 Etude approfondie des systèmes catalytiques avec les ligands PPh_3 , *dppe* et *dcpe*

2.2.1 Etude de l'influence du ratio Co/P et de H_2

Tout d'abord, nous avons voulu comprendre si les bonnes performances de la diphosphine *dppe* par rapport à la monophosphine PPh_3 , ayant les mêmes substituants phényle, pouvaient provenir de la différence des ratios cobalt/phosphore Co/P dans le milieu réactionnel (Tableau III-2).

Tableau III-2 – Etude de l'influence du ratio Co/P et de l'ajout de H_2 sur le rendement en AS, pour les systèmes $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{PPh}_3$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{dppe}$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{dcpe}$.



Entrée	Co/P	Ligand (mol%)	Rendements en AS (%)	
			CO	CO/ H_2 95:5
1	/	/	18 %	16 %
2		PPh_3 (5)	39 %	37 %
3	2	<i>dppe</i> (2,5)	28 %	55 %
4		<i>dcpe</i> (2,5)	36 %	42 %
5		PPh_3 (10)	12 %	13 %
6	1	<i>dppe</i> (5)	7 %	63 %
7		<i>dcpe</i> (5)	23 %	49 %

Conditions : AA (1 mol·L⁻¹), mésitylène (étalon interne, 10 mol%), $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (5 mol%), et ligand dans du toluène (2 mL), chauffés à 80 °C pendant 6 h sous 15 bar de CO ou 16 bar de CO/ H_2 95:5.

Rendements en AS mesurés par GC-MS.

Dans la section précédente, toutes les phosphines ont été ajoutées de manière équimolaire par rapport au dimère de cobalt dans le milieu réactionnel, quelle que soit leur

nature, ce qui a conduit à un ratio Co/P de 1 dans le cas d'une diphosphine, et de 2 dans le cas d'une monophosphine. Sous pression de CO/H₂ 95:5, à Co/P = 2, l'utilisation de dppe et de PPh₃ a permis respectivement la formation de 55 et 37 % d'AS (Tableau III-2, entrées 1 et 2), tandis qu'à Co/P = 1, ces ligands ont donné respectivement 63 et 13 % d'AS (Tableau III-2, entrées 4 et 5). La dppe a permis de meilleurs rendements que PPh₃, que Co/P soit égal à 1 ou à 2. Le ratio Co/P = 1 seul n'est donc pas forcément indicateur d'une meilleure activité catalytique, et ce serait plutôt le caractère bidenté du ligand dppe qui aurait eu une influence positive sur l'activité du catalyseur.

Les deux phosphines suivent des tendances opposées en fonction du ratio Co/P. En diminuant le rapport Co/P de 2 à 1, sous CO/H₂ 95:5, le rendement en AS a augmenté de 55 à 63 % avec dppe, et a diminué de 37 à 13 % avec PPh₃.

Cette différence d'activité entre PPh₃ et dppe a également été observée en comparant les résultats des catalyses sous pression de CO seul ou sous pression du mélange CO/H₂ 95:5. Alors que l'ajout d'H₂ n'a pas affecté le rendement en AS avec PPh₃ (Tableau III-2, entrées 1 et 4), il a eu une influence positive significative avec dppe, permettant d'obtenir 55 au lieu de 28 % d'AS pour Co/P = 2 (Tableau III-2, entrée 2) et 63 au lieu de 7 % d'AS pour Co/P = 1 (Tableau III-2, entrée 5).

La diphosphine dcpe a présenté la même tendance que la dppe (Tableau III-2, entrées 3 et 6). L'ajout d'H₂ a eu une influence positive sur le rendement en AS quel que soit le ratio Co/P. Sous pression de CO seul, le rendement a été plus faible à Co/P = 1 qu'à Co/P = 2 (23 % et 36 %), alors que sous pression de CO/H₂, le rendement a été (légèrement) plus élevé à Co/P = 1 qu'à Co/P = 2 (49 % et 42 %).

2.2.2 Tendances au cours du temps

Les systèmes catalytiques composés de [Co₂(CO)₈] seul ou associé aux ligands PPh₃, dcpe et dppe ont été étudiés (Figure III-1). Pour des raisons techniques, il n'est pas possible avec ce type de système catalytique de suivre une réaction au fil du temps, en faisant des prélèvements réguliers, notamment à cause de l'hétérogénéité du mélange réactionnel. Chaque point du graphe correspond donc à une expérience distincte. La forme imparfaite des courbes, notamment pour la dppe et pour PPh₃ (le plateau présente une pente légèrement descendante à temps longs), est due aux incertitudes de la méthode d'analyse.

En l'absence de tout ligand, le rendement en AS est limité (17 %) et n'évolue pas après 6 h de réaction. En présence de ligands, l'activité catalytique a dans l'ensemble été améliorée

et des rendements plus élevés en AS, jusqu'à 52 et 77 %, ont été obtenus pour la dcpe et la dppe, respectivement. Toutefois, au vu du plateau formé par les courbes des rendements en AS en fonction du temps, on peut supposer que, malgré la présence des ligands, la désactivation du catalyseur a toujours lieu.

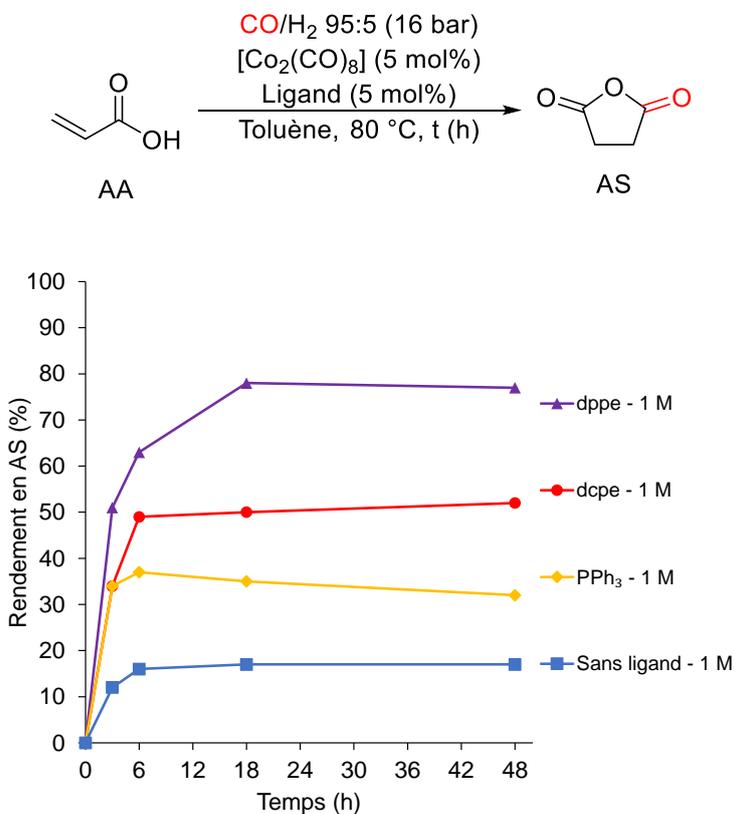


Figure III-1 – Evolution du rendement en AS en fonction du temps, pour les systèmes [Co₂(CO)₈], [Co₂(CO)₈]/PPh₃, [Co₂(CO)₈]/dcpe, [Co₂(CO)₈]/dppe.

Conditions : AA (1 mol·L⁻¹), mésitylène (étalon interne, 10 mol%), [Co₂(CO)₈] (5 mol%), et ligand dans du toluène (2 mL), chauffés à 80 °C pendant 3, 6, 18, ou 48 h sous 16 bar de CO/H₂ 95:5. Rendements en AS mesurés par GC-MS. Chaque point du graphe correspond à un test catalytique distinct.

2.2.3 Etude de l'effet de la concentration

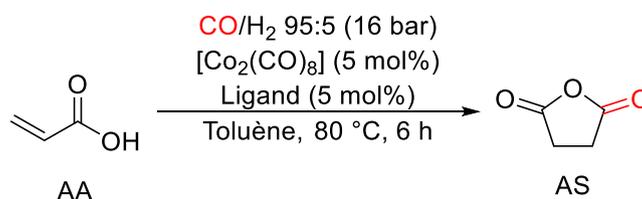
Nous avons alors émis l'hypothèse que la désactivation observée pouvait être causée par le substrat lui-même, en particulier par la présence du groupement acide carboxylique, comme suggéré par Elsevier et de Bruin pour les réactions d'hydrogénation.³⁶ Pour réduire cette réaction secondaire, la concentration d'AA a été abaissée de 1 mol·L⁻¹ à 0,5 et 0,25 mol·L⁻¹ (Tableau III-3)

Pour tous les ligands, l'abaissement de la concentration d'AA à 0,25 mol·L⁻¹ a été défavorable pour le rendement en AS, puisque 20, 16 et 26 % d'AS ont été obtenus en

présence respectivement de PPh₃, dcpe et dppe (Tableau III-3, entrée 1). Une telle baisse de rendement s'explique par le fait que la diminution de la concentration en AA, et *a fortiori* de la concentration en catalyseur, réduit la probabilité de rencontre du catalyseur et du substrat, et donc l'activité catalytique dans l'ensemble.

Toutefois, de manière surprenante, un effet différent a été observé pour une concentration en AA de 0,5 mol·L⁻¹ (Tableau III-3, entrée 2). Alors qu'avec PPh₃ et dppe, les rendements d'AS mesurés à 0,5 mol·L⁻¹ sont identiques à ceux mesurés à 1 mol·L⁻¹, la baisse de la concentration à 0,5 mol·L⁻¹ a conduit à une augmentation remarquable du rendement en AS avec la dcpe : 79 % après 6 h de réaction, soit le plus haut rendement observé jusqu'à présent.

Tableau III-3 – Etude de l'influence de la concentration en AA sur le rendement en AS, pour les systèmes [Co₂(CO)₈]/PPh₃, [Co₂(CO)₈]/dcpe, [Co₂(CO)₈]/dppe.



Entrée	[AA] (mol·L ⁻¹)	Rendement en AS (%)		
		PPh ₃	dcpe	dppe
1	0,25	20 %	16 %	26 %
2	0,5	37 %	79 %	64 %
3	1	37 %	49 %	63 %

Conditions : AA, mésitylène (étalon interne, 10 mol%), [Co₂(CO)₈] (5 mol%), et ligand (5 mol%) dans du toluène (2 mL), chauffés à 80 °C pendant 6 h sous 16 bar de CO/H₂ 95:5. Rendements en AS mesurés par GC-MS.

Afin de confirmer cette tendance, nous avons mené une série de tests catalytiques de différentes durées avec le système [Co₂(CO)₈]/dcpe/[AA] = 0,5 mol·L⁻¹, et nous avons comparé les résultats avec ceux précédemment rapportés dans le paragraphe 2.2.2 (Figure III-2). Au bout de 18 h de réaction, l'AA est entièrement converti et l'AS est obtenu avec un rendement de 84 %.

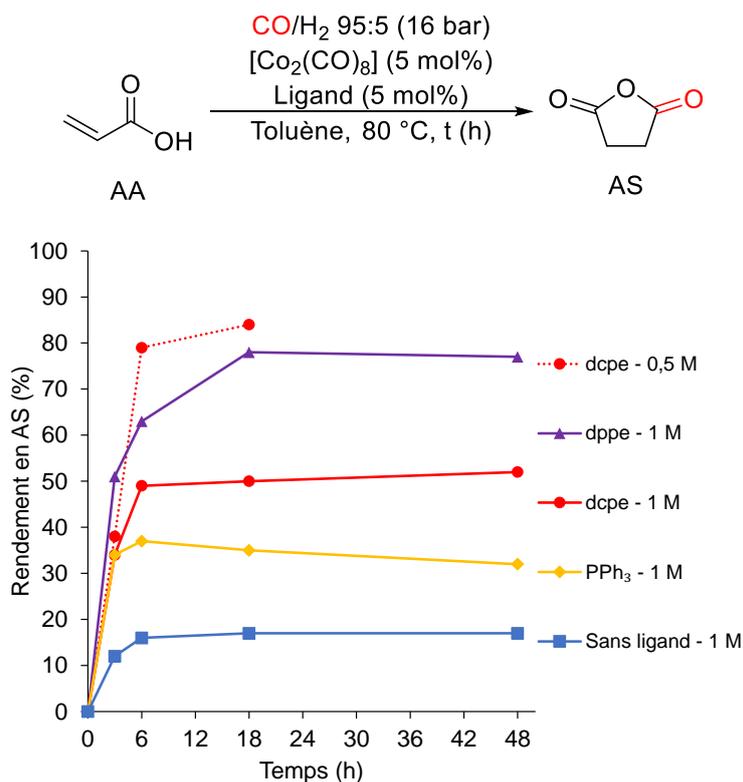


Figure III-2 – Evolution du rendement en AS en fonction du temps, pour les systèmes $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{PPh}_3$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{dcpe}$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{dppe}$, à 0,5 ou 1 mol·L⁻¹.

Conditions : AA (0,5 ou 1 mol·L⁻¹), mésitylène (étalon interne, 10 mol%), $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (5 mol%), et ligand dans du toluène (2 mL), chauffés à 80 °C pendant 3, 6, 18, ou 48 h sous 16 bar de CO/H_2 95:5. Rendements en AS mesurés par GC-MS. Chaque point du graphe correspond à un test catalytique distinct.

Cet effet pourrait être dû à l'acidité du mélange réactionnel – autrement dit, à la concentration en groupements acide carboxylique dans le mélange réactionnel. Pour tester cette hypothèse, de l'acide propionique (AP) a été ajouté dans le mélange réactionnel, pour augmenter l'acidité/la concentration en groupements COOH.

A $[\text{AA}] = [\text{AP}] = 0,25$ mol·L⁻¹, c'est-à-dire à $[\text{COOH}] = 0,5$ mol·L⁻¹, le rendement en AS a été mesuré à 52 %, c'est-à-dire une valeur bien plus élevée qu'à $[\text{AA}] = [\text{COOH}] = 0,25$ mol·L⁻¹, où seulement 16 % d'AS a été mesuré.

A $[\text{AA}] = [\text{AP}] = 0,5$ mol·L⁻¹, c'est-à-dire à $[\text{COOH}] = 1$ mol·L⁻¹, le rendement en AS a été mesuré à 69 %, c'est-à-dire une valeur un peu plus faible qu'à $[\text{AA}] = [\text{COOH}] = 0,5$ mol·L⁻¹, où 79 % d'AS a été mesuré.

Autrement dit, augmenter la concentration en COOH de 0,25 à 0,5 mol·L⁻¹ contribue à une augmentation du rendement, et l'augmenter encore de 0,5 à 1 mol·L⁻¹ contribue à une diminution du rendement, et ces tendances sont observées que la concentration en COOH

soit due à la présence du substrat AA seul, ou qu'elle soit due à la présence d'un mélange d'AA et d'AP.

L'acidité du mélange réactionnel, modifiée par la variation de la concentration en AA, est donc un paramètre important pour contrôler le rendement en AS obtenu en fin de réaction. Néanmoins, la compréhension exacte de l'effet de cette acidité nous manque toujours à ce jour. Nous ne comprenons pas en particulier pourquoi cet effet semble aussi spécifique au système avec le ligand dcpe. Il est possible d'imaginer que pour chaque système catalytique, une acidité optimale, ou une plage d'acidité optimale, peut être trouvée. Une plage plus étendue de concentration pourrait être évaluée pour PPh₃ et dppe pour vérifier cela.

Le système [Co₂(CO)₈]/dcpe/[AA] = 0,5 mol·L⁻¹ donnant le rendement le plus élevé en AS (84 % après 18 h) a été choisi pour poursuivre l'optimisation, avec l'évaluation d'un dernier paramètre : la température.

2.2.4 Etude de l'influence de la température avec le système [Co₂(CO)₈]/dcpe/[AA] = 0,5 mol·L⁻¹

La température est un paramètre qui a déjà été évalué au tout début de cette étude (paragraphe 2.1.2), mais pour le système catalytique avec [Co₂(CO)₈] seul. Or, dans le cas de la réaction d'hydroformylation, un des avantages de l'ajout de phosphines est la stabilisation du catalyseur. Il est possible de fournir davantage d'énergie au système en augmentant la température, sans pour autant dégrader le catalyseur.³⁸ Il était alors raisonnable de penser que l'augmentation de la température n'aurait pas nécessairement le même effet avec le système [Co₂(CO)₈]/dcpe qu'avec [Co₂(CO)₈] seul, et pourrait probablement conduire à une meilleure activité catalytique.

Des tests catalytiques ont donc été menés à des températures allant de 80 à 150 °C, et des temps allant de 1 à 18 h (Figure III-3). Par rapport aux résultats obtenus précédemment à 80 °C, l'augmentation de la température à 90 °C et 110 °C a effectivement été bénéfique, puisqu'à 90 °C, 96 % d'AS a été obtenu après 6 h de réaction, et à 110 °C, 76 % après seulement 3 h. Néanmoins, la conversion de l'AA étant quasiment complète dans les deux cas, il semblerait que le gain d'activité apporté par une température de 110 °C s'accompagne d'une perte de sélectivité non négligeable. Cette tendance s'est confirmée à 150 °C, où seulement 28 % de produit a été formé après 3 h de réaction. Ainsi, à des

températures supérieures à 110 °C, la stabilisation du système catalytique apportée par la dcpe est limitée.

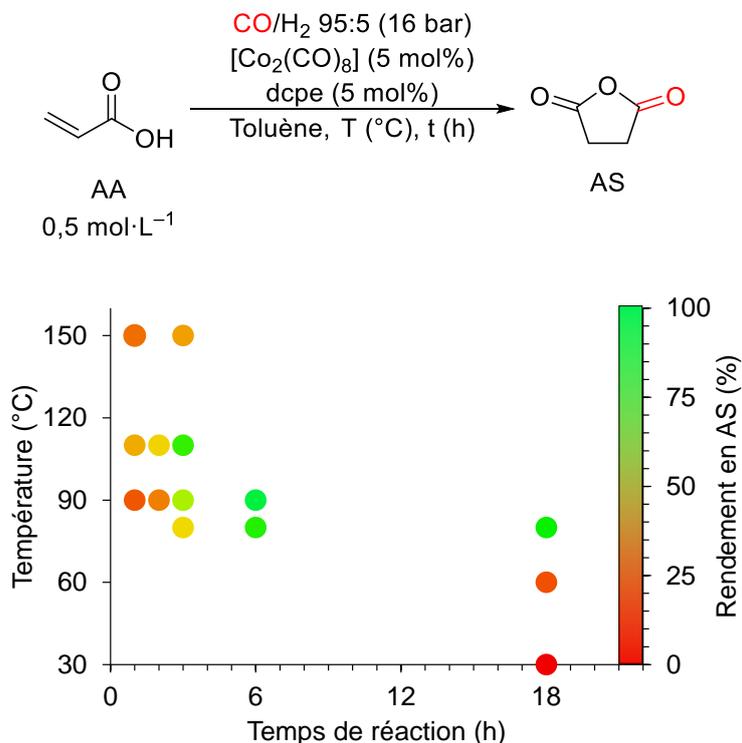


Figure III-3 – Rendement en AS en fonction de la température et du temps de réaction, pour le système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{dcpe}/[\text{AA}] = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le rendement en AS est donné pour chaque paire (t, T) par la couleur du point, selon l'échelle indiquée à droite du graphe.

Conditions : AA ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), mésitylène (étalon interne, 10 mol%), $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (5 mol%), et dcpe (5 mol%) dans du toluène (2 mL), chauffés à la température indiquée en ordonnée pendant la durée indiquée en abscisse, sous 16 bar de CO/H_2 95:5. Rendements en AS mesurés par GC-MS. Chaque point du graphe correspond à un test catalytique distinct.

Des tests similaires ont également été menés à 60 et 30 °C, pour savoir si de l'activité catalytique pouvait être maintenue à des températures plus faibles. A 60 °C, seulement 14 % d'AS ont été produits après 18 h de réaction, tandis qu'à 30 °C, aucune trace d'AS n'a été détectée sur le chromatogramme.

En conclusion, au vu des résultats de ces tests, de l'activité catalytique peut être observée à partir de 60 °C, l'intervalle idéal de température se situant entre 80 et 110 °C, et 90 °C étant l'optimum.

Ce dernier criblage a ainsi permis d'atteindre l'objectif de cette optimisation, à savoir un rendement quantitatif en AS, et ce que nous appellerons désormais les conditions optimisées sont décrites dans le Schéma III-31.

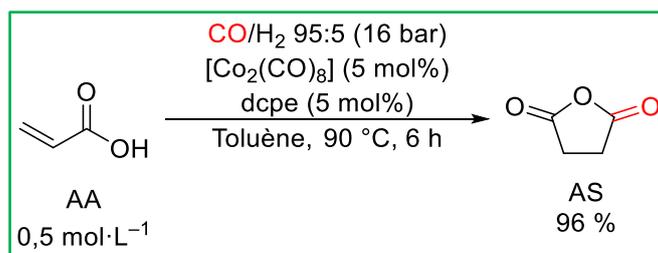


Schéma III-31 – Conditions optimisées pour la carbonylation cyclisante d'AA en AS.

2.3 Système catalytique optimisé : performances et applications

2.3.1 Performances du système optimisé avec des charges catalytiques plus faibles

Afin d'évaluer les performances du système optimisé, la charge en $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et dcpe a été abaissée de 5 à 2,5 et 1 mol%, et les rendements en AS obtenus après des réactions de 1 à 48 h ont été rapportés dans la Figure III-4.

L'activité catalytique a été maintenue à des temps plus longs : 86 % de produit est formé après 18 h avec une charge catalytique de 2,5 mol%, et 88 % après 48 h avec une charge catalytique de 1 mol%. Une baisse plus conséquente de la charge catalytique, à 0,1 mol%, conduit toutefois à une activité catalytique quasi nulle, avec seulement des traces de produit après 18 h de réaction.

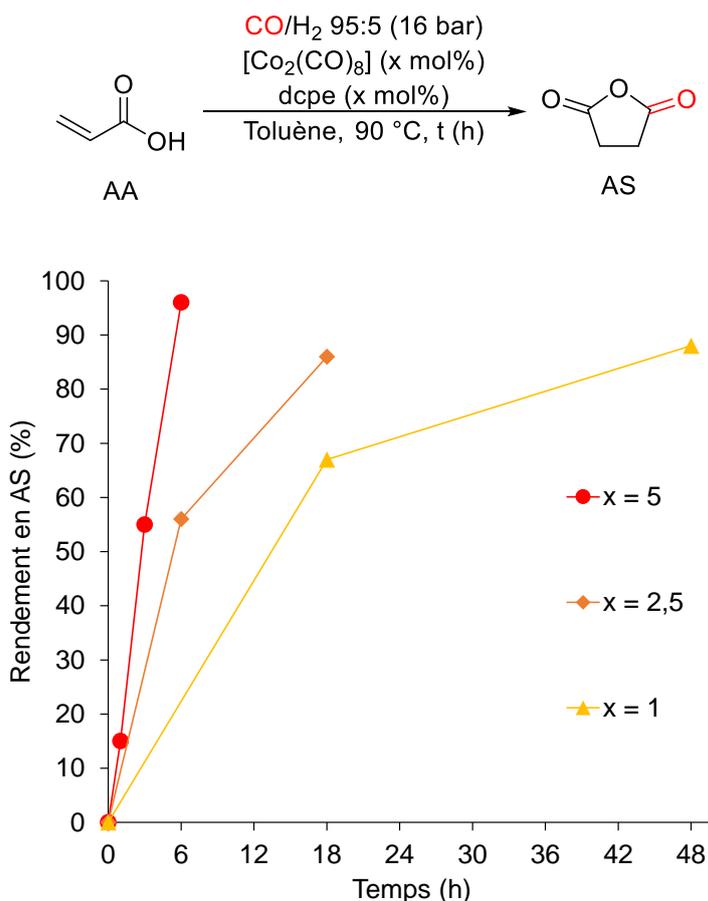


Figure III-4 - Evolution du rendement en AS en fonction du temps, pour le système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{dcpe}$, à 1, 2,5 ou 5 mol%.

Conditions : AA ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), mésitylène (étalon interne, 10 mol%), $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (x mol%), et dcpe (x mol%) dans du toluène (2 mL), chauffés à 90 °C pendant 1 à 48 h, sous 16 bar de CO/H_2 95:5. Rendements en AS mesurés par GC-MS. Chaque point du graphe correspond à un test catalytique distinct. Pour chaque courbe, le dernier point correspond à une conversion quasi complète de l'AA.

2.3.2 Synthèse d'AS sur 5 et 10 mmol – purification et isolement

La synthèse d'AS par carbonylation de l'AA a ensuite été menée sur plus grande échelle, avec pour objectif de synthétiser l'AS à l'échelle du gramme (10 mmol), et de l'isoler.

Cette mise à l'échelle nous a conduits à devoir recourir à un dispositif expérimental différent de celui utilisé jusque-là, à savoir des autoclaves de plus gros volume. Afin de maintenir la concentration initiale en AA à $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 20 mL de solvant ont dû être utilisés, et les autoclaves de petit volume ne peuvent accueillir un milieu réactionnel que de 4 mL au maximum. De par l'expérience de notre laboratoire dans la manipulation de gaz comme substrats dans des catalyses, nous savons qu'un changement de matériel n'était pas anodin.

En particulier, un dispositif différent peut amener à des surfaces de contact différentes entre les phases gazeuse et liquide (diamètre de l'autoclave), ou à une dissolution plus ou moins optimale du gaz dans la phase liquide (agitation).

Une première montée à l'échelle à 5 mmol a d'abord été conduite. 82 % de rendement en AS a été mesuré par GC-MS, après 18 h de réaction (Schéma III-32).

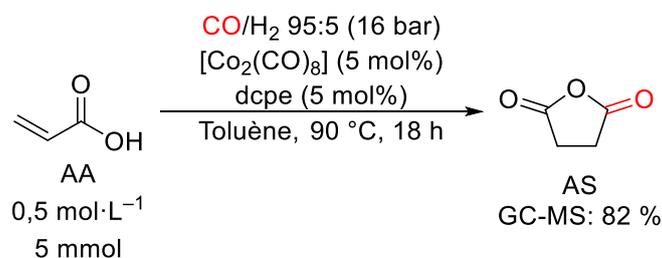


Schéma III-32 – Montée en échelle à 5 mmol.

La montée en échelle à 10 mmol a été rendue possible par un ajustement des conditions expérimentales : 72 % de rendement GC-MS obtenu après 48 h de réaction, sous pression d'un mélange CO/H₂ 95:5 (Schéma III-33). La pression a été augmentée afin de compenser la consommation de CO au cours de la réaction (perte de 5 bar).

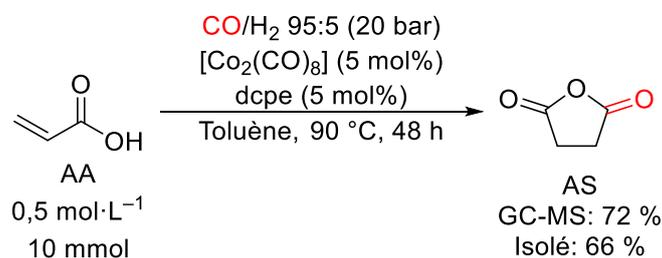


Schéma III-33 – Montée en échelle à 10 mmol.

Pour l'isolement du produit, la contrainte principale a été de se passer de traitement aqueux, qui aurait mené à l'hydrolyse de l'AS en acide succinique. Une autre solution a alors été trouvée pour séparer le produit des résidus métalliques : après dissolution dans l'acétate d'éthyle et une première filtration (en vue de l'analyse GC-MS), le brut réactionnel a été laissé sous agitation à l'air à température ambiante pendant environ 18 h. Le complexe de cobalt, initialement marron doré après la fin de la réaction et ouverture de l'autoclave à l'air, est devenu alors violet (Co^{II}). Contrairement à l'espèce de cobalt dorée qui est soluble dans l'acétate d'éthyle, l'espèce de cobalt (II) est insoluble dans l'acétate d'éthyle, et peut être séparée du mélange réactionnel facilement par filtration sur Célite.

A la fin de la purification 665 mg de produit ont été obtenus, soit un rendement isolé de 66 %.

Les rendements plus faibles mesurés à la suite de ces deux montées en échelle peuvent s'expliquer par plusieurs facteurs. Tout d'abord, comme mentionné précédemment, le changement de dispositif expérimental peut modifier les transferts de masse entre phases gazeuse et liquide, et donc l'activité catalytique finalement observée.

De plus, les autoclaves de grand volume ne sont pas constitués du même matériau que ceux de petit volume, et ont été utilisés au laboratoire depuis bien plus longtemps, et, entre autres, pour des réactions mettant en jeu des catalyseurs hétérogènes. Des résidus métalliques dans les autoclaves pourraient contribuer à la dégradation prématurée du catalyseur, ou pourraient interagir avec l'AA (des traces rouges ont été observées sur les parois des réacteurs, en fin de réaction). D'ailleurs, un nettoyage plus poussé des réacteurs préalablement à la réaction a permis d'obtenir de bien meilleurs rendements.

Il est très probable qu'un meilleur dispositif, avec par exemple un matériau du même type que celui des autoclaves de petit volume, pourrait contribuer à des rendements plus élevés à la suite de la montée en échelle. Ainsi, les résultats de ce paragraphe sont davantage à prendre comme des preuves de concept de la possibilité d'une montée en échelle, dans la limite du matériel disponible dans notre laboratoire.

2.3.3 Utilisation de solvants recommandés

Nous avons voulu évaluer les performances de notre système optimisé dans des solvants dits « recommandés », afin de chercher à substituer des solvants classiques par des solvants plus bénins en terme de toxicité, dangerosité et impact environnemental.[§] En suivant le guide proposé par le groupe de Prat,⁴¹ l'anisole, l'acétate d'éthyle et le carbonate de diméthyle ont été sélectionnés, afin de remplacer le toluène, classifié comme « problématique » (Figure III-5).

[§] L'application à des solvants recommandés a, entre autres, été inspirée par un article des Prof. Gusevskaya et Beller : *“In fact, we are not aware of any such studies involving the effect of modern green solvents on hydroformylation using Co as a catalyst. To replace the model solvent toluene, currently classified as problematic, alternatives such as anisole, dimethylcarbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC), and ethanol were investigated.”*⁴⁰

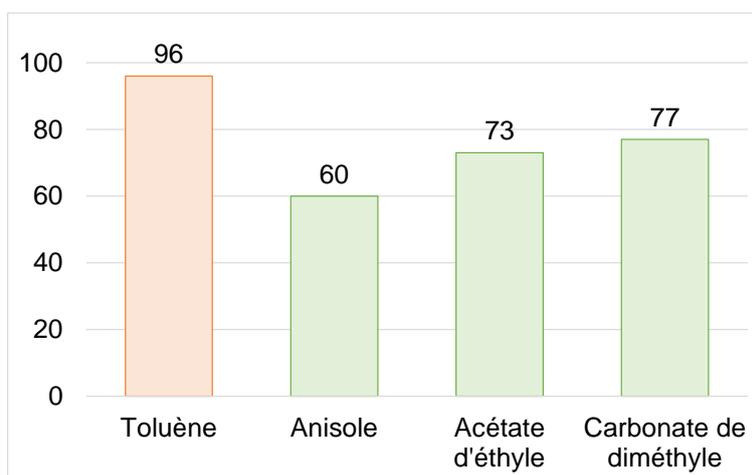
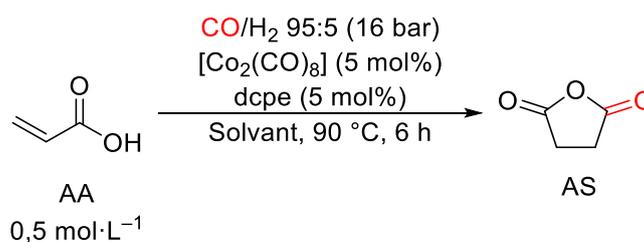


Figure III-5 – Utilisation de solvants « recommandés » : l'anisole, l'acétate d'éthyle et le carbonate de diméthyle.

Conditions : AA ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), méesitylène (étalon interne, 10 mol%), $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (5 mol%), et dcpe (5 mol%) dans le solvant (2 mL), chauffés à 90 °C pendant 6 h, sous 16 bar de CO/H_2 95:5. Rendements en AS mesurés par GC-MS.

Les rendements obtenus vont de 60 à 77 %. L'activité catalytique a donc été relativement bien maintenue avec ces solvants alternatifs, mais quand même moindre qu'avec le toluène, pour lequel la sélectivité est aussi bien meilleure. La conversion de l'AA était quasi complète pour l'acétate d'éthyle et le carbonate de diméthyle, mais pour l'anisole elle n'était que de 89 %. Une réaction de plus longue durée pourrait permettre une amélioration du rendement dans l'anisole.

2.3.4 Couplage entre production de CO et carbonylation

Une application de notre système optimisé a été l'utilisation d'une source alternative de CO. L'acide formique est un produit chimique C1 qui peut provenir de la biomasse ou de l'électro-réduction du CO_2 .⁴²⁻⁴⁴ Il peut être décarbonylé en passant par le formate de méthyle comme intermédiaire recyclable. Nous avons donc imaginé un couplage entre la production de CO par décarbonylation du formate de méthyle, et la carbonylation de l'AA en AS (Schéma III-34).

La décarbonylation du formate de méthyle a été préparée dans des autoclaves de grand volume, selon une procédure précédemment rapportée par notre laboratoire.⁴⁵ 31 bar de CO ont été obtenus à la fin de la réaction.

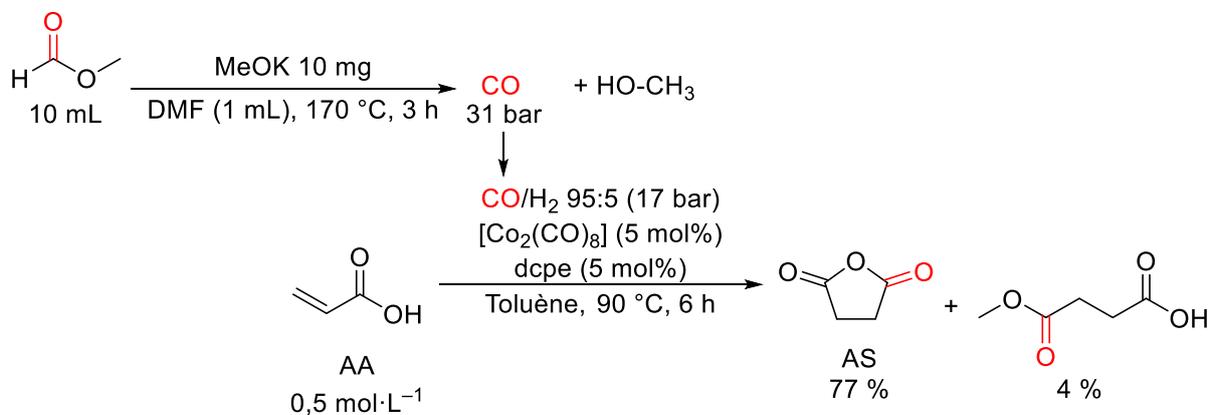


Schéma III-34 – Couplage entre la production de CO par décarbonylation de formate de méthyle, et carbonylation de l'acide acrylique.

Ce CO a été ensuite détendu dans un autoclave de petit volume, préalablement purgé avec du H₂ et contenant le mélange réactionnel pour la carbonylation, afin d'aboutir à une phase gazeuse contenant du CO/H₂ 95:5 à 17 bar – donc des conditions suffisamment proches du système optimisé. Après 6 h à 90 °C, l'AS a été formé avec un rendement de 77 %. Un sous-produit a pu être quantifié à hauteur de 4 % : le monohydrogénosuccinate de méthyle, probablement formé par l'alcoycarbonylation de l'AA, ou par la réaction de l'AS avec le méthanol présent en tant qu'impureté sous forme de vapeur dans le flux de CO.

Le bon rendement obtenu, bien que non quantitatif, confirme que ce couplage est possible. D'un point de vue industriel, d'autres couplages pourraient être intéressants : comme précédemment rapporté par notre laboratoire,⁴⁶ un couplage entre production de CO par électroréduction du CO₂ et carbonylation ou entre production de CO par gazification de biomasse et carbonylation.

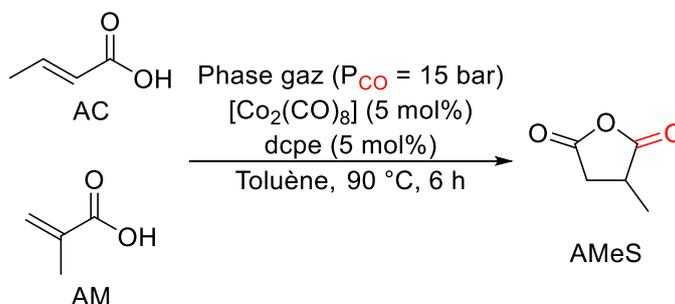
L'enjeu pour de telles réactions est de tester la résistance du système catalytique de la carbonylation face aux impuretés générées par la production de CO.

2.3.5 Etendue de la réaction

Quelques tentatives d'extension de la réaction à des dérivés d'AA ont été menées. Malheureusement l'application des conditions optimisées à l'acide but-2-énoïque ou acide crotonique (AC) et à l'acide 2-méthylprop-2-énoïque ou acide méthacrylique (AM) n'a

conduit qu'à l'observation de traces du produit de carbonylation, l'anhydride méthylsuccinique (AMeS) (Tableau III-4). Une étude mécanistique permettrait de comprendre la raison de cette baisse drastique de l'activité catalytique avec les acides insaturés substitués.

Tableau III-4 – Application des conditions optimisées aux acides crotonique et méthacrylique.



Entrée	Substrat	Phase gaz	Rendement en AMeS (%)
1	AC	CO 15 bar	0
2	AC	CO/H ₂ 95:5 16 bar	2
3	AM	CO/H ₂ 95:5 16 bar	1

Conditions : substrat (0,5 mol·L⁻¹), mésitylène (étalon interne, 10 mol%), $[Co_2(CO)_8]$ (5 mol%), et dcpe (5 mol%) dans du toluène (2 mL), chauffés à 90 °C pendant 6 h sous CO ou CO/H₂. Rendements en AMeS mesurés par GC-MS.

En revanche, le système catalytique est tout à fait adapté à la carbonylation de l'isomère de l'AA, la β -propiolactone (PL). Un rendement quantitatif est obtenu après 6 h de réaction (Schéma III-35). Une différence remarquable entre les deux isomères est que pour la PL, l'addition d'H₂ ne semble pas nécessaire. Comme l'AC et l'AM, la carbonylation de la β -butyrolactone (BBL) ne forme que des traces d'AMeS.

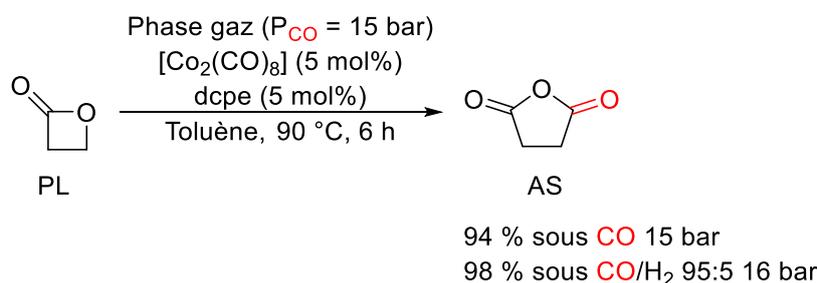


Schéma III-35 – Application des conditions optimisées à la β -propiolactone.

Conditions : PL (0,5 mol·L⁻¹), mésitylène (étalon interne, 10 mol%), $[Co_2(CO)_8]$ (5 mol%), et dcpe (5 mol%) dans du toluène (2 mL), chauffés à 90 °C pendant 6 h sous CO ou CO/H₂. Rendements en AS mesurés par GC-MS.

3 Conclusion et perspectives

L'objectif de cette étude était de réussir à obtenir sélectivement l'anhydride succinique par la carbonylation cyclisante de l'acide acrylique, de manière catalytique, et sans protection préalable du substrat. A la suite d'une démarche exploratoire permettant d'évaluer différents paramètres, cet objectif a bien été rempli, dans les conditions suivantes : sur une échelle de 1 mmol, pour une charge catalytique en $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et dcpe de 5 mol%, avec une concentration initiale en acide acrylique de $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sous pression de CO/H_2 95:5 de 16 bar, un rendement en anhydride succinique de 96 % est obtenu après 6 h à 90°C .

Cette démarche exploratoire nous a permis également de faire les observations suivantes :

- Aucun autre système catalytique testé, basé sur un autre métal (Rh, Ru, Mn, Pd, Fe), ne surpasse le cobalt. Si la comparaison entre la carbonylation cyclisante de l'AA et l'hydroformylation est pertinente, ceci est surprenant dans la mesure où le rhodium, notamment, est connu pour présenter de bien meilleures performances que le cobalt dans des réactions d'hydroformylation.

- L'ajout d'un ligand phosphine à $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ est dans l'ensemble positif pour le rendement ; en revanche, à ce stade, il est difficile de rationaliser correctement l'effet des phosphines, car la spéciation des espèces de cobalt en présence de phosphines n'est pas triviale. Des pistes de réflexion en ce sens seront proposées dans le Chapitre 5. En particulier, l'influence de la présence d'hydrogène n'est pas la même en fonction des systèmes catalytiques. Il semblerait que l'addition d' H_2 n'ait pas d'influence sur le rendement en l'absence de ligand, ou en présence de monophosphines, comme PPh_3 . En revanche, l'ajout d' H_2 contribue à une forte augmentation du rendement en AS lorsque le ligand est une diphosphine comme la dppe ou la dcpe. Là encore, une rationalisation ne pourra être apportée qu'avec la connaissance des espèces de cobalt formées *in situ*.

- L'effet de la concentration est aussi tout à fait surprenant. Si des arguments cinétiques nous permettaient d'anticiper une baisse de l'activité avec une baisse de la concentration, le bon rendement observé à $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en présence de dcpe est inattendu, en particulier puisque cet effet n'a pas été constaté avec les autres ligands testés. Il est possible d'imaginer que la spéciation des espèces de cobalt formées *in situ* puisse être responsable de cette différence. Par exemple, malgré leur structure similaire, il est envisageable que la dppe et la dcpe conduisent à des espèces de cobalt différentes, et donc à un comportement différent en fonction des conditions réactionnelles. Comme discuté dans le paragraphe 2.2.3, il est

aussi possible que cela soit dû à l'acidité du mélange réactionnel – mais cela n'expliquerait pas la différence de tendance d'un ligand à l'autre, à moins que l'acidité optimale diffère d'un ligand à l'autre.

- L'étude de la température en présence du système optimisé montre qu'une fenêtre de travail allant de 80 à 110 °C est adaptée à la réaction. La faible activité à des températures supérieures à 110 °C peut être considéré comme un indice de la sensibilité du système : malgré la stabilisation apportée par le ligand dcpe, celle-ci est insuffisante à haute température, ce qui conduit probablement alors à une désactivation du catalyseur. Une explication simple peut être proposée : à haute température, l'énergie apportée est suffisante pour permettre la décoordination du ligand dcpe au cours de la réaction, qui serait ainsi disponible pour réagir avec l'acide acrylique, et former une phosphabétaïne (Schéma III-29). Sous la forme d'une phosphabétaïne, la dcpe n'est plus disponible pour jouer son rôle de ligand protecteur, et le carbonyle de cobalt est alors susceptible d'être désactivé.

- Les tests des performances du système optimisé avec une plus faible charge catalytique montrent que l'activité peut être maintenue jusqu'à une charge de 1 mol%. Une baisse plus drastique à 0,1 mol% en revanche ne permet plus d'observer que des traces de produit. Ainsi ce système optimisé conduit à un TON maximal de 88 et un TOF maximal de 1,2 h⁻¹ (à 1 mol% en 72 h, calculé par rapport à la charge en dimère de cobalt). Ces performances sont relativement modestes pour un catalyseur, mais tout de même encourageantes compte tenu du fait qu'aucun exemple catalytique de cette réaction n'avait été proposé jusqu'à présent.

- L'étendue de la réaction à d'autres acides α,β -insaturés est pour l'instant inexistante. Au vu des rendements quasi nuls obtenus pour les acides méthacrylique et crotonique dans les conditions optimisées, nous avons préféré dans un premier temps gagner des connaissances sur le mécanisme de la réaction (Chapitre 5), afin d'identifier les points de blocage induits par la présence de substitutions sur la double liaison C=C. La perspective serait ensuite d'imaginer un système catalytique susceptible de surmonter ces points de blocage.

4 Références

- (1) Ponsard, L. Conversion Catalytique Du CO Pour La Synthèse de Monomères Oxygénés. Thèse de doctorat, université Paris-Saclay, **2021**.
<https://www.theses.fr/2021UPASF002> (accessed 2023-08-06).
- (2) Pietraru, M.-H.; Ponsard, L.; Lentz, N.; Nicolas, E.; Cantat, T. Procédé De Préparation D'anhydride Cyclique à Partir D'un Acide Carboxylique Insaturé. FR3129152A1, May 19, 2023.
- (3) Pietraru, M.-H.; Lentz, N.; Ponsard, L.; Nicolas, E.; Cantat, T. Catalytic Carbonylation of Acrylic Acid to Succinic Anhydride. ChemRxiv March 23, 2023.
<https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2023-5h9df>
- (4) Pietraru, M.-H.; Lentz, N.; Ponsard, L.; Nicolas, E.; Cantat, T. Catalytic Carbonylation of Acrylic Acid to Succinic Anhydride**. *ChemCatChem* n/a (n/a), e202300720. <https://doi.org/10.1002/cctc.202300720>
- (5) Falbe, J.; Korte, F. Imide durch Reaktion ungesättigter Amide mit Kohlenmonoxyd. *Chem. Ber.* **1962**, *95* (11), 2680–2687.
<https://doi.org/10.1002/cber.19620951114>
- (6) Falbe, J. Ring Closures with Carbon Monoxide. In *Carbon Monoxide in Organic Synthesis*; Falbe, J., Ed.; Organische Chemie in Einzeldarstellungen; Springer: Berlin, Heidelberg, **1970**; pp 147–174. https://doi.org/10.1007/978-3-642-85857-4_5
- (7) Mori, Y.; Tsuji, J. Organic Syntheses by Means of Metal Complexes. III. Cobalt Carbonyl-Catalyzed Carbonylation of β -Propiolactone. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42* (3), 777–779. <https://doi.org/10.1246/bcsj.42.777>
- (8) Yamamoto, T.; Igarashi, K.; Komiya, S.; Yamamoto, A. Preparation and Properties of Phosphine Complexes of Nickel-Containing Cyclic Amides and Esters $[(PR_3)_nNiCH_2CH(R^1)COZ]$ ($Z = NR^2, O$). *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (25), 7448–7456.
<https://doi.org/10.1021/ja00545a009>
- (9) Osakada, K.; Doh, M. K.; Ozawa, F.; Yamamoto, A. Catalytic and Stoichiometric Carbonylation of Beta,Gamma-Unsaturated Carboxylic Acids to Give Cyclic Anhydrides through Intermediate Palladium-Containing Cyclic Esters. *Organometallics* **1990**, *9* (8), 2197–2198. <https://doi.org/10.1021/om00158a010>

- (10) Drent, E. Procédé de Préparation d'anhydrides Carboxyliques Cycliques. EP0293053A2, November 30, 1988.
- (11) Walter, R. Production of Dicarboxylic Acids. US2604490A, July 22, 1952.
- (12) Burke, P. M. Hydrocarboxylation d'acides Carboxyliques Non Saturés En Acides Dicarboxyliques Linéaires. EP0188209A2, July 23, 1986.
- (13) Okada, N.; Takahashi, O. Production of Dicarboxylic Acid and Formylcarboxylic Acid. JPH026427A, January 10, 1990.
- (14) Brunet, J. J.; Passelaigue, E. Fully Regioselective Catalytic Carbonylation of Acrylic Derivatives: Synthesis of Methylmalonic Acid by Iron Pentacarbonyl-Catalyzed Hydrocarboxylation of Acrylic Acid. *Organometallics* **1990**, *9*(6), 1711–1713. <https://doi.org/10.1021/om00156a003>
- (15) Jayasree, S.; Seayad, A.; Chaudhari, R. V. Novel Palladium (II) Complex Containing a Chelating Anionic N–O Ligand: Efficient Carbonylation Catalyst. *Org. Lett.* **2000**, *2*(2), 203–206. <https://doi.org/10.1021/ol9912884>
- (16) Wong, P. K.; Li, C.; Stubbs, L.; Van, M. M.; Anak, K. D. G.; Lim, S. C. Y.; Drent, E. Synthèse De Diacides. EP2691361A1, February 5, 2014.
- (17) Nobbs, J. D.; Zainal, N. Z. B.; Tan, J.; Drent, E.; Stubbs, L. P.; Li, C.; Lim, S. C. Y.; Kumbang, D. G. A.; van Meurs, M. Bio-Based Pentenoic Acids as Intermediates to Higher Value-Added Mono- and Dicarboxylic Acids. *ChemistrySelect* **2016**, *1*(3), 539–544. <https://doi.org/10.1002/slct.201600136>
- (18) Low, C. H.; Nobbs, J. D.; van Meurs, M.; Stubbs, L. P.; Drent, E.; Aitipamula, S.; Pung, M. H. L. Palladium Complexes with Bulky Diphosphine Ligands as Highly Selective Catalysts for the Synthesis of (Bio-) Adipic Acid from Pentenoic Acid Mixtures. *Organometallics* **2015**, *34*(17), 4281–4292. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00517>
- (19) Zhao, L.; Pudasaini, B.; Genest, A.; Nobbs, J. D.; Low, C. H.; Stubbs, L. P.; van Meurs, M.; Rösch, N. Palladium-Catalyzed Hydroxycarbonylation of Pentenoic Acids. Computational and Experimental Studies on the Catalytic Selectivity. *ACS Catal.* **2017**, *7*(10), 7070–7080. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02278>
- (20) Goldbach, V.; Falivene, L.; Caporaso, L.; Cavallo, L.; Mecking, S. Single-Step Access to Long-Chain α,ω -Dicarboxylic Acids by Isomerizing Hydroxycarbonylation of

Unsaturated Fatty Acids. *ACS Catal.* **2016**, *6* (12), 8229–8238.

<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02622>

(21) Jiménez-Rodríguez, C.; Eastham, G. R.; Cole-Hamilton, D. J. Dicarboxylic Acid Esters from the Carbonylation of Unsaturated Esters under Mild Conditions. *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8* (10), 878–881. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2005.06.005>

(22) Furst, M. R. L.; Seidensticker, T.; Cole-Hamilton, D. J. Polymerisable Di- and Triesters from Tall Oil Fatty Acids and Related Compounds. *Green Chem.* **2013**, *15* (5), 1218–1225. <https://doi.org/10.1039/C3GC37071B>

(23) Drent, E.; Jager, W. W. Procédé De Carbonylation De Pentenenitrile. WO0172697A3, May 16, 2002.

(24) Rodríguez, C. J.; Foster, D.; Eastham, G.; Cole-Hamilton, D. Highly Selective Formation of Linear Esters from Terminal and Internal Alkenes Catalysed by Palladium Complexes of Bis-(Di-Tert-Butylphosphinomethyl)Benzene. *Chem. Commun.* **2004**, *0* (15), 1720–1721. <https://doi.org/10.1039/B404783D>

(25) Rucklidge, A.; Morris, G.; Cole-Hamilton, D. Methoxycarbonylation of Vinyl Acetate Catalysed by Palladium Complexes of Bis(Ditertiarybutylphosphinomethyl)Benzene and Related Ligands. *Chem. Commun.* **2005**, *0* (9), 1176–1178. <https://doi.org/10.1039/B414460K>

(26) Franke, R.; Selent, D.; Börner, A. Applied Hydroformylation. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (11), 5675–5732. <https://doi.org/10.1021/cr3001803>

(27) Cuny, G. D.; Buchwald, S. L. Practical, High-Yield, Regioselective, Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of Functionalized α -Olefins. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (5), 2066–2068. <https://doi.org/10.1021/ja00058a079>

(28) Dessole, G.; Marchetti, M.; Taddei, M. Hydroformylation of Terminal Alkenes Supported on Solid Phase: Synthetic Tool for Combinatorial Chemistry. *J. Comb. Chem.* **2003**, *5* (3), 198–200. <https://doi.org/10.1021/cc020055s>

(29) Marchetti, M.; Botteghi, C.; Paganelli, S.; Taddei, M. Solid-Liquid Biphasic Hydroformylation of Olefins Catalyzed by Rhodium Carbonyl Complexes. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345* (11), 1229–1236. <https://doi.org/10.1002/adsc.200303053>

- (30) Šmejkal, T.; Breit, B. A Supramolecular Catalyst for Regioselective Hydroformylation of Unsaturated Carboxylic Acids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*(2), 311–315. <https://doi.org/10.1002/anie.200703192>
- (31) Šmejkal, T.; Breit, B. A Supramolecular Catalyst for the Decarboxylative Hydroformylation of α,β -Unsaturated Carboxylic Acids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*(21), 3946–3949. <https://doi.org/10.1002/anie.200800956>
- (32) Dydio, P.; Dzik, W. I.; Lutz, M.; de Bruin, B.; Reek, J. N. H. Remote Supramolecular Control of Catalyst Selectivity in the Hydroformylation of Alkenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*(2), 396–400. <https://doi.org/10.1002/anie.201005173>
- (33) Dydio, P.; Detz, R. J.; Reek, J. N. H. Precise Supramolecular Control of Selectivity in the Rh-Catalyzed Hydroformylation of Terminal and Internal Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*(29), 10817–10828. <https://doi.org/10.1021/ja4046235>
- (34) Bai, S.-T.; Sinha, V.; Kluwer, A. M.; Linnebank, P. R.; Abiri, Z.; de Bruin, B.; Reek, J. N. H. Rational Redesign of a Regioselective Hydroformylation Catalyst for 3-Butenoic Acid by Supramolecular Substrate Orientation. *ChemCatChem* **2019**, *11*(21), 5322–5329. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900487>
- (35) Linnebank, P. R.; Ferreira, S. F.; Kluwer, A. M.; Reek, J. N. H. Regioselective Hydroformylation of Internal and Terminal Alkenes via Remote Supramolecular Control. *Chem. – Eur. J.* **2020**, *26*(37), 8214–8219. <https://doi.org/10.1002/chem.202000620>
- (36) Korstanje, T. J.; Ivar van der Vlugt, J.; Elsevier, C. J.; de Bruin, B. Hydrogenation of Carboxylic Acids with a Homogeneous Cobalt Catalyst. *Science* **2015**, *350*(6258), 298–302. <https://doi.org/10.1126/science.aaa8938>
- (37) Tannenbaum, R.; Dietler, U. K.; Bor, G.; Ungváry, F. Fundamental Metal Carbonyl Equilibria, V: Reinvestigation of the Equilibrium between Dicobalt Octacarbonyl and Cobalt Tetracarbonyl Hydride under Hydrogen Pressure. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*(1), 39–47. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(98\)00798-0](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(98)00798-0)
- (38) Slaugh, L. H.; Mullineaux, R. D. Novel Hydroformylation Catalysts. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*(2), 469–477. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)82775-8](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)82775-8)
- (39) Galkin, V. I.; Bakhtiyarova, Yu. V.; Polezhaeva, N. A.; Galkina, I. V.; Cherkasov, R. A.; Krivolapov, D. B.; Gubaidullin, A. T.; Litvinov, I. A. Synthesis and

Properties of Phosphobetaine Structures: III. Phosphobetaines Derived from Tertiary Phosphines and α,β -Unsaturated Carboxylic Acids. Synthesis, Structure, and Chemical Properties. *Russ. J. Gen. Chem.* **2002**, *72*(3), 384–389.

<https://doi.org/10.1023/A:1015487416152>

(40) Delolo, F. G.; Yang, J.; Neumann, H.; dos Santos, E. N.; Gusevskaya, E. V.; Beller, M. Cobalt-Catalyzed Hydroformylation under Mild Conditions in the Presence of Phosphine Oxides. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9*(14), 5148–5154.

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00205>

(41) Prat, D.; Wells, A.; Hayler, J.; Sneddon, H.; McElroy, C. R.; Abou-Shehada, S.; Dunn, P. J. CHEM21 Selection Guide of Classical- and Less Classical-Solvents. *Green Chem.* **2015**, *18*(1), 288–296. <https://doi.org/10.1039/C5GC01008J>

(42) Valentini, F.; Kozell, V.; Petrucci, C.; Marrocchi, A.; Gu, Y.; Gelman, D.; Vaccaro, L. Formic Acid, a Biomass-Derived Source of Energy and Hydrogen for Biomass Upgrading. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*(9), 2646–2664.

<https://doi.org/10.1039/C9EE01747J>

(43) Chen, X.; Liu, Y.; Wu, J. Sustainable Production of Formic Acid from Biomass and Carbon Dioxide. *Mol. Catal.* **2020**, *483*, 110716.

<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110716>

(44) Al-Tamreh, S. A.; Ibrahim, M. H.; El-Naas, M. H.; Vaes, J.; Pant, D.; Benamor, A.; Amhamed, A. Electroreduction of Carbon Dioxide into Formate: A Comprehensive Review. *ChemElectroChem* **2021**, *8*(17), 3207–3220.

<https://doi.org/10.1002/celec.202100438>

(45) Imberdis, A.; Lefèvre, G.; Cantat, T. Transition-Metal-Free Acceptorless Decarbonylation of Formic Acid Enabled by a Liquid Chemical-Looping Strategy. *Angew. Chem.* **2019**, *131*(48), 17375–17379. <https://doi.org/10.1002/ange.201909039>

(46) Ponsard, L.; Nicolas, E.; Tran, N. H.; Lamaison, S.; Wakerley, D.; Cantat, T.; Fontecave, M. Coupling Electrocatalytic CO₂ Reduction with Thermocatalysis Enables the Formation of a Lactone Monomer. *ChemSusChem* **2021**, *14*(10), 2198–2204.

<https://doi.org/10.1002/cssc.202100459>

Chapitre IV

Générer $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ à partir de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$

et d'un solvant coordinant :

un système catalytique alternatif simple

pour la carbonylation de β -lactones et

d'acides α,β -insaturés

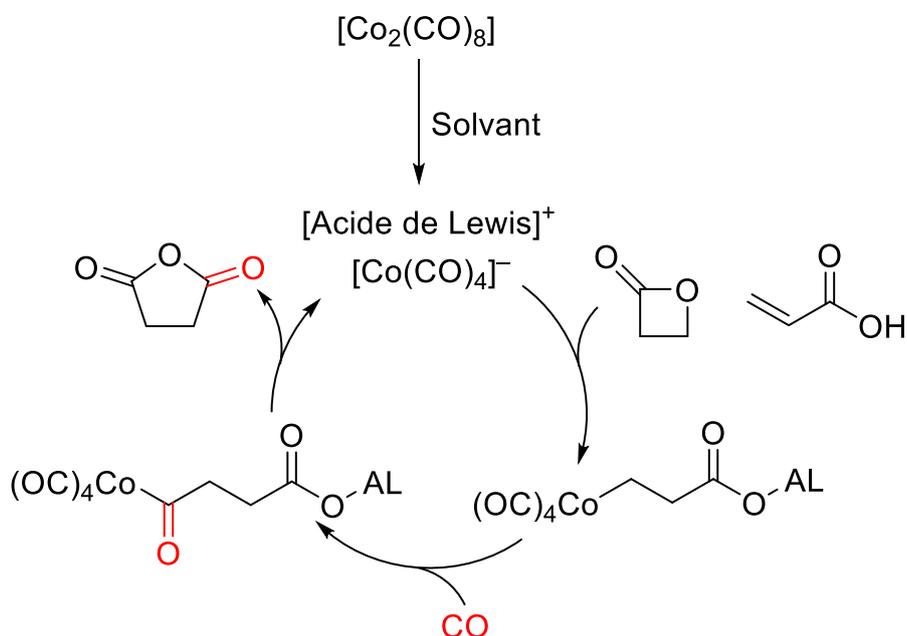


Table des matières

Chapitre IV Générer $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ à partir de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et d'un solvant coordinant : un système catalytique alternatif simple pour la carbonylation de β -lactones et d'acides α,β -insaturés		109
1	Introduction.....	113
	1.1 Carbonylation de lactones vers des anhydrides cycliques catalysée par des complexes de type $[\text{acide de Lewis}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	113
	1.2 Utilisation de systèmes de type $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ /base de Lewis pour des réactions de carbonylation	116
	1.3 Concept de cette étude.....	135
2	Résultats et discussion.....	137
	2.1 Carbonylation de la β -propiolactone	137
	2.2 Carbonylation de la β -butyrolactone et de la γ -butyrolactone.....	153
	2.3 Carbonylation de l'acide acrylique.....	155
	2.4 Carbonylation des acides crotonique, méthacrylique, et pent-2-énoïque	164
3	Conclusion et perspectives	167
4	Références.....	169

Antonin Homassel a réalisé une partie des tests catalytiques.

Les résultats obtenus dans cette étude pour la carbonylation des acides insaturés ont permis le dépôt du brevet « Procédé de préparation d'un anhydride cyclique à partir d'un acide insaturé », n°FR3129152A1, déposé le 12 novembre 2021.¹

Les résultats obtenus dans cette étude pour la carbonylation de β -lactones ont permis le dépôt du brevet « Procédé de préparation d'un anhydride cyclique à partir d'une lactone », n°FR2308320, déposé le 1^{er} août 2023.

Les résultats présentés dans ce chapitre feront l'objet d'une publication, actuellement en cours de rédaction.

1 Introduction

1.1 Carbonylation de lactones vers des anhydrides cycliques catalysée par des complexes de type [acide de Lewis]⁺[Co(CO)₄]⁻

Comme nous l'avons précédemment décrit dans le Chapitre 1 d'introduction, l'anhydride succinique (AS) peut être obtenu à partir de β-propiolactone (PL) par un procédé catalysé par un complexe de type [AL]⁺[Co(CO)₄]⁻, avec AL un acide de Lewis. Le groupe de Coates a particulièrement développé ce procédé pour la carbonylation d'hétérocycles comme des époxydes ou des lactones, et a trouvé que des cations constitués d'un atome d'aluminium ou de chrome, coordonné par un ligand tétradentate de type porphyrine ou salen étaient des AL appropriés pour ces réactions. En particulier, pour la carbonylation de la PL, le catalyseur [(salph)Al(THF)₂]⁺[Co(CO)₄]⁻ a permis d'obtenir un rendement quantitatif d'AS à partir de PL, sous une pression modérée de CO (14 bar), et à température ambiante ;² une charge catalytique de seulement 0,3 mol% a été appliquée (Schéma IV-1).

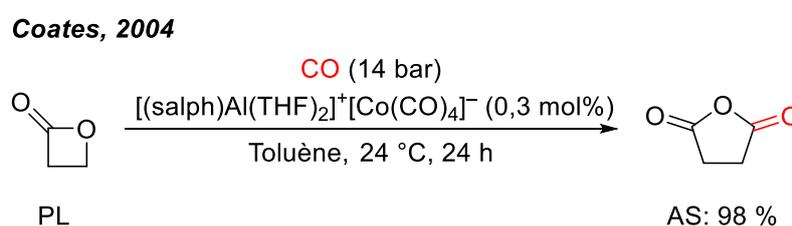


Schéma IV-1 – Carbonylation de la PL en AS proposée par Coates.

salph : *N,N'*-bis(3,5-di-tert-butylsalicylidène)-1,2-phenylènediamine ; THF : tétrahydrofurane ;

PL : β-propiolactone ; AS : anhydride succinique.

La synthèse du catalyseur [(salph)Al(THF)₂]⁺[Co(CO)₄]⁻ est réalisée par mélange de Na⁺[Co(CO)₄]⁻ et [(salph)AlCl], dans le THF, pendant 2 jours à température ambiante ; de l'hexane est ajouté au mélange réactionnel afin de permettre la précipitation du produit. Après un jour supplémentaire, le produit est purifié par lavage avec de l'hexane, et est obtenu avec un rendement de 93 %.³

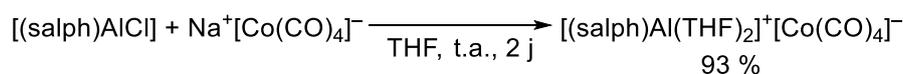


Schéma IV-2 – Synthèse du complexe [(salph)Al(THF)₂]⁺[Co(CO)₄]⁻.

t. a. : température ambiante.

Le réactif $\text{Na}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ peut être synthétisé par addition d'un excès de NaOH à $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ dans le THF.⁴ $\text{Na}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ requiert un stockage sous atmosphère inerte à basse température ($-35\text{ }^\circ\text{C}$).

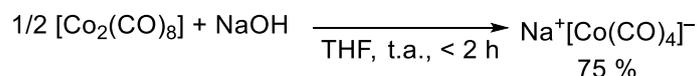


Schéma IV-3 – Synthèse de $[\text{NaCo}(\text{CO})_4]$

$[(\text{salph})\text{AlCl}]$ peut être synthétisé en deux étapes. Tout d'abord, salph est obtenu à partir de l'*o*-phénylènediamine et du 3,5-di-*tert*-butylsalicylaldéhyde. Après 3 h de réaction à reflux dans l'éthanol, et 2 jours à température ambiante sans agitation pour que le produit précipite, celui-ci est lavé à l'éthanol, et est obtenu avec un rendement de 84 % (Schéma IV-4, a).⁵ Ensuite, salph et Et_2AlCl sont convertis à température ambiante en $[(\text{salph})\text{AlCl}]$ après environ 8 h de réaction (Schéma IV-4, b). Dans la procédure de Coates, le rendement en $[(\text{salph})\text{AlCl}]$ n'est pas donné, car il lui est directement ajouté $\text{Na}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ en vue de la synthèse du catalyseur $[(\text{salph})\text{Al}(\text{THF})_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.³ Il est à noter que $[(\text{salph})\text{AlCl}]$ est aussi disponible commercialement.^a

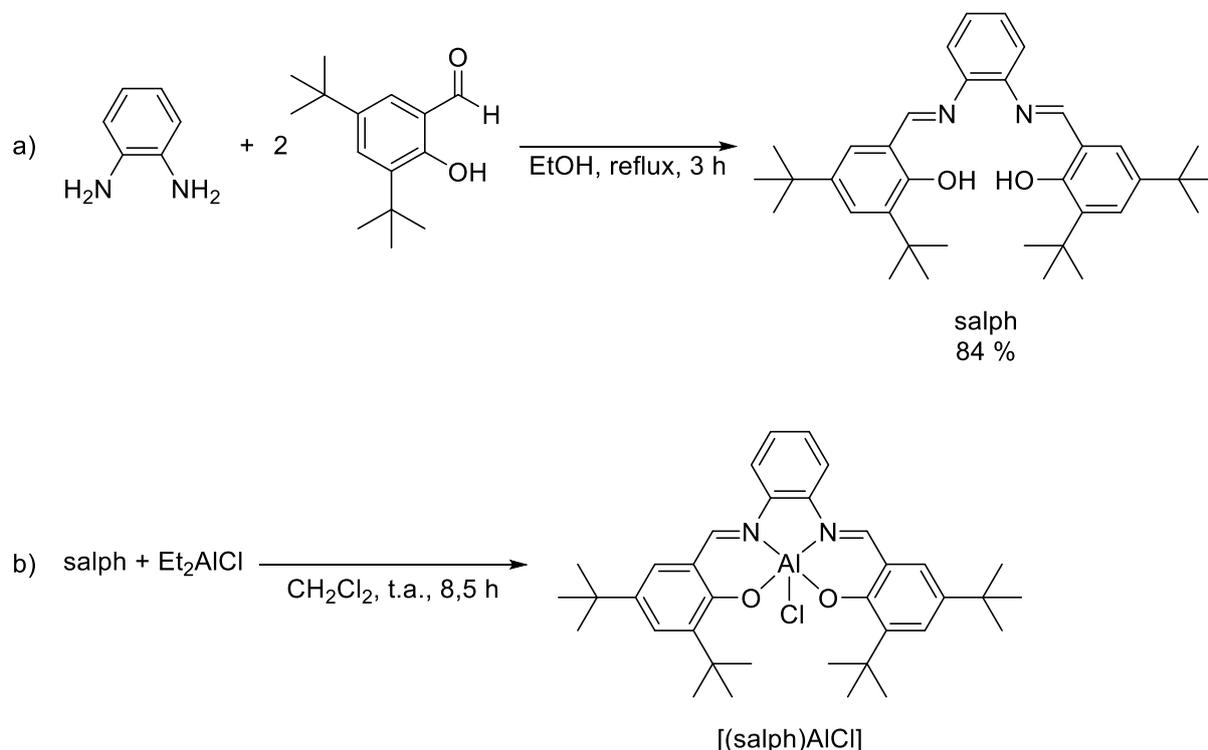


Schéma IV-4 – Synthèse de $[(\text{salph})\text{AlCl}]$.

^a En septembre 2023, $[(\text{salph})\text{AlCl}]$ était par exemple disponible chez Sigma-Aldrich pour environ 85 € le gramme.

Les systèmes catalytiques proposés par le groupe de Coates se sont imposés comme des références dans l'état de l'art de la carbonylation d'hétérocycles oxygénés, au vu de la sélectivité élevée obtenue en faveur des produits de carbonylation, de la faible charge catalytique nécessaire, et de l'étendue de la réaction.

Toutefois, comme on l'a vu, un désavantage du système est la nécessité de présynthétiser le catalyseur, ce qui ajoute plusieurs étapes au procédé. Afin de simplifier le système, nous nous sommes proposés d'exploiter la réactivité de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, un précurseur commercial classique pour des réactions de carbonylation, vis-à-vis de molécules présentant une basicité de Lewis. En particulier, pour que le système catalytique soit le plus simple possible, nous avons envisagé que le solvant lui-même joue le rôle de la base de Lewis (BL).

En effet, la littérature indique qu'il est possible de former des espèces de type $[\text{cation}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ à partir de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et d'une BL.⁶ Par exemple, en présence de BL plus modérées, comme des phosphines, des paires ioniques $\text{Co}^I/\text{Co}^{-I}$ sont formées (Schéma IV-5, a), alors que des BL plus fortes comme des amines aboutissent à la génération de paires $\text{Co}^{II}/\text{Co}^{-I}$ (Schéma IV-5, b).

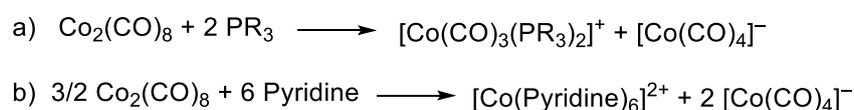


Schéma IV-5 – Génération de complexes de type $[\text{cation}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ par ajout d'une BL à $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$.

Coates lui-même dans l'un des ses premiers articles sur la carbonylation d'époxydes a mentionné qu'il serait possible d'utiliser un tel produit de dismutation comme catalyseur, mais n'a pas exploité son potentiel dans ses travaux ultérieurs : « *It is established that neutral donor ligands (L) and $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, engage in an equilibrium with $[\text{L}_2\text{Co}(\text{CO})_3]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, and we believe this ion pair is active in the epoxide carbonylation chemistry.* »³

Afin d'introduire notre étude sur la carbonylation de la PL et de ses dérivés en présence de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et d'une base de Lewis, nous allons voir tout d'abord comment les bases de Lewis ont été utilisées pour promouvoir des réactions de carbonylation, et dans quelle mesure leur influence sur la réactivité a été rationalisée. Nous nous intéresserons tout particulièrement aux exemples où la base de Lewis est le solvant lui-même.

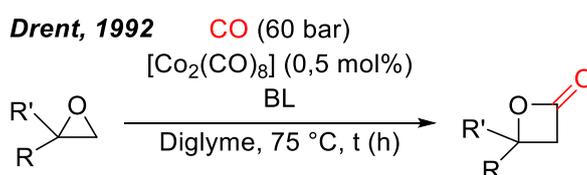
1.2 Utilisation de systèmes de type $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ /base de Lewis pour des réactions de carbonylation

1.2.1 Promouvoir la formation de l'espèce active $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$

Dans le but de réaliser la carbonylation de la PL, nous cherchons à générer une espèce de type $[\text{AL}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ dans le milieu réactionnel, à partir de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et d'une base de Lewis. Ce type de stratégie a déjà été utilisé pour des carbonylations de substrats autres que la PL, et en particulier les époxydes et le thiétane.

Carbonylation d'époxydes. En 1992, Drent a déposé un brevet pour un procédé de carbonylation d'époxydes pour former des β -lactones (Tableau IV-1).⁷

Tableau IV-1 – Carbonylation d'époxydes en lactones. BL : base de Lewis.



Entrée	R, R'	Base de Lewis	t (h)	Conversion de l'époxyde (%)	Rendement en lactone (%)	Sélectivité en faveur de la lactone (%)
1	H, H	Pyridine (2 mol%)	6	50	17	33
2	H, H	3-hydroxypyridine (2 mol%)	1	100	> 98	> 98
3	Me, H	3-hydroxypyridine (1 mol%)	6	93	> 83	> 90
4 ^a	Me, Me	3-hydroxypyridine (1 mol%)	10	60	60	> 99

^aContrairement aux autres exemples dans le brevet, le résultat de cet exemple n'est pas aussi clair : « *After heating for 10 hours at 75 °C, 60 % conversion of isobutylene oxide was observed into 3-hydroxy-3-methylbutanoic lactone (2-oxo-4,4-dimethyloxetane) according to ¹³C NMR* ». Nous avons supposé que cette formulation impliquait une sélectivité complète en faveur de la lactone.

L'ajout d'hydroxypyridine en quantité limitée (2 à 4 équivalents par rapport à $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$) a permis de convertir entièrement l'époxyde en lactone, avec une excellente sélectivité. Au vu des résultats catalytiques, l'hydroxypyridine est un bien meilleur promoteur que la pyridine, aussi bien en termes de sélectivité que d'activité (Tableau IV-1, entrées 1 et 2). La présence de substituants sur le cycle de l'époxyde réduit toutefois l'activité et la sélectivité : 83 % de β -butyrolactone (BBL) est obtenu à partir d'oxyde de propylène

après 6 h de réaction, et 60 % de β,β -diméthylpropiolactone est obtenu à partir d'oxyde d'isobutylène après 10 h de réaction (Tableau IV-1, entrées 3 et 4).

Dans le même brevet, Drent a également rapporté que le même système permettait d'aboutir à la formation d'un hydroxyester, en présence de l'alcool correspondant (Schéma IV-6).

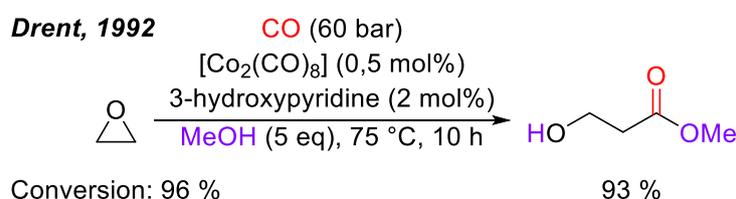


Schéma IV-6 – Alcoxycarbonylation de l'oxyde d'éthylène.

Au vu de la réaction entre $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et la pyridine présentée au Schéma IV-5, b, ainsi que de l'étude par le groupe de Coates du mécanisme de la carbonylation des époxydes catalysée par $[\text{AL}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$,⁸ il est probable que la réaction décrite par Drent soit catalysée par le complexe issu de la dismutation de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ par l'hydroxypyridine, de type $[\text{cation}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ($[\text{cation}]^+$ étant la combinaison d'un dication et de l'anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$).

Toutefois, en 2001, Alper *et al.* ont rapporté que les résultats de Drent n'avaient pas pu être reproduits. Dans les mêmes conditions, la carbonylation de l'oxyde de propylène a conduit à la formation de seulement 15 % de BBL.⁹ Le produit principal est un polyester. La limitation en termes d'étendue de la réaction et l'absence de reproductibilité mentionnée par Alper a justifié pour Coates l'utilisation d'acides de Lewis plus sophistiqués.^{b,3}

Carbonylation de thiétanes. En 2021, Dong a proposé un système très simple pour la carbonylation de thiétanes. Sous pression ambiante de CO, à 100 °C, en présence de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, un thiétane est carbonylé en thiolactone après 10 h de réaction (Schéma IV-7).¹⁰ Le système est très sensible à la pression en CO, et l'application d'une pression plus élevée a été défavorable, puisque sous 30 bar de CO, le rendement en thiolactone n'est que de 4 %.

^b "Although metal complexes have been reported for the carbonylation of epoxides, yields and selectivities are typically low. Mixtures of dicobalt octacarbonyl $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ and hydroxysubstituted pyridines are catalytically active for the carbonylation of a variety of simple epoxides (such as ethylene and propylene oxide) to produce mixtures of lactones and polyester oligomers, the ratio of which is dependent on reaction conditions employed."

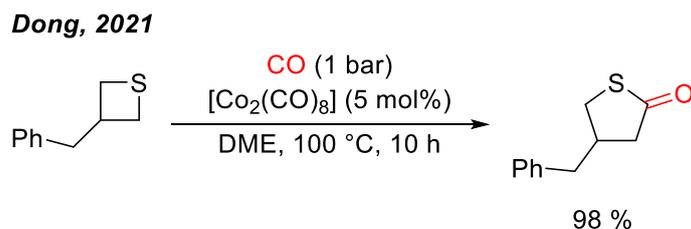


Schéma IV-7 – Carbonylation du 3-benzylthiétane en thiolactone.

En termes de mécanisme, Dong a proposé que le thiétane lui-même soit responsable de la génération de l'espèce active. La basicité de Lewis du substrat lui permettrait de dismuter $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ en $[\text{cation}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (Schéma IV-8). D'après l'analyse du milieu réactionnel par spectroscopie infrarouge *in situ*, le cation comprendrait un Co^{II} qui jouerait le rôle d'acide de Lewis pour activer le thiétane et permettre l'ouverture de son cycle par attaque nucléophile de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. La structure exacte du produit de dismutation n'a pas été fournie. La génération de l'espèce active est accompagnée de la décoordination de ligands carbonyles sur le centre métallique, ce qui explique pourquoi l'application d'une pression élevée en CO a été défavorable à l'activité du système catalytique.

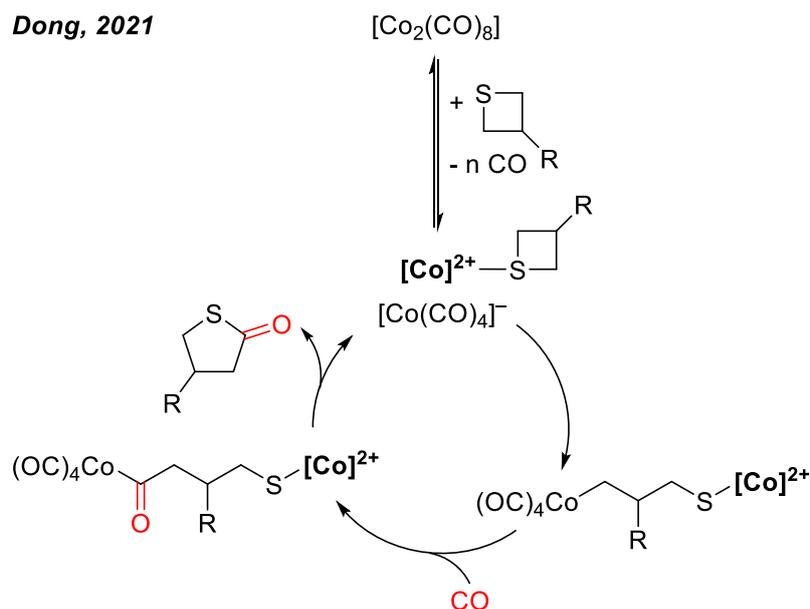


Schéma IV-8 – Modèle mécanistique proposé par Dong pour la carbonylation de thiétanes.

A notre connaissance, seuls ces deux travaux, celui de Drent et celui de Dong, s'appuient sur la dismutation de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ par une base de Lewis pour générer une espèce de type $[\text{cation}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, active dans une réaction de carbonylation.

Le faible nombre d'exemples que nous avons trouvés a deux causes. D'une part, les études de Coates ont orienté les recherches sur des espèces actives de type

[cation]⁺[Co(CO)₄]⁻ bien définies, présynthétisées, et non générées *in situ*. D'autre part, nombre d'exemples de carbonylations catalysées à l'aide d'un cobalt carbonyle sont en fait catalysées par un *hydrure* de cobalt carbonyle, et non par l'anion [Co(CO)₄]⁻.

Etendre l'étude de la littérature aux réactions de carbonylation catalysées par un hydrure de cobalt nous semble pertinent pour deux raisons. La première est la similarité des complexes intermédiaires des cycles catalytiques (complexes cobalt-alkyle, ou cobalt-acyle notamment). Si la BL influe sur la formation d'un intermédiaire réactionnel dans un procédé catalysé par un hydrure de cobalt, il se peut que l'effet soit le même dans un procédé catalysé par l'anion [Co(CO)₄]⁻. La seconde raison est liée à la génération des hydrures de cobalt. Celle-ci peut se produire via la formation intermédiaire de l'anion [Co(CO)₄]⁻, qui serait lui issu de la dismutation de [Co₂(CO)₈] par une BL. Par conséquent, même si le but recherché par les auteurs dans les publications que nous allons citer n'était pas précisément de générer l'anion [Co(CO)₄]⁻, les conditions dans lesquelles celui-ci pourrait être formé peuvent tout de même constituer des informations pertinentes pour comprendre la réactivité que nous allons observer dans notre étude.

Ainsi, si l'on ouvre l'étendue de notre état de l'art à des réactions de carbonylation en présence de [Co₂(CO)₈] et d'une base de Lewis, mais dont l'espèce active est un hydrure de cobalt carbonyle, alors de nombreux nouveaux exemples s'offrent à nous. Nous avons regroupé ces exemples selon trois effets provoqués par la BL : la promotion ou l'inhibition de la formation de l'espèce active [HCo(CO)₄] (paragraphe 1.2.2) ; la stabilisation d'intermédiaires réactionnels (paragraphe 1.2.3) ; et la modification de l'espèce active par coordination de la base de Lewis, pour former [HCo(CO)_{3-x}(BL)_x] (paragraphe 1.2.4).

1.2.2 Promotion ou inhibition de la formation de l'espèce active [HCo(CO)₄]

Au cours des premières années de développement de la réaction d'hydroformylation catalysée au cobalt, les effets promoteur ou inhibiteur de différentes classes de molécules ont été étudiés. Un premier exemple pour des molécules présentant une basicité de Lewis remonte à 1953, et décrit l'effet inhibiteur de BL azotées.

En effet, cette année-là, Wender, Sternberg et Orchin ont publié un article afin de montrer que [HCo(CO)₄] était bien le complexe qui catalysait la réaction d'hydroformylation lorsque [Co₂(CO)₈] était utilisé comme précurseur sous pression de H₂.¹¹ Une première preuve expérimentale apportée par les auteurs a été la formation des mêmes

produits après l'hydroformylation d'alcènes, que le précurseur de cobalt soit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ou $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ (Schéma IV-9, a).

Wender, 1953

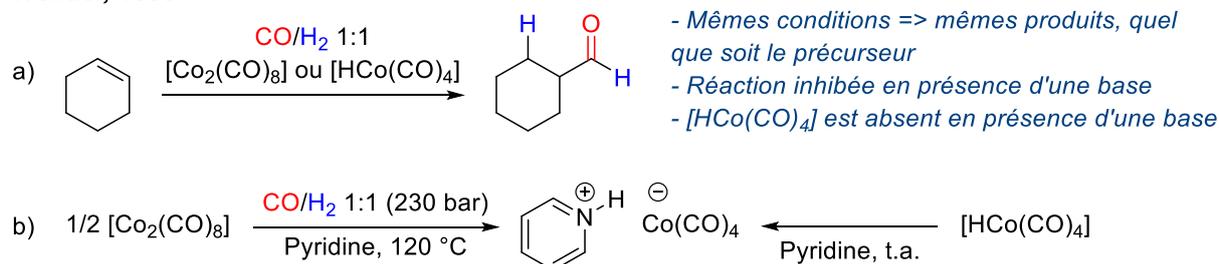


Schéma IV-9 – Preuves expérimentales apportées par Wender, Sternberg et Orchin pour montrer que $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ est l'espèce active dans le mécanisme de l'hydroformylation.

La deuxième preuve a été la perte totale d'activité dans les conditions d'hydroformylation lorsque des bases comme la triéthylamine ou la pyridine ont été ajoutées dans le milieu. Les auteurs ont corrélé ce résultat avec l'observation suivante : $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ en solution dans la pyridine est converti en sel $[\text{Pyridine-H}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, à température ambiante. Le même sel peut être obtenu à partir de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (Schéma IV-9, b). Ainsi, en présence de pyridine, ou d'une base similaire, $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ n'est pas présent dans le milieu, il est immédiatement transformé en sel $[\text{Base-H}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, sel qui serait donc inactif en catalyse. L'absence de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ semble donc avoir induit la perte d'activité en hydroformylation, ce qui justifie son implication dans le cycle catalytique.

En 1962, Iwanaga a montré que cet effet défavorable des bases sur la réaction d'hydroformylation n'intervenait en réalité qu'en présence d'une quantité importante de cette base, et notamment lorsqu'elle était le solvant.¹² Par exemple, pour l'hydroformylation de l'acrylate de méthyle avec $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, l'ajout de pyridine en quantité équimolaire par rapport au cobalt permet de multiplier la constante de vitesse k_1 par 2,46 (avec k_1 tel que $\log\left(\frac{P_0 - P_f}{P_t - P_f}\right) = k_1 t$, P_0 étant la pression initiale en CO/H_2 , P_t la pression au temps t , et P_f la pression finale, à conversion complète, Schéma IV-10, a). L'effet bénéfique de la base a été rationalisée par le fait qu'elle pourrait promouvoir la formation de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ à partir de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, via un complexe intermédiaire où la base interagirait avec $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (Schéma IV-10, b).

Iwanaga, 1962



Base: constante de vitesse relative
 Sans base: 1,00
 Pyridine ($pK_a = 5,23$): 2,46
 β -picoline ($pK_a = 5,63$): 2,84
 γ -picoline ($pK_a = 6,03$): 3,52
 2,4-lutidine ($pK_a = 6,99$): 2,68
 NEt_3 ($pK_a = 10,78$): 0,44
 $N(n-Bu)_3$ ($pK_a = 10,89$): 0,62
 $HNBu_2$ ($pK_a = 11,25$): 0,95

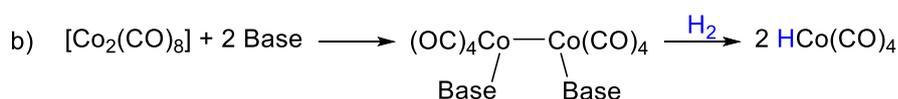
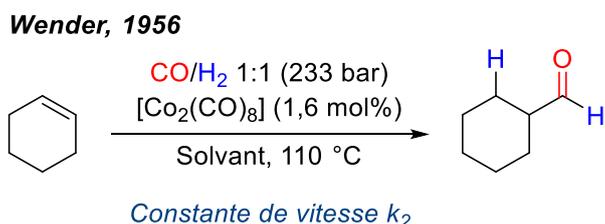


Schéma IV-10 – a) Hydroformylation de l'acrylate de méthyle en présence d'une base azotée. Données de pK_a dans l'eau. La constante de vitesse relative est le rapport entre k_1 en présence de la base et k_1 en l'absence de la base. b) Rationalisation proposée par Iwanaga pour l'effet promoteur de l'ajout d'une base.

La formation du sel $[Base-H]^+[Co(CO)_4]^-$ décrit par Wender *et al.*, inactif en hydroformylation, est donc favorisée par l'augmentation de la quantité de base par rapport à $[Co_2(CO)_8]$, mais aussi par la force de la base (en tant que base de Brønsted). Typiquement, la réaction d'hydroformylation rapportée par Iwanaga est ralentie en présence de di-*n*-butylamine, de triéthylamine, ou de tri-*n*-butylamine, alors qu'elle est particulièrement accélérée dans des bases plus modérées comme la γ -picoline, la β -picoline, ou la 2,4-lutidine (Schéma IV-10, a). Des observations similaires ont été faites par Macho pour l'alcoxy-carbonylation de propylène en présence de $[Co_2(CO)_8]$ et de différentes bases azotées.^{13,14}

La base de Lewis peut être ajoutée dans le milieu réactionnel sous la forme d'additif ou de promoteur, comme décrit précédemment. Le caractère base de Lewis des solvants d'hydroformylation peut également être exploité, lorsque ces solvants ont des basicités de Lewis plus modérées que les amines.

En 1956, Wender *et al.* ont étudié l'influence du choix du solvant sur la vitesse de la réaction d'hydroformylation du cyclohexène, via le calcul de la constante de vitesse (Tableau IV-2).¹⁵ La constante de vitesse k_2 est telle que $\log\left(\frac{P_0 - P_f}{P_t - P_f}\right) = k_2 t$, avec P_0 la pression initiale en CO/H_2 , P_t la pression au temps t , et P_f la pression finale, à conversion complète.

Tableau IV-2 – Etude de l'influence du solvant sur la constante de vitesse k_2 de l'hydroformylation du cyclohexène.

Entrée	Solvant	k_2 (10^{-3} min^{-1})	$k_2(\text{solvant})$ / $k_2(\text{méthylcyclohexane})$
1	Méthylcyclohexane	5,8	1,0
2	Heptane	5,9	1,0
3	Butanone	5,7	1,0
4	Ether dibutylique	5,9	1,0
5	Acétone	6,1	1,1
6	2-éthylhexanol	6,5	1,1
7	Chlorobenzène	6,5	1,1
8	Benzène	6,7	1,2
9	Anisole	7,5	1,3
10	1-méthylnaphtalène	7,9	1,4
11	Ethanol	8,7	1,5
12	Méthanol	8,9	1,5

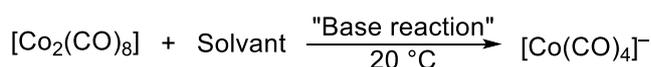
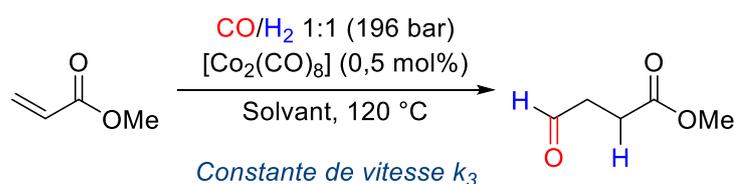
Les auteurs ont constaté que le solvant avait un effet sur la constante de vitesse, mais qu'il était peu prononcé. La constante a été multipliée par 1,1 à 1,3 pour des solvants aromatiques comme le benzène, le chlorobenzène, l'anisole, et le 1-méthylnaphtalène (Tableau IV-2, entrées 7 à 10). Cet effet a été interprété comme dû à la polarisabilité de ces molécules ou à leur basicité de Lewis légèrement supérieure à celle du méthylcyclohexane. C'est dans l'éthanol et le méthanol que la constante de vitesse a été la plus élevée, 1,5 fois supérieure à celle dans le méthylcyclohexane (Tableau IV-2, entrées 11 et 12). Les auteurs rappellent que ces alcools peuvent induire la dismutation de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ en $[\text{Co}(\text{alcool})_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ à pression et température ambiante,¹⁶ mais ont estimé que dans leurs conditions réactionnelles, *i.e.* sous 233 bar de CO/H_2 et à 110 °C, le complexe $[\text{Co}(\text{alcool})_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ est reconverti en $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, et que l'effet observé ne serait donc pas dû à la formation du produit de dismutation.

En 1962, Iwanaga a procédé aussi à des comparaisons de constantes de vitesse dans différents solvants, pour l'hydroformylation de l'acrylate de méthyle (Tableau IV-3).¹⁷ La constante de vitesse de l'hydroformylation k_3 est telle que $2,303 \times \log \left(\frac{P_0 - P_f}{P_t - P_f} \right) = k_3 t$. L'effet du solvant a été plus marqué que dans l'étude de Wender *et al.*, et cela est dû selon Iwanaga au choix du substrat, l'acrylate de méthyle, qui semble plus sensible au changement de

solvant. Comme pour l'hydroformylation du cyclohexène, c'est dans les alcools que la réaction a été la plus rapide, avec une constante de vitesse jusqu'à 4,45 fois plus élevée dans l'éthanol que dans le benzène (Tableau IV-3, entrée 6). L'effet est moins marqué pour les alcools plus encombrés, comme le cyclohexanol (3,68 fois plus élevé, Tableau IV-3, entrée 8), ou le *tert*-butanol (1,58 fois plus élevé, Tableau IV-3, entrée 9).

Tableau IV-3 – Etude de l'influence du solvant sur la constante de vitesse k_3 de l'hydroformylation du cyclohexène, et sur la constante de vitesse k_4 de la formation de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.

Iwanaga, 1962



Constante de vitesse k_4

Entrée	Solvant	k_3 (10^{-3} min^{-1})	k_3 relatif par rapport au benzène	k_4 (10^{-3} min^{-1})
1	Benzène	41,8	1,00	/
2	Toluène	43,4	1,04	/
3	Acétate d'éthyle	36,4	0,871	9,9
4	Ether diéthylique	41,2	0,986	/
5	Méthanol	157	3,76	64,5
6	Ethanol	186	4,45	/
7	<i>n</i> -butanol	167	4,00	13,8
8	Cyclohexanol	154	3,68	/
9	<i>tert</i> -butanol	66,2	1,58	/
10	Acétone	59,5	1,42	57,5
11	Butanone	39,1	0,935	52,0
12	THF	57,1	1,37	47,2
13	Dioxane	27,4	0,656	7,4
14	Anhydride acétique	30,2	0,722	/
15	Acétonitrile	77,2	1,85	196
16	Ethylène glycol	Pas de réaction	Pas de réaction	/
17	Formamide	Pas de réaction	Pas de réaction	/

L'acétonitrile, l'acétone, et le THF permettent également des constantes de vitesse plus élevées que dans le benzène (Tableau IV-3, entrées 15, 10, et 12). Le toluène et l'éther diéthylique se comportent comme le benzène (Tableau IV-3, entrées 4 et 2). Dans l'acétate d'éthyle, la butanone, le dioxane, et l'anhydride acétique, la constante de vitesse est

inférieure à celle dans le benzène (Tableau IV-3, entrées 3, 11, 13 et 14). La réaction n'a pas lieu dans l'éthylène glycol et le formamide.

Afin de rationaliser ces effets, Iwanaga a comparé k_3 à la constante diélectrique de chacun de ces solvants, ainsi qu'à la constante de vitesse k_4 de la formation de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ à partir de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, telle que $2,303 \times \log \left(\frac{[\text{Co}(\text{CO})_4^-]_f}{[\text{Co}(\text{CO})_4^-]_f - [\text{Co}(\text{CO})_4^-]_t} \right) = k_4 t$. Aucune tendance n'a pu être dégagée (voir les valeurs de k_4 données dans la dernière colonne du Tableau IV-3). Les valeurs de k_4 ne sont pas données pour tous les solvants, mais l'auteur n'a pas précisé si $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ n'était pas formé dans ces solvants, ou si la titration¹⁸ n'avait simplement pas été réalisée. En revanche, une corrélation a pu être trouvée entre la constante de vitesse initiale pour la formation de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ dans le toluène, l'acétone et le méthanol, et la constante k_3 de l'hydroformylation. Iwanaga en a conclu que les solvants comme les alcools accélèrent la formation de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$, et a proposé une explication similaire à celle qu'il avait donné pour la pyridine. L'éthanol interagirait avec $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, ce qui favoriserait la rupture du dimère par H_2 et ainsi la formation de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ (cf. Schéma IV-10, b).

En dehors de ces effets sur la réaction d'hydroformylation, le travail d'Iwanaga nous donne une indication précieuse pour notre étude de la carbonylation de la PL. Les titrations de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ confirment qu'il est possible de former cet anion dans plusieurs de ces solvants, à savoir, dans l'ordre croissant de k_4 : le dioxane, l'acétate d'éthyle, le *n*-butanol, le THF, la butanone, l'acétone, le méthanol, et l'acétonitrile. L'acétonitrile est le solvant dont la constante k_4 est la plus élevée, à hauteur de $196 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, loin devant le méthanol à $64,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. La corrélation entre ces valeurs et le résultat de l'hydroformylation de l'acrylate de méthyle par Iwanaga est peu pertinente au vu des conditions réactionnelles qu'il a utilisées. Alors que k_4 est mesuré à 20 °C sous atmosphère de N_2 , l'hydroformylation a été conduite à 120 °C sous 98 bar de CO, pression à laquelle $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ sera régénéré (à moins que le produit de dismutation ne soit extrêmement stable dans ces conditions). Il était donc peu probable que l'anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ intervienne dans le mécanisme de cette réaction.

En termes de spéciation de l'espèce issue de la dismutation de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, il est à noter qu'Iwanaga a supposé pour le calcul de k_4 que la quantité finale de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ était égale aux 2/3 de la quantité molaire d'atomes de cobalt initialement introduite. Il a donc probablement supposé que pour tous les solvants, la réaction de dismutation intervenait de la même manière que pour la pyridine, rappelée dans le Schéma IV-11. Cette hypothèse n'a pas été étayée par des données expérimentales.

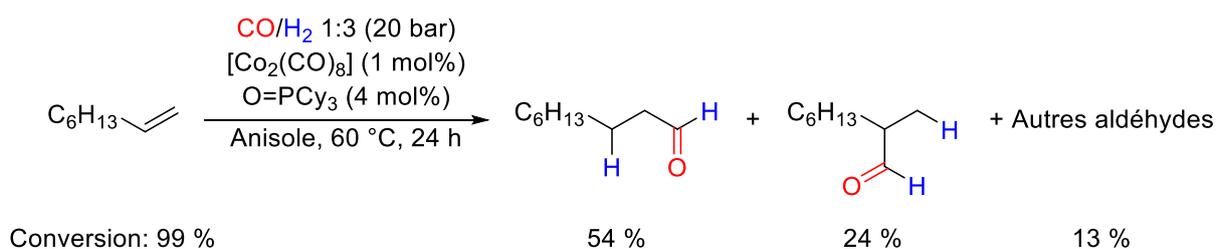
Schéma IV-11 – Hypothèse de réaction entre $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et les solvants étudiés par Iwanaga.

Même si les valeurs correspondantes de k_4 n'ont pas été rapportées, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ a également été formé dans l'éthylène glycol et le formamide, selon la réaction décrite dans le Schéma IV-11. Le sel formé dans l'éthylène glycol (EG) a pu être identifié par évaluation du ratio entre Co^{II} et Co : $[\text{Co}(\text{EG})_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. Iwanaga a d'ailleurs rationalisé l'absence de réactivité dans ces deux solvants par la stabilité des sels $[\text{Co}(\text{EG})_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ et $[\text{Co}(\text{formamide})_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$.

Durant les décennies suivantes, la réaction d'hydroformylation a été principalement développée avec des catalyseurs au rhodium, bien plus actifs. L'étude des promoteurs de l'hydroformylation catalysée au cobalt a donc été ralentie.

En 2021, Gusevskaya et Beller ont étudié une nouvelle classe de promoteurs pour cette réaction, les oxydes de phosphine, permettant de travailler à une pression et une température modérées.¹⁹ Sous une pression de 20 bar d'un mélange CO/H_2 1:3, le système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{OPCy}_3$ 1:4 catalyse l'hydroformylation de l'oct-1-ène, à 60 °C, dans l'anisole. Après 24 h, l'alcène a été complètement converti, et différents aldéhydes ont été produits avec un rendement de 91 % (Schéma IV-12). Le procédé a pu être appliqué à une dizaine d'alcènes avec différents niveaux d'encombrement au niveau de l'insaturation.

Gusevskaya & Beller, 2021

Schéma IV-12 – Hydroformylation de l'oct-1-ène, catalysée par le système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{OPCy}_3$.

Pour ce qui est de la rationalisation de l'effet de l'oxyde de phosphine, les auteurs ont observé que la période d'induction de la réaction était réduite en présence du promoteur, et ont donc proposé que son rôle soit de promouvoir la formation de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ à partir de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, sans plus de détails sur la spéciation exacte des espèces formées.

L'année suivante, Gusevskaya et Beller ont rapporté que le même système catalytique permettait également la carbonylation d'oxétanes (Schéma IV-13, a).²⁰ L'étude de l'étendue

de la réaction a néanmoins montré que les oxétanes porteurs de substituants en α de l'oxygène n'étaient pas carbonylés, mais hydrogénés pour former des alcools linéaires (Schéma IV-13, b).

Gusevskaya & Beller, 2022

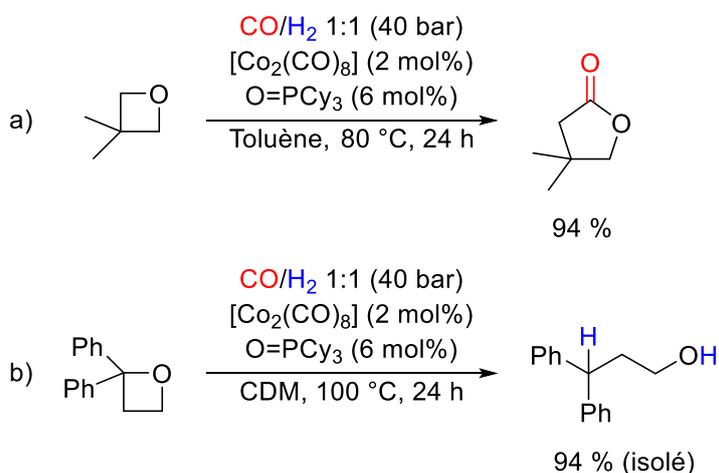


Schéma IV-13 – Carbonylation ou ouverture d'oxétanes, catalysées par par le système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{OPCy}_3$.

La sélectivité dépend des substituants sur le cycle de l'oxétane.

CDM : carbonate de diméthyle.

