



HAL
open science

**Des matériaux hybrides pour le captage de bio-toxiques :
Par greffage des poly-aromatiques obtenus via une
méthodologie palladocatalysées in et ex-aqua. Par
greffage des molécules poly-azotées.**

Walid Al Maksoud

► **To cite this version:**

Walid Al Maksoud. Des matériaux hybrides pour le captage de bio-toxiques : Par greffage des poly-aromatiques obtenus via une méthodologie palladocatalysées in et ex-aqua. Par greffage des molécules poly-azotées.. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT : 2010LYO10109 . tel-00845468

HAL Id: tel-00845468

<https://theses.hal.science/tel-00845468>

Submitted on 17 Jul 2013

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.

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE

DIPLOME DE DOCTORAT

(Arrêté du 7 août 2006)

Soutenue publiquement le 07 juillet

Par

AL MAKSoud Walid

TITRE:

Des matériaux hybrides pour le captage de bio-toxiques :

-Par greffage des poly-aromatiques obtenus via une méthodologie palladocatalysées in et ex-aqua.

-Par greffage des molécules poly-azotées.

Directeur de thèse : M. DJAKOVITCH Laurent

JURY: M. DANIELE S. Professeur, Université Lyon 1, Président

M. JEROME F. Chargé de Recherches, Université de Poitiers, Rapporteur

Mme. PONCHEL A. Professeur, Université d'Artois, Rapporteur

M. SANTELLI M. Professeur, Université Paul Cézanne Aix-Marseille, Examineur

Mme. PINEL C. Directeur de Recherches, Université Lyon 1

M. DJAKOVITCH L. Chargé de Recherches, Université Lyon 1

M. JABER F. Professeur, Université Libanaise-CLEA-CNRS

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. le Professeur L. Collet

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur J-F. Mornex

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur G. Annat

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur D. Simon

Secrétaire Général

M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Faculté de Médecine Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

UFR d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Institut des Sciences et Techniques de Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Département de Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. Gieres

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur C. Gautier

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Département GEP

Directeur : M. N. Siauve

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Département Physique

Directeur : Mme S. Fleck

Département Sciences de la Terre

Directeur : M. le Professeur P. Hantzpergue

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. Collignon

Observatoire de Lyon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur J. Lieto

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Institut de Science Financière et d'Assurance

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M R. Bernard

A mes parents, et « sarsoura »

Remerciements

On dit souvent des remerciements que c'est la partie la plus agréable à rédiger de la thèse. En effet cela signifie que la fin est proche.... Pour être honnête, c'est sans aucun doute la partie la plus difficile à rédiger car il n'est pas facile de trouver toujours les mots qui expriment ce que je voudrais vous dire à tous.

*Cette thèse a été réalisée à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), dirigé par Monsieur **Michel LACROIX**. Je le remercie chaleureusement de m'avoir accueilli comme étudiant en thèse à l'institut.*

*Je tiens à remercier le programme **CEDRE**, le programme **CATAQ/ANR** et la municipalité de Kalamoun d'avoir financé cette thèse.*

*Je remercie les membres du jury de ma thèse: Merci à Monsieur **Stéphane DANIELE** professeur à l'Université de LYON 1, pour m'avoir fait l'honneur d'être président, et à Madame **Anne PONCHEL**, Professeur à l'Université d'Artois, et Monsieur **François JEROME** Chargé de Recherche au CNRS au Laboratoire de catalyse en chimie organique à Poitiers, pour avoir accepté de juger mes travaux en tant que rapporteurs. Je remercie également Monsieur **Maurice SANTTELLI**, Professeur à l'Université de Paul Cézanne Marseille, pour avoir aimablement accepté de participer à ce jury.*

*Je tiens ensuite à remercier sincèrement Monsieur **Laurent DJAKOVITCH** et Madame **Catherine PINEL** pour leur encadrement, leur disponibilité, leur patience, leur confiance, leurs discussions et réflexions durant ces trois années. Vous étiez tous les deux très gentilles avec moi, et je vous remercie chaleureusement de votre gentillesse et vos encouragements: Merci Laurent, Merci Catherine.*

*Je tiens également à remercier Monsieur **JABER Farouk**, co-directeur de cette thèse, pour son aide, ses idées, son aimabilité, sa patience, et d'avoir consacré du temps pour accomplir ce travail. C'est un très grand honneur pour moi de vous compter parmi les membres de mon jury.*

*Je remercie également Monsieur **Eric Monflier**, Professeur à l'Université d'Artois à Lens, pour les discussions fructueuses, sa gentillesse. Je salue ses grandes qualités scientifiques.*

*Ensuite, je tiens à remercier l'ensemble des membres services scientifiques (service analyse, RMN, XPS, MET, DRX), **Noëlle Cristin et Pascale Mascuman, Stéphane et Chantal, Prakash, Florence et Mimoun, Françoise Bosselet et Gérard Bergeret.***

*Je remercie chaleureusement **Nelly, Marie** (voisine du palliasse), **Lionel, Giuseppe, Sébastien**, pour leur gentillesse, leur disponibilité, pour les discussions scientifiques et non scientifiques et pour l'ambiance amicale au laboratoire au cours de ces 3 ans, merci beaucoup.*