Gusevskaya & Beller, 2022

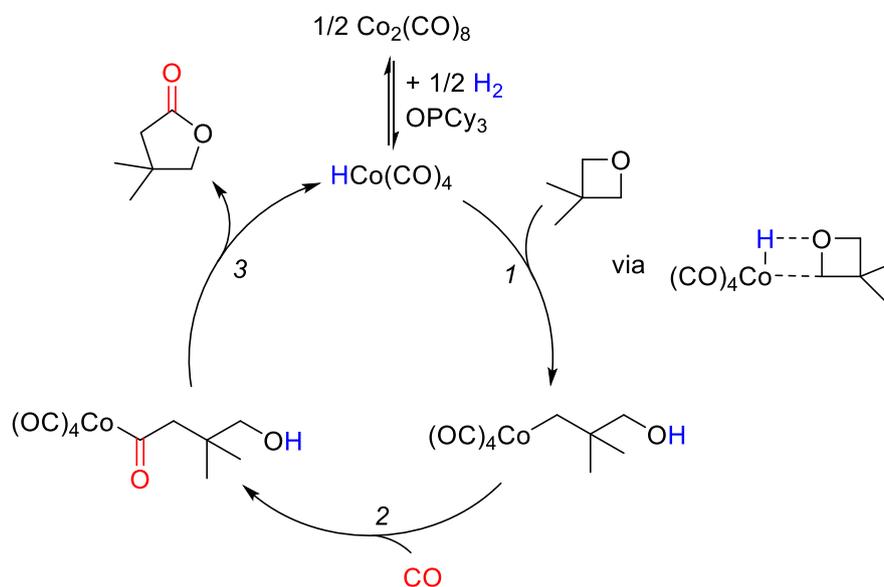


Schéma IV-14 – Modèle mécanistique proposé par Gusevskaya et Beller pour la carbonylation de l'oxétane en lactone.

Un modèle mécanistique a été proposé (Schéma IV-14) : comme pour le procédé d'hydroformylation, l'oxyde de phosphine OPCy_3 interviendrait pour faciliter la génération

in situ de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ à partir de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et de H_2 . L'ouverture de l'oxétane serait promue par le caractère acide de Brønsted de l'hydrure $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ (étape **1**). Après insertion de CO dans la liaison Co–C de l'intermédiaire Co–alkyle (étape **2**), le groupement hydroxyle attaquerait le carbone électrophile du ligand acyle, pour générer la lactone, et régénérer $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ (étape **3**).

En 2020, Dong avait lui aussi proposé un système catalytique pour la carbonylation d'oxétanes et de thiétanes en présence uniquement de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (Schéma IV-15).²¹ Son étude l'avait amené à montrer l'importance du choix du solvant pour obtenir un haut rendement en produit de carbonylation. Dans le DME ou le diglyme, la carbonylation du 3-phényloxétane aboutit à la formation de la lactone correspondante avec un rendement de 82 à 85 % (conversion complète). La lactone n'a pas été détectée lorsque le THF, le méthyl-THF, le dioxane, le méthyl *tert*-butyl éther, l'hexane, le toluène ou le méthanol ont été utilisés comme solvant. Selon Dong, le solvant peut agir comme promoteur de cette carbonylation lorsqu'il possède une affinité suffisante avec le proton. Comme décrit par Gusevskaya et Beller, l'ouverture du cycle de l'oxétane requiert une activation acide, réalisée par $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ (voir étape **1**, Schéma IV-14). Cette activation semble facilitée lorsque la dissociation entre H^+ et $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ est accrue par interaction entre H^+ et le solvant.

Dong, 2020

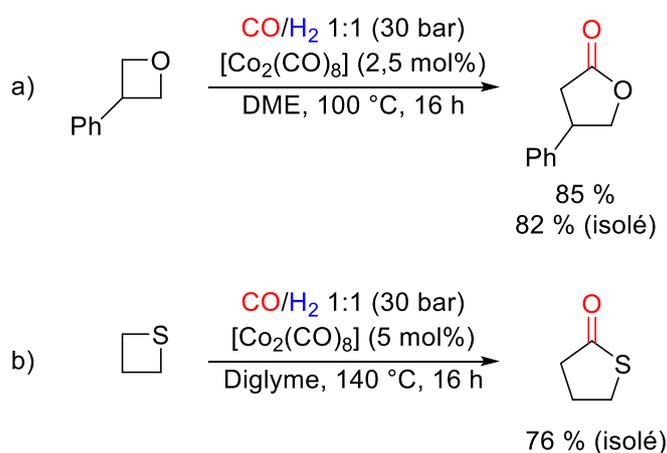
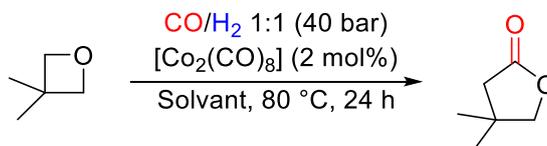


Schéma IV-15 – Carbonylation d'oxétanes et de thiétanes en lactones et thiolactones.

Dans leur article sur la carbonylation des oxétanes, Gusevskaya et Beller ont eux aussi cherché à vérifier l'influence du solvant sur les performances du système catalytique, en l'absence ou en présence du promoteur OPCy₃ (Tableau IV-4).

Tableau IV-4 – Etude de l'influence du solvant sur la carbonylation de l'oxétane.

Gusevskaya & Beller, 2022



Entrée	Solvant	Ajout de OPCy ₃ (6 mol%) ?	Rendement en lactone (%)
1	Toluène	Non	1
2	Anisole	Non	6
3	CDM	Non	13
4	CDE	Non	12
5	Toluène	Oui	94
6	Anisole	Oui	89
7	CDM	Oui	82
8	CDE	Oui	91
9	THF	Oui	91
10	Dioxane	Oui	89
11	DMF	Oui	0
12	MeCN	Oui	0
13	MeOH	Oui	3

CDM : carbonate de diméthyle ; CDE : carbonate de diéthyle ; DMF : *N,N*-diméthylformamide.

En l'absence du promoteur, les rendements en lactone dans le toluène, l'anisole, le carbonate de diméthyle (CDM), et le carbonate de diéthyle (CDE) étaient limités à 13 % (Tableau IV-4, entrées 1 à 4). En présence du promoteur, des rendements de 82 à 94 % ont été obtenus dans les quatre solvants précédents, ainsi que dans le THF et le dioxane (Tableau IV-4, entrées 5 à 10). Aucune activité (ou très faible) n'a été observée dans le DMF (*N,N*-diméthylformamide), l'acétonitrile et le méthanol, en présence du promoteur (Tableau IV-4, entrées 11 à 13).

De cette série de tests, il semble que le solvant ait peu d'influence sur la carbonylation de l'oxétane en l'absence de promoteur, et qu'en présence du promoteur, certains solvants, notamment des solvants recommandés²² comme l'anisole ou le CDM, sont appropriés, alors que d'autres conduisent à une perte d'activité.

Si d'un point de vue applicatif, il est tout à fait intéressant de voir si des solvants recommandés sont de bonnes alternatives aux solvants classiques de carbonylation, il nous semble que cette série de tests ne répond pas à la question de l'influence des solvants sur la réactivité.

En effet, l'évaluation de l'influence du solvant en l'absence de promoteur n'a été menée que sur un nombre restreint de solvants (4), et peu variés. L'anisole et le toluène ont des structures proches, tout comme le CDM et le CDE. Il aurait été intéressant de mener ces tests également dans les autres solvants cités dans le Tableau IV-4, aussi bien pour les comparer avec le toluène, l'anisole, le CDM et le CDE, que pour comparer les résultats en présence ou en l'absence de promoteur. L'effet inhibiteur sur la carbonylation pourrait survenir de la combinaison du promoteur *et* d'un solvant coordinant comme l'acétonitrile ou le DMF, et non du solvant lui-même.^c

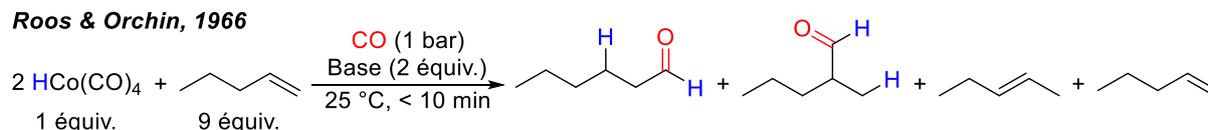
1.2.3 Stabilisation d'intermédiaires réactionnels

En 1966, Roos et Orchin ont constaté également l'effet promoteur de différentes bases de Lewis sur la réaction d'hydroformylation du pent-1-ène, en présence d'une quantité stœchiométrique de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$.²³ Un nombre d'équivalents optimal de 2 molécules de base pour 1 molécule de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ a été trouvé dans le cas du benzonitrile. Dans ces conditions, la plupart des bases utilisées ont permis d'augmenter le rendement en aldéhydes et la sélectivité en faveur du produit linéaire, et de réduire l'isomérisation du pent-1-ène en pent-2-ène (Tableau IV-5). Dans la série des nitriles, les auteurs remarquent que ce sont les nitriles les moins nucléophiles qui permettent les effets les plus positifs (benzonitrile et acétonitrile, Tableau IV-5, entrées 5 à 8).

Aucun aldéhyde n'a été observé en présence de PPh_3 , à cause de la formation de $[\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$ qui n'est pas actif en hydroformylation à température ambiante, ni en présence de pyridine, qui, comme on l'a déjà vu précédemment, convertit immédiatement $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ dans le sel inactif $[\text{Pyridine-H}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.

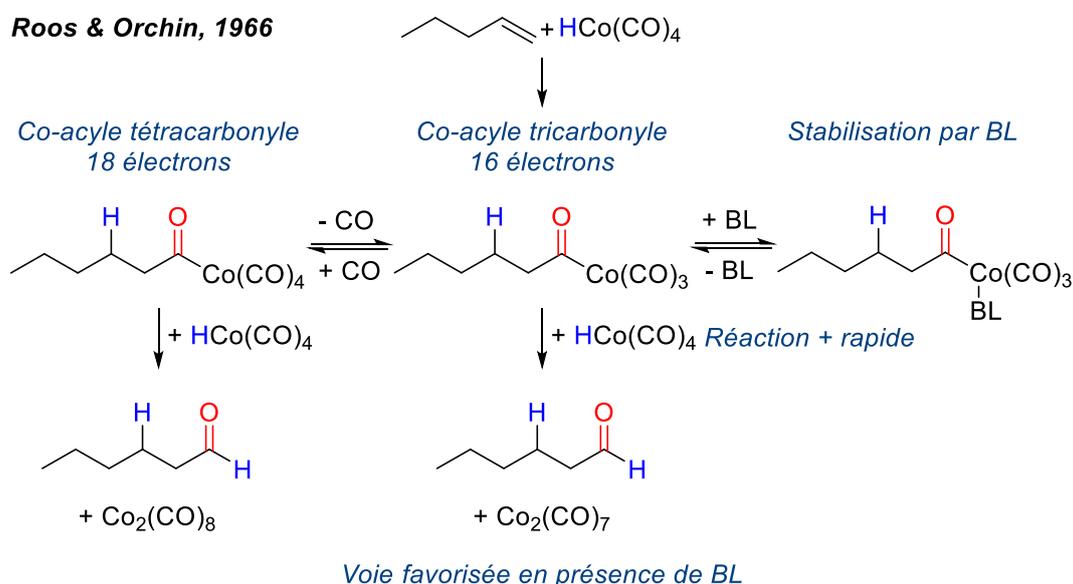
^c Un exemple que nous avons observé, mais pas rapporté dans le Chapitre 3 précédent sur la carbonylation de l'acide acrylique en anhydride succinique : alors qu'un rendement de 96 % est obtenu après 6 h à 90 °C en présence de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et de dcpe (1,2-bis(dicyclohexylphosphino)éthane), sous pression de CO/H₂ 95:5 (16 bar), seulement 3 % de rendement est obtenu dans les mêmes conditions, dans l'acétonitrile.

Tableau IV-5 – Hydroformylation du pent-1-ène en présence de $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (réaction stœchiométrique).
Rendement en aldéhyde calculé par rapport à $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$.



Entr\u00e9e	Base	Rendement en ald\u00e9hyde (%) (branch\u00e9:lin\u00e9aire)	Proportion de pent-2-\u00e8ne dans le pent\u00e8ne r\u00e9cup\u00e9r\u00e9 (%)
1	Aucune	44 (67:33)	65
2	Anisole	47 (33:67)	1
3	Thioanisole	58 (55:45)	14
4	Thioph\u00e9nol	52 (63:37)	13
5	Ph\u00e9nylac\u00e9tonitrile	42 (41:59)	/
6	Benzonitrile	91 (41:59)	4
7	Propionitrile	55 (50:50)	/
8	Ac\u00e9tonitrile	82 (41:59)	1
9	PPh_3	0 (/)	/
10	Pyridine	0 (/)	/

Pour ce qui est de la rationalisation, contrairement \u00e0 ce qui avait \u00e9t\u00e9 propos\u00e9 entre autres par Iwanaga, l'effet de la BL ne peut pas \u00eatre li\u00e9 ici \u00e0 la formation de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$, puisque ce complexe est lui-m\u00eame introduit dans le milieu r\u00e9actionnel. Les auteurs proposent que la BL intervienne dans la derni\u00e8re \u00e9tape du m\u00e9canisme (Sch\u00e9ma IV-16).



Sch\u00e9ma IV-16 – Rationalisation propos\u00e9e par Roos et Orchin pour expliquer l'effet promoteur des bases sur l'hydroformylation du pent-1-ène.

Pour former l'aldéhyde, $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ clive le complexe Co-acyle. Cette étape est plus rapide lorsque c'est le complexe Co-acyle tricarbonyle, et non tétracarbonyle qui est clivé, et le Co-acyle tricarbonyle peut être stabilisé par coordination de la BL.

En 1978, Botteghi *et al.* ont utilisé la pyridine comme promoteur de l'hydroformylation du styrène en présence de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$.²⁴ Malgré une activité catalytique plus importante (conversion plus élevée), la sélectivité de la réaction en faveur des aldéhydes a été plus faible lorsque la pyridine a été ajoutée, au profit de la réaction d'hydrogénation (Schéma IV-17). L'hypothèse, précédemment avancée (Schéma IV-10, b),¹² que la pyridine n'intervient que dans la formation de l'espèce active $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ ne permet pas d'expliquer cette différence de sélectivité. Les auteurs ont alors suggéré que la pyridine joue également un rôle dans d'autres étapes du cycle catalytique, comme par exemple l'addition oxydante de H_2 sur des complexes intermédiaires Co-alkyle ou Co-acyle. Cette hypothèse est cohérente avec celle avancée par Roos et Orchin (cf. Schéma IV-16).

Botteghi, 1978

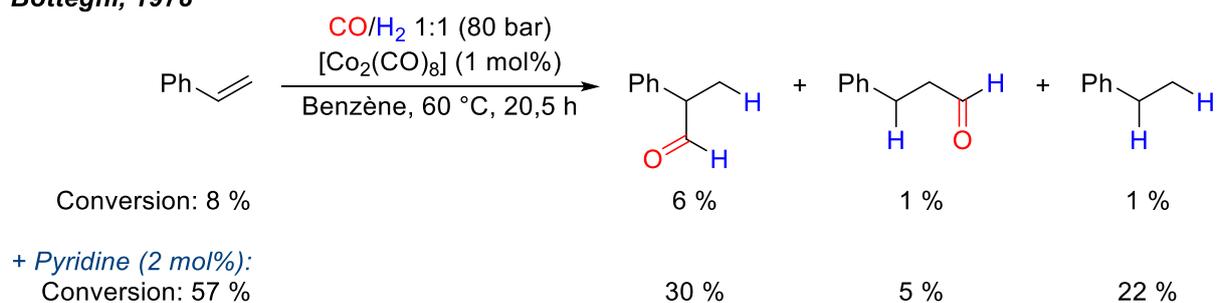


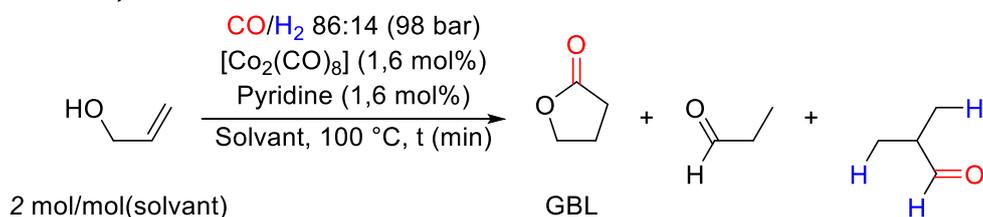
Schéma IV-17 – Hydroformylation du styrène en présence de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ seul ou avec de la pyridine.

En 1968, Matsuda a rapporté un procédé de carbonylation cyclisante de l'alcool allylique en γ -butyrolactone (GBL), en présence de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$. L'influence de différents paramètres sur l'activité (conversion de l'alcool allylique), et la sélectivité en faveur de la GBL (par rapport à l'isomérisation en propionaldéhyde, et la carbonylation en isobutyraldéhyde) a été étudiée : le solvant, l'ajout d'une base, la température, la pression en CO et la pression partielle en H_2 .²⁵ La particularité de cette étude est que Matsuda a étudié l'influence de deux BL à la fois : la base ajoutée en tant qu'additif, et le solvant. Il propose aussi un mécanisme et une rationalisation de l'effet de ces BL sur la réactivité observée.

En présence de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et de pyridine (ratio 1:1), l'alcool allylique est carbonylé en GBL sous une pression de CO/H_2 86:14 de 98 bar à 100 °C (Tableau IV-6). Les écarts de conversion (83 à 98 %), de rendement en GBL (34 à 50 %) et de sélectivité en faveur de la GBL (34 à 55 %) ne sont pas particulièrement significatifs.

Tableau IV-6 – Influence du solvant sur la carbonylation cyclisante de l'alcool allylique en γ -butyrolactone.

Matsuda, 1968



Entrée	Solvant	t (min)	Constante de vitesse relative initiale*	Conversion de l'alcool allylique (%)	Rendement en GBL (%)	Sélectivité en GBL (%)
1	Aucun	60	1,0	98	37	38
2	MeCN	45	0,80	97	48	49
3	EtCN	55	0,72	98	46	47
4	<i>i</i> PrCN	55	0,78	98	50	51
5	NC(CH ₂) ₄ CN	120	0,49	98	49	50
6	CH ₃ OCH ₂ CN	60	0,38	92	46	50
7	HOCH ₂ CN	100	0,40	83	46	55
8	BnCN	100	0,44	98	48	49
9	HCOOMe	60	0,47	93	39	42
10	Et ₂ O	60	0,69	99	34	34
11	Dioxane	60	0,39	95	35	37

* $k_{\text{solvant}}/k_{\text{(sans solvant)}}$

Matsuda, 1968

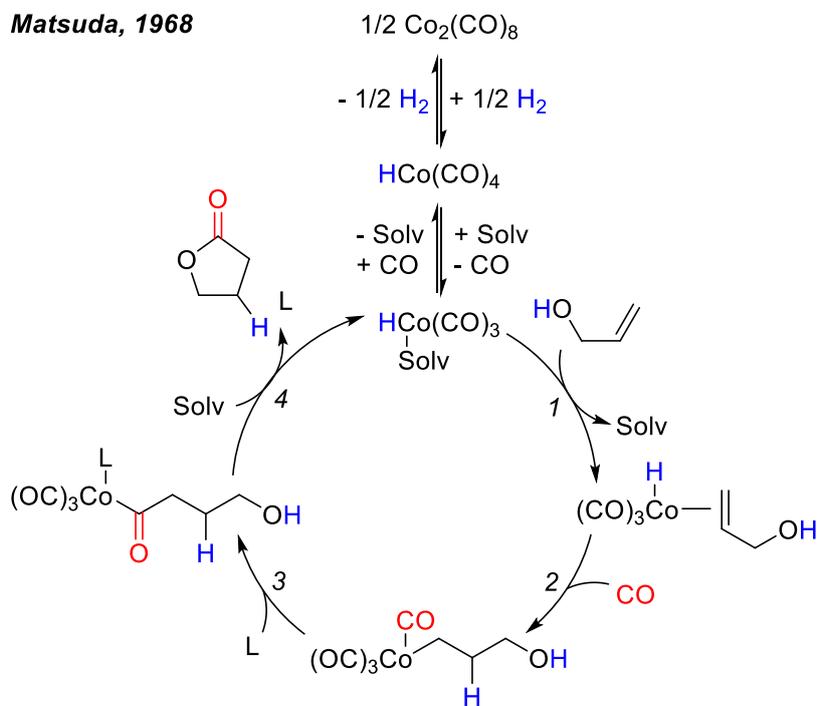


Schéma IV-18 – Modèle mécanistique proposé par Matsuda pour la carbonylation d'alcool allylique en GBL. L = ligand, comme la pyridine ; Solv = solvant, comme l'acétonitrile.

Néanmoins, Matsuda a tout de même dégagé les tendances suivantes : l'ajout de solvants nitriles décroît la constante de vitesse, mais augmente la sélectivité en faveur de la GBL. La constante de vitesse augmente dans l'ordre suivant : $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CN} < \text{HOCH}_2\text{CN} < \text{BnCN} < \text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN} < \text{EtCN} < \text{}^i\text{PrCN} < \text{MeCN}$.

Pour ce qui est de la rationalisation, Matsuda a proposé que les deux BL, le ligand ajouté comme additif (la pyridine), et le solvant (l'acétonitrile par exemple), interviennent au cours du cycle catalytique pour stabiliser les intermédiaires tricarbonyles (Schéma IV-18). Sous pression de H_2 , $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ est converti en $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$; afin de permettre la coordination du substrat, un site de coordination vacant doit être dégagé sur le cobalt, grâce à la décoordination d'un ligand carbonyle. Le complexe $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$ à 16 électrons est stabilisé en présence d'un solvant coordinant (Solv). Après substitution du solvant par l'alcool allylique, coordonné par son insaturation (étape 1), celui-ci s'insère dans la liaison H-Co pour former un complexe Co-alkyle tétracarbonyle (étape 2). Ce complexe Co-alkyle tétracarbonyle est converti par insertion d'un ligand CO en complexe Co-acyle tricarbonyle, encore une fois stabilisé grâce à la coordination d'une BL (ici le ligand L, étape 3). Enfin, l'addition du groupement hydroxyle sur le carbone électrophile du ligand acyle permet la formation du produit, la GBL, et la régénération de l'espèce active (étape 4).

1.2.4 Coordination de la base de Lewis pour former l'espèce active



Le dernier effet que nous souhaitons évoquer, brièvement, est la modulation de l'activité de l'espèce active par coordination de la BL. Pour les carbonylations en présence de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, les phosphines sont les ligands les plus communs.

Les phosphines sont des ligands à la basicité de Lewis modérée, qui ont été particulièrement utilisés pour la réaction d'hydroformylation (Schéma IV-20).²⁶ Dans les années 60, les complexes de type $[\text{HCo}(\text{CO})_{3-x}(\text{BL})_x]$, BL étant une phosphine, ont constitué la deuxième génération de catalyseurs de l'hydroformylation (procédé Shell). A la différence du catalyseur de première génération $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ (procédé BASF), les complexes de type $[\text{HCo}(\text{CO})_{3-x}(\text{BL})_x]$ permettent de travailler à plus basse pression (40–80 bar au lieu de 120–180 bar), et d'accroître la sélectivité en faveur des produits linéaires, à cause de l'encombrement stérique apporté par le ligand. La stabilisation induite par la phosphine réduit néanmoins l'activité du catalyseur et nécessite d'appliquer des températures plus élevées (150–190 °C au lieu de 120–180 °C). Ce système favorise aussi davantage la réaction

d'hydrogénation, et les aldéhydes obtenus après hydroformylation sont alors convertis en alcools.

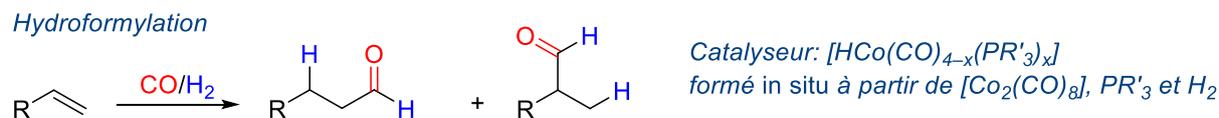


Schéma IV-19 – La réaction d'hydroformylation catalysée par un hydruure de cobalt, coordonné ou non par un ligand phosphine.
R, R' : alkyle, aryle.

La formation de l'hydruure de cobalt $[HCo(CO)_3(PBu_3)]$ a été décrite par Slaugh et Mullineaux en 1968.²⁷ $[Co_2(CO)_8]$ réagit avec PBu_3 pour donner un mélange de deux complexes : le complexe de substitution $[Co(CO)_3(PBu_3)_2]^+[Co(CO)_4]^-$, et le complexe de dismutation $[Co(CO)_3(PBu_3)_2]^+[Co(CO)_4]^-$. Ces deux complexes seraient en équilibre, et l'équilibre serait favorable au complexe de substitution à haute température (ici > 150 °C). En conditions de carbonylation, c'est-à-dire sous pression partielle de H_2 et à haute température, l'hydruure $[HCo(CO)_3(PBu_3)]$ serait alors généré par hydrogénation du complexe de substitution $[Co(CO)_3(PBu_3)_2]^+[Co(CO)_4]^-$.

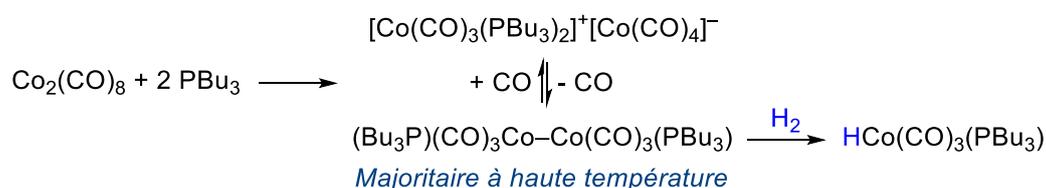


Schéma IV-20 – Génération *in situ* de l'hydruure $[HCo(CO)_3(PBu_3)]$ à partir de $[Co_2(CO)_8]$, de PBu_3 et de H_2 , telle que décrite par Slaugh et Mullineaux.

Nous remarquons que les auteurs ont évoqué la formation intermédiaire d'un complexe de type $[cation]^+[Co(CO)_4]^-$, avec ici $[cation]^+ = [Co(CO)_3(PBu_3)_2]^+$. L'utilisation de phosphines comme bases de Lewis pourrait donc être pertinente pour la carbonylation de la PL, comme l'avait suggéré Coates (voir sous-partie 1.1).³ D'ailleurs, la formation d'un tel complexe pourrait expliquer le résultat décrit à la fin du Chapitre 3 : un rendement quantitatif en anhydride succinique (AS) avait été obtenu par carbonylation de la PL en présence de $[Co_2(CO)_8]$ et de la diphosphine dcpe (dcpe : 1,2-bis(dicyclohexylphosphino)éthane). Toutefois, dans le cadre du présent chapitre, nous avons plutôt cherché à explorer la possibilité que des solvants puissent jouer le rôle de la base de Lewis, et nous en avons donc exclu les phosphines.

1.3 Concept de cette étude

En résumé, l'état de l'art nous indique que les bases de Lewis permettent de générer des espèces actives en carbonylation à partir de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$: un cobalt hydruure $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$, un cobalt hydruure modifié $[\text{HCo}(\text{CO})_{3-x}(\text{BL})_x]$, ou l'anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. Les exemples de carbonylations catalysées par des hydruures de cobalt montrent que les BL peuvent intervenir aussi pour stabiliser ou favoriser la formation de certains intermédiaires réactionnels. Même si des rationalisations ont pu être proposées, la spéciation exacte des complexes obtenus n'a pas été clairement établie. Plusieurs espèces pourraient être formées, et être en équilibre.

L'influence du solvant sur la génération d'une espèce active $[\text{AL}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ à partir de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ n'a pas été investiguée pour la carbonylation de la β -propiolactone (PL) en anhydride succinique (AS). L'exemple le plus proche est l'étude par Dong de la carbonylation de l'oxétane et du thiétane, où le choix du solvant est déterminant pour observer de l'activité catalytique.

Nous nous sommes donc proposé d'explorer l'hypothèse suivante : en présence d'un solvant présentant une basicité de Lewis appropriée, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ serait dismuté en une espèce de type $[\text{AL}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, active pour la carbonylation de la PL et de ses dérivés.

Pour cela, nous avons choisi les dix solvants suivants : le toluène, l'anisole, l'acétonitrile, le carbonate de diméthyle (CDM), le 1,4-dioxane, le diméthoxyéthane (DME), l'acétate d'éthyle (EtOAc), l'acétone, le tétrahydrofurane (THF), et le *N,N*-diméthylformamide (DMF). Ces solvants ont été choisis car ce sont des solvants organiques courants, à la basicité de Lewis variée, comme on peut le voir en utilisant l'échelle de l'affinité BF_3 comme indicateur de la basicité de Lewis (Figure IV-1).²⁸ Le toluène et l'anisole sont des bases de Lewis faibles, à tel point que leur affinité BF_3 n'a pas pu être mesurée. L'eau et les alcools ont été exclus des choix de solvants, car ils induiraient des réactions secondaires (hydroxycarbonylation ou alcoxycarbonylation vers un diacide ou un diester).

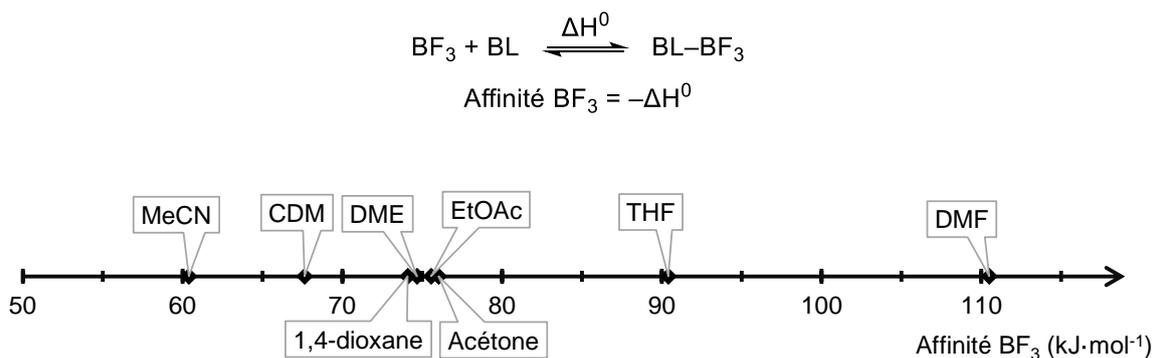


Figure IV-1 – Affinité BF_3 des solvants choisis pour cette étude.

En termes de spéciation, les complexes de cobalt issus de la dismutation de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ par l'acétonitrile et le DMF sont $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Solvant})][\text{Co}^{-1}(\text{CO})_4]_2$.^{29,30} Pour les autres solvants, nous ne disposons que des preuves de la formation de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ fournies par Iwanaga dans le dioxane, l'acétate d'éthyle, le THF, l'acétone, et l'acétonitrile (voir Tableau IV-3), mais sans spéciation précise du complexe obtenu.

Toutefois, une spéciation précise, ou la formation *in situ* de l'anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ne seront pas des éléments suffisants pour réussir la carbonylation de la lactone. L'enjeu pour cette étude sera aussi de générer *in situ* un contre-cation susceptible de jouer le rôle d'acide de Lewis pour activer la lactone. Nous espérons ainsi disposer d'un système catalytique simple, basé sur un précurseur de cobalt commercial, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, et sur un solvant organique classique, pour former des anhydrides cycliques à partir de lactones ou de leurs dérivés.

2 Résultats et discussion

Dans cette partie seront présentés les résultats de tests catalytiques pour la carbonylation de la β -propiolactone (PL) vers l'anhydride succinique (AS), la β -butyrolactone (BBL) et la γ -butyrolactone (GBL) vers l'anhydride méthylsuccinique (AMeS) et l'anhydride glutarique (AG), l'acide acrylique (AA) vers l'AS, l'acide crotonique (AC) et l'acide méthacrylique (AM) vers l'AMeS et l'AG, et l'acide pent-2-énoïque vers l'anhydride éthylsuccinique. Contrairement au projet du Chapitre 3, qui s'appuyait sur une démarche exploratoire, l'étude dans ce présent chapitre a été menée d'une manière plus systématique, avec un criblage des paramètres essentiels du procédé, à savoir le solvant et la pression, pour les deux substrats principaux de cette thèse, la PL et l'AA.

2.1 Carbonylation de la β -propiolactone

La carbonylation de β -lactones nécessite la présence d'une espèce catalytique de type $[AL]^+[Co(CO)_4]^-$ (AL : acide de Lewis). Le concept de ce projet a été de générer *in situ* une telle espèce à partir de $[Co_2(CO)_8]$ et d'un solvant base de Lewis (BL) (Schéma IV-21).

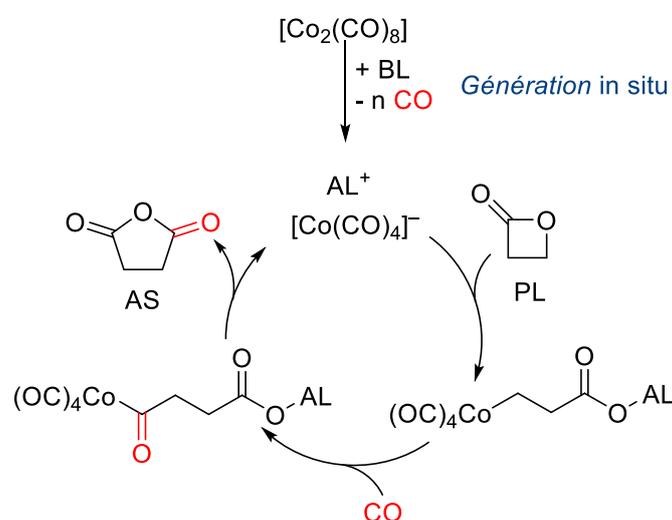


Schéma IV-21 – Modèle mécanistique proposé pour la carbonylation de la PL vers l'AS, en présence de $[Co_2(CO)_8]$ et d'une base de Lewis (BL).

Avant de commencer la description des résultats, une précision : nous entendons par génération *in situ* de l'espèce active le fait que celle-ci n'a pas été préalablement synthétisée et isolée. Lors de la préparation du mélange réactionnel sous atmosphère d'argon, $[Co_2(CO)_8]$ a d'abord été dissous dans le solvant, et alors deux cas de figures se sont présentés. Le premier cas concerne l'acétonitrile, l'acétone, et le DMF, pour lesquels un dégagement gazeux a été

observé, pouvant durer jusqu'à 20 min, indicateur d'une réaction immédiate à température ambiante entre $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et le solvant. Si de l'activité catalytique était observée, elle pourrait être due à l'espèce issue de cette réaction, mais elle pourrait également être due à la formation d'une autre ou d'autres espèces dans les conditions réactionnelles de carbonylation, c'est-à-dire au cours d'un chauffage prolongé, sous pression de CO, et en présence du substrat. Dans le deuxième cas, pour tous les autres solvants, aucun dégagement gazeux n'a été observé. Ceci n'est pas un indicateur qu'aucune réaction n'a lieu entre $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et le solvant à température ambiante, et n'empêche pas, encore une fois, la formation potentielle d'une espèce active au cours de la carbonylation.

2.1.1 Criblage du solvant et de la pression

Deux paramètres ont tout d'abord été criblés : le solvant et la pression en CO. La raison pour laquelle ces deux paramètres ont été étudiés ensemble est liée à l'équation de formation de l'espèce active présumée. Celle-ci implique la décoordination de ligands carbonyle. Ainsi, une pression faible en CO *a priori* la favoriserait, et à l'inverse, une pression élevée la défavoriserait. Néanmoins, étant donné que l'on s'intéresse à une réaction de carbonylation, et donc que le CO est également un substrat, une pression minimale devrait être requise pour favoriser la réaction (Schéma IV-22). Ainsi, c'est de la combinaison du solvant et de la pression que pourra advenir la génération d'une espèce active, susceptible d'être performante pour la carbonylation.

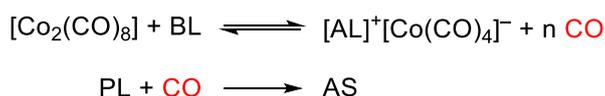
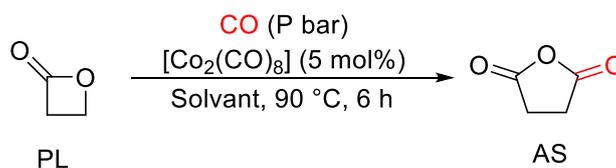


Schéma IV-22 – Double implication du CO au cours de la carbonylation : indispensable à la carbonylation, un excès pourrait toutefois être défavorable à la formation d'une espèce active.

AL : acide de Lewis. BL : base de Lewis.

Trois pressions de CO ont été choisies, 5, 15 et 50 bar, et dix solvants ont été étudiés, et ont déjà été décrits plus haut : le toluène, l'anisole, l'acétonitrile, le carbonate de diméthyle (CDM), le 1,4-dioxane, le diméthoxyéthane (DME), l'acétate d'éthyle, l'acétone, le tétrahydrofurane (THF), et le *N,N*-diméthylformamide (DMF). Les 30 carbonylations ont été mises en œuvre à 90 °C, en présence de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ à hauteur de 5 mol%, et la conversion de PL et le rendement en AS ont été mesurés après 6 h de réaction par analyse GC-MS d'un échantillon. La sélectivité en faveur de l'AS a été calculée comme le rapport du rendement par la conversion. Tous les résultats sont rapportés dans le Tableau IV-7, dans lequel les solvants sont rangés par ordre croissant de basicité de Lewis, selon l'échelle de l'affinité BF_3 .

Tableau IV-7 – Etude de l'influence du solvant et de la pression sur le rendement et la sélectivité en faveur de l'AS après carbonylation de la PL.



Entrée	Solvant	P (bar)	Conversion de PL (%)	Rendement en AS (%)	Sélectivité en faveur de l'AS (%)
1	Toluène	5	53	44	91
2		15	5	4	80
3		50	< 1	< 1	< 1
4	Anisole	5	40	38	95
5		15	9	13	>99
6		50	1	< 1	/
7	MeCN	5	89	73	81
8		15	98	99	> 99
9		50	49	38	89
10	CDM	5	61	51	84
11		15	17	13	76
12		50	< 1	< 1	/
13	1,4-dioxane	5	> 99	76	76
14		15	44	38	94
15		50	< 1	5	> 99
16	DME	5	> 99	74	74
17		15	90	76	86
18		50	62	71	> 99
19	Acétate d'éthyle	5	> 99	76	76
20		15	42	37	88
21		50	9	16	>99
22	Acétone	5	> 99	77	77
23		15	73	57	78
24		50	28	29	> 99
25	THF	5	> 99	69	69
26		15	96	83	87
27		50	65	58	93
28	DMF	5	60	5	8
29		15	52	4	8
30		50	48	4	8

Conditions : PL (0,5 mol·L⁻¹), mésitylène (étalon interne, 10 mol%), et [Co₂(CO)₈] (5 mol%) dans le solvant (2 mL), chauffés à 90 °C pendant 6 h sous la pression indiquée de CO. Conversions en PL et rendements en AS mesurés par GC-MS. A cause des incertitudes de la méthode d'analyse, des conversions inférieures aux rendements ont pu être obtenues, et dans ce cas, la valeur de la sélectivité a été rapportée à hauteur de > 99 %.

Description des résultats. Il ressort tout d'abord de ce criblage que plusieurs paires solvant/pression présentent de bons rendements et sélectivités, dont en particulier un résultat extrêmement prometteur : dans l'acétonitrile, sous 15 bar de CO, la PL est convertie en AS avec un rendement quantitatif (Tableau IV-7, entrée 8).

Ensuite, on remarque qu'en fonction du solvant, l'effet de la pression en CO sur la conversion, le rendement, et la sélectivité varie considérablement.

Dans le toluène, l'anisole, et le CDM, la conversion de la PL, le rendement en AS, et la sélectivité en faveur de l'AS augmentent lorsque la pression en CO baisse (Tableau IV-7, entrées 1 à 6, et 10 à 12). A 5 bar de CO, 44 %, 38 %, et 51 % d'AS sont produits après 6 h de réaction dans le toluène, l'anisole, et le CDM respectivement, avec des sélectivités de 91 %, 95 %, et 84 %. Dans ces solvants, aucune activité n'est observée à 50 bar. L'anisole, dont la structure chimique est proche du toluène, semble se comporter de la même manière, suggérant que ce solvant « recommandé » peut constituer, pour cette carbonylation, une alternative pertinente au toluène, classifié comme « problématique » par le groupe de Prat.²²

Dans l'acétonitrile et le THF, le rendement est maximal à une pression intermédiaire de 15 bar, avec respectivement 99 % et 83 % d'AS, puis diminue à 5 bar, avec 73 % et 69 % d'AS, et à 50 bar, avec 38 % et 58 % d'AS (Tableau IV-7, entrées 7 à 9, et 25 à 27).

Dans le 1,4-dioxane, l'acétate d'éthyle, et l'acétone, lorsque la pression baisse, la conversion et le rendement augmentent, et la sélectivité diminue (Tableau IV-7, entrées 13 à 15, 19 à 24). La conversion de la PL est totale à 5 bar, pression à laquelle des rendements en AS d'environ 77 % sont mesurés.

Dans le DME, le rendement en AS après 6 h est le même quelle que soit la pression, à hauteur de 71 à 76 %. La sélectivité est plus importante à haute pression car la conversion diminue lorsque la pression est plus élevée, (Tableau IV-7, entrées 16 à 18).

Dans le DMF, quelle que soit la pression, de très faibles rendements en AS sont mesurés, moins de 5 %, avec des sélectivités tout aussi faibles, à hauteur de 8 % (Tableau IV-7, entrées 28 à 30). Ce solvant n'est donc pas approprié pour cette réaction.

Enfin, afin de vérifier que le très bon rendement observé dans l'acétonitrile est bien dû à un effet de coordination de celui-ci, et non à un effet de solvant, la carbonylation de la PL a été menée dans un mélange toluène/acétonitrile 95:5 (en volume). Après 6 h à 90 °C, sous 15 bar de CO, 57 % d'AS a été mesuré, pour une conversion de 62 %, soit un rendement bien supérieur à celui observé dans le toluène seul (4 %, Tableau IV-7, entrée 2).

Discussion. Pertinence de la basicité de Lewis comme classification des solvants. En première approche, on pourrait penser qu'un solvant avec une forte basicité de Lewis serait le plus à même de générer une espèce active adéquate pour la carbonylation de la PL, puisqu'*a priori*, un tel solvant aurait plus de facilité à dismuter le cobalt. Néanmoins, les résultats des tests précédents montrent que la basicité de Lewis du solvant n'est pas un critère suffisant pour estimer l'activité catalytique du système. Par exemple, le CDM, dont l'affinité BF_3 est la plus proche de celle de l'acétonitrile parmi les solvants de cette étude ($67,63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ vs. $60,39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), a un comportement complètement différent, qui se rapproche davantage de celui du toluène ou de l'anisole. L'acétonitrile se comporte quant à lui davantage comme le THF, dont l'affinité BF_3 vaut $90,40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le DMF, qui est le solvant avec la basicité de Lewis la plus élevée, avec une affinité BF_3 de $110,49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, présente une très faible activité catalytique en faveur de la formation de l'AS.

Le cas du DMF et de MeCN. Parmi les solvants, deux en particulier conduisent à la formation d'une espèce bien décrite dans la littérature. Le DMF et l'acétonitrile dismutent $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ pour former $[\text{Co}(\text{solvant})_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$.^{29,30} Ce complexe, *a priori*, serait un candidat pertinent comme espèce active, puisque de type $[\text{cation}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, avec $[\text{cation}]^+$ la combinaison du dication $[\text{Co}(\text{solvant})_6]^{2+}$ et de l'anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. Néanmoins, une espèce cationique n'est pas forcément un acide de Lewis : en l'absence de site de coordination disponible pour le doublet non liant de la lactone sur le cobalt cationique, la lactone ne peut pas être activée en vue de l'attaque nucléophile de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, première étape du cycle catalytique. Ainsi, plus précisément, le complexe $[\text{Co}(\text{solvant})_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ peut être un *précurseur* d'une *espèce active* de type $[\text{AL}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, à condition qu'une molécule de solvant puisse se décoordonner du cobalt (II) dicationique dans les conditions réactionnelles.

Nous proposons donc comme explication de la différence de réactivité dans le DMF et l'acétonitrile que le DMF a une basicité de Lewis trop importante pour se décoordonner du cobalt cationique et ainsi générer un acide de Lewis. L'acétonitrile quand à lui présente une basicité de Lewis suffisamment modérée pour permettre cette décoordination (Schéma IV-23). Ainsi, dans le cas où des espèces de même structure sont formées, comme c'est le cas pour le DMF et l'acétonitrile, l'utilisation de la basicité de Lewis des solvants peut tout de même être pertinente pour rationaliser l'activité catalytique observée.

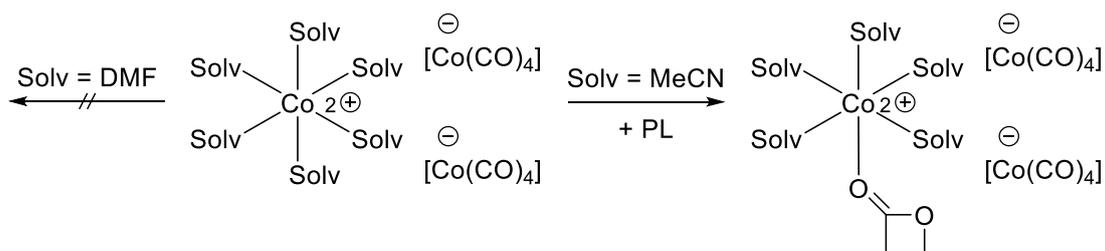


Schéma IV-23 – Rationnalisation de la différence d'activité observée dans l'acétonitrile et le DMF.

Pour la carbonylation de la PL catalysée par le système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{MeCN}$, nous proposons comme espèce active le complexe $[\text{Co}(\text{MeCN})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, et le modèle mécanistique représenté au Schéma IV-24. Lors de la préparation du mélange réactionnel à température ambiante sous argon, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ est dismuté par MeCN pour donner le complexe $[\text{Co}(\text{MeCN})_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$. Cette étape est un équilibre, et $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ pourrait être régénéré sous pression de CO. Au cours de la carbonylation, un ligand MeCN peut se décoordonner de Co^{2+} , et former $[\text{Co}(\text{MeCN})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]^+$. Le cation $[\text{Co}(\text{MeCN})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]^+$ de ce complexe dispose d'un site de coordination vacant sur le Co^{2+} , et peut donc former un adduit de Lewis avec la PL. La lactone ainsi activée subit alors une attaque nucléophile par $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, ce qui conduit à l'ouverture du cycle de la lactone, et à la formation d'un complexe Co-alkyle, converti après insertion de type 1,1 de CO en Co-acyle. La fermeture du cycle de l'anhydride induit la régénération de l'espèce active $[\text{Co}(\text{MeCN})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$.

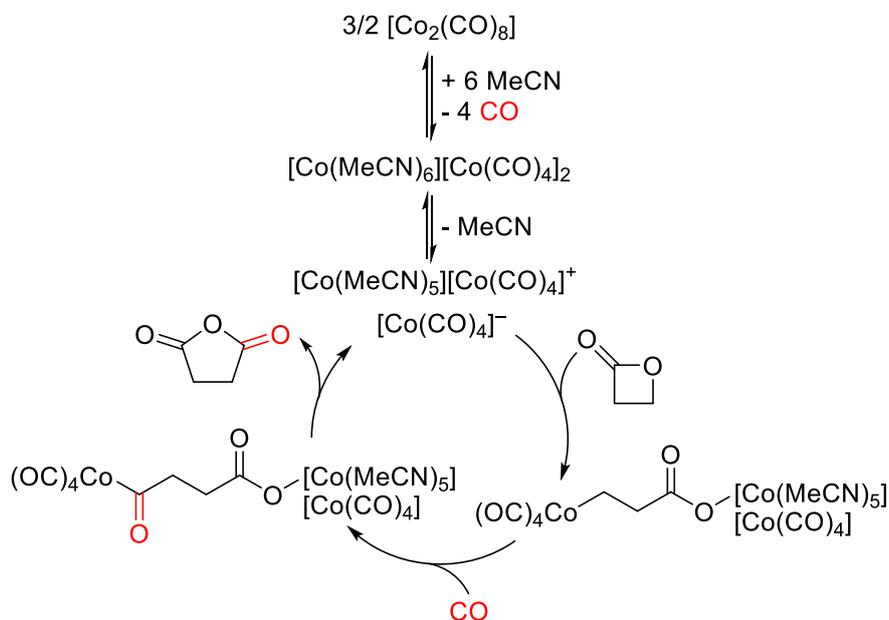


Schéma IV-24 – Modèle mécanistique proposé pour la carbonylation de PL avec le système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{MeCN}$.

Le Schéma IV-24 illustre bien les demandes inverses en termes de pression de CO. Une faible pression favorise la formation du complexe précurseur $[\text{Co}(\text{MeCN})_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, et donc de l'espèce active $[\text{Co}(\text{MeCN})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, mais la carbonylation requiert tout de même du CO comme substrat. Ceci peut expliquer la tendance observée pour l'acétonitrile en termes de pression, avec une pression optimale à 15 bar, et une baisse du rendement en cas de diminution de la pression à 5 bar, ou en cas d'augmentation à 50 bar.

Le cas du toluène et de l'anisole. Initialement, le toluène – et son alternative recommandée l'anisole – avait été choisi comme solvant « témoin », puisqu'il présente une basicité de Lewis très faible. Nous nous attendions donc à n'observer aucune activité. Pourtant, à 5 bar, 44 % d'AS a été formé, avec une excellente sélectivité (Tableau IV-7, entrée 1). Afin de dismuter $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et générer un complexe de type $[\text{AL}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, une seule base de Lewis est présente dans le milieu réactionnel. Le substrat lui-même, la PL, agirait comme base de Lewis. C'est d'ailleurs ce qu'avait observé Dong pour la carbonylation du thiétane.¹⁰ Comme Dong, nous constatons qu'une faible pression en CO est nécessaire pour observer de l'activité catalytique. Le CO et la PL sont susceptibles de se coordonner au cobalt, mais une pression élevée en CO déplace l'équilibre en faveur de la coordination de CO, et donc de la formation de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, ce qui réduit la possibilité de générer une espèce active.

Un modèle mécanistique proposé pour le toluène et l'anisole est représenté dans le Schéma IV-25. $[\text{Co-PL}]^+$ peut être un monocation, ou l'association d'un dication et de l'anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.

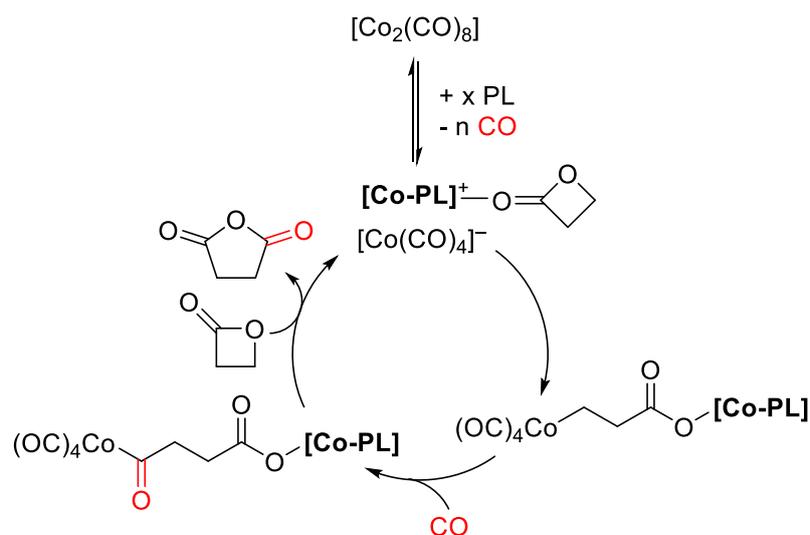


Schéma IV-25 – Modèle mécanistique proposé pour la carbonylation de PL avec le système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ /solvant, avec solvant = toluène, ou anisole.

Ce modèle est similaire à celui décrit pour l'acétonitrile, à la différence que nous ne sommes pas en mesure de proposer une structure pour l'acide de Lewis cationique $[\text{Co-PL}]^+$. Dong lui-même, malgré une étude par spectroscopie infrarouge *in situ* de la carbonylation du thiétane, n'avait pas proposé de structure exacte pour le complexe généré par dismutation de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ par le thiétane (Schéma IV-8).

Le cas des autres solvants : 1,4-dioxane, acétate d'éthyle, DME, acétone, et THF. Ces cinq solvants sont susceptibles de dismuter $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ pour former une espèce de type $[\text{cation}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, et, au vu des rendements en AS obtenus, de générer un complexe $[\text{AL}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ adéquat pour la carbonylation de PL. Un mécanisme est proposé dans le Schéma IV-26. $[\text{Co-solvant}]^+$ peut être un monocation, ou l'association d'un dication et de l'anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.

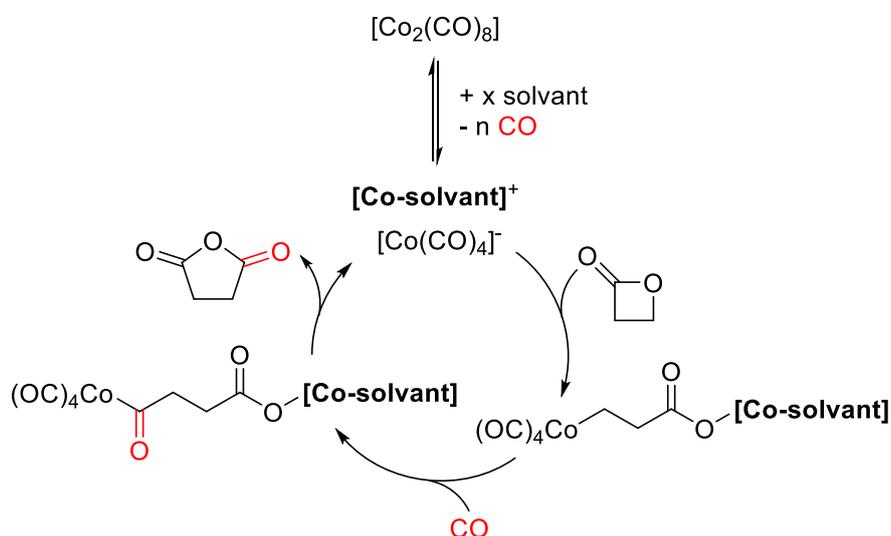


Schéma IV-26 - Modèle mécanistique proposé pour la carbonylation de PL avec le système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{solvant}$, avec solvant = 1,4-dioxane, acétate d'éthyle, DME, acétone, ou THF.

Par ailleurs, pour ces cinq solvants, la conversion augmente lorsque la pression diminue, jusqu'à être totale à 5 bar ; la sélectivité, quant à elle, augmente avec la pression, jusqu'à être totale à 50 bar. Cela suggère que les espèces actives formées à faible pression catalysent probablement aussi une réaction secondaire, au cours de laquelle la PL est consommée, mais pas carbonylée. Cette réaction secondaire n'a pas été identifiée. Elle peut être évitée en appliquant une plus forte pression de CO, pour laquelle c'est l'insertion de CO qui est favorisée. Le gain de sélectivité à haute pression est néanmoins accompagné d'une perte d'activité catalytique : comme décrit précédemment pour les autres solvants, l'augmentation de la pression de CO doit ralentir la génération de l'espèce active.

Le cas du CDM. Nous choisissons de laisser le CDM à part. Bien qu'il ait une basicité de Lewis suffisante – supérieure à celle de l'acétonitrile – pour dismuter $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, celui-ci se comporte en catalyse davantage comme le toluène et l'anisole. Ainsi, sa basicité de Lewis laisserait à penser que le modèle mécanistique proposé pour le 1,4-dioxane, l'acétate d'éthyle, le DME, l'acétone, et le THF serait pertinent aussi pour le CDM. Les résultats catalytiques suggèrent plutôt un modèle mécanistique similaire à celui du toluène et de l'anisole, où c'est la PL qui génère l'espèce active.

Remarque. L'argument avancé dans le paragraphe précédent pour le CDM peut être finalement valable pour tous les solvants. En l'absence de preuves expérimentales, il est impossible d'affirmer avec certitude quelle base de Lewis présente dans le milieu réactionnel – le solvant ou la PL – est responsable de la génération de l'espèce active, ni quelle est la structure exacte de celle-ci, étant donné que nous avons montré que la basicité de Lewis seule n'est pas un critère suffisant pour prévoir l'activité du système. La seule exception serait probablement l'acétonitrile, pour lequel la littérature donne davantage d'informations sur la nature du produit de dismutation de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$.

Conclusion. Les résultats catalytiques rapportés dans le Tableau IV-7 montrent que la stratégie employée pour ce projet est efficace pour la carbonylation de la PL en AS. De l'AS est formé quel que soit le solvant employé, mais avec des performances variées en fonction du solvant et de la pression appliquée.

Dans l'ensemble, seul le DMF ne semble pas recommandé pour cette carbonylation, au vu du rendement et de la sélectivité faibles obtenus. Dans tous les autres solvants, de bons rendements en AS sont mesurés. Dans le toluène, l'anisole, et le CDM, il est particulièrement favorable d'appliquer une pression faible de CO. Dans l'acétonitrile et le THF, la pression idéale est 15 bar. Dans le 1,4-dioxane, l'acétate d'éthyle, le DME, et l'acétone, la hausse de pression favorise la sélectivité, alors que la baisse de pression favorise l'activité. Tout comme l'acétonitrile, il est probable qu'un criblage plus étendu des pressions conduise à trouver la pression optimale pour chacun de ces solvants, permettant un compromis entre sélectivité et activité.

L'acétonitrile se démarque de cette étude, puisqu'il permet la formation quantitative d'AS sous 15 bar de CO. C'est donc ces conditions qui ont été choisies pour le reste de l'étude.

2.1.2 Etude de l'influence de la température avec le système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{MeCN}$

En se basant sur le système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{MeCN}/15 \text{ bar}$, pour lequel la PL est entièrement convertie en AS après 6 h à $90 \text{ }^\circ\text{C}$, des températures plus élevées ont été évaluées. En effet, Dong a observé pour la carbonylation du thiétane que l'augmentation de la température induisait une plus haute activité catalytique. Nous avons donc mené des tests catalytiques à 110 et $130 \text{ }^\circ\text{C}$, de 1 et 3 h, et dessiné les profils réactionnels correspondants dans la Figure IV-2, où le rendement en AS (trait continu) et la conversion de la PL (trait pointillé) en fonction du temps sont tracés.

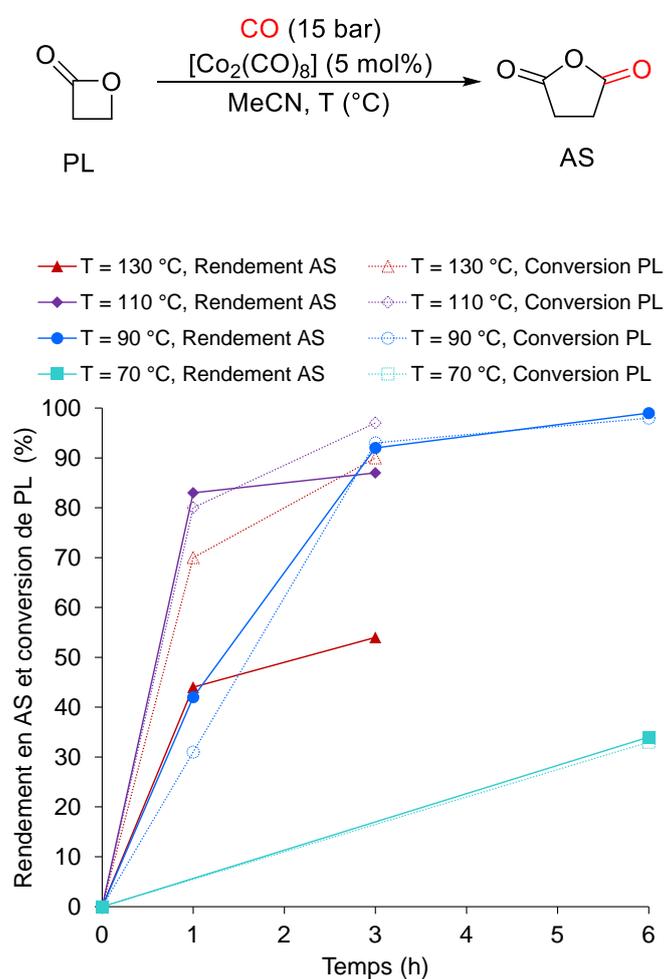


Figure IV-2 – Evolution du rendement en AS (trait continu) et de la conversion de la PL (trait pointillé) en fonction du temps, pour le système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{MeCN}/15 \text{ bar}$, à 70 , 90 , 110 , ou $130 \text{ }^\circ\text{C}$.

Conditions : PL ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), mésoxylène (étalon interne, $10 \text{ mol}\%$), $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ($5 \text{ mol}\%$), dans l'acétonitrile (2 mL), chauffés à la température indiquée pendant 1 à 6 h, sous 15 bar de CO. Conversions en PL et rendements en AS mesurés par GC-MS. Chaque point du graphe correspond à un test catalytique distinct.

Tout d'abord, à 90 °C, 42 % d'AS est formé après 1 h de réaction, 92 % après 3 h, et 99 % après 6 h, avec une sélectivité complète en faveur du produit. A 110 °C, bien que 83 % d'AS a été formé après seulement 1 h de réaction. Le rendement évolue peu après 3 h : 87 % d'AS est mesuré, avec une conversion alors quasiment totale (97 %).

Bien que la réaction de carbonylation soit plus rapide à 110 °C, cette température ne permet pas d'obtenir le produit de manière quantitative, et une perte de sélectivité est constatée. Cette tendance est encore plus prononcée à 130 °C. La perte de sélectivité est telle que le rendement après 1 h à 130 °C est inférieur à celui observé à 110 °C, à hauteur de seulement 44 %, pour une conversion de 70 %. Après 3 h, le rendement en AS n'atteint que 54 %, pour 90 % de conversion de la PL.

Ainsi, augmenter la température au-delà de 90 °C induit une perte de sélectivité significative pour ce système. Au vu de cette tendance, un test supplémentaire a été mené à plus basse température, à 70 °C. Après 6 h, 33 % d'AS a été formé, avec une sélectivité totale en faveur de ce produit. Par conséquent, mener la carbonylation en présence du système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{MeCN}/15 \text{ bar}$ à une température maximale de 90 °C permet de conserver une sélectivité totale en faveur de l'AS. Baisser davantage la température induit simplement un ralentissement de l'activité catalytique.

Cette observation nous pousse à faire l'hypothèse suivante : la faible sélectivité observée à basse pression pour des solvants tels que l'acétate d'éthyle ou l'acétone pourrait être due à une température trop élevée. Si la température « optimale » pour le système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{MeCN}/15 \text{ bar}$ est 90 °C, permettant une activité maximale tout en préservant une sélectivité totale, alors il est envisageable que pour d'autres solvants, la température optimale soit différente, et probablement inférieure à 90 °C.

Pour tester cette hypothèse, nous avons réalisé la carbonylation de la PL dans l'acétate d'éthyle à 70 °C sous 5 bar de CO. Après 6 h, 39 % d'AS a été obtenu, pour une conversion de PL de 43 %, soit une sélectivité de 91 %. Cette sélectivité est supérieure à celle à 90 °C (Tableau IV-7, entrée 19), qui n'était que de 76 %, et ce résultat semble confirmer la tendance selon laquelle la baisse de la température permet d'augmenter la sélectivité. Néanmoins, lorsqu'on prolonge la réaction dans l'acétate d'éthyle sous 5 bar de CO jusqu'à 16 h, alors seulement 73 % d'AS est obtenu, pour une conversion complète de PL. La sélectivité diminue au cours du temps, et finit par être égale à celle observée à 90 °C.

Une dernière vérification a été faite pour confirmer ou infirmer la tendance selon laquelle l'augmentation de la température induit une baisse de la sélectivité. Dong avait

observé une augmentation de l'activité pour la carbonylation du thiétane dans le DME à plus haute température. Néanmoins, dans son système, c'est le substrat lui-même qui dismute $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ pour générer l'espèce active, ce qui n'est probablement pas le cas lorsque la carbonylation de la PL est menée dans l'acétonitrile.

Nous avons donc conduit la carbonylation de la PL dans le toluène, un solvant non coordonnant, dans lequel nous supposons que c'est la PL qui dismute $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ pour générer l'espèce active. A 110 °C, après 6 h de réaction sous 5 bar de CO, 30 % d'AS a été formé, pour une conversion de PL de 63 %, soit une sélectivité de 48 %. A 90 °C, dans les mêmes conditions, 44 % d'AS avait été formé, pour une conversion de PL de 53 %, soit une sélectivité de 91 %. Ainsi, même dans le toluène, non coordonnant, bien que la conversion de la PL soit supérieure à plus haute température, la baisse de sélectivité est telle que le rendement en AS est moindre.

Nous en concluons que la carbonylation de la PL requiert des conditions de température plus douces que le thiétane, probablement à cause de la formation de davantage de sous-produits à haute température.

2.1.3 Performances du système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{MeCN}$ avec des charges catalytiques plus faibles

Nous avons ensuite voulu évaluer les performances du système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{MeCN}/15 \text{ bar}/90 \text{ °C}$ à des charges catalytiques plus basses : 2,5 et 1 mol% (Figure IV-3).

La baisse de la charge catalytique à 2,5 mol% a permis de conserver une bonne activité. 59 % d'AS a été obtenu après 6 h, et 92 % après 16 h de réaction, avec une sélectivité en faveur de l'AS préservée. En revanche, la baisse de la charge catalytique à 1 mol% a conduit à des performances plus modestes : après 16 h de réaction, 25 % d'AS est obtenu, et seulement 60 % après 72 h.

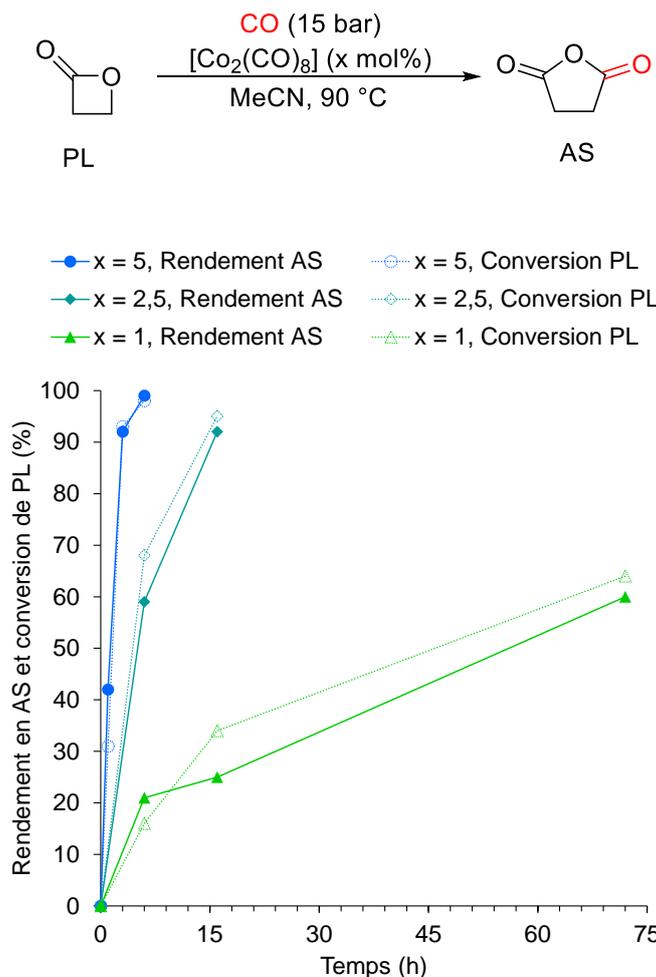


Figure IV-3 – Evolution du rendement en AS (trait continu) et de la conversion de la PL (trait pointillé) en fonction du temps, pour le système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{MeCN}/15 \text{ bar}/90 \text{ }^\circ\text{C}$, à 1, 2,5, ou 5 mol%.

Conditions : PL ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), mésitylène (étalon interne, 10 mol%), $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (x mol%), dans l'acétonitrile (2 mL), chauffés à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 à 72 h, sous 15 bar de CO. Conversions en PL et rendements en AS mesurés par GC-MS. Chaque point du graphe correspond à un test catalytique distinct.

2.1.4 Synthèse d'AS sur 5 et 10 mmol – purification et isolement

La carbonylation de la PL en AS a été menée sur plus grande échelle, dans des autoclaves de 50 mL.

Avec un chargement initial en PL de 5 mmol (au lieu de 1 mmol), après 8 h de chauffage, un rendement d'AS de 90 % a été mesuré par GC-MS, avec une conversion complète de la PL (Schéma IV-27).



Schéma IV-27 – Carbonylation de la PL en AS, à partir de 5 mmol de PL.

Conditions : PL (0,5-mol L⁻¹), mésitylène (étalon interne, 10 mol%), [Co₂(CO)₈] (5 mol%), dans l'acétonitrile (10 mL), chauffés à 90 °C pendant 8 h, sous 15 bar de CO.

Pour les autoclaves de 50 mL, il est possible de suivre l'évolution de paramètres tels que la pression ou la température dans le milieu (Figure IV-4). La courbe de pression prend la forme d'un plateau après environ 3 h de réaction, ce qui suggère que la réaction est terminée après cette durée. 3 bar de CO ont été consommés au cours de la réaction.

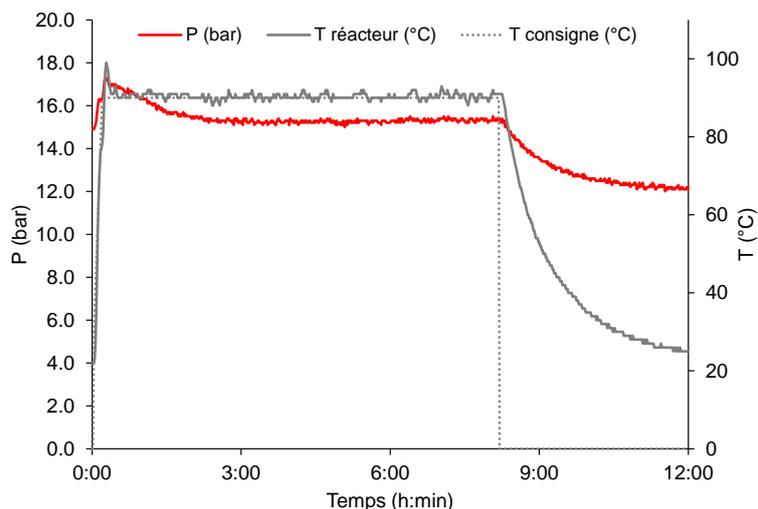


Figure IV-4 – Evolution de la pression (courbe rouge) et de la température (courbe grise continue) dans l'autoclave, ainsi que la température de consigne (courbe grise pointillée).

Le produit a également été isolé. Le mélange réactionnel, auquel a été ajouté 15 mL d'acétate d'éthyle, a été mis sous agitation à l'air pendant environ 2 h à température ambiante. Un précipité violet s'est formé au cours du temps. Une filtration sur Célite a permis de séparer ce précipité d'un filtrat transparent, légèrement rose. Après évaporation sous vide du filtrat, 409,1 mg d'un solide blanc légèrement rose a été obtenu, soit un rendement isolé de 82 %. L'analyse ¹H RMN confirme que le produit est bien l'AS, et ne permet pas de détecter d'impureté. La couleur du produit suggère tout de même la présence de résidus de cobalt, mais la pureté du produit n'a pas été évaluée. Une étape supplémentaire de recristallisation serait nécessaire pour purifier complètement le produit.

La même procédure a été appliquée pour la carbonylation de 10 mmol de PL (Schéma IV-28). Après 8 h de réaction, la PL a été entièrement convertie, 83 % d'AS a été mesuré par GC-MS, pour un rendement isolé de 83 % (830 mg). Environ 5 bar de CO ont été consommés (Figure IV-5).

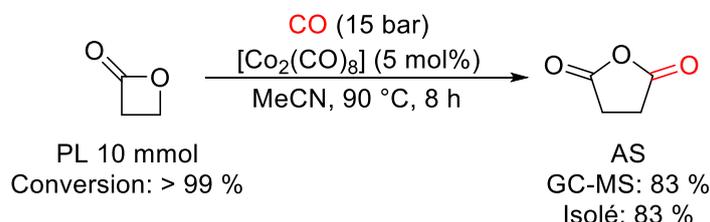


Schéma IV-28 – Carbonylation de la PL en AS, à partir de 10 mmol de PL.

Conditions : PL (0,5·mol L⁻¹), mésitylène (étalon interne, 10 mol%), [Co₂(CO)₈] (5 mol%), dans l'acétonitrile (20 mL), chauffés à 90 °C pendant 8 h, sous 15 bar de CO.

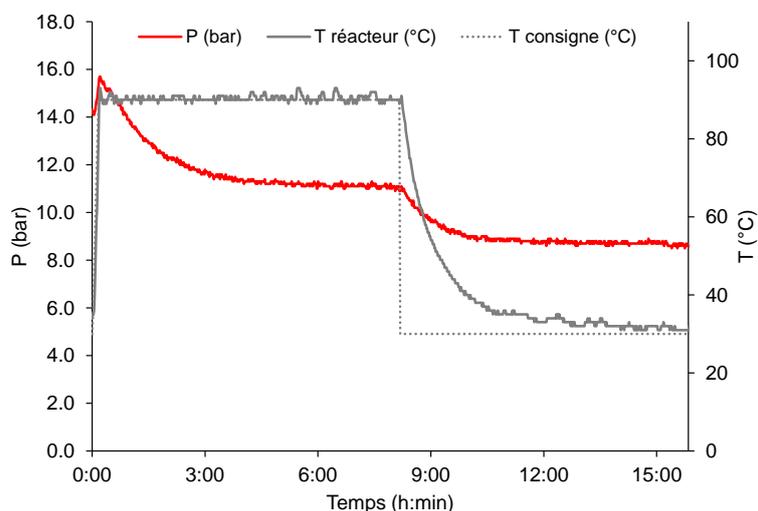


Figure IV-5 – Evolution de la pression (courbe rouge) et de la température (courbe grise continue) dans l'autoclave, ainsi que la température de consigne (courbe grise pointillée), durant la carbonylation de 10 mmol de PL, avec 5 mol% de [Co₂(CO)₈].

2.1.5 Bilan

En bilan de cette sous-partie, les tests catalytiques attestent que le concept imaginé pour la génération *in situ* d'une espèce susceptible de catalyser la carbonylation de la PL en AS à partir de [Co₂(CO)₈] et d'une base de Lewis a porté ses fruits.

Le criblage combiné de dix solvants et de trois pressions a montré que neuf d'entre eux étaient adéquats pour cette carbonylation, à condition de choisir une pression appropriée. Des performances et des tendances variées ont été constatées en termes de

conversion et de sélectivité, ce qui nous a permis d'émettre des hypothèses quant à la nature de l'espèce active pour chaque solvant.

Dans l'ensemble, la hausse de la pression en CO est néfaste à l'activité catalytique, ce qui est tout à fait contre-intuitif pour une réaction où le CO est lui-même un substrat. Exception faite du toluène, de l'anisole, de l'acétonitrile, et du CDM, la baisse de la pression s'accompagne d'une baisse de la sélectivité à 90 °C.

La paire acétonitrile/15 bar a constitué le meilleur choix de paramètres pour la carbonylation de la PL à 90 °C, permettant la synthèse quantitative d'AS après 6 h. Cette température s'est aussi avérée être le compromis optimal entre sélectivité et activité.

La charge catalytique a pu être abaissée à 2,5 mol%, pour laquelle un rendement de 92 % d'AS a été mesuré après 18 h de réaction. Les performances à 1 mol% de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ont été plus modestes, et seulement 60 % d'AS a été obtenu après 72 h de réaction.

Des synthèses sur plus grande échelle ont été menées, permettant d'obtenir l'AS avec des rendements isolés d'environ 80 % à partir de 5 ou 10 mmol de PL. Le procédé de purification choisi, bien que très simple à appliquer dans un laboratoire et sur petite échelle, ne serait probablement pas viable à plus grande échelle, puisqu'il conduit à la désactivation et à la perte du catalyseur après oxydation à l'air. En vue d'une application sur plus grande échelle, un procédé de séparation du catalyseur du produit devrait être développé pour éviter la perte du catalyseur.

Par rapport à l'état de l'art, et notamment au système de Coates (Schéma IV-1), notre procédé permet d'éviter la synthèse préalable d'acides de Lewis sophistiqués et du catalyseur. $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ est un catalyseur commercial, tout comme les solvants que nous avons choisis. La charge catalytique que nous utilisons dans notre étude est certes plus élevée que celle rapportée par Coates (0,3 mol%). Néanmoins, l'utilisation d'un réacteur maximisant la dissolution de CO dans le solvant pourrait amener à des gains de performances, et donc probablement à la baisse de la charge catalytique nécessaire pour la carbonylation.

En vue d'une application à plus grande échelle, une analyse techno-économique serait nécessaire pour évaluer l'avantage apporté par notre procédé par rapport aux procédés existants, ce qui sort de notre champ d'expertise. Nous pouvons tout de même avancer qu'un avantage indéniable de notre procédé est sa simplicité de mise en œuvre.

De tout aussi bonnes performances pourraient être trouvées avec des combinaisons de paramètres différentes. Par exemple, le choix initial de la température lors du criblage de la pression et du solvant était tout à fait arbitraire. A 90 °C, c'est la paire MeCN/15 bar qui a été la plus performante, mais si nous avons travaillé à 110 °C, la sélectivité de ce système aurait été plus faible, et à 70 °C, c'est l'activité qui aurait été plus faible. Il est tout à fait envisageable qu'une autre paire solvant/pression puisse être plus performante à ces températures, et aurait été alors choisie pour la suite de l'étude.

Afin de chercher à mieux estimer l'applicabilité de ce procédé, nous l'avons évalué en présence d'autres substrats : des dérivés de la PL, la β -butyrolactone (BBL), et la γ -butyrolactone (GBL), et l'isomère de la PL, l'acide acrylique (AA), et ses dérivés, l'acide crotonique (AC), l'acide méthacrylique (AM), et l'acide pent-2-énoïque.

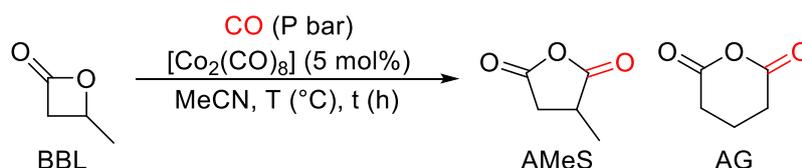
2.2 Carbonylation de la β -butyrolactone et de la γ -butyrolactone

La carbonylation de la BBL peut mener à la formation de deux produits : l'anhydride méthylsuccinique (AMeS), comportant un cycle à 5 chaînons, ou l'anhydride glutarique (AG), comportant un cycle à 6 chaînons. L'AG, lorsqu'il a été observé, a été détecté à l'état de traces (< 2 %), c'est donc le rendement et la sélectivité en AMeS qui ont été utilisés comme indicateurs pour évaluer les performances du système catalytique.

La carbonylation de la BBL a été tout d'abord menée en présence du système optimal trouvé précédemment pour la PL : sous 15 bar de CO, en présence de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (5 mol%), dans l'acétonitrile, seules des traces d'AMeS ont été observées par GC-MS (Tableau IV-8, entrée 1).

Comme précédemment décrit au Chapitre 2, la carbonylation de la BBL peut demander plus d'énergie, étant donné l'encombrement stérique du substituant méthyle sur le carbone électrophile de la lactone. Nous avons donc mis en œuvre des tests à 110 °C et 130 °C. A 110 °C, 48 %, 67 % et 62 % d'AMeS ont été mesurés après respectivement 16 h, 39 h et 72 h de réaction, tandis que la conversion de la BBL a progressé de 68 %, à 87 % et 94 % (Tableau IV-8, entrées 2 à 4). A 130 °C, la BBL était entièrement convertie après 39 h de réaction, pour un rendement de seulement 38 % (Tableau IV-8, entrée 5). Ces tendances sont similaires à ce que nous avons observé avec la PL. Augmenter la température à 110 °C permet d'observer davantage d'activité, mais avec une sélectivité limitée (66 % à conversion quasi complète), qui l'est encore plus à 130 °C (38 % à conversion complète).

Tableau IV-8 – Optimisation des conditions réactionnelles pour la carbonylation de la BBL vers l'AMeS.



Entrée	P (bar)	T (°C)	t (h)	Conversion de la BBL (%)	Rendement en AMeS (%)	Sélectivité en faveur de l'AMeS (%)	Rendement en AG (%)
1	15	90	6	< 1	3	> 99	0
2	15	110	16	68	48	71	1
3	15	110	39	87	67	77	2
4	15	110	72	94	62	66	1
5	15	130	39	> 99	38	38	1
6	50	110	16	29	31	> 99	0
7	50	110	72	54	34	63	0

Conditions : BBL (0,5 mol·L⁻¹), mésitylène (étalon interne, 10 mol%), et [Co₂(CO)₈] (5 mol%) dans l'acétonitrile (2 mL), chauffés à la température indiquée pendant le temps indiqué sous la pression indiquée de CO. Conversions en BBL et rendements en AMeS et GA mesurés par GC-MS. A cause des incertitudes de la méthode d'analyse, des conversions inférieures aux rendements ont pu être obtenues, et dans ce cas, la valeur de la sélectivité a été rapportée à hauteur de > 99 %.

Afin d'améliorer la sélectivité, l'étude de la carbonylation de la PL nous avait montré que la diminution de la température pouvait être favorable, au prix d'une baisse de l'activité. Néanmoins, la baisse de l'activité à 90 °C est telle qu'il semble que la diminution de la température ne soit pas le levier le plus pertinent pour améliorer la sélectivité.

L'étude de la carbonylation de la PL nous avait également indiqué que l'augmentation de la pression pouvait améliorer la sélectivité. A 110 °C, sous 50 bar de CO, c'est ce que nous observons aussi pour la BBL, puisque 31 % d'AMeS est formé, avec une sélectivité complète en faveur de ce produit (Tableau IV-8, entrée 6). Toutefois, un chauffage prolongé à 72 h ne conduit pas à une progression de la réaction de carbonylation. Tandis que 54 % de BBL a été convertie, seulement 34 % d'AMeS a été formé, soit un rendement similaire à celui à 16 h, pour une sélectivité de 63 % (Tableau IV-8, entrée 7).

A ce stade de l'étude, la carbonylation de la BBL n'a pas été davantage optimisée. D'autres leviers d'action pour améliorer les performances du système pourraient être investigués. En particulier, un changement de solvant impacterait la spéciation de l'espèce active, et donc à une activité et une sélectivité peut-être meilleures.

Des tentatives ont également été menées en utilisant la γ -butyrolactone (GBL) comme substrat, mais aucune activité n'a été observée, et la GBL n'a pas du tout été convertie.

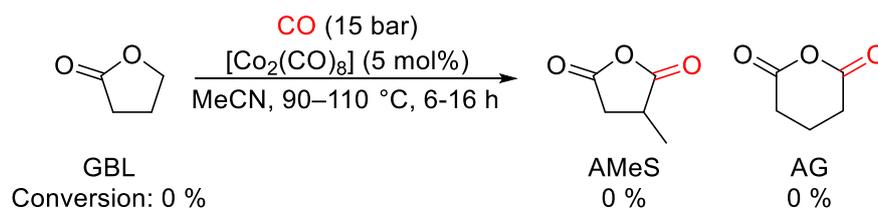


Schéma IV-29 – Tentative de carbonylation de la GBL.

Conditions : GBL (0,5 mol·L⁻¹), mésitylène (étalon interne, 10 mol%), et [Co₂(CO)₈] (5 mol%) dans l'acétonitrile (2 mL), chauffés à 90 °C pendant 6 h, ou à 110 °C pendant 16 h, sous 15 bar de CO.

Conversion en GBL et rendements en AMeS et GA mesurés par GC-MS.

2.3 Carbonylation de l'acide acrylique

Contrairement à la BBL et la GBL, l'étude de la carbonylation de l'acide acrylique (AA) a été menée d'une manière plus complète, afin de mieux comprendre le potentiel de ce nouveau substrat pour la synthèse d'AS par carbonylation. Le même criblage de solvants et de pressions que celui fait pour son isomère, la PL, a donc été appliqué à l'AA. L'objectif a été d'évaluer les performances catalytiques des paires solvant/pression pour l'AA, et de les comparer à celles observée pour la PL.

D'un point de vue thermodynamique, il est à noter que la carbonylation de l'AA est moins favorable que celle de la PL, avec une différence d'enthalpie libre pour la carbonylation d'AA en AS de -13.5 kcal·mol⁻¹, et de -18.1 kcal·mol⁻¹ pour la carbonylation de PL en AS.^d

Pour cette étude, le modèle mécanistique a été imaginé par analogie avec celui proposé pour la PL (Schéma IV-30). La dismutation *in situ* de [Co₂(CO)₈] générerait l'espèce active [AL]⁺[Co(CO)₄]⁻. [Co(CO)₄]⁻ s'additionnerait en position β de l'acide acrylique, avec l'assistance de l'acide de Lewis cationique [AL]⁺, pour former l'intermédiaire Co-alkyle, le même que celui proposé pour la PL. La suite du cycle catalytique serait alors identique à celui de la PL.

^d Energies libres calculées par DFT. Voir Chapitre 5 pour les paramètres.

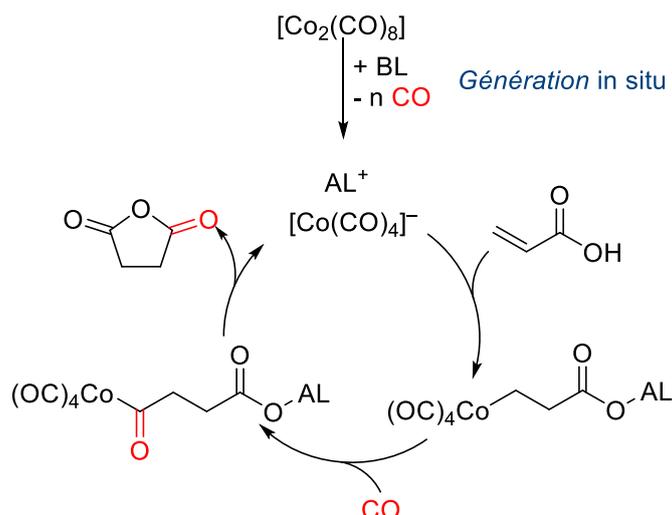
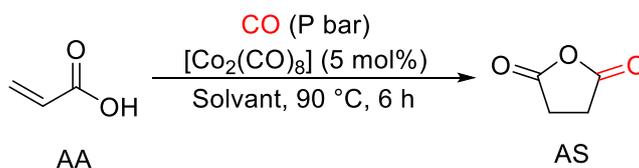


Schéma IV-30 – Modèle mécanistique proposé pour la carbonylation de l'AA vers l'AS, en présence de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et d'une base de Lewis.

Trente carbonylations ont été menées pour cribler dix solvants et trois pressions, et les résultats sont rapportés dans le Tableau IV-9. Les conversions d'AA et rendements en AS ont été mesurés par GC-MS. Lors de certains tests, de l'acide propionique (AP) a pu également être détecté, issu de l'hydrogénation de l'AA. Comme son pic se superpose à celui de l'AA, certains conversions d'AA n'ont alors pas pu être déterminées avec suffisamment de précision lorsque le pic d'AP était trop large. Malgré nos efforts, nous n'avons pas pu trouver de méthode GC-MS permettant d'éviter cette superposition. Certaines données de conversions et de sélectivités manquent donc dans le tableau de résultats, et ont été notées « n.d. ».

Tableau IV-9 – Etude de l'influence du solvant et de la pression sur le rendement et la sélectivité en faveur de l'AS après carbonylation de l'AA.



Entrée	Solvant	P (bar)	Conversion de l'AA (%)	Rendement en AS (%)	Sélectivité en faveur de l'AS (%)
1 ^a	Toluène	5	46	4	9
2 ^a		15	53	26	49
3 ^a		50	63	20	32
4	Anisole	5	36	8	22
5		15	59	25	44
6		50	59	30	51
7 ^a	MeCN	5	n.d.	20	n.d.
8 ^a		15	84	57	68
9 ^a		50	67	52	78
10	CDM	5	44	11	24
11		15	86	55	64
12		50	39	28	72
13 ^a	1,4-dioxane	5	60	17	28
14 ^a		15	n.d.	27	n.d.
15		50	45	14	31
16 ^a	DME	5	n.d.	25	n.d.
17 ^a		15	n.d.	30	n.d.
18		50	67	36	54
19	Acétate d'éthyle	5	43	13	30
20 ^a		15	n.d.	42	54
21		50	53	32	60
22 ^a	Acétone	5	47	24	50
23		15	> 99	65	65
24 ^a		50	83	65	78
25 ^a	THF	5	n.d.	17	n.d.
26 ^a		15	n.d.	24	n.d.
27		50	66	35	53
28	DMF	5	26	0	0
29		15	n.d.	0	n.d.
30		50	18	0	0

Conditions : AA (0,5 mol·L⁻¹), mésitylène (étalon interne, 10 mol%), et [Co₂(CO)₈] (5 mol%) dans le solvant (2 mL), chauffés à 90 °C pendant 6 h sous la pression indiquée de CO. Conversions en AA et rendements en AS mesurés par GC-MS. A cause des incertitudes de la méthode d'analyse, des conversions inférieures aux rendements ont pu être obtenues, et dans ce cas, la valeur de la sélectivité a été rapportée à hauteur de > 99 %. A cause de la superposition avec d'autres pics sur le chromatogramme, la conversion en AA n'a pas toujours pu être mesurée, et notée alors « n.d. ». ^aAcide propionique détecté par GC-MS.

Description des résultats. Dans l'ensemble, l'activité catalytique pour la carbonylation de l'AA a été bien plus modérée que pour la PL, et les tendances en fonction du solvant et de la pression ont été différentes.

L'acétonitrile et l'acétone sont les deux solvants qui se démarquent de ce criblage, et présentent les meilleurs résultats en catalyse. 57 % et 72 % d'AS sont formés dans l'acétonitrile sous respectivement 15 et 50 bar de CO, avec une sélectivité de 68 % et 82 % (Tableau IV-9, entrées 8 et 9). Dans l'acétone, 65 % d'AS est formé à 15 et 50 bar de CO, avec une sélectivité de 65 et 78 % (Tableau IV-9, entrées 23 et 24).

Comme pour la PL, l'activité catalytique est similaire dans le toluène et l'anisole, mais contrairement à la PL, il est défavorable de baisser la pression à 5 bar, aussi bien en termes de rendement (< 8%), que de sélectivité (< 22 %) (Tableau IV-9, entrées 1 à 6). Il est indifférent de mener la carbonylation de l'AA à 15 ou 50 bar, avec des rendements allant de 20 à 30 %, et des sélectivités allant de 32 à 51 %.

Le CDM, le 1,4-dioxane, et l'acétate d'éthyle présentent les mêmes tendances. Une pression de 15 bar permet un rendement maximal, à hauteur respectivement de 55, 27, et 32 % (Tableau IV-9, entrées 11, 14, et 20).

Comme pour la PL, le rendement de la carbonylation de l'AA dans le DME ne dépend pas de la pression, avec des rendements de l'ordre de 25 à 36 % (Tableau IV-9, entrées 16 à 18).

Dans le THF, le rendement est maximal à haute pression : 35 % (Tableau IV-9, entrées 25 à 27).

Dans le DMF, aucune trace d'AS n'a été détectée, quelle que soit la pression (Tableau IV-9, entrées 28 à 30).

Un point commun a été trouvé pour tous les solvants : la sélectivité en faveur de l'AS augmente avec la pression de CO.^e

Discussion. La faible sélectivité. Le premier point que nous aimerions discuter, qui constitue une différence notable d'avec la carbonylation de la PL, est la faible sélectivité en faveur de l'AS constatée lors de la carbonylation de l'AA. Au maximum, elle n'atteint que

^e Dans la limite des sélectivités que nous avons pu calculer.

78 %, dans l'acétonitrile à 50 bar (avec une conversion incomplète de l'AA). Une partie de l'AA est donc consommée pour former une autre espèce.

Un premier responsable de cette faible sélectivité pourrait être l'acide propionique (AP). Celui-ci n'a pas été quantifié par GC-MS, car son pic se superpose avec celui de l'AA. Mais en général, il semble présent plutôt à l'état de traces (estimé à moins de 5 %), et sa formation, même si elle consomme de l'AA, n'est pas assez importante pour rendre compte de la perte d'AA.

Comme aucun autre sous-produit n'a pu être identifié par GC-MS, une hypothèse a été proposée : au cours du traitement de la réaction, un sous-produit aurait pu être filtré par la Célite, et n'aurait donc pas pu être analysé. Une nouvelle réaction de carbonylation a donc été menée, mais avec un traitement différent.

Recherche d'un sous-produit potentiel par analyse RMN. Les conditions les plus défavorables à la sélectivité ont été choisies, afin de maximiser la formation de sous-produits. Dans le toluène à 5 bar, 4 % d'AS avait été obtenu après 6 h, avec une sélectivité de 8 % (Tableau IV-9, entrée 1). La réaction a été répétée dans du toluène deutéré, en vue d'une analyse RMN (Schéma IV-31). Après 18 h à 90 °C, l'autoclave a été refroidi. Le brut réactionnel était hétérogène, constitué d'une solution jaune très pâle et d'un solide violet insoluble. Le mélange a été centrifugé, et un échantillon du surnageant a été prélevé pour une analyse RMN (Figure IV-6).

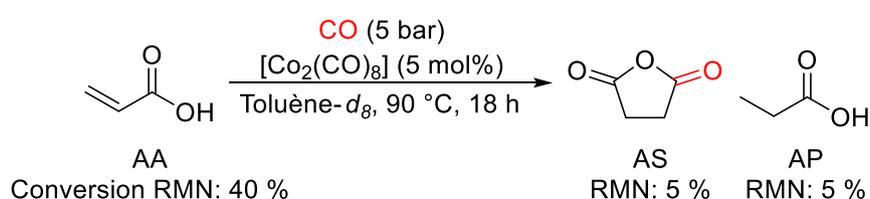


Schéma IV-31 – Carbonylation de l'AA en AS, pour identifier des sous-produits.

Conditions : AA (0,5 mol·L⁻¹), mésitylène (étalon interne, 10 mol%), et [Co₂(CO)₈] (5 mol%) dans le toluène-*d*₈ (2 mL), chauffés à 90 °C pendant 18 h sous 5 bar de CO. Conversion en AA et rendements en AS et AP mesurés par RMN.

Les pics de l'AA, de l'AS et de l'AP ont été identifiés, et intégrés par rapport au mésitylène : 5 % d'AS et 5 % d'AP ont été formés, pour une conversion d'AA de 60 %. Il manque donc 30 % au bilan de masse, mais aucun autre sous-produit n'a pu être détecté.

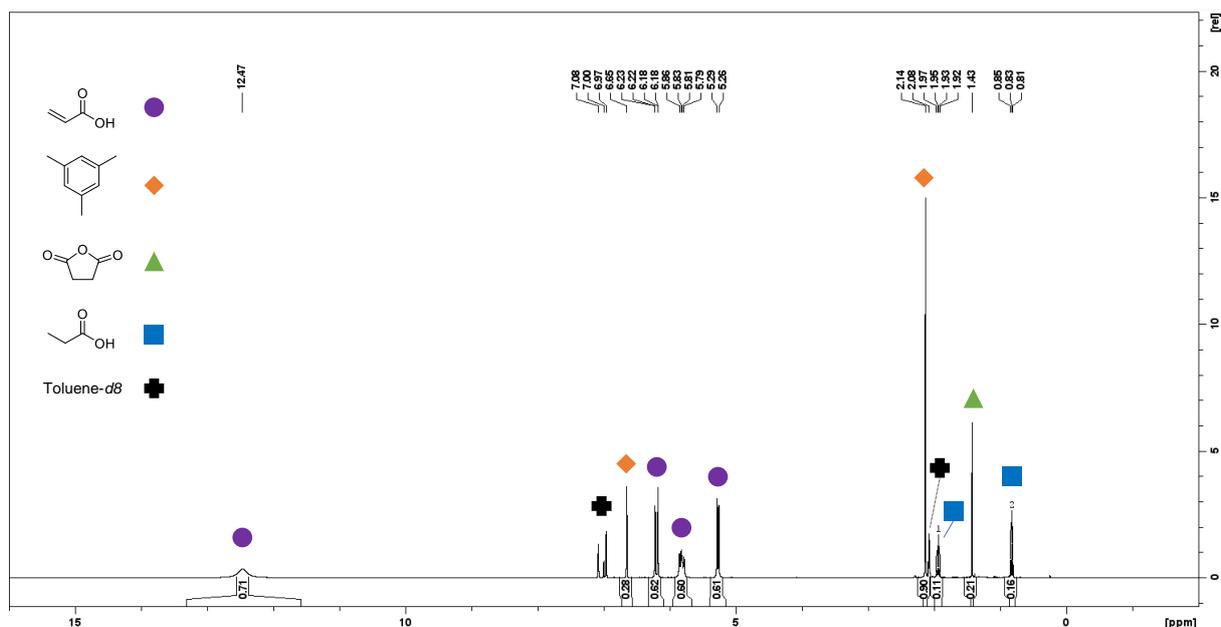


Figure IV-6 – RMN ^1H du surnageant après centrifugation du brut réactionnel issu de la carbonylation de l'AA dans le toluène- d_8 , sous 5 bar de CO.

Si l'AA manquant n'est pas présent dans le surnageant, alors une autre hypothèse se présente. Il pourrait avoir été converti pour former le solide violet, aussi présent dans le brut réactionnel.

Réaction entre l'AA et $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$: le complexe lilas $[\text{Co-AA}]$. Afin d'identifier ce solide violet, nous avons d'abord voulu comprendre quelle était la nature de l'interaction entre l'AA et $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$. Pour cela, ces deux composés ont été chauffés à $90\text{ }^\circ\text{C}$ dans l'hexane dans un ballon, pendant environ 30 min, sous flux d'argon. Un dégagement gazeux a été observé. Le mélange, initialement homogène et marron, a été transformé en un mélange hétérogène, composé d'un solide violet, d'un aspect très similaire à celui observé après la carbonylation précédente, et d'un surnageant complètement transparent, indice que $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ a été entièrement converti. Après évaporation du solvant, 239,9 mg d'un solide lilas a été obtenu, $[\text{Co-AA}]$ (Schéma IV-32).

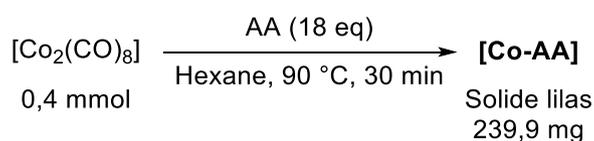


Schéma IV-32 – Synthèse du complexe $[\text{Co-AA}]$.

Ce solide est insoluble dans l'acétone, le toluène, le DMF, et l'acétonitrile, ce qui nous a empêché de réaliser une analyse RMN de ce composé, ou de le cristalliser pour une analyse DRX.

En revanche, la spectroscopie infrarouge a pu fournir des informations sur la structure (Figure IV-7).

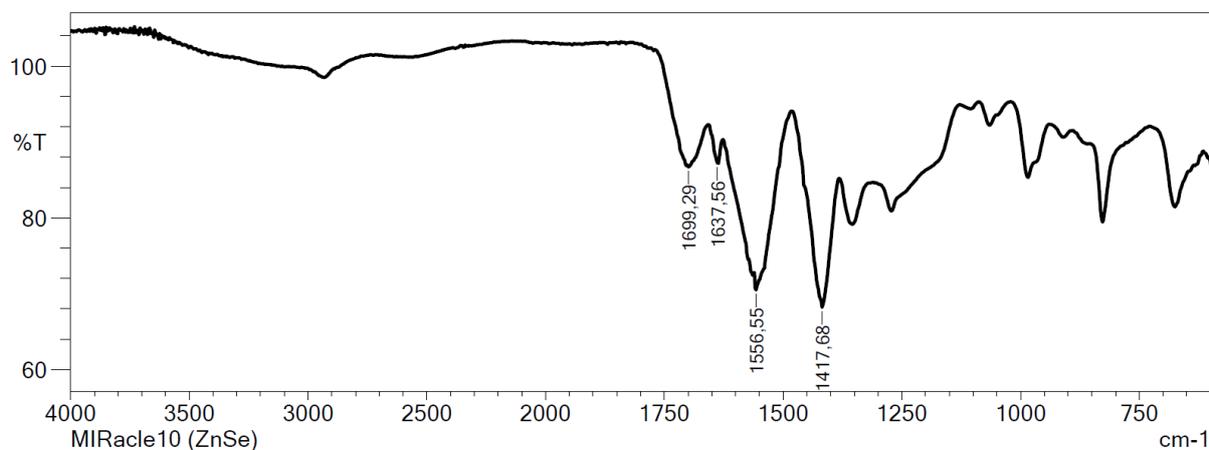


Figure IV-7 – Spectre infrarouge du complexe [Co-AA].

Tout d'abord nous constatons l'absence de bandes caractéristiques des ligands carbonyles : ni celles de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, entre 1850 et 2100 cm^{-1} ,³¹ ni celle de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$,³² entre 2000 et 2100 cm^{-1} , ni celle de l'anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ autour de 1890 cm^{-1} .³³ Nous en déduisons que [Co-AA] ne porte aucun ligand carbonyle.

Le spectre infrarouge du complexe $[\text{Co}(\text{acrylate})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, de couleur lilas, a été rapporté,³⁴ et présente des similarités avec celui de [Co-AA] : la bande à 1638 cm^{-1} correspond aux vibrations d'une liaison C=C, et les deux bandes fortes à 1557 cm^{-1} et 1418 cm^{-1} correspondent aux vibrations antisymétriques et symétriques de la liaison C=O d'un carboxylate. Il est donc probable qu'un anion acrylate soit coordonné au cobalt.

Les bandes caractéristiques de l'acide acrylique sont aussi présentes :³⁵ une bande large autour de 3000 cm^{-1} , due aux vibrations de la liaison O-H du groupement COOH ; une bande à 1699 cm^{-1} , caractéristique de la liaison C=O, conjuguée à une liaison C=C ; les deux bandes attendues pour la liaison C=C sont superposées à d'autres bandes, dans la région 1615–1635 cm^{-1} . La synthèse de [Co-AA] ayant été conduite en milieu anhydre, et par analogie avec le complexe hydraté $[\text{Co}(\text{acrylate})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, nous pouvons penser que de l'acide acrylique solvate le complexe [Co-AA].

Ainsi, nous proposons pour [Co-AA] la structure représentée dans le Schéma IV-33.



Schéma IV-33 – Structure proposée pour le complexe lilas [Co-AA].

Cette structure, incluant notamment la solvatisation de molécules d'AA, permet d'expliquer la masse obtenue suite à la synthèse de [Co-AA]. Sans solvatisation, si le rendement est de 100 %, la masse théorique obtenue de [Co(acrylate)₂] devrait être de 160,8 mg, soit bien inférieure à la masse mesurée de 239,9 mg. Cette masse nous permet d'estimer le nombre moyen de molécules d'AA solvatant le complexe : $n = 1,4$.

Retour au solide violet observé en fin de carbonylation. Le solide violet, observé après la carbonylation d'AA dans le toluène sous 5 bar, a également été analysé en infrarouge (Figure IV-8), et présente les mêmes bandes que [Co-AA], ce qui confirme que les conditions de carbonylation peuvent amener à la formation de [Co(acrylate)₂·n(AA)].

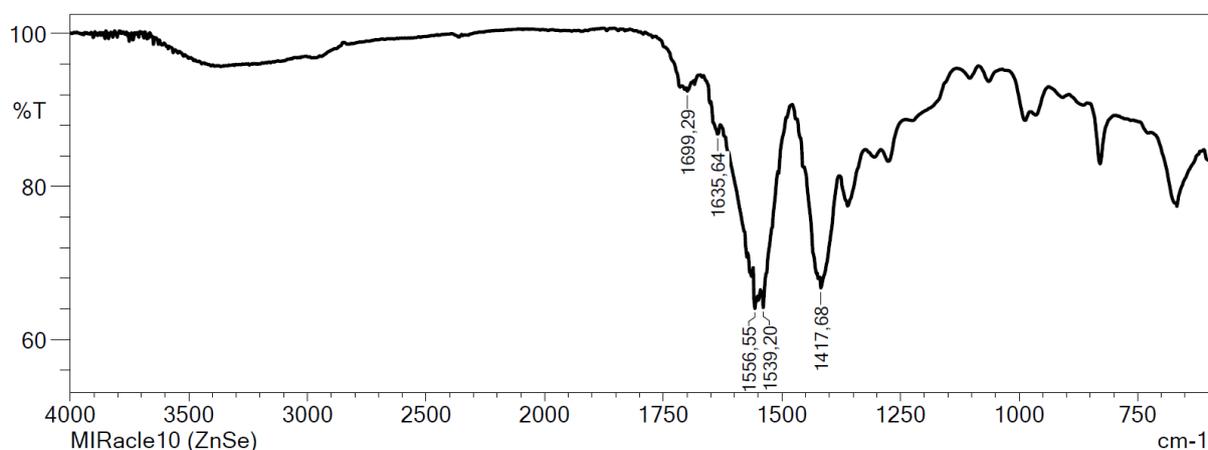


Figure IV-8 – Spectre infrarouge du solide violet issu de la carbonylation de l'AA dans le toluène.

Enfin, la formation de ce complexe explique aussi les 30 % manquant au bilan de masse. En présence d'une charge catalytique de [Co₂(CO)₈] de 5 mol%, soit 10 mol% d'atomes de cobalt, au moins 20 % d'AA peut être coordonné au Co^{II} sous la forme d'acrylate, et 10 % sous la forme d'AA solvatant ($n = 1$).

Ainsi, ce serait bien la formation du complexe lilas [Co(acrylate)₂·n(AA)] qui conduirait à la faible sélectivité observée lors de la carbonylation de l'AA. Si [Co₂(CO)₈] (x mol%) est entièrement converti en [Co(acrylate)₂·n(AA)], alors $x(2+n)$ % d'AA sont consommés et pas carbonylés. Ceci explique pourquoi la sélectivité de la réaction augmente avec la pression de CO. En favorisant la coordination de ligands carbonyles plutôt que celle de l'acrylate, une pression élevée de CO permet de stabiliser les différentes espèces de carbonyles de cobalt.

Au vu de sa structure, il semble extrêmement improbable que [Co(acrylate)₂·n(AA)] soit capable de catalyser la carbonylation, et constitue donc un produit de désactivation du catalyseur. Le profil réactionnel décrit au Chapitre 3 (Figure III-1) pour la carbonylation de

l'AA en présence de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ appuie également cette hypothèse. La courbe du rendement en fonction du temps prend la forme d'un plateau et n'augmente plus, alors que l'AA n'a pas été entièrement converti, ce qui ne peut être expliqué que par une désactivation du catalyseur.

Quelle espèce active dans le toluène et l'anisole ? Si le modèle mécanistique proposé au Schéma IV-30 peut être valable en présence de solvants présentant une basicité de Lewis suffisante, comme l'acétonitrile ou l'acétone, il ne permet pas d'expliquer l'activité observée dans le toluène et l'anisole.

En effet, pour la carbonylation de la PL, nous avons proposé que ce soit la PL elle-même qui dismute $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ pour former l'espèce active de type $[\text{AL}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. En présence d'AA, cette dismutation n'a pas lieu, puisque la réaction entre $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ donne le produit de désactivation $[\text{Co}(\text{acrylate})_2 \cdot n(\text{AA})]$.

Comme modèle alternatif, nous pouvons revenir à celui présenté au Chapitre 3 : plutôt qu'une comparaison à la carbonylation de la PL, nous pouvons nous appuyer sur une analogie avec la réaction d'hydroformylation, et proposer que l'espèce active soit l'hydrure de tétracarbonyle de cobalt $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$, formé par déprotonation de l'AA par $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (Schéma IV-34).

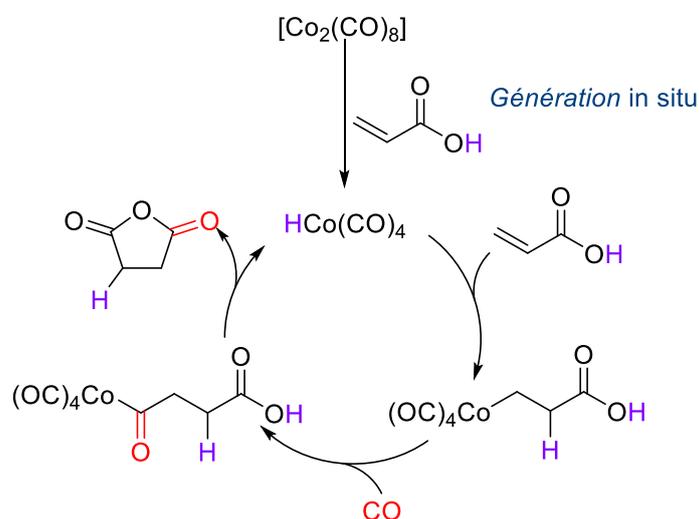


Schéma IV-34 – Modèle mécanistique proposé pour la carbonylation de l'AA dans le toluène et l'anisole.

2.4 Carbonylation des acides crotonique, méthacrylique, et pent-2-énoïque

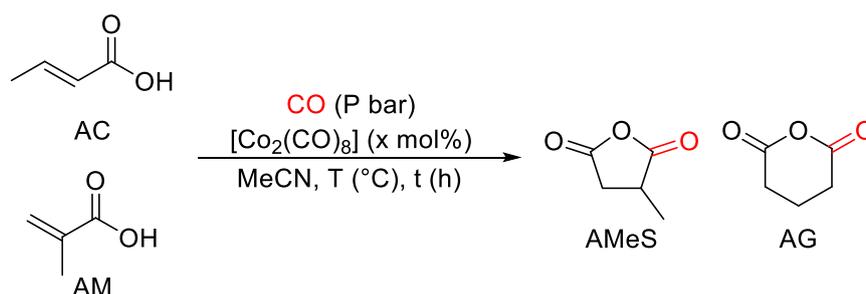
La carbonylation des acides crotonique (AC) et méthacrylique (AM) a été menée avec le système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{MeCN}$ (Tableau IV-10). L'anhydride méthylsuccinique (AMeS) est le produit de carbonylation principal, mais des traces d'anhydride glutarique (AG) ont également pu être observé lors de la carbonylation de l'AC.

Sous 15 bar de CO, après 6 h à 90 °C, pour une charge catalytique de 5 mol% de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, l'AMeS a été formé à hauteur de respectivement 13 et 5 % à partir d'AC ou d'AM (Tableau IV-10, entrées 2 et 10). Dans ces conditions, 57 % d'AS avait été obtenu à partir d'AA (Tableau IV-9, entrée 8). L'encombrement stérique causé par la présence du groupement méthyle sur l'insaturation du substrat induit donc une baisse de l'activité catalytique, que le méthyle soit en position α ou β par rapport à COOH.

La modification de la pression à 5 ou 50 bar pour la carbonylation de l'AC provoque une baisse du rendement, de 13 % à 7 % et 2 % (Tableau IV-10, entrées 1 et 3). L'augmentation de la température à 110 °C n'améliore pas le rendement (16 %, Tableau IV-10, entrée 4). Un chauffage prolongé à 110 °C ne permet qu'une faible progression de la conversion de l'AC, de 40 % à 6 h, à 54 % à 20 h, pour un rendement final de 23 % (Tableau IV-10, entrée 5). L'augmentation de la température à 150 °C est néfaste à l'activité catalytique (Tableau IV-10, entrée 6).

Puisque la variation de la température et de la pression ne permet pas d'obtenir un rendement supérieur à 23 % en présence du système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{MeCN}$, nous avons décidé d'augmenter la charge catalytique à 10 mol%. Dans ces conditions, 46 % d'AMeS a été formé après 6 h avec une conversion de 76 %, 59 % après 18 h avec une conversion de 95 %, et 68 % après 100 h avec une conversion complète de l'AC, et donc une sélectivité maximale de 68 % (Tableau IV-10, entrées 7 à 9). Dans ces mêmes conditions, 70 % d'AM est converti pour donner un rendement de 29 % en AMeS après 100 h (Tableau IV-10, entrée 11).

Tableau IV-10 – Optimisation de la température pour la carbonylation de l'AC et l'AM vers l'AMeS.



Entrée	Acide	x (mol%)	P (bar)	T (°C)	t (h)	Conversion de l'acide (%)	Rendement en AMeS (%)	Sélectivité en faveur de l'AMeS (%)	Rendement en AG (%)
1	AC	5	5	90	6	33	7	21	0
2	AC	5	15	90	6	26	13	50	Traces
3	AC	5	50	90	6	26	2	8	0
4	AC	5	15	110	6	40	16	40	Traces
5	AC	5	15	110	20	54	23	43	Traces
6	AC	5	15	150	6	30	5	17	Traces
7	AC	10	15	110	6	76	46	61	3
8	AC	10	15	110	18	95	59	62	4
9	AC	10	15	110	100	> 99	68	68	1
10 ^a	AM	5	15	90	6	n.d.	5	n.d.	0
11	AM	10	15	110	100	70	29	41	0

Conditions : AC ou AM (0,5 mol·L⁻¹), mésitylène (étalon interne, 10 mol%), et [Co₂(CO)₈] (x mol%) dans l'acétonitrile (2 mL), chauffés à la température indiquée pendant le temps indiqué sous la pression indiquée de CO. Conversions en AC et AM et rendements en AMeS et GA mesurés par GC-MS. ^aLa conversion de l'AM n'a pas été déterminée car sa calibration n'avait pas été faite.

Malgré ces résultats catalytiques modestes, ce système a le mérite de débloquent la carbonylation de l'AC et de l'AM en AMeS, contrairement au système [Co₂(CO)₈]/dcpe présenté au Chapitre 3, pour lequel seules des traces de produit avait pu être détectées.

A conditions égales, l'AC semble plus facilement carbonylé que l'AM, ce qui est surprenant si on se réfère au modèle mécanistique présenté au Schéma IV-21. L'intermédiaire Co-alkyle de l'AC, [Co-alkyle-AC] porte le groupement méthyle en β du carboxylate, c'est-à-dire en α du Co, alors que l'intermédiaire [Co-alkyle-AM] porte à l'inverse le groupement méthyle en β du Co. En termes stériques, la formation du complexe [Co-alkyle-AM] devrait être donc plus favorable que celle de [Co-alkyle-AC]. Les résultats catalytiques indiquent cependant que cela ne conduit pas forcément à une meilleure activité.

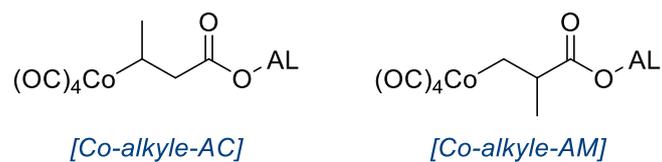


Schéma IV-35 – Intermédiaires Co-alkyles attendus lors de la carbonylation de l'AC et de l'AM.

Comme pour l'AA, la sélectivité en faveur du produit de carbonylation est modérée. Cela est probablement dû à la formation d'espèces similaires à [Co-AA], à savoir [Co(crotonate)₂·n(AC)] et [Co(méthacrylate)₂·n(AM)], qui consomment du substrat tout en désactivant le catalyseur.

3 Conclusion et perspectives

En résumé de ce chapitre, notre investigation de l'activité de systèmes catalytiques constitués de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et d'un solvant base de Lewis s'est révélée fructueuse pour la carbonylation en anhydride cyclique de β -propiolactone, de β -butyrolactone, d'acide acrylique, d'acide crotonique et d'acide méthacrylique. Les meilleurs résultats pour chacun de ces substrats sont rappelés dans le Schéma IV-36.

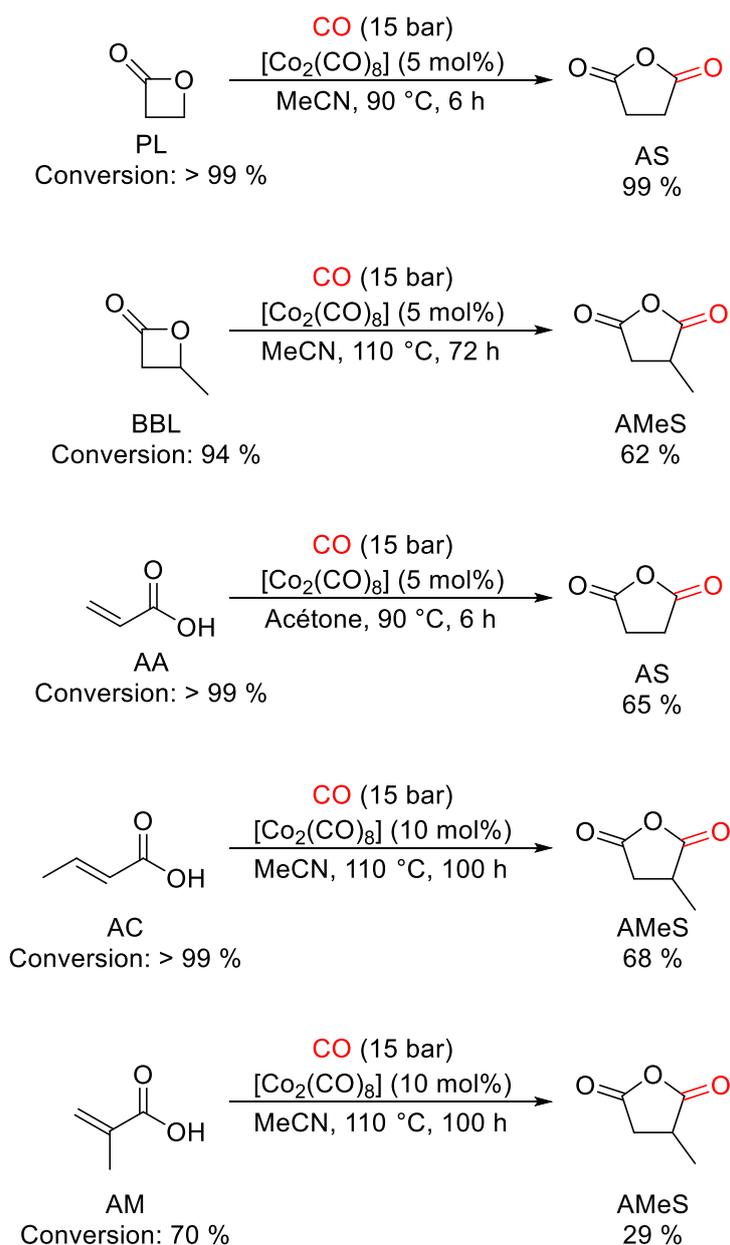


Schéma IV-36 – Récapitulatif des meilleurs résultats de carbonylation pour les différents substrats testés dans cette étude.

Pour la carbonylation de la PL, nous avons vu qu'il était possible de diminuer la charge catalytique jusqu'à 2,5 mol%, sans perte excessive d'activité, et d'augmenter l'échelle de la réaction jusqu'à l'échelle du gramme. La recristallisation de l'anhydride succinique serait une étape supplémentaire de traitement pour s'assurer de la pureté du produit.

Cette réinvestigation de la carbonylation d'hétérocycles montre que des acides de Lewis sophistiqués comme ceux décrits par Coates ne sont pas forcément nécessaires pour la carbonylation de lactones simples comme la PL. Toutefois, à ce jour, notre système reste peu efficace pour des lactones substituées, et requiert une charge catalytique plus élevée.

En vue d'une application, la recherche d'un système plus performant est nécessaire, aussi bien pour diminuer la charge catalytique, que pour augmenter le rendement de carbonylation de dérivés de PL. Pour cela, une piste d'exploration pourrait être l'utilisation d'autres solvants base de Lewis, notamment des nitriles. Pour que le système reste « simple », les solvants utilisés doivent être accessibles et peu chers. La modulation de la coordination des solvants base de Lewis pourrait aussi être faite grâce à un mélange de solvants, l'un coordonnant, l'autre non coordonnant. Une autre piste serait l'étude *in situ* des complexes formés lors de la carbonylation de BBL par exemple, afin de comprendre les limitations du rendement pour ce substrat.

Le comportement de la PL et de son isomère l'AA en carbonylation sont différents : la carbonylation de l'AA conduit à une bien moindre sélectivité en faveur de l'AS, à cause de la formation du complexe lilas $[\text{Co}(\text{acrylate})_2 \cdot n(\text{AA})]$. Une amélioration du procédé pour l'AA devrait constituer dans l'évitement de cette voie de désactivation. Le système catalytique décrit au Chapitre 3, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{ligands phosphines}/\text{H}_2$, semble mieux remplir ce rôle que le système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{BL}$. Pour la PL, les deux systèmes sont tout aussi efficaces l'un que l'autre.

Même si les rendements en anhydrides cycliques à partir d'AC et d'AM sont modérés, et requièrent l'application d'une charge catalytique plus élevée, l'observation d'une certaine activité de carbonylation reste positive. Le système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{ligands phosphines}/\text{H}_2$ du Chapitre 3 n'avait pas permis d'observer plus de 2 % d'AMeS. Aussi, la rationalisation de la différence d'activité entre ces deux systèmes pourrait nous fournir la clef pour l'optimisation d'un système plus approprié à la carbonylation de dérivés d'acide acrylique, et donc ouvrir l'étendue de ce procédé de carbonylation.

4 Références

- (1) Pietraru, M.-H.; Ponsard, L.; Lentz, N.; Nicolas, E.; Cantat, T. Procédé De Préparation D'anhydride Cyclique à Partir D'un Acide Carboxylique Insaturé. FR3129152A1, May 19, 2023.
- (2) Getzler, Y. D. Y. L.; Kundnani, V.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. Catalytic Carbonylation of β -Lactones to Succinic Anhydrides. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(22), 6842–6843. <https://doi.org/10.1021/ja048946m>
- (3) Getzler, Y. D. Y. L.; Mahadevan, V.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. Synthesis of β -Lactones: A Highly Active and Selective Catalyst for Epoxide Carbonylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*(7), 1174–1175. <https://doi.org/10.1021/ja017434u>
- (4) Edgell, W. F.; Lyford, J. Preparation of Sodium Cobalt Tetracarbonyl. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*(8), 1932–1933. <https://doi.org/10.1021/ic50090a032>
- (5) Wöltinger, J.; Bäckvall, J.-E.; Zsigmond, Á. Zeolite-Encapsulated Cobalt Salophen Complexes as Efficient Oxygen-Activating Catalysts in Palladium-Catalyzed Aerobic 1,4-Oxidation of 1,3-Dienes. *Chem. – Eur. J.* **1999**, *5*(5), 1460–1467. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19990503\)5:5<1460::AID-CHEM1460>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19990503)5:5<1460::AID-CHEM1460>3.0.CO;2-I)
- (6) Hebrard, F.; Kalck, P. Cobalt-Catalyzed Hydroformylation of Alkenes: Generation and Recycling of the Carbonyl Species, and Catalytic Cycle. *Chem. Rev.* **2009**, *109*(9), 4272–4282. <https://doi.org/10.1021/cr8002533>
- (7) Drent, E.; Kragtwijk, E. Carbonylation d'époxydes. EP0577206A2, January 5, 1994.
- (8) Rowley, J. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. Catalytic Double Carbonylation of Epoxides to Succinic Anhydrides: Catalyst Discovery, Reaction Scope, and Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*(16), 4948–4960. <https://doi.org/10.1021/ja066901a>
- (9) Lee, J. T.; Thomas, P. J.; Alper, H. Synthesis of β -Lactones by the Regioselective, Cobalt and Lewis Acid Catalyzed Carbonylation of Simple and Functionalized Epoxides. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*(16), 5424–5426. <https://doi.org/10.1021/jo010295e>

- (10) Zheng, J.; Zhang, L.; Shen, C.; Dong, K. Dual Roles of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ Enable Carbonylative Ring Expansion of Thietane under Ambient CO Pressure. *ChemistrySelect* **2021**, *6* (48), 13964–13968. <https://doi.org/10.1002/slct.202103878>
- (11) Wender, I.; Sternberg, H. W.; Orchin, M. EVIDENCE FOR COBALT HYDROCARBONYL AS THE HYDROFORMYLATION CATALYST. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75* (12), 3041–3042. <https://doi.org/10.1021/ja01108a528>
- (12) Iwanaga, R. Effects of Organic Bases on the Rate of the Oxo Reaction of Methylacrylate. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35* (6), 865–869. <https://doi.org/10.1246/bcsj.35.865>
- (13) Macho, V.; Polievka, M.; Gregor, F. Effect of Organic Bases on the Hydroesterification of Propylene. *Chem Zvesti* **1971**, *25*, 44–48. https://www.chemicalpapers.com/file_access.php?file=251a44.pdf
- (14) Polievka, M.; Macho, V. Hydroesterification of Olefins under Conditions of Hydroformylation. *Chem. Zvesti* **1972**, *26*, 154–159. https://www.chemicalpapers.com/file_access.php?file=262a154.pdf
- (15) Wender, I.; Metlin, S.; Ergun, S.; Sternberg, H. W.; Greenfield, H. Kinetics and Mechanism of the Hydroformylation Reaction. The Effect of Olefin Structure on Rate1. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78* (20), 5401–5405. <https://doi.org/10.1021/ja01601a064>
- (16) Wender, I.; Sternberg, H. W.; Orchin, M. The Chemistry of Metal Carbonyls. I. New Concepts Applied to Carbonyls of Cobalt. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74* (5), 1216–1219. <https://doi.org/10.1021/ja01125a023>
- (17) Iwanaga, R. Effects of Solvents on the Rate of Oxo Reaction of Methylacrylate. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35* (6), 869–872. <https://doi.org/10.1246/bcsj.35.869>
- (18) Iwanaga, R. The Micro and Rapid Determination of Cobalt Carbonyl Anion in Organic Solvents by Titration with Methylene Blue. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35* (2), 247–251. <https://doi.org/10.1246/bcsj.35.247>
- (19) Delolo, F. G.; Yang, J.; Neumann, H.; dos Santos, E. N.; Gusevskaya, E. V.; Beller, M. Cobalt-Catalyzed Hydroformylation under Mild Conditions in the Presence of Phosphine Oxides. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9* (14), 5148–5154. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00205>

- (20) Delolo, F. G.; Fessler, J.; Neumann, H.; Junge, K.; dos Santos, E. N.; Gusevskaya, E. V.; Beller, M. Cobalt-Catalyzed Ring Expansion/Ring Opening of Oxetanes Using Phosphine Oxides as Promoters under Hydroformylation Conditions. *Mol. Catal.* **2022**, *530*, 112621. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112621>
- (21) Tang, Y.; Shen, C.; Yao, Q.; Tian, X.; Wang, B.; Dong, K. Efficient Synthesis of γ -Lactones by Cobalt-Catalyzed Carbonylative Ring Expansion of Oxetanes under Syngas Atmosphere. *ChemCatChem* **2020**, *12* (23), 5898–5902. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001294>
- (22) Prat, D.; Wells, A.; Hayler, J.; Sneddon, H.; McElroy, C. R.; Abou-Shehada, S.; Dunn, P. J. CHEM21 Selection Guide of Classical- and Less Classical-Solvents. *Green Chem.* **2015**, *18* (1), 288–296. <https://doi.org/10.1039/C5GC01008J>
- (23) Roos, L.; Orchin, M. The Effect of Nucleophiles on the Stoichiometric Hydroformylation Reaction1. *J. Org. Chem.* **1966**, *31* (9), 3015–3017. <https://doi.org/10.1021/jo01347a062>
- (24) Botteghi, C.; Branca, M.; Marchetti, M.; Saba, A. Hydroformylation of Phenyl-Substituted Olefins with Cobalt Catalysts. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161* (2), 197–205. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)92380-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)92380-5)
- (25) Matsuda, A. The Cobalt Carbonyl-Catalyzed Intramolecular Hydroesterification of Allyl Alcohol with Carbon Monoxide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41* (8), 1876–1883. <https://doi.org/10.1246/bcsj.41.1876>
- (26) Behr, A.; Neubert, P. *Applied Homogeneous Catalysis*; John Wiley & Sons, **2012**.
- (27) Slaugh, L. H.; Mullineaux, R. D. Novel Hydroformylation Catalysts. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13* (2), 469–477. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)82775-8](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)82775-8)
- (28) The BF₃ Affinity Scale. In *Lewis Basicity and Affinity Scales*; John Wiley & Sons, Ltd, **2009**; pp 85–109. <https://doi.org/10.1002/9780470681909.ch3>
- (29) Moore, E. J.; Sullivan, J. M.; Norton, J. R. Kinetic and Thermodynamic Acidity of Hydrido Transition-Metal Complexes. 3. Thermodynamic Acidity of Common Mononuclear Carbonyl Hydrides. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (9), 2257–2263. <https://doi.org/10.1021/ja00269a022>

- (30) Hieber, W.; Sedlmeier, J. Über Metallcarbonyle, LXII. Mittel.): Über die Reaktion des Kobalt-tetracarbonyls mit verschiedenartigen Basen II). *Chem. Ber.* **1954**, *87* (1), 25–34. <https://doi.org/10.1002/cber.19540870105>
- (31) Sweany, R. L.; Brown, T. L. Infrared Spectra of Matrix-Isolated Dicobalt Octacarbonyl. Evidence for the Third Isomer. *Inorg. Chem.* **1977**, *16* (2), 415–421. <https://doi.org/10.1021/ic50168a037>
- (32) Edgell, W. F.; Summitt, R. THE HYDROGEN VIBRATIONS IN COBALT CARBONYL HYDRIDE. BONDING CONSIDERATIONS.1. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83* (7), 1772–1773. <https://doi.org/10.1021/ja01468a061>
- (33) Fachinetti, G.; Fochi, G.; Funaioli, T. Pyridine Induced Disproportionation Reaction of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in THF: Homonuclear Ion Pairs and Dihydrogen Activation. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *301* (1), 91–97. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(86\)82058-7](https://doi.org/10.1016/0022-328X(86)82058-7)
- (34) Savostyanov, V. S.; Pomogailo, A. D.; Kritskaya, D. A.; Ponomarev, A. N. Radiation-Induced Graft Polymerization of Metal-Containing Monomers. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1989**, *27*(6), 1935–1956. <https://doi.org/10.1002/pola.1989.080270615>
- (35) Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. IR Spectroscopy. In *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*; Springer: Berlin, Heidelberg, **2009**; pp 1–67. https://doi.org/10.1007/978-3-540-93810-1_7

Chapitre V

Modèles mécanistiques pour la carbonylation d'acide acrylique en anhydride succinique

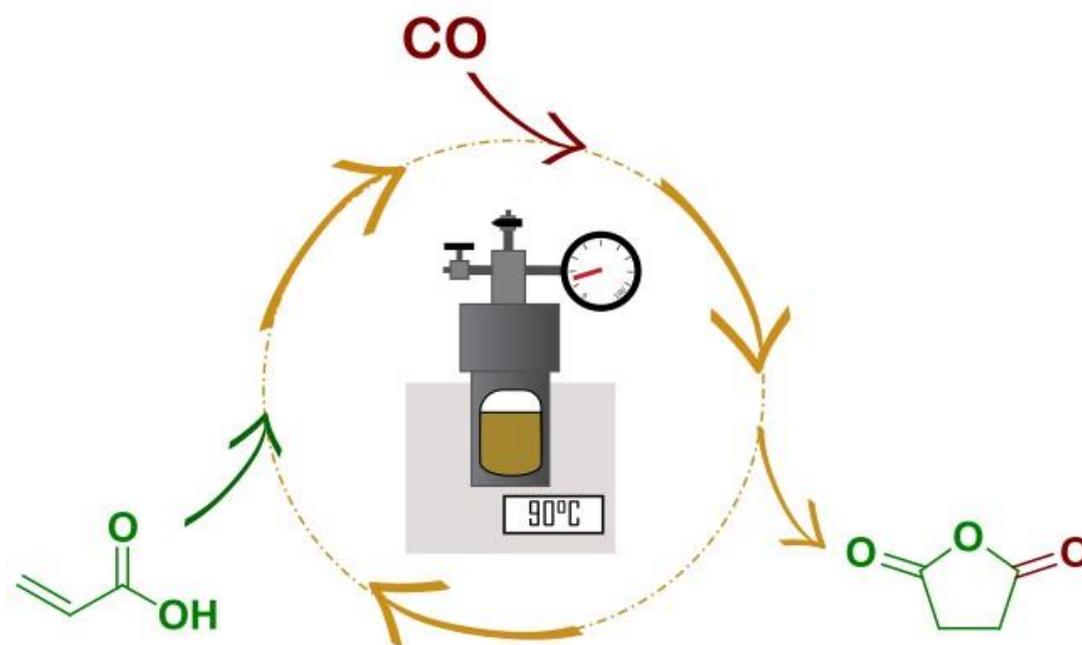


Table des matières

Chapitre V Modèles mécanistiques pour la carbonylation d'acide acrylique en anhydride succinique.....	173
1 Introduction : modèles mécanistiques pour l'hydroformylation d'alcènes et la carbonylation de lactones.....	177
1.1 Modélisation par DFT du mécanisme de l'hydroformylation du propylène par Harvey	179
1.2 Etude mécanistique de la carbonylation de β -lactones par Coates .	183
1.3 Concept de notre étude.....	187
2 Résultats et discussion.....	188
2.1 Modèle mécanistique A : catalyse par $[\text{HCo}(\text{CO})_x]$ ($x = 3, 4$)	188
2.2 Modèle mécanistique B: catalyse par $\text{Na}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, via $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$.	199
2.3 Modèle mécanistique C: catalyse par addition directe de $\text{Na}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$	204
2.4 Discussion : pertinence et limites des modèles mécanistiques A, B et C – confrontation des modèles DFT aux données expérimentales	208
3 Conclusion et perspectives	229
4 Références.....	231

1 Introduction : modèles mécanistiques pour l'hydroformylation d'alcènes et la carbonylation de lactones

Nous avons décrit dans le Chapitre 3 un système catalytique pour la carbonylation d'acide acrylique (AA) en anhydride succinique (AS), en présence de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et du ligand 1,2-bis(dicyclohexylphosphino)éthane (dcpe), sous pression d'un mélange de CO et de H_2 . Ce système avait permis d'obtenir l'AS avec un rendement de 96 % (Schéma V-1).



Schéma V-1 – Carbonylation de l'AA en AS en présence du système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{dcpe}/\text{H}_2$.
dcpe : 1,2-bis(dicyclohexylphosphino)éthane.

Dans le Chapitre 4, les systèmes $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{solvant}$ base de Lewis avaient aussi permis de former de l'AS à partir d'AA, avec des rendements plus modestes (au maximum 65 % dans l'acétone, Schéma V-2). Le système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{acétonitrile}$ présentait l'avantage de permettre l'application de cette carbonylation à des dérivés de l'AA, l'acide crotonique (AC) et l'acide méthacrylique (AM), ce qui n'avait pas été possible avec le système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{dcpe}/\text{H}_2$.

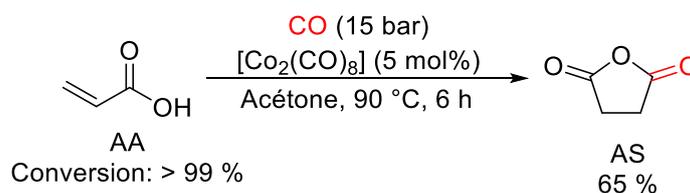


Schéma V-2 – Carbonylation de l'AA en AS en présence du système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{solvant}$ base de Lewis.

A la suite de ces résultats, et afin de comprendre les limitations de notre système, nous avons souhaité nous intéresser au mécanisme de la carbonylation de l'AA en AS. Dans ce Chapitre 5, nous allons présenter plusieurs modèles mécanistiques envisagés pour expliquer la formation de l'AS à partir de l'AA, calculés par DFT (Density Functional Theory). Ensuite, ces modèles seront confrontés aux observations expérimentales décrites au cours des Chapitres 3 et 4, ainsi qu'à des analyses supplémentaires par RMN et DRX.

Mais avant de présenter ces résultats, commençons par évoquer les deux mécanismes qui ont inspiré cette étude, à savoir celui de la réaction d'hydroformylation des alcènes, et celui de la carbonylation des hétérocycles oxygénés.

Note préliminaire sur la numérotation des complexes décrits dans ce chapitre et sur les notations.

Les intermédiaires décrits seront numérotés de 1 à 14.

Les TS (Transition States, états de transition) seront notés TS_{x-y} , avec X et Y les intermédiaires situés avant et après ce TS sur la surface d'énergie potentielle. En fonction du modèle mécanistique, les intermédiaires présenteront des variantes.

*Pour faciliter la lecture, les variantes des intermédiaires conserveront le même numéro, mais avec des lettres supplémentaires devant le numéro. Exemple : l'intermédiaire **3** est le complexe Co-alkyle formé après hydrométallation de l'acide acrylique par $[HCo(CO)_3]$; l'intermédiaire **HF3** est le complexe Co-alkyle formé après hydrométallation du propylène (HF : hydroformylation) ; les intermédiaires **AL3**, **Na3**, et **PP3** sont les complexes Co-alkyle formés après hydrométallation de l'acide acrylique en présence respectivement d'un acide de Lewis (AL), de Na^+ et de la diphosphine dcpe.*

Les énergies libres des intermédiaires sont rapportées sous la forme de différence d'énergie libre par rapport à une référence : $\Delta G(\text{intermédiaire}) = G(\text{intermédiaire}) - G(\text{référence})$. Les énergies sont en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Lors de la description d'une étape d'un mécanisme, la différence d'énergie libre entre deux intermédiaires X et Y est notée $\Delta\Delta G$, et la différence d'énergie libre entre X et TS_{x-y} est notée $\Delta\Delta G^\ddagger$ (lorsque TS_{x-y} existe).

Dans les surfaces d'énergie potentielle, les intermédiaires et états de transition qui participent au cycle catalytique sont représentés en noir. Les espèces hors-cycle sont représentées en gris.

1.1 Modélisation par DFT du mécanisme de l'hydroformylation du propylène par Harvey

Le point de départ de notre étude de la carbonylation catalytique de l'AA en AS au Chapitre 3 était la comparaison avec la réaction d'hydroformylation, qui conduisent toutes deux à la carbonylation d'un alcène. Cette comparaison est mise en valeur dans le Schéma V-3.

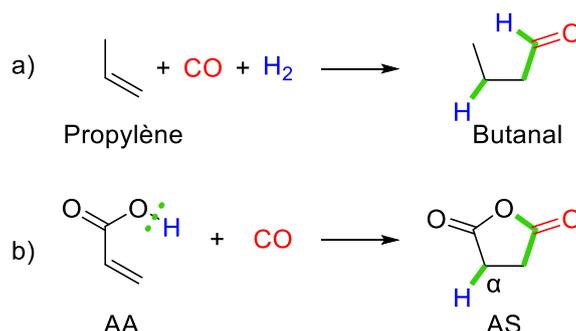


Schéma V-3 – Comparaison entre les équations-bilan de l'hydroformylation du propylène en butanal (a) et la carbonylation cyclisante de l'AA en AS (b). Les nouvelles liaisons sont indiquées en gras et en vert.

La différence entre les deux réactions provient du fait que H₂ ne participe pas au bilan de la carbonylation de l'AA (Schéma V-3, b). Au lieu de considérer l'addition de H-H, nous devons considérer l'addition du groupement acide carboxylique COO-H de l'AA. Le proton s'ajouterait en position α , tandis que le groupe carboxylate COO⁻ formerait la nouvelle liaison C-O, et procéderait à la fermeture du cycle de l'anhydride.

En vue de notre étude par DFT de la carbonylation de l'AA en AS, nous avons utilisé comme référence l'étude par DFT de l'hydroformylation du propylène catalysée par [HCo(CO)₃] par Harvey *et al.*, publiée en 2018. Les auteurs ont proposé un mécanisme détaillé et porté une attention particulière aux sous-réactions (formation de l'aldéhyde branché ou du propane par hydrogénation, Schéma V-4).¹

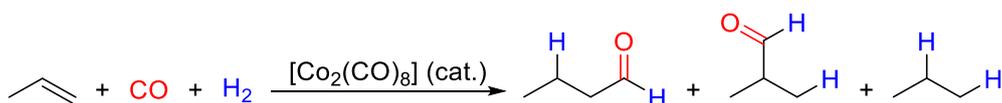


Schéma V-4 – Produits et sous-produits de l'hydroformylation étudiés par Harvey.

Dans l'étude de Harvey *et al.*, les calculs des énergies des intermédiaires et états de transition ont été faits avec la méthode CCSD(T)-F12, avec les bases aug-cc-pwcvtz (Co) et

cc-pvdz (C, H, O), sur la base de géométries déterminées avec la fonctionnelle B3LYP, la correction de dispersion empirique D3BJ, et la base 6-311G(d) pour tous les atomes.

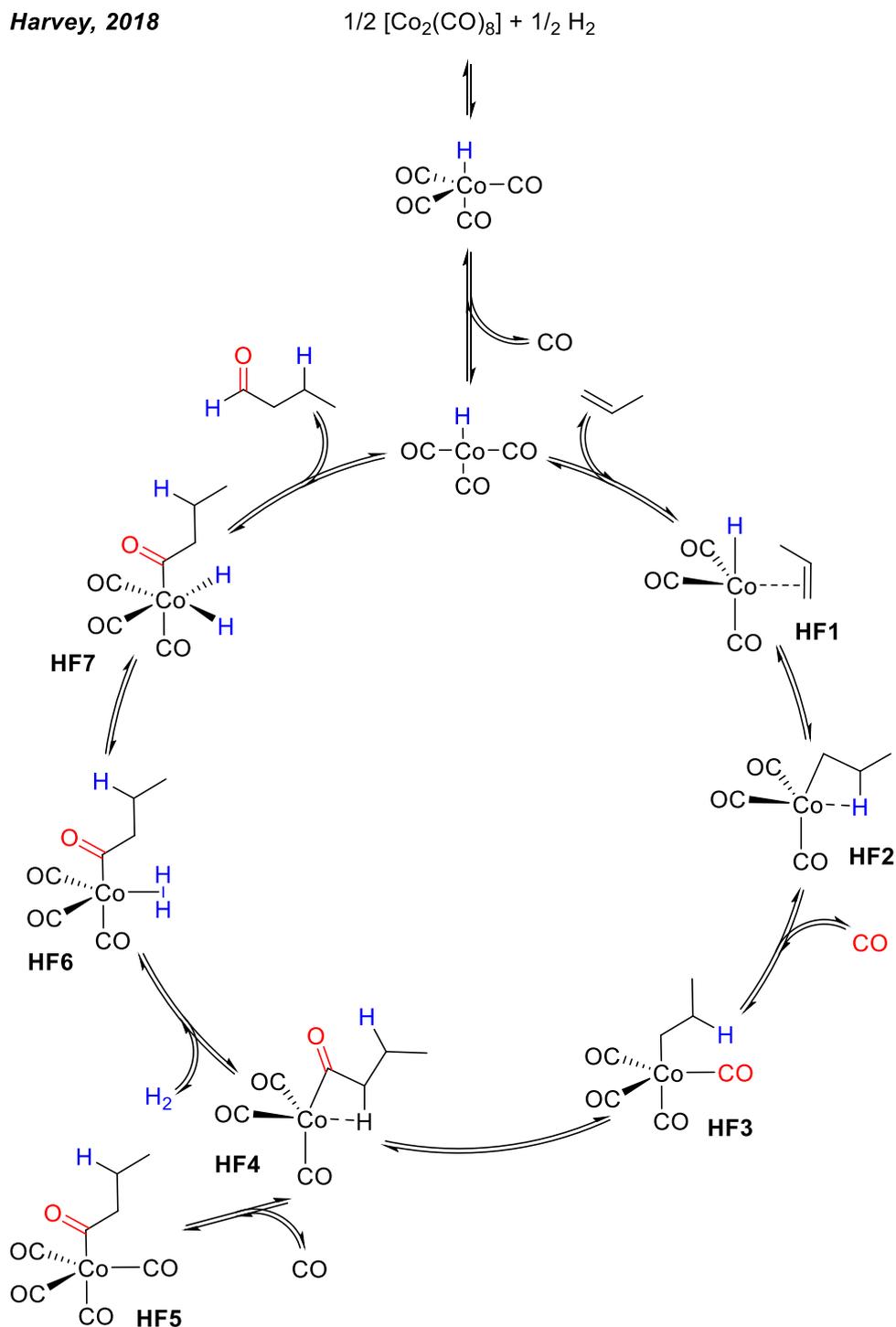


Schéma V-5 – Modèle mécanistique proposé par Harvey pour l'hydroformylation de propylène en butanal, catalysée par $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$.

Le cycle catalytique proposé par Harvey pour l'hydroformylation du propylène en butanal est décrit dans le Schéma V-5. La surface d'énergie potentielle associée pour une

température de 393 K est rapportée dans la Figure V-1. A l'exception des hydrures de cobalt, les intermédiaires sont notés **HF1** à **HF7**.

L'hydroformylation du propylène en butanal est exergonique, avec une différence d'enthalpie libre $\Delta\Delta G = -18,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Afin d'entrer dans le cycle catalytique, le précurseur $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ réagit avec H_2 pour donner deux équivalents de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ ($\Delta\Delta G = +3,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ par équivalent de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ formé). La décoordination d'un ligand carbonyle permet de générer l'espèce active $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$ à 16 électrons ($\Delta\Delta G = +20,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

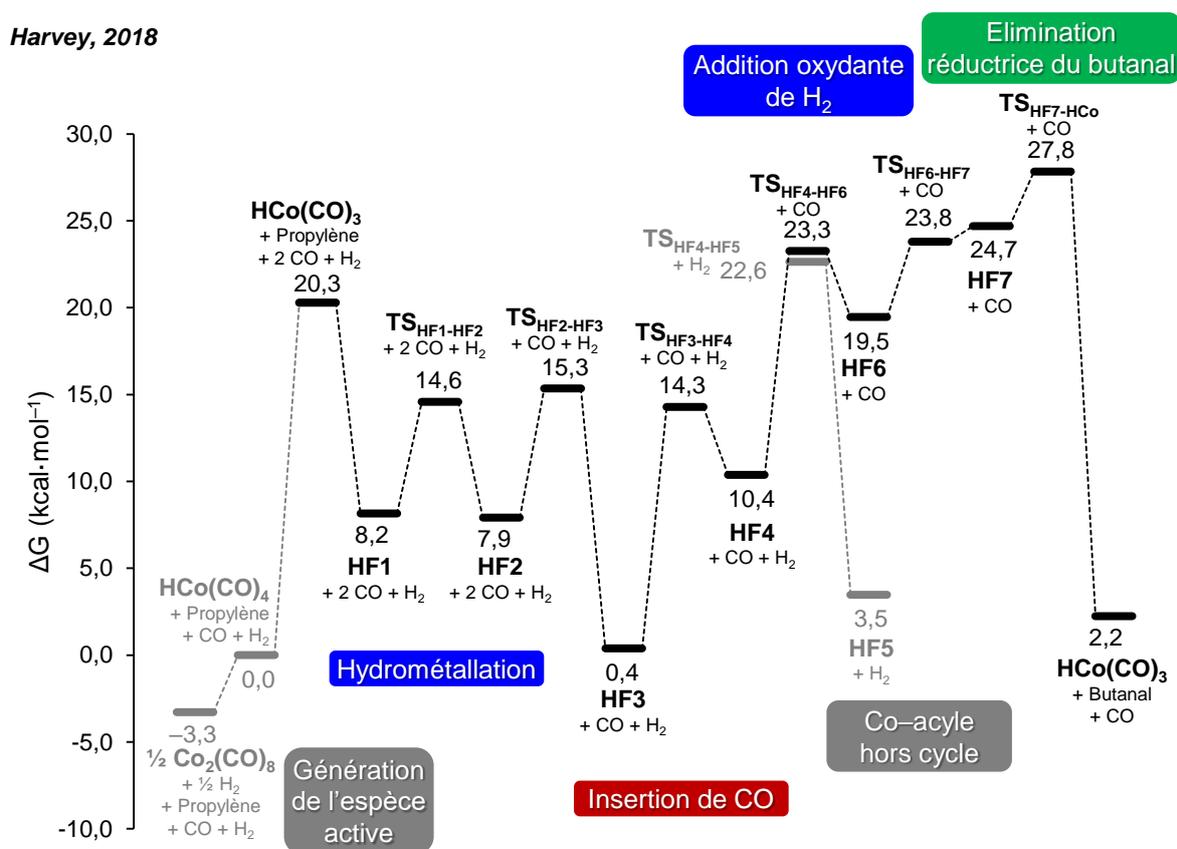


Figure V-1 – Surface d'énergie potentielle associée au modèle mécanistique pour l'hydroformylation de propylène en butanal, décrit par Harvey.

Référence : $\Delta G([\text{HCo}(\text{CO})_4] + \text{Propylène} + \text{CO} + \text{H}_2) = 0,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La coordination du propylène à $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$ conduit à l'adduit Co-alcényle **HF1** sans TS ($\Delta\Delta G = -12,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Une étape d'hydrométallation permet l'insertion 1,2 du propylène dans la liaison Co-H ($\Delta\Delta G = -0,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta\Delta G^\ddagger = +6,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le complexe Co-alkyle **HF2** obtenu ne comporte que 16 électrons, mais est stabilisé par une liaison agostique avec un H en β du ligand alkyle. Une stabilisation supplémentaire est apportée par la coordination d'un nouveau ligand carbonyle, formant le complexe à 18

électrons **HF3** ($\Delta\Delta G = -7,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta\Delta G^\ddagger = +7,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Un ligand carbonyle peut alors s'insérer dans la liaison Co–C, entre le cobalt et le ligand alkyle, et générer le complexe Co–acyle **HF4**. De même que pour **HF2**, le complexe **HF4** est stabilisé par une liaison agostique avec un H en β du ligand acyle. Un site de coordination est disponible pour la coordination de H_2 , ce qui aboutit au complexe dihydrogène **HF6** ($\Delta\Delta G = +9,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta\Delta G^\ddagger = +12,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'addition oxydante de H_2 donne le complexe de cobalt (III) **HF7** ($\Delta\Delta G = +5,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta\Delta G^\ddagger = +4,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Enfin, le butanal est obtenu par une étape d'élimination réductrice qui régénère l'espèce active $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$ ($\Delta\Delta G = -22,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta\Delta G^\ddagger = +3,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

La coordination de H_2 sur l'intermédiaire **HF4** est concurrencée par la coordination de CO, menant à la formation du complexe hors-cycle **HF5** ($\Delta\Delta G = -6,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta\Delta G^\ddagger = +12,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). **HF5** est bien plus stable que l'intermédiaire **HF6**, avec une différence d'énergie entre les deux complexes de $16,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Notons également que l'état de transition $\text{TS}_{\text{HF6-HF7}}$ est plus bas en énergie que l'intermédiaire **HF7**, ce qui n'a pas de sens chimique. Cet écart est suffisamment faible ($< 1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour considérer que cela est dû aux incertitudes de calculs d'énergies de la DFT.

Si l'on considérait uniquement les complexes participant au cycle catalytique, le *span*² de la réaction s'élèverait à $27,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette énergie correspond à l'écart entre l'intermédiaire le plus stable du cycle, le Co–acyle **HF3**, et l'état de transition le plus haut en énergie, $\text{TS}_{\text{HF3-HCo}}$, qui est le TS de l'étape d'élimination réductrice du butanal. Si l'on prend en compte l'énergie nécessaire pour générer l'espèce active $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$ à partir de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, le *span* s'élève en réalité à $31,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette énergie est accessible aux températures habituellement utilisées pour l'hydroformylation d'alcènes en présence de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, c'est-à-dire 120 à 180 °C.³

Un tel mécanisme pourrait être adapté à la carbonylation de l'AA en AS (Schéma V-6). En l'absence de H_2 , un hydrure de cobalt pourrait être généré à partir de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et d'AA. L'insertion d'AA et de CO aboutirait à la formation du complexe Co–acyle **4**, via le complexe Co–alkyle **3**. Enfin, au lieu de l'addition oxydante de H_2 , on pourrait imaginer une addition oxydante intramoléculaire de COO–H sur le centre métallique (intermédiaire **7**), aboutissant à la formation d'AS et la régénération de $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$.

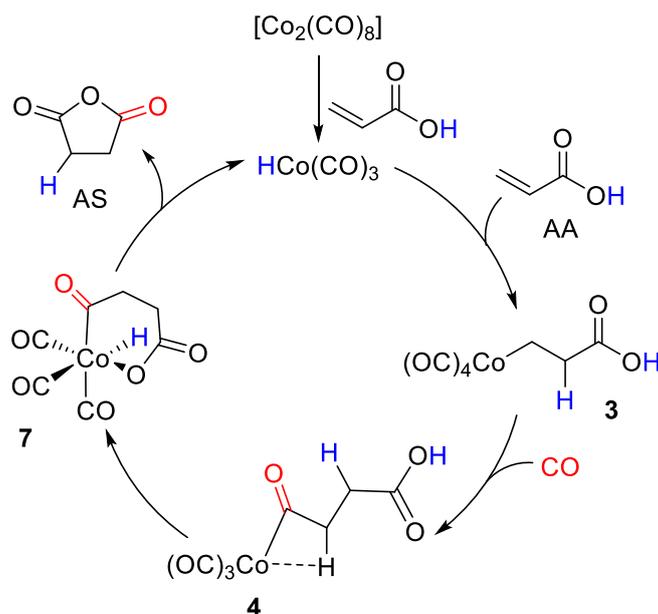


Schéma V-6 – Modèle mécanistique simplifié pour la carbonylation de l'AA en AS, inspiré par la réaction d'hydroformylation.

Sur les quatre étapes décrites dans le Schéma V-6, les deux premières sont identiques à celles de la réaction d'hydroformylation. La difficulté repose dans la fin du cycle : le transfert du proton du groupement acide carboxylique au cobalt et la fermeture du cycle de l'anhydride. Est-il possible de transposer directement le modèle mécanistique de l'hydroformylation à la carbonylation de l'AA ? L'addition oxydante du groupement COOH est-elle énergétiquement accessible ?

1.2 Etude mécanistique de la carbonylation de β -lactones par Coates

Pour rationaliser la carbonylation de l'AA en AS, on peut également s'inspirer du mécanisme de la carbonylation de l'isomère de l'AA, la β -propiolactone (PL). A notre connaissance, aucune étude par DFT n'a été menée pour la carbonylation de lactones en anhydrides cycliques. Nous allons donc décrire l'étude mécanistique expérimentale menée par Coates pour la carbonylation de β -butyrolactone (BBL) en anhydride méthylsuccinique (AMeS).⁴ L'étude en question, datant de 2007, concerne en réalité la double carbonylation de l'oxyde de propylène (OP) en AMeS, catalysée par $[(CITPP)Al(THF)_2]^+[Co(CO)_4]^-$ (Schéma V-7, CITPP : méso-tétra(4-chlorophényl)porphyrinato).

Coates, 2007

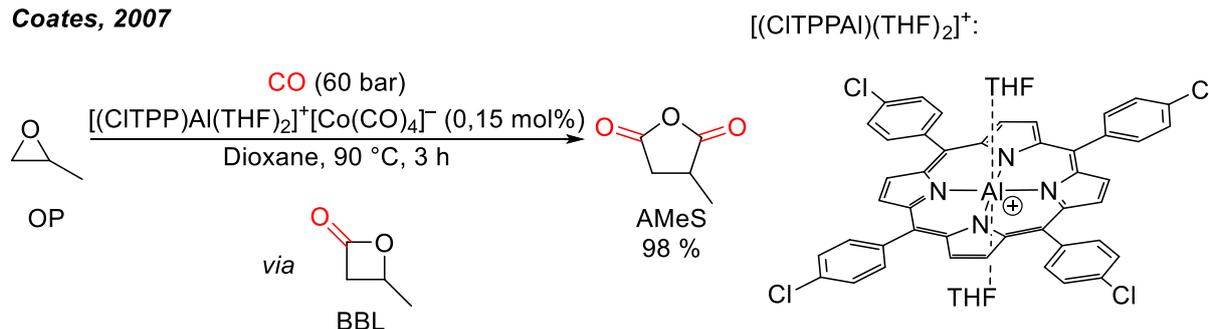


Schéma V-7 – Double carbonylation de l'oxyde de propylène (OP) en anhydride méthylsuccinique (AMeS), catalysée par $[(\text{CITPPAI})(\text{THF})_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.

CITPP : méso-tétra(4-chlorophényl)porphyrinato ; BBL : β -butyrolactone.

Les auteurs ont trouvé que cette double carbonylation s'opérait en deux étapes distinctes. L'OP est d'abord entièrement carbonylé en BBL, puis la BBL est elle-même carbonylée en AMeS. La BBL n'est pas carbonylée tant qu'il reste de l'OP dans le milieu réactionnel. Comme la double carbonylation est séquentielle, chaque carbonylation a pu être étudiée séparément, et nous allons ici nous intéresser uniquement au mécanisme et aux informations fournies par les auteurs sur la carbonylation de la BBL en AMeS.

Le modèle mécanistique proposé est décrit dans le Schéma V-8. La première étape est l'activation de la lactone par la formation d'un adduit de Lewis entre la lactone et le cation $[(\text{CITPPAI})(\text{Solvant})]^+$. Cet adduit est obtenu par substitution au niveau de l'aluminium d'une molécule de solvant par la lactone, et constitue le cation du complexe **AL3a**. La lactone ainsi activée peut subir une attaque nucléophile par l'anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ au niveau du carbone en β , formant le complexe Co-alkyle **AL3**, et libérant la deuxième molécule de solvant coordonné à l'aluminium. L'insertion d'un ligand carbonyle dans la liaison Co-C de **AL3** amène au complexe Co-acyle **AL5**. Enfin, l'attaque intramoléculaire du carboxylate sur le carbone électrophile de l'acyle aboutit à la formation du produit, l'AMeS. Deux molécules de solvant peuvent alors se recoordiner à l'aluminium cationique pour le stabiliser.

Coates, 2007

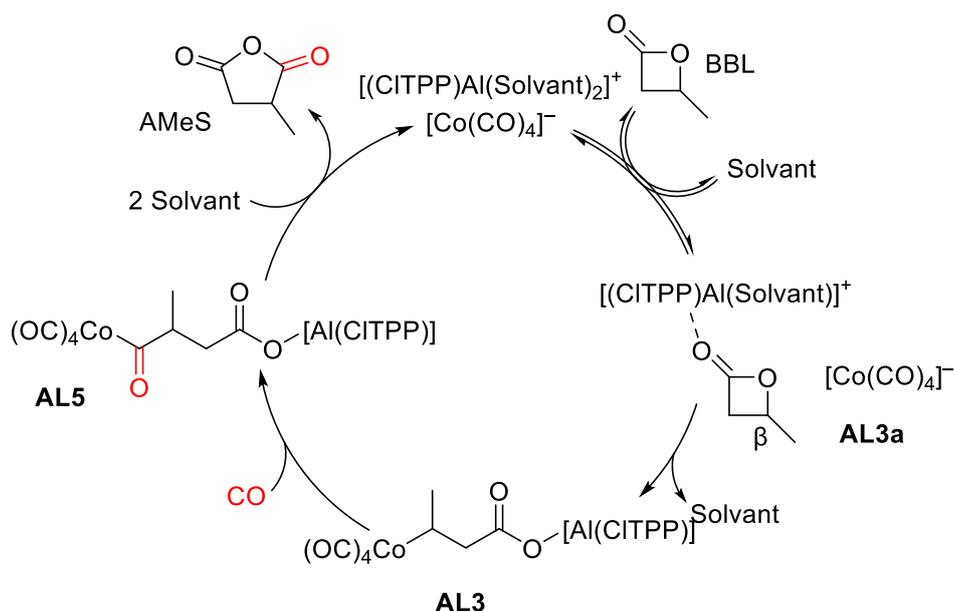


Schéma V-8 – Modèle mécanistique pour la carbonylation de BBL en AMeS, catalysée par $[(\text{CITPP})\text{Al}(\text{Solvant})_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, proposé par Coates.

L'étude mécanistique a révélé que la vitesse de la réaction ne dépendait pas de la pression en CO, ce qui suggère que l'étape de carbonylation n'est pas limitante. Une dépendance de premier ordre a été trouvée par rapport à la concentration en $[(\text{CITPP})\text{Al}(\text{THF})_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ et à la concentration en lactone. Grâce à un suivi de la réaction par spectroscopie infrarouge *in situ*, Coates *et al.* ont observé que l'état stationnaire était le précurseur lui-même, $[(\text{CITPP})\text{Al}(\text{THF})_2]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. Enfin, la vitesse de la réaction diminuait d'autant plus que le solvant était coordonnant. Les auteurs en ont conclu que l'étape cinétiquement déterminante était l'attaque nucléophile de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ sur la lactone activée (de **AL3a** à **AL3**). La substitution d'une molécule de solvant par la lactone dans le complexe cationique $[(\text{CITPP})\text{Al}(\text{Solvant})_2]^+$ serait un équilibre, et serait défavorisée lorsque le solvant est très coordonnant.

Pour adapter ce modèle à la carbonylation de l'AA (Schéma V-9), une espèce de type $[\text{AL}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ doit être introduite en tant que précurseur, ou générée *in situ* (AL : acide de Lewis). Nous avons vu dans le Chapitre 4 que des complexes $[\text{cation}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ pouvaient être générés *in situ* à partir de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et d'une base de Lewis. Leur spéciation exacte est incertaine, et le rôle de $[\text{cation}]^+$ dans la carbonylation de l'AA n'a pas été déterminé : $[\text{cation}]^+$ est-il un acide de Lewis ou un contre-cation innocent ?

D'après les travaux de Coates, la carbonylation de la β -propiolactone (PL) nécessite un AL. Or, un excellent rendement en AS a été obtenu par carbonylation de la PL en présence

de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ dans l'acétonitrile. Ceci suggère que le $[\text{cation}]^+$ formé dans ces conditions peut agir comme un acide de Lewis. Le modèle de la carbonylation des lactones peut donc être pertinent pour rationaliser la carbonylation de l'AA.

La réaction entre $[\text{cation}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ et l'AA formerait le complexe Co-alkyle **Cation3**. Après une étape de carbonylation menant au complexe Co-acyle **Cation5**, l'anhydride serait formé par l'addition intramoléculaire du carboxylate sur le carbone électrophile du ligand acyle.

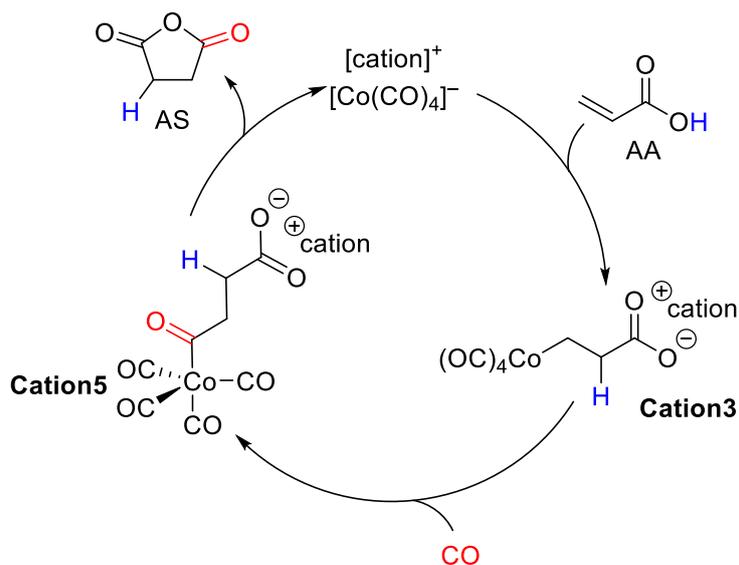


Schéma V-9 – Modèle mécanistique simplifié pour la carbonylation de l'AA en AS, inspiré par la carbonylation de lactones.

Sur les trois étapes décrites dans le Schéma V-9, les deux dernières sont identiques à celles proposées pour la lactone. L'enjeu de notre étude sera donc principalement centré sur la faisabilité de la première étape : le transfert du proton du groupement acide carboxylique de l'AA à la chaîne carbonée du ligand alkyle de **Cation3**. Une adaptation directe à l'AA du modèle de la carbonylation de la lactone suggérerait de ne pas passer par un hydrure de cobalt pour réaliser ce transfert de proton : dans quelle mesure cette étape serait-elle énergétiquement accessible ? Un hydrure de cobalt serait-il un intermédiaire indispensable pour procéder au transfert du proton de l'AA ?

1.3 Concept de notre étude

L'étude décrite dans ce chapitre s'organise en deux temps. Tout d'abord nous rapporterons la conception de modèles mécanistiques pour la carbonylation de l'AA en AS, et le calcul par DFT de tous les intermédiaires et états de transition impliqués dans ces modèles, afin de tracer leurs profils énergétiques (sous-parties 2.1, 2.2, et 2.3). Les calculs DFT ont été réalisés sous Gaussian16. Les géométries des intermédiaires et des états de transition ont été optimisées à l'aide de la fonctionnelle MN15L, de la base def2tzvp/w06 pour tous les atomes, avec un modèle SMD pour décrire le solvant (toluène), après quoi leurs énergies ont été calculées avec les mêmes paramètres. Les conditions standard de pression, de concentration et de température sont appliquées. Conformément aux deux mécanismes dont nous nous inspirons, celui de l'hydroformylation et celui de la carbonylation de lactones, nos différents modèles ont pour espèce active $[\text{HCo}(\text{CO})_x]$ ou $\text{Na}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. $\text{Na}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ a été choisi comme paire d'ion modèle pour représenter une espèce de type $[\text{cation}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. La description des modèles mécanistiques permettra finalement de répondre aux questions suivantes : les modèles proposés sont-ils accessibles énergétiquement ? Après comparaison de leurs profils énergétiques, dans quelle mesure peut-on déterminer si l'un des modèles est plus accessible énergétiquement, et donc plus vraisemblable ?

La deuxième partie sera l'occasion de confronter les modèles aux résultats catalytiques obtenus dans les Chapitres 3 et 4, ainsi qu'à des données expérimentales supplémentaires (sous-partie 2.4) : peut-on attribuer un ou des modèles mécanistiques à chaque système catalytique évoqué au cours de cette thèse ? Lequel serait le plus pertinent au vu des données expérimentales dont nous disposons ?

2 Résultats et discussion

2.1 Modèle mécanistique A : catalyse par $[\text{HCo}(\text{CO})_x]$ ($x = 3, 4$)

2.1.1 Modèle A1 : adaptation du mécanisme d'hydroformylation

Le premier modèle mécanistique A1 que nous proposons pour la carbonylation de l'AA en AS est une adaptation directe de la réaction d'hydroformylation : le cycle est rapporté dans le Schéma V-10, et la surface d'énergie potentielle associée dans la Figure V-2.

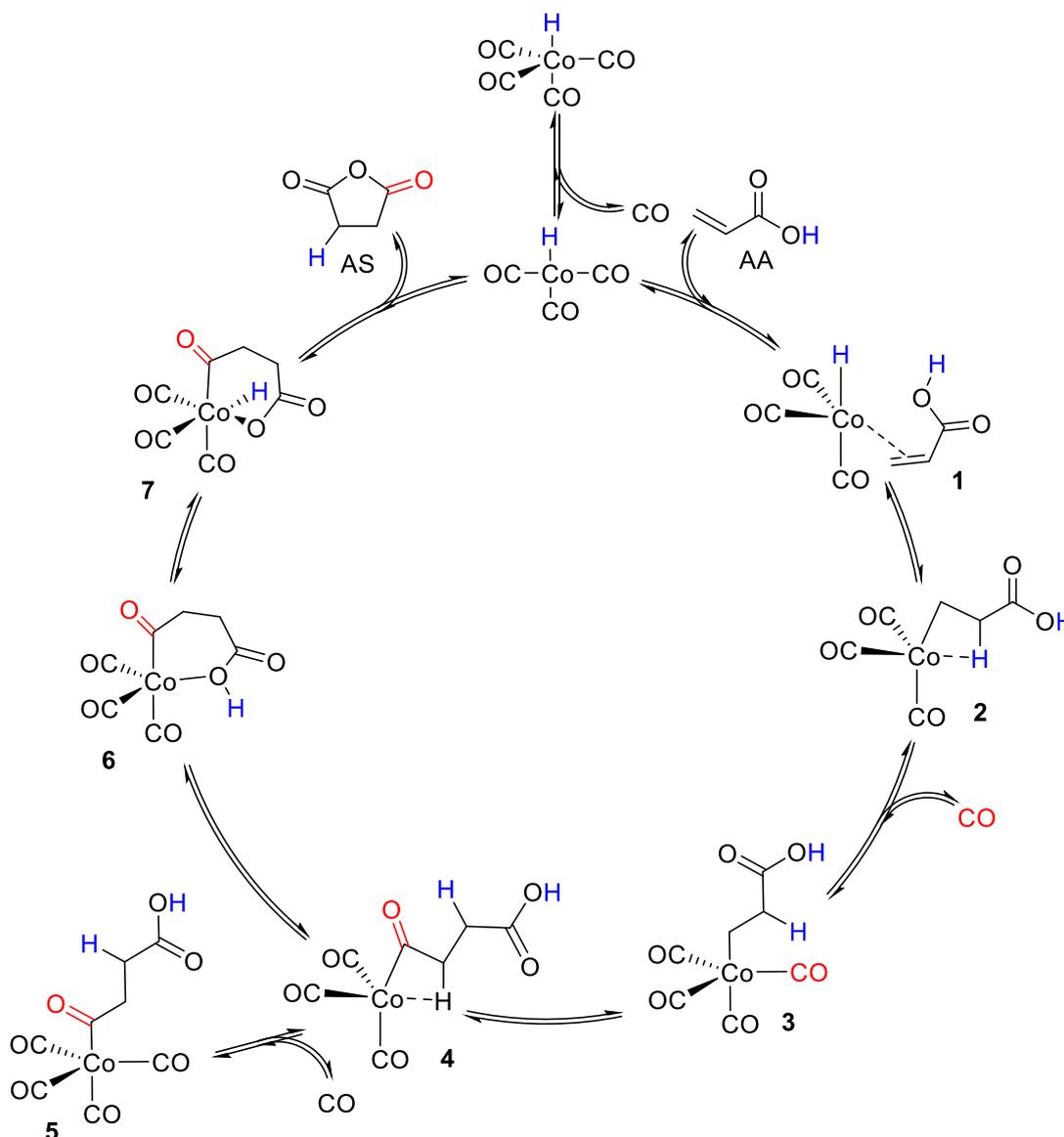


Schéma V-10 – Modèle mécanistique A1 : transposition du mécanisme d'hydroformylation.

L'entrée dans le cycle catalytique advient par la génération *in situ* de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ à partir de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et de l'acide acrylique. La formation de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ a été confirmée par RMN, et sera décrite dans la sous-partie 2.4. $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ peut être décarbonylé, et former l'espèce active à 16 électrons $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$ ($\Delta\Delta\text{G} = +24,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

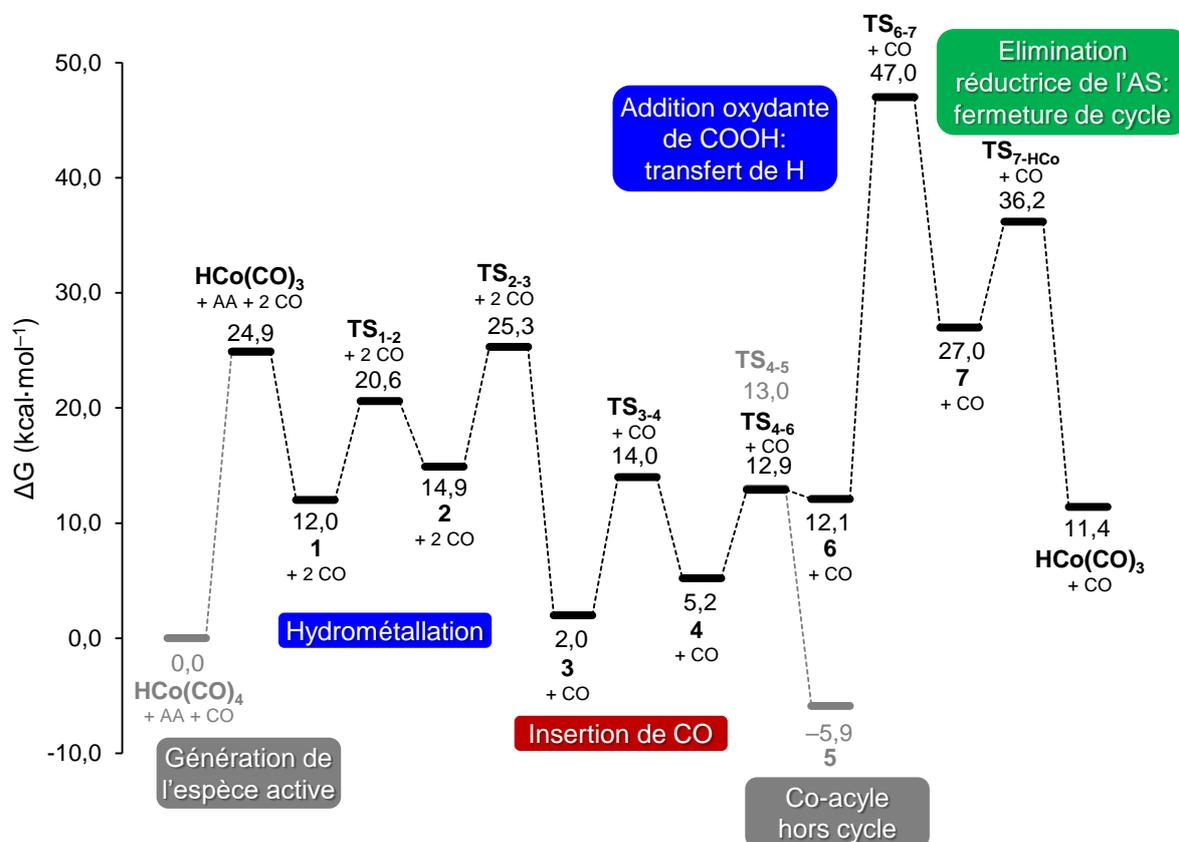


Figure V-2 – Surface d'énergie potentielle associée au modèle mécanistique A1.

Référence : $\Delta\text{G}([\text{HCo}(\text{CO})_4] + \text{AA} + \text{CO}) = 0,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$[\text{HCo}(\text{CO})_3]$ comporte un site vacant disponible pour la coordination de l'AA par sa liaison C=C, pour former le complexe **1** ($\Delta\Delta\text{G} = -12,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'insertion 1,2 de l'AA dans la liaison Co–H conduit à la formation du complexe Co–alkyle à 16 électrons **2**, stabilisé par une liaison agostique avec un H en β du cobalt ($\Delta\Delta\text{G} = +2,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta\Delta\text{G}^\ddagger = +8,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). La coordination d'un ligand carbonyle forme le complexe Co–alkyle tétracarbonyle **3**, plus stable que son analogue tricarbonyle ($\Delta\Delta\text{G} = -12,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta\Delta\text{G}^\ddagger = +10,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'insertion de CO dans la liaison Co–C génère le complexe Co–acyle **4** ($\Delta\Delta\text{G} = +3,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta\Delta\text{G}^\ddagger = +12,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

La transposition directe du mécanisme de l'hydroformylation demande alors une étape de coordination de l'oxygène portant le H du groupement COOH : dans le complexe **6**, le ligand acyle chélate le cobalt ($\Delta\Delta\text{G} = +6,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta\Delta\text{G}^\ddagger = +7,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'étape

suivante est l'addition oxydante de COO–H vers le complexe **7**, très demandeuse en énergie ($\Delta\Delta G = +14,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta\Delta G^\ddagger = +34,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Enfin l'AS est formé par élimination réductrice, ce qui régénère l'espèce active $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$ ($\Delta\Delta G = -15,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta\Delta G^\ddagger = +9,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Afin de compléter ce cycle, nous avons voulu vérifier dans quelle mesure la chélation de COOH dans les complexes Co–alkyle et Co–acyle pouvait conduire à une stabilisation des intermédiaires, comme c'est le cas dans le complexe **6**. Nous avons vu dans l'état de l'art du Chapitre 3 que des intermédiaires métallacycles avaient pu être observés par chélation de groupement acides carboxyliques sur le centre métallique (hydroxycarbonylation d'alcènes catalysée au palladium, Chapitre 3, paragraphe 1.2.1).⁵ L'effet de cette chélation sur l'enthalpie libre des complexes Co–alkyle et Co–acyle tricarbonyle **2** et **4** a été évalué (Schéma V-11). La formation de ces métallacycles est d'autant plus favorisée lorsque le cycle formé comporte 5 chaînons (complexes **8** et **8a**), et lorsque c'est l'oxygène du groupement carbonyle qui participe au cycle (complexes **8a** et **6a**). Cette chélation est favorisée thermodynamiquement uniquement dans le cas du complexe **8a** ($\Delta\Delta G = -3,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). **8a** pourrait donc être envisagé comme un intermédiaire alternatif à **2**. Sa formation n'aurait pas d'influence sur le *span* de la réaction.

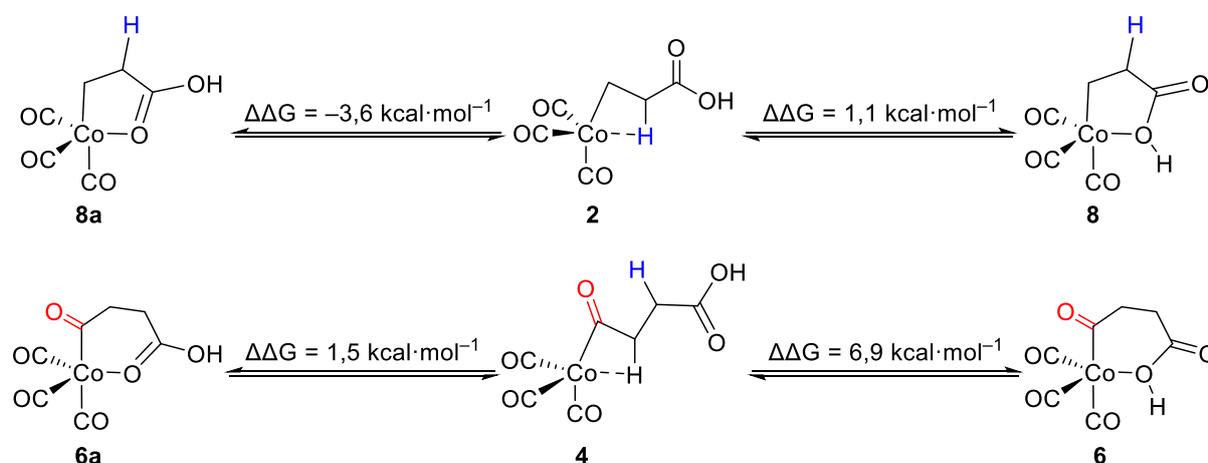


Schéma V-11 – Énergie de formation des métallacycles tricarbonyles **8**, **8a**, **6** et **6a** à partir de leurs analogues respectifs **2** et **4**.

Comme Harvey, nous avons envisagé la possibilité que le complexe **4** soit converti en complexe tétracarbonyle **5**, par coordination d'un ligand CO ($\Delta\Delta G = -11,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta\Delta G^\ddagger = +7,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ce complexe **5** est particulièrement stable, et le **TS₄₋₅** permettant d'y accéder à un niveau d'énergie similaire au **TS₄₋₆**. A cause de la formation de cette espèce dormante hors-cycle, le *span* de ce cycle catalytique s'élève à $52,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette valeur est trop élevée par rapport à l'énergie accessible dans nos conditions, que l'on estime de

l'ordre de $25 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Qui plus est, sans même considérer la formation de **5**, l'addition oxydante de COO-H demande à elle seule une énergie trop importante (entre **6** et **TS₆₋₇**: $\Delta\Delta G^\ddagger = +34,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)

La valeur très élevée du *span* nous amène donc à conclure que le modèle A1 est peu vraisemblable. Un modèle mécanistique avec une fin alternative a alors été conçu : le modèle A2.

2.1.2 Modèle A2 : catalyse par $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ et fermeture de cycle directe

La conception du modèle A2 est basée sur la proposition mécanistique faite par Gusevskaya et Beller pour rationaliser la fin du cycle catalytique de la carbonylation des oxétanes en lactones (évoquée au Chapitre 4).⁶ La fermeture de cycle de la lactone se produirait à partir du complexe Co-acyle tétracarbylé **Ox5** (Schéma V-12). Le groupement hydroxyle en bout de chaîne du ligand acyle se déprotonerait pour former un alcoolate. Cet alcoolate nucléophile serait à même de s'additionner sur le carbone électrophile de l'acyle. Cette étape régénérerait conjointement l'espèce active $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$.

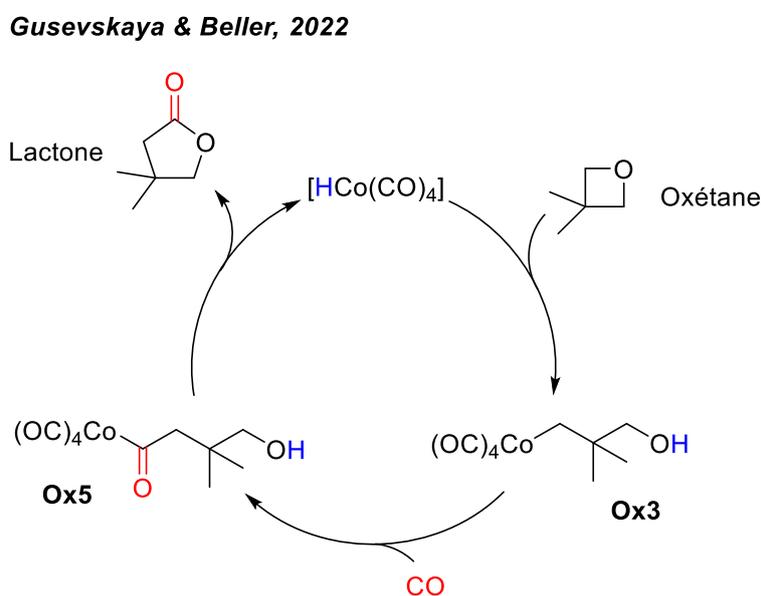


Schéma V-12 – Modèle mécanistique proposé par Gusevskaya et Beller pour la carbonylation des oxétanes en lactones, catalysée par $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$.

Il est à noter que dans cette publication, ce mécanisme est une proposition qui n'est pas étayée par des preuves expérimentales ou des calculs DFT. Toutefois, le concept proposé pourrait être pertinent pour la fermeture du cycle de l'AS après carbonylation de l'AA : cette

fermeture s'opérerait à partir du complexe Co-acyle tétracarbonyle **5**, qui, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, est un intermédiaire accessible dans nos conditions. Contrairement à Gusevskaya et Beller, nous serions ici en présence d'un carboxylate, et non d'un alcoolate. La question qui se pose néanmoins est la suivante : le carboxylate sera-t-il un nucléophile suffisamment fort pour réaliser une fermeture du cycle de l'anhydride énergétiquement accessible ?

Le modèle A2 que nous avons imaginé est représenté dans le Schéma V-13, et la surface d'énergie potentielle associée dans la Figure V-3. Afin de suivre le modèle de Gusevskaya et Beller, et contrairement au modèle A1, $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ est ici considéré comme l'espèce active, et non plus comme un simple précurseur permettant d'entrer dans le cycle catalytique. Les mêmes étapes que dans le modèle A1 conduisent à l'intermédiaire **5**.

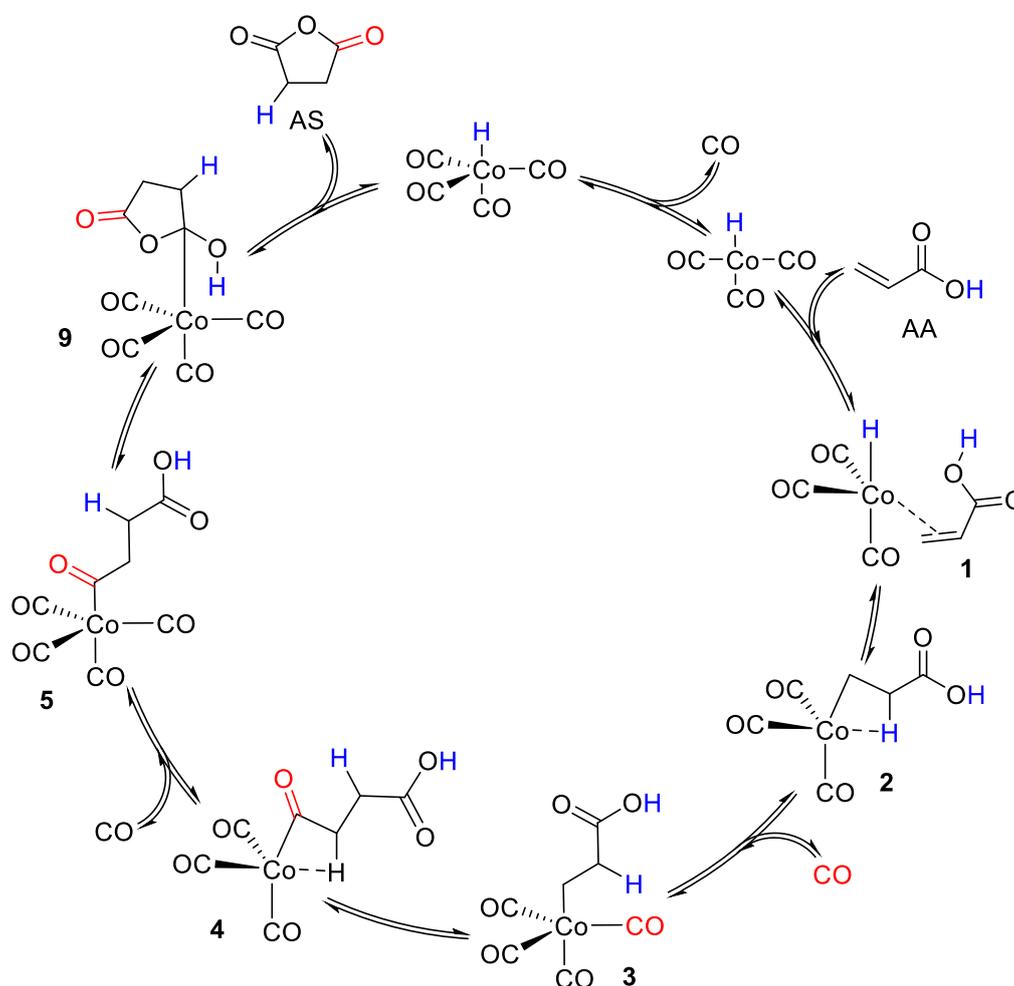


Schéma V-13 – Modèle mécanistique A2 : fermeture du cycle de l'AS *via* des complexes tétracarbonyles.

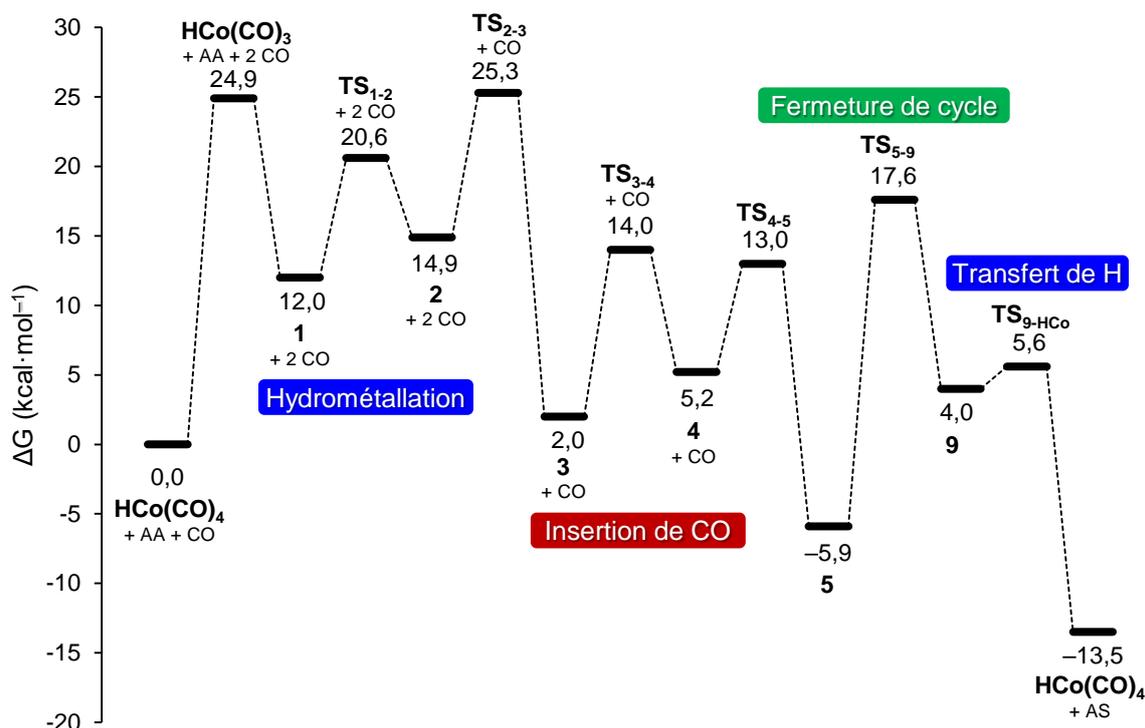
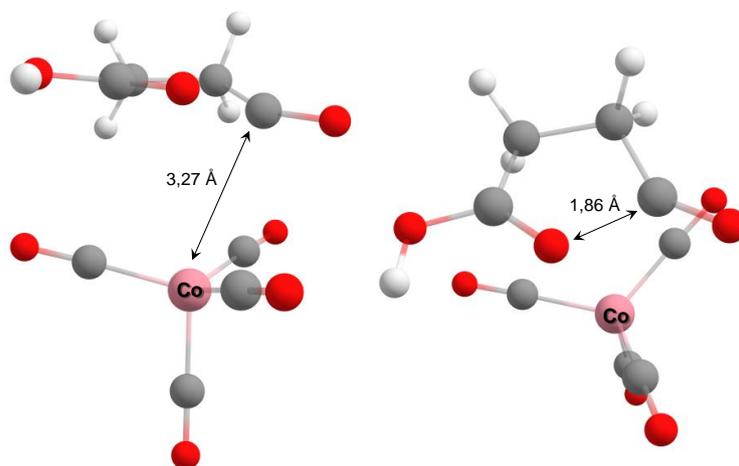


Figure V-3 – Surface d'énergie potentielle associée au modèle mécanistique A2.

Référence : $\Delta G([\text{HCo}(\text{CO})_4] + \text{AA} + \text{CO}) = 0,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

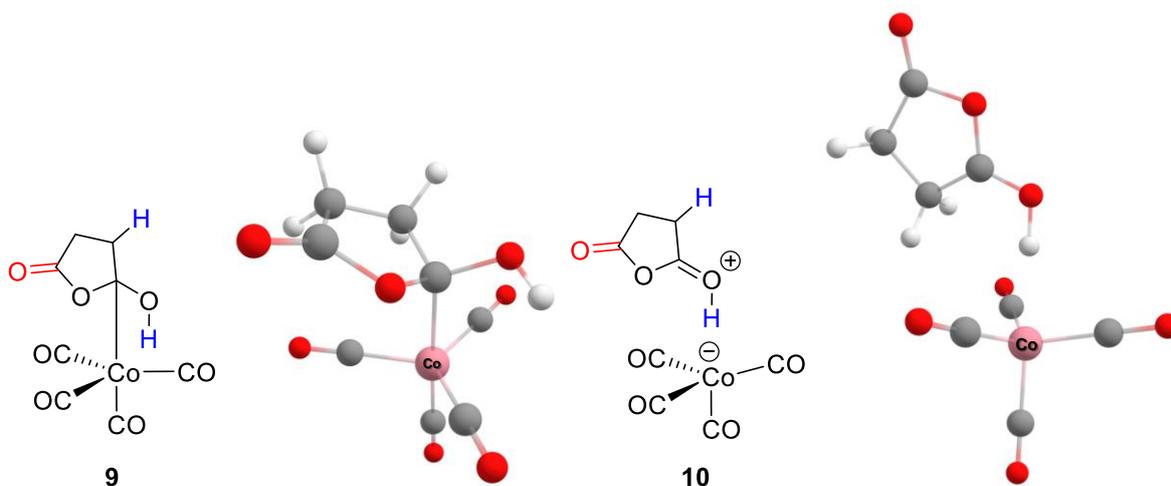
A partir de l'intermédiaire **5**, la fermeture du cycle de l'AS intervient par le **TS₅₋₉** ($\Delta\Delta G^\ddagger = +23,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dans ce TS, le ligand acyle est décoordonné du cobalt (Figure V-4). Le **TS₅₋₉** semble être une paire d'ions, avec l'anhydride protoné comme cation, et $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ comme anion. A la suite de ce TS, le cation se recoordinerait au cobalt anionique par son carbone le plus électrophile, à savoir celui qui porte le groupement hydroxyle, pour former l'intermédiaire **9** ($\Delta\Delta G = +9,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le proton du groupement hydroxyle de **9** serait cédé au cobalt pour régénérer $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ par le **TS_{9-HCo}** ($\Delta\Delta G = -17,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta\Delta G^\ddagger = +1,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Figure V-4 – Vues latérale et axiale du **TS5-9**: géométrie optimisée par DFT.

Co : rose ; C : gris ; H : blanc ; O : rouge.

La dernière étape, de **9** à $[\text{HCo}(\text{CO})_4] + \text{AS}$, pourrait également être abordée d'une manière alternative. Le ligand AS-H^+ se décoordinerait du complexe **9** pour former la paire d'ion $[\text{AS-H}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ **10**. Ensuite, l'AS et $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ seraient générés par réaction acido-basique. **10** et **TS5-9** sont des paires d'ions et ont des structures proches. **10** pourrait donc être un intermédiaire pertinent à la place du complexe **9**.

Pour vérifier cette possibilité, la géométrie de **10** a été optimisée et nous avons trouvé que son énergie est telle que $\Delta G = +7,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figure V-5). **10** a une enthalpie libre plus élevée que **9** de $+3,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, et même, plus élevée que le **TS5-HCo** final. Sans exclure la participation de **10** à la fermeture du cycle de l'anhydride, comme le complexe **9** est plus stable que la paire d'ions **10**, nous avons considéré l'espèce **9** comme intermédiaire de notre modèle mécanistique.

Figure V-5 – Représentations des complexes **9** et **10**: géométries optimisées par DFT.

Co : rose ; C : gris ; H : blanc ; O : rouge.

Dans le cadre du modèle A2, le *span* s'élève à 25,3 kcal·mol⁻¹, soit l'écart d'enthalpie libre entre [HCo(CO)₄] et le **TS**₂₋₃ (TS de formation du complexe Co-alkyle tétracarbonyle **3**). Deux autres écarts d'énergie, proches de celui-ci, devraient être pris en compte au vu des incertitudes liées aux calculs DFT : d'une part l'écart d'enthalpie libre entre [HCo(CO)₄] et [HCo(CO)₃], à hauteur de 24,9 kcal·mol⁻¹, d'autre part l'écart d'enthalpie libre entre le complexe Co-acyle tétracarbonyle **5** et le **TS**₅₋₉ de fermeture de cycle de l'AS, à hauteur de 23,5 kcal·mol⁻¹.

Le franchissement énergétique de ces *spans* est accessible dans nos conditions réactionnelles, ce qui laisse penser que le modèle A2 est un modèle pertinent pour rationaliser la carbonylation de l'AA en AS.

Malgré les résultats satisfaisants obtenus avec le modèle A2, nous avons tout de même voulu confronter celui-ci à un troisième modèle : le modèle mécanistique A3.

2.1.3 Modèle A3 : catalyse par [HCo(CO)₃] et formation intermédiaire d'un énol

Dans le modèle A2, la régénération de l'espèce active [HCo(CO)₄] advient par déprotonation du groupement OH du complexe **9**. Comme illustré dans le Schéma V-14, un autre proton pourrait être susceptible d'être arraché : le proton en β du cobalt. Par β-H élimination, l'énol de l'anhydride succinique, noté AS-énol, serait formé, qui s'isomériserait ensuite en AS. Cette β-H élimination requiert la présence d'un site vacant de coordination sur le cobalt, et donc le passage par le complexe **11**. Le complexe **11** tricarbonyle serait stabilisé par une liaison agostique avec le H en β du cobalt, comme les intermédiaires **2** et **4**.

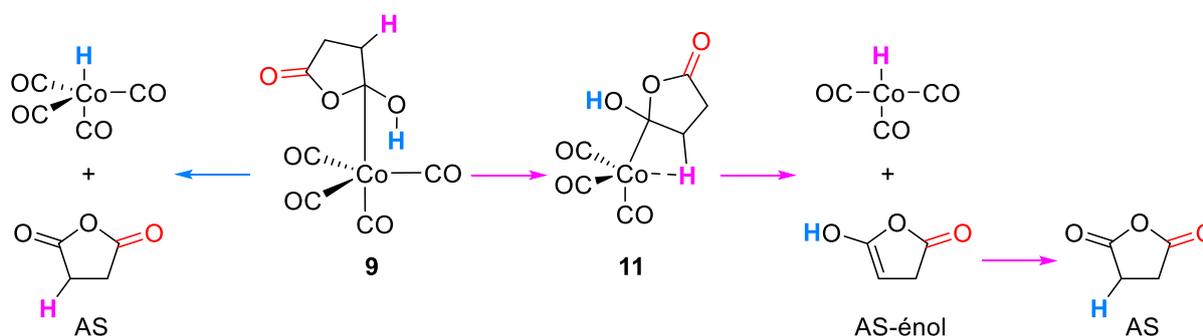


Schéma V-14 – Deux alternatives pour déprotoner le ligand.

Le modèle que nous avons conçu est représenté au Schéma V-15, et la surface d'énergie potentielle associée, à la Figure V-6.

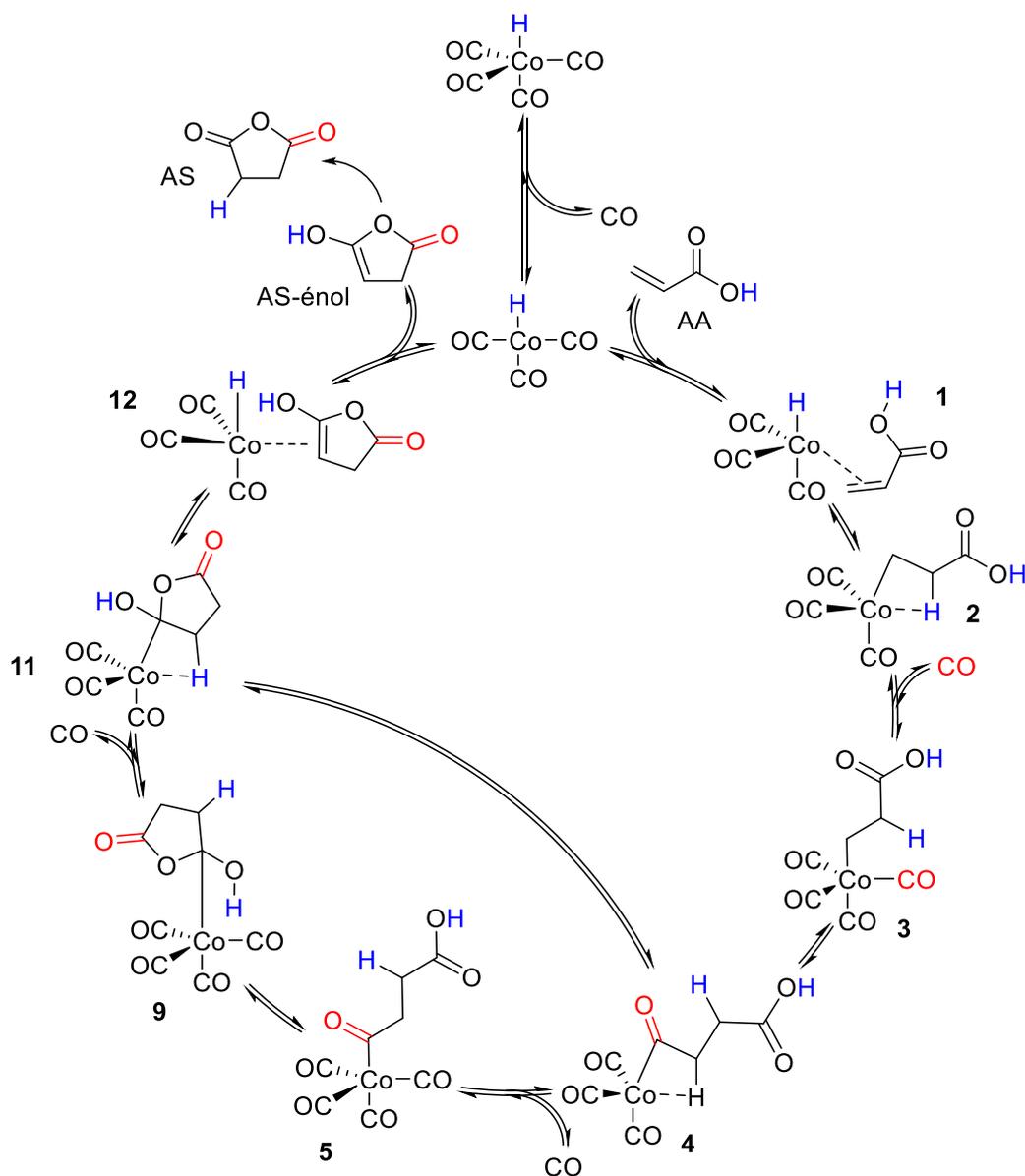


Schéma V-15 – Modèle mécanistique A3 : passage par l'AS-énol.

Le cycle catalytique est commun avec celui du modèle A2 jusqu'à l'intermédiaire **9**. L'intermédiaire **11** peut ensuite être obtenu par décoordination d'un ligand carbonyle ($\Delta\Delta G = +3,6$ kcal·mol⁻¹, $\Delta\Delta G^\ddagger = +20,8$ kcal·mol⁻¹). L'étape suivante est la β -H élimination, conduisant à l'intermédiaire **12**, qui est un cobalt hydruure tricarbonyle, coordonné par l'AS-énol via sa liaison C=C ($\Delta\Delta G = +15,6$ kcal·mol⁻¹, $\Delta\Delta G^\ddagger = +24,5$ kcal·mol⁻¹). Enfin, la décoordination de l'AS-énol régénère l'espèce active, ici [HCo(CO)₃], comme dans le modèle A1 ($\Delta\Delta G = +6,2$ kcal·mol⁻¹). L'AS-énol est enfin converti en AS par une étape exergonique hors-cycle ($\Delta\Delta G = -17,6$ kcal·mol⁻¹).

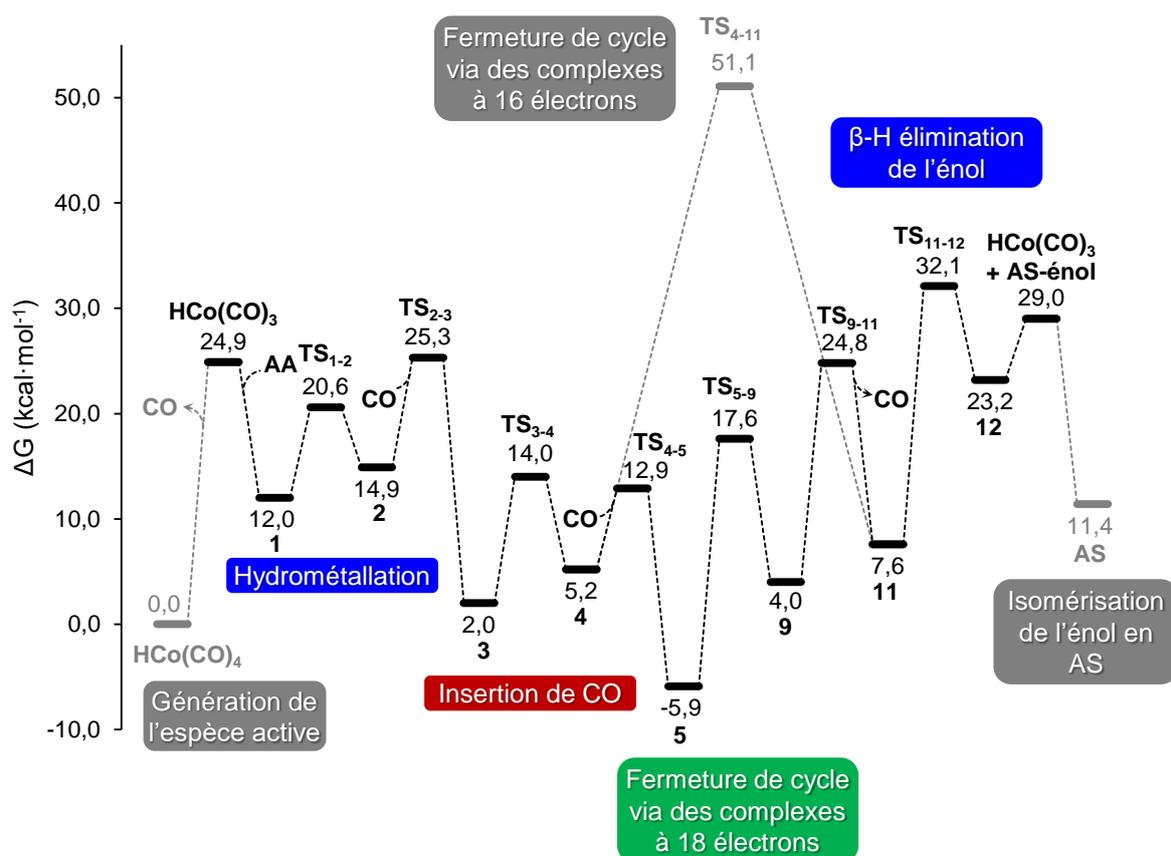


Figure V-6 – Surface d'énergie potentielle associée au modèle mécanistique A3.

Référence : $\Delta G([\text{HCo}(\text{CO})_4] + \text{AA} + \text{CO}) = 0,0$ kcal·mol⁻¹.

Etant donné que l'objectif de ce modèle était d'accéder à l'intermédiaire **11**, indispensable à la β -H élimination, nous avons aussi envisagé une voie plus directe menant à cet intermédiaire : à partir du complexe Co-acyle tricarbonyle **4**, l'addition intramoléculaire de COOH sur le carbone électrophile de l'acyle conduirait directement à **11**. L'énergie de l'état de transition correspondant TS₄₋₁₁ a été calculée, et a pour valeur $\Delta G^\ddagger = +51,1$ kcal·mol⁻¹.

Cette valeur très élevée n'est pas surprenante au vu de la géométrie de **TS₄₋₁₁** : comme dans **TS₅₋₉**, le ligand acyle est décoordiné du cobalt, et formerait un cation AS-H⁺, avec pour contre-anion le cobaltate tricarbonyle [Co(CO)₃]⁻ à 16 électrons, très instable (Figure V-7). Nous en concluons que ce TS n'est pas accessible dans nos conditions, et que le modèle A3 demande le passage par les intermédiaires tétracarbonyles **5** et **9**.

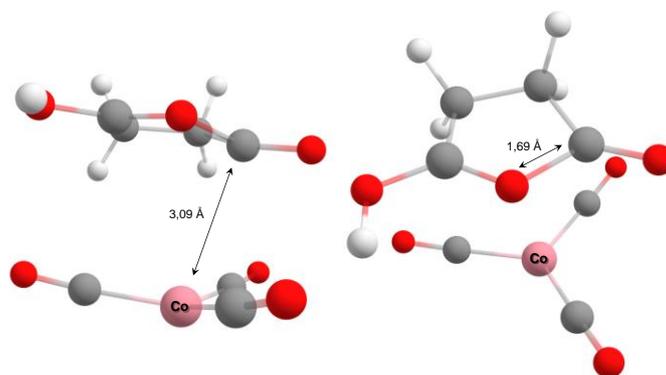


Figure V-7 – Vues latérale et axiale du **TS₄₋₁₁** : géométrie optimisée par DFT.

Co : rose ; C : gris ; H : blanc ; O : rouge.

Avec ce modèle A3, la réaction de carbonylation que nous devons considérer est la carbonylation de l'AA en AS-énol, et cette réaction est endergonique et donc thermodynamiquement défavorable ($\Delta\Delta G = +4,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), contrairement à la carbonylation de l'AA en AS ($\Delta\Delta G = -13,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Nous écartons donc le modèle 3 et en déduisons que le modèle A2 reste le plus pertinent pour décrire la carbonylation de l'AA en AS en présence de [HCo(CO)₄].

2.2 Modèle mécanistique B: catalyse par $\text{Na}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, via $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$

Considérons maintenant le cas où un complexe de cobalt de type $[\text{cation}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ est présent dans le milieu réactionnel. En première approche, nous avons choisi de modéliser le cation par Na^+ . Le modèle mécanistique B est représenté dans le Schéma V-16, avec la surface d'énergie potentielle associée dans la Figure V-8.

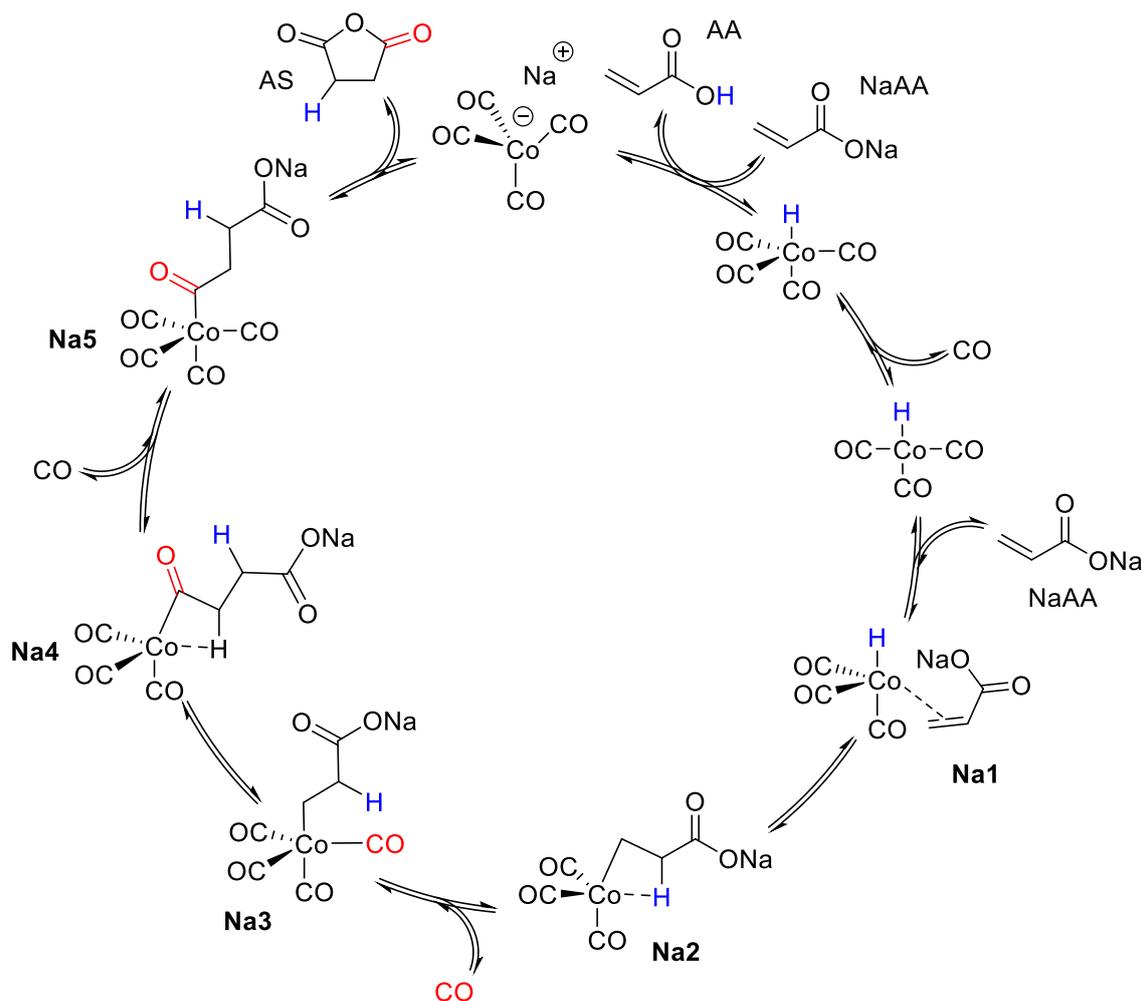


Schéma V-16 – Modèle mécanistique B.

Dans ce modèle B, nous avons voulu explorer l'hypothèse suivante : en présence de Na^+ , l'anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ déprotonerait l'AA pour générer $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ et l'acrylate de sodium NaAA. La suite du modèle serait alors similaire au modèle A2, mais appliqué à NaAA au lieu de l'AA.

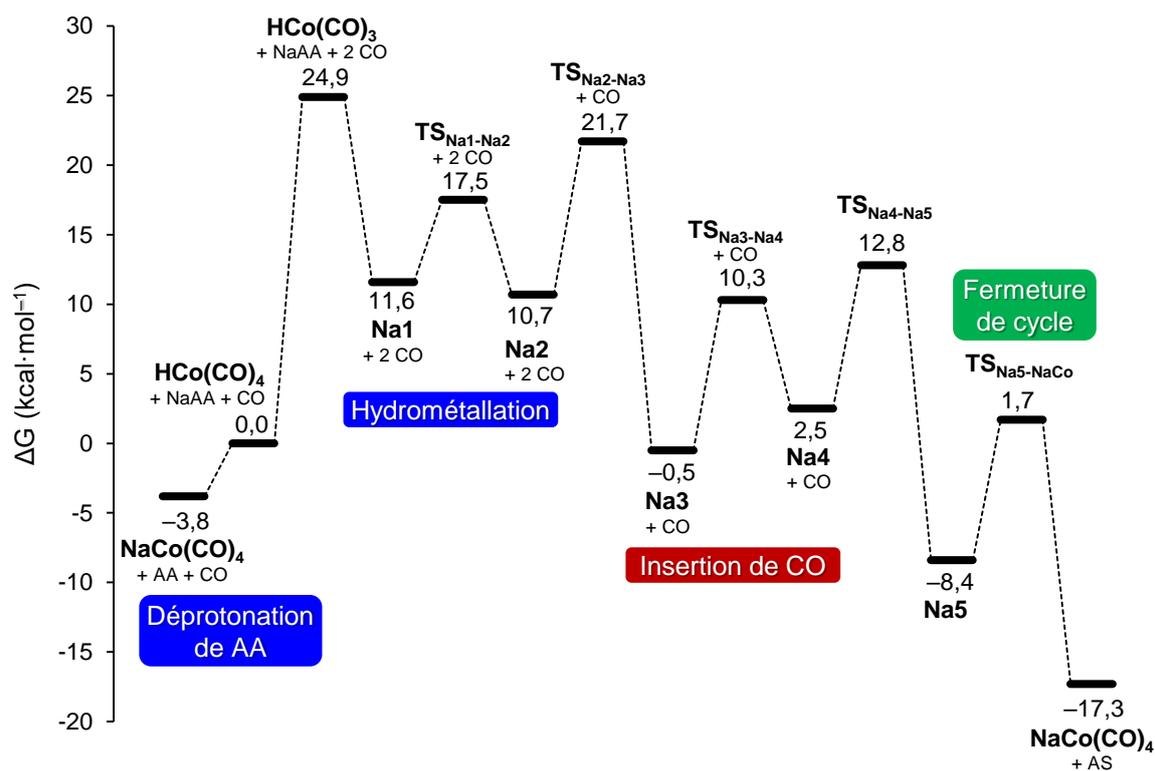


Figure V-8 – Surface d'énergie potentielle associée au modèle mécanistique B.

Référence : $\Delta G([\text{HCo}(\text{CO})_4] + \text{NaAA} + \text{CO}) = 0,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La déprotonation de l'AA par $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ est légèrement endergonique mais accessible ($\Delta\Delta G = +3,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Comme dans le modèle A2, l'étape suivante est la décoordination d'un ligand carbonyle ($\Delta\Delta G = +24,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'acrylate de sodium NaAA peut alors se coordonner au cobalt et former le complexe **Na1** ($\Delta\Delta G = -13,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Après insertion de la liaison C=C de NaAA dans la liaison Co–H, le complexe **Na2** alkyle tricarbonyle est obtenu ($\Delta\Delta G = -0,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta\Delta G^\ddagger = +5,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Après coordination d'un ligand CO (**Na3**, $\Delta\Delta G = -11,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta\Delta G^\ddagger = +11,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), l'insertion d'un ligand carbonyle a lieu et aboutit au complexe **Na4** acyle tricarbonyle ($\Delta\Delta G = +3,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta\Delta G^\ddagger = +10,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). La coordination d'un CO amène au complexe **Na5** acyle tétracarbonyle ($\Delta\Delta G = -10,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta\Delta G^\ddagger = 10,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Contrairement au modèle A2, la fermeture du cycle de l'anhydride intervient en une seule étape, et génère directement le produit et $\text{Na}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ($\Delta\Delta G = -8,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta\Delta G^\ddagger = +10,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le *span* de ce modèle est de l'ordre de $28,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (entre $\text{Na}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ et $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$).

Nous avons cherché à obtenir la géométrie du complexe analogue à **9**. Les optimisations que nous avons menées conduisaient toujours à la décoordination de l'AS et la formation de $\text{Na}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, ce qui suggère que la fermeture du cycle de l'anhydride dans le cadre du modèle B est bien concomitante avec la formation de l'AS. Le TS de fermeture

du cycle, $\text{TS}_{\text{Na}^5\text{-NaCo}}$ est représenté à la Figure V-9. Contrairement au TS de fermeture de cycle du modèle A2 (TS_{5-9} , Figure V-4), le ligand acyle est toujours coordonné au cobalt, ce qui stabilise le TS et explique son accessibilité énergétique ($\Delta G = +1,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)

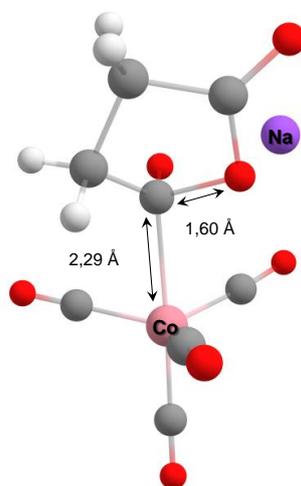


Figure V-9 – $\text{TS}_{\text{Na}^5\text{-NaCo}}$: géométrie optimisée par DFT.

Co : rose ; C : gris ; H : blanc ; O : rouge ; Na : violet.

La surface d'énergie potentielle du modèle B doit être comparée à celle du modèle A2. $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$ est un intermédiaire commun aux deux modèles. Pour le modèle B, nous avons imaginé que $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$ réagisse avec l'acrylate de sodium NaAA, mais en présence d'une quantité catalytique du précurseur de cobalt $\text{Na}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, AA serait majoritaire par rapport à NaAA. Nous devons donc envisager la possibilité que ce soit AA qui réagisse avec $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$ au cours de l'étape d'hydrométallation, même lorsque le précurseur est $\text{Na}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. Les cycles des modèles A2 et B seraient alors interconnectés (Schéma V-17).

En présence d'AA, les complexes NaX peuvent se protoner et donner les complexes analogues X ($\text{X} = 1$ à 5 , Tableau V-1). Les différences d'enthalpie libre entre les complexes NaX et X montrent que les intermédiaires NaX sont plus stables de $0,4$ à $4,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces écarts sont suffisamment faibles pour envisager le passage du cycle B au cycle A2 au cours de la catalyse.

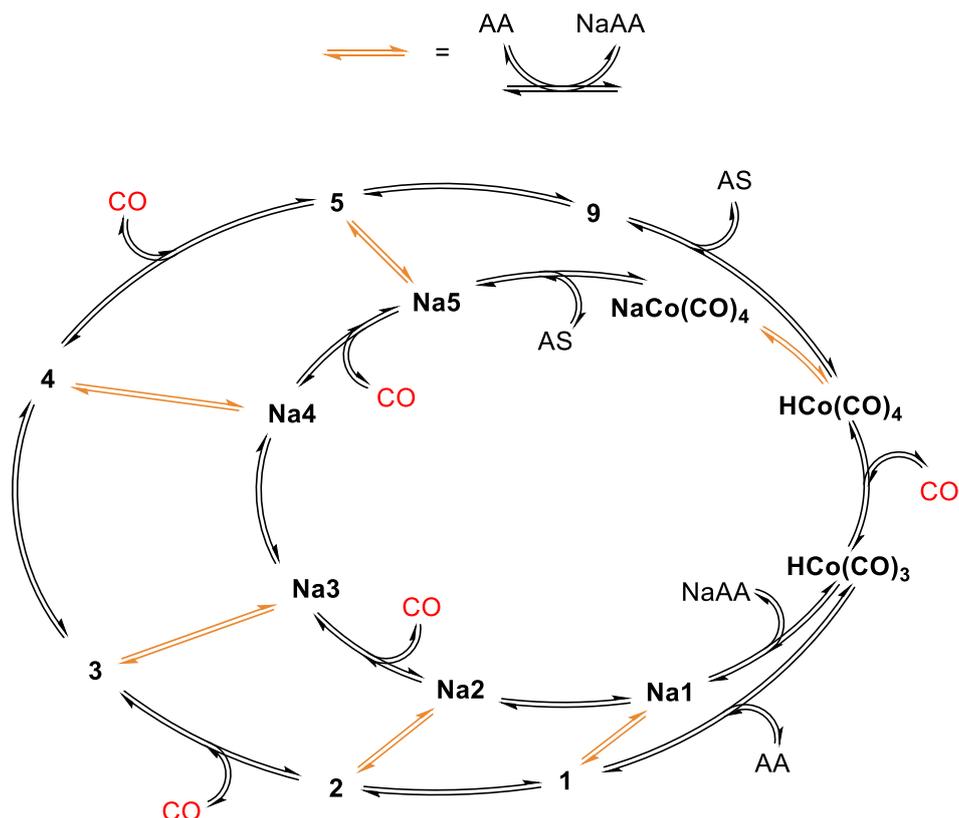
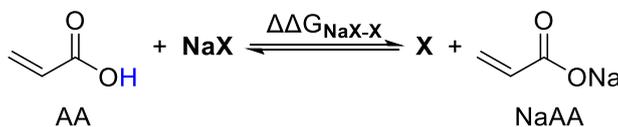


Schéma V-17 – Interconnexion des modèles A2 et B.

Tableau V-1 – Différences d'enthalpie libre entre les complexes **NaX** et **X**.



Entrée	NaX	X	$\Delta\Delta G_{\text{X-NaX}}$ (mol·L ⁻¹)
1	Na ⁺ [Co(CO) ₄] ⁻	[HCo(CO) ₄]	+3,8
2	Na1	1	+0,4
3	Na2	2	+4,2
4	Na3	3	+2,5
5	Na4	4	+2,7
6	Na5	5	+2,5

Les surfaces d'énergie potentielle associées aux modèles A2 et B sont comparées dans la Figure V-10 : les intermédiaires et états de transition du modèle B sont tous inférieurs en énergie à leurs analogues du modèle A2. Nous en déduisons que l'acrylate de sodium NaAA sera davantage susceptible que l'AA de se coordonner à [HCo(CO)₃] pour former **Na1** puis d'être finalement carbonylé en AS *via* les différents intermédiaires **NaX**. Cette déduction est tout de même à nuancer car les effets de concentration ne sont pas pris en compte dans notre modèle DFT. Nous ne prenons donc pas en compte le fait que la concentration en AA

peut être jusqu'à 19 fois supérieure à celle de NaAA dans le milieu réactionnel (pour une charge catalytique de 5 mol% en $\text{Na}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$), ce qui augmenterait la probabilité qu'AA réagisse avec $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$.

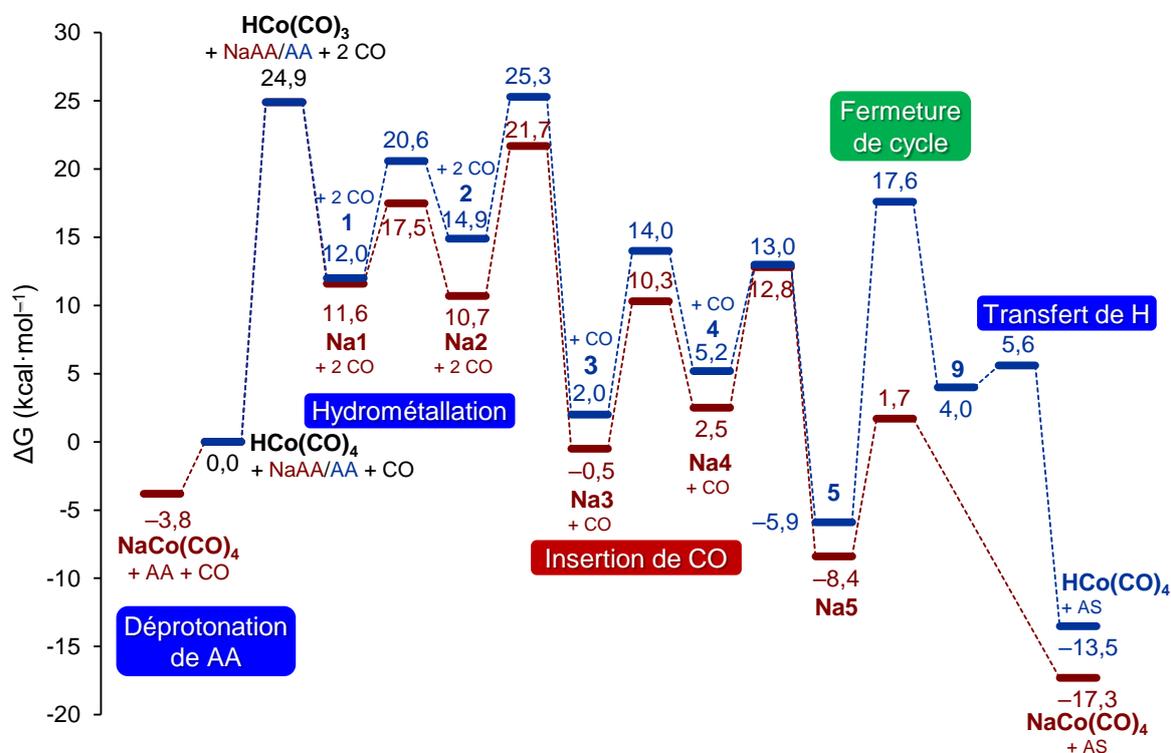


Figure V-10 – Comparaison entre les surfaces d'énergie potentielle des modèles mécanistiques A2 (bleu) et B (rouge).

Référence du modèle A2 : $\Delta G([\text{HCo}(\text{CO})_4] + \text{AA} + \text{CO}) = 0,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Référence du modèle B : $\Delta G([\text{HCo}(\text{CO})_4] + \text{NaAA} + \text{CO}) = 0,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Comme fait précédemment lors de l'étude du modèle A1, nous avons voulu vérifier si la chélation du ligand alkyle ou acyle pouvait avoir un effet stabilisateur sur les intermédiaires tricarbonyles **Na2** et **Na4** (Schéma V-18). **Na8** est un métallacycle à 5 chaînons, plus stable que son analogue **Na2** de 5,9 kcal·mol⁻¹. A l'inverse, le métallacycle à 6 chaînons **Na6** est lui moins stable que son analogue **Na4** de 10,6 kcal·mol⁻¹. **Na8** pourrait donc être envisagé comme intermédiaire à la place de **Na2**. La chélation du carboxylate n'aurait pas d'impact sur le *span* du modèle B.

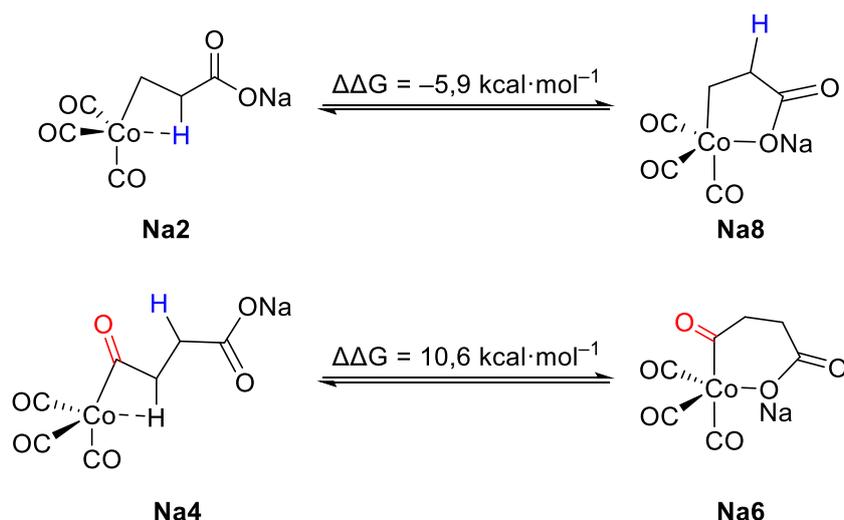


Schéma V-18 – Energie de formation des métallacycles tricarbonyles **Na8** et **Na6** à partir de leurs analogues respectifs **Na2** et **Na4**.

2.3 Modèle mécanistique C: catalyse par addition directe de $\text{Na}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$

Le modèle mécanistique C a pour inspiration la carbonylation des lactones en anhydrides cycliques, catalysée par des paires ioniques $[\text{AL}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (AL : acide de Lewis). Comme décrit dans la sous-partie 1.2, le mécanisme proposé pour la carbonylation de lactones ne nécessite pas le passage par un hydrure de cobalt, mais débute par une addition nucléophile de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. Dans le modèle C, nous allons donc considérer l'AA non plus comme un acide de Brønsted, mais comme un accepteur de Michael, électrophile. Le cycle catalytique du modèle C est représenté dans le Schéma V-19.

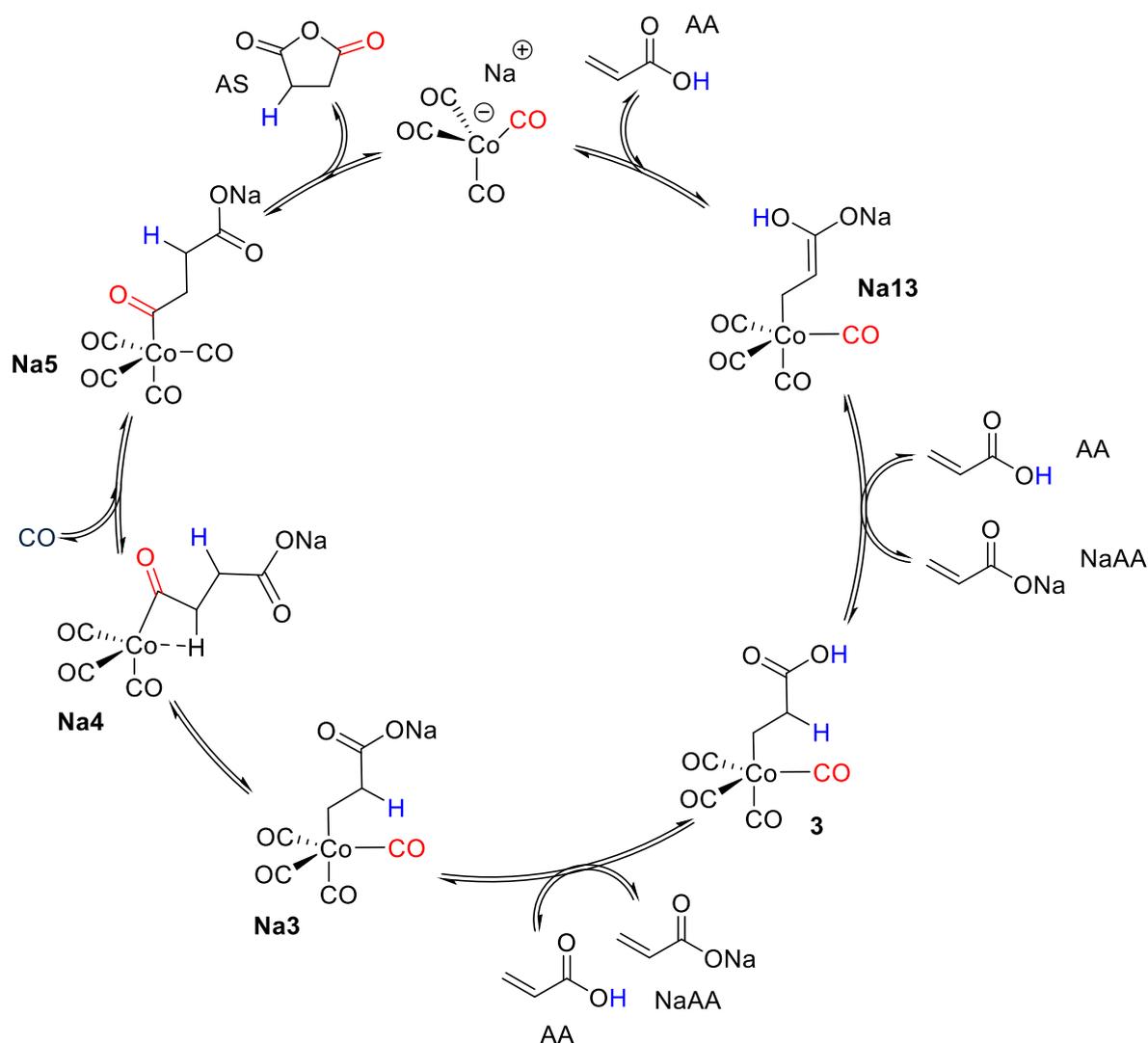


Schéma V-19 – Modèle mécanistique C.

Le cycle catalytique débiterait par l'addition de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ en β de l'acrylique, pour former le complexe **Na13**. Comme pour la carbonylation de la lactone, l'électrophilie de l'AA serait accrue par une interaction avec le cation Na^+ . En milieu acide, **Na13** serait protoné, donnant l'intermédiaire **3**. Cet intermédiaire peut conduire à la formation de l'AS, comme décrit dans le modèle A2. Alternativement, comme représenté dans le Schéma V-19, **3** peut être converti en son analogue **Na3** en présence de l'acrylate de sodium NaAA, à partir duquel la fin du modèle B rationaliserait la formation de l'AS.

Néanmoins, les tentatives d'optimisation de la géométrie de **Na13** ont échoué : l'optimisation conduit systématiquement à la séparation de $\text{Na}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ et de l'AA. Le profil énergétique de ce modèle n'a donc pas pu être dessiné.

Afin de stimuler l'électrophilie de l'acide acrylique, une catalyse acide pourrait être envisagée (Schéma V-20). L'AA protoné (AA-H⁺) serait suffisamment électrophile pour subir l'attaque nucléophile de [Co(CO)₄]⁻, ce qui formerait le complexe **13**. En conditions acides, **13** serait converti en **3** par tautomérisation céto-énolique.

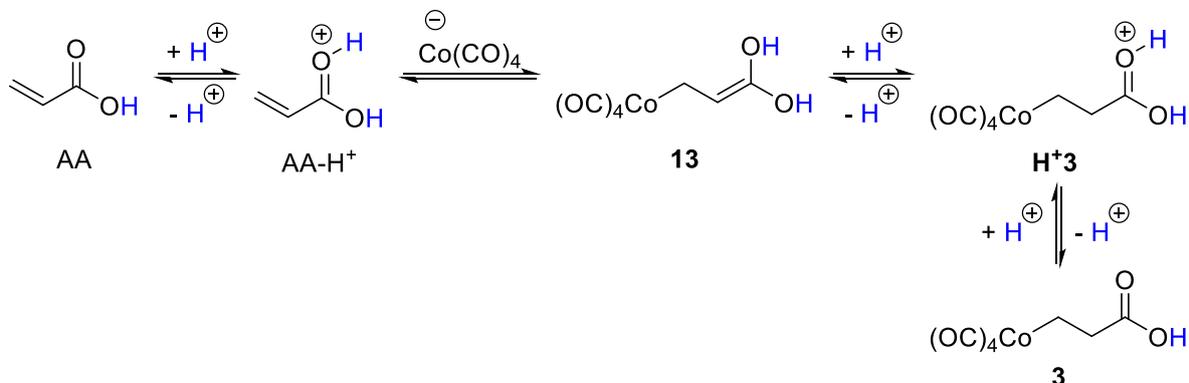


Schéma V-20 – Accroissement de l'électrophilie de l'AA par catalyse acide.

Plus précisément, dans nos conditions, une molécule d'AA supplémentaire pourrait faire office de catalyseur acide, voire de relais de proton, comme illustré dans le Schéma V-21. Il est à noter que l'optimisation de la géométrie du **TS_{AA13-3}** a été tentée mais n'a pas abouti.

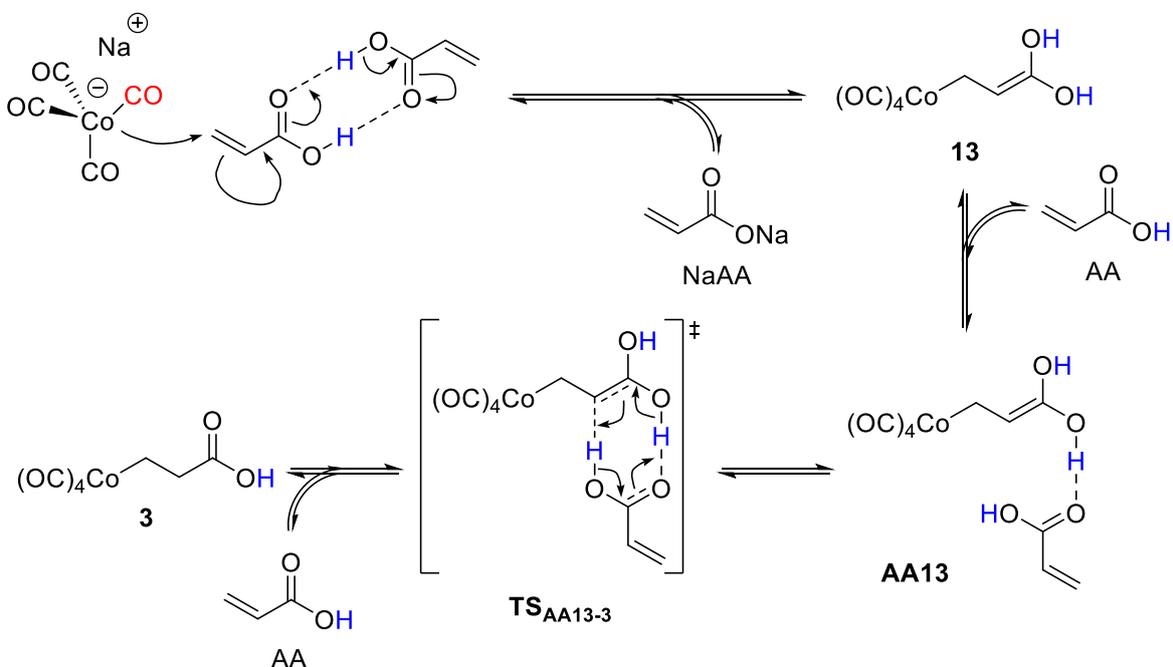


Schéma V-21 – Assistance d'une molécule d'AA comme relais de proton.

La structure du complexe **13** a été calculée et, contrairement à **Na13**, a abouti à une géométrie optimisée (Schéma V-22). Sa formation à partir de Na⁺[Co(CO)₄]⁻ et de 2

molécules d'AA dans le cadre d'une catalyse acide telle que décrite au Schéma V-20 et au Schéma V-21 est thermodynamiquement défavorable, avec une différence d'enthalpie libre de $29,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette valeur est de l'ordre du *span* du modèle B précédemment décrit ($28,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), et pourrait être accessible. Néanmoins, en l'absence d'une détermination complète du profil réactionnel, il est difficile de conclure quant à la possibilité du passage par l'intermédiaire **13**. Notamment, le niveau d'énergie de l'état de transition menant à **13** serait encore plus élevé, et probablement inaccessible dans nos conditions.

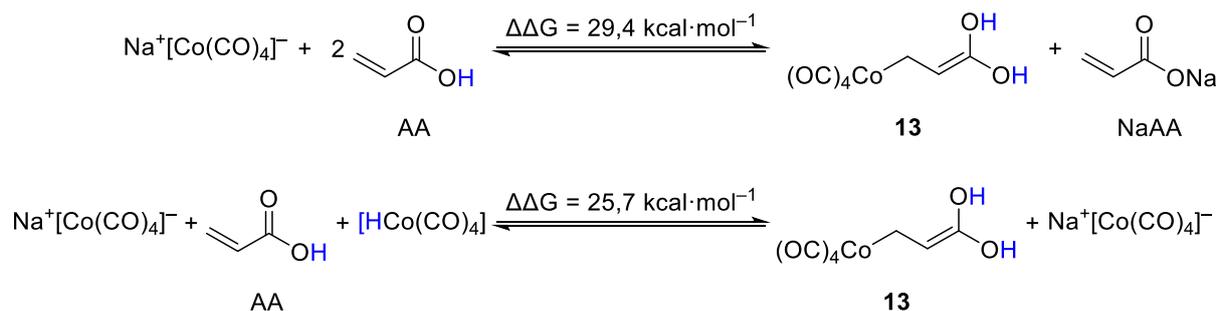


Schéma V-22 – Formation de **13** à partir de $\text{Na}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ et d'AA.

Une autre source de proton, qui pourrait jouer le rôle de catalyseur acide, serait $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$: la différence d'enthalpie libre entre, d'une part, $\text{Na}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$, et l'AA, et, d'autre part, **13** et $\text{Na}^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, est de $25,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, soit environ $3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ de moins que lorsque l'AA est la source de proton.

L'étude du modèle C demanderait à être plus poussée, afin de déterminer si la carbonylation de l'AA en AS peut survenir sans passer par un hydrure de cobalt. Les résultats dont nous disposons à ce stade ne permettent pas d'apporter de conclusion claire quant à la vraisemblance de ce modèle dans nos conditions.

2.4 Discussion : pertinence et limites des modèles mécanistiques A, B et C – confrontation des modèles DFT aux données expérimentales

L'étude des modèles A, B et C par DFT nous a permis de dégager deux modèles principaux permettant de rationaliser la formation de l'anhydride succinique (AS) à partir d'acide acrylique (AA). Dans le modèle A2, $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ est l'espèce active, et est généré à partir de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (Co^0). Dans le modèle B, $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ est également l'espèce active, et est généré à partir d'un complexe $[\text{cation}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (Co^{-1}) par déprotonation de l'AA. Ces deux modèles ne sont pas antagonistes, et peuvent être interconnectés. Le choix de l'un ou de l'autre ne dépend que de la nature du précurseur de cobalt.

La question est donc : dans les conditions catalytiques décrites dans les Chapitre 3 et 4, quels sont précurseurs mis en jeu ? Peut-on observer des intermédiaires par analyse du milieu réactionnel ? Les données expérimentales permettent-elles de soutenir la pertinence de ces modèles ?

Dans cette sous-partie, nous allons passer en revue des systèmes catalytiques actifs pour la carbonylation de l'AA. A l'aide des résultats catalytiques des chapitres 3 et 4 et de données expérimentales RMN et DRX, nous allons voir dans quelle mesure les modèles DFT permettent de rationaliser la réactivité des systèmes.

2.4.1 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ dans le toluène

Commençons par le système catalytique le plus simple : $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ dans le toluène, un solvant non coordinant avec lequel le carbonyle de cobalt n'interagit pas. Pour rappel, dans le toluène, la carbonylation de l'AA n'avait pas permis d'obtenir un rendement en AS supérieur à 24 % (Schéma V-23). L'ajout d' H_2 (5 vol%) dans la phase gazeuse n'a eu aucune influence sur le rendement en AS.

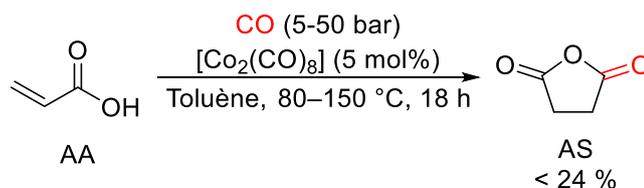


Schéma V-23 – Carbonylation de l'AA en présence de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$.

Des expériences RMN ont été menées dans le but d'identifier des intermédiaires réactionnels. Un mélange équimolaire d'AA et de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ a été préparé dans le toluène- d_8 sous atmosphère d'argon, et maintenu à température ambiante pendant plusieurs jours. Le mélange a été analysé par RMN à intervalles réguliers (Figure V-11).

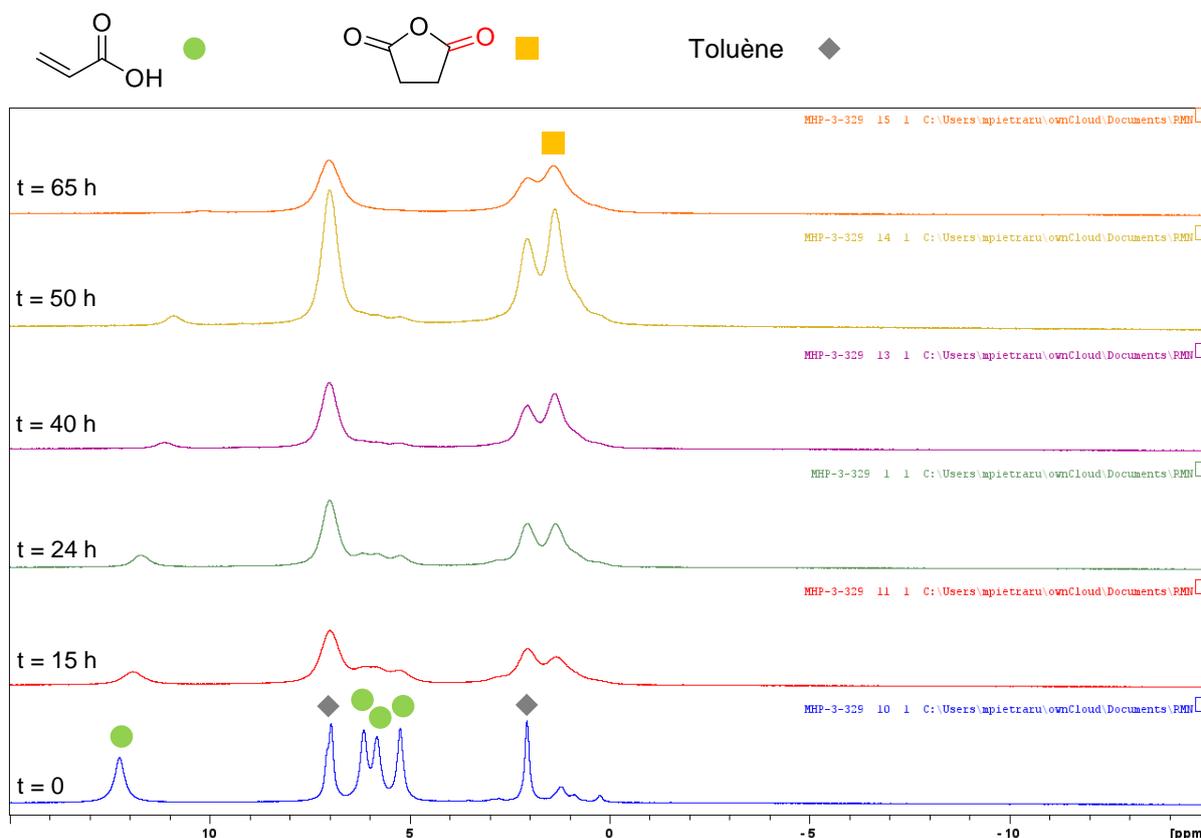


Figure V-11 – Suivi par RMN ^1H de la carbonylation de l'AA en AS, en présence d'une quantité stœchiométrique de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ à température ambiante et sous argon (toluène- d_8).

A cause de la présence d'espèces paramagnétiques, les spectres sont peu résolus. Aucun intermédiaire réactionnel n'a pu être identifié. En revanche, l'AA est bien consommé au cours du temps, au vu de la décroissance de ses pics caractéristiques ($\delta \approx 10\text{--}12$ ppm et $5\text{--}7$ ppm), tandis que le pic de l'AS a pu être identifié ($\delta = 1,4$ ppm). $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ peut jouer le rôle de donneur de CO,⁷ ce qui expliquerait la formation d'AS lorsqu'on opère sous argon.

Un solide violet insoluble dans le toluène s'est formé au cours de la réaction. Après décantation de ce solide, un spectre mieux résolu a été obtenu (Figure V-12), qui confirme la seule présence de l'AS à l'issue de la réaction. Comme cela a été développé dans le Chapitre 4, ce solide violet serait le complexe $[\text{Co-AA}] : [\text{Co}(\text{acrylate})_2 \cdot n(\text{AA})]$.

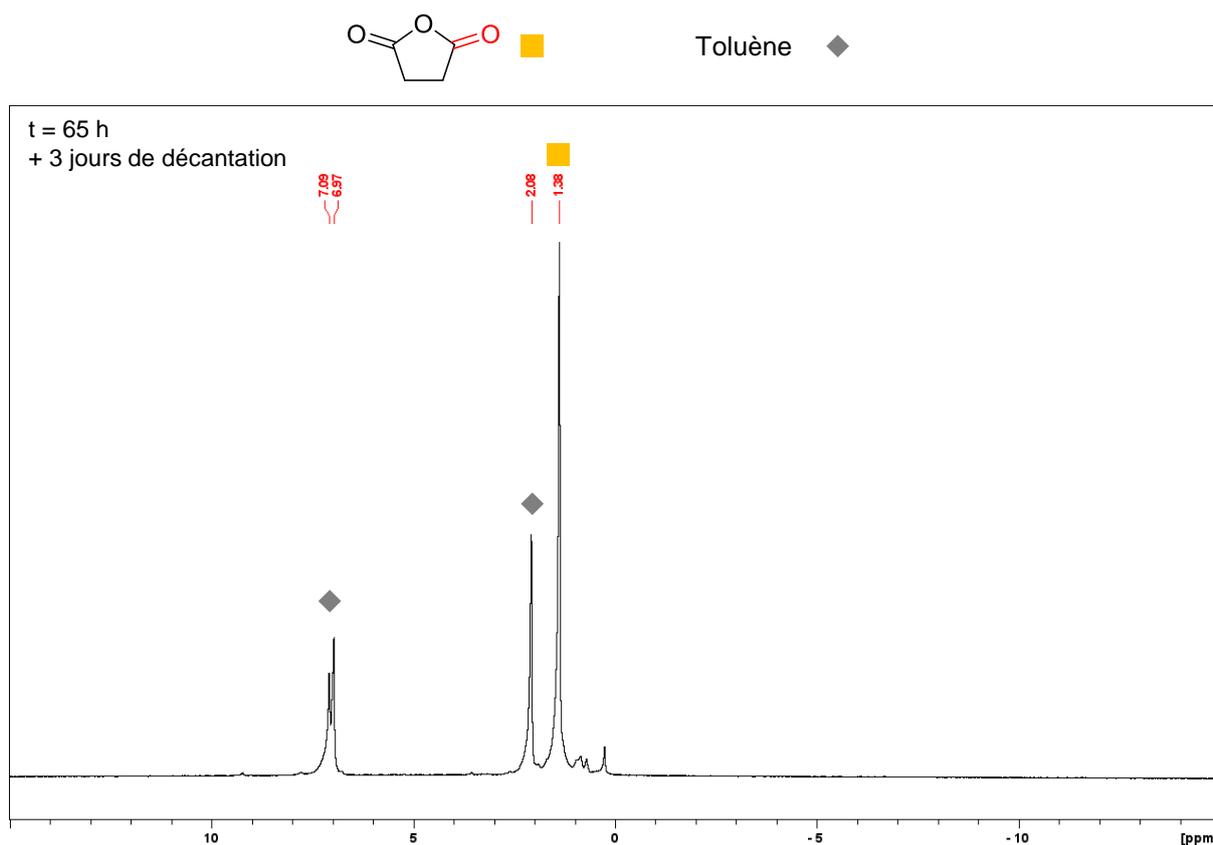


Figure V-12 – Spectre RMN ^1H du mélange stœchiométrique AA/ $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ après plusieurs jours à température ambiante, et après décantation du solide violet (toluène- d_8).

L'analyse GC-MS du mélange donne un rendement de 19 % en AS. Au cours de cette réaction stœchiométrique, l'AA a donc été partiellement converti en AS, le reste de l'AA étant responsable de l'oxydation de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ en cobalt (II) (Schéma V-24).

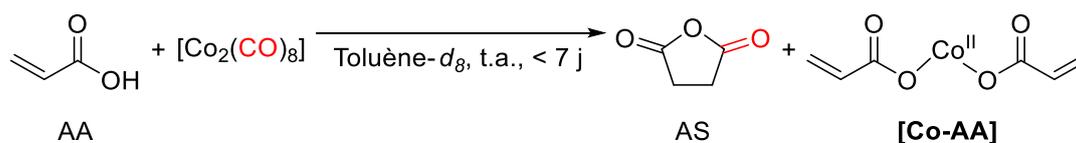


Schéma V-24 – Réaction stœchiométrique entre l'AA et $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$.

La réaction n'est pas équilibrée car la conversion et le rendement exact de chacun des produits ne sont pas connus.

L'AA est bifonctionnel. Afin d'observer des intermédiaires, un découplage de ses deux fonctions chimiques a été opéré, grâce à l'utilisation de deux molécules modèles. L'acide propionique a été utilisé comme modèle du groupement acide carboxylique, et l'acrylate de méthyle comme modèle de l'insaturation C=C (Schéma V-25).

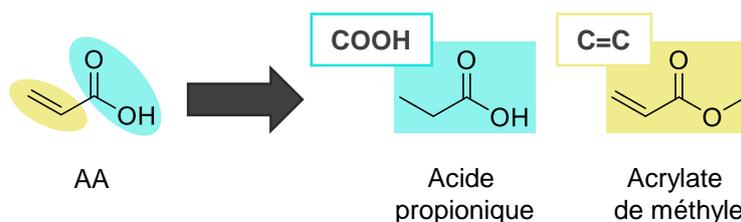


Schéma V-25 – Découplage des deux fonctions chimiques de l'AA grâce à l'utilisation d'acide propionique et d'acrylate de méthyle.

Lorsque l'acide propionique est mélangé avec une quantité stœchiométrique de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, l'hydrure de cobalt $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ est observé en RMN ^1H à environ $-11,6$ ppm (toluène- d_8 , Figure V-13). Ceci confirme que $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ peut être généré à partir de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et d'un acide carboxylique, et cette génération peut se produire à température ambiante, dans un temps très court (< 30 min : le temps nécessaire pour préparer l'échantillon et le soumettre à l'analyse RMN).

La quantité de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ ne semble pas augmenter après agitation du mélange pendant une heure à température ambiante, ou en chauffant à 90 °C. En revanche, à 90 °C, la formation de H_2 est détecté ($\delta = 4,49$ ppm, Figure V-14). L'ajout d'un équivalent d'acrylate de méthyle au mélange conduit à la disparition du pic de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ (Figure V-15).

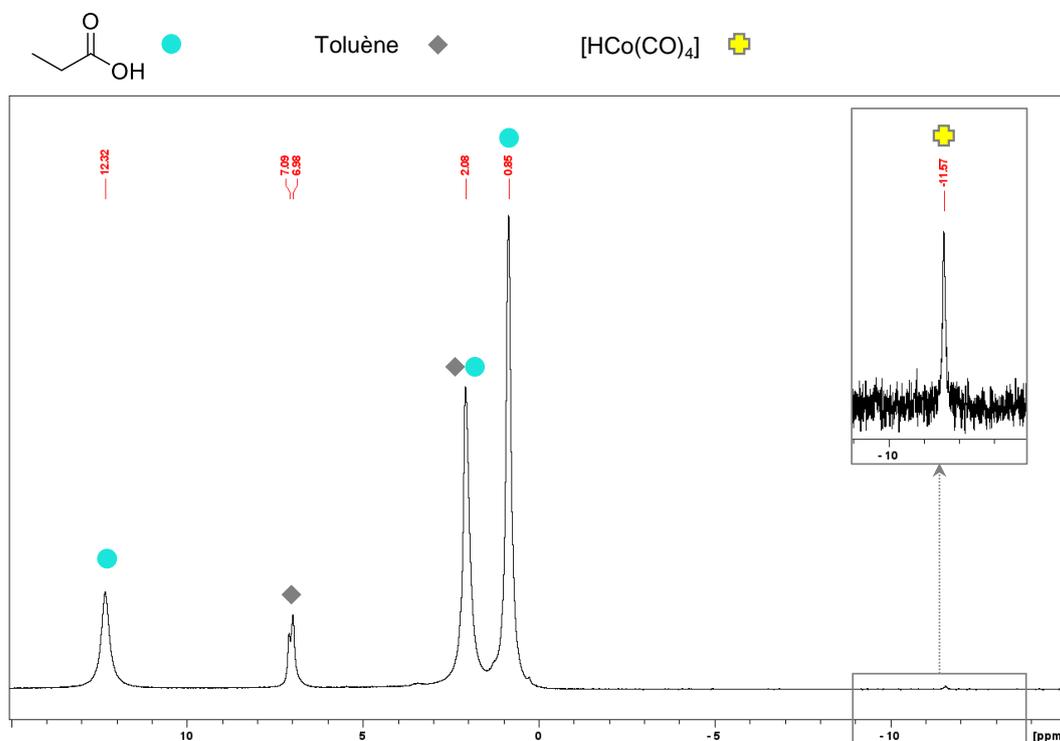


Figure V-13 – Spectre RMN ^1H du mélange stœchiométrique acide propionique/ $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ après < 30 min à température ambiante (toluène- d_8).

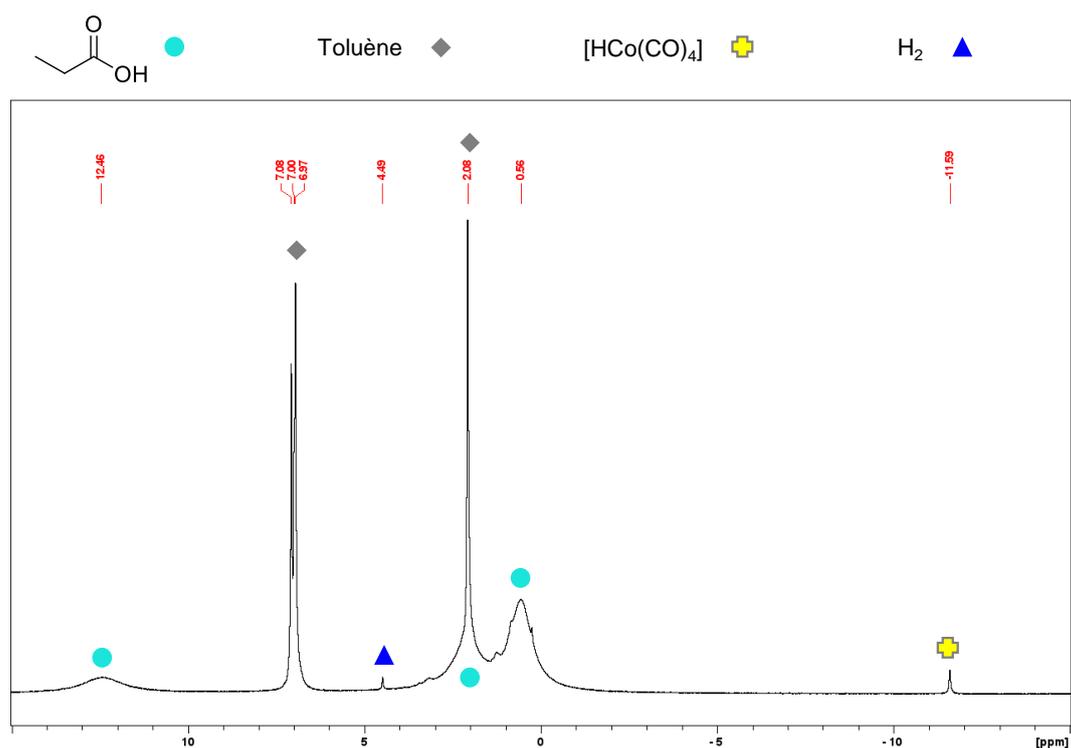


Figure V-14 – Spectre RMN 1H du mélange stœchiométrique acide propionique/ $[Co_2(CO)_8]$ après 1 h à 90 °C (toluène- d_8).

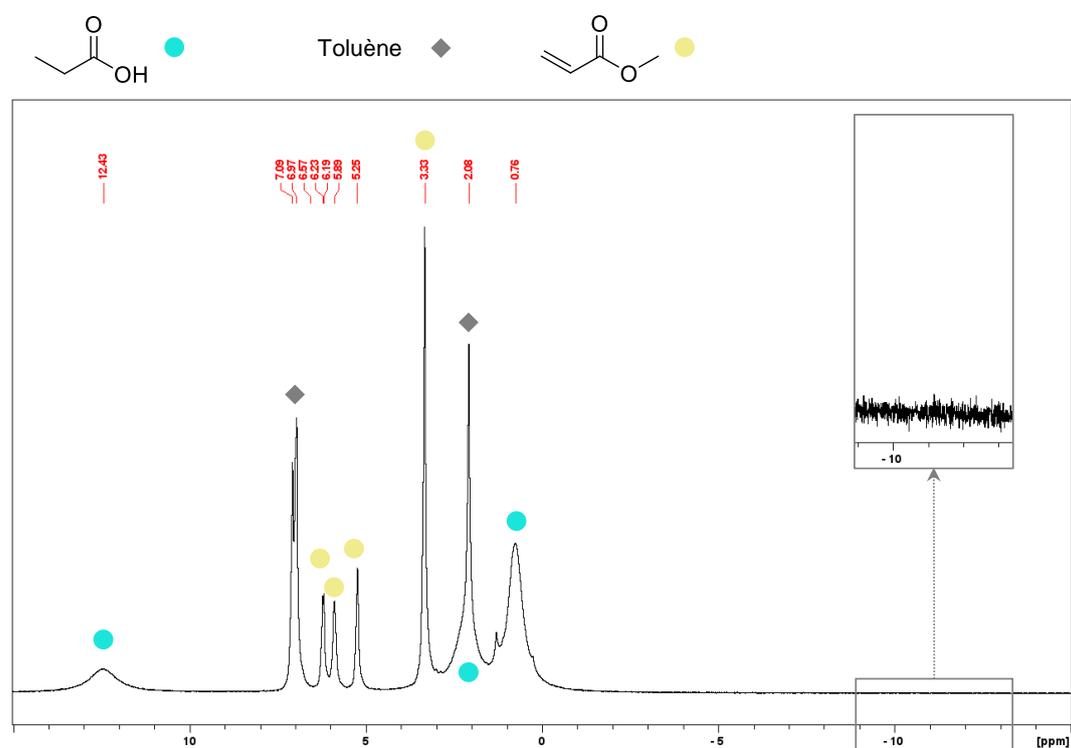


Figure V-15 – Spectre RMN 1H du mélange stœchiométrique acide propionique/ $[Co_2(CO)_8]$ après ajout stœchiométrique de l'acrylate de méthyle à température ambiante (toluène- d_8).

Nous voyons donc que $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ peut être généré à température ambiante par oxydation de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ avec l'acide acrylique. $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ est immédiatement consommé par réaction avec une autre molécule d'AA, probablement par une réaction d'hydrométtallation qui aboutirait à l'intermédiaire **3**, conformément au modèle mécanistique A2 (Schéma V-26). Ceci explique pourquoi $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ ne peut pas être détecté dans le mélange AA/ $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (Figure V-12).

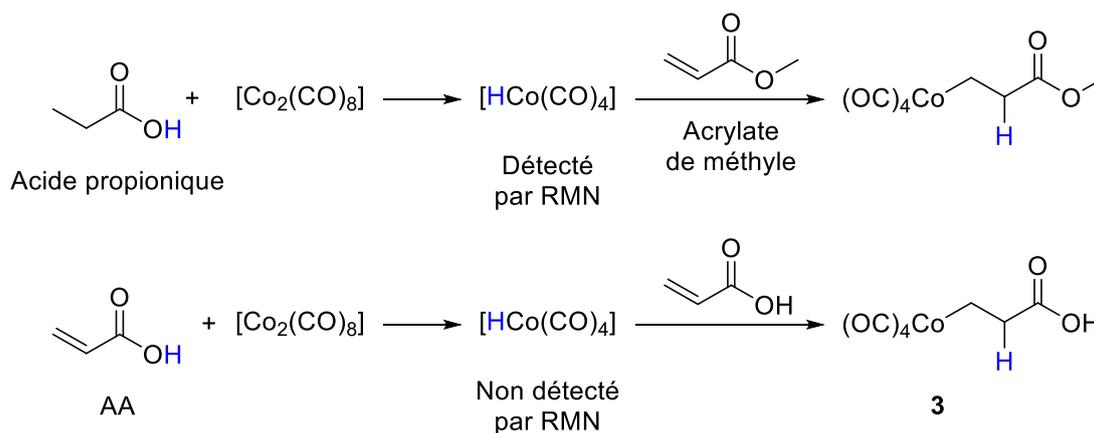


Schéma V-26 – Génération de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ à partir de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et d'un acide carboxylique.

Après la déprotonation de l'AA pour générer $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$, qu'advient-il de l'acrylate ? En première approche, nous avons envisagé la formation du complexe **14** et calculé son énergie (Schéma V-27). La différence d'enthalpie libre s'élève à $24,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. La formation de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ nécessiterait donc une énergie très élevée, à tel point que nous ne devrions pas pouvoir l'observer par RMN.

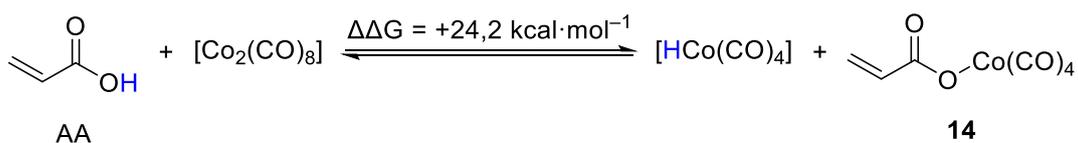
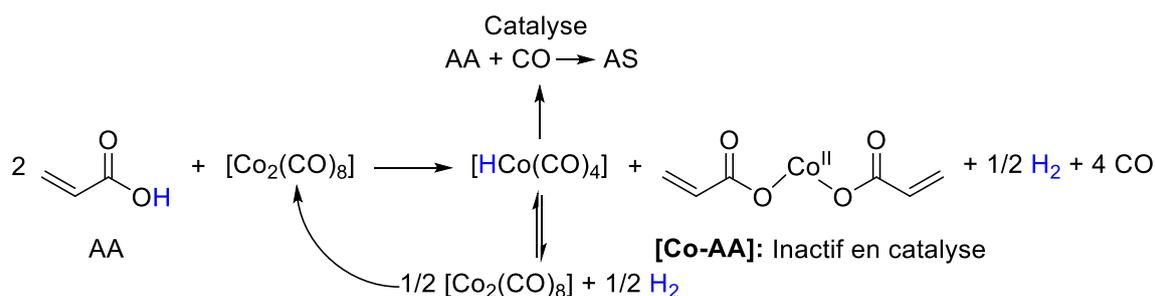


Schéma V-27 – Complexe **14** : hypothèse de sous-produit de la génération de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$.

Nous proposons comme alternative que la force motrice de la génération de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ soit la formation de l'espèce de cobalt (II) $[\text{Co-AA}]$ lilas, qui précipite dans le toluène (Schéma V-28).

Schéma V-28 – Complexe [Co-AA] : hypothèse de sous-produit de la génération de [HCo(CO)₄].

Une fois [HCo(CO)₄] présent dans le milieu réactionnel, cet hydrure peut réagir avec l'AA pour réaliser sa carbonylation, comme décrit dans le modèle A2. [HCo(CO)₄] est aussi en équilibre avec [Co₂(CO)₈] et H₂. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, davantage d'atomes de cobalt peuvent se retrouver stockés sous la forme du complexe [Co-AA], inactif en catalyse. Ceci expliquerait la désactivation observée au cours de la réaction en présence de [Co₂(CO)₈]. Malgré des temps plus longs, la conversion de l'AA et le rendement en AS atteignent un plateau (Chapitre 3, paragraphe 2.2.2, Figure III-1).

Il est intéressant de constater que si cette hypothèse est vérifiée, alors la réaction du précurseur [Co₂(CO)₈] avec l'acide acrylique conduirait à la fois à son activation, sous la forme de [HCo(CO)₄], et à sa désactivation, sous la forme de [Co-AA]. Afin que le système catalytique soit performant pour la carbonylation de l'AA, cette voie de désactivation doit être évitée.

2.4.2 [Co₂(CO)₈]/dcpe dans le toluène

A présent, passons au système catalytique le plus performant pour la carbonylation de l'AA en AS : [Co₂(CO)₈]/dcpe, sous pression de CO/H₂ 95:5 (dcpe : 1,2-bis(dicyclohexylphosphino)éthane) ; Schéma V-29).

Schéma V-29 – Carbonylation de l'AA en AS en présence du système [Co₂(CO)₈]/dcpe/H₂.

Lors de la préparation du mélange réactionnel, [Co₂(CO)₈] est d'abord mélangé en quantité stœchiométrique avec la dcpe, dans le toluène. Ce mélange conduit à la formation

d'un précipité jaune et le surnageant est orange pâle. Si le mélange est laissé tel quel, des cristaux jaunes se forment spontanément à température ambiante, et ont été identifiés par DRX : il s'agit du sel $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{dcpe})]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (Figure V-16).

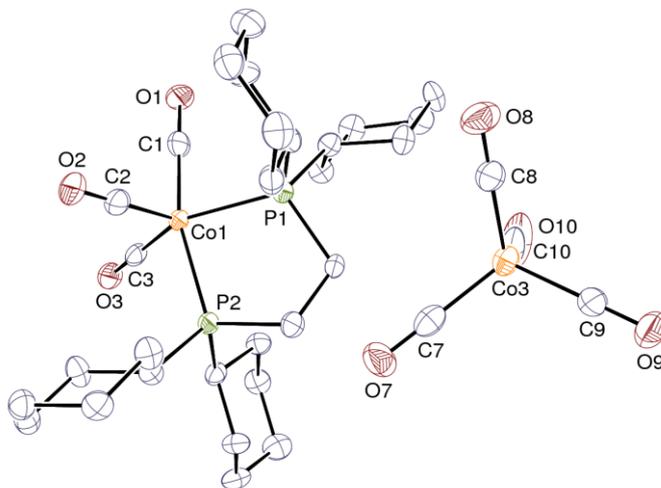


Figure V-16 – Vue ORTEP du sel $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{dcpe})]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.

Les ellipsoïdes sont représentés à un niveau de probabilité de 50 % et les atomes d'hydrogène sont omis. Une seule des deux paires ioniques indépendantes est représentée.

Lorsque le précipité jaune est lavé au pentane, séché, puis dissous dans le THF-*d*₈, la solution présente un seul pic en RMN ³¹P, avec un déplacement à $\delta = 107,5$ ppm. Le spectre RMN ³¹P du surnageant dans le toluène-*d*₈ comporte un pic principal à $\delta = 107,8$ ppm, et des signaux de faibles intensités autour de 70 à 80 ppm. Ceci indique que le produit phosphoré non paramagnétique principal de la réaction entre $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et la dcpe est $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{dcpe})]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, et que ce sel est faiblement soluble dans le toluène (Schéma V-30). Les signaux de faibles intensités seraient dus à un défaut de stœchiométrie entre les deux réactifs. Un léger excès de dcpe pourrait mener à la coordination d'une deuxième molécule de dcpe et donc à la formation d'autres complexes dans le mélange réactionnel.

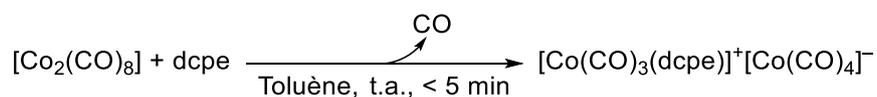


Schéma V-30 – Bilan de la réaction entre $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et la dcpe.

Nous pouvons confronter ces résultats aux données rapportées par le groupe de Chirik :⁸ les auteurs rapportent la structure DRX du sel $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{dcpe})]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, ainsi que son déplacement chimique en RMN ³¹P : $\delta = 107,8$ ppm. Le spectre RMN ³¹P de ce sel dans le benzène-*d*₆ comporte également une impureté minoritaire à environ 70 ppm. Ces données concordent avec nos observations.

L'ajout d'AA à $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{dcpe})]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ en quantité stœchiométrique permet d'observer un hydrure de cobalt à température ambiante, mais il ne s'agit pas de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$. Son déplacement chimique est de $-11,1$ ppm, et non de $-11,6$ ppm (Figure V-17). Après une heure à $90\text{ }^\circ\text{C}$, l'intensité du pic de l'hydrure de cobalt augmente, et augmente de manière conjointe avec un pic en RMN ^{31}P , dont le déplacement chimique est de $102,7$ ppm (Figure V-18). Par comparaison avec les données fournies par Chirik,⁸ cet hydrure est $[\text{HCo}(\text{CO})_2(\text{dcpe})]$.

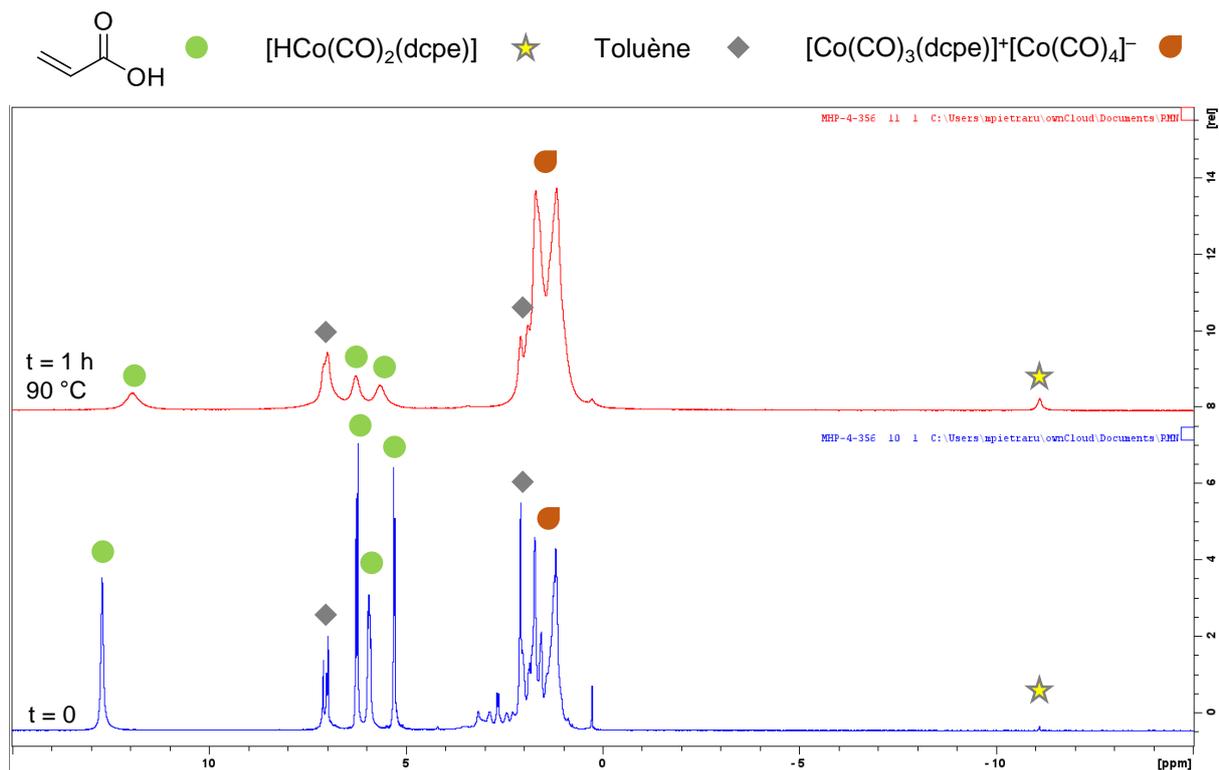


Figure V-17 – Spectre RMN ^1H du mélange stœchiométrique $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{dcpe})]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-/\text{AA}$ à température ambiante à $t = 0$, puis après 1 h à $90\text{ }^\circ\text{C}$ (toluène- d_6).

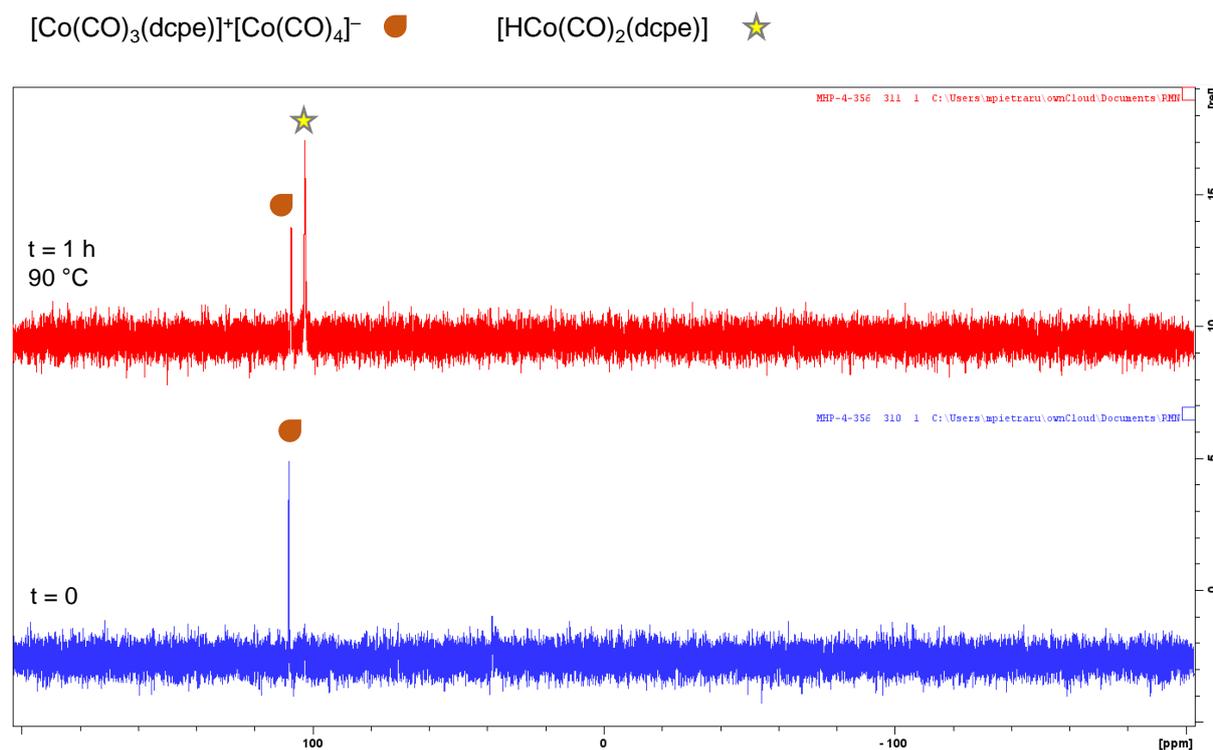


Figure V-18 – Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du mélange stœchiométrique $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{dcpe})]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-/\text{AA}$ à température ambiante à $t = 0$, puis après 1 h à 90 °C (toluène- d_6).

Comme l'hydrure $[\text{HCo}(\text{CO})_2(\text{dcpe})]$ est formé dans nos conditions, des calculs DFT supplémentaires ont été faits afin de déterminer si l'on pouvait appliquer le modèle A2 à la dcpe (modèle A2-PP). Le cycle catalytique correspondant est représenté dans le Schéma V-31, et la surface associée dans la Figure V-19. Notons que seuls les intermédiaires ont été calculés pour le modèle A2-PP, et pas les états de transition. La surface d'énergie potentielle n'est donc pas complète.

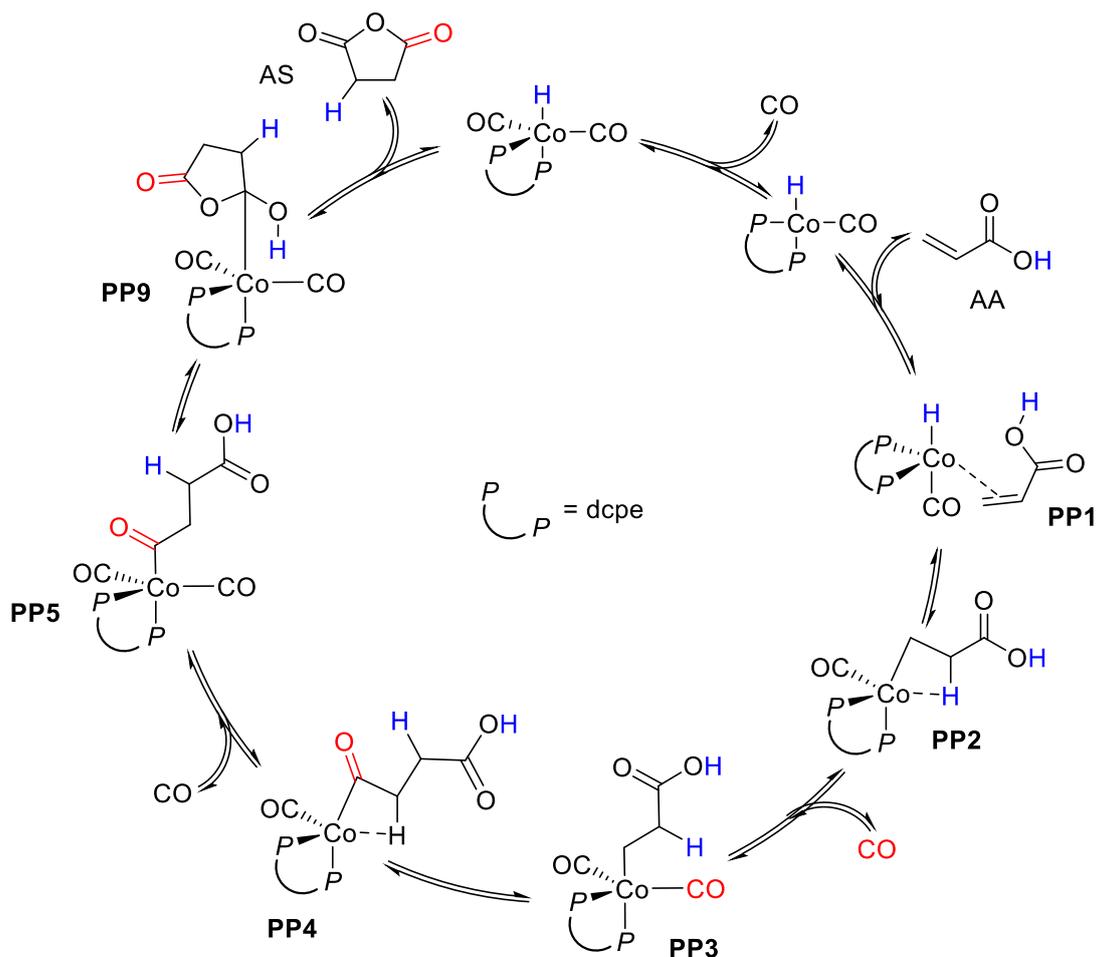


Schéma V-31 – Modèle mécanistique A2-PP.

Un ligand carbonyle peut se décoordiner de $[\text{HCo}(\text{CO})_2(\text{dcpe})]$ pour former $[\text{HCo}(\text{CO})(\text{dcpe})]$ ($\Delta\Delta\text{G} = +34,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'AA se coordine au cobalt et stabilise ainsi l'hydruure tricarbonyle (PP1 , $\Delta\Delta\text{G} = -13,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), après quoi il s'insère par sa liaison $\text{C}=\text{C}$ dans la liaison $\text{Co}-\text{H}$ et génère PP2 ($\Delta\Delta\text{G} = +8,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Après coordination d'un ligand carbonyle (PP3 , $\Delta\Delta\text{G} = -27,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), CO s'insère dans la liaison $\text{Co}-\text{C}$ pour former PP4 ($\Delta\Delta\text{G} = +9,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Après coordination d'un autre ligand carbonyle (PP5 , $\Delta\Delta\text{G} = -19,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), la fermeture du cycle de l'anhydride a lieu (PP9 , $\Delta\Delta\text{G} = +12,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'AS est libéré, et $[\text{HCo}(\text{CO})_2(\text{dcpe})]$ est régénéré par une dernière étape exergonique ($\Delta\Delta\text{G} = -18,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

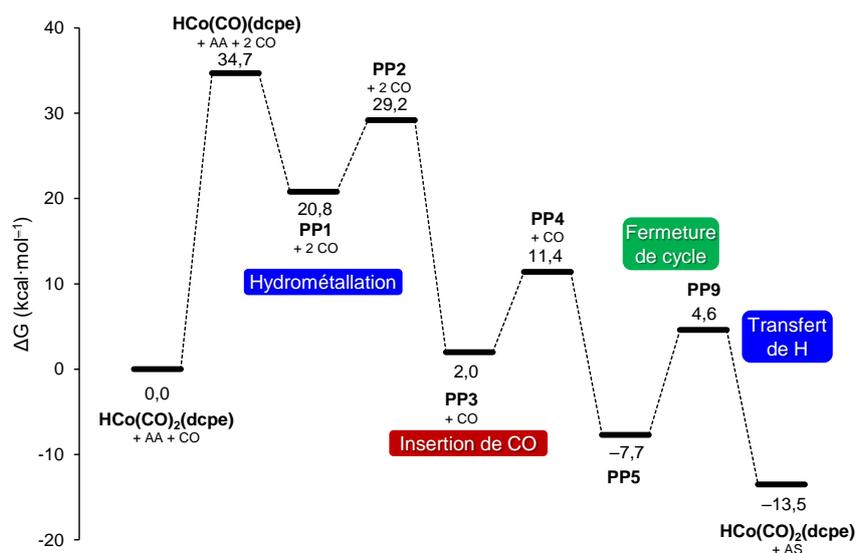


Figure V-19 – Surface d'énergie potentielle associée au modèle mécanistique A2-PP. Seules les énergies des intermédiaires ont été calculées.

Référence : $\Delta G([\text{HCo}(\text{CO})_2(\text{dcpe})] + \text{AA} + \text{CO}) = 0,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Comparons la surface du modèle A2-PP à celui de A2 (Figure V-20). Dans l'ensemble, la surface d'énergie potentielle associée à A2-PP est plus élevée que celle du modèle A2. En particulier, la génération de l'hydrure à 16 électrons demande $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ supplémentaires lorsqu'il est substitué par la dcpe.

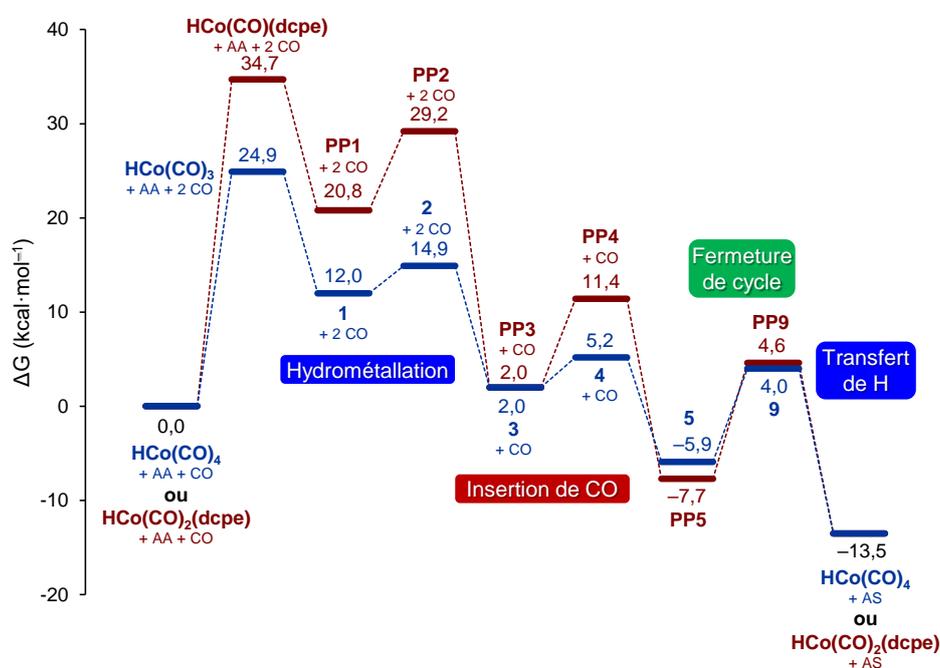


Figure V-20 – Comparaison entre les surfaces d'énergie potentielle associées aux modèles mécanistiques A2 (bleu) et A2-PP (rouge). Seules les énergies des intermédiaires ont été calculées.

Référence du modèle A2 : $\Delta G([\text{HCo}(\text{CO})_4] + \text{AA} + \text{CO}) = 0,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Référence du modèle A2-PP : $\Delta G([\text{HCo}(\text{CO})_2(\text{dcpe})] + \text{AA} + \text{CO}) = 0,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Chirik *et al.* ont rapporté que la décooordination d'un ligand carbonyle pour former $[\text{HCo}(\text{CO})(\text{dcpe})]$ était particulièrement demandeuse en énergie : la dcpe est un ligand très électrodonneur, qui favorise la rétrodonation du métal aux ligands CO, et donc renforce les liaisons Co–CO.⁸ Ces auteurs n'observent la décooordination d'un ligand carbonyle de $[\text{HCo}(\text{CO})_2(\text{dcpe})]$ que sous irradiation. Stanley *et al.* ont également fait part de cet argument pour justifier les faibles performances en hydroformylation des carbonyles de cobalt substitués par des phosphines électrodonneuses.^{9,a}

En adaptant la procédure de Chirik,⁸ nous avons généré $[\text{HCo}(\text{CO})_2(\text{dcpe})]$ *in situ* par hydrogénation d'un mélange $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{dcpe}$ 1:2, à 25 °C (Schéma V-32). L'AA a ensuite été injecté dans l'autoclave, et les conditions optimisées de carbonylation ont été appliquées. Aucune trace d'AS n'a été détectée.

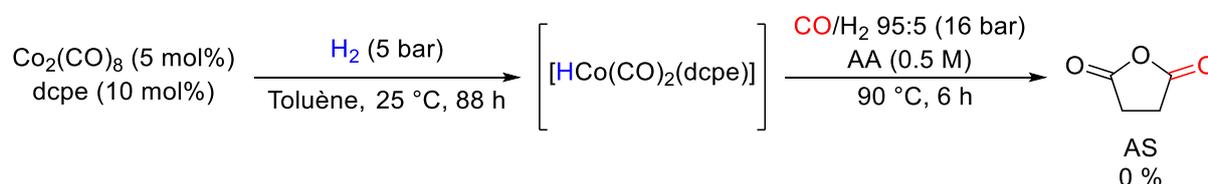


Schéma V-32 – Tentative de carbonylation de l'AA en présence de $[\text{HCo}(\text{CO})_2(\text{dcpe})]$ généré *in situ*.

Cette expérience catalytique, les énergies calculées par DFT, et la littérature soutiennent que $[\text{HCo}(\text{CO})_2(\text{dcpe})]$ ne doit pas être l'espèce active pour la carbonylation de l'AA en AS.

Le mécanisme exact de formation de $[\text{HCo}(\text{CO})_2(\text{dcpe})]$ à partir de $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{dcpe})]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ n'a pas été exploré. D'un point de vue thermodynamique, $[\text{HCo}(\text{CO})_2(\text{dcpe})]$ est plus stable que $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ (Schéma V-33). Ceci est aussi cohérent avec les pK_a des couples $[\text{HCo}(\text{CO})_4]/[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ et $[\text{HCo}(\text{CO})_2(\text{dcpe})]/[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{dcpe})]^-$: un hydrure de cobalt carbonyle est moins acide lorsqu'il est substitué par un ligand donneur.¹⁰



Schéma V-33 – Equilibre entre $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ et $[\text{HCo}(\text{CO})_2(\text{dcpe})]$.

Le fait que $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ n'ait pas été observé par RMN n'est pas indicateur qu'il ne se forme pas dans les conditions catalytiques. $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ est vraisemblablement l'espèce

^a Dans le *Supporting Information*, page 29, "Additional Discussion on the Proposed 19 e⁻ Catalyst Intermediate".

active dans la carbonylation de l'AA. Nous proposons que le modèle B soit un modèle mécanistique pertinent pour expliquer la réactivité de l'AA en présence de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et de dcpe. Le cycle catalytique correspondant est représenté dans le Schéma V-34.

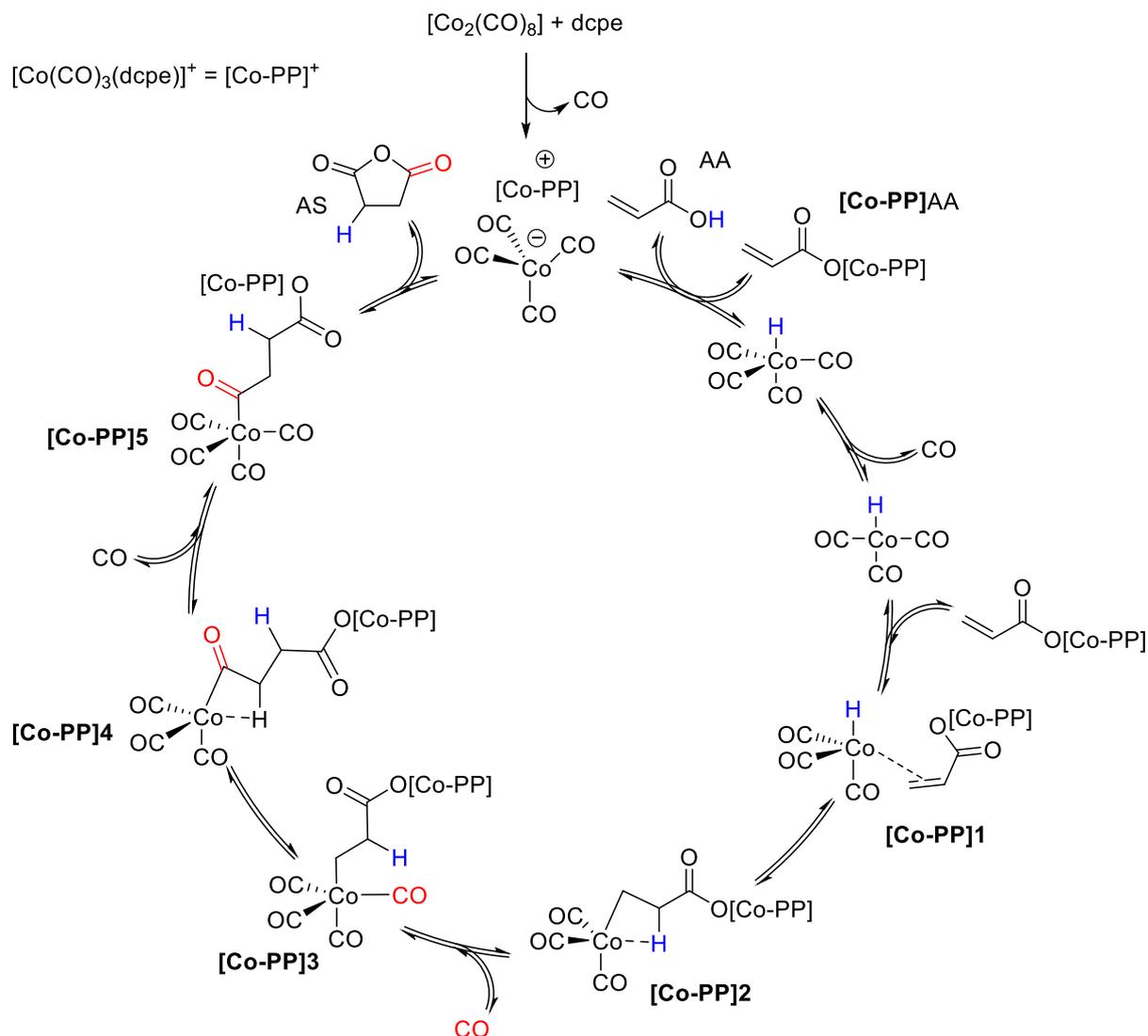


Schéma V-34 – Modèle mécanistique proposé pour la carbonylation de l'AA en AS en présence de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et de dcpe.

Un système catalytique très similaire a été développé par Zhu *et al.* pour l'hydroalcoxycarbonylation d'époxydes (Schéma V-35).¹¹

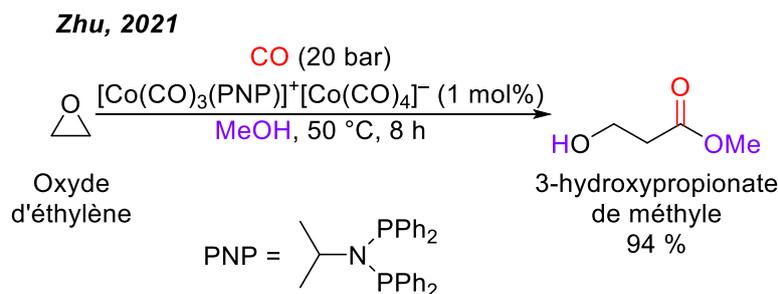
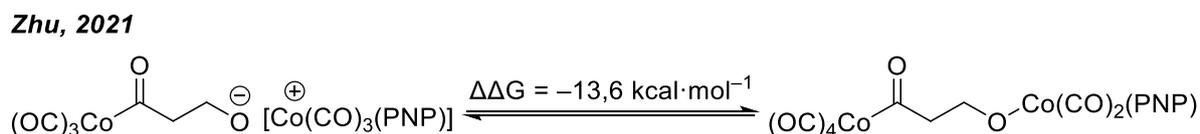
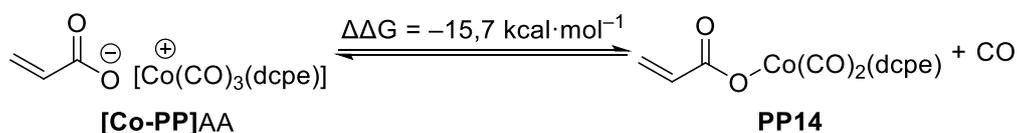


Schéma V-35 – Hydroalcoxy carbonylation de l'oxyde d'éthylène en 3-hydroxypropionate de méthyle.

L'étude DFT du mécanisme a conduit les auteurs à proposer des intermédiaires du même type que ceux décrits dans le Schéma V-34. Ils ont toutefois constaté que pour certaines étapes du mécanisme, comme celle du Schéma V-36, la décooordination d'un ligand carbonyle à partir du cation $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PNP})]^+$ pour former un complexe bimétallique était favorisée.

Schéma V-36 – Intermédiaires proposés par Zhu *et al.* pour rationaliser l'hydroalcoxy carbonylation des époxydes.

Le modèle B a été construit avec le cation Na^+ , et ne permet donc pas de rendre compte de ce genre de stabilisation. Un calcul du profil énergétique du modèle B avec le contre-cation $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{dcpe})]^+$ devrait être réalisé pour déterminer si un tel complexe bimétallique est formé. C'est très probable car la différence d'enthalpie libre entre les complexes $[\text{Co-PP}]AA$ et **PP14** a été calculée à hauteur de $-15,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Schéma V-37).

Schéma V-37 – Stabilisation de $[\text{Co-PP}]AA$, apportée par la décooordination d'un ligand CO.

A l'aide du modèle B, la réduction de la désactivation du catalyseur en présence du système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{dcpe}$ peut être rationalisée. Selon l'hypothèse décrite dans le Schéma V-28, la désactivation du catalyseur serait due à la coordination de l'acrylate sur le cobalt, le conduisant à un état de cobalt (II) inactif. Dans le cas du système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{dcpe}$, l'acide acrylique protonerait $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{dcpe})]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ pour former $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$. L'acrylate restant pourrait se coordonner au cation $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{dcpe})]^+$ pour générer les complexes

[Co-PP]AA ou **PP14** (Schéma V-38). Il est raisonnable d'estimer que les effets stérique et donneur de la dcpe stabilisent ces espèces de cobalt (I), et empêchent la coordination d'un deuxième acrylate. La voie de désactivation vers le complexe cobalt (II) est alors évitée.

N'oublions pas toutefois que $[\text{HCo}(\text{CO})_2(\text{dcpe})]$ peut être formé dans le milieu réactionnel, par déprotonation de l'acide acrylique (Figure V-17) : de l'acrylate serait alors disponible pour se coordonner à un carbonyle de cobalt non substitué, menant potentiellement à sa désactivation (Schéma V-38).

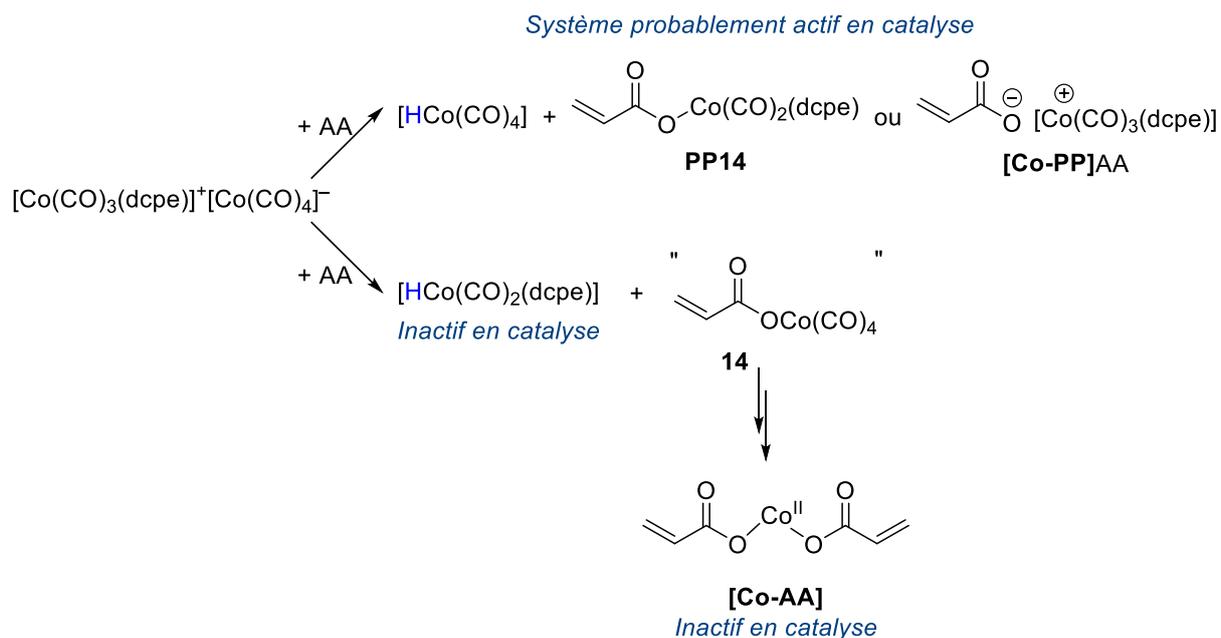


Schéma V-38 – Devenir du sel $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{dcpe})]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ en présence d'acide acrylique.

Pour évaluer qualitativement la vitesse de formation de $[\text{HCo}(\text{CO})_2(\text{dcpe})]$ à partir du sel $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{dcpe})]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, le suivi RMN d'un mélange comprenant le sel et un excès d'acide propionique a été réalisé. Après 48 h de chauffage à 90 °C, le sel était toujours présent en quantité non négligeable. Les ratios exacts entre hydrure et sel n'ont pas pu être déterminés au cours du temps, étant donné que la réaction a été menée dans le toluène, et que le toluène solubilise très mal le sel. On peut donc tout de même déduire que la formation de $[\text{HCo}(\text{CO})_2(\text{dcpe})]$ est relativement lente, et ne devrait pas interférer avec la catalyse.

Au cours de cette expérience, des cristaux roses se sont formés après environ 20 h de chauffage. Ils ont été identifiés par DRX comme des polymères de coordination de cobalt (II), de formule $[\text{Co}(\text{propionate})_2]_n$. (Figure V-21) Ceci soutient l'hypothèse de la structure du complexe **[Co-AA]** : $[\text{Co}(\text{acrylate})_2 \cdot n(\text{AA})]$.

Pourquoi y a-t-il une molécule qui solvate le cobalt (II) dans [Co-AA] et pas dans [Co(propionate)₂]_n ? En solution, et en présence d'un excès de l'acide carboxylique, le cobalt (II) est stabilisé par la solvataion d'une molécule d'acide. Au cours de la formation de [HCo(CO)₂(dcpe)] à partir de [Co(CO)₃(dcpe)]⁺[Co(CO)₄]⁻, l'acide propionique est progressivement consommé, et sa concentration diminue dans la solution. A partir d'une concentration critique, la quantité d'acide disponible pour solvater les cobalt (II) deviendrait insuffisante : les cobalt (II) formeraient un réseau polymérique pour se stabiliser les uns les autres.

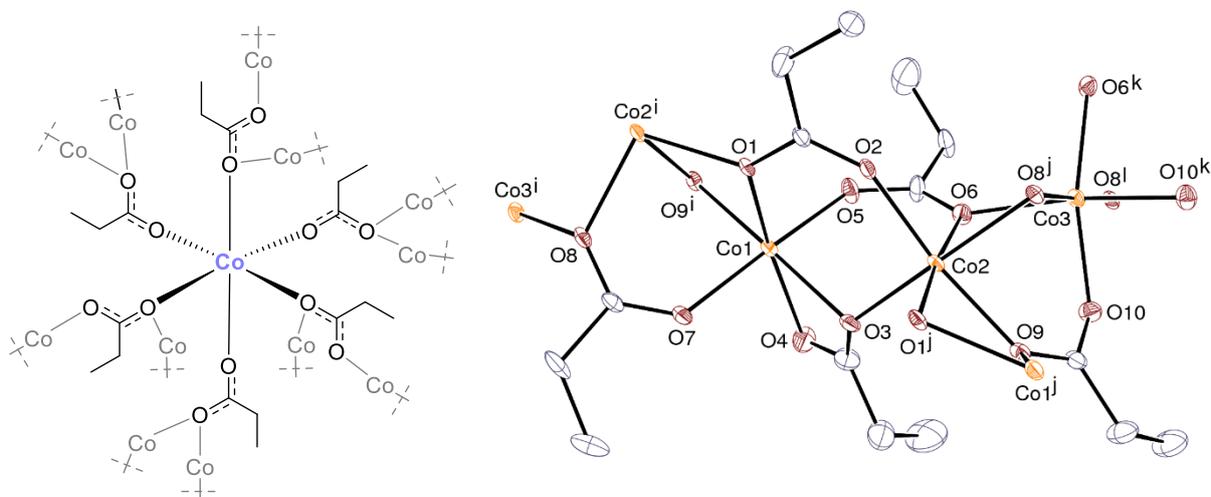


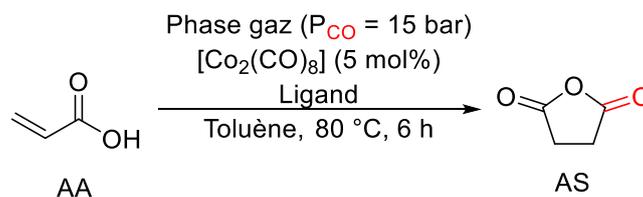
Figure V-21 – Le polymère de coordination [Co(propionate)₂]_n. Gauche : Chemdraw. Droite : vue ORTEP. Les ellipsoïdes sont représentés à un niveau de probabilité de 30 % et les atomes d'hydrogène sont omis. Une seule position des atomes désordonnés est représentée.

Codes de symétrie : $i = x - y + 1, x + 1, 1 - z$; $j = y - 1, y - x, 1 - z$; $k = y - 2/3, x + 2/3, 7/6 - z$;
 $l = y - x - 1, y - 1/3, z + 7/6$.

Pour continuer sur le sujet de la désactivation du catalyseur, nous souhaitons maintenant aborder le rôle de H₂ dans la catalyse. Nous avons conclu dans le Chapitre 3 que l'une des spécificités du système [Co₂(CO)₈]/dcpe était l'influence de H₂.

Pour rappel, nous avons observé que H₂ n'influaient positivement sur le rendement en AS que lorsque le ligand utilisé était une diphosphine, comme la dcpe ou la dppe (1,2-bis(diphénylphosphino)éthane). Dans les autres cas, aucun effet n'avait été observé (Tableau V-2).

Tableau V-2 – Rendements en AS obtenus pour les systèmes catalytiques $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{PPh}_3$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{dppe}$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{dcpe}$.



Entrée	Co/P	Ligand (mol%)	Rendements en AS (%)	
			CO	CO/H ₂ 95:5
1	/	/	18 %	16 %
2		PPh ₃ (5)	39 %	37 %
3	2	dppe (2,5)	28 %	55 %
4		dcpe (2,5)	36 %	42 %
5		PPh ₃ (10)	12 %	13 %
6	1	dppe (5)	7 %	63 %
7		dcpe (5)	23 %	49 %

Conditions : AA (1 mol·L⁻¹), mésitylène (étalon interne, 10 mol%), $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (5 mol%), et ligand dans du toluène (2 mL), chauffés à 80 °C pendant 6 h sous 15 bar de CO ou 16 bar de CO/H₂ 95:5. Rendements en AS mesurés par GC-MS. dppe : 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane.

Si l'on regarde plus précisément les résultats catalytiques, et notamment si l'on compare la conversion, le rendement, et la sélectivité, alors on constate que H₂ n'influence pas seulement le rendement, mais aussi la sélectivité. Par exemple, en présence de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{dcpe}$ (5 mol%), après 6 h à 90 °C, le rendement en AS est de 96 %, pour une conversion complète de l'AA sous pression d'un mélange CO/H₂ 95:5, alors que le rendement en AS n'est que de 19 % pour une conversion de l'AA de 48 % sous CO seul. Ainsi, l'ajout de H₂ permet d'accroître le rendement de 19 % à 96 %, mais aussi d'augmenter la sélectivité de 40 % à 96 %.

Or nous avons vu au Chapitre 4 qu'une faible sélectivité pouvait être due à la désactivation du catalyseur par l'acide acrylique. Par ailleurs, comme décrit dans le Schéma V-28, H₂ est un co-produit dans le bilan de formation du complexe de désactivation $[\text{Co-AA}]$. Il semble donc raisonnable de proposer que le rôle de H₂ soit de réduire la désactivation du catalyseur en $[\text{Co-AA}]$. H₂ tiendrait ce rôle dans tous les systèmes catalytiques que nous avons étudiés, avec et sans ligand, et quelle que soit la phosphine, mais son effet ne serait « visible » en termes de rendement que pour un système suffisamment actif en catalyse, comme celui avec la dcpe.

Le dernier point que nous souhaiterions aborder est celui de l'étendue de la réaction. Le système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{dcpe}$ n'est pas suffisamment actif pour carbonyler les acides crotonique et méthacrylique (AC et AM, Schéma V-39).

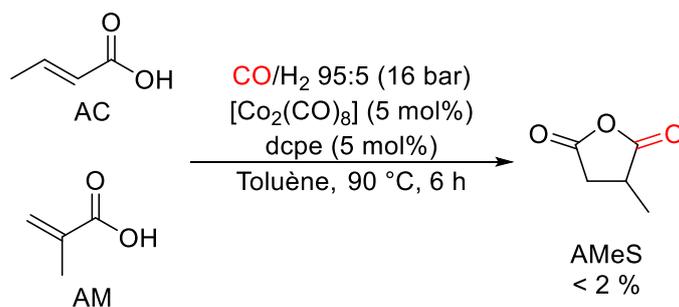


Schéma V-39 – $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{dcpe}$ est peu actif pour la carbonylation des dérivés de l'AA.

Contrairement à l'acide acrylique, la mise en présence de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et d'AC ou AM montre la formation de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ (Figure V-22 et Figure V-23). Ceci suggère que les intermédiaires du cycle de l'AC et de l'AM seraient plus hauts en énergie.

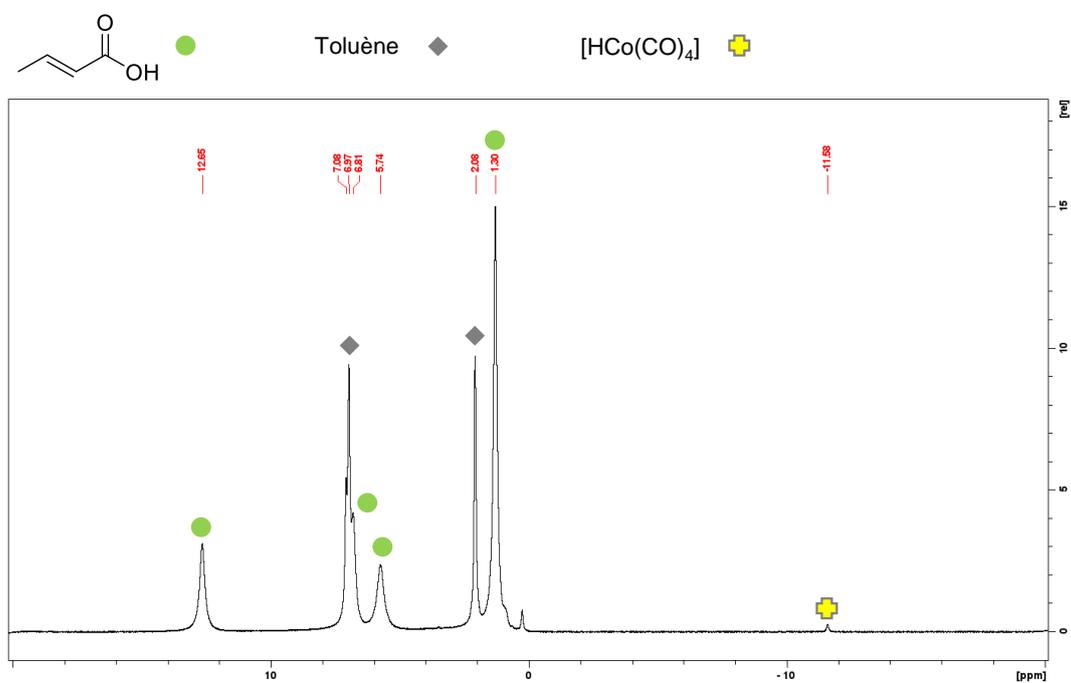


Figure V-22 – Spectre RMN ^1H du mélange réactionnel acide crotonique/ $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ après < 30 min à température ambiante (toluène- d_8).

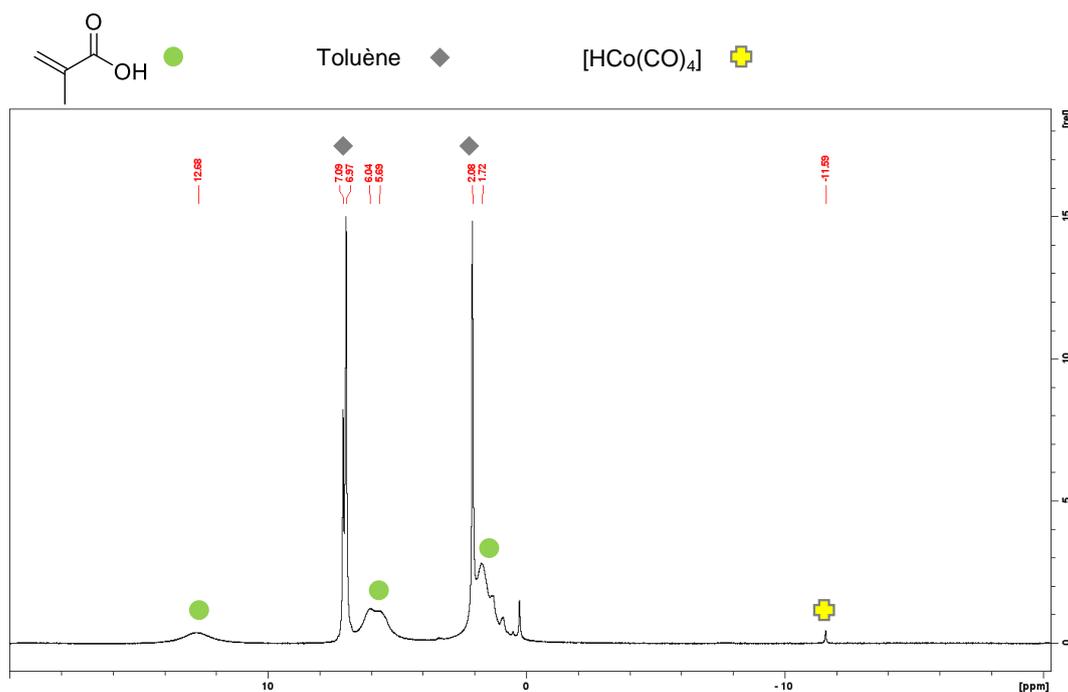


Figure V-23 – Spectre RMN ^1H du mélange réactionnel acide méthacrylique/ $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ après < 30 min à température ambiante (toluène- d_8).

Des calculs préliminaires en DFT vont dans ce sens. Dans le cadre du modèle A2, le *span* du cycle catalytique serait lié à la différence d'énergie entre $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ et $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$ (24,9 kcal·mol $^{-1}$, indépendante du substrat), ou de celle entre $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ et le **TS**₂₋₃ (25,3 kcal·mol $^{-1}$; TS de coordination d'un CO sur l'intermédiaire **2** Co-alkyle), ou de celle entre **5** et le **TS**₅₋₉ (23,5 kcal·mol $^{-1}$; TS de fermeture du cycle de l'AS). Les géométries et les niveaux d'énergie des complexes correspondants appliqués à l'acide crotonique ont été calculés : **TS**_{AC2-AC3}, **AC5** et **TS**_{AC5-AC9}. Comparés à leurs analogues, ces complexes sont tous plus hauts en énergie. En particulier, la différence d'énergie entre $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ et le **TS**_{AC2-AC3} serait de +31,1 kcal·mol $^{-1}$, ce qui impacterait directement le *span* du cycle catalytique. L'hydrométallation d'AC par $[\text{HCo}(\text{CO})_3]$ serait alors l'étape cinétiquement déterminante. Ceci est cohérent avec l'observation de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ lors du mélange $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{AC}$.

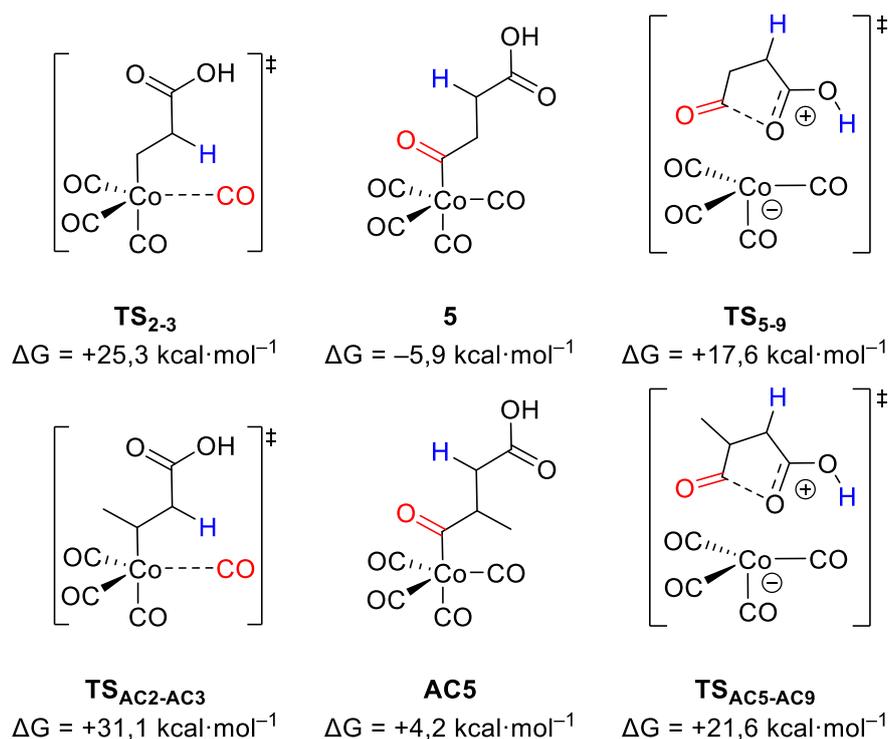


Schéma V-40 – Comparaison entre les énergies de TS_{2-3} , 5 , TS_{5-9} et $\text{TS}_{\text{AC}2-\text{AC}3}$, $\text{AC}5$, $\text{TS}_{\text{AC}5-\text{AC}9}$.
Référence : $[\text{HCo}(\text{CO})_4]^+$ +acide insaturé.

2.4.3 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ dans un solvant coordonnant

Des hypothèses ont déjà été proposées au cours du Chapitre 4 pour expliquer la formation d'AS à partir d'AA, en présence de systèmes catalytiques $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ /solvant coordonnant (acétonitrile ou acétone par exemple). Nous supposons alors que les solvants coordonnants, c'est-à-dire bases de Lewis, étaient à même de dismuter $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ en une paire ionique $[\text{cation}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. Par exemple, l'acétonitrile génère $[\text{Co}(\text{MeCN})_6]^{2+} + 2 [\text{Co}(\text{CO})_4]^-$,¹² que l'on peut voir comme une paire $[\text{cation}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, où le cation serait la combinaison du dication $[\text{Co}(\text{MeCN})_6]^{2+}$ et de l'anion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. Au vu de ces structures, le modèle B semblerait le plus pertinent, mais des expériences supplémentaires seraient nécessaires pour appuyer cette hypothèse.

3 Conclusion et perspectives

Le Chapitre 5 aborde le mécanisme de la carbonylation de l'acide acrylique en anhydride succinique. Plusieurs modèles mécanistiques ont été explorés, et nous avons retenus les modèles A2 et B comme les plus pertinents au vu de leur *span*. Ces modèles peuvent être interconnectés grâce à des réactions acido-basiques.

Nous avons confronté ces modèles à des observations expérimentales. Nos résultats montrent que $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ est généré par réaction entre $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et l'acide acrylique, rapidement et à température ambiante.

Dans le cas du système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{dcpe}$, le sel $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{dcpe})]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ est formé lors de la préparation du mélange réactionnel. L'hydrure $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ n'a pas été observé par RMN, car son analogue substitué par la dcpe est plus stable. Il est raisonnable de penser que $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ serait l'espèce active dans le cycle. Le rôle de la dcpe serait alors de stabiliser le cobalt (I), et d'empêcher sa dégradation en cobalt (II) par coordination d'un acrylate.

Au vu de la voie de désactivation du carbonyle de cobalt en cobalt (II), qui produit du H_2 , nous avons estimé que le rôle de l'ajout de H_2 dans la phase gazeuse était de réduire cette désactivation. Des questions demeurent sans réponses : à quelle étape exacte H_2 interviendrait-il ? Si la conversion du cobalt (0) en cobalt (II) passe par l'intermédiaire d'un cobalt (I), H_2 pourrait-il réagir avec ce cobalt (I) pour régénérer le cobalt (0) ?

Des premiers résultats suggèrent la raison pour laquelle l'étendue de la réaction est limitée. La présence de substituants sur la liaison C=C de l'acide acrylique pourrait induire une augmentation non négligeable de l'enthalpie libre des intermédiaires réactionnels et des états de transition, ce qui aurait un effet négatif sur le *span* de la réaction. En particulier, l'étape d'hydrométallation serait plus difficile.

Les systèmes $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{solvant coordinant}$ (THF, MeCN, acétone, ...) n'ont pas été étudiés : cette étude serait intéressante notamment pour accroître l'étendue de la réaction. Pourquoi $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{MeCN}$ permet-il la carbonylation de l'AC et de l'AM, et pas le système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{dcpe}$?

Ce chapitre doit être considéré comme une étude préliminaire pour une étude mécanistique plus poussée. Les observations expérimentales décrites ont été faites à température ambiante et ne permettent pas de rendre compte des intermédiaires qui pourraient être générés dans les conditions catalytiques, notamment avec un chauffage sous

pression de CO. Une étude spectroscopie infrarouge *in situ* pourraient apporter des informations intéressantes sur la spéciation des complexes de cobalt, mais aussi permettre des études cinétiques. Des expériences de marquage isotopique seraient aussi appropriées. L'application des conditions catalytiques à de l'acide acrylique deutéré pourrait éclaircir le mode de transfert du proton. L'utilisation de D₂ dans la phase gazeuse donnerait des indices sur le rôle de H₂ dans la catalyse. Enfin, les intermédiaires les plus stables, comme le complexe Co-acyle **5**, pourraient être synthétisés, puis engagés en carbonylation pour confirmer leur implication dans le cycle catalytique.

Si l'étude du mécanisme de la carbonylation de l'acide acrylique en anhydride succinique présente un intérêt d'un point de vue fondamental, il apporterait aussi des éléments pour étendre son application. La compréhension fondamentale du manque de réactivité de l'AC et de l'AM pourrait conduire à la modification du système catalytique pour le rendre plus performant. Notre étude suggère d'une part, que l'hydrométallation de l'AC et de l'AM demande davantage d'énergie, et d'autre part, que la présence d'un contre-cation diminue l'énergie des intermédiaires (comparaison des modèles A2 et B). Le choix d'un contre-cation plus approprié permettrait donc de diminuer le *span* de la réaction, et donc de réussir la carbonylation de l'AC et de l'AM. Par exemple, si l'on poursuit la stratégie de génération *in situ* d'une espèce active par dismutation de [Co₂(CO)₈] par une diphosphine, le criblage de diphosphines avec des propriétés stériques et électroniques variées permettraient de moduler l'activité du contre-cation.

4 Références

- (1) Szlapa, E. N.; Harvey, J. N. Computational Modelling of Selectivity in Cobalt-Catalyzed Propene Hydroformylation. *Chem. – Eur. J.* **2018**, *24* (64), 17096–17104. <https://doi.org/10.1002/chem.201803490>
- (2) Kozuch, S.; Shaik, S. How to Conceptualize Catalytic Cycles? The Energetic Span Model. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44* (2), 101–110. <https://doi.org/10.1021/ar1000956>
- (3) Behr, A.; Neubert, P. *Applied Homogeneous Catalysis*; John Wiley & Sons, 2012.
- (4) Rowley, J. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. Catalytic Double Carbonylation of Epoxides to Succinic Anhydrides: Catalyst Discovery, Reaction Scope, and Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (16), 4948–4960. <https://doi.org/10.1021/ja066901a>
- (5) Low, C. H.; Nobbs, J. D.; van Meurs, M.; Stubbs, L. P.; Drent, E.; Aitipamula, S.; Pung, M. H. L. Palladium Complexes with Bulky Diphosphine Ligands as Highly Selective Catalysts for the Synthesis of (Bio-) Adipic Acid from Pentenoic Acid Mixtures. *Organometallics* **2015**, *34* (17), 4281–4292. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00517>
- (6) Delolo, F. G.; Fessler, J.; Neumann, H.; Junge, K.; dos Santos, E. N.; Gusevskaya, E. V.; Beller, M. Cobalt-Catalyzed Ring Expansion/Ring Opening of Oxetanes Using Phosphine Oxides as Promoters under Hydroformylation Conditions. *Mol. Catal.* **2022**, *530*, 112621. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112621>
- (7) Zheng, J.; Zhang, L.; Shen, C.; Dong, K. Dual Roles of Co₂(CO)₈ Enable Carbonylative Ring Expansion of Thietane under Ambient CO Pressure. *ChemistrySelect* **2021**, *6* (48), 13964–13968. <https://doi.org/10.1002/slct.202103878>
- (8) MacNeil, C. S.; Mendelsohn, L. N.; Pabst, T. P.; Hierlmeier, G.; Chirik, P. J. Alcohol Synthesis by Cobalt-Catalyzed Visible-Light-Driven Reductive Hydroformylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (42), 19219–19224. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c07745>
- (9) Hood, D. M.; Johnson, R. A.; Carpenter, A. E.; Younker, J. M.; Vinyard, D. J.; Stanley, G. G. Highly Active Cationic Cobalt(II) Hydroformylation Catalysts. *Science* **2020**, *367* (6477), 542–548. <https://doi.org/10.1126/science.aaw7742>

(10) Morris, R. H. Brønsted–Lowry Acid Strength of Metal Hydride and Dihydrogen Complexes. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (15), 8588–8654.

<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00695>

(11) Zhao, J.; Wu, P.; Lai, E.; Li, J.; Chen, Y.; Jiang, W.; Wang, B.; Zhu, H. Cobalt Carbonyls Stabilized by N,P-Ligands: Synthesis, Structure, and Catalytic Property for Ethylene Oxide Hydroalkoxycarbonylation. *Chem. – Asian J.* **2021**, *16* (21), 3453–3461.

<https://doi.org/10.1002/asia.202100688>

(12) Moore, E. J.; Sullivan, J. M.; Norton, J. R. Kinetic and Thermodynamic Acidity of Hydrido Transition-Metal Complexes. 3. Thermodynamic Acidity of Common Mononuclear Carbonyl Hydrides. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (9), 2257–2263.

<https://doi.org/10.1021/ja00269a022>

Conclusion générale

Conclusion

Au début de cette thèse, nous nous étions donné deux objectifs pour nos travaux.

Objectif 1 : concevoir des systèmes catalytiques alternatifs pour la carbonylation de la β -propiolactone (et dérivés) en anhydride succinique.

Dans le Chapitre 2, nous avons décrit la synthèse et la caractérisation de quatre tétracarbonylcobaltates de fluorophosphoniums. Ces paires ioniques ont été engagées comme catalyseurs pour la carbonylation de la β -propiolactone en anhydride succinique et de la β -butyrolactone en anhydride méthylsuccinique. De bons rendements sont obtenus avec une charge catalytique de 3 mol%, en particulier lorsque des fluorophosphoniums avec des substituants alkyles comme $[\text{tBu}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ sont utilisés. Ces paires ioniques ne sont pas aussi actives que les catalyseurs de Coates, mais permettent d'explorer le potentiel d'acides de Lewis cationiques du groupe principal comme partenaires dans une catalyse organométallique.

Dans le Chapitre 4, le précurseur commercial $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ a été réinvestigé pour la carbonylation d'hétérocycles. Dans des solvant coordinants comme l'acétone ou le THF, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ permet de bons rendements en anhydride succinique à partir de β -propiolactone. L'acétonitrile conduit à un rendement quantitatif d'anhydride succinique, sous 15 bar de CO, à 90 °C. Ceci suggère qu'une espèce active de type [acide de Lewis] $^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, active en carbonylation, peut être générée *in situ*, à partir de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ et d'un solvant base de Lewis. Les performances et l'application à la β -butyrolactone sont moindres par rapport au système de Coates. La facilité de la mise en œuvre de la procédure et l'accessibilité des précurseurs permettent d'envisager une application compétitive pour la synthèse d'anhydrides cycliques simples.

Objectif 2 : concevoir des systèmes catalytiques pour la carbonylation de l'acide acrylique (et dérivés) en anhydride succinique, et rationaliser l'activité observée.

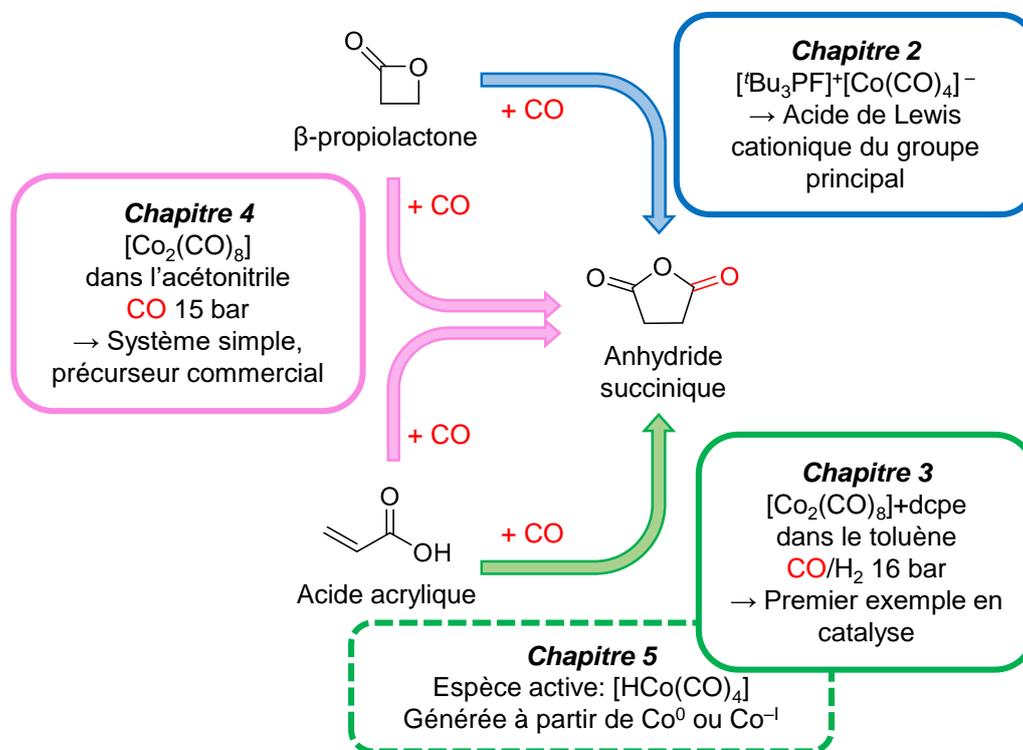
Dans le Chapitre 3, la carbonylation catalytique de l'acide acrylique en anhydride succinique a été déverrouillée. $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, modifié par la diphosphine dcpe, et sous pression d'un mélange de gaz CO/H₂ 95:5, catalyse la carbonylation, et donne un rendement quantitatif de produit. Ceci constitue le premier exemple catalytique de la carbonylation cyclisante de l'acide acrylique en anhydride succinique. Ce système n'a pas pu être appliqué aux dérivés de l'acide acrylique, à savoir l'acide méthacrylique et l'acide crotonique.

Dans le Chapitre 4, le système $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ /solvant base de Lewis a conduit à des performances plus modérées que pour la β -propiolactone. La baisse de la sélectivité nous a

Conclusion

amenés à décrire une voie de désactivation probable du catalyseur en présence de l'acide acrylique.

Dans le Chapitre 5, des modèles mécanistiques ont été proposés pour rationaliser la carbonylation de l'acide acrylique en anhydride succinique. Les géométries et énergies des intermédiaires et états de transition ont été calculées par DFT, ce qui a permis de tracer des surfaces d'énergie potentielle. $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ a été retenu comme espèce active la plus probable. Ce complexe serait accessible à partir d'un précurseur Co^0 , comme $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (modèle A2), ou d'un précurseur Co^{-1} , comme $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{dcpe})]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (modèle B). D'après des expériences stœchiométriques suivies par spectroscopie RMN, en l'absence de H_2 dans la phase gazeuse, le proton de $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ proviendrait du groupement COOH de l'acide acrylique. L'acide acrylique est le substrat de la réaction de carbonylation, mais sa coordination au cobalt en tant qu'acrylate peut conduire à une voie de désactivation en cobalt (II), comme décrit dans le Chapitre 4. Dans les conditions optimisées, le rôle du ligand dcpe serait de générer un complexe de cobalt carbonyle stable face à cette désactivation : $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{dcpe})]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. L'ajout de H_2 permettrait aussi de limiter cette désactivation. Des résultats préliminaires ont aussi justifié la difficulté de carbonyler l'acide crotonique et méthacrylique : l'accès aux intermédiaires réactionnels demanderait davantage d'énergie.



Comme décrit dans le Chapitre 1 d'introduction, le contexte de cette thèse s'appuie sur l'intérêt porté à la synthèse de polymères ou de monomères issus de biomasse ou de déchets chimiques. Dans quelle mesure nos travaux s'inscrivent-ils dans ce contexte ?

Nous avons déjà évoqué le fait que des recherches étaient menées pour dériver l'acide acrylique de biomasse. La carbonylation de molécules d'acide acrylique biosourcé permettrait de produire de l'anhydride succinique partiellement biosourcé également. On peut de plus envisager que le monoxyde de carbone utilisé soit dérivé de matières premières alternatives, par exemple par réduction du CO₂ ou gazéification de biomasse. Toutefois, l'anhydride succinique pourrait être biosourcé par un procédé bien plus simple. L'acide succinique peut être issu de biomasse, et un simple chauffage permet sa déshydratation en anhydride succinique. Il est peu probable que le procédé de carbonylation de l'acide acrylique catalysé au cobalt soit compétitif face à la réaction de déshydratation de l'acide succinique.

La carbonylation de l'acide acrylique mériterait tout de même de continuer à être développée. La compréhension fondamentale du mécanisme et de l'interaction entre l'acide acrylique et le carbonyle de cobalt permettrait d'étendre d'autres réactions de carbonylation à des acides α,β -insaturés sans protection du groupement COOH, notamment l'hydroformylation. En termes d'application, l'acide acrylique peut aussi être étudié comme modèle pour la carbonylation d'autres acides, comme des acides gras insaturés issus de la biomasse (acide oléique, acide linoléique, ...). La carbonylation de ces acides gras insaturés permettrait de les fonctionnaliser, et les anhydrides cycliques obtenus pourraient alors être envisagés pour la synthèse de nouveaux polymères.

Pour atteindre cet objectif, les perspectives de ce projet sont donc les suivantes :

1) Poursuivre l'étude mécanistique de la carbonylation de l'acide acrylique par suivi spectroscopique infrarouge *in situ*, par marquage isotopique et spectroscopie RMN, afin de confirmer ou infirmer les hypothèses mécanistiques proposées dans cette thèse.

2) Etendre cette étude aux acides crotonique et méthacrylique, afin de comprendre pourquoi ces substrats sont plus difficiles à carbonyler et d'établir si cette limitation peut être dépassée par la modification du système catalytique

3) Concevoir le système catalytique modifié évoqué en 2), l'appliquer aux acides crotonique et méthacrylique, puis à des acides avec des insaturations en position autre que α,β , et enfin à des acides gras insaturés issus de la biomasse.

Conclusion

Partie expérimentale

-

Supporting information

Table des matières

Partie expérimentale - Supporting information.....	239
1 General information.....	243
1.1 General remarks	243
1.2 General analytical information	243
1.3 Experimental setup	244
1.4 Analytical information: GC-MS calibration curves.....	246
1.5 GC-MS analysis: examples of chromatograms	258
2 Supporting information for Chapter 2.....	267
2.1 Syntheses of fluorophosphonium tetracarbonyl cobaltates I-IV ...	267
2.2 Representative procedure for the carbonylation of β -lactones.....	271
2.3 Experimental data: GC-MS analyses	272
2.4 Experimental data: GC analyses of the gas phase.....	273
2.5 Experimental data: NMR spectra	277
2.6 Experimental data: infrared spectra	287
2.7 Experimental data: crystallography	289
3 Supporting information for Chapter 3.....	290
3.1 Additional experiments: extended screening of metal precursors..	290
3.2 Representative procedure for the carbonylation of acrylic acid.....	292
3.3 Scale-up in a large-volume autoclave	293
3.4 Coupling between production of CO from methyl formate and carbonylation of acrylic acid	295
3.5 Experimental data: GC-MS analyses	299
3.6 Experimental data: NMR spectra	313
4 Supporting information for Chapter 4.....	318
4.1 Additional experiments	318
4.2 Representative procedure for the carbonylation of β -lactones or α,β -unsaturated acids.....	319

Supporting information

4.3	Scale-up in a large-volume autoclave	321
4.4	Experimental data: GC-MS analyses	322
4.5	Experimental data: NMR spectra	330
4.6	Experimental data: infrared spectra	335
5	Supporting information for Chapter 5	336
5.1	Computational details	336
5.2	Stoichiometric experiments.....	336
5.3	Catalytic experiments	348
5.4	Crystallography	349
6	References.....	350

1 General information

1.1 General remarks

Carbon monoxide was carefully handled under well-ventilated fumehoods equipped with carbon monoxide detectors.

Unless otherwise stated, all reactions were performed in a recirculating *mBraun LabMaster DP* inert atmosphere (Ar) drybox and vacuum Schlenk lines. Glassware was dried overnight at 120 °C or flame-dried before use.

Solvents and mesitylene were purified following literature techniques.

All other reagents were purchased from commercial suppliers (Sigma Aldrich, Carlo Erba, Thermo Fischer Scientific, and Alfa Aesar), and used as received. For the decarbonylation of methyl formate, the N,N-dimethylformamide was of electrochemical grade.

CO (4.7 grade) and H₂ (5.2) were purchased from Air Products.

The following abbreviations were used: AA (acrylic acid); CA (crotonic acid); MA (methacrylic acid); PL (β -propiolactone); BBL (β -butyrolactone); GBL (γ -butyrolactone); SA (succinic anhydride); MeSA (methylsuccinic anhydride); GA (glutaric anhydride); PA (propionic acid); MeHSuc (methyl hydrogen succinate).

1.2 General analytical information

NMR (Nuclear magnetic resonance) spectra were recorded on a *Bruker AVANCE Neo 400 MHz* spectrometer at 298 K. Chemical shifts (δ) value are internally referenced to solvent residual peaks for ¹H and ¹³C, and externally referenced for ³¹P and ¹⁹F, and reported in parts per million (ppm) relative to tetramethylsilane (¹H, ¹³C), or phosphoric acid (³¹P). Coupling constants (*J*) are given in Hz, multiplicities are named as singlet (s), doublet (d), triplet (t), quartet (q), multiplet or overlapping signals (m) and broad signal (br), solvent is given in parenthesis.

GC-MS spectra were recorded on a *Shimadzu GC-QP2010 Ultra gas* apparatus equipped with a *Supelco SLBTM-ms* fused silica capillary column (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m). GC conditions for the analysis of all the samples: injector temperature: 250 °C;

Supporting information

carrier gas: helium; pressure: 120.0 kPa; linear velocity: 52.9 cm·s⁻¹; oven temperature: 40 °C to 100 °C at 25 °C·min⁻¹, then to 180 °C at 25 °C·min⁻¹, then to 280 °C at 30 °C·min⁻¹ (hold 5 min). Detector: MS (EI); Ion source temperature: 200 °C; interface temperature: 250 °C; Detector voltage: 1.5 kV.

Calibration curves were performed for all the reagents and products in GC-MS (See the corresponding section).

GC spectra were recorded on a *Shimadzu GC-2010 Plus* apparatus, equipped with a *Supelco* column CARBOXEN 1010 PLOT (30 m x 0.53 mm, T = 100 °C) and using argon as a gas carrier.

IR spectra were recorded on a Shimadzu MIRacle 10 (ATR). Absorption bands are given in wavenumber $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹).

Elemental analysis was performed by Mikoanalytisches Labor Pascher (Remagen, Germany).

For the XRD structures, data collections were performed at 100(2) K on a Bruker D8 Quest diffractometer using an Incoatec Microfocus Source (I μ S 3.0 Mo) and a PHOTON III area detector, and operated with APEX3.^a The data were processed with SAINT,^b and empirical absorption corrections were made with SADABS.^{c,1} The structures were solved by intrinsic phasing with SHELXT,² and refined by full-matrix least-squares on F^2 with SHELXL,³ using the ShelXle interface.⁴ The hydrogen atoms were introduced at calculated positions and treated as riding atoms with an isotropic displacement parameter equal to 1.2 times that of the parent atom (1.5 for CH₃). Drawings were made with ORTEP-3.^{d,5}

1.3 Experimental setup

Small-volume autoclaves – Small-volume autoclaves allow to perform reaction on a scale of 1 to 4 mL. The vessels are made of stainless steel (SS316). The assembly is made of two parts: a part of connections, made of commercial components purchased from Swagelok France, and a part, which is the reactor itself, made in our laboratory (Figure S1).

^a APEX3, ver. 2019.1-0, Bruker AXS, Madison, WI, 2019.

^b SAINT, ver. 8.40A, Bruker Nano, Madison, WI, 2019.

^c SADABS, ver. 2016/2, Bruker AXS, Madison, WI, 2016.

^d M. N. Burnett and C. K. Johnson, ORTEP^{III}, Report ORNL-6895; Oak Ridge National Laboratory: TN, 1996.

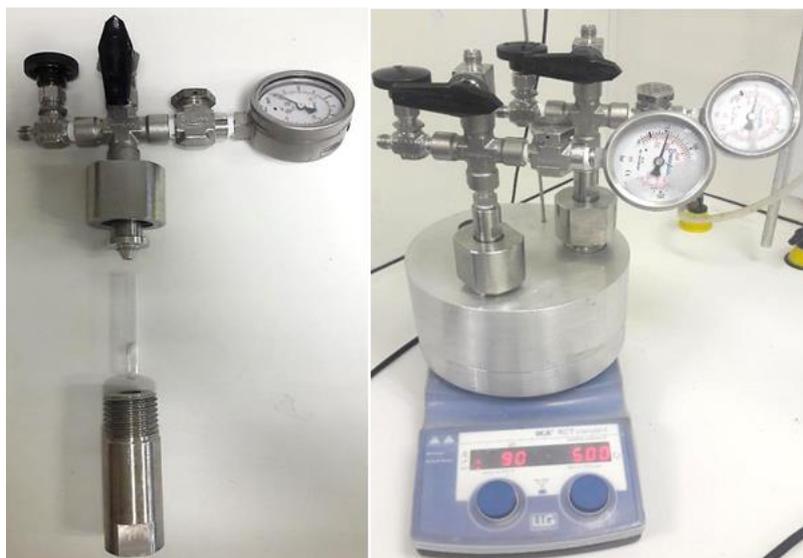


Figure S1 – Small-scale autoclave, disassembled (left), and inside the heating block (right).

Large-volume autoclave – The scale-ups and the decarbonylation of methyl formate were performed in a Parr 50 mL stainless steel autoclaves. Before each reaction, autoclaves were washed out with acetone and heated for 2 h at 200 °C, then cooled down and rinsed with acetone. Finally, the bottom part of the reactor was dried in the oven at 120 °C, and the top part was dried thanks to a heat gun.

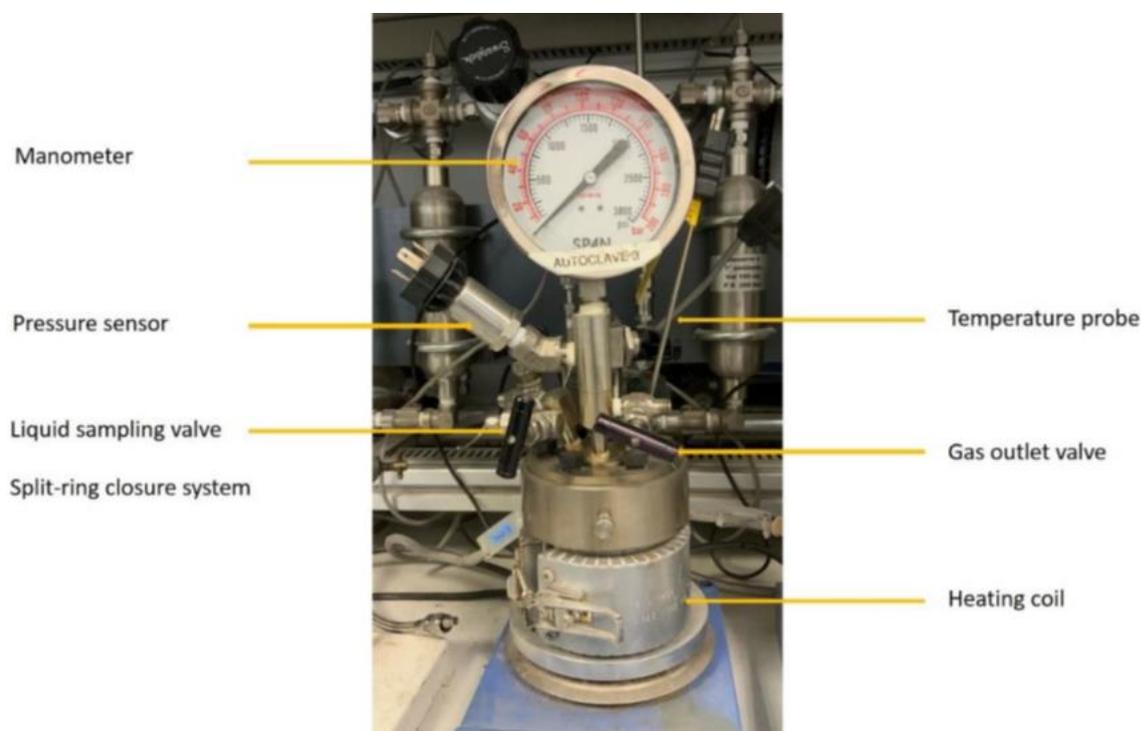


Figure S2 – Large-scale autoclave.

Gas mixing and delivery system – the gases used for the reactions were handled through a gas delivery system purchased at Parr instrument, which allows to prepare, compress, and store gas mixtures.

1.4 Analytical information: GC-MS calibration curves

Calibrations were performed in order to quantify the amount of substrates and products obtained at the end of the carbonylation reactions, using mesitylene as a standard. The calibrations have been repeated several times over the course of the study to ensure their validity, they are all reported below, and the date of the calibration used for each experiment is mentioned in the tables reporting the areas measured by GC-MS.

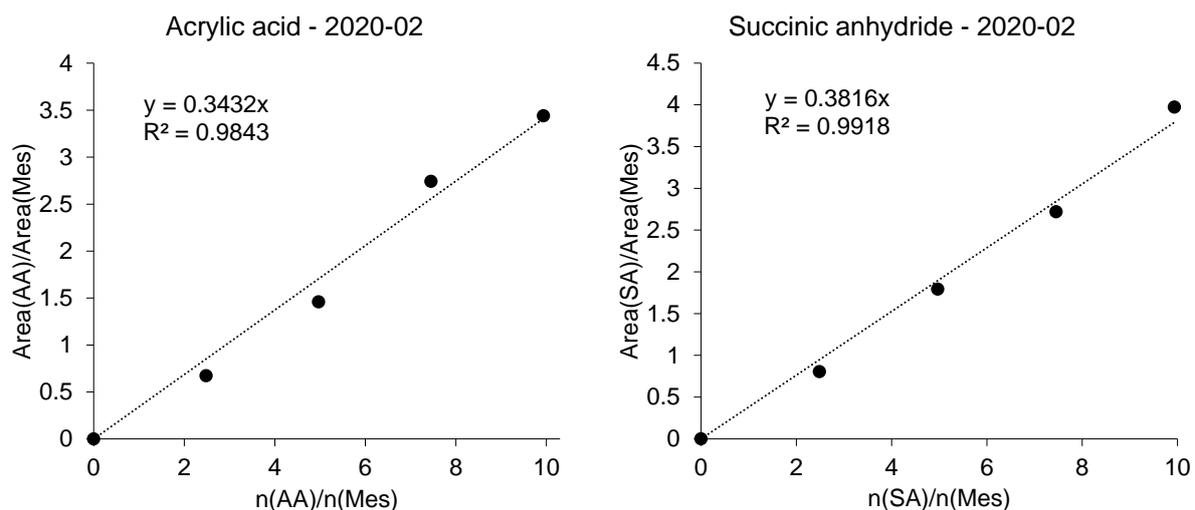
We estimate that our method enables to obtain a yield with an uncertainty of 5%.

Typical procedure for the calibration – Acrylic acid (3 mmol, 216.2 mg) was weighed in vial A and diluted in ethyl acetate (9 mL) (solution A, 0.33 M); succinic anhydride (3 mmol, 300.2 mg) was weighed in vial B and diluted in ethyl acetate (9 mL) (solution B, 0.33 M). Five vials were prepared, each containing ethyl acetate (2 mL) and mesitylene (0.1 mmol, 14 μ L), and:

- in vial 1, 0.0 mL of solution A and 3.0 mL of solution B;
- in vial 2, 0.75 mL of solution A and 2.25 mL of solution B;
- in vial 3, 1.5 mL of solution A and 1.5 mL of solution B;
- in vial 4, 2.25 mL of solution A and 0.75 mL of solution B;
- in vial 5, 3.0 mL of solution A and 0 mL of solution B.

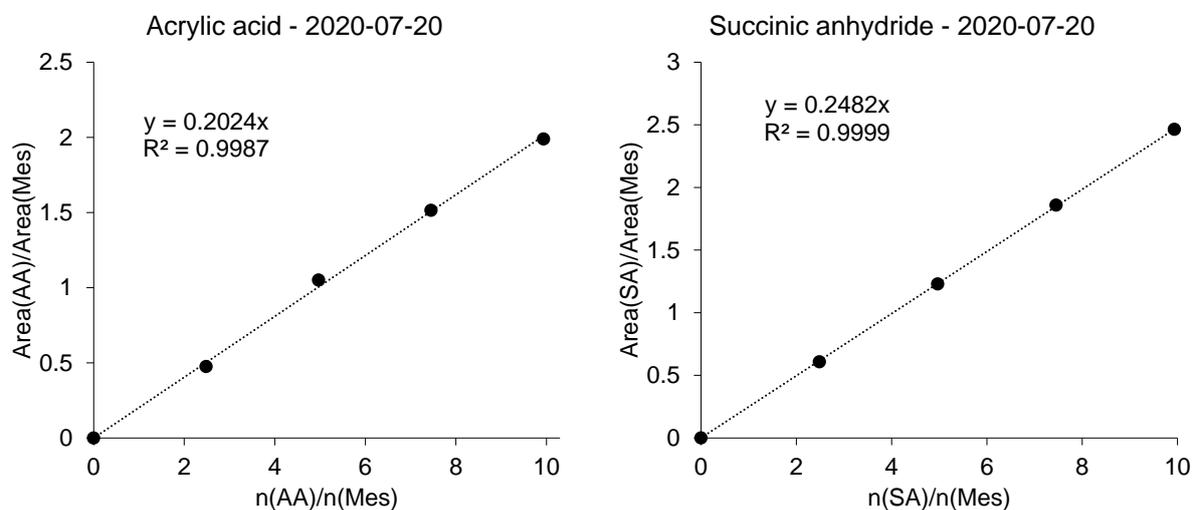
About < 0.1 mL of each vial was collected for the GC-MS analysis.

Alternatively, for some calibration curves, each vial 1-5 was prepared individually.



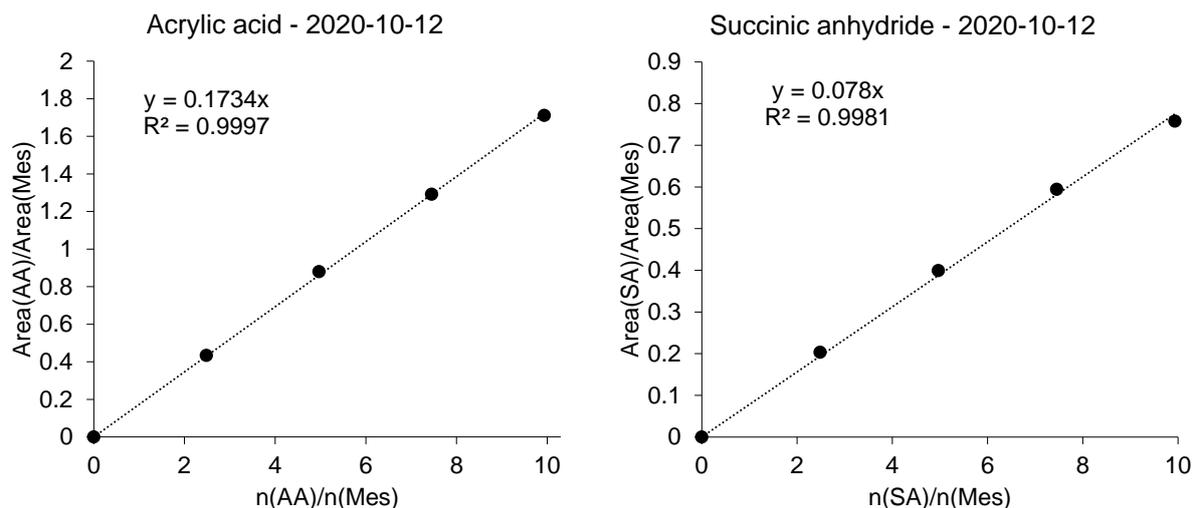
Sample n°	Area(Mes)	Area(AA)	Area(AA)/Area(Mes)	n(AA)/n(Mes)
1	73090	49242	0.67371	2.48409
2	85317	124499	1.45925	4.96817
3	68989	189138	2.74157	7.45226
4	75765	260595	3.43952	9.93634
Sample n°	Area(Mes)	Area(SA)	Area(SA)/Area(Mes)	n(SA)/n(Mes)
1	234417	188494	0.80410	2.48409
2	234987	421104	1.79203	4.96817
3	247517	672872	2.71849	7.45226
4	236176	938320	3.97297	9.93634

Figure S3 – Calibration curves for AA and SA – 2020-02.



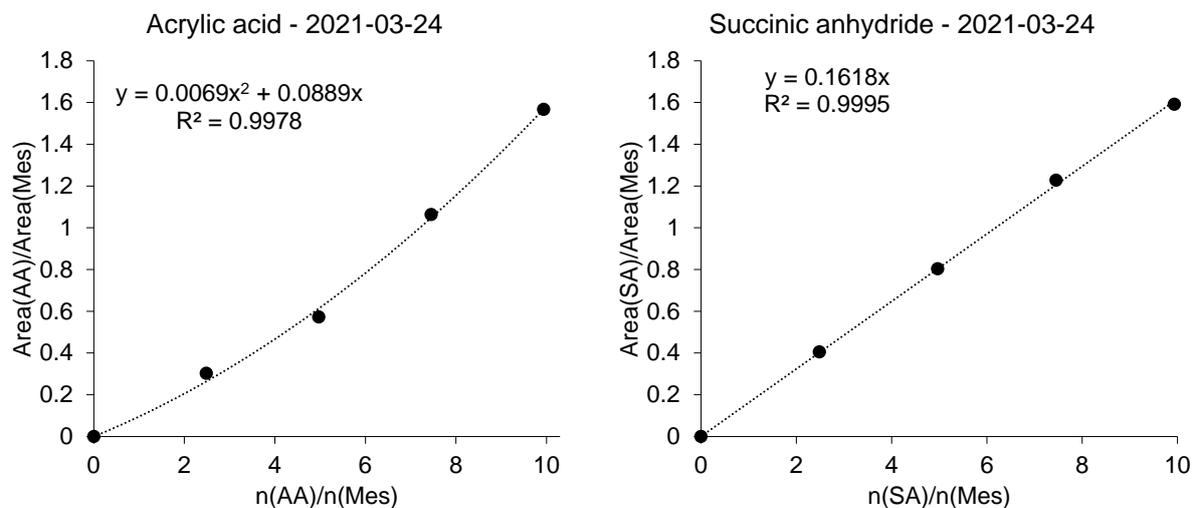
Sample n°	Area(Mes)	Area(AA)	Area(AA) /Area(Mes)	n(AA)/n(Mes)	Area(SA)	Area(SA) /Area(Mes)	n(SA)/n(Mes)
1	4538781	0	0	0	11180054	2.46323	9.93634
2	4815340	2294694	0.47654	2.48409	8949022	1.85844	7.45226
3	4913695	5167223	1.05160	4.96817	6039957	1.22921	4.96817
4	4892869	7415445	1.51556	7.45226	2969771	0.60696	2.48409
5	2434661	4843327	1.98932	9.93634	0	0	0

Figure S4 – Calibration curves for AA and SA – 2020-07-20.



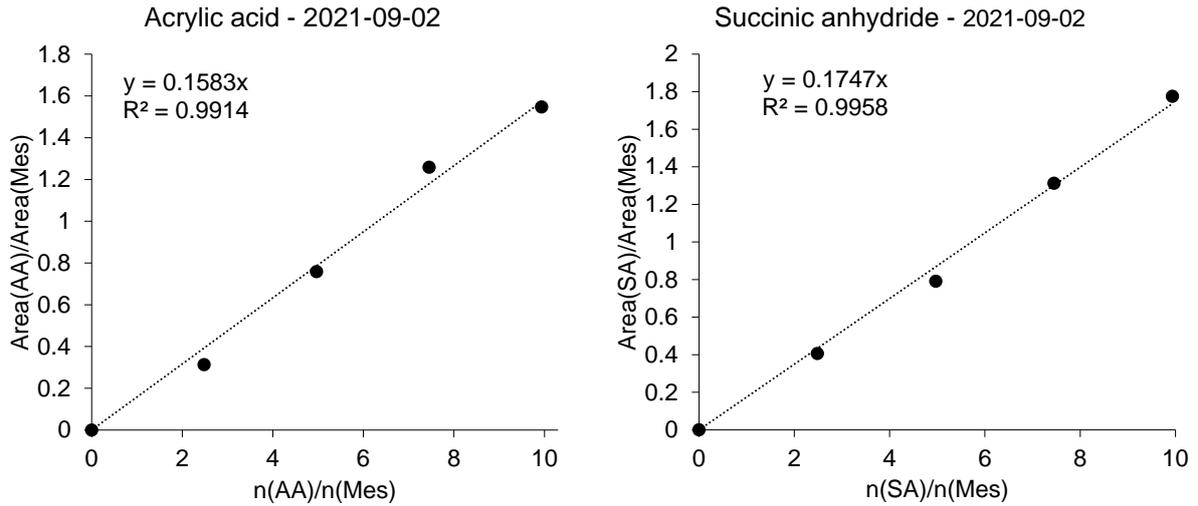
Sample n°	Area(Mes)	Area(AA)	Area(AA) /Area(Mes)	n(AA)/n(Mes)	Area(SA)	Area(SA) /Area(Mes)	n(SA)/n(Mes)
1	6498824	0	0	0	4924333	0.75773	9.93634
2	6535366	2839474	0.43448	2.48409	3883681	0.59456	7.45226
3	6583504	5792898	0.87991	4.96817	2628256	0.39922	4.96817
4	6712421	8674531	1.29231	7.45226	1365075	0.20337	2.48409
5	6664031	11407868	1.71186	9.93634	0	0	0

Figure S5 – Calibration curves for AA and SA – 2020-10-12.



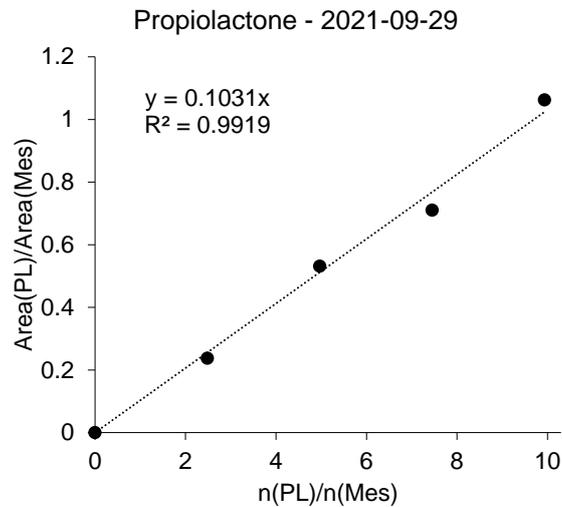
Sample n°	Area(Mes)	Area(AA)	Area(AA) /Area(Mes)	n(AA)/n(Mes)	Area(SA)	Area(SA) /Area(Mes)	n(SA)/n(Mes)
1	2536181	0	0	0	4035189	1.59105	9.93634
2	4005551	1210629	0.30224	2.48409	4916354	1.22739	7.45226
3	1535845	879286	0.57251	4.96817	1233785	0.80333	4.96817
4	2197972	2336235	1.06290	7.45226	890384	0.40509	2.48409
5	2265317	3549731	1.56699	9.93634	0	0	0

Figure S6 – Calibration curves for AA and SA – 2021-03-24.



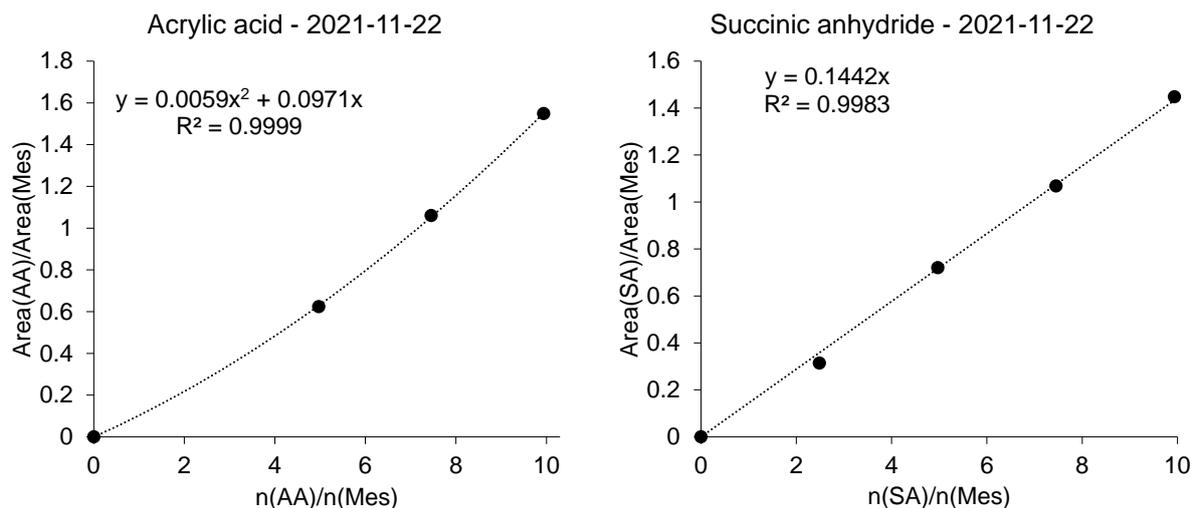
Sample n°	Area(Mes)	Area(AA)	Area(AA) /Area(Mes)	n(AA)/n(Mes)	Area(SA)	Area(SA) /Area(Mes)	n(SA)/n(Mes)
1	3544998	0	0	0	6290312	1.77442	9.93634
2	3224666	1009308	0.31300	2.48409	4229545	1.31162	7.45226
3	2591626	1966766	0.75889	4.96817	2048533	0.79044	4.96817
4	2886432	3632306	1.25841	7.45226	1172321	0.40615	2.48409
5	2357235	3646928	1.54712	9.93634	0	0	0

Figure S7 – Calibration curves for AA and SA – 2021-09-02.



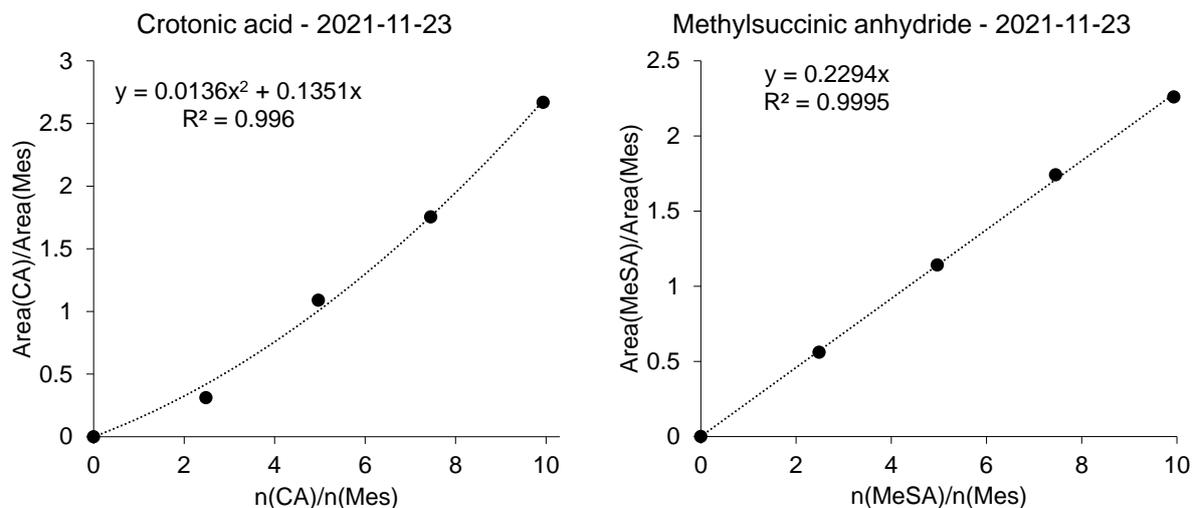
Sample n°	Area(Mes)	Area(PL)	Area(PL)/Area(Mes)	n(PL)/n(Mes)
1	6099044	1450492	0.23782	2.48409
2	6865095	3650170	0.53170	4.96817
3	6071327	4313539	0.71048	7.45226
4	8258821	8776133	1.06264	9.93634

Figure S8 – Calibration curve for PL – 2021-09-29.



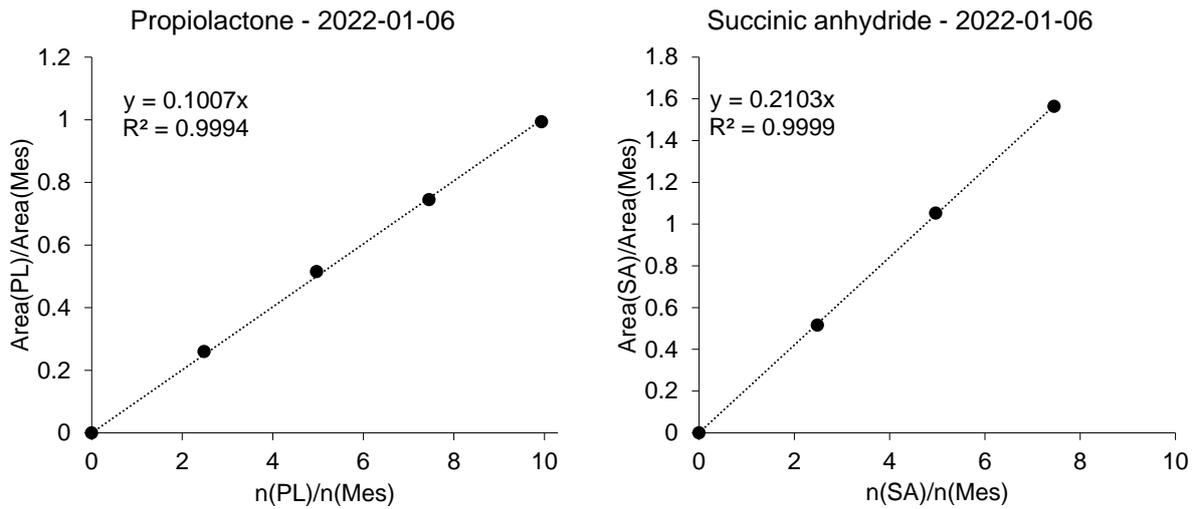
Sample n°	Area(Mes)	Area(AA)	Area(AA) /Area(Mes)	n(AA)/n(Mes)	Area(SA)	Area(SA) /Area(Mes)	n(SA)/n(Mes)
1	1821952	0	0	0	2637959	1.447875136	9.936342593
2	1801362	n.d.	n.d.	2.48409	1923701	1.067914722	7.452256944
3	2054796	1201371	0.62390	4.96817	1479220	0.719886548	4.968171296
4	1874686	2066414	1.05990	7.45226	587902	0.313600251	2.484085648
5	1988788	3078927	1.54814	9.93634	0	0	0

Figure S9 – Calibration curves for AA and SA – 2021-11-22.



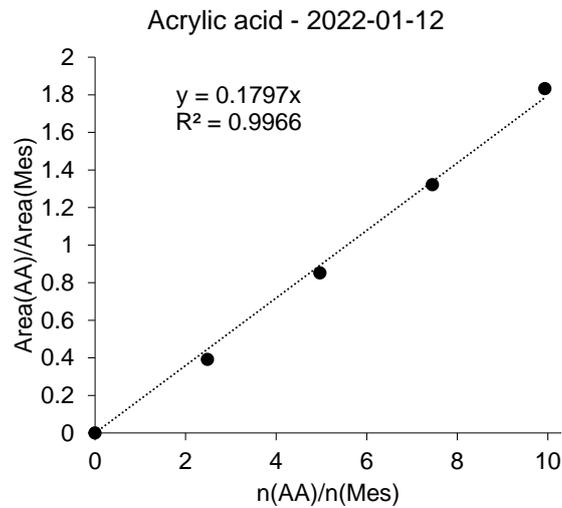
Sample n°	Area(Mes)	Area(CA)	Area(CA) /Area(Mes)	n(CA) /n(Mes)	Area(MeSA)	Area(MeSA) /Area(Mes)	n(MeSA) /n(Mes)
1	2205363	0	0	0	4980556	2.25838	9.936342593
2	2096465	654434	0.31216	2.48409	3649782	1.74092	7.452256944
3	2297298	2504168	1.09005	4.96817	2620917	1.14087	4.968171296
4	2111999	3705764	1.75462	7.45226	1183675	0.56045	2.484085648
5	2007004	5358524	2.66991	9.93634	0	0	0

Figure S10 – Calibration curves for CA and MeSA – 2021-11-23.



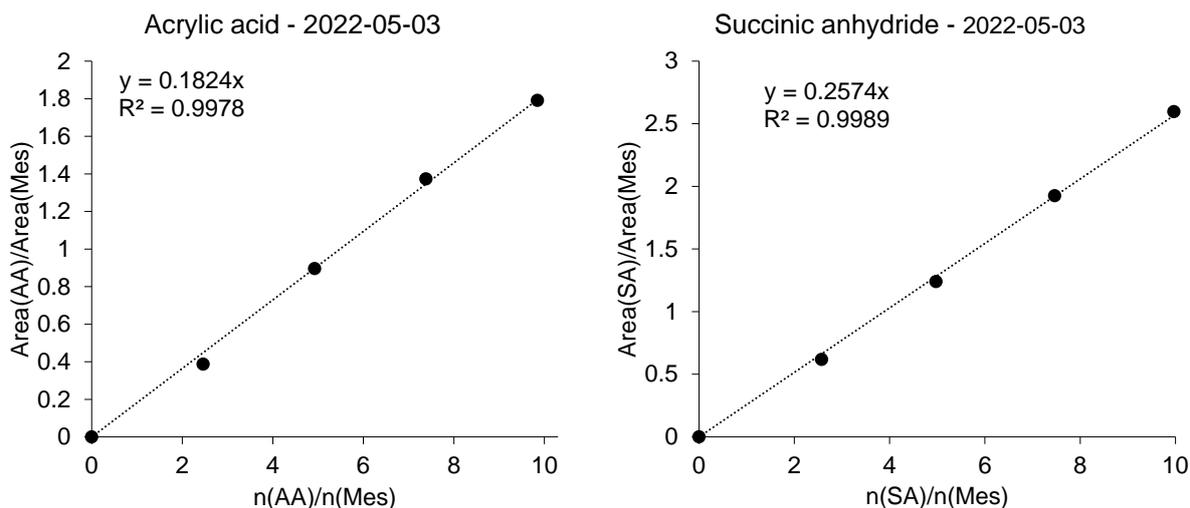
Sample n°	Area(Mes)	Area(PL)	Area(PL)/Area(Mes)	n(PL)/n(Mes)	Area(SA)	Area(SA)/Area(Mes)	n(SA)/n(Mes)
1	8346011	2172117	0.26026	2.48409	13051034	1.56375	7.45226
2	8760347	4514014	0.51528	4.96817	9221447	1.05263	4.96817
3	7714392	5749437	0.74529	7.45226	3976966	0.51553	2.48409
4	6530895	6491554	0.99398	9.93634	0	0	0

Figure S11 – Calibration curves for PL and SA – 2022-01-06.



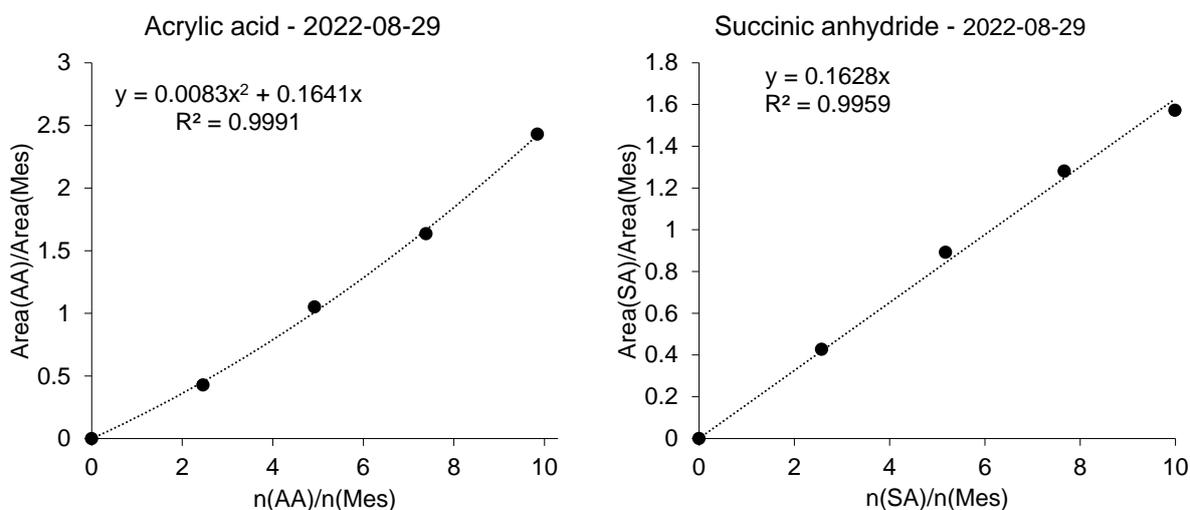
Sample n°	Area(Mes)	Area(AA)	Area(AA)/Area(Mes)	n(AA)/n(Mes)
1	4341231	1701048	0.39184	2.48409
2	4150667	3535762	0.85185	4.96817
3	4303771	5687092	1.32142	7.45226
4	4498347	8246378	1.83320	9.93634

Figure S12 – Calibration curve for AA – 2022-01-12.



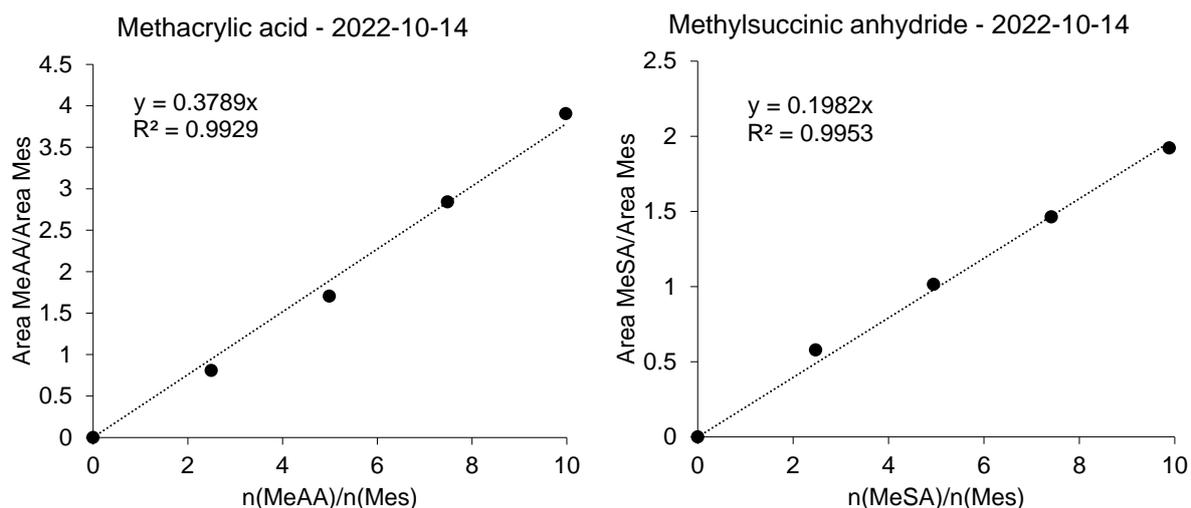
Sample n°	Area(Mes)	Area(AA)	Area(AA) /Area(Mes)	n(AA) /n(Mes)	Area(SA)	Area(SA) /Area(Mes)	n(SA) /n(Mes)
1	1350596	0	0	0	3505764	2.59572	9.96911
2	1397321	541546	0.38756	2.46133	2689937	1.92507	7.46690
3	1499183	1343133	0.89591	4.92267	1857720	1.23915	4.97463
4	1570089	2156332	1.37338	7.38400	969173	0.61727	2.57171
5	1514814	2713594	1.79137	9.84534	0	0	0

Figure S13 – Calibration curves for AA and SA – 2022-05-03.



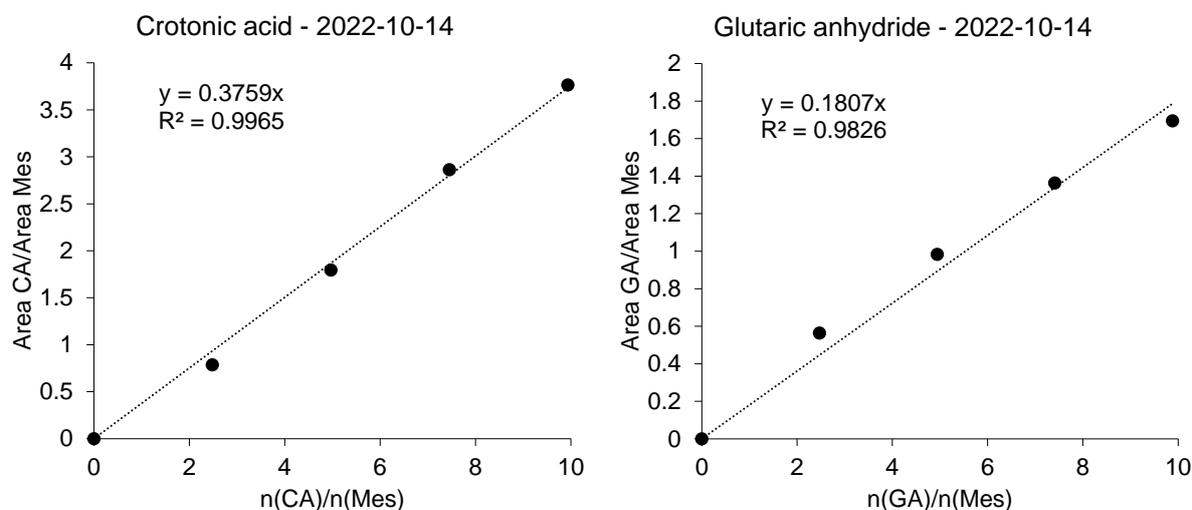
Sample n°	Area(Mes)	Area(AA)	Area(AA) /Area(Mes)	n(AA) /n(Mes)	Area(SA)	Area(SA) /Area(Mes)	n(SA) /n(Mes)
1	40619843	0	0	0	63867705	1.57233	9.98897
2	37485202	16085544	0.42912	2.46133	48017954	1.28098	7.66549
3	37876269	39807133	1.05098	4.92267	33780578	0.89187	5.17321
4	35008745	57274175	1.63600	7.38400	14941331	0.42679	2.5717
5	39232376	95388607	2.43137	9.84534	0	0	0

Figure S14 – Calibration curves for AA and SA – 2022-08-29.



Sample n°	Area(Mes)	Area(MA)	Area(MA) /Area(Mes)	n(MA) /n(Mes)	Area(MeSA)	Area(MeSA) /Area(Mes)	n(MeSA) /n(Mes)
1	46003859	179643256	3.90496	9.97982	0	0	0
2	44665553	126879027	2.84065	7.48486	25865928	0.57910	2.47102
3	40721250	69407387	1.70445	4.98991	41315387	1.01459	4.94205
4	41321092	33398713	0.80827	2.49495	60500132	1.46415	7.41307
5	40824927	0	0	0	78501940	1.92289	9.88409

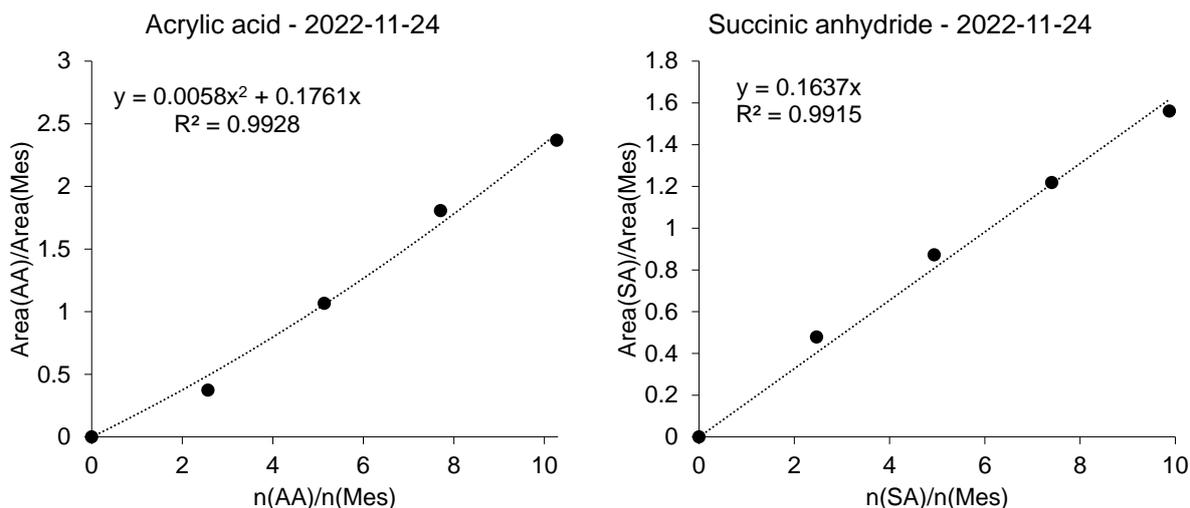
Figure S15 – Calibration curves for MA and MeSA – 2022-10-14.



Sample n°	Area(Mes)	Area(CA)	Area(CA) /Area(Mes)	n(CA) /n(Mes)	Area(GA)	Area(GA) /Area(Mes)	n(GA) /n(Mes)
1	41821827	0	0	0	70862849	1.69440	9.88409
2	42257532	33164386	0.78482	2.48437	57619588	1.36353	7.41307
3	40093732	71946591	1.79446	4.96875	39427242	0.98338	4.94205
4	41645517	119210988	2.86252	7.45312	23469839	0.56356	2.47102
5	40981874	154278593	3.76456	9.93750	0	0	0

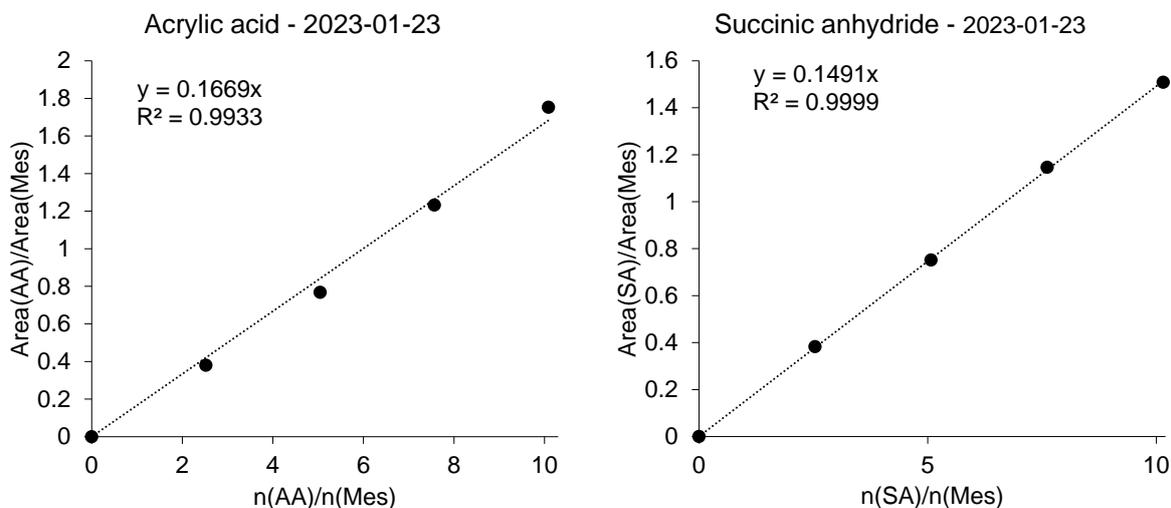
Figure S16 – Calibration curves for CA and GA – 2022-10-14.

Supporting information



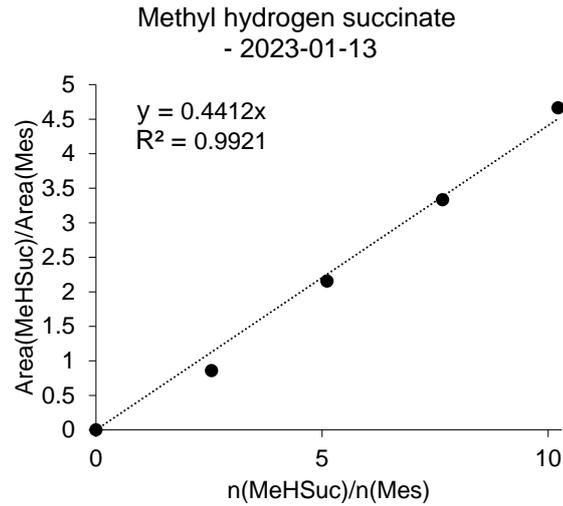
Sample n°	Area(Mes)	Area(AA)	Area(AA) /Area(Mes)	n(AA) /n(Mes)	Area(SA)	Area(SA) /Area(Mes)	n(SA) /n(Mes)
1	42889604	0	0	0	66951784	1.56103	9.87313
2	40459252	15117678	0.37365	2.56820	49312906	1.21883	7.40484
3	43241386	46136042	1.06694	5.13640	37721673	0.87235	4.93656
4	43644938	78860994	1.80688	7.70460	20900836	0.47888	2.46828
5	42312554	100231946	2.36885	10.27279	0	0	0

Figure S17 – Calibration curves for AA and SA – 2022-11-24.



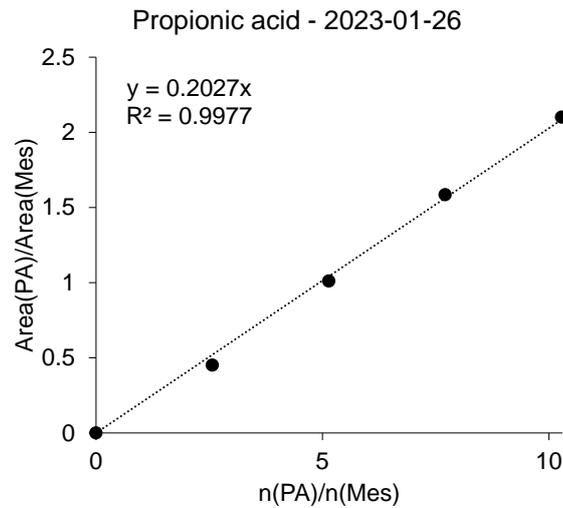
Sample n°	Area(Mes)	Area(AA)	Area(AA) /Area(Mes)	n(AA) /n(Mes)	Area(SA)	Area(SA) /Area(Mes)	n(SA) /n(Mes)
1	717719	0	0	0	1082264	1.50792	10.15115
2	729188	277241	0.38021	2.52224	835644	1.14599	7.61336
3	628688	482787	0.76793	5.04447	472506	0.75157	5.07557
4	652225	804006	1.23271	7.56671	249369	0.38234	2.53779
5	875088	1534251	1.75325	10.08894	0	0	0

Figure S18 – Calibration curves for AA and SA – 2023-01-23.



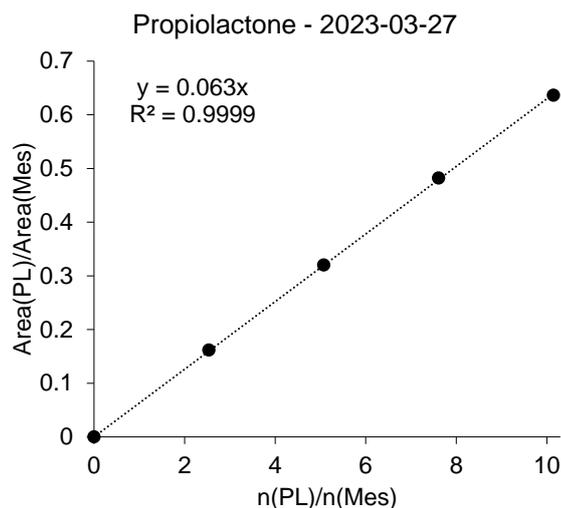
Sample n°	Area(Mes)	Area(MeHSuc)	Area(MeHSuc)/Area(Mes)	n(MeHSuc)/n(Mes)
1	681943	584468	0.85706	2.55472
2	828220	1783019	2.15283	5.10945
3	803303	2676122	3.33140	7.66417
4	805255	3755977	4.66433	10.21889

Figure S19 – Calibration curve for MeHSuc – 2023-01-13.



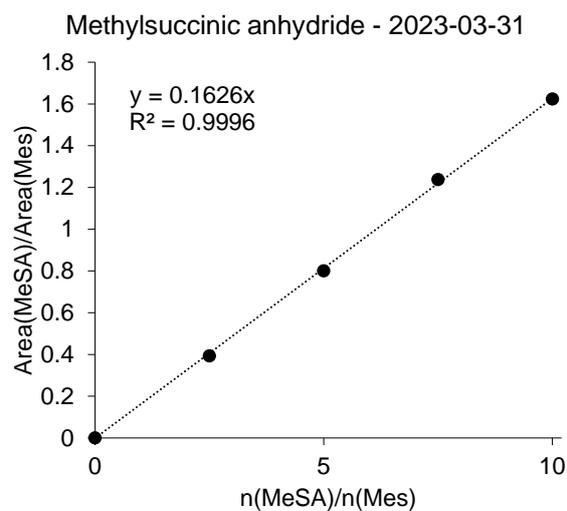
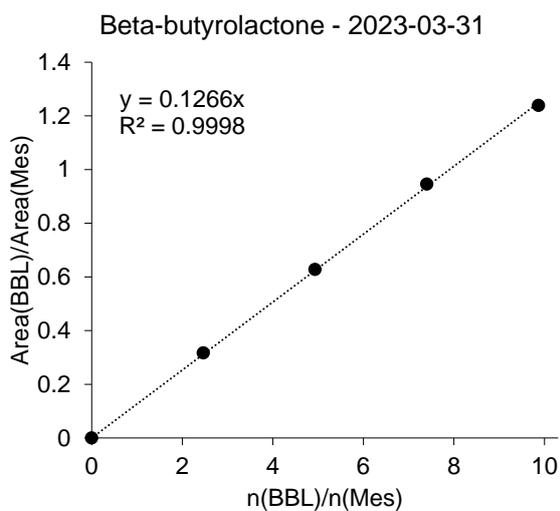
Sample n°	Area(Mes)	Area(PA)	Area(PA)/Area(Mes)	n(PA)/n(Mes)
1	619323	279506	0.45131	2.57082
2	704233	711952	1.01096	5.14165
3	873371	1383779	1.58441	7.71247
4	814175	1710642	2.10107	10.28329

Figure S20 – Calibration curve for PA – 2023-01-26.



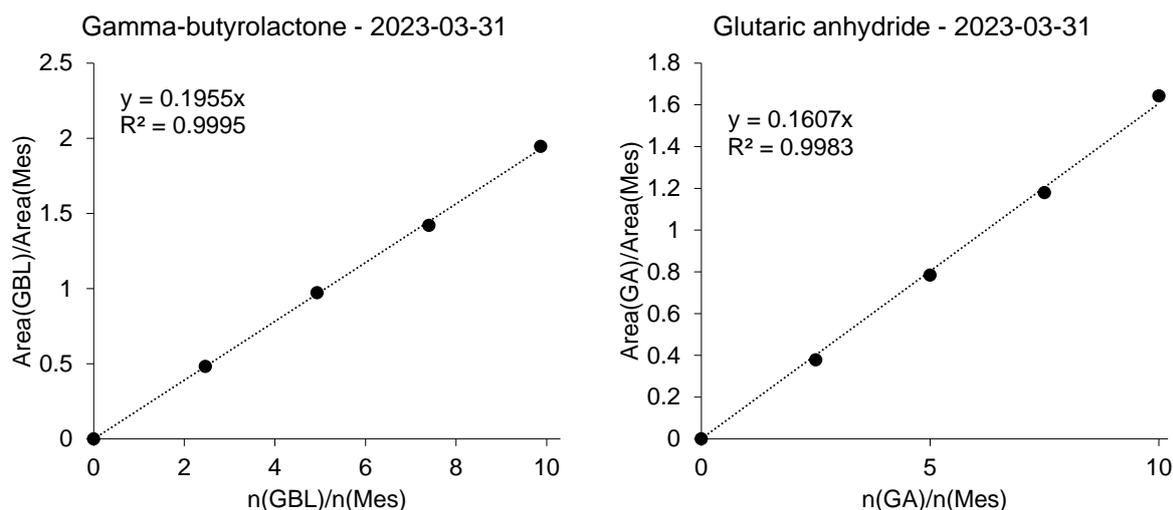
Sample n°	Area(Mes)	Area(PL)	Area(PL)/Area(Mes)	n(PL)/n(Mes)
1	440440	71147	0.16154	2.53717
2	512917	164236	0.32020	5.07435
3	764129	368269	0.48195	7.61152
4	719693	457999	0.63638	10.14869

Figure S21 – Calibration curve for PL – 2023-03-27.



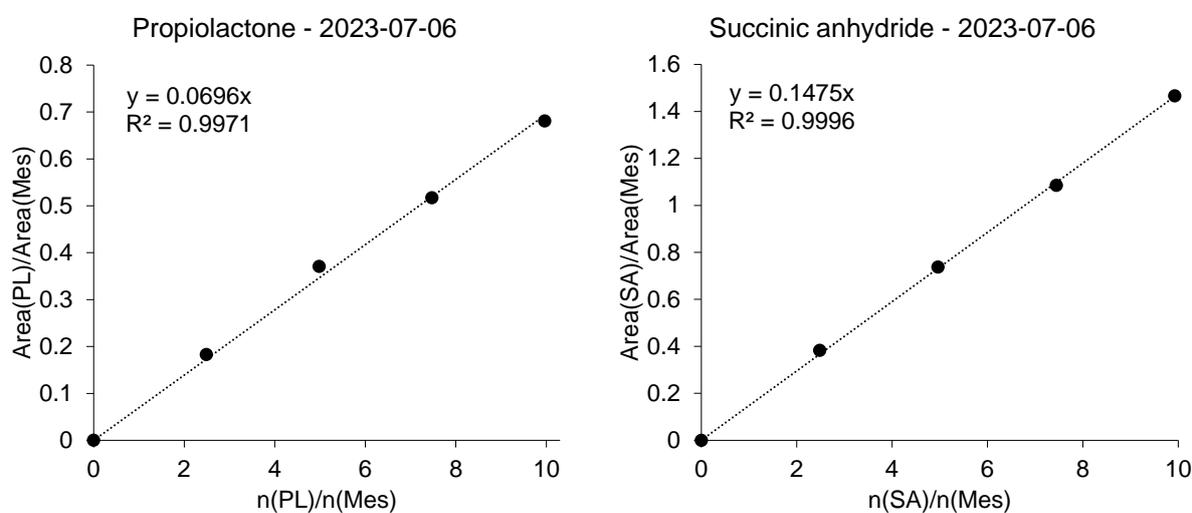
Sample n°	Area(Mes)	Area(BBL)	Area(BBL)/Area(Mes)	n(BBL)/n(Mes)	Area(MeSA)	Area(MeSA)/Area(Mes)	n(MeSA)/n(Mes)
1	822482	10189850	1.23891	9.86825	0	0	0
2	1141958	1080108	0.94584	7.40118	448625	0.39286	2.50078
3	1267532	796080	0.62806	4.93412	1014264	0.80019	5.00155
4	1231884	390158	0.31696	2.46706	1524594	1.23761	7.50233
5	1291581	0	0	0	2096568	1.62326	10.00311

Figure S22 – Calibration curves for BBL and MeSA – 2023-03-31.



Sample n°	Area(Mes)	Area(GBL)	Area(GBL)/Area(Mes)	n(GBL)/n(Mes)	Area(GA)	Area(GA)/Area(Mes)	n(GA)/n(Mes)
1	1306641	2543104	1.94629	9.86825	0	0	0
2	1510276	2144565	1.41998	7.40118	570640	0.37784	2.50078
3	1233260	1199120	0.97232	4.93412	967231	0.78429	5.00155
4	1396332	673777	0.48253	2.46706	1646684	1.17929	7.50233
5	1605727	0	0	0	2636697	1.64206	10.00311

Figure S23 – Calibration curves for GBL and GA – 2023-03-31.



Sample n°	Area(Mes)	Area(PL)	Area(PL)/Area(Mes)	n(PL)/n(Mes)	Area(SA)	Area(SA)/Area(Mes)	n(SA)/n(Mes)
1	1089766	0	0	0	1598363	1.46670	9.92608
2	1026121	187525	0.18275	2.49121	1113799	1.08545	7.44456
3	1082207	401183	0.37071	4.98242	797789	0.73719	4.96304
4	997213	515617	0.51706	7.47363	382129	0.38320	2.48152
5	1025616	698268	0.68083	9.96484	0	0	0

Figure S24 – Calibration curves for PL and SA – 2023-07-06.

Supporting information

For some catalytic experiments, a number of side-products could be quantified:

- methyl hydrogen succinate, observed during the coupling between the production of CO from methyl formate and the carbonylation of acrylic acid (see Figure 2);

- propionic acid, often observed as a side-product due to the hydrogenation of acrylic acid. Because of the overlap between its peak and the peak of acrylic acid on the GC trace, propionic acid could be quantified only when acrylic acid was fully converted.

The corresponding calibrations are reported in Figure S19 Figure S20, and were performed soon after the moment where methyl hydrogen succinate and propionic acid were observed and quantified in catalytic experiments, in order to ensure their accuracy.

1.5 GC-MS analysis: examples of chromatograms

Commercial samples of acrylic acid, crotonic acid, methacrylic acid, β -propiolactone, β -butyrolactone, mesitylene, succinic anhydride, methylsuccinic anhydride, glutaric anhydride, methyl hydrogen succinate, and propionic acid were used to establish the calibration curves reported in Section 1.4. Their mass spectra are respectively reported in Figure S25, Figure S26, Figure S27, Figure S28, Figure S29, Figure S30, Figure S31, Figure S32, Figure S33, Figure S34, and Figure S35.

Peak#:1 R.Time:2.139(Scan#:133)
MassPeaks:193
RawMode:Averaged 2.137-2.143(132-134)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1

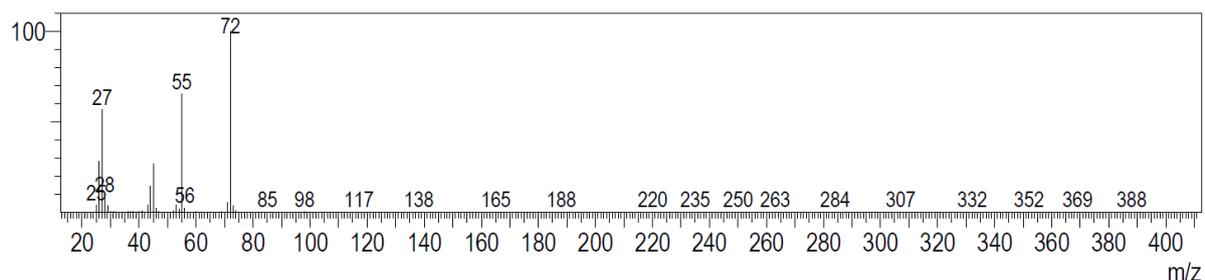


Figure S25 – Mass spectrum of a commercial sample of acrylic acid.

Peak#:1 R.Time:2.815(Scan#:335)
MassPeaks:236
RawMode:Averaged 2.810-2.817(334-336)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1

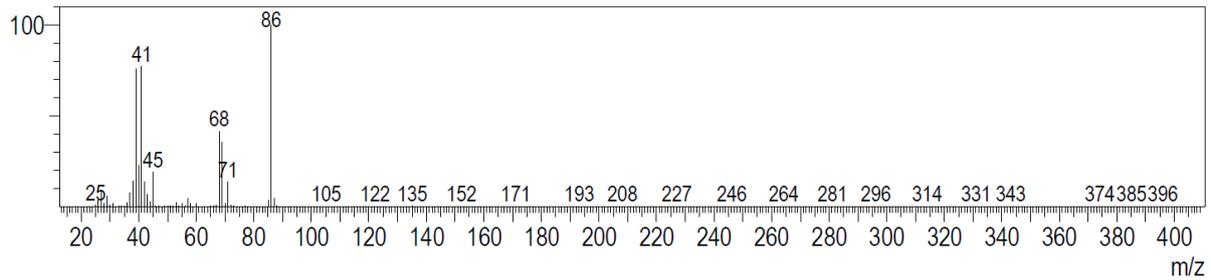


Figure S26 – Mass spectrum of a commercial sample of crotonic acid.

Peak#:1 R.Time:2.585(Scan#:266)
MassPeaks:279
RawMode:Averaged 2.580-2.587(265-267)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1

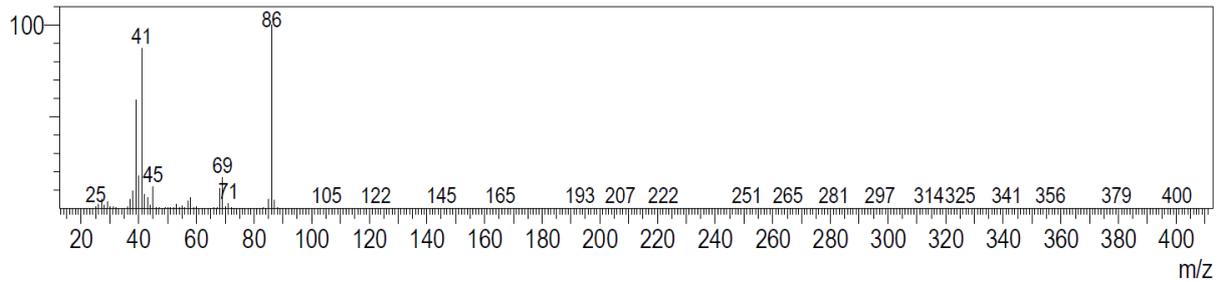


Figure S27 – Mass spectrum of a commercial sample of methacrylic acid.

Peak#:1 R.Time:2.333(Scan#:116)
MassPeaks:190
RawMode:Averaged 2.330-2.337(115-117)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1

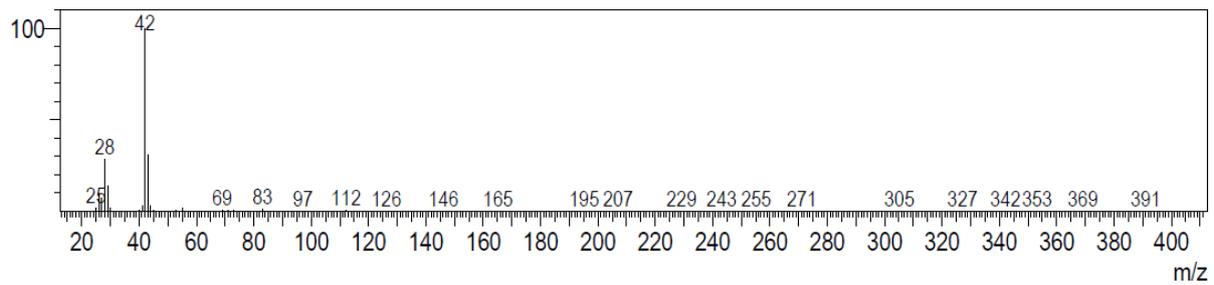


Figure S28 – Mass spectrum of a commercial sample of β -propiolactone.

Supporting information

Peak#:1 R.Time:2.626(Scan#:204)
MassPeaks:192
RawMode:Averaged 2.623-2.630(203-205)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1

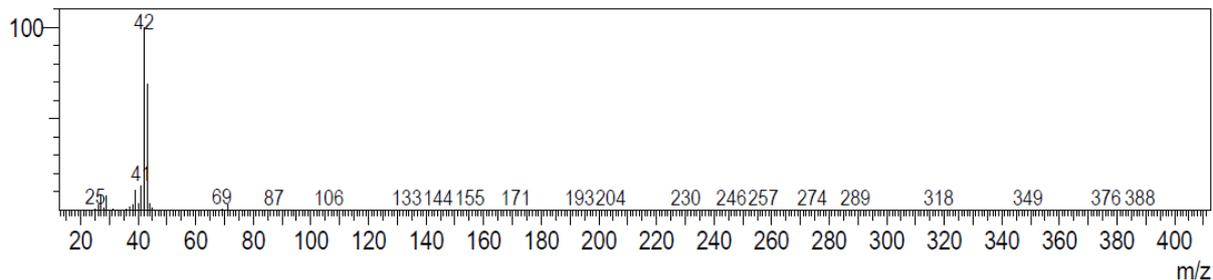


Figure S29 – Mass spectrum of a commercial sample of β -butyrolactone.

Peak#:1 R.Time:3.911(Scan#:664)
MassPeaks:197
RawMode:Averaged 3.907-3.913(663-665)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1

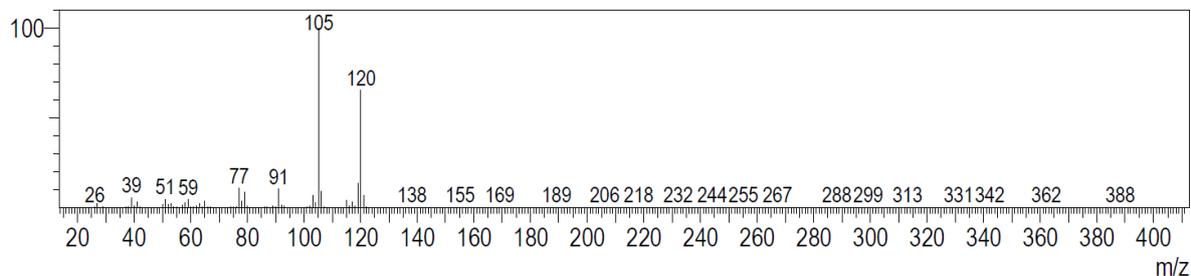


Figure S30 – Mass spectrum of a commercial sample of mesitylene.

Peak#:2 R.Time:4.192(Scan#:749)
MassPeaks:196
RawMode:Averaged 4.190-4.197(748-750)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1

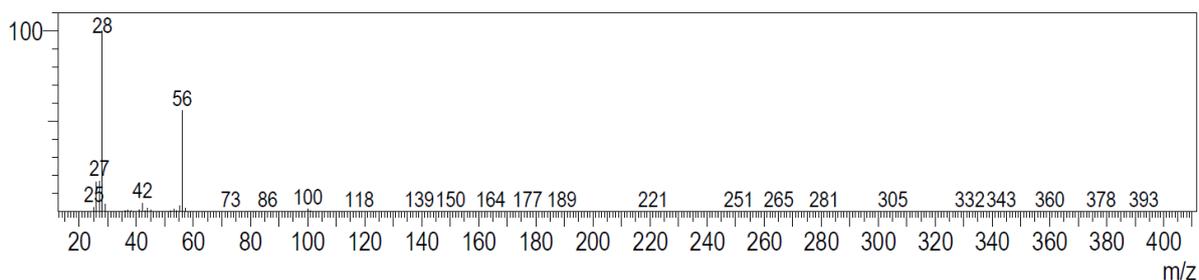


Figure S31 – Mass spectrum of a commercial sample of succinic anhydride.

Peak#:3 R.Time:4.248(Scan#:690)
MassPeaks:243
RawMode:Averaged 4.243-4.250(689-691)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1

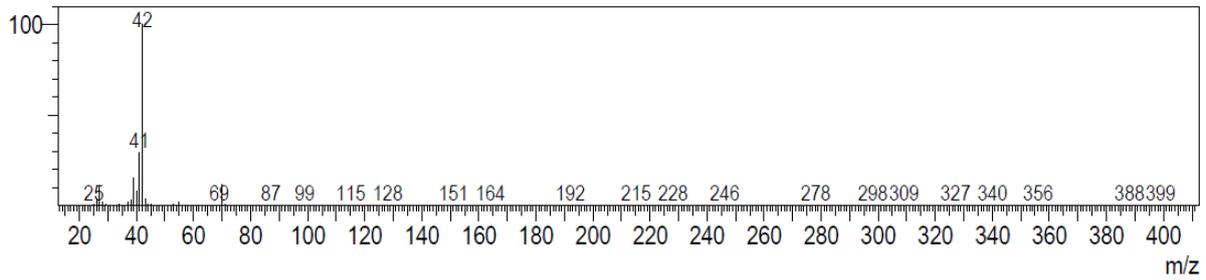


Figure S32 – Mass spectrum of a commercial sample of methylsuccinic anhydride.

Peak#:2 R.Time:5.323(Scan#:1013)
MassPeaks:200
RawMode:Averaged 5.320-5.327(1012-1014)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1

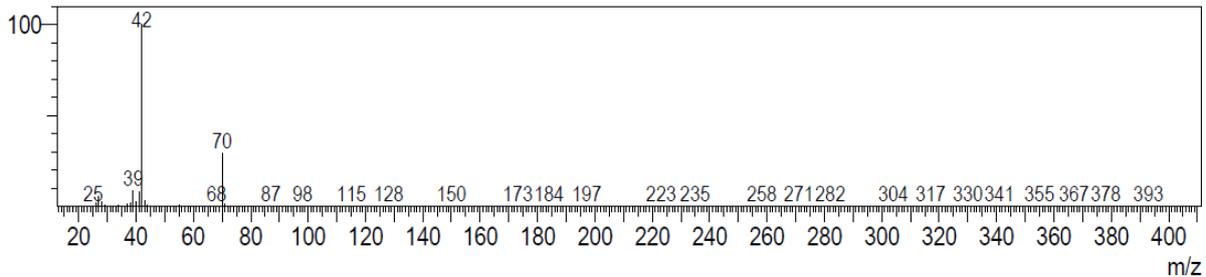


Figure S33 – Mass spectrum of a commercial sample of glutaric anhydride.

Peak#:2 R.Time:4.865(Scan#:950)
MassPeaks:262
RawMode:Averaged 4.860-4.867(949-951)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1

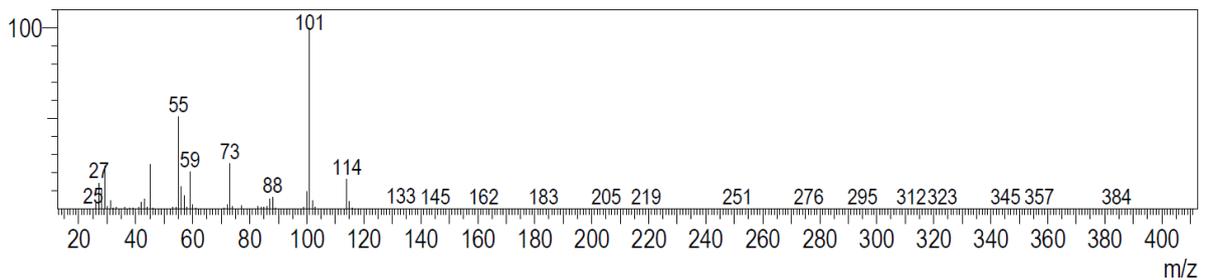


Figure S34 – Mass spectrum of a commercial sample of methyl hydrogen succinate.

Supporting information

Peak#:1 R.Time:2.133(Scan#:131)
MassPeaks:239
RawMode:Averaged 2.130-2.137(130-132)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1

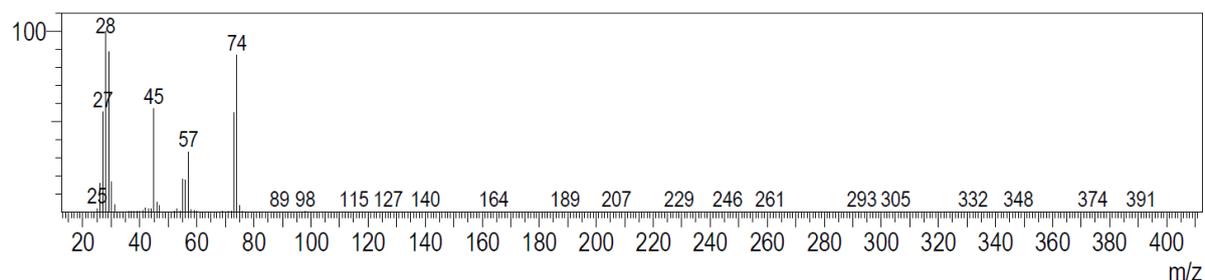


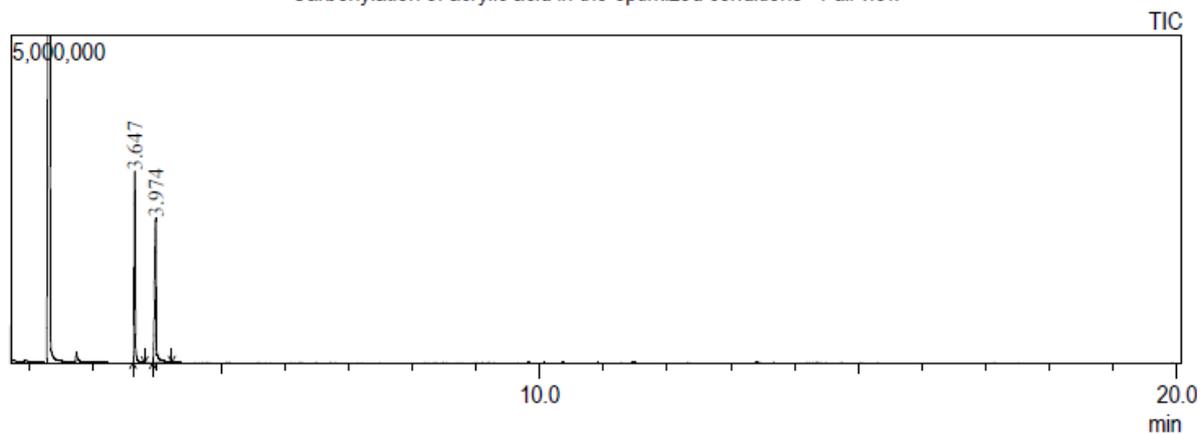
Figure S35 – Mass spectrum of a commercial sample of propionic acid.

Some GC traces are provided below to exemplify our analytical method:

- GC trace obtained after the carbonylation of acrylic acid in the optimized conditions (Figure S36; see Table S13, entry 1, and Table S11, entry 9).

- GC trace obtained after the carbonylation of acrylic acid (0.5 M) in presence of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (5 mol%), dcpe (5 mol%), in toluene, under CO/H_2 95:5 (16 bar), 80 °C, 18 h (Figure S37; see Table S9, entry 19). Propionic acid could be quantified in absence of acrylic acid.

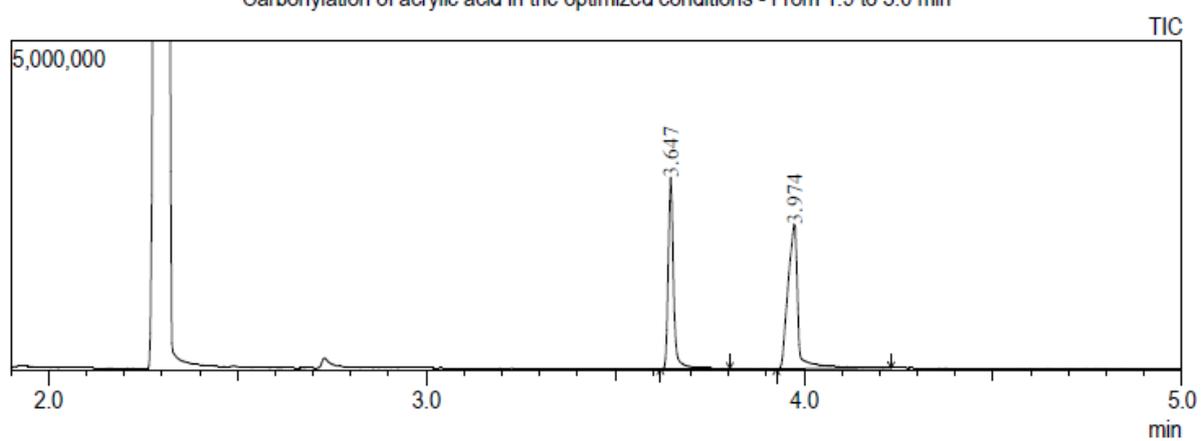
Carbonylation of acrylic acid in the optimized conditions - Full view



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	3.647	3.620	3.803	2842260	41.01	2905919	56.93	Mesitylene
2	3.974	3.927	4.230	4087986	58.99	2198551	43.07	Succinic anhydride
				6930246	100.00	5104470	100.00	

Carbonylation of acrylic acid in the optimized conditions - From 1.9 to 5.0 min



Supporting information

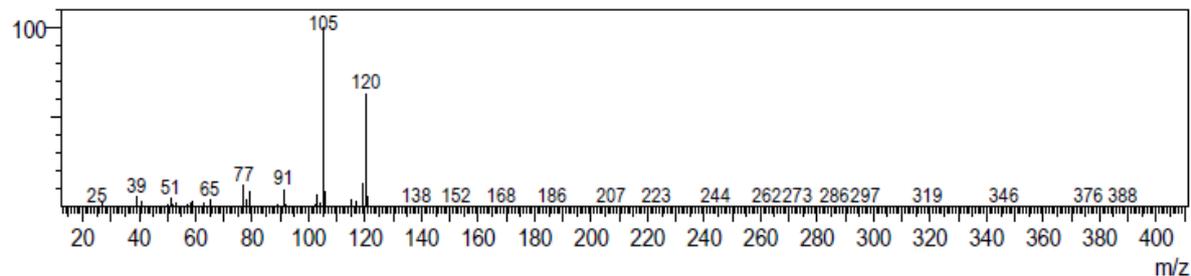
Carbonylation of acrylic acid in the optimized conditions - Mass spectrum - Mesitylene

Peak#1 R.Time:3.647(Scan#:585)

MassPeaks:225

RawMode:Averaged 3.643-3.650(584-586)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



Carbonylation of acrylic acid in the optimized conditions - Mass spectrum - Succinic anhydride

Peak#2 R.Time:3.974(Scan#:683)

MassPeaks:225

RawMode:Averaged 3.970-3.977(682-684)

BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1

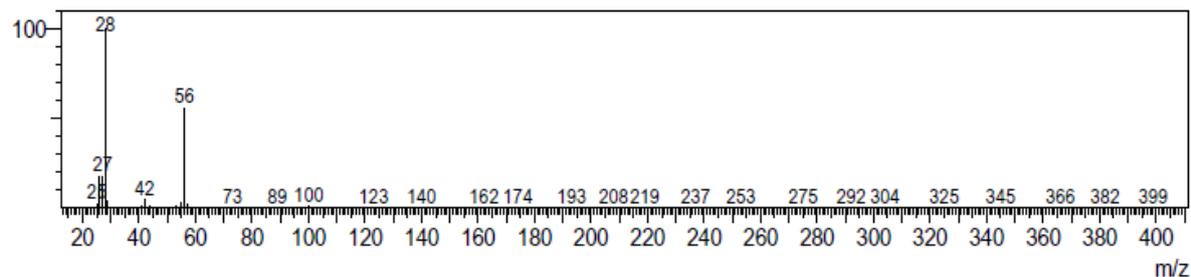
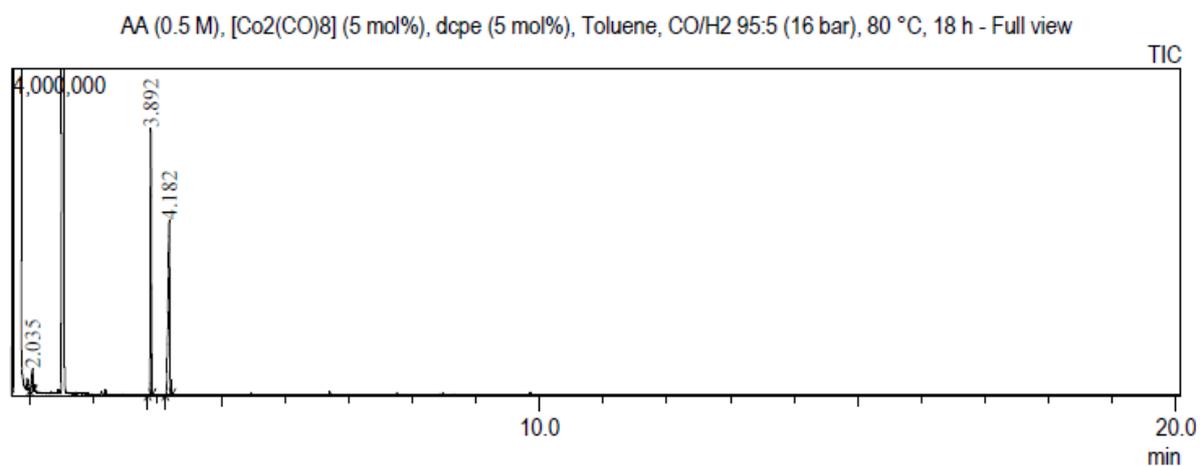
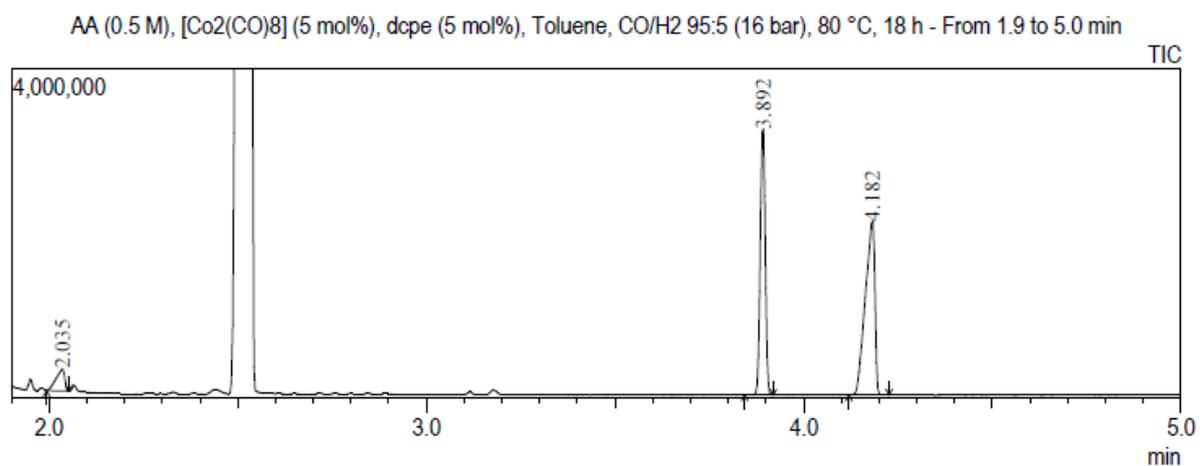


Figure S36 – GC trace and mass spectra obtained after the carbonylation of acrylic acid (0.5 M) in presence of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (5 mol%), dcpe (5 mol%), in toluene, under CO/H_2 95:5 (16 bar), 90 °C, 6 h (optimized conditions, Table S13, entry 1 (MHP110), and Table S11, entry 9).



Peak Report TIC

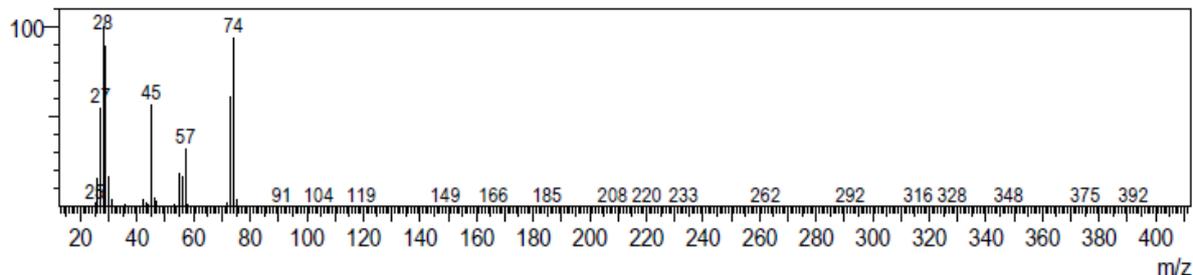
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	2.035	1.993	2.053	421403	5.86	266484	4.73	Propionic acid
2	3.892	3.843	3.920	3016385	41.96	3243364	57.61	Mesitylene
3	4.182	4.120	4.227	3750736	52.18	2120417	37.66	Succinic anhydride
				7188524	100.00	5630265	100.00	



Supporting information

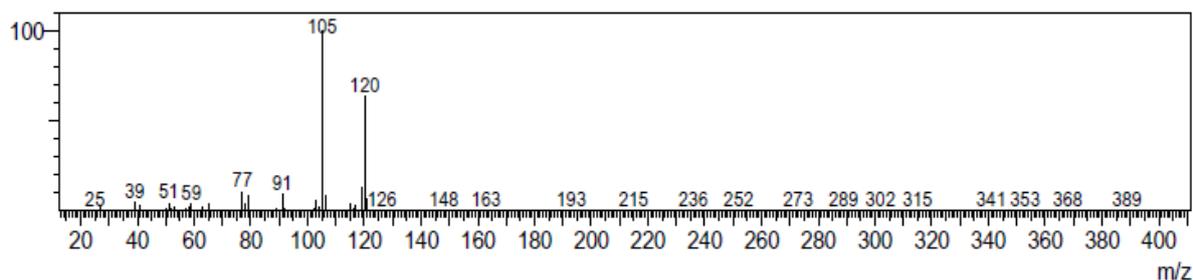
AA (0.5 M), [Co₂(CO)₈] (5 mol%), dcpe (5 mol%), Toluene, CO/H₂ 95:5 (16 bar), 80 °C, 18 h - Mass spectrum - Propionic acid

Peak# 1 R.Time:2.035(Scan#:102)
MassPeaks:207
RawMode:Averaged 2.033-2.040(101-103)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



AA (0.5 M), [Co₂(CO)₈] (5 mol%), dcpe (5 mol%), Toluene, CO/H₂ 95:5 (16 bar), 80 °C, 18 h - Mass spectrum - Mesitylene

Peak# 2 R.Time:3.892(Scan#:658)
MassPeaks:259
RawMode:Averaged 3.887-3.893(657-659)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



A (0.5 M), [Co₂(CO)₈] (5 mol%), dcpe (5 mol%), Toluene, CO/H₂ 95:5 (16 bar), 80 °C, 18 h - Mass spectrum - Succinic anhydric

Peak# 3 R.Time:4.182(Scan#:746)
MassPeaks:180
RawMode:Averaged 4.180-4.187(745-747)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1

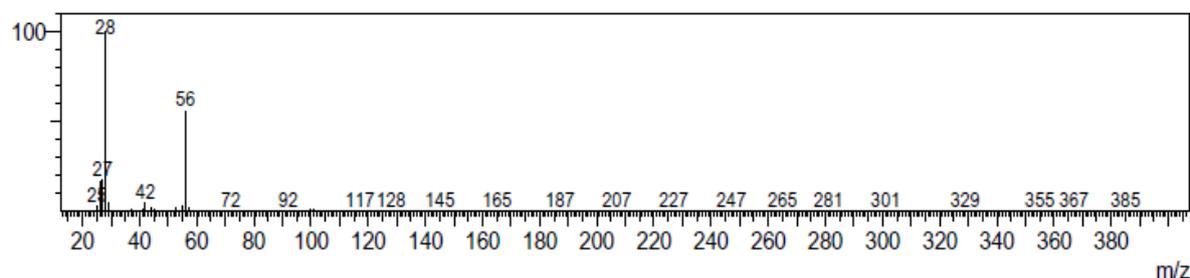
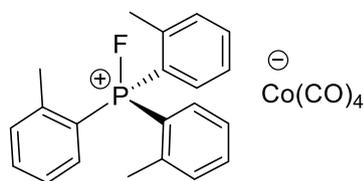


Figure S37 – GC trace and mass spectra obtained after the carbonylation of acrylic acid (0.5 M) in presence of [Co₂(CO)₈] (5 mol%), dcpe (5 mol%), in toluene, under CO/H₂ 95:5 (16 bar), 80 °C, 18 h (see Table S9, entry 19).

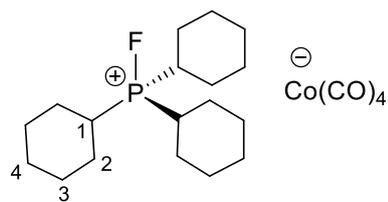
2 Supporting information for Chapter 2

2.1 Syntheses of fluorophosphonium tetracarbonyl cobaltates I-IV



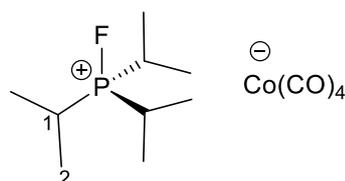
Synthesis of I

In a round-bottom flask, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (34.2 mg, 0.1 mmol, 0.5 eq) was dissolved in toluene (1 mL) and Et_3SiH (32 μL , 0.2 mmol, 1.0 eq) was added. The mixture was stirred regularly for 1 h at room temperature. In a second round-bottom flask, XeF_2 (33.9 mg, 0.2 mmol, 1.0 eq) was carefully added on a solution of tri(*o*-tolyl)phosphine (60.9 mg, 0.2 mmol, 1 eq) in toluene (2 mL). The mixture was stirred for 10 min at room temperature, until the evolution of xenon gas stopped. The solution containing the difluorophosphine was added to the solution containing the cobalt-silicon reagent. The mixture was stirred at room temperature overnight. When the stirring was stopped, after decantation, a colored precipitate (the product) and a red translucent supernatant were observed: the supernatant would contain some residues of starting materials, intermediates ($[\text{Et}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4]$, $\text{F}_2\text{P}(\textit{o}\text{-Tol})_3$), and by-products (Et_3SiF), and got its color from cobalt species. The supernatant was removed, and the precipitate was washed with pentane (3 x 2 mL), until the washings were clear. The powder was dried under vacuum to afford a yellow solid in 76% yield (75.4 mg). Crystals suitable for XRD analysis were obtained by slow diffusion of pentane in a concentrated solution in DME. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ (ppm) = 8.02 – 7.18 (m, 12 H; $\text{C}_{Ar}\text{-H}$), 2.49 (quint, $J = 20.4$ Hz, 9 H; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ (ppm) = 145.36 (dd, $J = 8.2, 1.4$ Hz; C_{Ar}), 138.88 (br; C_{Ar}), 135.80 (dd, $J = 18.4, 2.06$ Hz; C_{Ar}), 134.50 (d, $J = 12.0$ Hz; C_{Ar}), 128.44 (d, $J = 15.7$ Hz; C_{Ar}), 115.71 (dd, $J = 105.3, 13.0$ Hz; C_{Ar}), 21.76 (dd, $J = 5.0, 2.9$ Hz; CH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ (ppm) = 103.19 (d, $J_{PF} = 992.8$ Hz). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (375 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ (ppm) = -125.41 (d, $J_{PF} = 993.7$ Hz). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1904 (m, sh; $\text{C}\equiv\text{O}$), 1873 (s, sh; $\text{C}=\text{O}$), 1857 (s; $\text{C}=\text{O}$). **Elemental analysis** calcd (%) for $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{CoFO}_4\text{P}$: C 60.74, H 4.28; found: C 59.79, H 4.23.



Synthesis of II

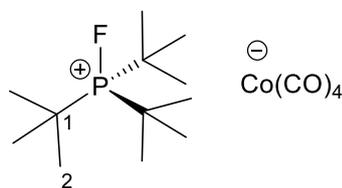
In a round-bottom flask, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (68.5 mg, 0.2 mmol, 0.5 eq) was dissolved in toluene (2 mL) and Et_3SiH (64 μL , 0.4 mmol, 1.0 eq) was added. The mixture was stirred regularly for 1 h at room temperature. In a second round-bottom flask, XeF_2 (67.7 mg, 0.4 mmol, 1.0 eq) was carefully added on a solution of tricyclohexylphosphine (112.2 mg, 0.4 mmol, 1 eq) in toluene (4 mL). The mixture was stirred for 10 min at room temperature, until the evolution of xenon gas stopped. The solution containing the difluorophosphine was added to the solution containing the cobalt-silicon reagent. The mixture was stirred at room temperature overnight. When the stirring was stopped, after decantation, a colored slurry (the product) and a red translucent supernatant were observed: the supernatant would contain some residues of starting materials, intermediates ($[\text{Et}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4]$, F_2PCy_3), and by-products (Et_3SiF), and got its color from cobalt species. The supernatant was removed. Addition of pentane allowed the precipitation of the slurry: the precipitate was washed with pentane (3 x 2 mL), until the washings were clear. The powder was dried under vacuum to afford a blue-grey solid in 89% yield (167.6 mg). Crystals suitable for DRX analysis were obtained by slow diffusion of pentane in a concentrated solution in DME. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 $^\circ\text{C}$) δ (ppm) = 2.73 – 1.39 (m, 33 H; $\text{C}_{\text{Cy-H}}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 25 $^\circ\text{C}$) δ (ppm) = 33.34 (dd, $J = 42.2, 7.4$ Hz, 3 C; $\text{C}(1)$), 25.94 (d, $J = 13.2$ Hz, 6 C; $\text{C}(2)$), 25.2 (s, 9 C; $\text{C}(3)$, $\text{C}(4)$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161 MHz, CD_2Cl_2 , 25 $^\circ\text{C}$) δ (ppm) = 133.03 (d, $J_{\text{PF}} = 992.8$ Hz). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (375 MHz, CD_2Cl_2 , 25 $^\circ\text{C}$) δ (ppm) = –171.09 (d, $J_{\text{PF}} = 992.4$ Hz). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1867 (s; $\text{C}\equiv\text{O}$). Elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{CoFO}_4\text{P}$: C 56.17, H 7.07; found: C 55.76, H 7.16.



Synthesis of III

In a round-bottom flask, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (68.5 mg, 0.2 mmol, 0.5 eq) was dissolved in toluene (2 mL) and Et_3SiH (64 μL , 0.4 mmol, 1.0 eq) was added. The mixture was stirred regularly for 1 h at room temperature. In a second round-bottom flask, XeF_2 (67.7 mg, 0.4 mmol, 1.0 eq) was carefully added on a solution of tri(isopropyl)phosphine (64.1 mg, 0.4 mmol, 1 eq) in toluene (4 mL). The mixture was stirred for 10 min at room temperature, until the evolution of xenon gas stopped. The solution containing the difluorophosphine was added to the solution containing the cobalt-silicon reagent. The mixture was stirred at room temperature overnight. When the stirring was stopped, after decantation, a colored slurry (the product) and a red translucent supernatant were observed: the supernatant would contain some residues of starting materials, intermediates ($[\text{Et}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4]$, $\text{F}_2\text{P}^i\text{Pr}_3$), and by-

products (Et₃SiF), and got its color from cobalt species. The supernatant was removed. Addition of pentane allowed the precipitation of the slurry: the precipitate was washed with pentane (3 x 2 mL), until the washings were clear. The powder was dried under vacuum to afford a green solid in 82% yield (115.0 mg). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) δ (ppm) = 3.06 (m, 3 H; H-C(1)), 1.56 (dd, *J* = 17.8, 7.0 Hz, 18 H; H-C(2)). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) δ (ppm) = 24.25 (dd, *J* = 43.3, 7.8 Hz, 3 C; C(1)), 15.41 (t, *J* = 2.3 Hz, 6 C; C(2)). ³¹P{¹H} NMR (161 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) δ (ppm) = 146.43 (d, *J*_{PF} = 997.4 Hz). ¹⁹F{¹H} NMR (375 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) δ (ppm) = -169.43 (d, *J*_{PF} = 996.5 Hz). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1867 (s; C≡O). **Elemental analysis** calcd (%) for C₂₂H₃₃CoFO₄P: C 44.59, H 6.04; found: C 43.73, H 5.82.



Synthesis of IV

In a round-bottom flask, [Co₂(CO)₈] (171.0 mg, 0.5 mmol, 0.5 eq) was dissolved in toluene (2 mL) and Et₃SiH (160 μL, 1 mmol, 1.0 eq) was added. The mixture was stirred regularly for 1 h at room temperature. In a second round-bottom flask, XeF₂ (169.3 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq) was carefully added on a solution of tri(tert-butyl)phosphine (202.3 mg, 1.0 mmol, 1 eq) in toluene (5 mL). The mixture was stirred for 10 min at room temperature, until the evolution of xenon gas stopped. The solution containing the difluorophosphine was added to the solution containing the cobalt-silicon reagent. The mixture was stirred at room temperature overnight. When the stirring was stopped, after decantation, a colored slurry (the product) and a red translucent supernatant were observed: the supernatant would contain some residues of starting materials, intermediates ([Et₃SiCo(CO)₄], F₂P⁺Bu₃), and by-products (Et₃SiF), and got its color from cobalt species. The supernatant was removed. Addition of pentane allowed the precipitation of the slurry: the precipitate was washed with pentane (3 x 3 mL), until the washings were clear. The powder was dried under vacuum to afford a green solid in 95% yield (372.7 mg). Crystals suitable for DRX analysis were obtained by slow diffusion of pentane in a concentrated solution in DME. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) δ (ppm) = 1.67 (d, *J* = 15.5 Hz, 27 H; H-C(2)). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) δ (ppm) = 41.64 (dd, *J* = 26.2, 7.8 Hz, 3 C; C(1)), 28.3 (d, *J* = 1.91 Hz, 9 C; C(2)). ³¹P{¹H} NMR (161 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) δ (ppm) = 150.64 (d, *J*_{PF} = 1018.4 Hz). ¹⁹F{¹H} NMR (375 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) δ (ppm) = -171.38 (d, *J*_{PF} = 1018.6 Hz). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1863 (s; C≡O). **Elemental analysis** calcd (%) for C₁₆H₂₇CoFO₄P: C 48.99, H 6.94; found: C 48.19, H 6.91.

Additional comments about the synthesis of $[\text{R}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$:

- The difluorophosphine solution and the silyl-cobalt solution were left to react overnight for convenience, but a few hours (typically 2 h) would be enough to complete the reaction.

- The reaction between XeF_2 and a phosphine is quite exothermic: enough solvent should be used in order to absorb the heat, and good stirring should be applied immediately after addition of XeF_2 . It is recommended to add the crystals of XeF_2 one by one carefully, in order to avoid strong bubbling and overheating.

Attempted synthesis of triarylfluorophosphonium cobaltate species

The synthesis of $[\text{Mes}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ (Mes: mesityl) was attempted and appeared to be very slow, probably because of steric hindrance caused by the mesityl substituents: after a few days of stirring at room temperature of the difluorophosphine and the silyl-cobalt solutions, only a small amount of precipitate could be observed, while the supernatant kept a dark red ruby color.

The synthesis of $[\text{Ph}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ was unsuccessful due to the fast degradation of the product during the purification process: our observations led us to assume that $[\text{Ph}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ disproportionates to afford F_2PPh_3 , PPh_3 , and $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, the two latter would then react to afford a phosphine-modified cobalt carbonyl species.

- During the purification process, upon addition of pentane, a brown precipitate was formed, which we thought was the product. However, contrary to **I-IV**, this precipitate was not soluble in CD_2Cl_2 , which was unusual, and unexpected.

- Despite using the typical procedure for the purification of $[\text{Ph}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, F_2PPh_3 was systematically observed on ^{19}F and ^{31}P NMR spectra (see section 2.5.5, Figure S60 and Figure S61), which was unusual as well, since pentane was successful at washing excess of F_2PR_3 species during the purification of **I-IV**. This suggested that F_2PPh_3 may be continuously formed from $[\text{Ph}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.

- When a solution of $[\text{Ph}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ in CD_2Cl_2 is kept for a few days at room temperature, conversion of $[\text{Ph}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ into F_2PPh_3 is observed in ^{19}F and ^{31}P NMR. In addition, another species was also observed in ^{31}P NMR, which we supposed to be a phosphine-modified cobalt carbonyl species (see section 2.5.5, Figure S62 and Figure S63).

- Finally, in the vial containing a solid sample of the raw brown product, some white needles would be formed after a few days at room temperature, and those white needles were identified as F_2PPh_3 by XRD. Storing the sample at $-40\text{ }^\circ\text{C}$ was unsuccessful in avoiding such a degradation.

2.2 Representative procedure for the carbonylation of β -lactones

Preparation of the autoclave – Before each experiment, the autoclave was thoroughly washed with ethanol (bottom and top part), while the glass tube and the magnetic stirrer were washed with ethanol, acetone, and diluted nitric acid to eliminate any residues of metallic compounds. The bottom part of the autoclave, the glass tube, and the magnetic stirrer were dried in an oven at $120\text{ }^\circ\text{C}$ for at least 30 minutes. The top part was dried as much as possible under a flow of compressed air. The bottom part of the autoclave, a glass tube, and a magnetic stirrer were cooled at room temperature, then the autoclave was locked with a 42 mm wrench. In order to remove any residual trace of washing solvents, the autoclave was put under vacuum for at least 20 minutes. Finally, the tightness of the autoclave was checked by putting it under pressure for at least 10 minutes and checking if the pressure decreased, and the autoclave was flushed three times with 10 bar of carbon monoxide.

Preparation of the mixture – Inside the dry box, in a vial, IV (23.5 mg, 0.06 mmol, 3 mol%) was dissolved in toluene (1 mL). β -propiolactone (125 μL , 2 mmol) was added in the mixture. The mixture was homogenized, then taken into a syringe. The needle of the syringe was stuck in the septum of a sealed vial to keep the mixture under inert atmosphere during the transfer outside the dry box.

Injection in the autoclave and start of the reaction – The mixture prepared in the dry box and collected in the syringe was injected quickly in the purged autoclave thanks to the use of a long metallic needle. The autoclave was purged one more time with 10 bar of carbon monoxide. The autoclave was then pressurized at 10 bar, and put in a heating block for 16 h at $80\text{ }^\circ\text{C}$.

End of the reaction and analysis of the raw mixture – The reaction was stopped by cooling the autoclave in an ice bath. After depressurization and unlocking of the autoclave, ethyl acetate, a solvent that solubilizes well succinic anhydride, was added in the glass tube (3 mL of solvent per mmol of β -propiolactone initially injected). According to Yang *et al.*,

this volume is twice the minimal amount required to dissolve 1 mmol of SA in ethyl acetate at 288 °K.⁶

After addition of mesitylene (internal standard, 10 mol%, 0.2 mmol, 28 μ L) in the mixture, and homogenization, the mixture was filtered on a Celite pad, and a sample was collected for GC-MS analysis.

2.3 Experimental data: GC-MS analyses

The references for the calibration curves for each product are: 2023-03-27 for PL, 2023-01-03 for SA, 2023-03-31 for BBL and MeSA.

Table S1 – Carbonylation of β -propiolactone (PL) to succinic anhydride (SA).

Entr y	MHP	Reaction conditions			Analysis				
		Cat.	P _{CO} (bar)	T (°C)	Area measured after GC-MS analysis			PL conv. (%)	SA yield (%)
					Mesitylene	PL	SA		
1	585	I	50	80	2635023	423820	2278844	74	58
2	590	II	50	80	2757524	232312	3050682	87	75
3	639	III	50	80	1297143	96482	1347531	88	70
4	520	IV	50	80	2439939	221803	2710682	85	75
5	579	IV	50	100	1588754	50788	1737196	95	74
6	584	IV	20	80	2216528	51801	2545767	96	78
7	596	IV	10	80	3131516	15438	4214604	99	91
8 ^a	603	IV	2	80	2769293	74542	3702008	96	90
9 ^b	608	IV	10	80	3049723	1873655	333672	2	7

Conditions: The catalyst (3 mol%) and PL (2 mol·L⁻¹) were dissolved in toluene (1 mL) The mixture was injected in a previously dried and purged autoclave. The autoclave was then filled with CO, and the reaction was run at the indicated temperature for 16 h. Mesitylene (internal standard, 10 mol%) was added in the raw mixture at the end of the reaction. ^aThe pressure was maintained constant at 2 bar over the course of the reaction, to make up for the consumption of CO (2 bar of CO in the small-volume autoclaves corresponds to about 2 mmol of CO). ^b0.3 mol% of **IV** was used.

Table S2 – Carbonylation of β -butyrolactone (BBL) to methylsuccinic anhydride (MeSA).

Entry	MHP	Reaction conditions		Analysis				
		T (°C)	Duration (h)	Area measured after GC-MS analysis			BBL conv. (%)	MeSA yield (%)
				Mesitylene	BBL	MeSA		
1	608	80	16	3050617	3706732	209740	3	4
2	611	100	16	2733870	2295413	1445567	33	33
3	612	100	48	1519419	152868	1757921	92	72
4	617	120	16	2727030	896319	2745100	74	62
5 ^a	623	120	52	2272558	312459	2343757	89	64
6 ^b	619	140	16	3208150	547183	1474269	86	28
7 ^c	637	120	16	993753	443575	540565	65	34

Conditions: The catalyst **IV** (3 mol%) and BBL (2 mol·L⁻¹) were dissolved in toluene (1 mL). The mixture was injected in a previously dried and purged autoclave. The autoclave was then filled with CO (10 bar), and the reaction was run at the indicated temperature for 16 h or 48 h. Mesitylene (internal standard, 10 mol%) was added in the raw mixture at the end of the reaction. ^a9% of crotonic acid was also obtained (area: 78528). ^b49% of crotonic acid was also obtained (area: 596170). ^c**I** was used as catalyst instead of **IV**.

In some experiments, H₂ and CO₂ were also observed in the gas phase as side-products of the carbonylation of BBL to MeSA (see Section 2.4).

2.4 Experimental data: GC analyses of the gas phase

At the end of each carbonylation, and after cooling and depressurization of the reactor, GC analysis of the gas phase was systematically performed. While only CO ($t_R \approx 2.6$ min) could be detected after carbonylation of PL, small amounts of H₂ ($t_R \approx 2.0$ min)

Supporting information

and CO₂ ($t_R \approx 6.5$ min) were detected after carbonylation of BBL. N₂ ($t_R \approx 2.5$ min) may also be detected due to a slight leakage of the gas microsyringe.

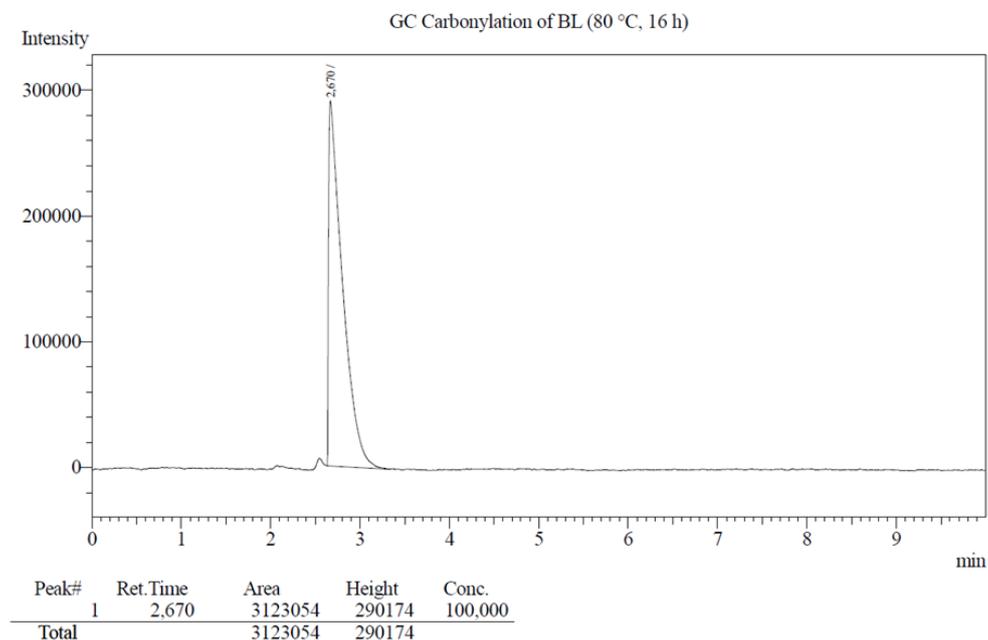


Figure S38 – GC of the gas phase after the carbonylation of BBL at 80 °C, 16 h (Table S2, entry 1).

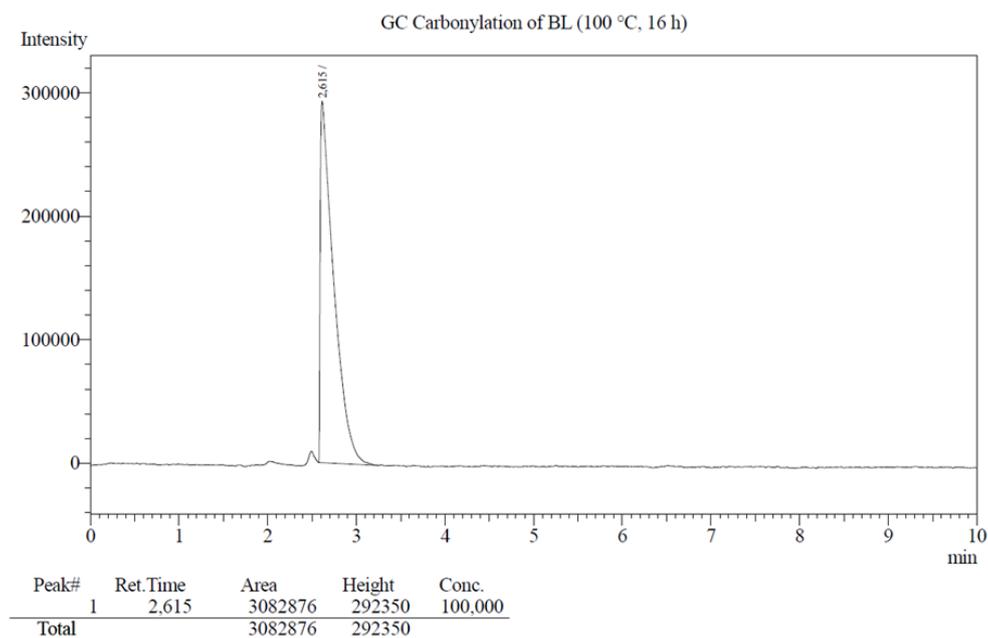


Figure S39 – GC of the gas phase after the carbonylation of BBL at 100 °C, 16 h (Table S2, entry 2).

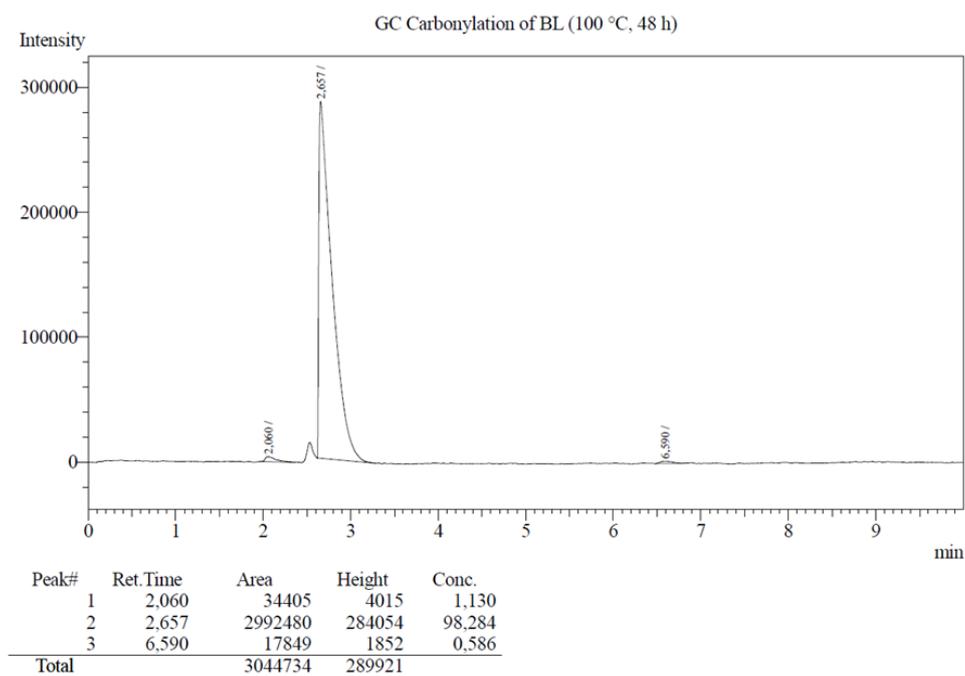


Figure S40– GC of the gas phase after the carbonylation of BBL at 100 °C, 48 h (Table S2, entry 3).

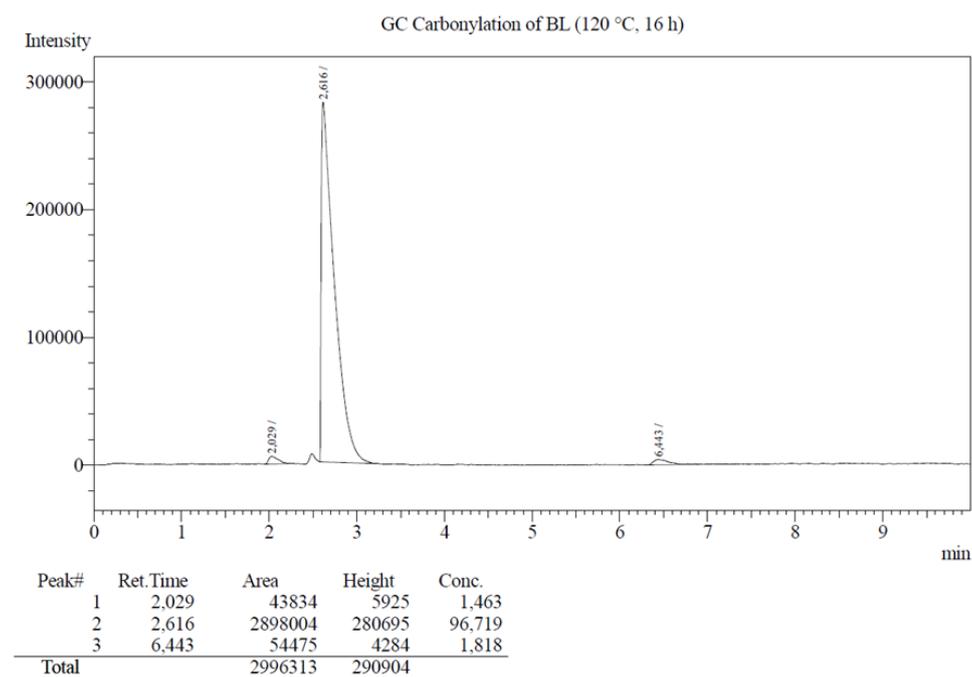


Figure S41 – GC of the gas phase after the carbonylation of BBL at 120 °C, 16 h (Table S2, entry 4).

Supporting information

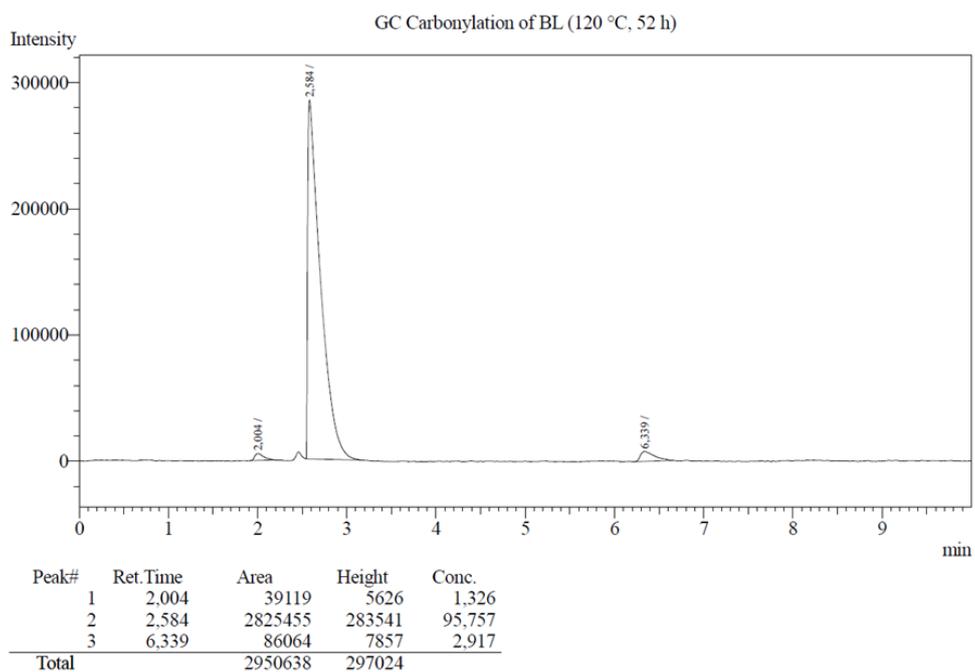


Figure S42– GC of the gas phase after the carbonylation of BBL at 120 °C, 52 h (Table S2, entry 5).

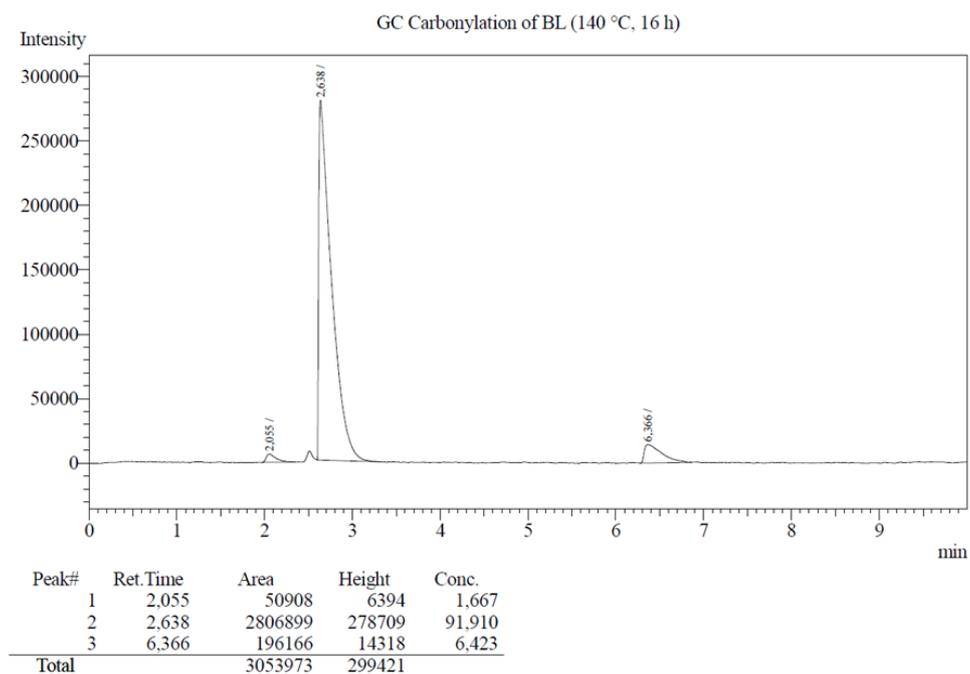
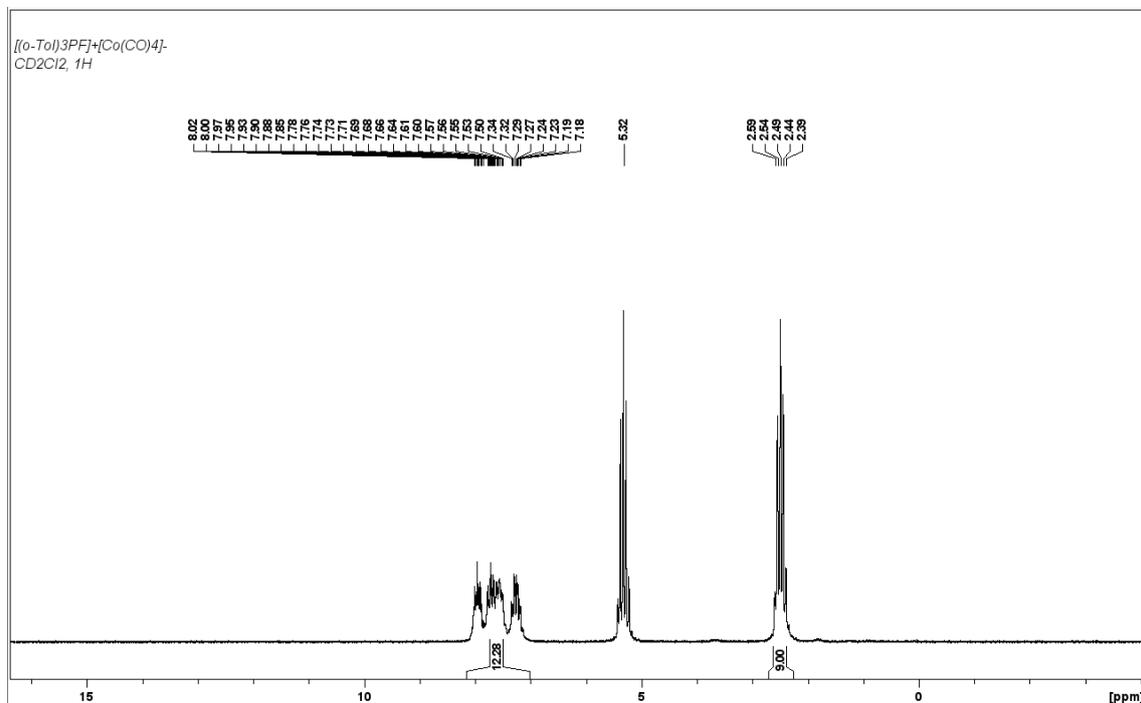
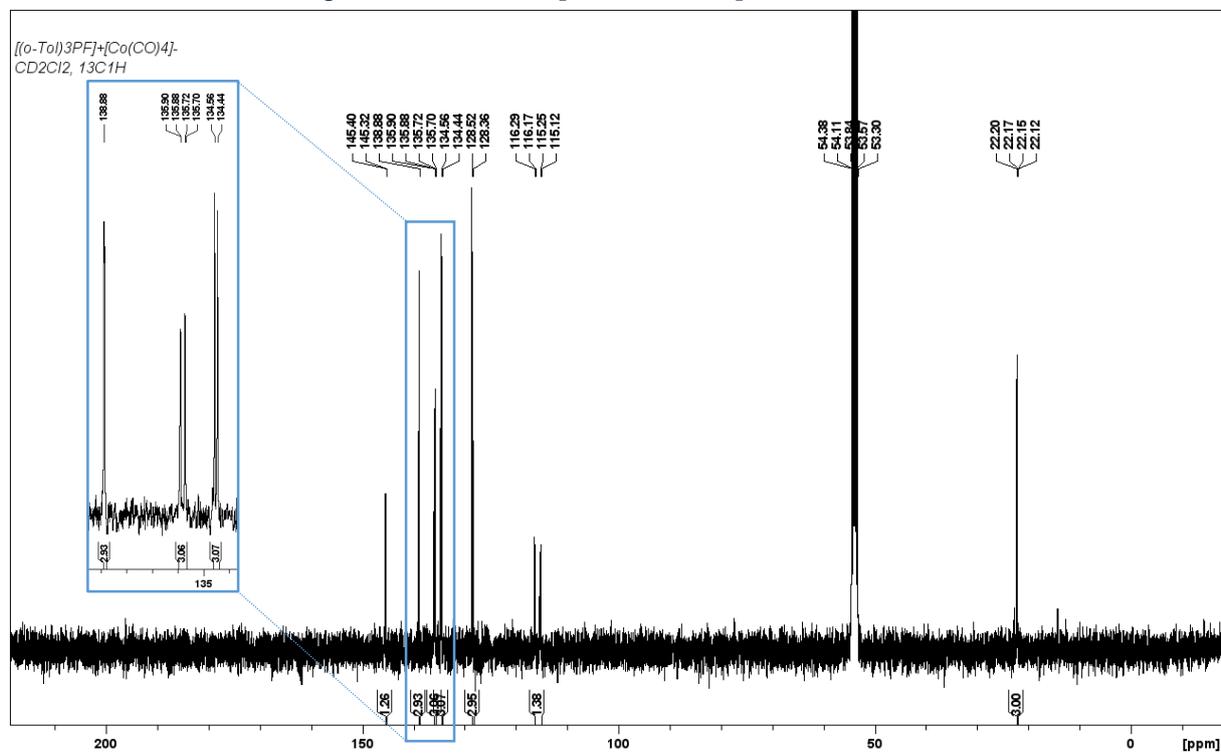


Figure S43 – GC of the gas phase after the carbonylation of BBL at 140 °C, 16 h (Table S2, entry 6).

2.5 Experimental data: NMR spectra

2.5.1 Compound I: $[(o\text{-Tol})_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ Figure S44 – ^1H NMR spectrum of compound I (CD_2Cl_2).Figure S45 – ^{13}C NMR spectrum of compound I (CD_2Cl_2).

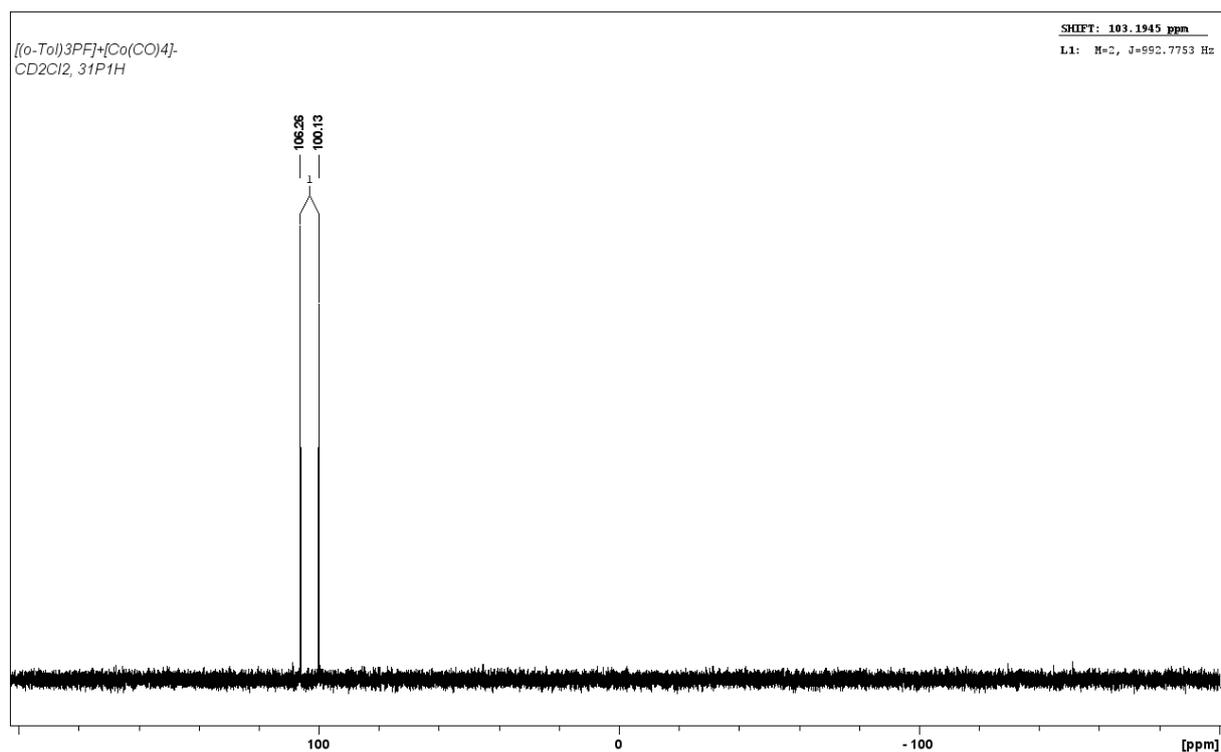


Figure S46 – ^{31}P NMR spectrum of compound I (CD_2Cl_2).

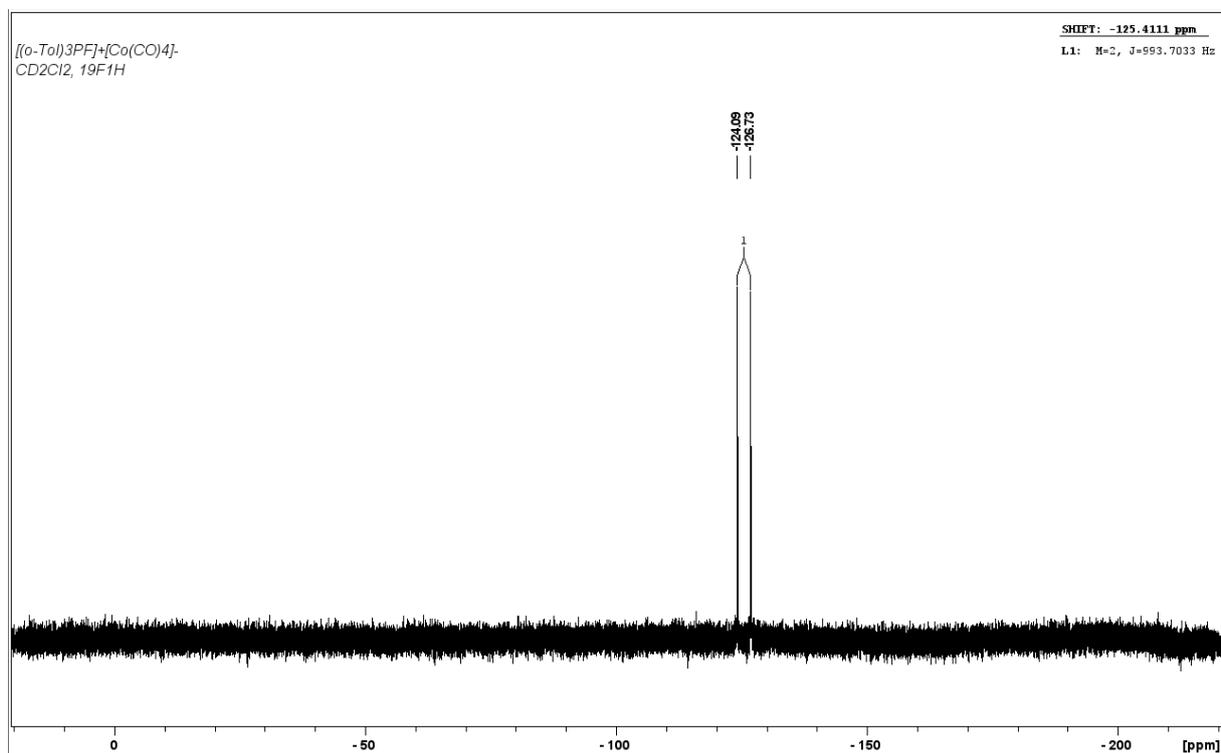
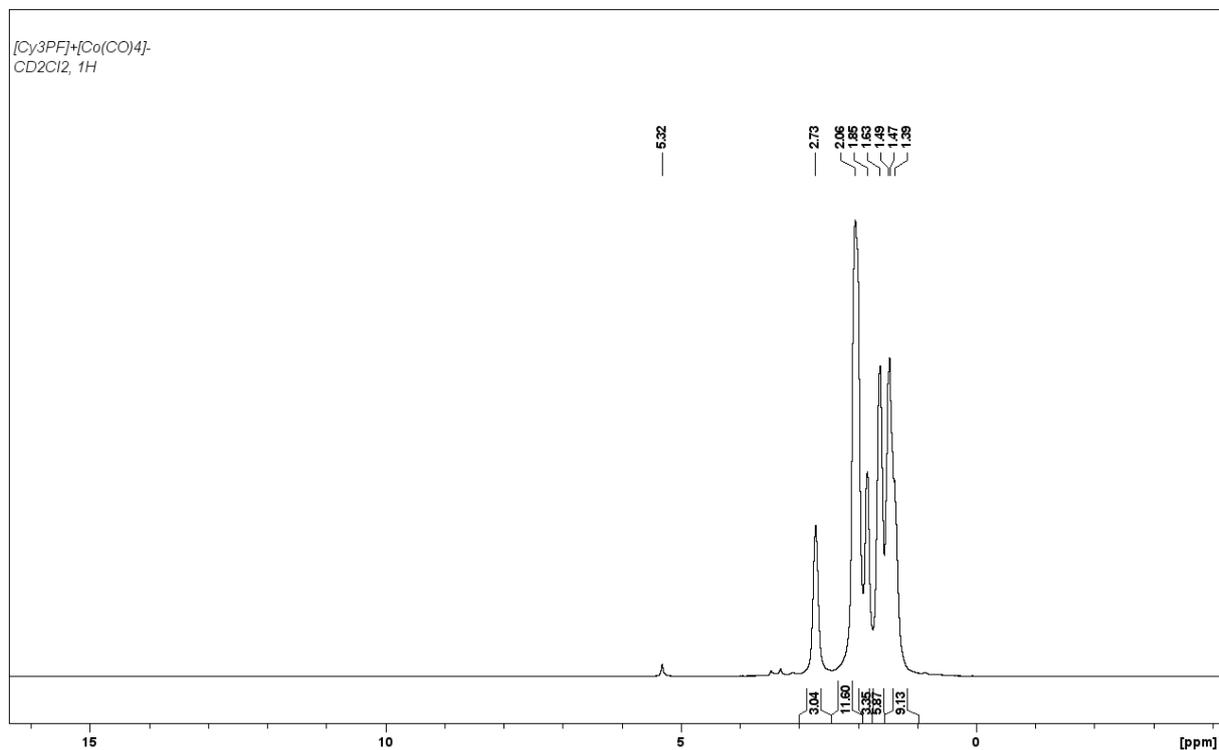
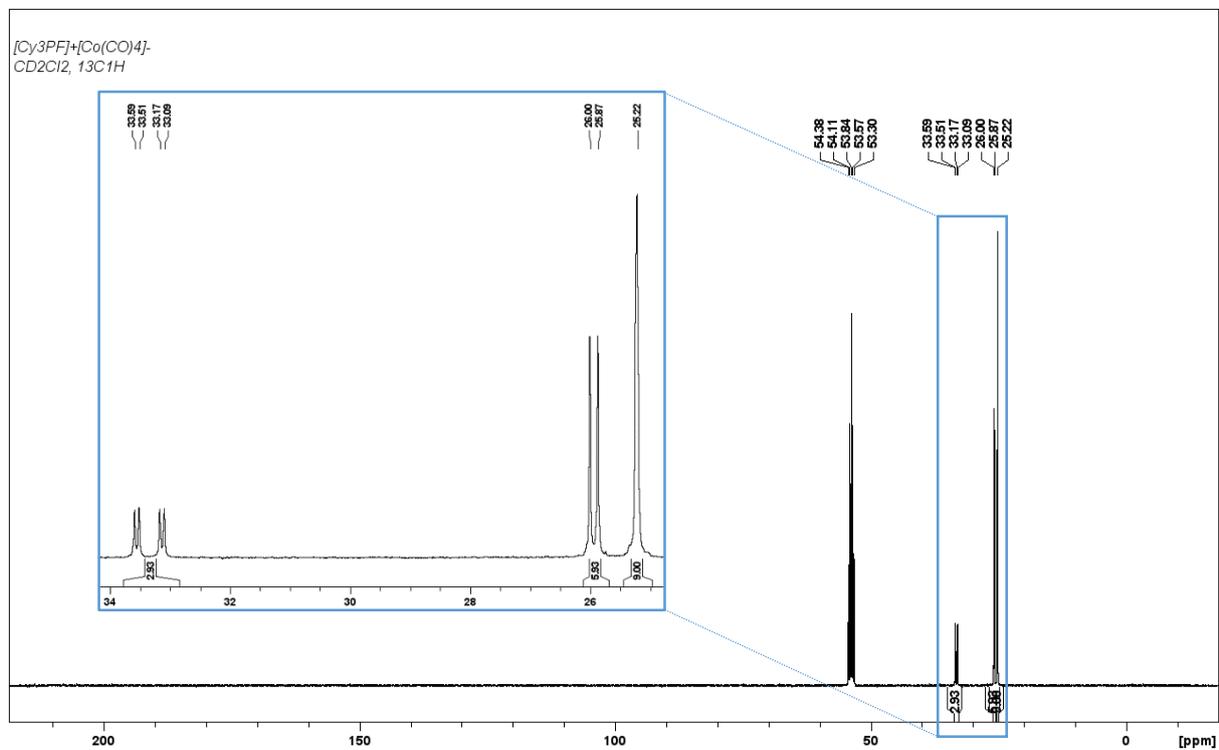


Figure S47 – ^{19}F NMR spectrum of compound I (CD_2Cl_2).

2.5.2 Compound II: $[\text{Cy}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ Figure S48 – ^1H NMR spectrum of compound II (CD_2Cl_2).Figure S49 – ^{13}C NMR spectrum of compound II (CD_2Cl_2).

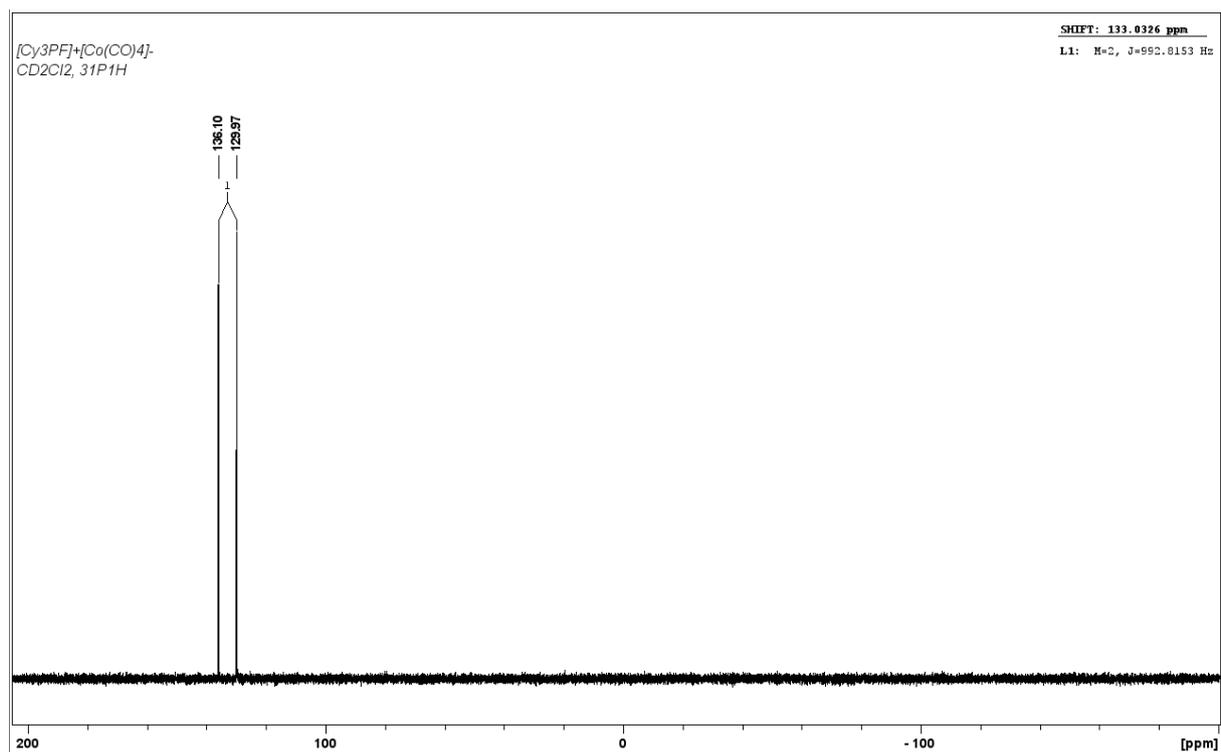


Figure S50 – ³¹P NMR spectrum of compound **II** (CD₂Cl₂).

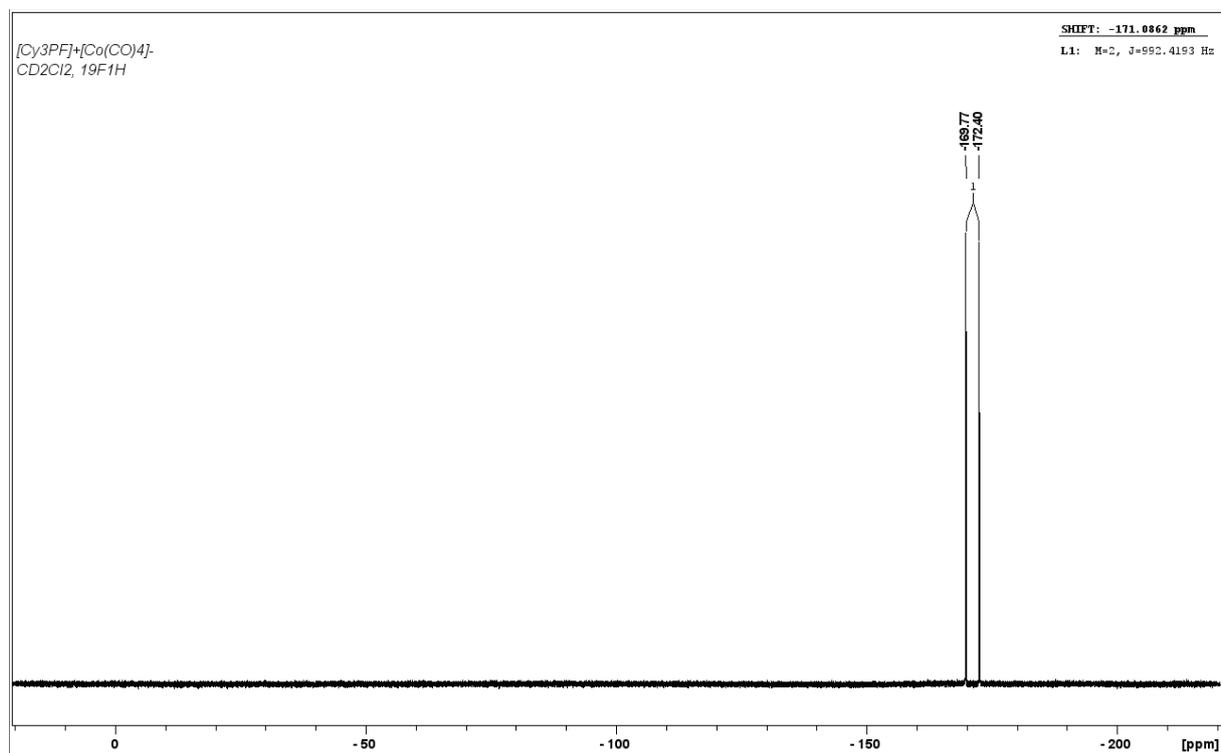
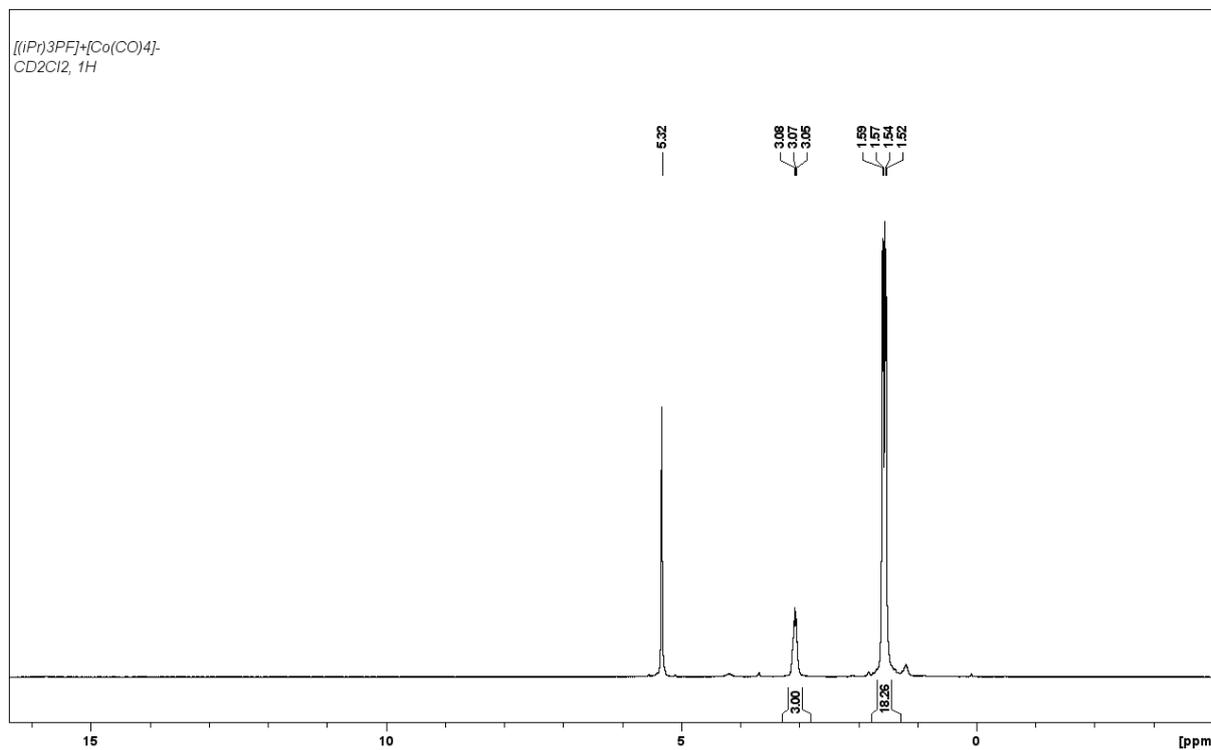
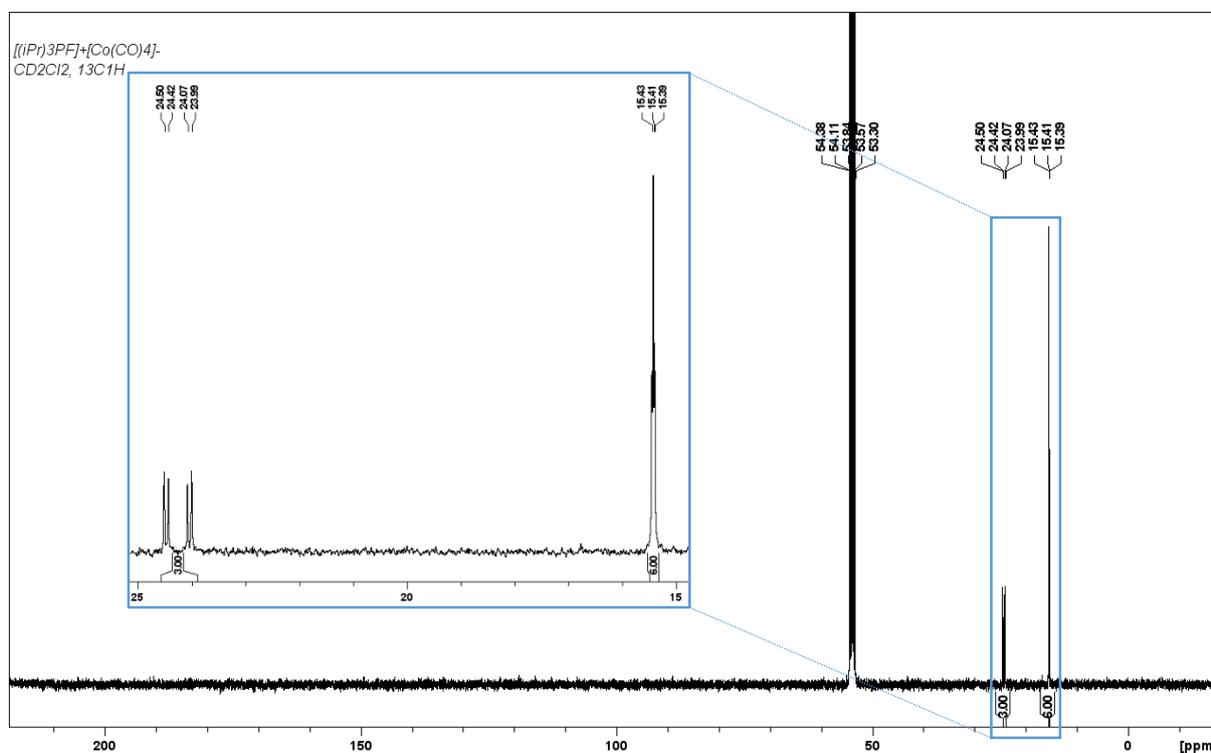


Figure S51 – ¹⁹F NMR spectrum of compound **II** (CD₂Cl₂).

2.5.3 Compound III: $[(iPr)_3PF]^+[Co(CO)_4]^-$ Figure S52 – ¹H NMR spectrum of compound III (CD₂Cl₂).Figure S53 – ¹³C NMR spectrum of compound III (CD₂Cl₂).

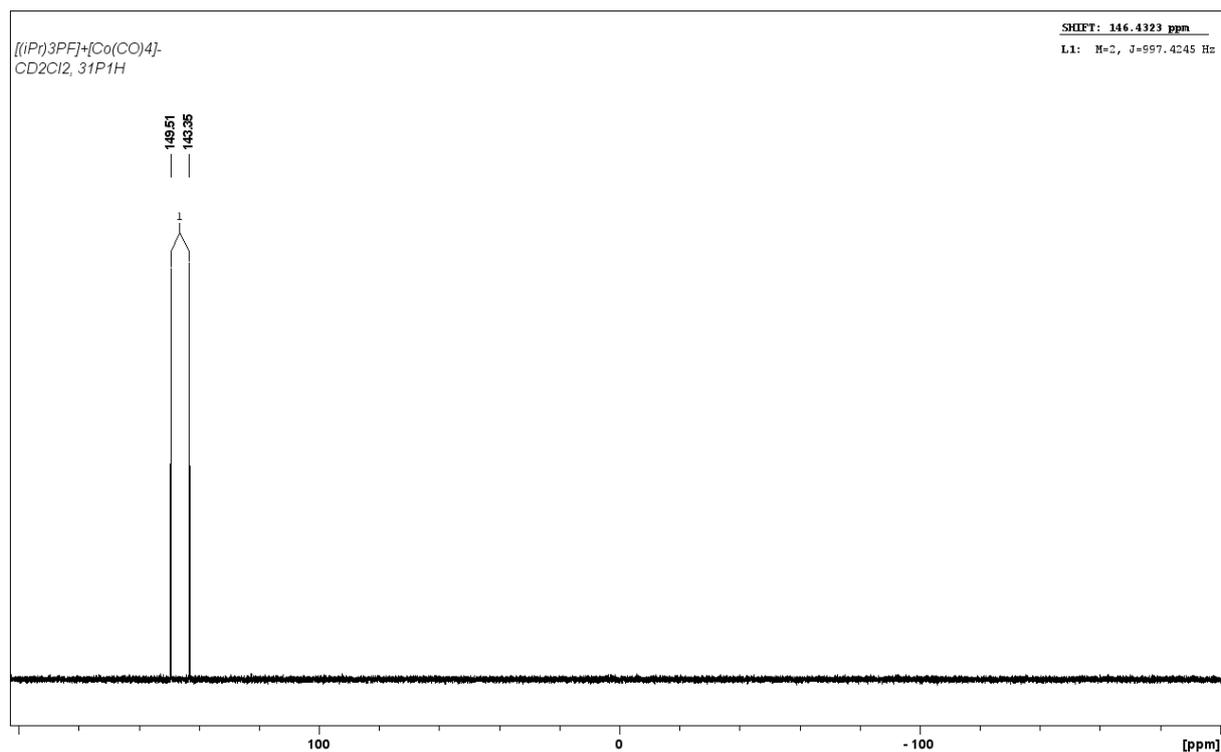


Figure S54 – ³¹P NMR spectrum of compound **III** (CD₂Cl₂).

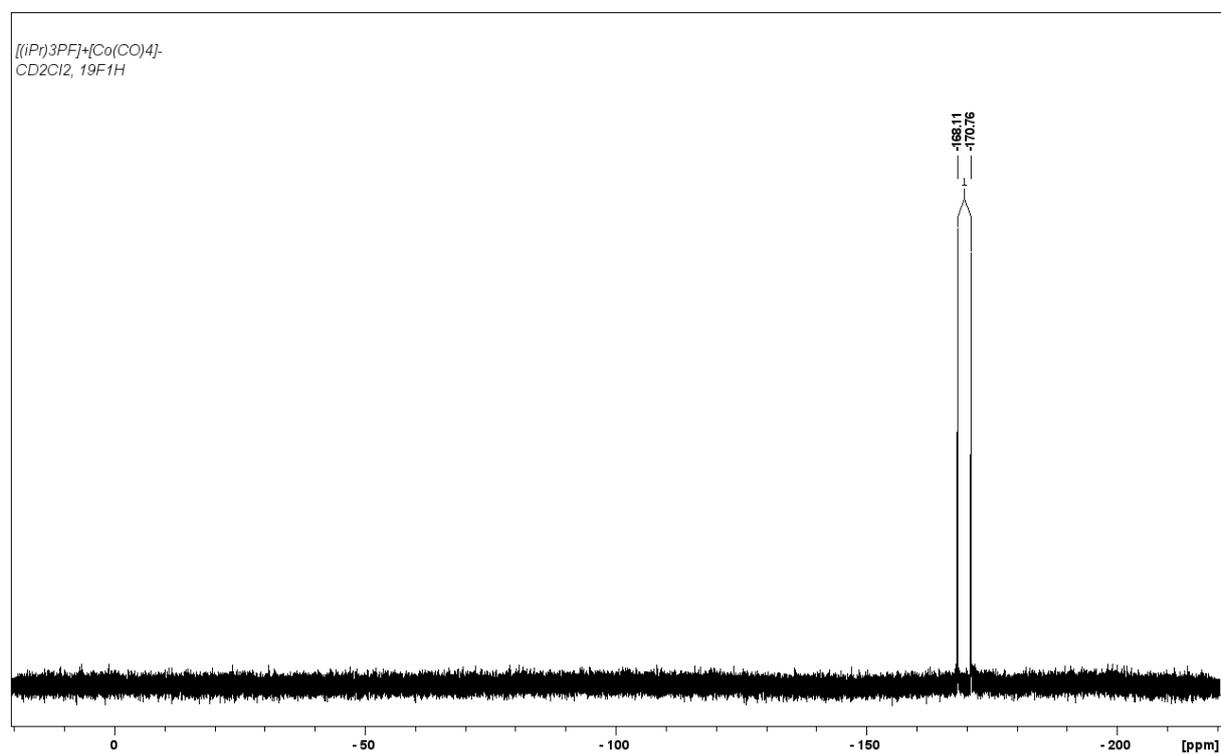
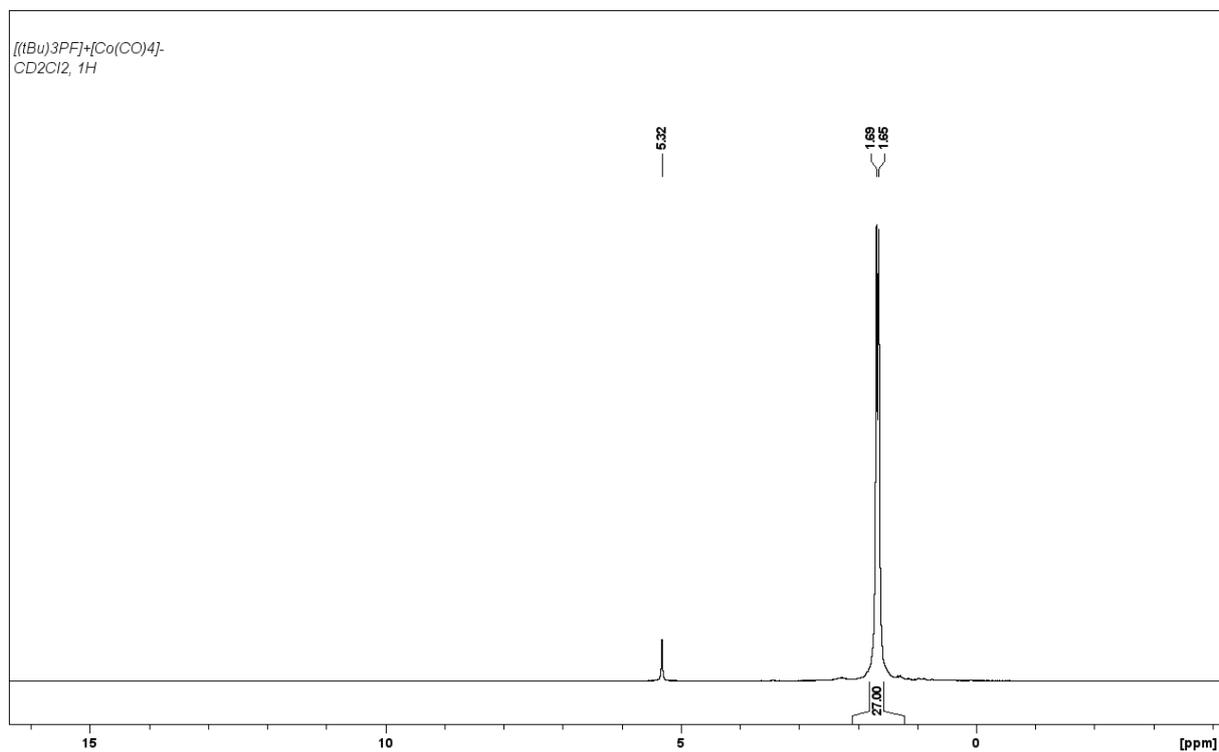
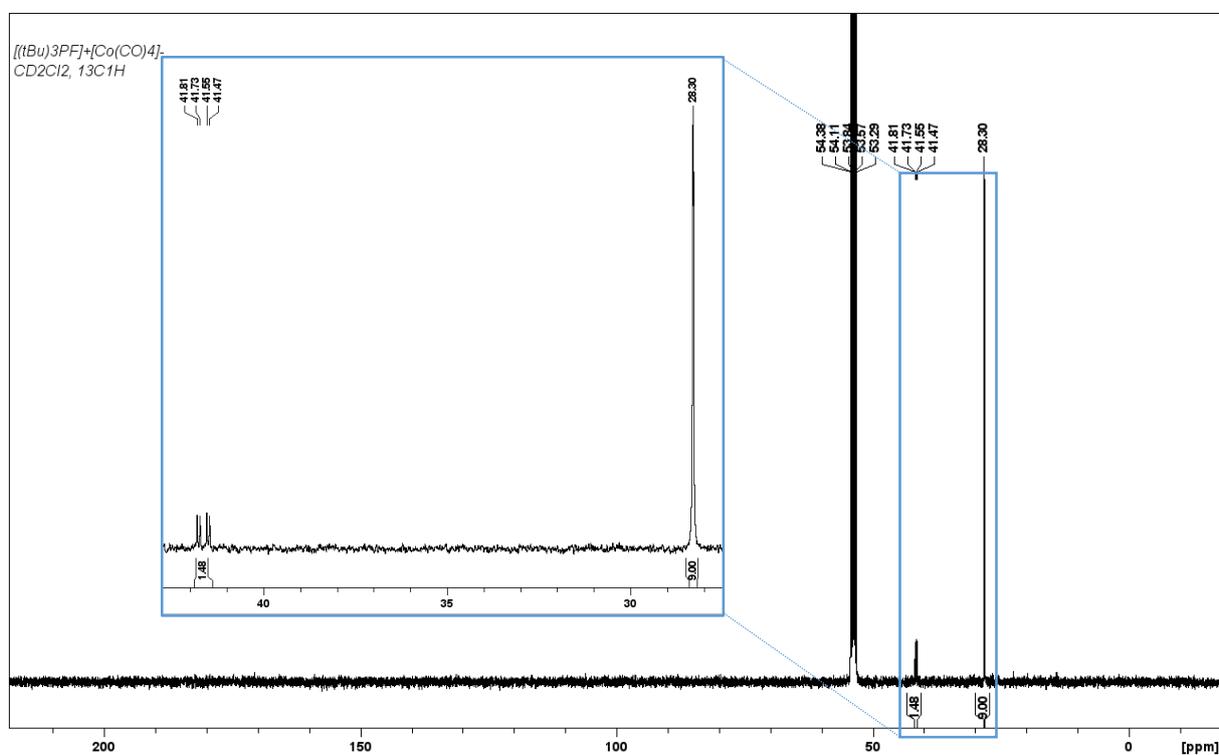


Figure S55 – ¹⁹F NMR spectrum of compound **III** (CD₂Cl₂).

2.5.4 Compound IV: $[\text{tBu}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ Figure S56 – ¹H NMR spectrum of compound IV (CD₂Cl₂).Figure S57 – ¹³C NMR spectrum of compound IV (CD₂Cl₂).

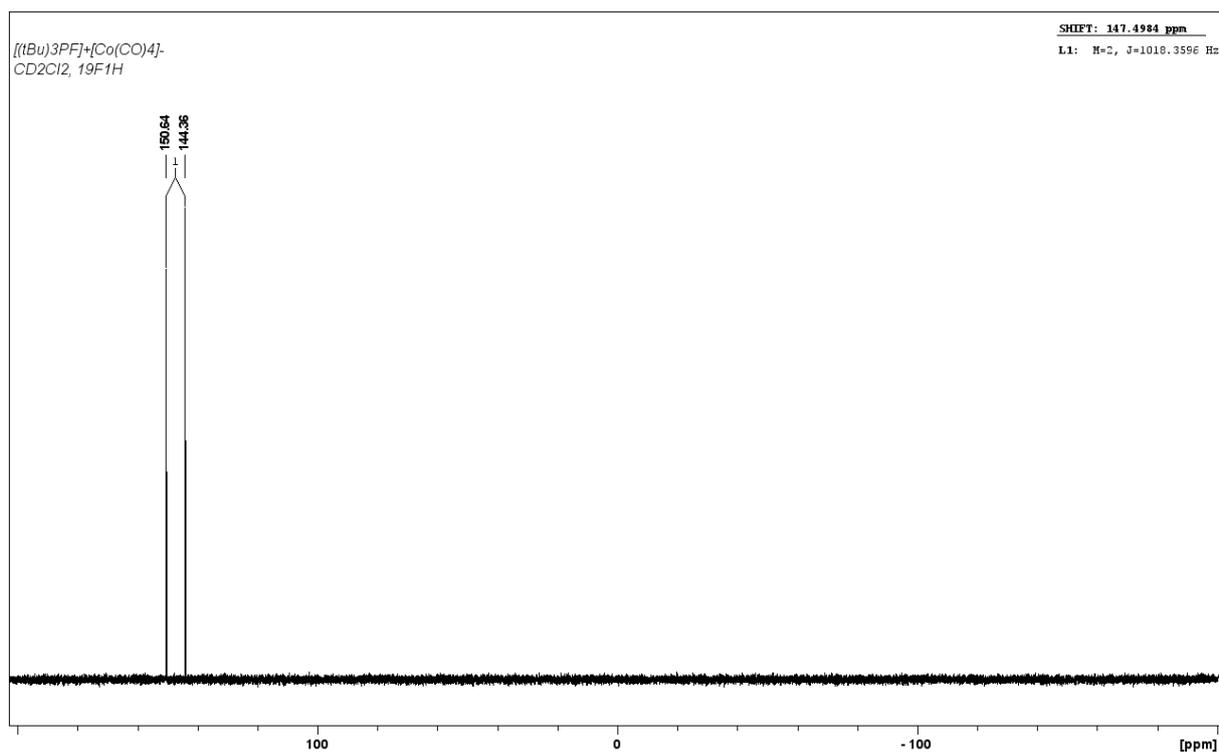


Figure S58 – ³¹P NMR spectrum of compound IV (CD₂Cl₂).

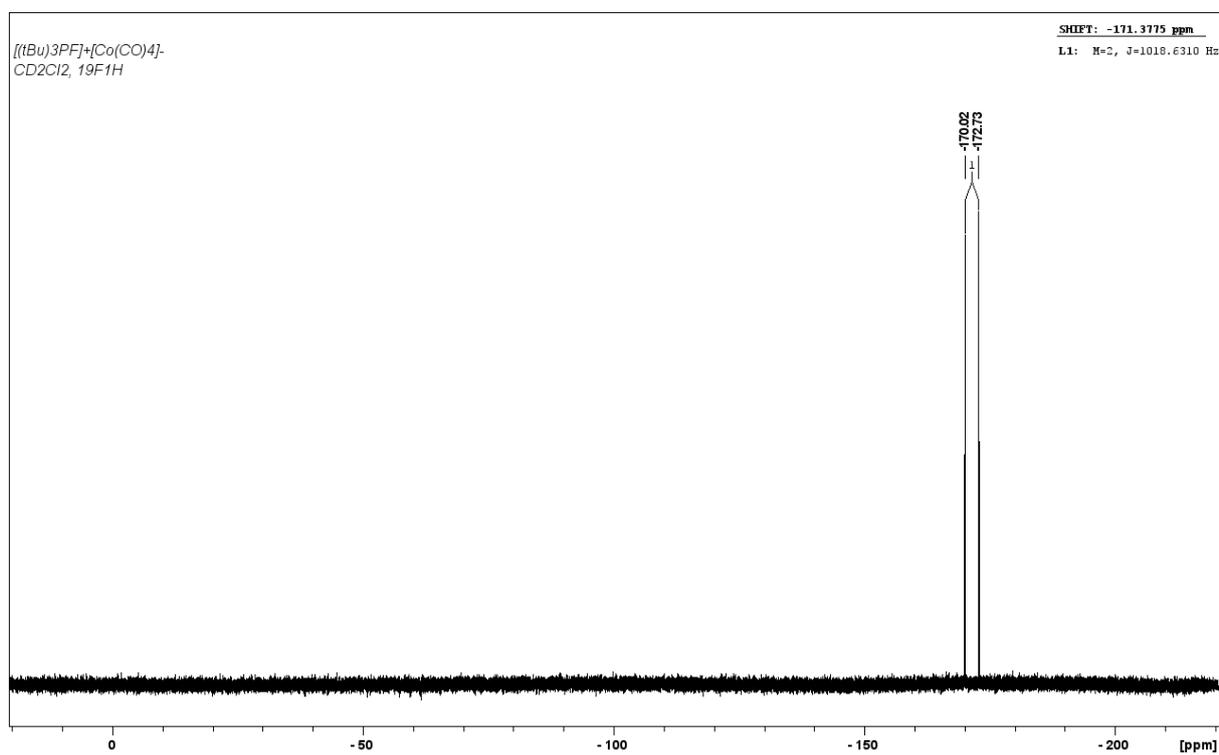


Figure S59 – ¹⁹F NMR spectrum of compound IV (CD₂Cl₂).

2.5.5 Attempted synthesis of $[\text{Ph}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$

As described in section 2.1, the synthesis of $[\text{Ph}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ was attempted. Below are displayed the ^{31}P and ^{19}F NMR spectra of the best quality material we could obtain after several attempts of purification (Figure S60 and Figure S61), and the spectra of the same NMR tube after a few days at room temperature (Figure S62 and Figure S63). $[\text{Ph}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ peak in ^{31}P NMR was at 95 ppm (d, $J_{P-F} \approx 997$ Hz), and at -128 ppm (d, $J_{P-F} \approx 996$ Hz) in ^{19}F NMR. In accordance with the literature,⁷ F_2PPh_3 was observed at -55 ppm (t, $J_{P-F} \approx 660$ Hz) in ^{31}P NMR, and at -40 ppm (d, $J_{P-F} \approx 650$ Hz) in ^{19}F NMR. The peaks at 65 – 55 ppm in ^{31}P NMR were attributed to a phosphine-modified cobalt carbonyl species (typically $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ and/or $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2]$).⁸

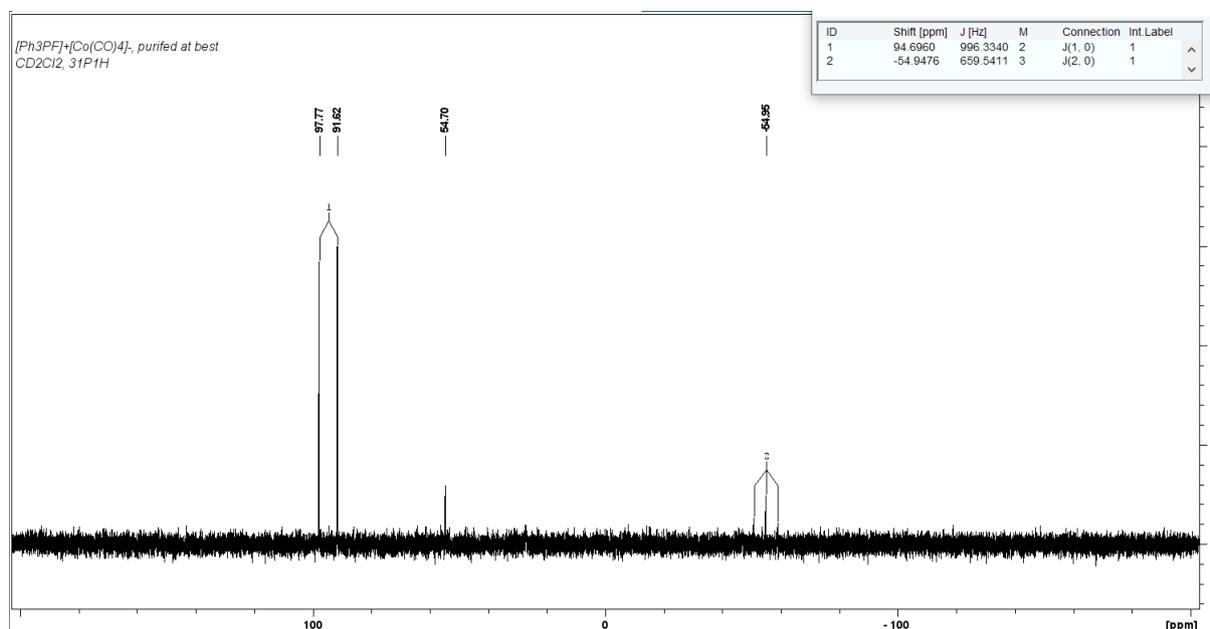
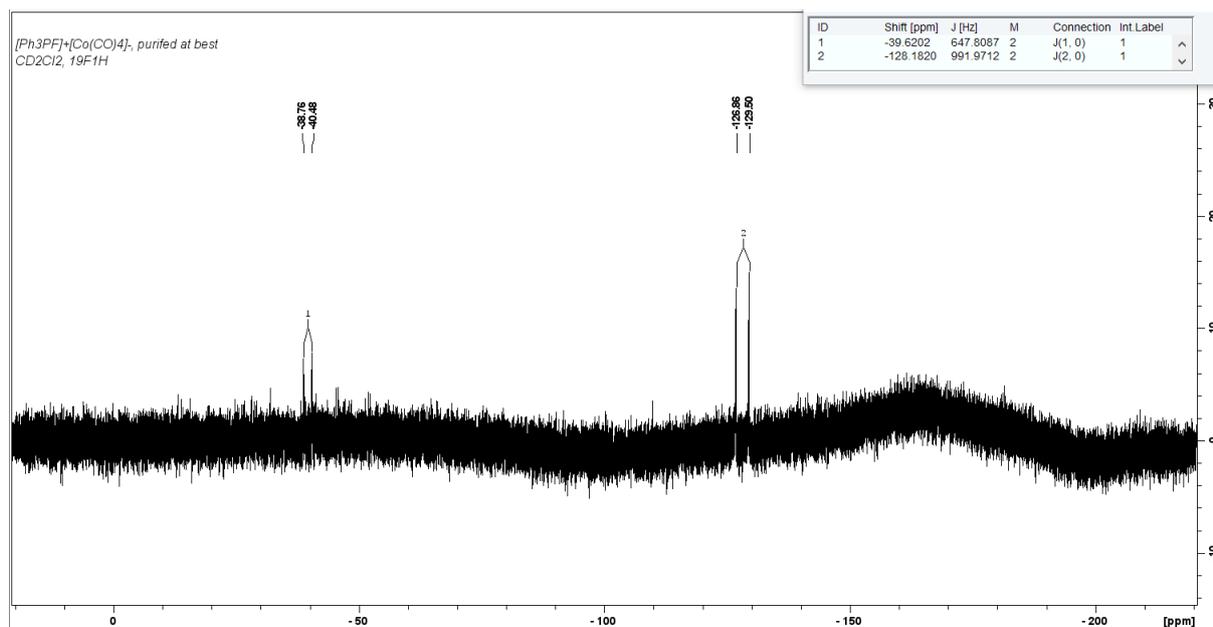
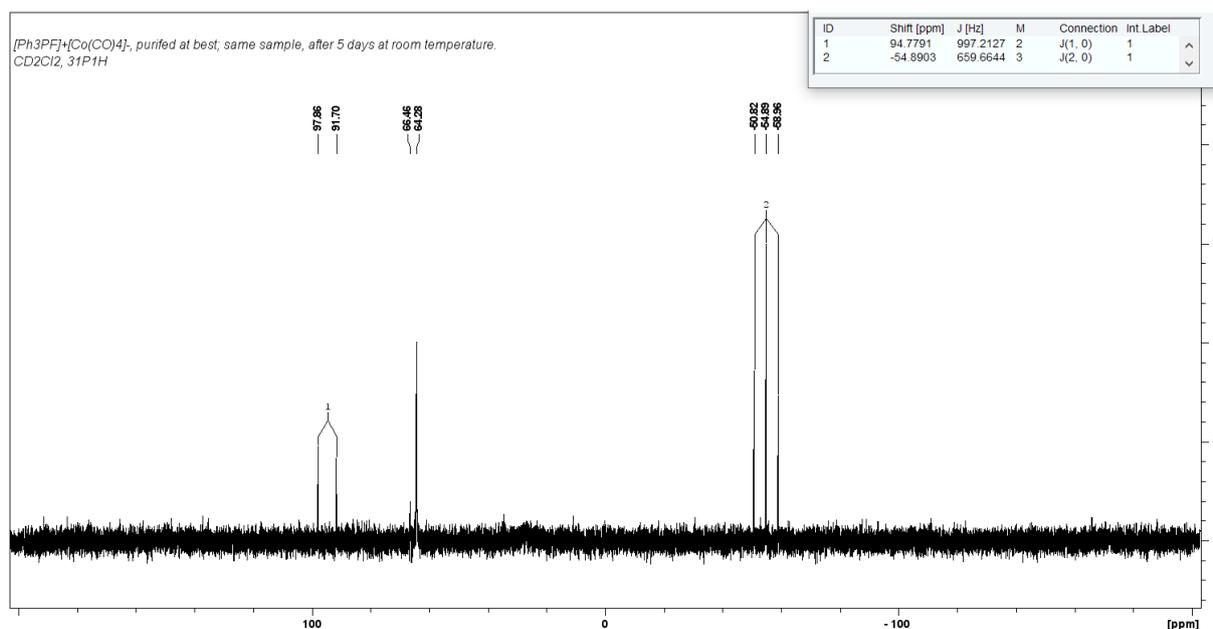


Figure S60 – ^{31}P NMR spectrum of $[\text{Ph}_3\text{PF}]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, purified at best (CD_2Cl_2).

Figure S61 – ¹⁹F NMR spectrum of [Ph₃PF]⁺[Co(CO)₄]⁻, purified at best (CD₂Cl₂).Figure S62 – ³¹P NMR spectrum of the same sample as in Figure S60 and Figure S61, after 5 days at room temperature (CD₂Cl₂).

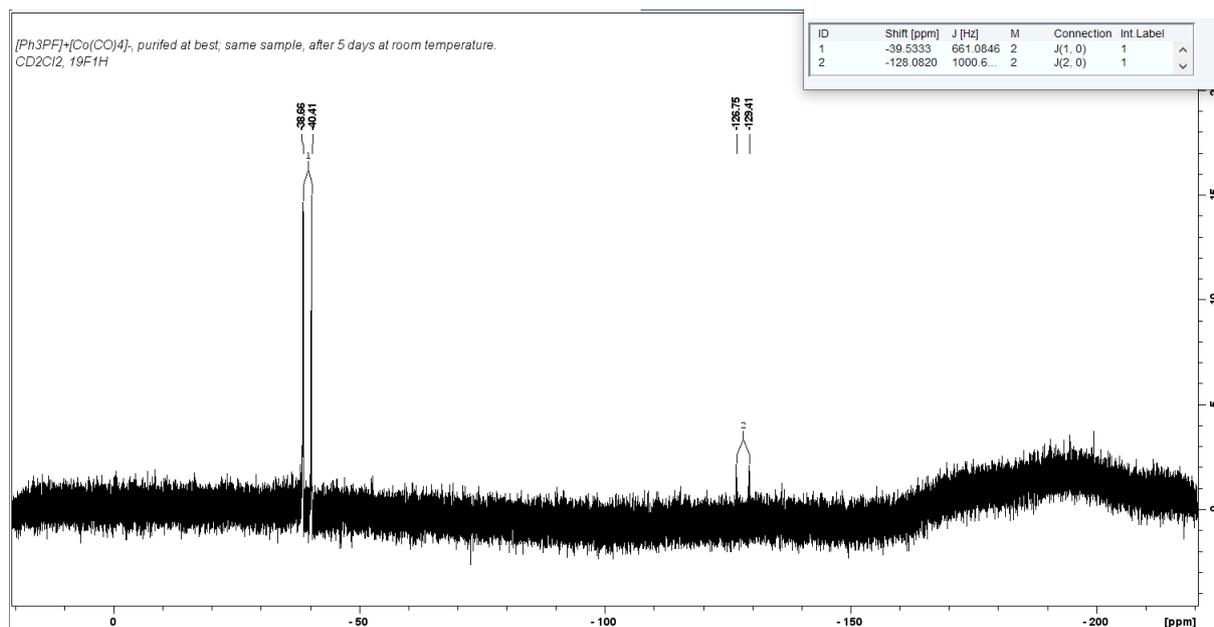


Figure S63 – ¹⁹F NMR spectrum of the same sample as in Figure S60 and Figure S61, after 5 days at room temperature (CD₂Cl₂).

2.6 Experimental data: infrared spectra

Solid samples of complexes **I-IV** stored under argon atmosphere were used to perform the infrared spectra below. The samples were analyzed under air; overall they were exposed to air for less than one minute prior to analysis. No visible degradation (change of color) was observed then.

After being exposed overnight to air, **I** kept its original yellow color, while **II** and **IV** turned light pink, and **III** turned emerald green.

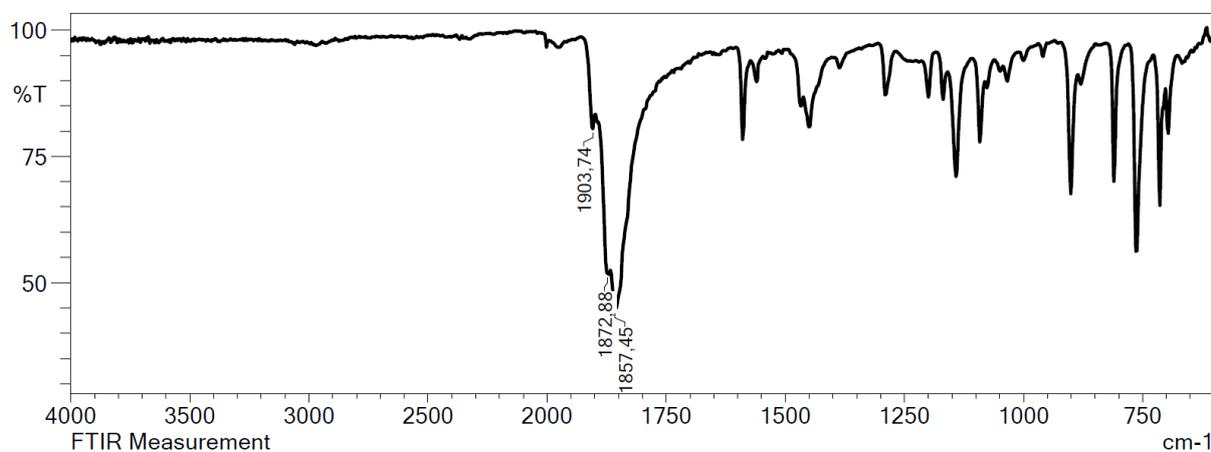


Figure S64 – Infrared spectrum of **I**.

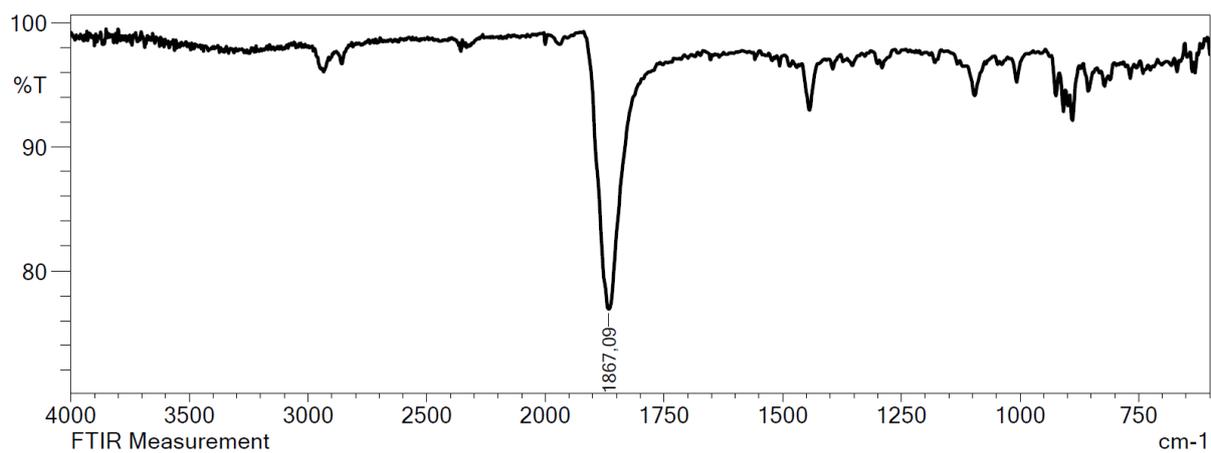


Figure S65 – Infrared spectrum of **II**.

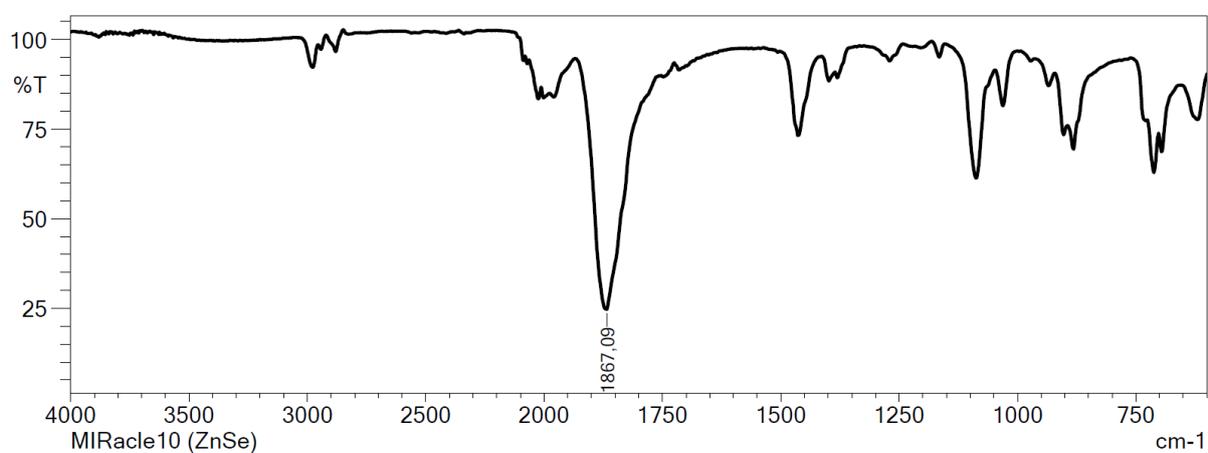


Figure S66 – Infrared spectrum of **III**.

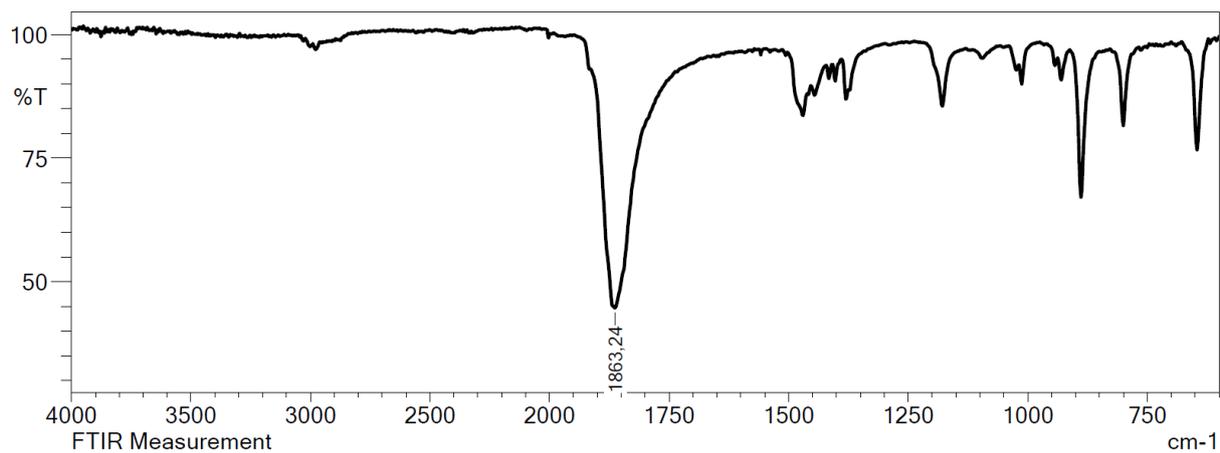


Figure S67 – Infrared spectrum of **IV**.

2.7 Experimental data: crystallography

Table S3 – Crystal data and structure refinement details.

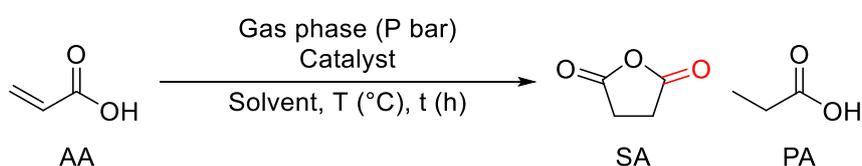
	I	II	IV
Chemical formula	C ₂₅ H ₂₁ CoFO ₄ P	C ₂₂ H ₃₃ CoFO ₄ P	C ₁₆ H ₂₇ CoFO ₄ P
<i>M</i> /g mol ⁻¹	494.32	470.38	392.27
Crystal system	monoclinic	orthorhombic	orthorhombic
Space group	<i>C2/c</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> /Å	20.3694(10)	16.5748(4)	14.9882(5)
<i>b</i> /Å	11.8516(6)	13.6875(3)	15.8456(5)
<i>c</i> /Å	19.7496(10)	10.2341(3)	16.4634(5)
α /°	90	90	90
β /°	106.8546(18)	90	90
γ /°	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	4562.9(4)	2321.79(10)	3910.0(2)
<i>Z</i>	8	4	8
Reflections collected	134848	72276	145437
Independent reflections	6955	3679	5975
Observed reflections [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	5730	3234	4607
<i>R</i> _{int}	0.079	0.043	0.100
Parameters refined	292	148	217
<i>R</i> ₁	0.031	0.026	0.035
<i>wR</i> ₂	0.082	0.071	0.080
<i>S</i>	1.046	1.076	1.087
$\Delta\rho_{\min}/e \text{ \AA}^{-3}$	-0.53	-0.41	-0.43
$\Delta\rho_{\max}/e \text{ \AA}^{-3}$	0.68	0.38	0.42

3 Supporting information for Chapter 3

3.1 Additional experiments: extended screening of metal precursors

Catalytic experiments were run to evaluate whether a precursor based on another metal than cobalt could be used for the carbonylation of AA (Table S4): iron (entries 1-4), manganese (entries 5-6), palladium (entries 7-14), rhodium (entries 15-29), and ruthenium (entries 30-31).

Table S4 – Extended screening of metal precursors.



Entry	Catalyst (mol%)	Solvent	[AA] (mol·L ⁻¹)	Gas phase P (bar)	t (h)	T (°C)	AA conv. (%)	SA yield (%)	PA yield (%)
1	[Fe(CO) ₅] (5)	Toluene	0.5	CO 15	6	90	49	0	0
2	[Fe(CO) ₅] (5)	Toluene	0.5	CO 15	6	90	20	0	0
3	[Fe ₃ (CO) ₁₂] (5)	Toluene	0.5	CO 15	6	90	16	0	0
4	[CpFe(CO) ₂] ₂ (5)	Toluene	0.5	CO 15	6	90	14	0	0
5	[Mn ₂ (CO) ₁₀] (5)	Toluene	0.5	CO 15	6	90	26	0	0
6	[Mn ₂ (CO) ₁₀] (5) LiCl (50)	Toluene	0.5	CO/H ₂ 95:5 16	6	110	77	0	3
7	[Pd(OAc) ₂] (5)	DME	0.5	CO 15	18	110	9	0	0
8	[Pd(OAc) ₂] (5) dppp (10)	DME	0.5	CO 15	6	90	35	4	1
9	[Pd(OAc) ₂] (5) dppp (10)	Toluene	0.5	CO 15	6	90	63	1	0
10	[Pd(OAc) ₂] (5) dppmBz (10)	Toluene	0.5	CO 15	18	110	80	0	0
11	[Pd(OTf) ₂] (5) dppp (5)	DME	0.5	CO 15	65	110	n.d.	1	0
12	[Pd(OTf) ₂] (5) dppp (5)	DME	0.5	CO/H ₂ 95:5 16	6	110	47	18	16

13	[Pd(OTf) ₂] (5) dppp (5)	DME	0.5	CO/H ₂ 95:5 16	64	110	97	24	54
14	[Pd(OAc) ₂] (5) [PdCl ₂] (5) Xantphos (5)	Toluene	0.5	CO/H ₂ 95:5 16	6	70	40	2	2
15	[HRh(PPh ₃) ₃ (CO)] (4.5)	Toluene	1	CO 60	18	80	14	0	0
16	[ClRh(PPh ₃) ₃] (3)	Toluene	1	CO 5	18	80	34	0	0
17	[RhCl(PPh ₃) ₂ (CO)] (5)	Toluene	1	CO 15	6	80	100	0	0
18	[RhCl(PPh ₃) ₂ (CO)] (5)	Toluene	0.5	CO 15	6	90	21	0	0
19	[RhCl(PPh ₃) ₂ (CO)] (5)	Toluene	0.5	CO/H ₂ 95:5 16	6	90	13	0	1
20	[Rh(CO) ₂ (acac)] (5)	Toluene	0.5	CO 15	63	90	n.d.	0	0
21	[Rh(CO) ₂ (acac)] (5)	Toluene	0.5	CO/H ₂ 99:1 15	63	90	n.d.	0	n.d. (present)
22	[Rh(OAc) ₂] (5)	THF	0.5	CO 15	6	110	14	0	0
23	[Rh(OAc) ₂] (5)	THF	0.5	CO/H ₂ 99:1 15	6	110	14	0	10
24	[Rh(OAc) ₂] (5) PPh ₃ (10)	THF	0.5	CO/H ₂ 99:1 15	18	110	9	1	16
25	[Rh(CO) ₂ (acac)] (5) PPh ₃ (10)	THF	0.5	CO 50	15	110	23	0	0
26	[Rh(CO) ₂ (acac)] (5) dcpe (5)	THF	0.5	CO 50	15	110	16	0	0
27	[Rh(CO) ₂ (acac)] (5) PPh ₃ (10)	THF	0.5	CO/H ₂ 99:1 15	16	110	n.d.	1	n.d. (present)
28	[Rh(CO) ₂ (acac)] (5) PPh ₃ (10)	THF	0.5	CO/H ₂ 95:5 16	16	60	n.d.	0	n.d. (present)
29	[Rh(CO) ₂ (acac)] (5) Xantphos (5)	THF	0.5	CO/H ₂ 99:1 15	14	110	69	1	69
30	[Ru ₃ (CO) ₁₂] (5)	Toluene	0.5	CO 15	6	90	10	0	0
31	[Ru ₃ (CO) ₁₂] (5) LiCl (50)	Toluene	0.5	CO/H ₂ 95:5 16	6	110	84	0	3

Conditions: The catalyst, ligand and promoter were dissolved in toluene (2 mL). Then acrylic acid and mesitylene (internal standard, 10 mol%) were added. The mixture was injected in a previously dried and purged autoclave. The autoclave was then filled with the gas mixture at the indicated pressure, and the reaction was run at the indicated temperature for the indicated duration. AA conversion, SA yield and PA yield were measured by GC-MS analysis. n.d.:

Supporting information

not determined; Cp: cyclopentadienyl; OAc: acetate, dppp: 1,3-bis(diphenylphosphino)propane; dppmBz: 1,2-bis(diphenylphosphinomethyl)benzene; OTf: triflate; Xantphos: 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene; acac: acetylacetonate; dcpe: 1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethane; DME: dimethoxyethane; THF: tetrahydrofuran.

Overall, little activity in favour of the formation of SA was observed, and in presence of H₂ in the gas phase, PA would be a major side-product. In particular, no SA was observed with the Fe, Mn, and Ru catalysts, and only traces could be observed with some Rh catalysts; Pd would be the best candidate, with 24% of SA measured in presence of [Pd(OTf)₂]/dppp, with 5 vol% of H₂ in the gas phase, however 54% of PA would be also observed as a side-product (entry 13).

Further experiments should be run to understand the difference of reactivity between those precursors and cobalt carbonyl, in particular, NMR experiments would be quite useful to understand how AA interacts with those precursors.

3.2 Representative procedure for the carbonylation of acrylic acid

Preparation of the autoclave – Before each experiment, the autoclave was thoroughly washed with ethanol (bottom and top part), while the glass tube and the magnetic stirrer were washed with ethanol, acetone, and diluted nitric acid to eliminate any residues of metallic compounds. The bottom part of the autoclave, the glass tube, and the magnetic stirrer were dried in an oven at 120 °C for at least 30 minutes. The top part was dried as much as possible under a flow of compressed air. The bottom part of the autoclave, a glass tube, and a magnetic stirrer were cooled at room temperature, then the autoclave was locked thanks to a 42 mm wrench. In order to remove any residual trace of washing solvents, the autoclave was put under vacuum for at least 20 minutes. Finally, the tightness of the autoclave was checked by putting it under pressure for at least 10 minutes and checking if the pressure decreased, and the autoclave was flushed three times with 10 bar of the gas mixture used for the reaction.

Preparation of the mixture – Inside the dry box, in a vial, [Co₂(CO)₈] (17.1 mg, 0.05 mmol, 5 mol%) and 1,2-bis(dicyclohexyl)phosphinoethane (21.1 mg, 0.05 mmol, 5 mol%) were weighed and mixed in toluene (2 mL). Bubbling (of carbon monoxide) was observed. When the bubbling stopped, mesitylene (internal standard, 14 μL, 0.1 mmol, 0.1 eq) was added in the vial, followed by acrylic acid (68 μL, 1 mmol). The mixture was homogenized, then taken into a syringe. The needle of the syringe was stuck in the septum of a sealed vial to keep the mixture under inert atmosphere during the transfer outside the dry box.

Injection in the autoclave and start of the reaction – The mixture prepared in the dry box and collected in the syringe was injected quickly in the purged autoclave thanks to the use of a long metallic needle. The autoclave was purged one more time with 10 bar of the gas mixture used for the reaction, *i.e.* CO/H₂ 95:5. The autoclave was then pressurized at 16 bar with the gas mixture, and put in a heating block for 6 h at 90 °C.

End of the reaction and analysis of the raw mixture – The reaction was stopped by cooling the autoclave in an ice bath. After depressurization and unlocking of the autoclave (see Figure S68), ethyl acetate, a solvent that solubilizes well succinic anhydride, was added in the glass tube (3 mL of solvent per mmol of acrylic acid initially injected). According to Yang *et al.*, this volume is twice the minimal amount required to dissolve 1 mmol of SA at 288 °K.⁶ Acetone can also be used to dissolve SA in a similar manner.

The mixture was then filtered on a Celite pad, and a sample was collected for GC-MS analysis.



Figure S68 – Content of the glass tube at the end of the reaction, in the optimized conditions. Because of its low solubility in toluene, succinic anhydride precipitated.

3.3 Scale-up in a large-volume autoclave

Two scale-ups were performed in a large-volume autoclave, starting from 5 mmol, and 10 mmol of acrylic acid (in respectively 10 and 20 mL of toluene). The product was isolated after the 10-mL scale-up.

Scale-up: 5 mmol – The procedure to prepare the autoclave was similar to the one described in Section 3.1. Inside the dry box, in a vial, [Co₂(CO)₈] (85.5 mg, 0.25 mmol, 5 mol%) and 1,2-bis(dicyclohexyl)phosphinoethane (105.7 mg, 0.25 mmol, 5 mol%) were weighed and mixed in toluene (10 mL). Bubbling (of carbon monoxide) was observed. When the bubbling stopped, mesitylene (internal standard, 70 µL, 0.5 mmol, 0.1 eq) was added in the vial, followed by acrylic acid (360.3 mg, 5 mmol). The mixture was

Supporting information

homogenized, then taken into a syringe. The needle of the syringe was stuck in the septum of a sealed vial to keep the mixture under inert atmosphere during the transfer outside the dry box. The mixture was injected quickly in the purged autoclave thanks to the use of a long metallic needle. The autoclave was purged one more time with 10 bar of the gas mixture used for the reaction, *i.e.* CO/H₂ 95:5. The autoclave was then pressurized at 16 bar with the gas mixture, and heated for 18 h at 90 °C. At the end of the reaction, the autoclave was cooled down, then opened (Figure S69). 3 mL of ethyl acetate per mmol of acrylic acid initially injected were added (15 mL). A small aliquot (100 µL) of the mixture was collected, filtered on a Celite pad, and diluted in ethyl acetate for a GC-MS analysis. While no acrylic acid could be detected, 82% of succinic anhydride was obtained, along with 2% of propionic acid.



Figure S69 – Content of the large-volume autoclave at the end of the reaction, in the optimized conditions. Because of its low solubility in toluene, succinic anhydride precipitated.

Scale-up: 10 mmol – The procedure to prepare the autoclave was similar to the one described in Section 3.1. Inside the dry box, in a vial, [Co₂(CO)₈] (171.0 mg, 0.5 mmol, 5 mol%) and 1,2-bis(dicyclohexyl)phosphinoethane (211.3 mg, 0.5 mmol, 5 mol%) were weighed and mixed in toluene (20 mL). Bubbling (of carbon monoxide) was observed. When the bubbling stopped, mesitylene (internal standard, 139 µL, 1 mmol, 0.1 eq) was added in the vial, followed by acrylic acid (720.6 mg, 10 mmol). The mixture was homogenized, then taken into a syringe. The needle of the syringe was stuck in the septum of a sealed vial to keep the mixture under inert atmosphere during the transfer outside the dry box. The mixture was injected quickly in the purged autoclave thanks to the use of a long metallic needle. The autoclave was purged one more time with 10 bar of the gas mixture used for the reaction. The autoclave was then pressurized at 16 bar with the gas mixture, and put in a heating block for 48 h at 90 °C. The gas mixture used was composed of 1 bar of H₂ and 19 bar of CO, to make up for the decrease in CO pressure over the course of the reaction, which was estimated at about 5 bar. At the end of the reaction, the autoclave was cooled down, then opened. 3 mL of ethyl acetate per mmol of acrylic acid initially

injected were added (30 mL). A small aliquot (100 μ L) of the mixture was collected, filtered on a Celite pad, and diluted in ethyl acetate for a GC-MS analysis. While no acrylic acid could be detected, 72% of succinic anhydride was obtained, along with 10% of propionic acid.

The rest of the raw mixture was left to stir overnight under air to let the catalyst oxidize. The mixture was then filtered, and the dark brown residue was washed with 2x2 mL of ethyl acetate to make sure all the succinic anhydride was carried through the filter. The translucent pale brown filtrate was then evaporated to remove all volatiles, giving 751.7 mg of pale brown solid. The NMR analysis of a crude sample showed the presence of phosphorus impurity (see Figure S76). The SA could be further purified through washing with 2x2 mL of toluene, 1x2 mL of toluene/pentane, and 1x2 mL of pentane, upon which the solid residue discolored fully. The colorless solid was finally dried under vacuum, yielding 665.4 mg (66%) of succinic anhydride, as identified by ^1H and ^{13}C NMR (see Figure S77, Figure S78, Figure S79, and Figure S80).

3.4 Coupling between production of CO from methyl formate and carbonylation of acrylic acid

The coupling was performed by adapting a method previously reported by our group.⁹ Methyl formate (10 mL, 160 mmol) was injected in a large-volume autoclave. A 20-mL vial, equipped with a magnetic stirrer, and containing potassium methoxide (10 mg, 0.14 mmol, 0.09 mol%) in N,N-dimethylformamide (1 mL) was gently placed inside the autoclave, in order to create two separate compartments in the reactor. The autoclave was sealed, flushed three times with 10 bar of argon, and then heated at 170 $^{\circ}\text{C}$ for 3 h (Figure S70). After cooling down, the final pressure of gas was 31 bar; the gas phase was composed of CO only, as observed by GC analysis (Figure S71).

Supporting information

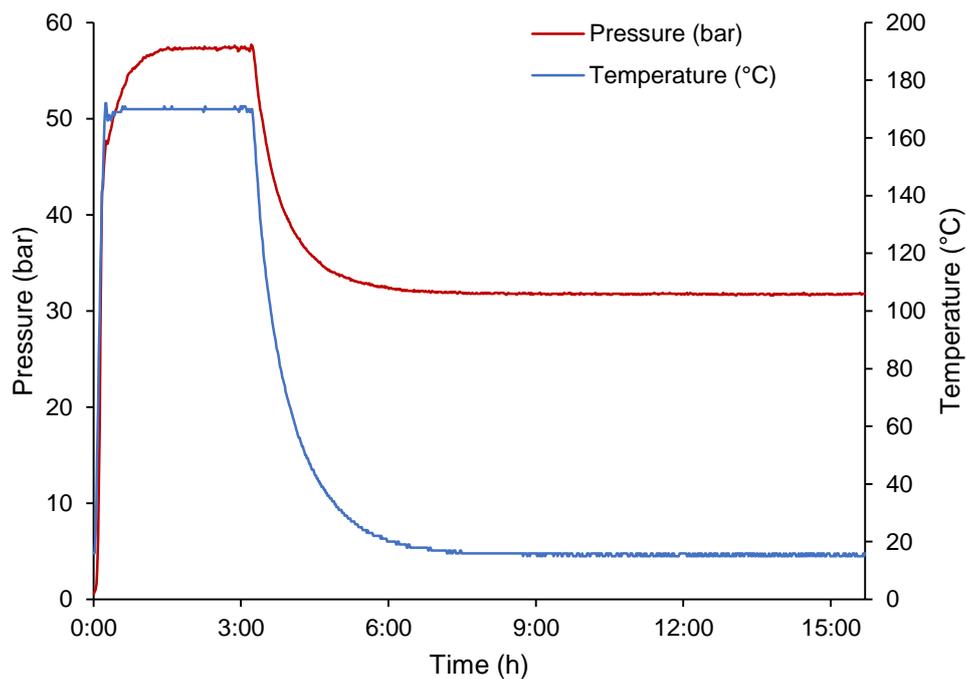


Figure S70 – Evolution of pressure and temperature inside the large-volume autoclave, during the decarbonylation of methyl formate.

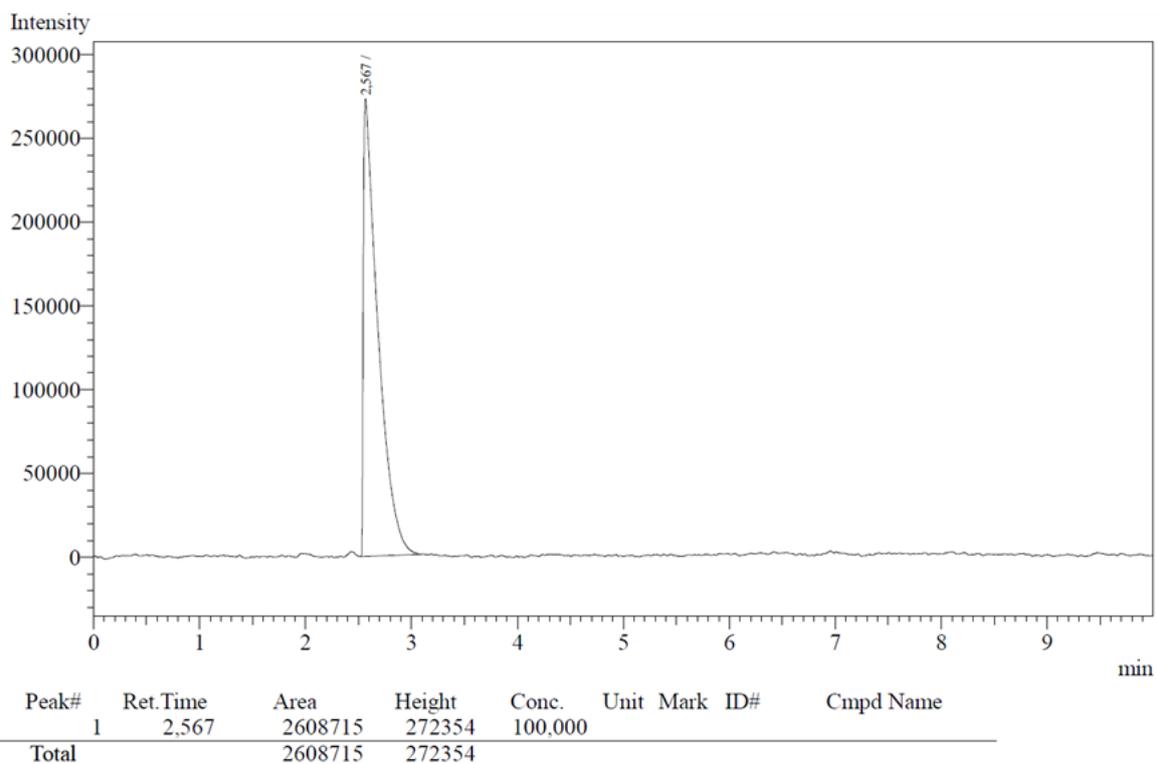


Figure S71 – GC trace of the gas phase obtained at the end of the decarbonylation of methyl formate. The expected retention time of CO is 2.69 min.

A small-volume autoclave, which was previously washed and dried according to the procedure described in Section 3.1, was connected to the large-volume autoclave thanks to a metallic hose. The small-volume autoclave and the hose were flushed three times with 10 bar of H₂. A reaction mixture containing [Co₂(CO)₈] (17.1 mg, 0.05 mmol, 5 mol%), 1,2-bis(dicyclohexyl)phosphinoethane (21.1 mg, 0.05 mmol, 5 mol%), mesitylene (internal standard, 14 μL, 0.1 mmol, 0.1 eq), and acrylic acid (68 μL, 1 mmol) in toluene (2 mL), was prepared as described in Section 3.1, and injected in the small-volume autoclave, which was then flushed one last time with 10 bar of H₂ before bringing it down to 1 bar.

The valve between the large-volume autoclave and the hose connecting it to the small-volume autoclave was opened, so that CO could expand inside the small-volume autoclave: the final pressure in the small-volume autoclave was 17 bar, including 1 bar of H₂, that is a ratio between CO and H₂ of 94 to 6, which we considered satisfyingly close to our optimized conditions.

The small-volume autoclave was then heated for 6 h at 90 °C, and the analysis was carried out as described in Section 3.1.

3.5 Experimental data: GC-MS analyses

Some catalytic experiments were repeated several times; in that case, all repetitions are reported in the same entry. The “MHP” column corresponds to the number of the experiment done by the author of this manuscript. If another experimenter has done the test, its initials, with the number of the experiment is reported instead in the “MHP” column; NL: Nicolas Lentz; LP: Louise Ponsard.

Table S5 – Screening of metal catalysts – results described in Schéma III-28.

Entry	MHP	Reaction conditions		Analysis			Calibration	AA conversion (%)	SA yield (%)
		Catalyst	Ligand	Area measured after GC-MS analysis					
				Mesitylene	Acrylic acid	Succinic anhydride			
1	481	[Ni(cod) ₂]	PCy ₃	1307262	1516620	0	2023-01-23	30	0
2	424	[Pd(PPh ₃) ₄]	None	43144149	6591206	0	2022-08-29	91	0
3	423	[Rh(CO) ₂ (acac)]	None	52296965	108523047	0	2022-08-29	12	0
4	513	[Co ₂ (CO) ₈]	None	1302593	962545	457915	2023-01-23	55	24

Conditions: The catalyst (5 mol%) and the ligand (5 mol%) were dissolved in toluene. Then acrylic acid (1 mol·L⁻¹) and mesitylene (internal standard, 10 mol%) were added. The mixture was injected in a previously dried and purged autoclave. The autoclave was then filled with CO (50 bar), and the reaction was run at 80 °C for 18 h.

Table S6 – Screening of pressure and temperature – results described in Tableau III-1.

Entry	MHP	Reaction conditions			Analysis					
		P (bar)	T (°C)	t (h)	Area measured after GC-MS analysis			Calibration	AA conversion (%)	SA yield (%)
					Mesitylene	Acrylic acid	Succinic anhydride			
1	012	5	80	6	96401	127829	29840	2020-02	61	8
2	421	5	80	18	44499540	59049044	6630850	2022-08-29	38	9
3	411	5	110	18	46026884	73874654	1622426	2022-08-29	28 ^a	2
4	416	5	150	18	70424735	107774202	872825	2022-08-29	30 ^a	1
5	009	15	80	6	81998	134105	62286	2020-02	52	20
	035				2405571	3017706	962984	2020-07-20	38	16
	036				3931345	4745842	1660386	2020-07-20	40	17
									Mean = 43	Mean = 18
6	007	15	80	18	87278	152684	77281	2020-02	49	23
7	015	15	110	6	80893	130919	14140	2020-02	53	5
8	410	15	110	18	41822226	58467672	5186935	2022-08-29	35 ^a	8
9	415	15	150	18	70461133	110114914	3700204	2022-08-29	29 ^a	3
10	513	50	80	18	1302593	962545	457915	2023-01-23	55	24
11	LP492	50	110	18	63389	161067	52751	2020-02	25	22
	NL266				46072	54925	41645	2020-02	65	24
									Mean = 45	Mean = 23
12	NL274	50	150	18	41692	63350	8722	2020-02	55	6

Conditions: The catalyst [Co₂(CO)₈] (5 mol%) was dissolved in toluene. Then acrylic acid (0.5 mol·L⁻¹) and mesitylene (internal standard, 10 mol%) were added. The mixture was injected in a previously dried and purged autoclave. The autoclave was then filled with CO (15 bar), and the reaction was run at 90 °C for 6 h. ^aOverlap with traces of propionic acid.

Table S7 – Screening of phosphine ligands under CO/H₂ 95:5 pressure – results described in Schéma III-29.

Entry	MHP	Reaction conditions	Analysis					
			Ligand	Area measured after GC-MS analysis			Calibration	AA conversion (%)
			Mesitylene	Acrylic acid	Succinic anhydride			
1	044	None	4731565	5794814	1837124	2020-07-20	39	16
2 ^a	050	None	4229450	5207180	1766158	2020-07-20	39	17
3	061	P(t-Bu) ₃	3285867	2659784	544862	2020-10-12	53 ^b	21
4	065	P(OMe) ₃	3383922	n.d.	628350	2020-10-12	n.d. ^c	24
5	062	P(C ₆ F ₅) ₃	4026742	3337062	793821	2020-10-12	52	25
6	060	P(n-Bu) ₃	3439785	2733059	733362	2020-10-12	54	27
7	075	PPh ₂ (C ₆ F ₅)	4346483	2980842	1288186	2020-10-12	60	38
8	070	P(o-Tol) ₃	4084025	2135582	1309607	2020-10-12	70 ^b	41
9	046	PPh ₃	3767995	3464991	3787508	2020-07-20	54	41
10	059	dppBz	6667593	9405342	282789	2020-10-12	18	5
11	073	Tetrachos	4152242	3486150	386019	2020-10-12	51	12
12	067	Xantphos	4150542	3035274	4150542	2020-10-12	58	15
13	066	dppp	3699811	3736402	408257	2020-10-12	41	14
14	057	dmpe	5882097	6550095	1065626	2020-10-12	35	23
15	045	dppe	4328088	2556092	6478477	2020-07-20	71	61
			5194556	1693386	2672711	2020-10-12	81	66
			5584439	1847619	2700167	2020-10-12	81	62
						Mean = 78	Mean = 63	
16	069	dcpe	3957354	2757748	1499714	2020-10-12	60 ^b	49

Conditions: The catalyst [Co₂(CO)₈] (5 mol%) and the ligand (5 mol%) were dissolved in toluene: they reacted immediately at room temperature, and bubbling (of CO) was observed. When the bubbling completely stopped, acrylic acid (1 M) and mesitylene (internal standard, 10 mol%) were added. The mixture was injected in a previously dried and purged autoclave. The autoclave was then filled with CO/H₂ 95:5 (16 bar), and the reaction was run at 80 °C for 6 h. n.d.: not determined (the area could not be integrated on the GC trace); dppBz: 1,2-bis(diphenylphosphino)benzene; Tetrachos: tris[2-(diphenylphosphino)ethyl]phosphine; Xantphos: 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene; dppp: 1,3-bis(diphenylphosphino)propane; dmpe: 1,2-bis(dimethylphosphino)ethane; dppe: 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane; dcpe: 1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethane. ^aThe reaction was run for 18 h. ^bOverlap with traces of propionic acid. ^cOverlap with P(OMe)₃.

Table S8 – Study on the ratio of Co/P with PPh₃, dcpe and dppe – results described in Tableau III-2.

Entry	MHP	Reaction conditions		Analysis					
		Ligand	Gas – Pressure	Area measured after GC-MS analysis			Calibration	AA conversion (%)	SA yield (%)
				Mesitylene	Acrylic acid	Succinic anhydride			
1	043	PPh ₃ (5 mol%)	CO – 15 bar	3835908	3460484	3654213	2020-07-20	55	39
2	046	PPh ₃ (5 mol%)	CO/H ₂ 95:5 – 16 bar	3767995	3464991	3787508	2020-07-20	54	41
3	286	PPh ₃ (10 mol%)	CO – 15 bar	5144919	5989544	1184003	2022-01-12 & 2022-01-06	35	11
	374			41715635	54409759	7944495	2022-08-29	39	12
								Mean = 37	Mean = 12
4	288	PPh ₃ (10 mol%)	CO/H ₂ 95:5 – 16 bar	4822560	5308063	1271880	2022-01-12 & 2022-01-06	38	13
5	287	dppe (2.5 mol%)	CO – 15 bar	5431103	5522963	3169227	2022-01-12 & 2022-01-06	43	28
6	420	dppe (2.5 mol%)	CO/H ₂ 95:5 – 16 bar	38568362	17935337	34307421	2022-08-29	n.d.	55
7	040	dppe (5 mol%)	CO – 15 bar	3476698	6081270	366108	2020-07-20	13	4
	042			3884457	6682592	882281	2020-07-20	14	9
								Mean = 14	Mean = 7
8	045	dppe (5 mol%)	CO/H ₂ 95:5 – 16 bar	4328088	2556092	6478477	2020-07-20	71	61
	055			5194556	1693386	2672711	2020-10-12	81	66
	058			5584439	1847619	2700167	2020-10-12	81	62
								Mean = 78	Mean = 63
9	456	dcpe (2.5 mol%)	CO – 15 bar	39917340	37571120	23151413	2022-11-24	53 ^a	36
10	457	dcpe (2.5 mol%)	CO/H ₂ 95:5 – 16 bar	40860920	n.d.	28230129	2022-11-24	n.d.	42
	473			1135928	n.d.	703337	2023-01-23	n.d.	42
								Mean = n.d.	Mean = 42
11	455	dcpe (5 mol%)	CO – 15 bar	40461506	44395074	15122419	2022-11-24	47 ^a	23
12	069	dcpe (5 mol%)	CO/H ₂ 95:5 – 16 bar	3957354	2757748	1499714	2020-10-12	60 ^a	49

Conditions: The catalyst [Co₂(CO)₈] (5 mol%) and the ligand (2.5, 5, or 10 mol%) were dissolved in toluene: they reacted immediately at room temperature, and bubbling (of CO) was observed. When the bubbling completely stopped, acrylic acid (1 M) and mesitylene (internal standard, 10 mol%) were added. The mixture was injected in a previously dried and purged autoclave. The autoclave was then filled with CO (15 bar) or CO/H₂ 95:5 (16 bar), and the reaction was run at 80 °C for 6 h. nd: not determined (the area could not be integrated on the GC trace); dppe: 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane; dcpe: 1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethane. ^aOverlap with traces of propionic acid.

Table S9 – Kinetics of the systems involving the three top-performing ligands – results described in Figure III-1 and Figure III-2.

Entry	MHP	Reaction conditions			Analysis			Calibration	AA conversion (%)	SA yield (%)
		[AA] (M)	Ligand	Duration (h)	Area measured after GC-MS analysis Mesitylene	Acrylic acid	Succinic anhydride			
1	053	1	None	3	5853841	6634412	560301	2020-10-12	34	12
2	044	1	None	6	4731565	5794814	1837124	2020-07-20	39	16
3	050	1	None	18	4229450	5207180	1766158	2020-07-20	39	17
4	465	1	None	48	838217	778987	215123	2023-01-23	44 ^a	17
5	454	1	PPh ₃	3	4262454	48339301	24956484	2022-11-14	45 ^a	36
	847480				780903	406791	2023-01-23	44	32	
6	046	1	PPh ₃	6	3767995	3464991	3787508	2020-07-20	54	41
	508				1204871	655090	568270	2023-01-23	67	32
7	446	1	PPh ₃	18	35345564	20209014	20209014	2022-11-14	70 ^a	35
	470				1116636	643800	580231	2023-01-23	65 ^a	35
8	466	1	PPh ₃	48	37645457	n.d.	18376715	2022-11-14	n.d.	30
	495				792147	n.d.	368509	2023-01-23	n.d.	31
9	054	1	dppe	3	5831107	3777889	2297892	2020-10-12	62	51
	045				4328088	2556092	6478477	2020-07-20	71	61
10	055	1	dppe	6	5194556	1693386	2672711	2020-10-12	81	66
	058				5584439	1847619	2700167	2020-10-12	81	62
11	051	1	dppe	18	4571666	1322415	8829719	2020-07-20	86	78
	12 ^b				496	1	dppe	48	1380923	0
13	438	1	dcpe	3	31670190	38317795	17051562	2022-11-14	42 ^a	33
	463				1011799	913817	524620	2023-01-23	46 ^a	35
14	069	1	dcpe	6	3957354	2757748	1499714	2020-10-12	60 ^a	49
15	445	1	dcpe	18	38282115	n.d.	30415641	2022-11-14	n.d.	49
	472				891448	n.d.	665757	2023-01-23	n.d.	50
									Mean = 45	Mean = 34
									Mean = 61	Mean = 37
									Mean = 72	Mean = 35
									Mean = n.d.	Mean = 32
									Mean = 78	Mean = 63
									Mean = 44	Mean = 34
									Mean = n.d.	Mean = 50

Supporting information

16 ^c	467	1	dcpe	48	811718	traces	633289	2023-01-23	> 99	53	
	494				1541257	0	1154104	2023-01-23	> 99	51	
										Mean >99	Mean = 52
17	471	0.5	dcpe	3	713881	549748	398831	2023-01-23	54	38	
18	095	0.5	dcpe	6	3601630	n.d.	2287051	2020-10-12	n.d.	82	
	099				3164023	n.d.	1927533	2020-10-12	n.d.	79	
	462				600984	n.d.	684289	2023-01-23	n.d.	77	
										Mean = n.d.	Mean = 79
19 ^d	488	0.5	dcpe	18	3016385	0	3750736	2023-01-23	> 99	84	

Conditions: The catalyst [Co₂(CO)₈] (5 mol%) and the ligand (2.5, 5, or 10 mol%) were dissolved in toluene: they reacted immediately at room temperature, and bubbling (of CO) was observed. When the bubbling completely stopped, acrylic acid (0.5 or 1 M) and mesitylene (internal standard, 10 mol%) were added. The mixture was injected in a previously dried and purged autoclave. The autoclave was then filled with CO/H₂ 95:5 (16 bar), and the reaction was run at 80 °C for the indicated duration. nd = not determined (the area could not be integrated on the GC trace); dppe = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane; dcpe = 1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethane. ^aOverlap with traces of propionic acid. ^bThanks to the full conversion of acrylic acid, propionic acid could be quantified: the measured area was 87411, corresponding to a yield of 2%. ^cThanks to the almost full conversion of acrylic acid, propionic acid could be quantified in both experiments: the measured areas were 470488, corresponding to a yield of 29%, and 513665, corresponding to a yield of 17%. ^dThanks to the full conversion of acrylic acid, propionic acid could be quantified: the measured area was 421403, corresponding to a yield of 7%.

Table S10 – Screening of the concentration of acrylic acid – results described in Tableau III-3

Entry	MHP	Reaction conditions		Analysis					
		Ligand	[AA] (M)	Area measured after GC-MS analysis			Calibration	AA conversion (%)	SA yield (%)
				Mesitylene	Acrylic acid	Succinic anhydride			
1	450	PPh ₃	0.25	20880744	19323130	6162317	2022-11-24	54	18
	475			697520	787732	215538	2023-01-23	32	21
								Mean = 43	Mean = 20
2	375	PPh ₃	0.5	37025749	29853282	23081227	2022-08-29	59 ^a	39
	378			39507267	31870525	22494279	2022-08-29	59 ^a	35
								Mean = 59	Mean = 37
3	046	PPh ₃	1	3767995	3464991	3787508	2020-07-20	54	41
	508			1204871	655090	568270	2023-01-23	67	32
								Mean = 61	Mean = 37
4	479	dcpe	0.25	571669	668816	138119	2023-01-23	29	16
5	095	dcpe	0.5	3601630	n.d.	2287051	2020-10-12	n.d.	82
	099			3164023	n.d.	1927533	2020-10-12	n.d.	79
	462			600984	n.d.	684289	2023-01-23	n.d.	77
								Mean = n.d.	Mean = 79
6	069	dcpe	1	3957354	2757748	1499714	2020-10-12	60 ^a	49
7	451	dppe	0.25	21392366	18719378	9474331	2022-11-24	56	27
	476			616330	636239	229052	2023-01-23	38	25
								Mean = 47	Mean = 26
8	080	dppe	0.5	3358730	2121383	1665161	2020-10-12	63	64
9	045	dppe	1	4328088	2556092	6478477	2020-07-20	71	61
	055			5194556	1693386	2672711	2020-10-12	81	66
	058			5584439	1847619	2700167	2020-10-12	81	62
								Mean = 78	Mean = 63
10 ^b	615	dcpe	0.25	977992	n.d.	754455	2023-01-23	n.d.	52
11 ^c	618	dcpe	0.5	1903290	n.d.	1946132	2023-01-23	n.d.	69

Conditions: The catalyst [Co₂(CO)₈] (5 mol%) and the ligand (5 mol%) were dissolved in toluene: they reacted immediately at room temperature, and bubbling (of CO) was observed.

When the bubbling completely stopped, acrylic acid (0.25, 0.5, or 1 M) and mesitylene (internal standard, 10 mol%) were added. The mixture was injected in a previously dried and purged autoclave. The autoclave was then filled with CO (15 bar) or CO/H₂ 95:5 (16 bar), and the reaction was run at 80 °C for 6 h. nd = not determined (the area could not be integrated on the GC trace); dppe = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane; dcpe = 1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethane. ^aOverlap with traces of propionic acid. ^bPropionic acid (0.5 mmol, 1 eq, 37 μL) was also added in the initial reaction mixture. ^cPropionic acid (1 mmol, 1 eq, 74 μL) was also added in the initial reaction mixture.

Table S11 – Screening of temperatures – results described in Figure III-3.

Entry	MHP	Reaction conditions		Analysis					
		T (°C)	t (h)	Area measured after GC-MS analysis			Calibration	AA conversion (%)	SA yield (%)
				Mesitylene	Acrylic acid	Succinic anhydride			
1	220	30	18	1459133	1109558	0	2021-09-02	52	0
2	085	60	18	3334823	3656077	357298	2020-10-12	36	14
3	471	80	3	713881	549748	398831	2023-01-23	54	38
4	095	80	6	3601630	n.d.	2287051	2020-10-12	n.d.	82
	099			3164023	n.d.	1927533	2020-10-12	n.d.	79
	462			600984	n.d.	684289	2023-01-23	n.d.	77
									Mean = n.d.
5	488	80	18	3016385	0	3750736	2023-01-23	> 99	84
6	430	90	1	39582392	53812197	9307206	2022-08-29	37	15
7	428	90	2	42983831	55647846	15572089	2022-08-29	39	22
8	109	90	3	2395857	n.d.	2107799	2021-03-24	n.d. ^a	55
9	100	90	6	3124604	Traces	2516531	2020-10-12	> 99	104 => 100 ^a
	104			3590008	Traces	2913226	2020-10-12	> 99	105 => 100 ^a
	110			2842260	Traces	4087986	2021-03-24	> 99	89
								Mean = > 99	Mean = 96
10	435	110	1	45953827	51566570	22162476	2022-11-24	46	30
11	434	110	2	41697412	34206945	25403037	2022-11-24	59	37
12	509	110	3	1369395	n.d.	1538853	2023-01-23	n.d. ^a	76
13	199	150	1	4079584	n.d.	1379755	2021-09-02	n.d. ^a	19
14	198	150	3	4940404	n.d.	2442025	2021-09-02	n.d. ^a	28

Conditions: The catalyst [Co₂(CO)₈] (5 mol%) and dcpe (5 mol%) were dissolved in toluene: they reacted immediately at room temperature, and bubbling (of CO) was observed. When the bubbling completely stopped, acrylic acid (0.5 M) and mesitylene (internal standard, 10 mol%) were added. The mixture was injected in a previously dried and purged autoclave. The autoclave was then filled with CO/H₂ 95:5 (16 bar), and the reaction was run at the indicated temperature for the indicated duration. nd = not determined (the area could not be integrated on the GC trace); dcpe = 1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethane. ^aOverlap with traces of propionic acid.

Table S12 – Performances over time of the catalytic system at different catalyst loadings – results described in Figure III-4.

Entry	MHP	Reaction conditions		Analysis					
		Catalyst loading x (mol%)	t (h)	Area measured after GC-MS analysis			Calibration	AA conversion (%)	SA yield (%)
				Mesitylene	Acrylic acid	Succinic anhydride			
1	430	5	1	39582392	53812197	9307206	2022-08-29	37	15
2	109	5	3	2395857	n.d.	2107799	2021-03-24	n.d.	55
3	100	5	6	3124604	Traces	2516531	2020-10-12	> 99	104 => 100 ^a
	104			3590008	Traces	2913226	2020-10-12	> 99	105 => 100 ^a
	110			2842260	Traces	4087986	2021-03-24	> 99	89
								Mean = > 99	Mean = 96
4	101	2.5	6	3162001	2043339	1375377	2020-10-12	62	56
5 ^b	426	2.5	18	44191035	0	61507485	2022-08-29	> 99	86
6	620	1	18	1984248	596307	1981966	2023-01-23	82	67
7	616	1	48	2232235	0	2911121	2023-01-23	> 99	88
9	626	0.1	18	1902352	3086161	9088	2023-01-23	2	< 1

Conditions: The catalyst [Co₂(CO)₈] (x mol%) and dcpe (x mol%) were dissolved in toluene: they reacted immediately at room temperature, and bubbling (of CO) was observed. When the bubbling completely stopped, acrylic acid (0.5 M) and mesitylene (internal standard, 10 mol%) were added. The mixture was injected in a previously dried and purged autoclave. The autoclave was then filled with CO/H₂ 95:5 (16 bar), and the reaction was run at the indicated temperature for the indicated duration. nd = not determined (the area could not be integrated on the GC trace); dcpe = 1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethane. ^aOverlap with traces of propionic acid. ^bThanks to the full conversion of acrylic acid, propionic acid could be quantified: the measured area was 2014861, corresponding to a yield of 2%. ^cSolution S was prepared with [Co₂(CO)₈] (0.01 mmol, 3.5 mg), and dcpe (0.01 mmol, 4.2 mg), in toluene (2 mL). The initial reaction mixture was then prepared with solution S (200 μL), acrylic acid (1 mmol, 68 μL), and mesitylene (0.1 mmol, 14 μL), in toluene (1.8 mL).

Table S13 – Applications of the optimized catalytic system – results described in Schéma III-32, Schéma III-33, Figure III-5, and Schéma III-34.

Entry	MHP	Deviation from standard reaction conditions	Analysis					
			Area measured after GC-MS analysis			Calibration	AA conversion (%)	SA yield (%)
			Mesitylene	Acrylic acid	Succinic anhydride			
1	100	None	3124604	Traces	2516531	2020-10-12	> 99	104 => 100 ^a
	104		3590008	Traces	2913226	2020-10-12	> 99	105 => 100 ^a
	110		2842260	Traces	4087986	2021-03-24	> 99	89
2	271	Solvent = anisole	4108454	841094	5113386	2022-01-12 2022-01-06	Mean = > 99 89 ^b	Mean = 96 60
3 ^c	265	Solvent = ethyl acetate	3920366	Traces	6016358	2022-01-12 2022-01-06	> 99	73
4 ^d	270	Solvent = dimethyl carbonate	4038040	729400	6478660	2022-01-12 2022-01-06	90	77
5 ^e	460	Coupling with CO production from methyl formate	603808	0	687673	2023-01-23	> 99	77
6 ^f	500	Scale-up: 5 mmol	2042567	0	2477908	2023-01-23	> 99	82
7 ^g	505	Scale-up: 10 mmol	2731540	0	2950713	2023-01-23	> 99	72

Standard conditions: The catalyst [Co₂(CO)₈] (5 mol%) and dcpe (5 mol%) were dissolved in toluene: they reacted immediately at room temperature, and bubbling (of CO) was observed.

When the bubbling completely stopped, acrylic acid (0.5 M) and mesitylene (internal standard, 10 mol%) were added. The mixture was injected in a previously dried and purged autoclave. The autoclave was then filled with CO/H₂ 95:5 (16 bar), and the reaction was run at 90 °C for 6 h. nd = not determined (the area could not be integrated on the GC trace); dcpe = 1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethane. ^aBecause of the uncertainty of the method of analysis, yields over 100% could be obtained; in that case, they were corrected to 100% for the calculation of the average yield. ^bOverlap with traces of propionic acid. ^cThanks to the almost full conversion of acrylic acid, propionic acid could be quantified: the measured area was 848406, corresponding to a yield of 11%. ^dThanks to the almost full conversion of acrylic acid, propionic acid could be quantified: the measured area was 729400, corresponding to a yield of 9%. ^eMethyl hydrogen succinate was also observed, with an area of 101430, corresponding after calibration to a yield of 4%. ^fThanks to the full conversion of acrylic acid, propionic acid could be quantified: the measured area was 74499, corresponding to a yield of 3%. ^gThanks to the full conversion of acrylic acid, propionic acid could be quantified: the measured area was 538830, corresponding to a yield of 10%.

Table S14 – Scope of the reaction – results described in Tableau III-4 and Schéma II-35.

Entry	MHP	Reaction conditions		Analysis					
		Substrate	Gas mixture Pressure	Area measured after GC-MS analysis			Calibration	Substrate conversion (%)	Anhydride yield (%)
				Mesitylene	Substrate	Anhydride			
1	232	Crotonic acid	CO 15 bar	2988777	n.d.	0	2021-11-23	n.d.	0
2	234	Crotonic acid	CO/H ₂ 95:5 16 bar	1453850	2449328	65031	2023-11-23	27	2
3	252	Methacrylic acid	CO/H ₂ 95:5 16 bar	1830877	2274583	58621	2021-11-23	n.d.	1
4	178	β -propiolactone	CO 15 bar	1901970	51199	2883029	2021-09-29 2021-03-24	97	94
5	176	β -propiolactone	CO/H ₂ 95:5 16 bar	1588290	41311	2504375	2021-09-29 2021-03-24	97	98
6	640	β -butyrolactone	CO 15 bar	977934	1091062	10013	2023-03-31	11	1

Standard conditions: The catalyst [Co₂(CO)₈] (5 mol%) and dcpe (5 mol%) were dissolved in toluene: they reacted immediately at room temperature, and bubbling (of CO) was observed.

When the bubbling completely stopped, the substrate (0.5 M) and mesitylene (internal standard, 10 mol%) were added. The mixture was injected in a previously dried and purged autoclave. The autoclave was then filled with the gas mixture at the indicated pressure, and the reaction was run at 90 °C for 6 h. nd = not determined (the area could not be integrated on the GC trace); dcpe = 1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethane.

Table S15 – Extended screening of metal precursors – results described in Table S4.

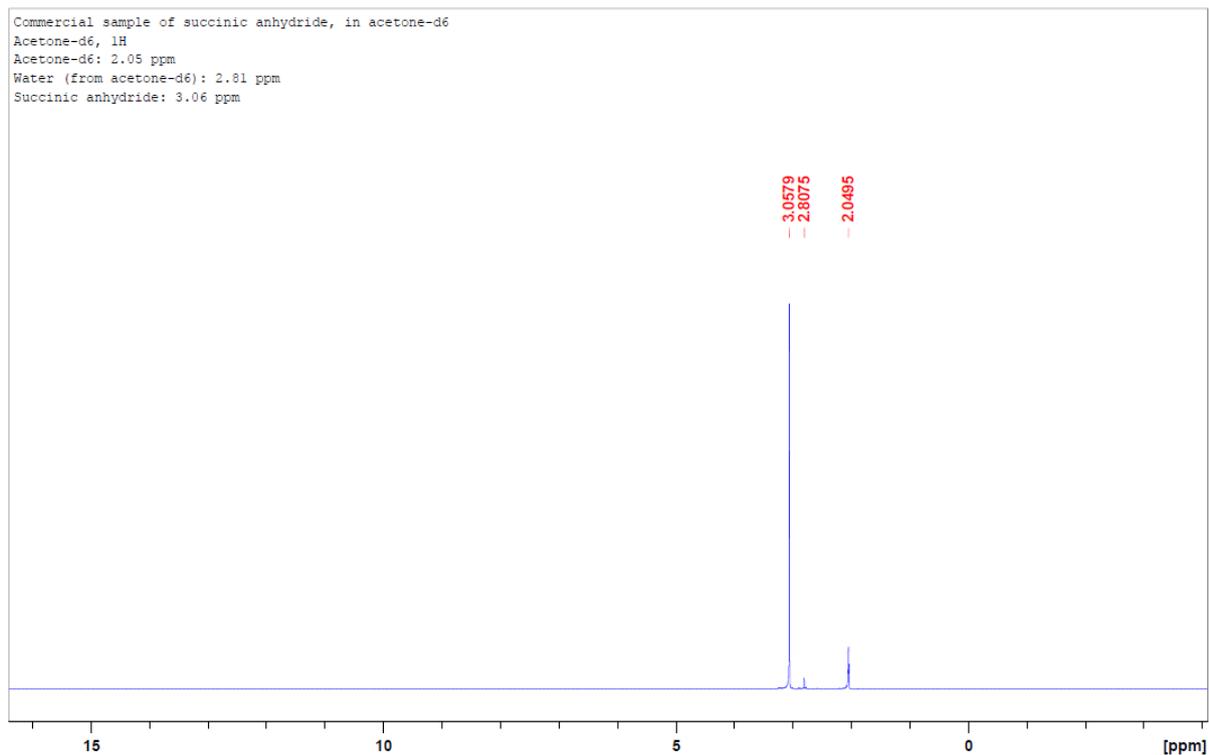
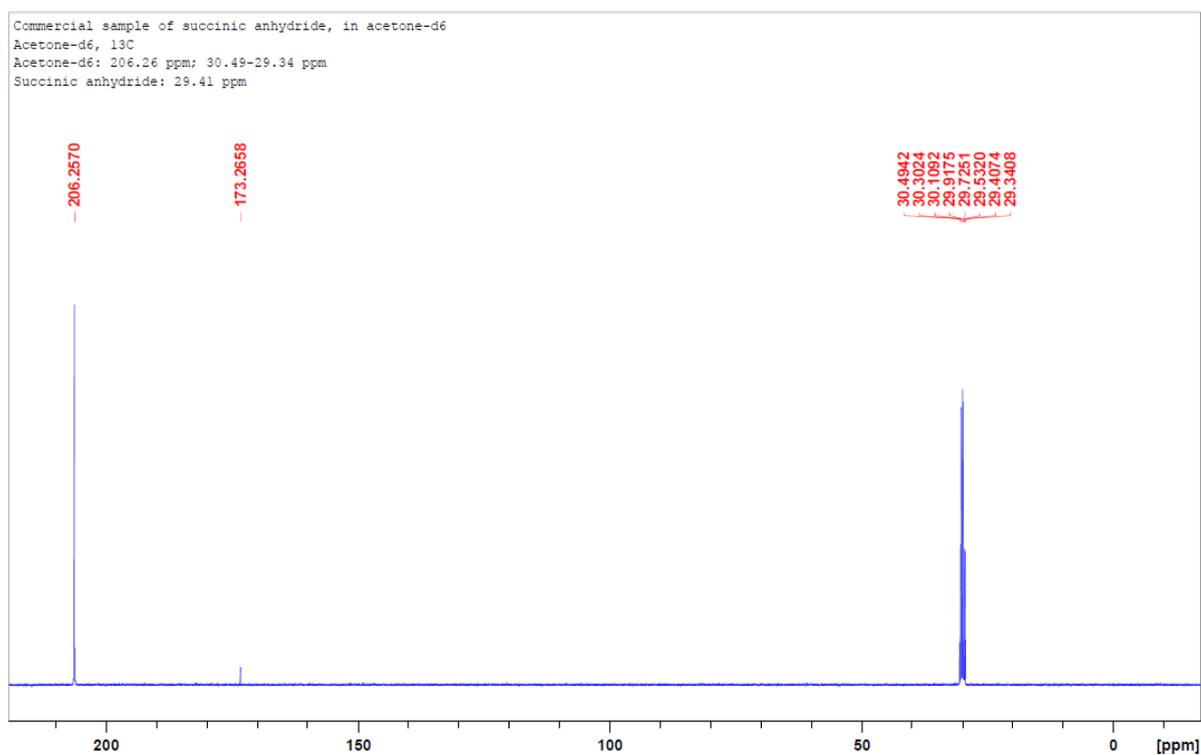
Entry	MHP	Reaction conditions						Analysis							
		Catalyst (mol%)	Solvent	[AA] (mol·L ⁻¹)	Gas phase P (bar)	t (h)	T (°C)	Area measured after GC-MS analysis				Calibration	AA conversion (%)	SA yield (%)	PA yield (%)
							Mes	AA	SA	PA					
1	323	[Fe(CO) ₅] (5)	Toluene	0.5	CO 15	6	90	2179853	1995568	0	0	2022-05-03	49	0	0
2	324	[Fe(CO) ₅] (5)	Toluene	0.5	CO 15	6	90	1425254	2062995	0	0	2022-05-03	20	0	0
3	353	[Fe ₃ (CO) ₁₂] (5)	Toluene	0.5	CO 15	6	90	43292023	84695390	0	0	2022-08-29	16	0	0
4	348	[CpFe(CO) ₂] ₂ (5)	Toluene	0.5	CO 15	6	90	46162093	92818914	0	0	2022-08-29	14	0	0
5	358	[Mn ₂ (CO) ₁₀] (5)	Toluene	0.5	CO 15	6	90	42801980	70428113	0	0	2022-08-29	26	0	0
6	363	[Mn ₂ (CO) ₁₀] (5) LiCl (50)	Toluene	0.5	CO/H ₂ 95:5 16	6	110	38787754	16151290	0	2271431	2022-08-29	77	0	3
7	372	[Pd(OAc) ₂] (5)	DME	0.5	CO 15	18	110	47046769	102119342	0	0	2022-08-29	9	0	0
8	359	[Pd(OAc) ₂] (5) dppp (10)	DME	0.5	CO 15	6	90	40988606	57639142	2398494	978033	2022-08-29	35	4	1
9	354	[Pd(OAc) ₂] (5) dppp (10)	Toluene	0.5	CO 15	6	90	42572538	30319723	465549	0	2022-08-29	63	1	0
10	364	[Pd(OAc) ₂] (5) dppmBz (10)	Toluene	0.5	CO 15	18	110	42769545	15337010	0	0	2022-08-29	80	0	0
11	397	[Pd(OTf) ₂] (5) dppp (5)	DME	0.5	CO 15	65	110	31631640	n.d. impurity	517657	0	2022-08-29	n.d.	1	0
12	394	[Pd(OTf) ₂] (5) dppp (5)	DME	0.5	CO/H ₂ 95:5 16	6	110	39193523	42522589	11659993	13017988	2022-08-29	47	18	16

13	396	[Pd(OTf) ₂] (5) dppp (5)	DME	0.5	CO/H2 95:5 16	64	110	43868103	1844907	16736343	47987528	2022- 08-29	97	24	54
14	395	[Pd(OAc) ₂] (5) [PdCl ₂] (5) Xantphos (5)	Toluene	0.5	CO/H2 95:5 16	6	70	36575450	46269700	1465853	1115197	2022- 08-29	40	2	2
15	004	[HRh(PPh ₃) ₃ (CO)] (4.5)	Toluene	1	CO 60	18	80	19204	56445	0	0	2020- 02	14	0	0
16	005	[CIRh(PPh ₃) ₃] (3)	Toluene	1	CO 5	18	80	62545	140314	0	0	2020- 02	34	0	0
17	022	[RhCl(PPh ₃) ₂ (CO)] (5)	Toluene	1	CO 15	6	80	26812	0	0	0	2020- 02	100	0	0
18	351	[RhCl(PPh ₃) ₂ (CO)] (5)	Toluene	0.5	CO 15	6	90	45958096	82974649	0	0	2022- 08-29	21	0	0
19	361	[RhCl(PPh ₃) ₂ (CO)] (5)	Toluene	0.5	CO/H2 95:5 16	6	90	41871974	85074932	0	748265	2022- 08-29	13	0	1
20	405	[Rh(CO) ₂ (acac)] (5)	Toluene	0.5	CO 15	63	90	42310525	n.d. impurity	0	0	2022- 08-29	n.d.	0	0
21	404	[Rh(CO) ₂ (acac)] (5)	Toluene	0.5	CO/H2 99:1 15	63	90	40224393	n.d. impurity	0	n.d. (present)	2022- 08-29	n.d.	0	n.d. (present)
22	412	[Rh(OAc) ₂] (5)	THF	0.5	CO 15	6	110	38678042	77714026	0	0	2022- 08-29	14	0	0
23	413	[Rh(OAc) ₂] (5)	THF	0.5	CO/H2 99:1 15	6	110	41690840	83794765	0	8510125	2022- 08-29	14	0	10
24	409	[Rh(OAc) ₂] (5) PPh ₃ (10)	THF	0.5	CO/H2 99:1 15	18	110	42774786	92585412	383205	13890429	2022- 08-29	9	1	16
25	407	[Rh(CO) ₂ (acac)] (5) PPh ₃ (10)	THF	0.5	CO 50	15	110	33057888	57239218	0	0	2022- 08-29	23	0	0
26	408	[Rh(CO) ₂ (acac)] (5) dcpe (5)	THF	0.5	CO 50	15	110	40657348	79091580	0	0	2022- 08-29	16	0	0

Supporting information

27	406	[Rh(CO) ₂ (acac)] (5) PPh ₃ (10)	THF	0.5	CO/H ₂ 99:1 15	16	110	44629161	n.d. impurity	593583	n.d (present).	2022- 08-29	n.d.	1	n.d. (present)
28	401	[Rh(CO) ₂ (acac)] (5) PPh ₃ (10)	THF	0.5	CO/H ₂ 95:5 16	16	60	39288695	n.d. impurity	212132	n.d. (present)	2022- 08-29	n.d.	0	n.d. (present)
29	414	[Rh(CO) ₂ (acac)] (5) Xantphos (5)	THF	0.5	CO/H ₂ 99:1 15	14	110	27006450	15791263	539108	37317903	2022- 08-29	69	1	69
30	352	[Ru ₃ (CO) ₁₂] (5)	Toluene	0.5	CO 15	6	90	45790897	98113847	0	0	2022- 08-29	10	0	0
31	362	[Ru ₃ (CO) ₁₂] (5) LiCl (50)	Toluene	0.5	CO/H ₂ 95:5 16	6	110	41430987	11306139	0	2691239	2022- 08-29	84	0	3

3.6 Experimental data: NMR spectra

Figure S72 – ^1H NMR spectrum of a commercial sample of succinic anhydride in acetone-d6.Figure S73 – ^{13}C NMR spectrum of a commercial sample of succinic anhydride in acetone-d6.

Supporting information

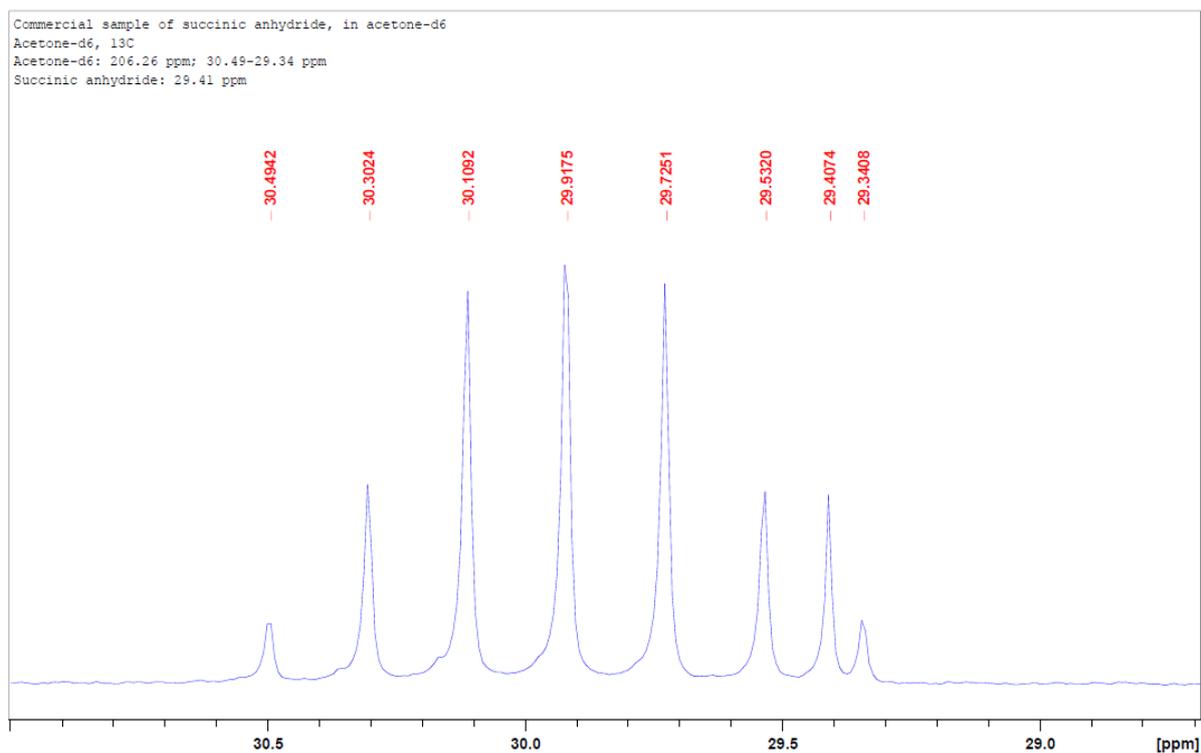


Figure S74 – ^{13}C NMR spectrum of a commercial sample of succinic anhydride in acetone-d₆, focus on the area around 30 ppm.

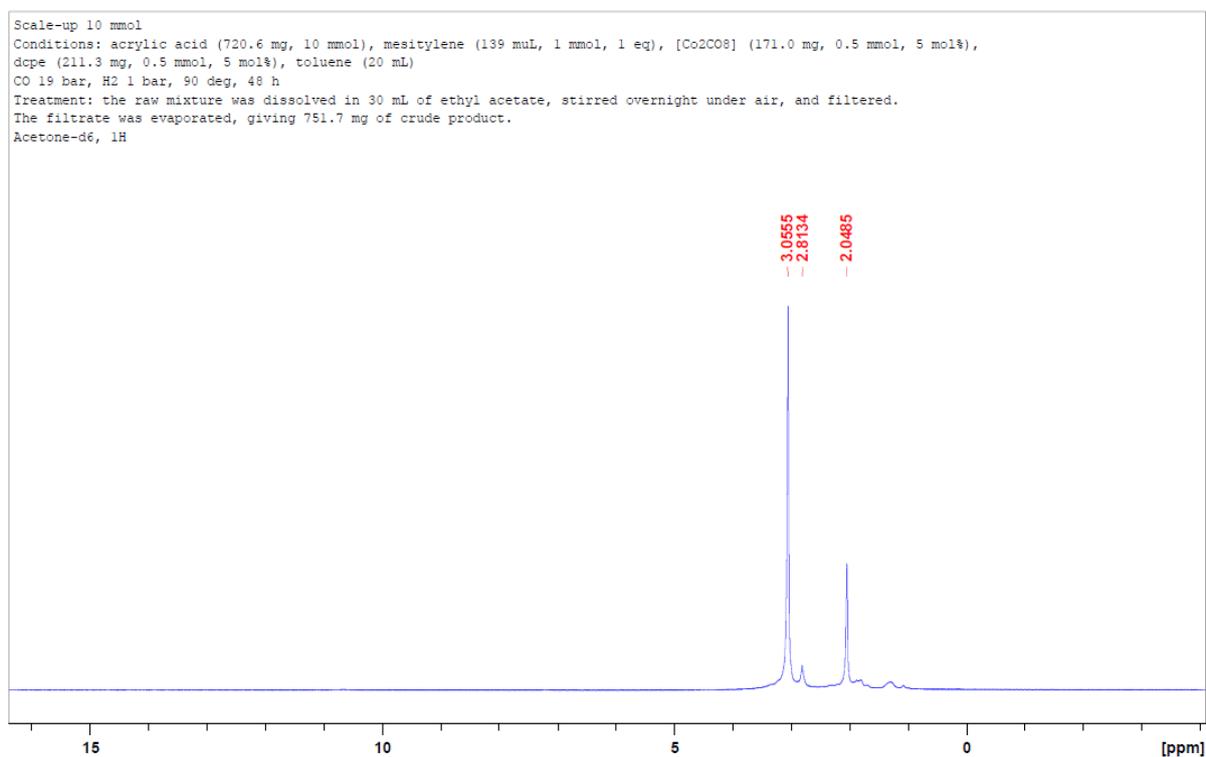


Figure S75 – ^1H NMR spectrum of the crude product obtained after the 10-mmol scale-up, in acetone-d₆.

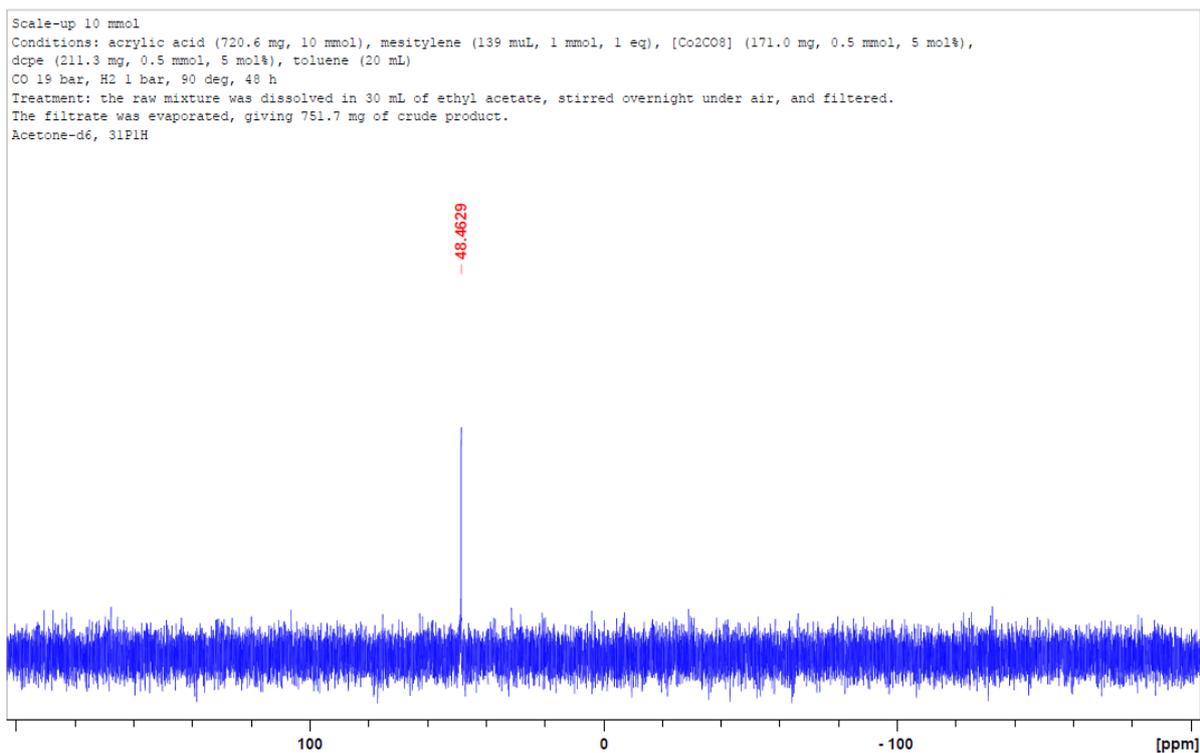


Figure S76 – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the crude product obtained after the 10-mmol scale-up, in acetone-d6.

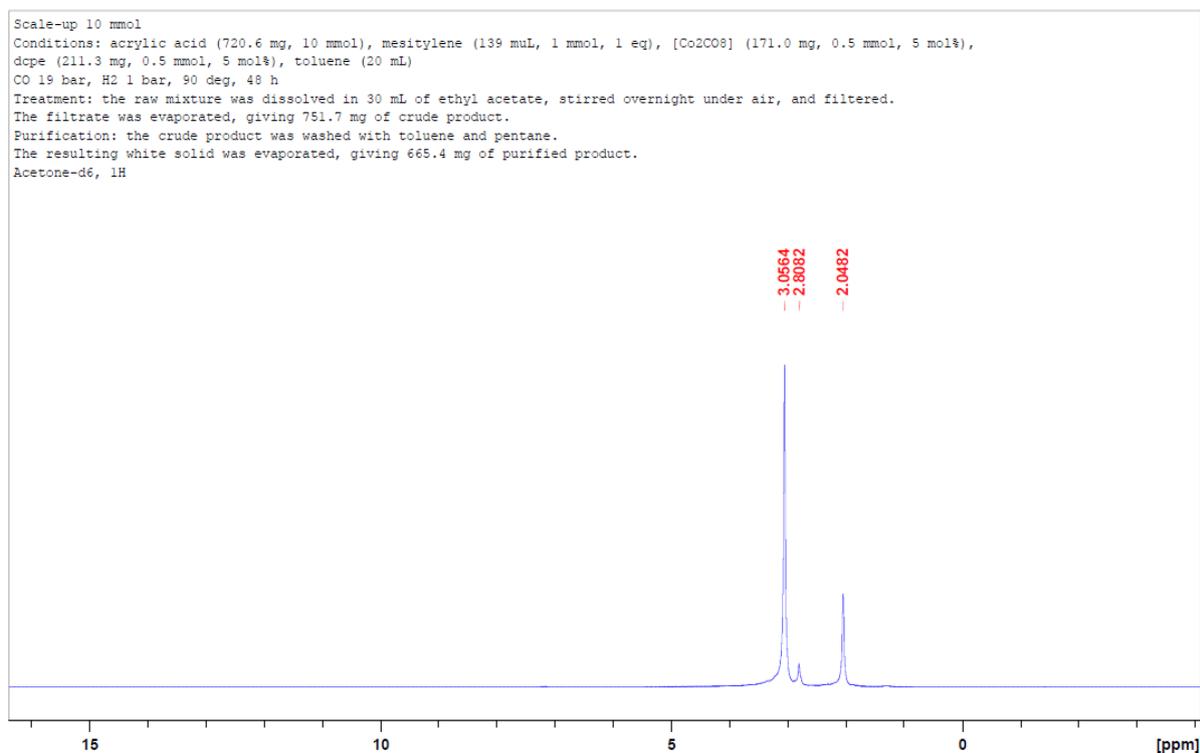


Figure S77 – ^1H NMR spectrum of the purified product obtained after the 10-mmol scale-up, in acetone-d6.

Supporting information

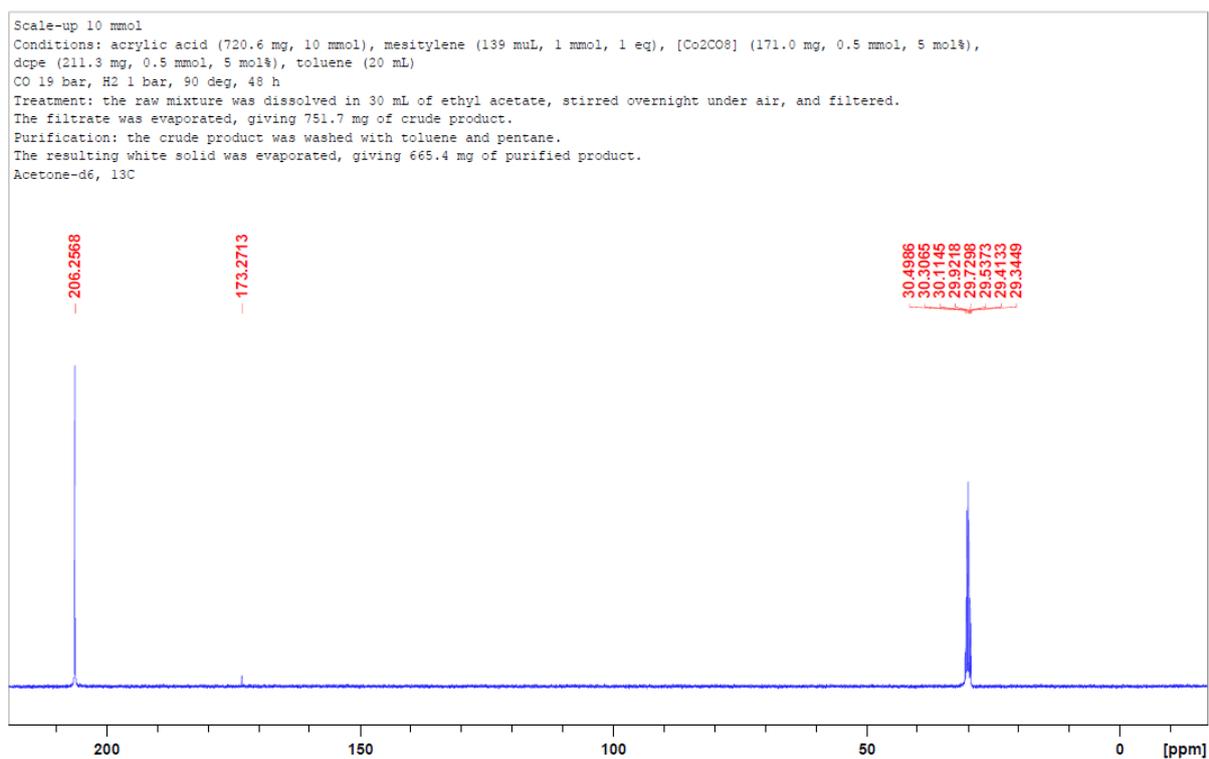


Figure S78 – ¹³C NMR spectrum of the purified product obtained after the 10-mmol scale-up, in acetone-d₆.

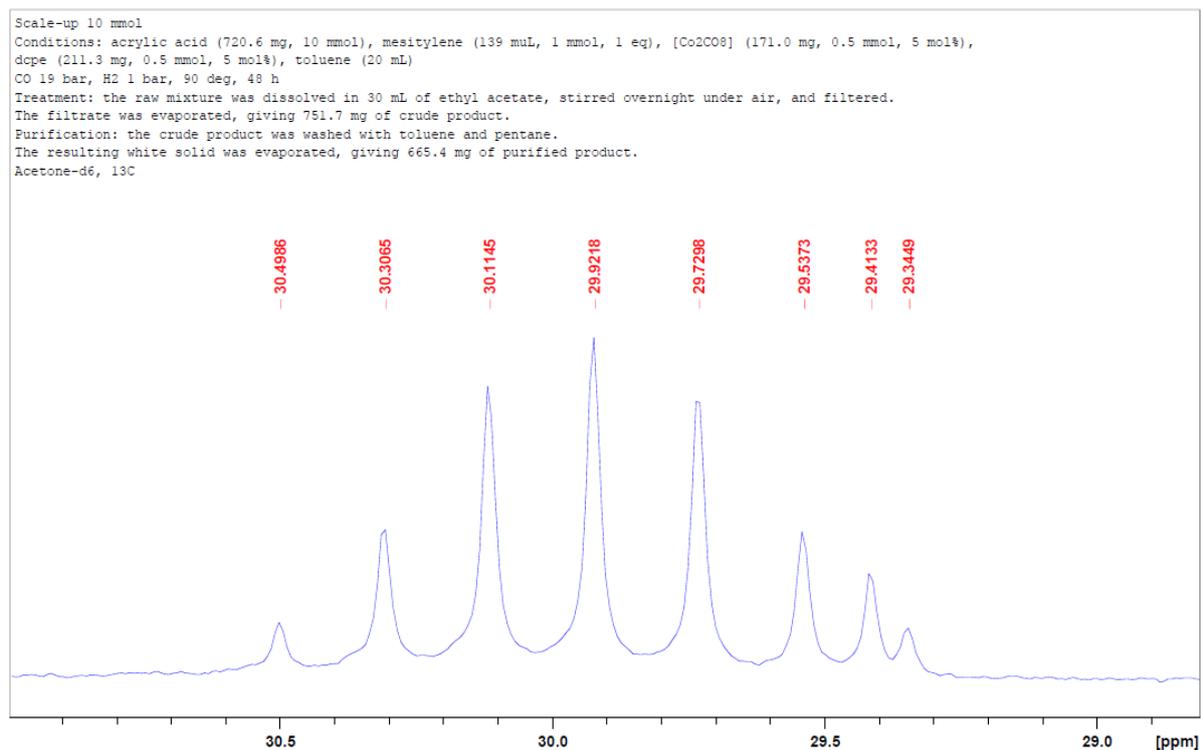


Figure S79 – ¹³C NMR spectrum of the purified product obtained after the 10-mmol scale-up, in acetone-d₆,
focus on the area around 30 ppm.

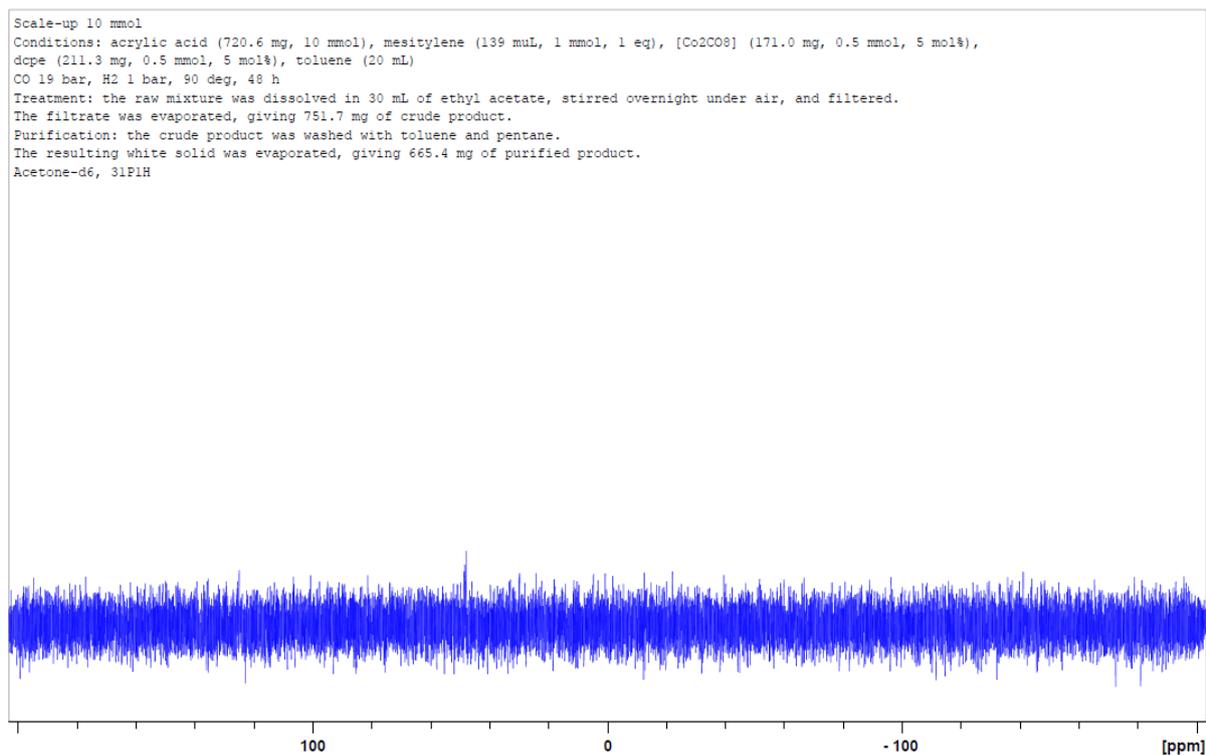


Figure S80 – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the purified product obtained after the 10-mmol scale-up, in acetone-d6.

4 Supporting information for Chapter 4

4.1 Additional experiments

4.1.1 Influence of the temperature during the carbonylation of acrylic acid in acetonitrile.

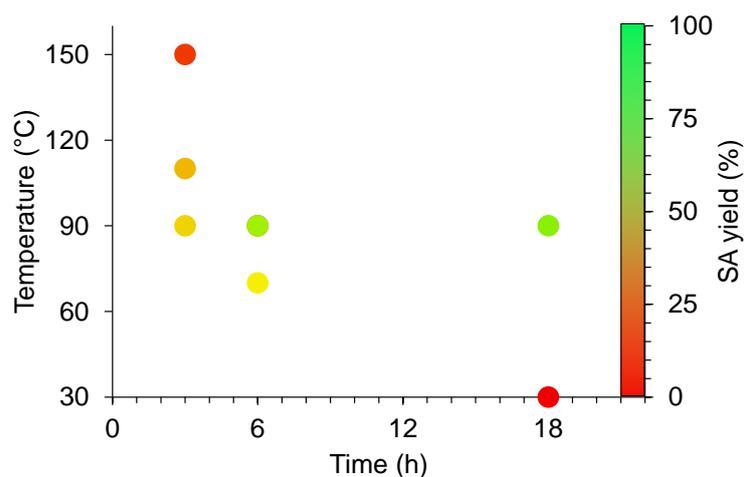


Figure S81 – Yield of SA after the carbonylation of AA, according to time and temperature, for the system $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{MeCN}$. The yield of SA is given for each pair (t,T) by color of the dot, according to the scale on the right-hand side of the graph.

Conditions : AA ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), mesitylene (internal standard, 10 mol%), et $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (5 mol%) in acetonitrile (2 mL), heated at the temperature indicated on the y axis for the time indicated on the x axis, under 15 bar of CO. AS yield measured by GC-MS. Each point is a distinct catalytic test.

4.1.2 Attempt to identify side-products obtained during the carbonylation of acrylic acid to succinic anhydride

The usual procedure for a catalytic experiment (see section 4.2) was used in the following conditions: AA ($63 \mu\text{L}$, 1 mmol, 1 eq), $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (17.1 mg, 0.05 mmol, 5 mol%), in toluene-*d*8 (2 mL), heated at 90°C for 18 h under 5 bar of CO. These conditions were chosen since little selectivity towards SA was observed after 6 h (see Table 4), therefore a maximum amount of side-product could be expected after a longer duration.

After cooling the autoclave in an ice bath, depressurizing, and opening it to air, the raw mixture was collected and centrifuged. A transparent, very lightly brown, but almost colorless supernatant was retrieved, while a lilac solid was found at the bottom of the

centrifugation vessel. 0.5 mL of the supernatant was collected for ^1H NMR analysis (see Figure S84, Figure S85, and Figure S86).

The products were quantified thanks to the integrations on the ^1H NMR spectrum, using mesitylene as standard (chosen calibration for the methyl group of mesitylene at $\delta = 2.14$ ppm: $0.9 = 9 \text{ H} \times 0.1 \text{ mmol}$): AA 0.60 mmol (40% conversion), SA 0.05 mmol (5% yield), and PA 0.05 mmol (5% yield, from the hydrogenation of AA). The total mass balance was 70%, no other side-products were identified on the NMR spectrum of the supernatant.

The lilac precipitate was washed with pentane (3 x 1 mL), dried under vacuum. Its infrared spectrum is reported in Figure S91.

4.1.3 Synthesis of the “lilac complex” [Co-AA]

Inside the dry box, in a round-bottom flask, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (136.8 mg, 0.4 mmol, 1 eq) was dissolved in hexane (2 mL). Acrylic acid (0.5 mL, 6.6 mmol, 16.5 eq) was added. The mixture was stirred at $90\text{ }^\circ\text{C}$ ⁵ for 35 min under argon. Over time, the homogenous dark brown solution turned into a heterogeneous mixture, composed of a purple precipitate, insoluble in hexane, and a colorless supernatant. Once the supernatant was completely colorless, the flask was let to cool back at room temperature, and the solvent was evaporated under vacuum. 239.9 mg of a solid with a lilac color was obtained, *i.e.* the “lilac complex”, *i.e.* [Co-AA]. Its infrared spectrum is reported in Figure S90.

4.2 Representative procedure for the carbonylation of β -lactones or α,β -unsaturated acids

Preparation of the autoclave – Before each experiment, the autoclave was thoroughly washed with ethanol (bottom and top part), while the glass tube and the magnetic stirrer were washed with ethanol, acetone, and diluted nitric acid to eliminate any residues of metallic compounds. The bottom part of the autoclave, the glass tube, and the magnetic stirrer were dried in an oven at $120\text{ }^\circ\text{C}$ for at least 30 minutes. The top part was dried as much as possible under a flow of compressed air. The bottom part of the autoclave, a glass tube, and a magnetic stirrer were cooled at room temperature, then the autoclave was locked with a 42 mm wrench. In order to remove any residual trace of washing solvents,

⁵ The boiling point of hexane stands at $69\text{ }^\circ\text{C}$: the neck of the round-bottom flask should be long enough to allow recondensation of the solvent. Alternatively a cooler can be used.

Supporting information

the autoclave was put under vacuum for at least 20 minutes. Finally, the tightness of the autoclave was checked by putting it under pressure for at least 10 minutes and checking if the pressure decreased, and the autoclave was flushed three times with 10 bar of carbon monoxide.

Preparation of the mixture – Inside the dry box, in a vial, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (17.1 mg, 0.05 mmol, 5 mol%) was dissolved in acetonitrile (2 mL), yielding a brown solution. Immediate bubbling (of CO) was observed. After stirring the solution at room temperature for 30 min, *i.e.* until the gas evolution stopped, the homogenous solution turned pale pink. Mesitylene (internal standard, 14 μL , 0.1 mmol), and β -propiolactone (63 μL , 1 mmol) were added in the mixture. The mixture was homogenized, then taken into a syringe. The needle of the syringe was stuck in the septum of a sealed vial to keep the mixture under inert atmosphere during the transfer outside the dry box.

Note: during the preparation, the immediate bubbling of CO was observed only when acetonitrile, acetone, and N,N-dimethylformamide (DMF) were used as solvents.

Injection in the autoclave and start of the reaction – The mixture prepared in the dry box and collected in the syringe was injected quickly in the purged autoclave thanks to the use of a long metallic needle. The autoclave was purged one more time with 10 bar of carbon monoxide. The autoclave was then pressurized at 15 bar, and put in a heating block for 6 h at 90 °C.

End of the reaction and analysis of the raw mixture – The reaction was stopped by cooling the autoclave in an ice bath. After depressurization and unlocking of the autoclave, ethyl acetate, a solvent that solubilizes well succinic anhydride, was added in the glass tube (3 mL of solvent per mmol of β -propiolactone initially injected). According to Yang *et al.*, this volume is twice the minimal amount required to dissolve 1 mmol of SA in ethyl acetate at 288 °K.⁶ After homogenization, the mixture was filtered on a Celite pad, and a sample was collected for GC-MS analysis.

Note 1: actually, succinic anhydride is well soluble in acetonitrile, so in that case, ethyl acetate is not absolutely necessary. Nonetheless, since ethyl acetate was still required for solvents such as toluene, which solubilizes succinic anhydride very poorly, ethyl acetate was added systematically at the end of each reaction, for the sake of consistency of the analysis method.

Note 2: Three samples were analyzed also by NMR: MHP360, MHP373, and MHP383: a sample of the raw mixture, before addition of EtOAc, was collected in a NMR tube, and CDCl₃ was added.

4.3 Scale-up in a large-volume autoclave

Scale-ups were performed in a large-volume autoclave, starting from 5 mmol, and 10 mmol of β -propiolactone (in respectively 10 and 20 mL of acetonitrile). The product was isolated.

Scale-up: 5 mmol – The procedure to prepare the autoclave was similar to the one described in Section 3.1. Inside the dry box, in a vial, [Co₂(CO)₈] (85.5 mg, 0.25 mmol, 5 mol%) was dissolved in acetonitrile (10 mL), yielding a brown solution. Immediate bubbling (of CO) was observed. After stirring the solution at room temperature for 30 min, *i.e.* until the gas evolution stopped, the homogenous solution turned pale pink. Mesitylene (internal standard, 70 μ L, 0.5 mmol, 0.1 eq), and β -propiolactone (360.3 mg, 5 mmol) were added in the mixture. The mixture was homogenized, then taken into a syringe. The needle of the syringe was stuck in the septum of a sealed vial to keep the mixture under inert atmosphere during the transfer outside the dry box. The mixture was injected quickly in the purged autoclave thanks to the use of a long metallic needle. The autoclave was purged one more time with 10 bar of CO. The autoclave was then pressurized at 15 bar with CO, and heated for 8 h at 90 °C. At the end of the reaction, the autoclave was cooled down, then opened. 3 mL of ethyl acetate per mmol of β -propiolactone initially injected were added (15 mL). A small aliquot (100 μ L) of the mixture was collected, filtered on a Celite pad, and diluted in ethyl acetate for a GC-MS analysis. While no β -propiolactone could be detected, 90% of succinic anhydride was obtained. The rough mixture was stirred for 2 h: a precipitate formed. after filtration, the solvent of lightly pink transparent filtrate was evaporated and 409 mg of product was obtained.

Scale-up: 10 mmol – The same steps were followed, starting from 10 mmol of β -propiolactone, in 20 mL of acetonitrile. 83% of SA was measured by GC-MS analysis, and after isolation, 830 mg of product was obtained.

4.4 Experimental data: GC-MS analyses

Some catalytic experiments were repeated several times; in that case, all repetitions are reported in the same entry. The “MHP” column corresponds to the number of the experiment done by the author of this manuscript. If another experimenter has done the test, its initials, with the number of the experiment is reported instead in the “MHP” column; AH: Antonin Homassel.

Table S16 – Carbonylation of PL to SA – results described in Tableau IV-7.

MHP	Entry	Reaction conditions		Analysis			Calibration	PL conversion (%)	SA yield (%)
		Solvent	P (bar)	Area measured after GC-MS analysis					
				Mesitylene	PL	SA			
571	1	Toluene	5	1460439	427169	961081	2023-03-27 2023-01-03	53	44
528	2	Toluene	15	1054816	624307	70108	2023-03-27 2023-01-03	5	4
568	3	Toluene	50	924802	593743	5847	2023-03-27 2023-01-03	< 1	< 1
AH010	4	Anisole	5	1451885	597411	814993	2023-07-06	40	38
AH027	5	Anisole	15	1157218	720890	215596	2023-07-06	9	13
AH026	6	Anisole	50	1050689	714759	4880	2023-07-06	1	< 1
251	7	MeCN	5	1966536	216856	2044948	2021-09-29 2021-11-22	89	73
244	8	MeCN	15	1817437	Traces	2584994	2021-09-29 2021-11-22	> 99	99
AH005				1415318	41812	2048633	2023-07-06	96	99
534	9	MeCN	50	1429119	455385	800332	2023-03-27 2023-01-03	49	38
AH013	10	DMC	5	846551	224561	634425	2023-07-06	61	51
AH014	11	DMC	15	891195	509277	167416	2023-07-06	17	13
AH020	12	DMC	50	1272485	949451	Traces	2023-07-06	< 1	< 1
574	13	1,4-dioxane	5	1345452	Traces	1520012	2023-03-27 2023-01-03	> 99	76

529	14	1,4-dioxane	15	519760	183145	519760	2023-03-27	44	38
							2023-01-03		
569	15	1,4-dioxane	50	929016	618856	929016	2023-03-27	< 1	5
							2023-01-03		
575	16	DME	5	1717116	Traces	1891327	2023-03-27	> 99	74
							2023-01-03		
561	17	DME	15	1350146	84548	1528504	2023-03-27	90	76
							2023-01-03		
563	18	DME	50	876127	206223	919286	2023-03-27	62	71
							2023-01-03		
AH017	19	EtOAc	5	1206361	Traces	1341672	2023-07-06	> 99	76
AH016	20	EtOAc	15	1112888	442288	597715	2023-07-06	42	37
AH022	21	EtOAc	50	1024335	641290	240449	2023-07-06	9	16
577	22	Acetone	5	1243426	Traces	1415455	2023-03-27	> 99	77
							2023-01-03		
236	23	Acetone	15	2008429	553695	1642519	2021-09-29	73	57
							2021-11-22		
594	24	Acetone	50	1505507	675277	637647	2023-03-27	28	29
							2023-01-03		
564	25	THF	5	1213163	Traces	1237789	2023-03-27	> 99	69
							2023-01-03		
562	26	THF	15	1656135	42068	2036500	2023-03-27	96	83
							2023-01-03		
580	27	THF	50	1574284	342077	1354790	2023-03-27	65	58
							2023-01-03		
565	28	DMF	5	1504439	373784	108067	2023-03-27	60	5
							2023-01-03		
530	29	DMF	15	1007261	302435	64264	2023-03-27	52	4
							2023-01-03		
535	30	DMF	50	954595	308580	59323	2023-03-27	48	4
							2023-01-03		
595	31	Toluene/Me CN 95:5	15	1263198	299183	1071548	2023-03-27	62	57
							2023-01-03		

Conditions: PL (0.5 mol·L⁻¹) and mesitylene (internal standard, 10 mol%) with [Co₂(CO)₈] (5 mol%) in solvent (2 mL), heated at 90 °C for 6 h under CO pressure. PL conversions and SA yields measured by GC-MS analysis. n.d.: not detected.

Table S17 – Study of the influence of temperature during the carbonylation of PL to SA – results described in Figure IV-2.

MHP	Entry	Reaction conditions		Analysis					
		T (°C)	t (h)	Area measured after GC-MS analysis			Calibration	PL conversion (%)	SA yield (%)
				Mesitylene	PL	SA			
AH044	1	70	6	1200280	547500	593895	2023-07-06	34	33
AH023	2	90	1	1360153	640039	839316	2023-07-06	31	42
250	3	90	3	1707970	114604	2248779	2021-09-29 2021-11-22	93	92
244	4	90	6	1817437	Traces	2584994	2021-09-29 2021-11-22	> 99	99
AH005				1415318	41812	2048633	2023-07-06	96 Mean = 98	99 Mean = 99
AH004	5	110	1	1320036	182512	1602097	2023-07-06	80	83
AH001	6	110	3	983983	17758	1249673	2023-07-06	97	87
AH048	7	130	1	893943	181948	576712	2023-07-06	70	44
AH043	8	130	3	1077089	71243	855756	2023-07-06	90	54
AH051	9 ^a	70	6	1096822	426169	621335	2023-07-06	43	39
AH053	10 ^a	70	16	792837	Traces	844120	2023-07-06	> 99	73
AH050	11 ^b	110	6	912129	233673	404602	2023-07-06	63	30

Conditions: PL (0.5 mol·L⁻¹) and mesitylene (internal standard, 10 mol%) with [Co₂(CO)₈] (5 mol%) in acetonitrile (2 mL), heated at the indicated temperature for the indicated duration under 15 bar of CO. PL conversions and SA yields measured by GC-MS analysis. n.d.: not detected. ^a In EtOAc, under 5 bar of CO. ^b In toluene, under 5 bar of CO.

Table S18 – Study of the performances of the $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{MeCN}$ catalytic system for the carbonylation of PL at different catalytic loadings – results described in Figure IV-3.

MHP	Entry	Reaction conditions		Analysis					
		x (mol%)	t (h)	Area measured after GC-MS analysis			Calibration	PL conversion (%)	SA yield (%)
				Mesitylene	PL	SA			
AH023	1	5	1	1360153	640039	839316	2023-07-06	31	42
250	2	5	3	1707970	114604	2248779	2021-09-29 2021-11-22	93	92
244	3	5	6	1817437	Traces	2584994	2021-09-29 2021-11-22	> 99	99
AH005				1415318	41812	2048633	2023-07-06	96 Mean = 98	99 Mean = 99
AH033	5	2.5	6	1143768	253822	994122	2023-07-06	68	59
AH024	6	2.5	16	1132053	41267	1519674	2023-07-06	95	92
AH045	7	1	6	1099951	636304	333917	2023-07-06	16	21
AH042	8	1	16	707588	321420	260854	2023-07-06	34	25
AH025	9	1	72	1187213	295174	1036838	2023-07-06	64	60

Conditions: PL ($0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) and mesitylene (internal standard, 10 mol%) with $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (x mol%) in acetonitrile (2 mL), heated at 90°C for the indicated duration under 15 bar of CO.

PL conversions and SA yields measured by GC-MS analysis. n.d.: not detected.

Supporting information

Table S19 – Scale-ups to 5 and 10 mmol for the carbonylation of PL – results described in Schéma IV-27 and Schéma IV-28.

MHP	Entry	Reaction conditions	Analysis				Calibration	PL conversion (%)	SA yield (%)
			Area measured after GC-MS analysis			Mesitylene			
			PL	SA					
643	1	5 mmol 8 h	869545	Traces	1144752	2023-07-06	> 99	90	
651	2	10 mmol 8 h	1013980	not observed	1241350	2023-07-06	> 99	83	

Conditions: PL (0.5 mol·L⁻¹) and mesitylene (internal standard, 10 mol%) with [Co₂(CO)₈] (5 mol%) in acetonitrile (10 or 20 mL), heated at 90 °C for the indicated duration under 15 bar of CO. PL conversions and SA yields measured by GC-MS analysis. n.d.: not detected.

Table S20 – Carbonylation of BBL or GBL to MeSA and GA – results described in Tableau IV-8.

MHP	Entry	Reaction conditions				Analysis				BL conversion (%)	MeSA yield (%)	GA yield (%)
		Lactone	P (bar)	T (°C)	t (h)	Area measured after GC-MS analysis						
						Mesitylene	BL	MeSA	GA			
538	1	BBL	15	90	6	780242	979620	42791	0	< 1	3	0
541	2	BBL	15	110	16	864562	343936	669931	13889	68	48	1
AH003	3	BBL	15	110	39	1487564	243386	1611677	37008	87	67	2
AH008	4	BBL	15	110	72	1315008	104342	1318866	30444	94	62	1
552	5	BBL	15	130	39	1095687	8770	676384	81205	99	38	1
591	6	BBL	50	110	16	1043132	927134	517271	0	29	31	0
636	7	BBL	50	110	72	882406	506168	491849	0	54	34	0
539	8	GBL	15	90	6	1281314	2543631	0	0	< 1	0	0
542	9	GBL	15	110	16	1119973	2288695	0	0	< 1	0	0

Conditions: BBL or GBL (0.5 mol·L⁻¹) and mesitylene (internal standard, 10 mol%) with [Co₂(CO)₈] (5 mol%) in acetonitrile (2 mL), heated at the indicated temperature for the indicated duration under CO pressure. BL conversions, MeSA and GA yields measured by GC-MS analysis. The calibration reference for all these results is 2023-03-31.

Table S21 – Carbonylation of AA to SA – results described in Tableau IV-9.

MHP	Entry	Reaction conditions		Analysis			Calibration	AA conversion (%)	SA yield (%)
		Solvent	P (bar)	Area measured after GC-MS analysis					
				Mesitylene	AA	SA			
548	1 ^a	Toluene	5	959138	865071	52179	2023-01-03	46	4
439	2 ^a	Toluene	15	35185434	32991200	14950684	2022-11-24	53	26
543	3 ^a	Toluene	50	654517	403101	190452	2023-01-03	63	20
AH037	4	Anisole	5	995681	1064397	121893	2023-01-03 2023-07-06	36	8
AH035	5	Anisole	15	1048861	714571	391321	2023-01-03 2023-07-06	59	25
AH030	6	Anisole	50	1113008	762905	492244	2023-01-03 2023-07-06	59	30
546	7 ^a	MeCN	5	575958	n.d.	167698	2023-01-03	n.d.	20
165	8 ^a	MeCN	15	1730281	234686	1737297	2021-03-24	86	62
AH034				1119969	356905	848508	2023-01-03 2023-07-06	81	52
646	9 ^a	MeCN	50	1279320	762622	1011181	2023-01-03 2023-07-06	Mean = 84 64	Mean = 57 54
AH039				1212948	604532	883035	2023-01-03 2023-07-06	70	50
AH041	10	DMC	5	1096635	1024314	169068	2023-01-03 2023-07-06	Mean = 67 44	Mean = 52 11
AH036	11	DMC	15	1018939	239309	818257	2023-01-03 2023-07-06	86	55
AH032	12	DMC	50	1313377	1323015	546875	2023-01-03 2023-07-06	39	28
550	13 ^a	1,4-dioxane	5	719450	473470	183216	2023-01-03	60	17
219	14 ^a	1,4-dioxane	15	2530708	n.d.	1176817	2021-09-02	n.d.	27
544	15	1,4-dioxane	50	563287	518007	119868	2023-01-03	45	14
555	16 ^a	DME	5	248621	n.d.	91266	2023-01-03	n.d.	25
207	17 ^a	DME	15	3605634	n.d.	1867795	2021-09-02	n.d.	30
545	18	DME	50	751901	417527	405306	2023-01-03	67	36
AH040	19	EtOAc	5	1127036	1056730	214875	2023-01-03 2023-07-06	43	13
197	20 ^a	EtOAc	15	4898106	n.d.	3554482	2021-09-02	n.d.	42

Supporting information

AH029	21	EtOAc	50	1122049	883459	522383	2023-01-03 2023-07-06	53	32
559	22 ^a	Acetone	5	2158497	1885934	752225	2023-01-03	47	24
231	23	Acetone	15	1746728	Traces	1966190	2021-09-02	> 99	65
558	24 ^a	Acetone	50	1406829	399499	1360835	2023-01-03	83	65
554	25 ^a	THF	5	629958	n.d.	156733	2023-01-03	n.d.	17
195	26 ^a	THF	15	4174098	n.d.	1760494	2021-09-02	n.d.	24
549	27	THF	50	1330627	740474	688603	2023-01-03	66	35
556	28	DMF	5	1413688	1728030	0	2023-01-03	26	0
209	29	DMF	15	4101350	n.d.	0	2021-09-02	n.d.	0
557	30	DMF	50	1306547	1773790	0	2023-01-03	18	0

Conditions: AA (0.5 mol·L⁻¹) and mesitylene (internal standard, 10 mol%) with [Co₂(CO)₈] (5 mol%) in solvent (2 mL), heated at 90 °C for 6 h under CO pressure. AA conversions and SA yields measured by GC-MS analysis. n.d.: not detected. ^aTraces of PA detected.

Table S22 – Study of the influence of temperature during the carbonylation of AA to SA – results described in Figure S81.

MHP	Entry	Reaction conditions		Analysis					
		T (°C)	t (h)	Area measured after GC-MS analysis			Calibration	AA conversion (%)	SA yield (%)
				Mesitylene	AA	SA			
647	1 ^a	90	3	940111	602973	511252	2023-01-03 2023-07-06	61	37
165 AH034	2 ^a	90	6	1730281 1119969	234686 356905	1737297 848508	2021-03-24 2023-01-03 2023-07-06	86 81 Mean = 84	62 52 Mean = 57
171	3 ^a	90	18	1585156	130911	1548440	2021-03-24	91	61
213	4	30	18	2667982	2747883	0	2021-09-02	35	0
211	5 ^a	70	6	2801163	n.d.	2052066	2021-09-02	n.d.	42
205	6 ^a	110	3	4114741	n.d.	2256573	2021-09-02	n.d.	32
203	7 ^a	150	3	3424445	2889241	591259	2021-09-02	n.d.	10

Conditions: AA (0.5 mol·L⁻¹) and mesitylene (internal standard, 10 mol%) with [Co₂(CO)₈] (5 mol%) in acetonitrile (2 mL), heated at the indicated temperature for the indicated duration under 15 bar of CO. AA conversions and SA yields measured by GC-MS analysis. ^aTraces of PA detected.

Table S23 – Carbonylation of MA and CA to MeSA and GA – results described in Tableau IV-10.

MHP	Entry	Reaction conditions					Analysis				Calibration	Acid conversion (%)	MeSA yield (%)	GA yield (%)
		Acid	x (mol%)	P (bar)	T (°C)	t (h)	Area measured after GC-MS analysis							
							Mesitylene	Acid	MeSA	GA				
242	1	CA	5	5	90	6	1815375	2719796	283416	not detected	2021-11-23	33	7	0
233	2	CA	5	15	90	6	1672867	2898006	499001	20460	2021-11-23	26	13	Traces
240	3	CA	5	50	90	6	1862634	3217883	88323	not detected	2021-11-23	26	2	0
237	4	CA	5	15	110	6	2010509	2571399	730963	44493	2021-11-23	40	16	Traces
245	5	CA	5	15	110	20	2156211	1948787	1139579	122721	2021-11-23	54	23	Traces
238	6	CA	5	15	150	6	1957546	3136463	233119	41928	2021-11-23	30	5	Traces
360	7	CA	10	15	110	6	41381405	37503297	37216282	1885586	2022-10-14	76	46	3
373	8	CA	10	15	110	18	41960093	8161017	48660394	3193422	2022-10-14	95	59	4
344	9	CA	10	15	110	100	44334477	0	59758555	1003470	2022-10-14	> 99	68	1
241	10	MA	5	15	90	6	1952853	3436563	217268	0	2021-11-23	n.d.	5	0
345	11	MA	10	15	110	100	39592576	20310921	22466851	0	2022-10-14	70	29	0

Conditions: acid (0.5 mol·L⁻¹) and mesitylene (internal standard, 10 mol%) with [Co₂(CO)₈] (x mol%) in acetonitrile (2 mL), heated at the indicated temperature for the indicated duration under the indicated pressure of CO. Conversions and yields measured by GC-MS analysis. n.d.: not determined.

4.5 Experimental data: NMR spectra

4.5.1 Scale-up of the carbonylation of PL to SA

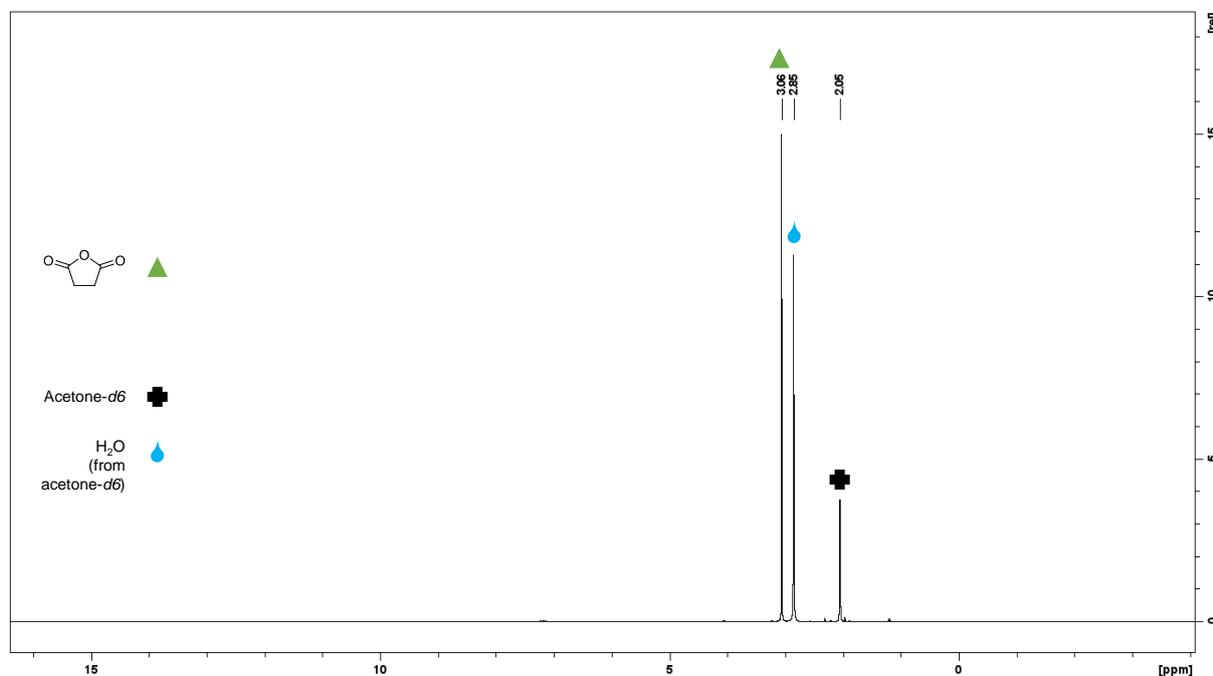


Figure S82 – ¹H NMR spectrum of the purified product obtained after the 5-mmol scale-up, in acetone-d₆ (MHP643).

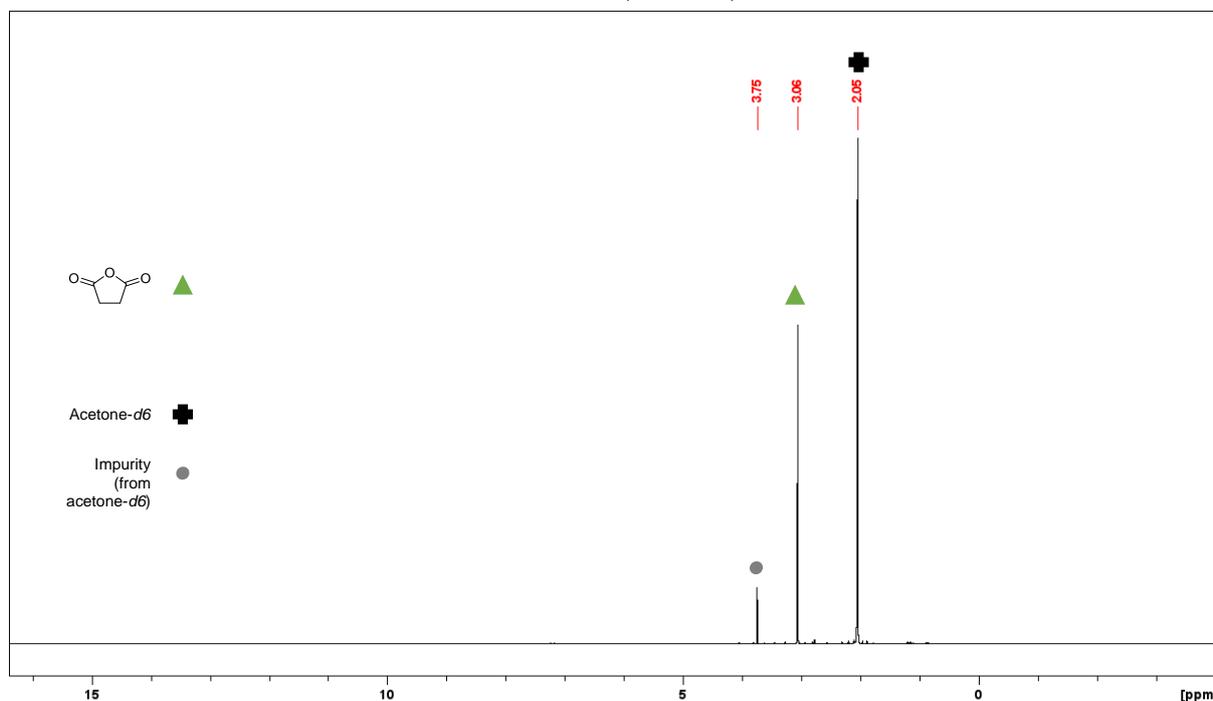
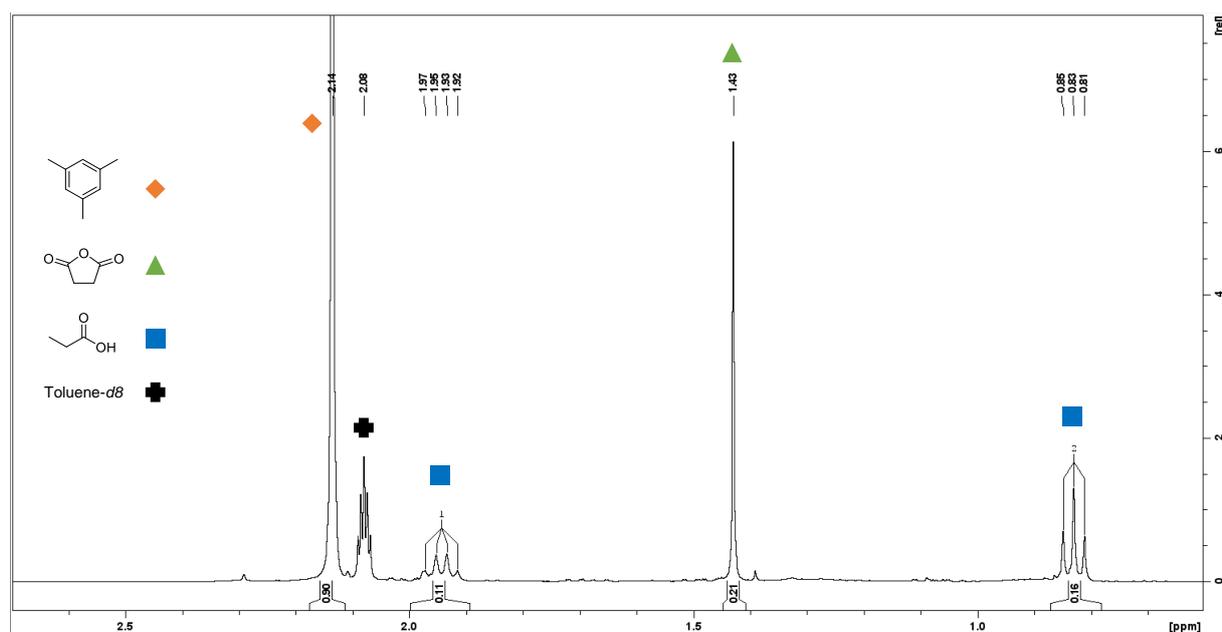


Figure S83 – ¹H NMR spectrum of the purified product obtained after the 5-mmol scale-up, in acetone-d₆ (MHP643).

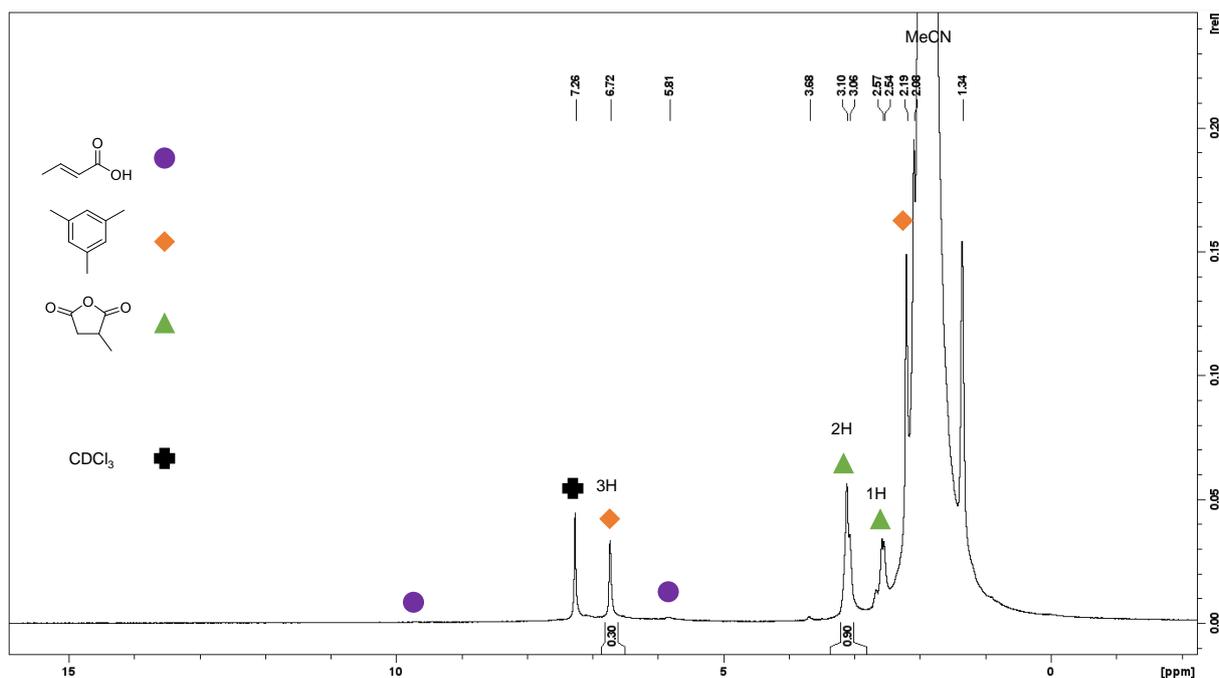
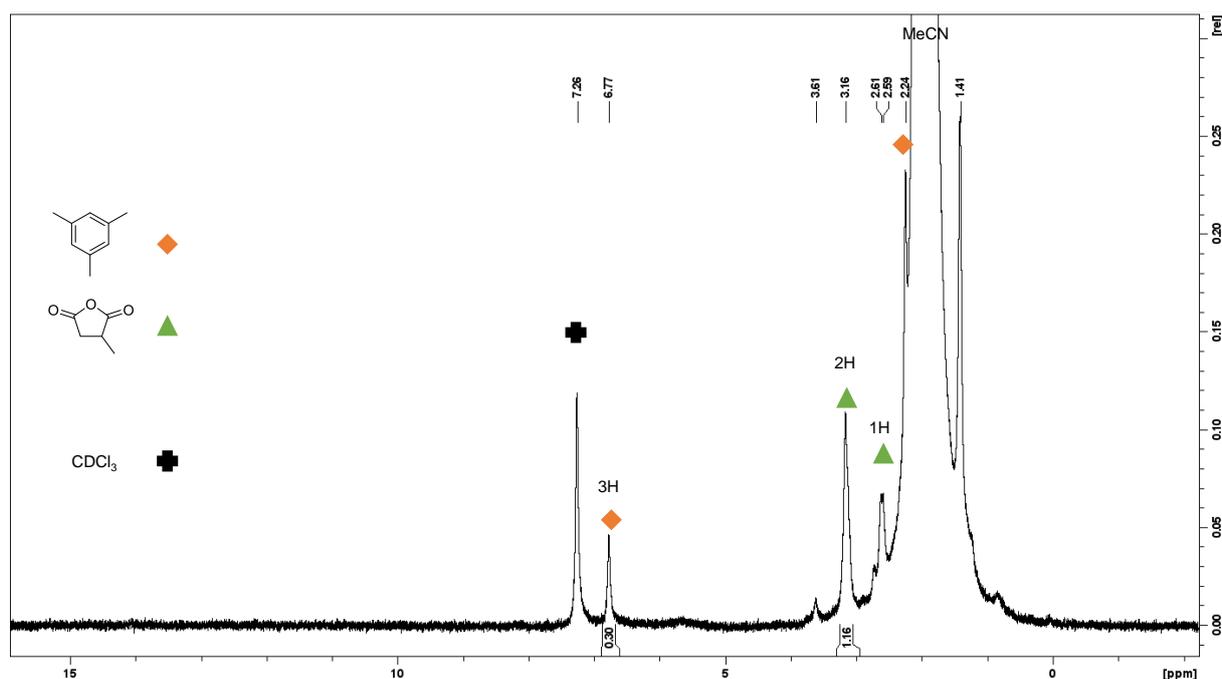
Figure S86 – ^1H NMR spectrum – from 0.0 to 2.5 ppm.

4.5.3 Quantification of the amount of carbonylation products

For derivatives of acrylic acid, such as pent-2-enoic acid, quantification by NMR was preferred to avoid additional calibrations by GC-MS. To ascertain the validity of the quantification by NMR, samples of the raw mixture (before addition of ethyl acetate) after the carbonylation of crotonic acid were collected in a NMR tube, and CDCl_3 was added. The NMR yield of MeSA was then compared to the GC-MS yield.

Two samples were analyzed, MHP360 and MHP373 (Figure S87 and Figure S88; for conditions see Table S23, entries 7 and 8). All peaks were not attributed, due to the uncertainty of their position. In both cases, the peaks of CA were barely visible, although in MHP360 it was expected from the GC-MS analyses to observe 24% of CA, and in MHP373 it was expected to observe 5% of CA. Measuring the conversion of the substrate using this method is thus not possible.

The yield of MeSA was calculated following this procedure: the aryl peak of mesitylene ($\delta = 6.72$ ppm) was integrated and calibrated at 0.3 (0.1 mmol introduced \times 3 H); the 2 H peak of MeSA ($\delta = 3.08$ ppm) was then integrated. The corresponding integration was divided by 2 (2 H) to get the molar amount of product, then multiplied by 100 to get the yield.

Figure S87 – ^1H NMR of MHP360.Figure S88 – ^1H NMR of MHP373.

The NMR yields of MeSA in MHP360 and MHP373 were then equal to respectively 45 and 58%, which are in line with the corresponding GC-MS yields: 46 and 59%.

The same method was applied to the carbonylation of penten-2-ic acid in the following conditions (MHP383, Figure S89): penten-2-ic acid (100 μL , 1 mmol, 0.5 mol·L⁻¹), [Co₂(CO)₈] (34.2 mg, 0.1 mmol, 10 mol%), mesitylene (14 μL ,

0.1 mmol, 10 mol%), MeCN (2 mL). The yield of ethylsuccinic anhydride was then measured at 57%, and, like for CA, penten-2-oic acid was not detected.

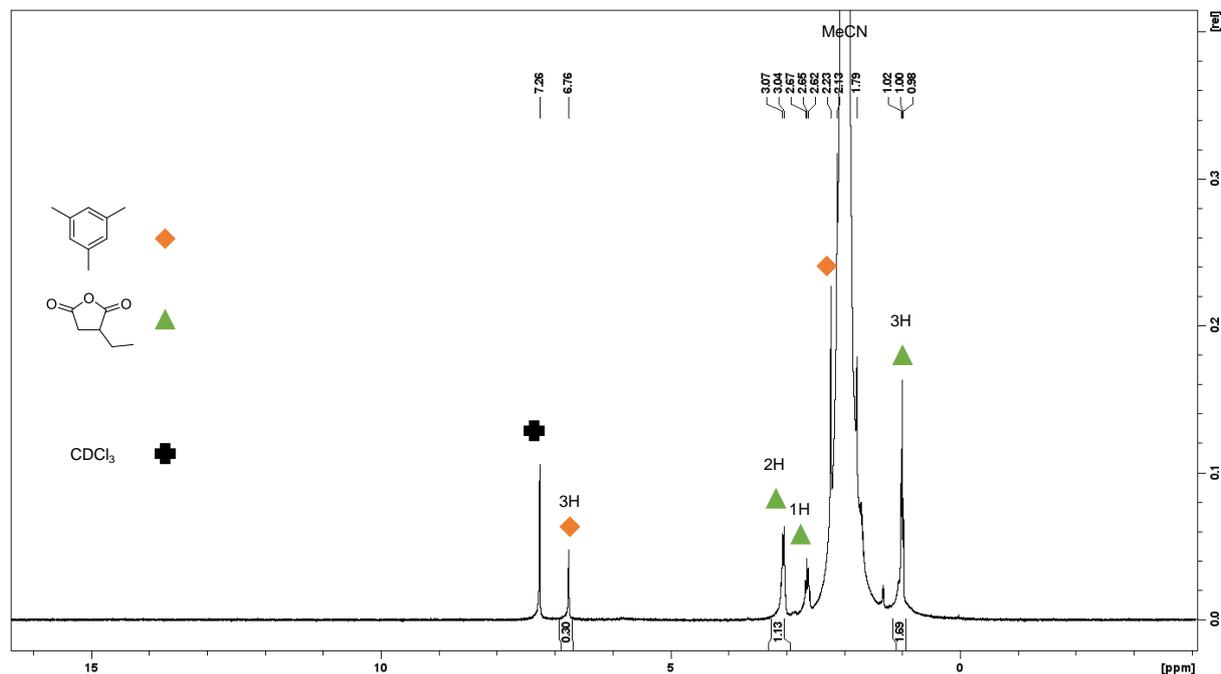


Figure S89 – ^1H NMR of MHP383.

The presence of the peak of the non-deuterated acetonitrile causes this method to be not completely satisfactory: identification of the anhydrides of 5 or 6-membered rings is not really possible.

Other options would be either to use deuterated acetonitrile for those reactions, which is a quite expensive solution, or to isolate the products, or to perform calibrations in GC-MS, provided that the anhydrides are commercially available, or easily synthesized.

4.6 Experimental data: infrared spectra

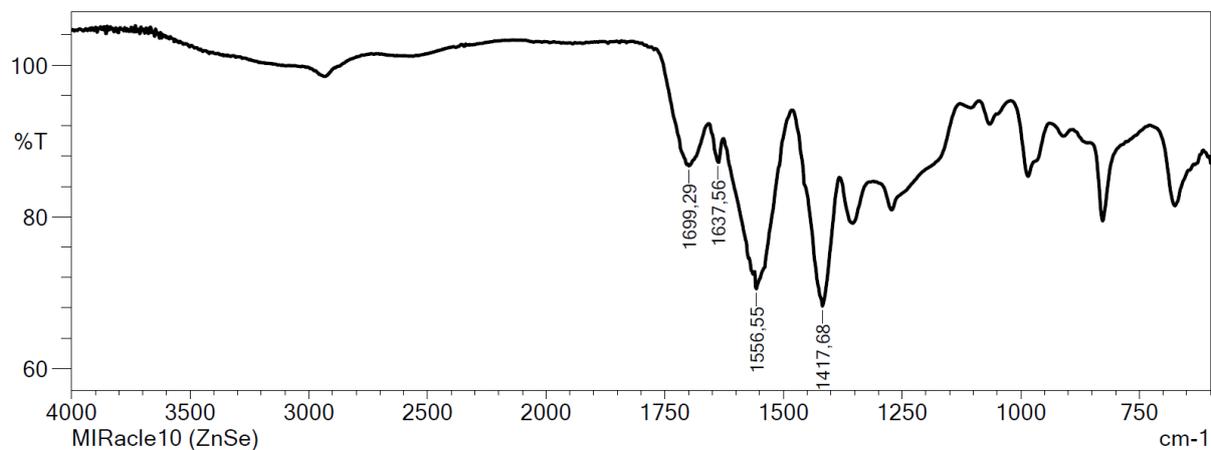


Figure S90 – Infrared spectrum of [Co-AA].

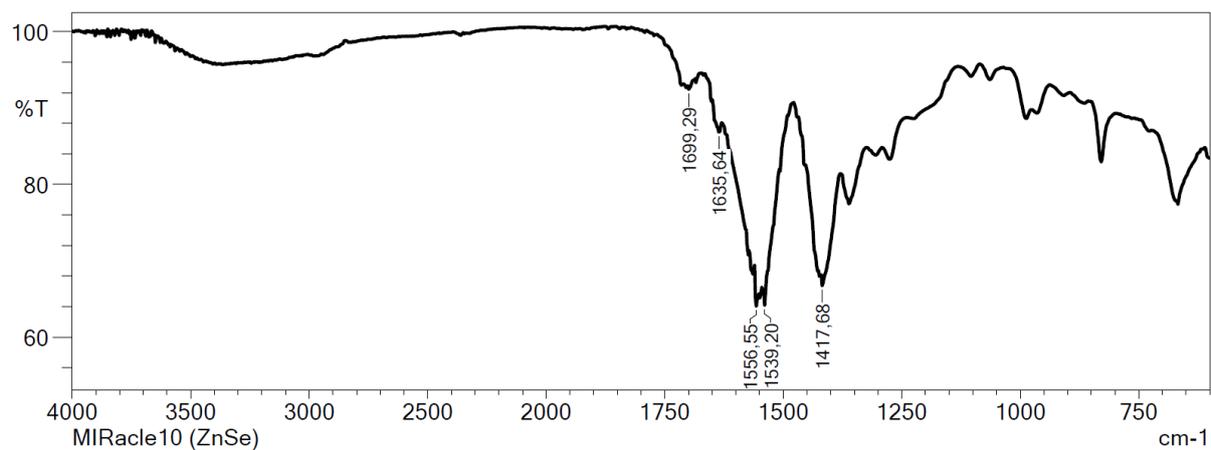


Figure S91 – Infrared spectrum of the lilac solid obtained after carbonylation of AA.

5 Supporting information for Chapter 5

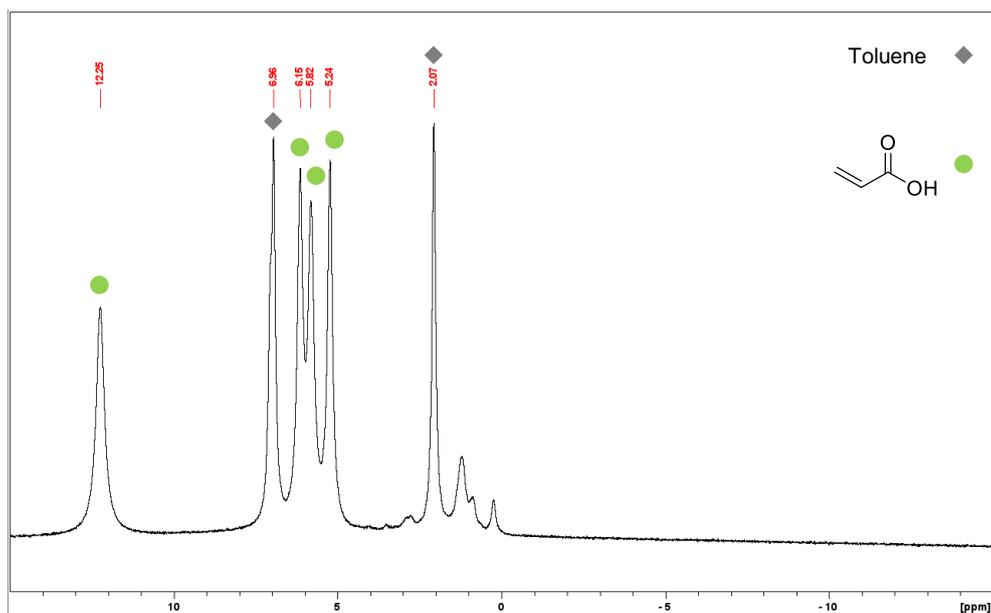
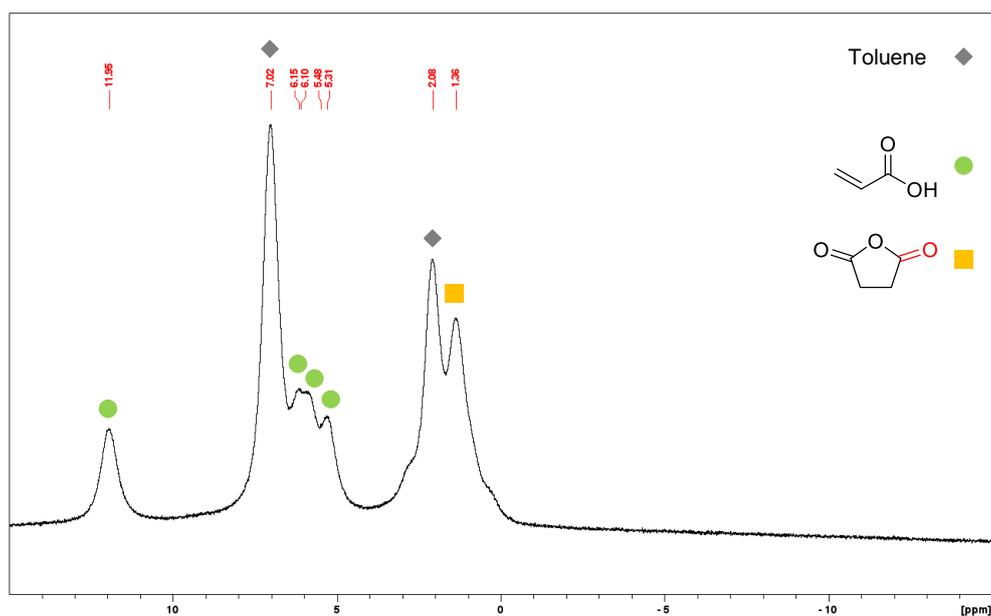
5.1 Computational details

Calculations were performed using the Gaussian16 suite of software.⁶ The MN-15L functional was used in conjunction with the Def2TZVP/W06 basis set for all atoms.¹⁰⁻¹² All geometries were fully optimized without any symmetry or geometry constraints. Harmonic vibrational analyses were performed to confirm and characterize the structures as minima or transition states. Free energies were calculated within the harmonic approximation for vibrational frequencies. The effects of the solvation by toluene were included in the energy calculations using the SMD model through single point calculations on the gas-phase optimized geometry.¹³ Geometries and thermodynamic parameters are available upon request.

5.2 Stoichiometric experiments

[Co₂(CO)₈]/AA – Inside the glovebox under argon, in a Young NMR tube, [Co₂(CO)₈] (17.1 mg, 0.05 mmol) was dissolved in toluene-*d*₈ (1 mL), yielding a dark brown solution. Acrylic acid (3.5 μL, 0.05 mmol) was added. An ¹H NMR analysis was run (Figure S92). The tube was spinned for several hours at room temperature, and further ¹H NMR analysis were run regularly at t = 15 h (Figure S93), t = 24 h (Figure S94), t = 40 h (Figure S95), t = 50 h (Figure S96), and t = 65 h (Figure S97). No cobalt hydride was detected, and succinic anhydride (SA) was observed. A purple precipitate was formed. The tube was then left unmoved for 3 days, to let the solid decant at the bottom of the tube. Another ¹H NMR analysis was then run (Figure S98). The content of the tube was then transferred in a vial for a GC-MS analysis, and mesitylene was added (14 μL, 0.1 mmol). No acrylic acid could be detected. The area of mesitylene is 2752207; the area of succinic anhydride is 66623. The yield of SA is thus 19% (calibration 2022-05-03).

⁶ Frisch, M. J. et al. Gaussian 16 Revision C.01. at (2016).

Figure S92 – ¹H NMR spectrum of the stoichiometric mixture of [Co₂(CO)₈] and AA, t = 0 (toluene-*d*₈).Figure S93 – ¹H NMR spectrum of the stoichiometric mixture of [Co₂(CO)₈] and AA, t = 15 h (toluene-*d*₈).

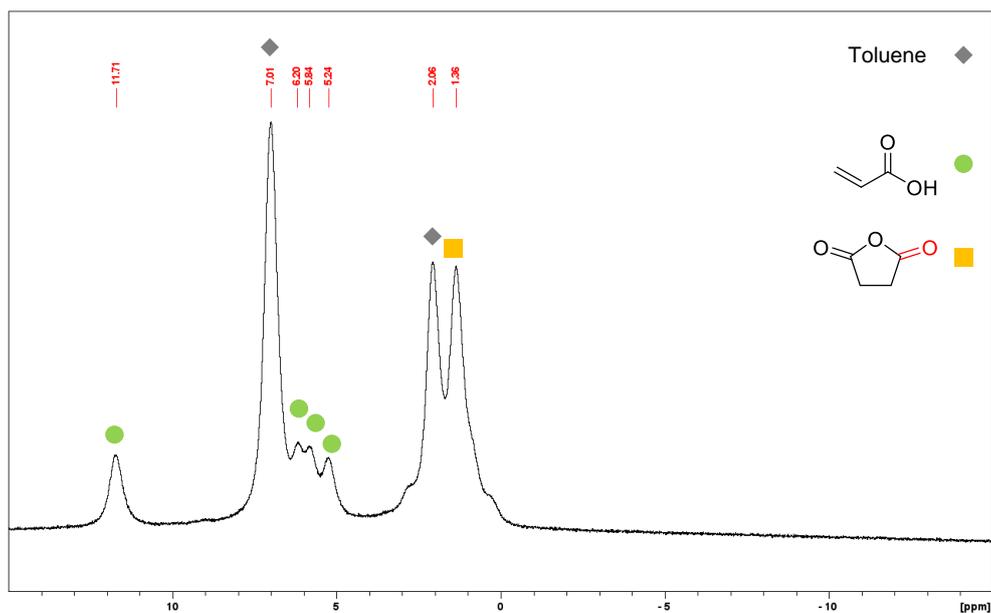


Figure S94 – ^1H NMR spectrum of the stoichiometric mixture of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ and AA, $t = 24$ h ($\text{toluene-}d_8$).

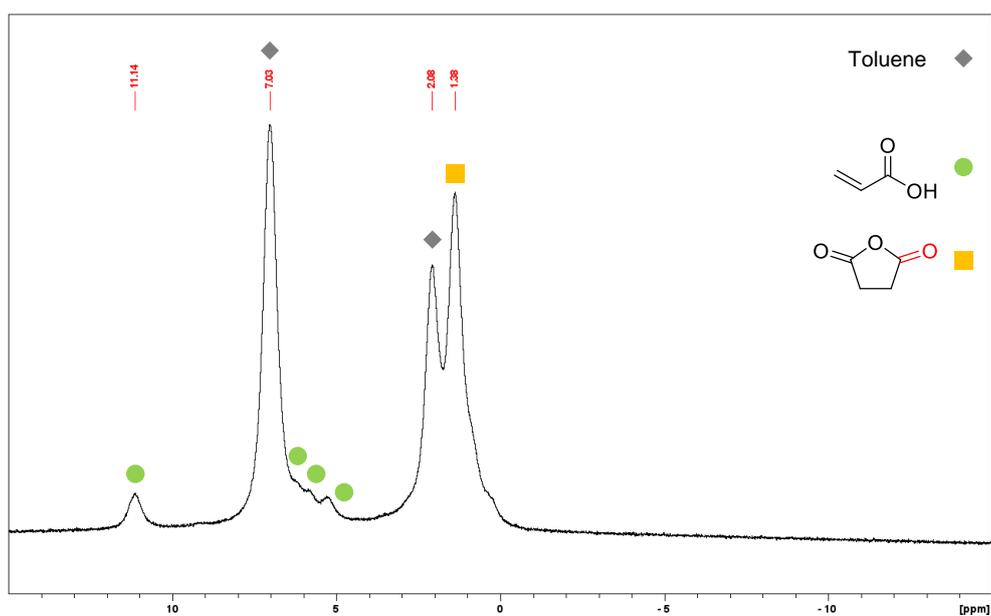
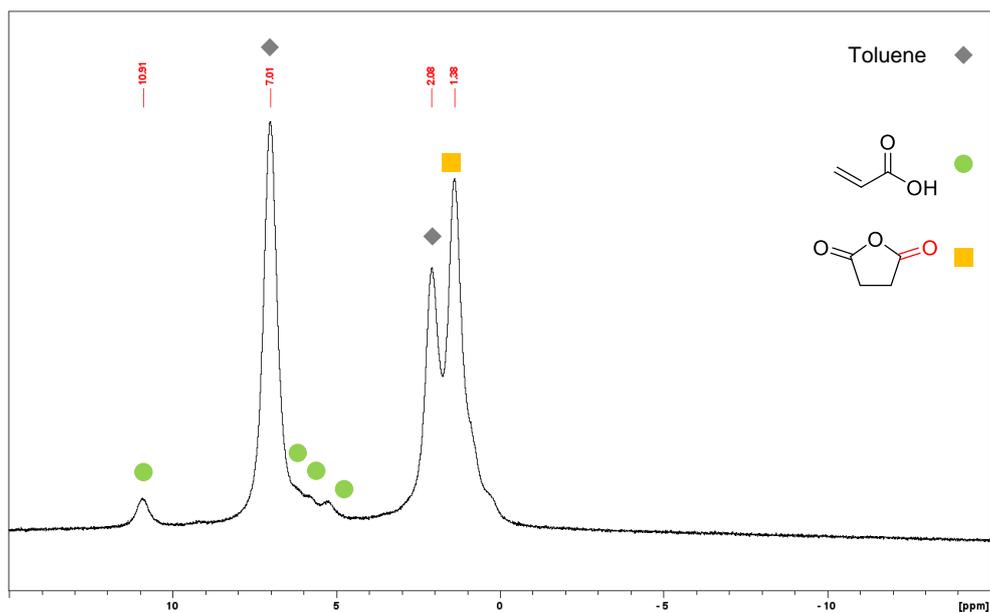
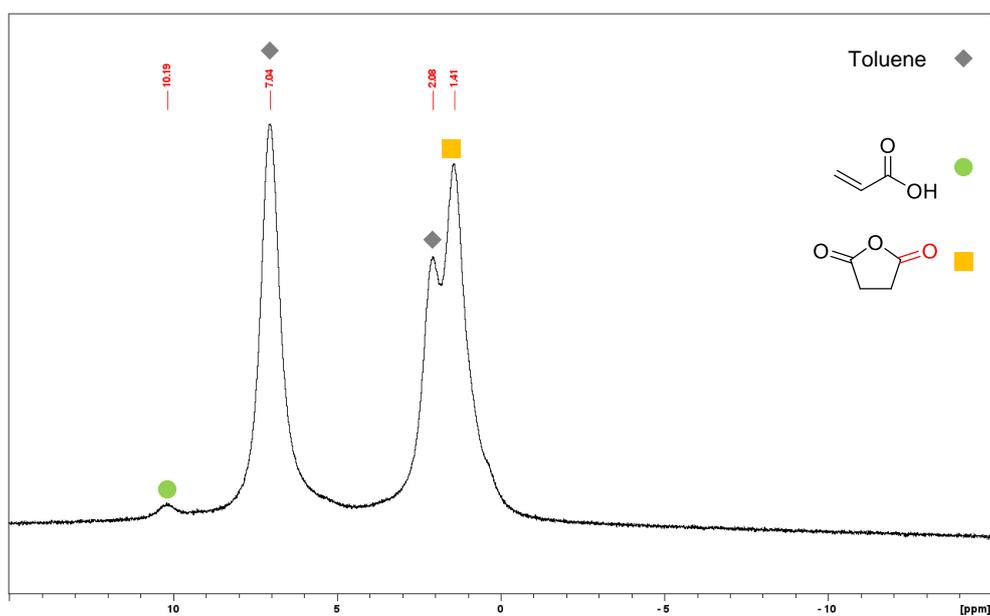


Figure S95 – ^1H NMR spectrum of the stoichiometric mixture of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ and AA, $t = 40$ h ($\text{toluene-}d_8$).

Figure S96 – ^1H NMR spectrum of the stoichiometric mixture of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ and AA, $t = 50$ h (toluene- d_8).Figure S97 – ^1H NMR spectrum of the stoichiometric mixture of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ and AA, $t = 65$ h (toluene- d_8).

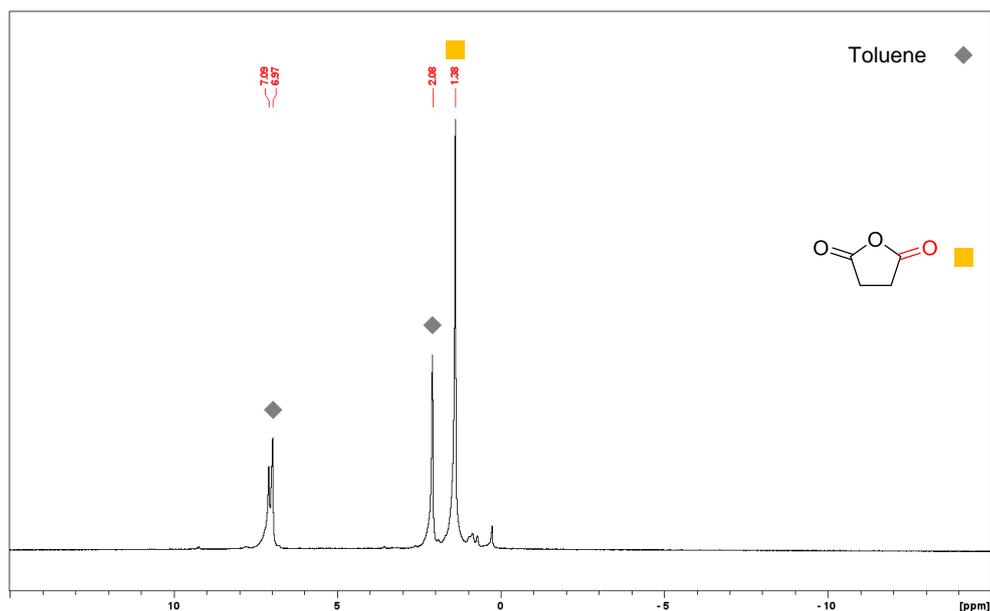


Figure S98 – ^1H NMR spectrum of the stoichiometric mixture of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ and AA, after decantation of the purple solid (toluene- d_8).

$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ /propionic acid/methyl acrylate – Inside the glovebox under argon, in a Young NMR tube, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (17.1 mg, 0.05 mmol) was dissolved in toluene- d_8 (1 mL), yielding a dark brown solution. Propionic acid (3.5 μL , 0.05 mmol) was added. The mixture was analyzed by ^1H NMR (Figure S99). The tube was heated for 1 h, then the content was analyzed (Figure S100). At room temperature, methyl acrylate (4.5 μL , 0.05 mmol) was added (Figure S101).

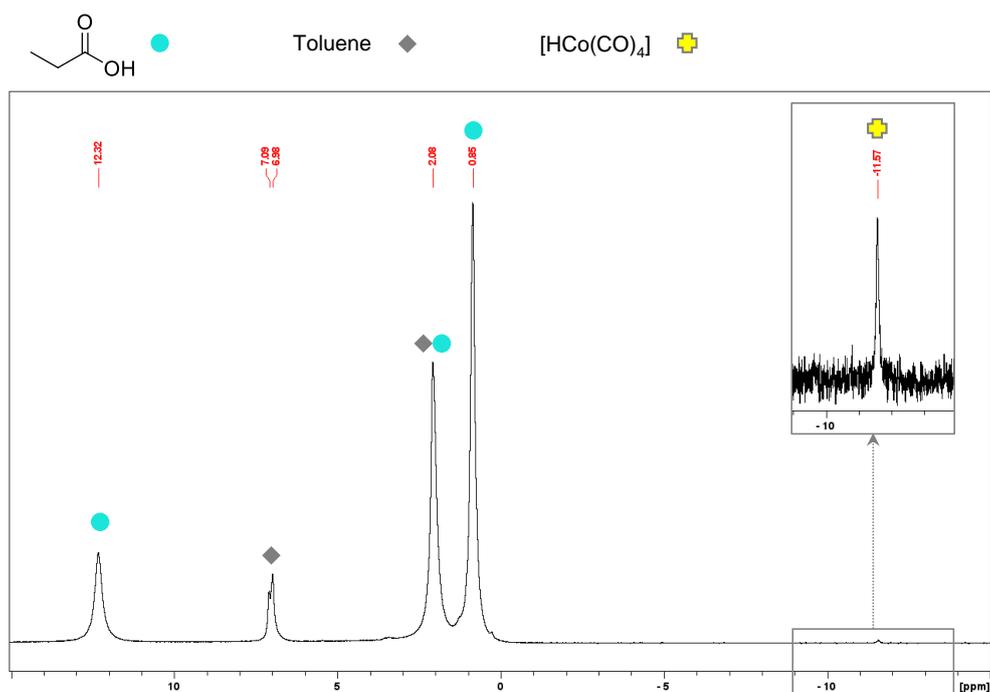


Figure S99 – ^1H NMR spectrum of the stoichiometric mixture of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ and PA (toluene- d_8).

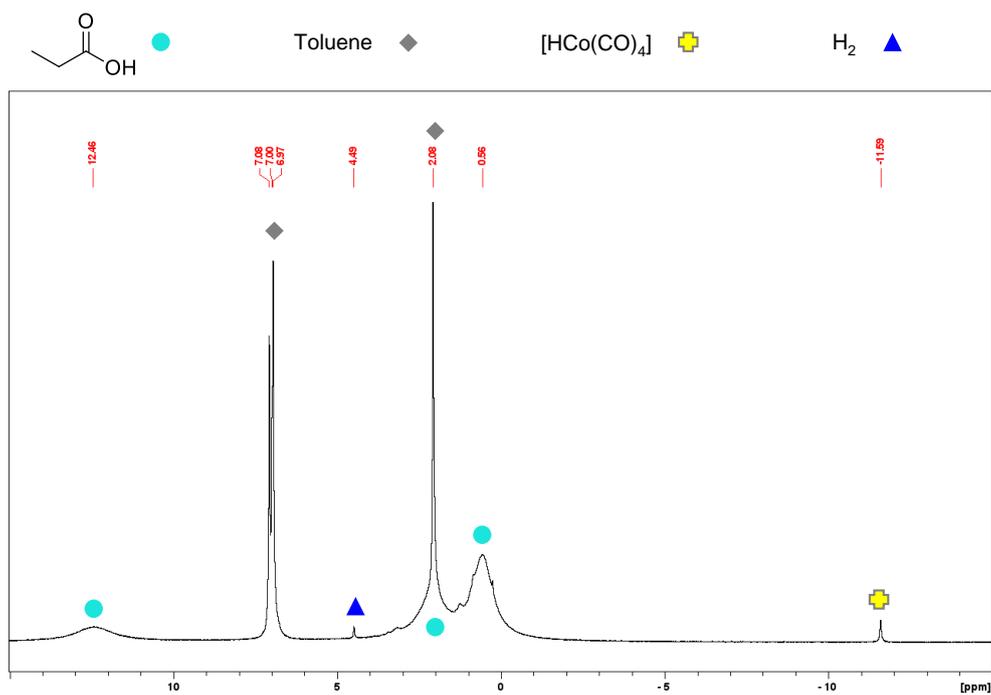


Figure S100 – ^1H NMR spectrum of the stoichiometric mixture of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ and PA, after 1 h at 90°C ($\text{toluene-}d_8$).

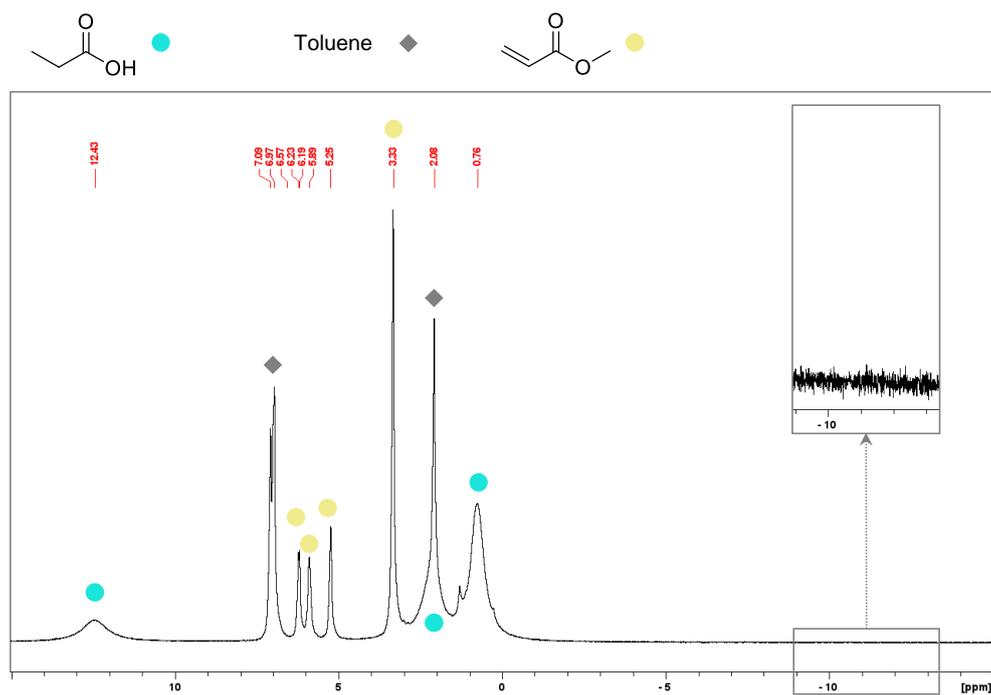


Figure S101 – ^1H NMR spectrum of the stoichiometric mixture of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ and PA, after 1 h at 90°C , and stoichiometric addition of methyl acrylate ($\text{toluene-}d_8$).

Preparation of $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{dcpe})]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ – Inside the glovebox, under argon, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (64.3 mg, 0.2 mmol) and dcpe (84.6 mg, 0.2 mmol) were dissolved in toluene (2 mL). After stirring for 5 min and evolution of gas, a yellow precipitate was formed. The

Supporting information

brown supernatant was removed. The solid was washed with pentane (3 x 1 mL). The solvent was removed under vacuum. 138.1 mg of a yellow solid was obtained (94%). A sample was dissolved in THF-*d*₈ and analyzed by ¹H and ³¹P NMR (Figure S102 and Figure S103). In a separate experiment, in a Young NMR tube, [Co₂(CO)₈] (3.4 mg, 0.01 mmol) and dcpe (4.2 mg, 0.01 mmol) were dissolved in toluene-*d*₈ (0.5 mL). After 5 min and evolution of gas, a yellow precipitate was formed, with a brown supernatant. The content of the tube was analyzed by ¹H and ³¹P NMR (Figure S104 and Figure S105).

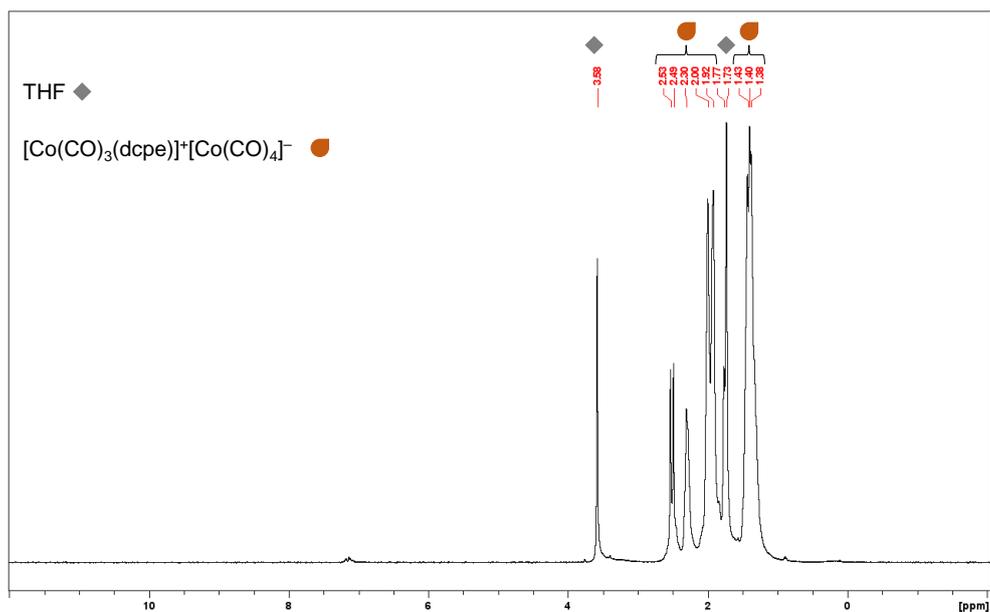


Figure S102 – ¹H NMR spectrum of [Co(CO)₃(dcpe)]⁺[Co(CO)₄]⁻ (THF-*d*₈).

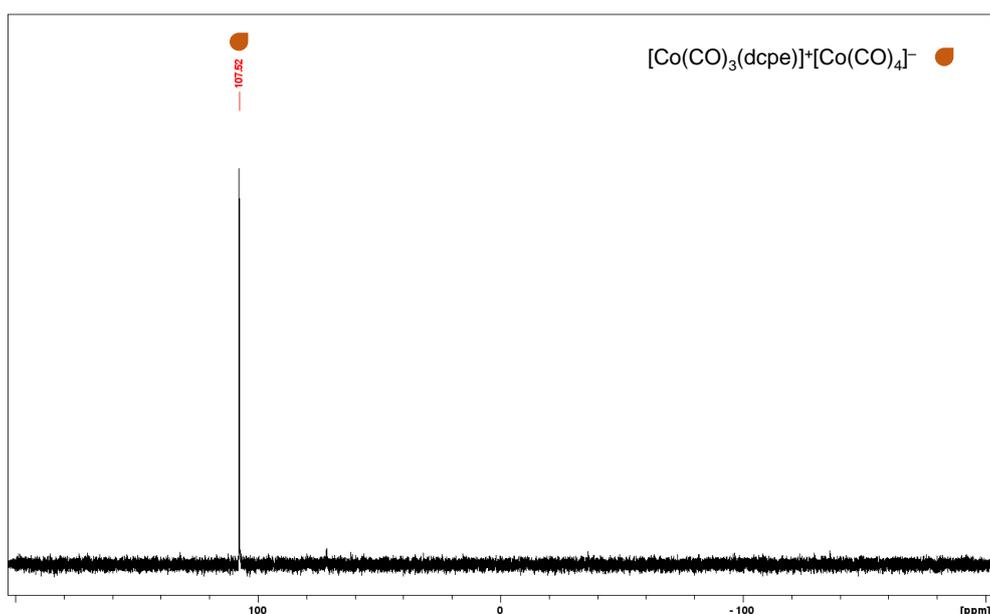


Figure S103 – ³¹P{¹H} NMR spectrum of [Co(CO)₃(dcpe)]⁺[Co(CO)₄]⁻ (THF-*d*₈).

Supporting information

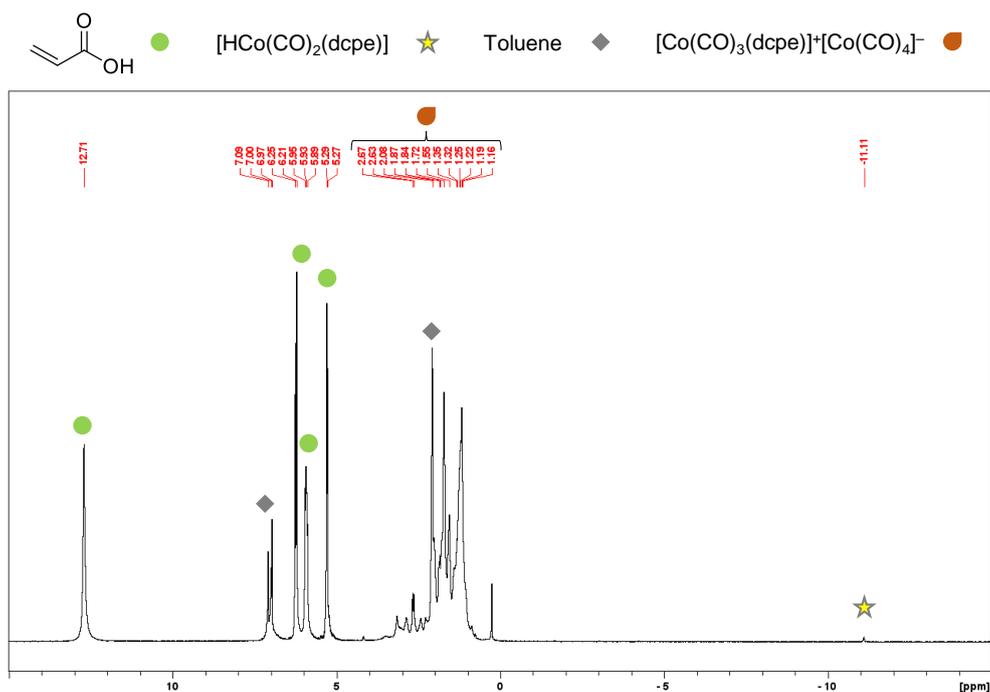


Figure S106 – ^1H NMR spectrum of the stoichiometric mixture of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, dcpe, and AA (toluene- d_8).
This mixture in toluene is heterogenous: all species present in the tube might not be visible.

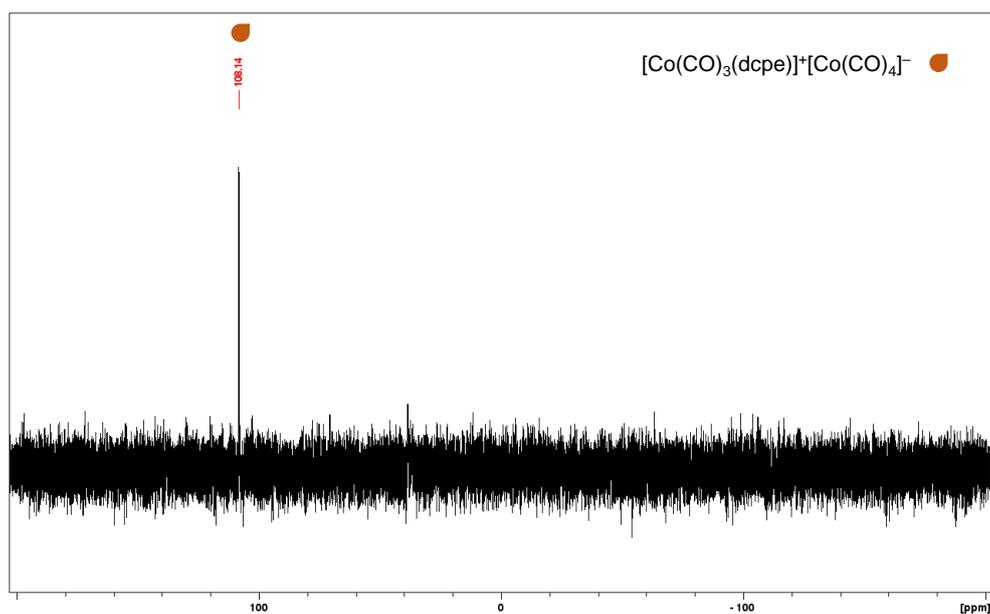


Figure S107 – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the stoichiometric mixture of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, dcpe, and AA (toluene- d_8).
This mixture in toluene is heterogenous: all species present in the tube might not be visible.

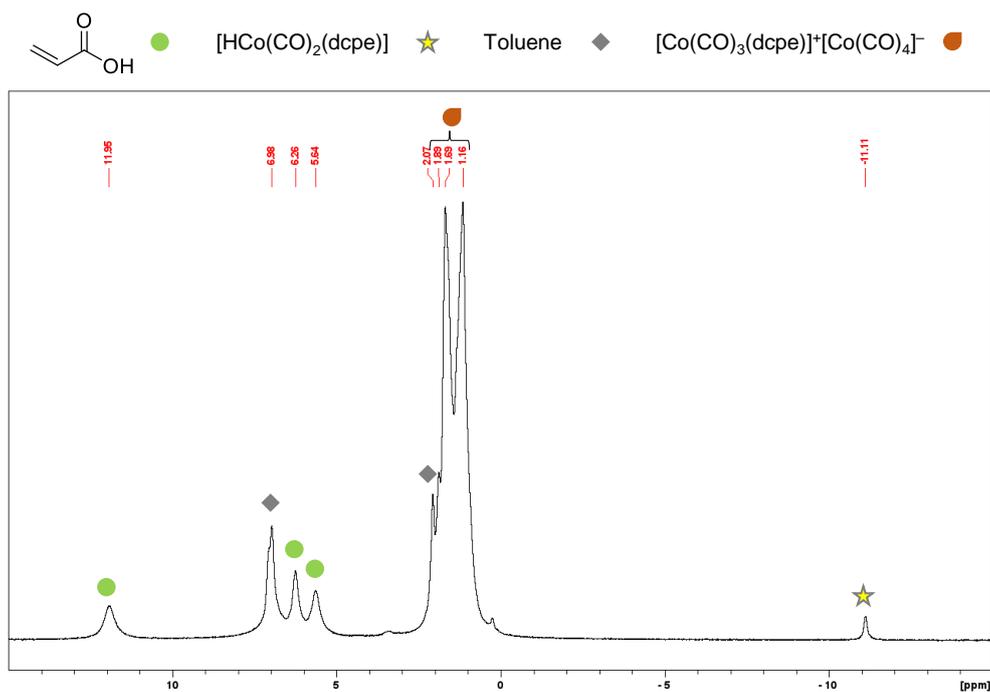


Figure S108 – ^1H NMR spectrum of the stoichiometric mixture of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, dcpe, and AA, after 1 h at $90\text{ }^\circ\text{C}$ (toluene- d_8).

This mixture in toluene is heterogenous: all species present in the tube might not be visible.

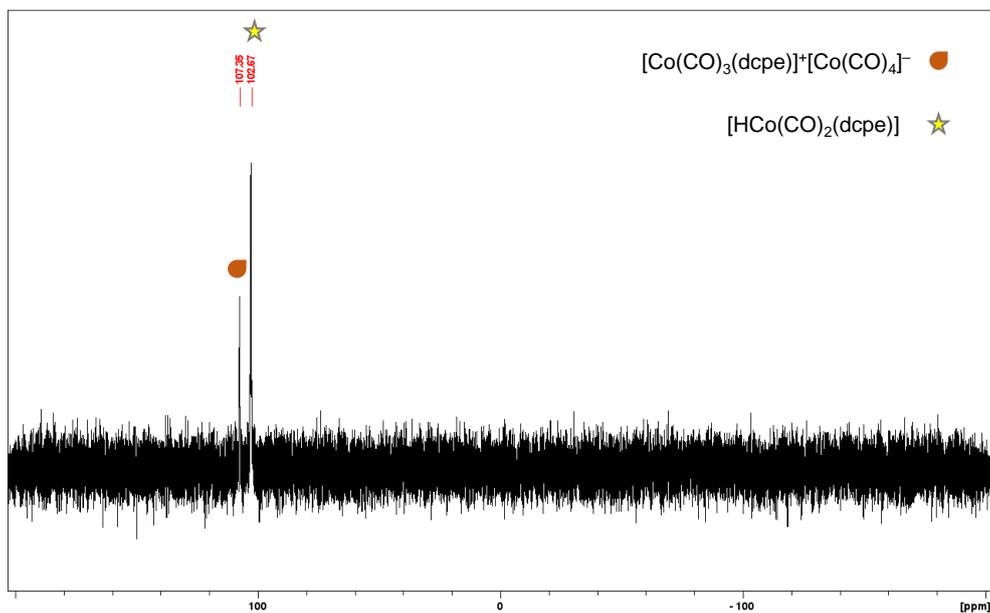


Figure S109 – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the stoichiometric mixture of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, dcpe, and AA, after 1 h at $90\text{ }^\circ\text{C}$ (toluene- d_8).

This mixture in toluene is heterogenous: all species present in the tube might not be visible.

Supporting information

$[Co_2(CO)_8]/dcpe/PA$ – Inside the glovebox, under argon, in a Young NMR tube, $[Co(CO)_3(dcpe)]^+[Co(CO)_4]^-$ (18.6 mg, 0.05 mmol), prepared as described above, was dissolved in toluene- d_8 , and PA (37 μ L, 0.5 mmol) was added. The tube was heated at 90 °C, and the reaction was followed by 1H and ^{31}P NMR analyses (Figure S110). After about 20 h of heating, pink crystals appeared. At the end of the experiment, they were collected and identified by XRD as the coordination polymer $[Co(propionate)_2]_2$.

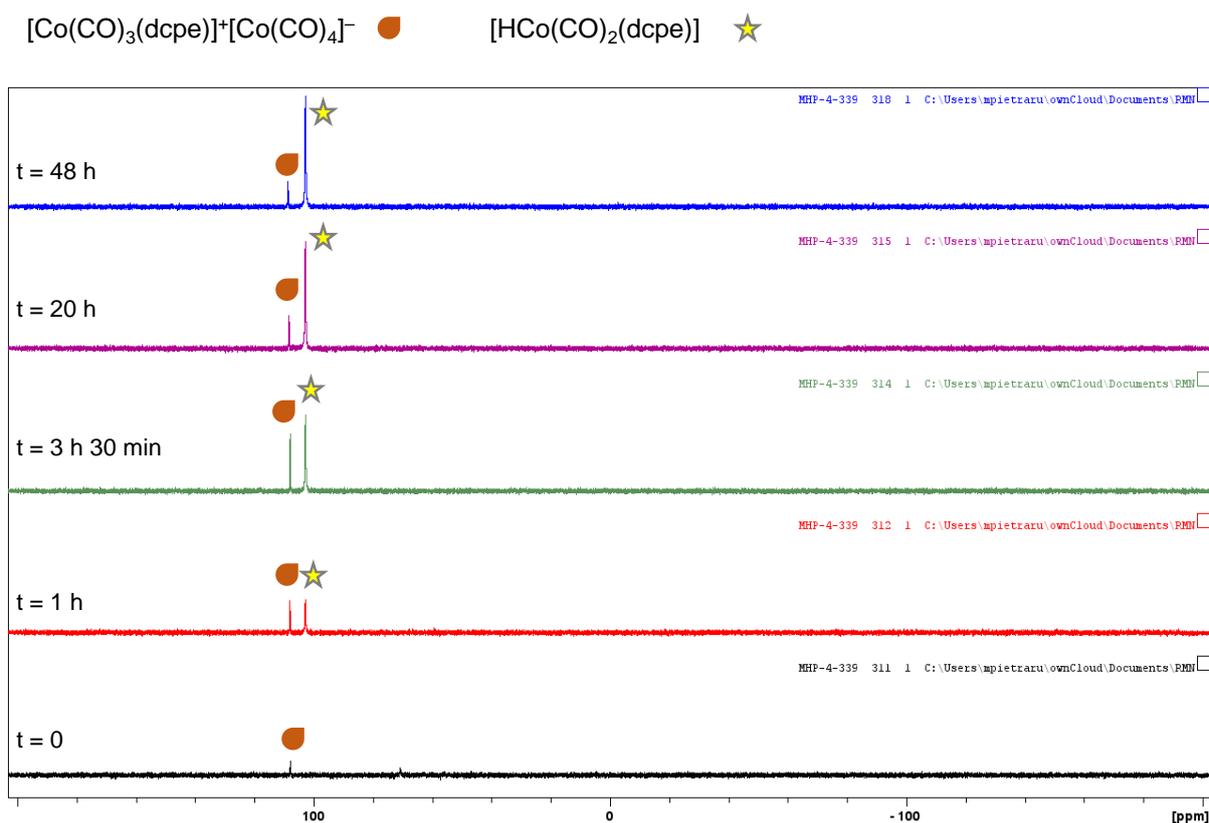
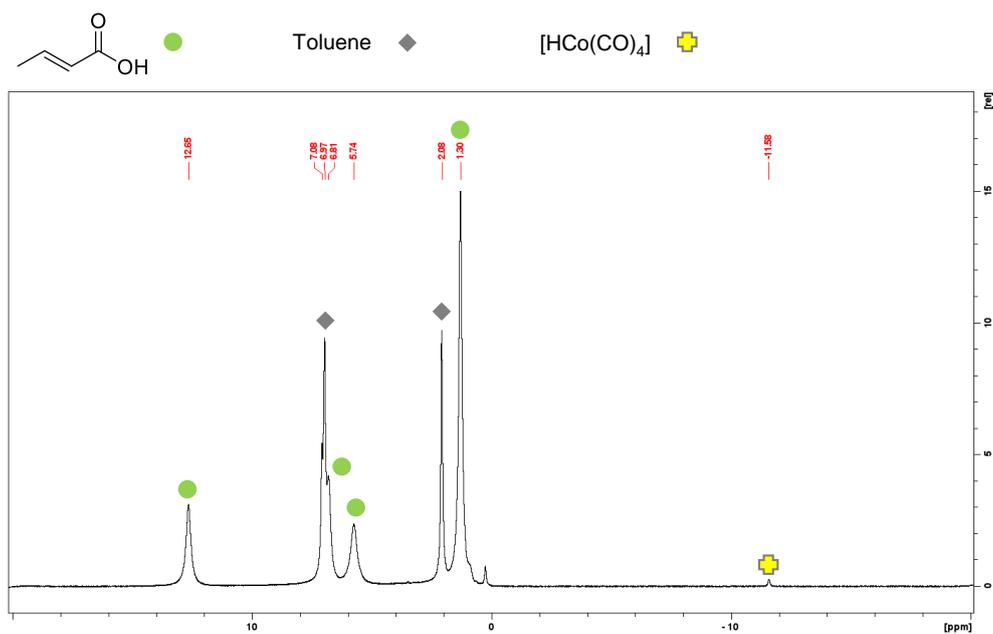
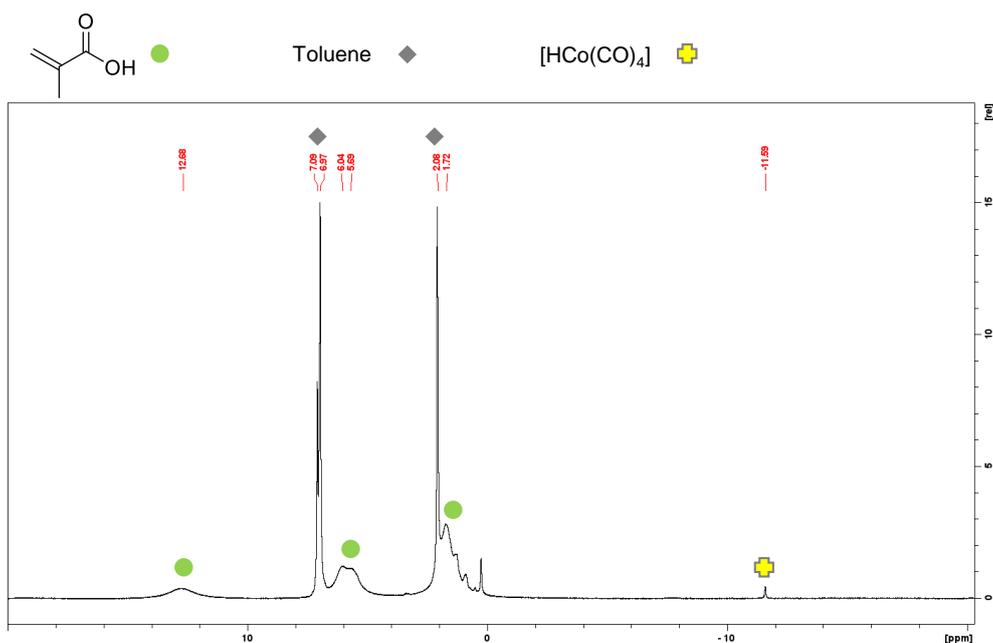


Figure S110 – $^{31}P\{^1H\}$ NMR spectra of the stoichiometric mixture of $[Co(CO)_3(dcpe)]^+[Co(CO)_4]^-$ and PA, after t h at 90 °C (toluene- d_8).

This mixture in toluene is heterogenous: all species present in the tube might not be visible.

$[Co_2(CO)_8]/CA$ – Inside the glovebox under argon, in a Young NMR tube, $[Co_2(CO)_8]$ (17.1 mg, 0.05 mmol) was dissolved in toluene- d_8 (1 mL), yielding a dark brown solution. Crotonic acid (4.4 μ L, 0.05 mmol) was added. An 1H NMR analysis was run (Figure S111).

$[Co_2(CO)_8]/MA$ – Inside the glovebox under argon, in a Young NMR tube, $[Co_2(CO)_8]$ (17.1 mg, 0.05 mmol) was dissolved in toluene- d_8 (1 mL), yielding a dark brown solution. Methacrylic acid (4.5 μ L, 0.05 mmol) was added. An 1H NMR analysis was run (Figure S112).

Figure S111 – ^1H NMR spectrum of the stoichiometric mixture of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ and CA (toluene- d_8).Figure S112 – ^1H NMR spectrum of the stoichiometric mixture of $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ and MA (toluene- d_8).

5.3 Catalytic experiments

Loss of selectivity in the absence of H₂ – The carbonylation of AA was run as described in Section 3.2, with the following parameters: AA 1 mmol; mesitylene 0.1 mmol, [Co₂(CO)₈] 5 mol%; dcpe 5 mol%; toluene 2 mL; CO 15 bar; 90 °C; 6 h. The GC-MS analysis yielded the following areas: AA 5274523, mesitylene 4894381, SA 738638. The conversion of AA was then 37%, and the yield of SA was 19% (calibration 2020-10-12).

Carbonylation of AA catalyzed by [HCo(CO)₂(dcpe)] generated in situ – The procedure of Chirik was adapted to synthesize [HCo(CO)₂(dcpe)].¹⁴ [Co₂(CO)₈] (17.1 mg, 0.05 mmol) and dcpe (42.3 mg, 0.1 mmol) were reacted in toluene (1 mL). The mixture was injected in a previously purged autoclave (small volume). After flushing the autoclave with H₂, a pressure of 5 bar of H₂ was set. The mixture was stirred at 25 °C for 88 h. A solution of AA (68 μL, 1 mmol) in toluene (1 mL) was then injected in the autoclave. After flushing the autoclave with CO/H₂ 95:5, a pressure of 16 bar of CO/H₂ 95:5 was set, and the reaction was run for 6 h at 90 °C. GC-MS analysis afforded no traces of SA, while 57% of AA was converted (Areas: AA 30054988; mesitylene 35253966; calibration 2022-08-29).

5.4 Crystallography

All propionate ligands but one are disordered in $[\text{Co}(\text{propionate})_2]_n$, with two positions for either two carbon atoms or only the terminal one; the two positions in each case have been refined with occupancy parameters constrained to sum to unity and with restraints on bond lengths and displacement parameters. Some voids in the structure of $[\text{Co}(\text{propionate})_2]_n$ indicate the presence of disordered solvent molecules, whose contribution to the structure factors has been subtracted with SQUEEZE.¹⁵

Table S24 – Crystal data and structure refinement details.

	[Co(CO)₃(dcpe)]Co(CO)₄	[Co(propionate)₂]_n
Chemical formula	C ₃₃ H ₄₈ Co ₂ O ₇ P ₂	C ₆ H ₁₀ CoO ₄ (monomer)
<i>M</i> /g mol ⁻¹	736.51	205.07 (monomer)
Crystal system	monoclinic	trigonal
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>R</i> -3 <i>c</i>
<i>a</i> /Å	27.5565(6)	23.0815(13)
<i>b</i> /Å	11.9929(3)	23.0815(13)
<i>c</i> /Å	22.1095(5)	44.348(3)
α /°	90	90
β /°	109.2538(13)	90
γ /°	90	120
<i>V</i> /Å ³	6898.1(3)	20461(3)
<i>Z</i>	8	90
Reflections collected	74983	69795
Independent reflections	13131	4317
Observed reflections [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	9333	4053
<i>R</i> _{int}	0.101	0.078
Parameters refined	793	308
<i>R</i> ₁	0.068	0.065
<i>wR</i> ₂	0.156	0.160
<i>S</i>	1.094	1.148
$\Delta\rho_{\text{min}}/\text{e \AA}^{-3}$	-0.58	-1.10
$\Delta\rho_{\text{max}}/\text{e \AA}^{-3}$	0.93	1.21

6 References

- (1) Krause, L.; Herbst-Irmer, R.; Sheldrick, G. M.; Stalke, D. Comparison of Silver and Molybdenum Microfocus X-Ray Sources for Single-Crystal Structure Determination. *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48* (1), 3–10.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
- (2) Sheldrick, G. M. SHELXT – Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.* **2015**, *71* (1), 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
- (3) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71* (1), 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
- (4) Hübschle, C. B.; Sheldrick, G. M.; Dittrich, B. ShelXle: A Qt Graphical User Interface for SHELXL. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44* (6), 1281–1284.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811043202>
- (5) Farrugia, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: An Update. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45* (4), 849–854. <https://doi.org/10.1107/S0021889812029111>
- (6) Yang, W.; Chen, Z.; Jiang, X.; Hu, Y.; Li, Y.; Shi, Y.; Wang, J. Solubility of Succinic Anhydride in Different Pure Solvents and Binary Solvent Mixtures with the Temperature Range from 278.15 to 333.15K. *J. Mol. Liq.* **2013**, *180*, 7–11.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.12.027>
- (7) Caputo, C. B.; Winkelhaus, D.; Dobrovetsky, R.; Hounjet, L. J.; Stephan, D. W. Synthesis and Lewis Acidity of Fluorophosphonium Cations. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (27), 12256–12264. <https://doi.org/10.1039/C5DT00217F>
- (8) Ungvári, N.; Fördős, E.; Balogh, J.; Kégl, T.; Párkányi, L.; Ungváry, F. Triphenylphosphane-Modified Cobalt Catalysts for the Selective Carbonylation of Ethyl Diazoacetate. *Organometallics* **2010**, *29* (17), 3837–3851.
<https://doi.org/10.1021/om100480v>
- (9) Imberdis, A.; Lefèvre, G.; Cantat, T. Transition-Metal-Free Acceptorless Decarbonylation of Formic Acid Enabled by a Liquid Chemical-Looping Strategy. *Angew. Chem.* **2019**, *131* (48), 17375–17379. <https://doi.org/10.1002/ange.201909039>

- (10) Yu, H. S.; He, X.; Truhlar, D. G. MN15-L: A New Local Exchange-Correlation Functional for Kohn–Sham Density Functional Theory with Broad Accuracy for Atoms, Molecules, and Solids. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12* (3), 1280–1293. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b01082>
- (11) Weigend, F. Accurate Coulomb-Fitting Basis Sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (9), 1057–1065. <https://doi.org/10.1039/B515623H>
- (12) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (18), 3297–3305. <https://doi.org/10.1039/B508541A>
- (13) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (18), 6378–6396. <https://doi.org/10.1021/jp810292n>
- (14) MacNeil, C. S.; Mendelsohn, L. N.; Pabst, T. P.; Hierlmeier, G.; Chirik, P. J. Alcohol Synthesis by Cobalt-Catalyzed Visible-Light-Driven Reductive Hydroformylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (42), 19219–19224. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c07745>
- (15) Spek, A. L. PLATON SQUEEZE: A Tool for the Calculation of the Disordered Solvent Contribution to the Calculated Structure Factors. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71* (1), 9–18. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024929>

“La chimie peut être formidable si on l’utilise avec son cœur ! »

*Post-it laissé par F. B. sur mon poster collaboratif à l’ISGC 2022,
et qui a trouvé sa place sur mon écran d’ordinateur pour le reste de ma thèse.
Merci pour l’énergie que ces mots m’ont donnée dans les moments de découragement.*

Titre : Voies de synthèse vers l'anhydride succinique par des carbonylations catalysées au cobalt

Mots clés : Carbonylation, Catalyse, Anhydride succinique, Acide acrylique, Cobalt, Polymères

Résumé : En vue de produire des polymères, employer des matières premières alternatives comme de la biomasse ou des déchets chimiques permet de réduire la dépendance aux ressources fossiles et de diversifier les voies d'accès à ces matériaux. L'anhydride succinique est un monomère pétrosourcé, utilisé par exemple pour la synthèse de polyesters. Dans cette thèse, de nouvelles voies de synthèse catalytique de l'anhydride succinique sont proposées, qui se basent sur la carbonylation de deux substrats qui peuvent être biosourcés : la β -propiolactone et son isomère l'acide acrylique. Alors que la carbonylation de la β -propiolactone avait précédemment été rapportée en présence de complexes $[AL]^+[Co(CO)_4]^-$, avec $[AL]^+$ un acide de Lewis cationique métallique, nous décrivons deux nouveaux systèmes catalytiques efficaces pour cette réaction. L'un comporte un acide de Lewis cationique

du groupe principal : un fluorophosphonium. L'autre est un système très simple, composé uniquement du précurseur commercial $[Co_2(CO)_8]$ associé à un solvant organique courant, comme l'acétonitrile ou l'acétone. L'acide acrylique est un substrat bien plus exigeant car son groupement acide carboxylique peut conduire à la désactivation du catalyseur. Sous pression d'un mélange de CO et de H_2 , le système catalytique composé de $[Co_2(CO)_8]$ et du ligand dcpe (1,2-bis(dicyclohexylphosphino)éthane) a néanmoins permis d'obtenir d'excellents rendements. Ceci constitue le premier exemple catalytique de la carbonylation de l'acide acrylique en anhydride succinique. Grâce à une étude par DFT, des modèles mécanistiques sont proposés pour rationaliser les tendances observées en catalyse.

Title : Synthetic pathways to succinic anhydride through cobalt-catalyzed carbonylations

Keywords : Carbonylation, Catalysis, Succinic anhydride, Acrylic acid, Cobalt, Polymers

Abstract : Using alternative raw materials such as biomass or chemical waste to produce polymers reduces dependence on fossil resources and diversifies access to these materials. Succinic anhydride is a petrosourced monomer used, for example, for the synthesis of polyesters. In this thesis, new synthetic catalytic pathways to succinic anhydride are proposed, based on the carbonylation of two substrates which can be bio-sourced: β -propiolactone and its isomer acrylic acid. While the carbonylation of β -propiolactone had previously been reported in the presence of $[AL]^+[Co(CO)_4]^-$ complexes, with $[AL]^+$ a metallic cationic Lewis acid, we describe two new catalytic systems that are efficient for this reaction. The first one shows a cationic Lewis acid from the main group: a fluorophosphonium. The second is a very simple

system, which is constituted only of the commercial precursor $[Co_2(CO)_8]$ associated with a common organic solvent such as acetonitrile or acetone. Acrylic acid is a much more challenging substrate because its carboxylic acid group can lead to deactivation of the catalyst. Under pressure of a mixture of CO and H_2 , the catalytic system constituted of $[Co_2(CO)_8]$ and dcpe (1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethane) gave nevertheless excellent yields of product. This constitutes the first catalytic example of carbonylation of acrylic acid to succinic anhydride. Thanks to a DFT study, mechanistic models are proposed to rationalize the trends observed during the catalytic runs.