*Je n'oublie pas les gens qui ont travaillé avec moi sur cette thèse **Jinane Tarabay** (stagiaire Master 2) qui a travaillé avec moi sur la réaction d'arylation de vinylphosphonate de diéthyle en catalyse hétérogène. **Mohamad Jahjah** (post-doc) qui a étudié avec moi le couplage de Heck en milieu aqueux. Enfin **Nadine Bou-Orm** qui a débuté sa thèse en septembre. Merci beaucoup à vous les trois.*

*Cela fait presque 4 ans que j'ai rejoint l'IRCELYON, et je tiens à saluer beaucoup de personnes qui sont encore là ou qui sont partis. A mes amis Libanais (**Raed, Mohammad, Berna, Hodna, Najah, Rami...**), français (**Violaine, Nicola, Virginie, Fatima, Florian, Brahim** et autres, autres ...) je ne peux pas tous les citer mais je n'oublierai personne. Je suis très heureux de vous connaître tous, merci beaucoup pour la bonne ambiance qu'on a fait au laboratoire (ATEC et autres).*

J'adresse mes remerciements chaleureux à tous les membres des groupes biovert et matériaux, mais également à l'ensemble de l'institut pour m'avoir permis de passer mon doctorat dans une bonne ambiance.

*Les deniers remerciements, vont à ma chère famille: ma mère, mon père, mes frères et sœurs, mes cousins et cousines, ainsi qu'à ma fiancée « **sara** », Cette thèse c'est un peu la tienne. Enfin, à mes amis au Liban qui m'ont beaucoup soutenu.*

Liste des abréviations

AcEt : Acétate déthyle

Ai : vitesse initiale

Acac : Acétylacétonate

BET : Méthode de calcul de la surface spécifique établie par Brumauer, Emmett et Teller

α -CD : α -Cyclodextrine native

β -CD : β -Cyclodextrine native

γ -CD : γ -Cyclodextrine native

CPG : Chromatographie en phase gazeuse

DIP : Diisopropylcarbodiimide

DCM : Dichlorométhane

DMF : Diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

EP : Ether de Pétrole

éq. : Equivalent

IR : Infra-Rouge

MET : Microscopie Electronique à Transmission

NHC : N-hétérocycle carbène

NMP : N-méthylpyrrolidinone

ppm: partie par million

Rame- α -CD : Randomly methylated α -cyclodextrine

Rame- β -CD : Randomly methylated β -cyclodextrine

Rame- γ -CD : Randomly methylated γ -cyclodextrine

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RX : rayon X

SPE : Extraction en phase solide

TBAB : Bromure de tétrabutylammonium

TEDICYP : Cis-1,2,3,4-tetrakis (diphénylphosphino) cyclopentane

THF : Tétrahydrofuranne

TON : Turn Over Number

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	5
CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	8
1. INTRODUCTION	8
2. REACTION DE HECK	8
2.1. Généralités	8
2.2. Systèmes catalytiques homogènes	10
2.2.1. Catalyseurs homogènes à base de ligands donneurs	11
2.2.2. Palladacycles	12
2.3. Catalyseurs sans ligands	13
2.4. Les palladius carbènes	14
2.5. Systèmes catalytiques hétérogènes	16
2.6. Arylation de l'acroléine et de ses dérivés	20
2.7. Réaction de Heck palladocatalysée en milieu aqueux en présence de cyclodextrines	27
2.7.1. Généralité sur les cyclodextrines	27
2.7.2. Couplages de Heck en milieu aqueux en présence de cyclodextrines	28
2.8. Arylation des vinylphosphonates par couplage carbone-carbone palladocatalysé	32
3. MATERIAUX HYBRIDES	34
3.1. Introduction	34
3.2. Procédé sol-gel	36
3.3. Modification de surface par post-fonctionnalisation	40
4. CONCLUSION	43
CHAPITRE II: ARYLATION DU VINYLPHOSPHONATE DE DIETHYLE	44
1. INTRODUCTION	44
2. MISE AU POINT DE LA REACTION DE COUPLAGE	44
2.1. Influence du catalyseur homogène et de la base	44
2.2. Influence du solvant	46
2.3. Influence de la température	48
2.4. Influence vinylphosphonate d'alkyle	49
3. ARYLATION DU VINYLPHOSPHONATE DE DIETHYLE AVEC DIFFERENTS HALOGENURES DE POLYARYLES ET D'HETEROARYLES EN CATALYSE HOMOGENE	50
3.1. Influence des bromures de polyaryles et hétéroaryles	50
3.2. Profile cinétique de la réaction	52
3.3. Généralisation des substrats halogénés	54

3.4. Cas particulier l'utilisation du palladium/carbène de Nolan	58
4. ARYLATION DU VINYLPHOSPHONATE DE DIETHYLE PAR CATALYSE HETEROGENE	60
4.1. Mise au point de la réaction en catalyse hétérogène	60
4.2. Généralisation à d'autres substrats halogénés en présence de catalyseurs hétérogènes	68
4.3. Etude cinétique de la réaction.....	70
4.4. Recyclage du catalyseur [Pd]/NaY.....	73
4.5. Etude de la lixiviation du catalyseur hétérogène	74
5. CONCLUSION	75

CHAPITRE III: COUPLAGE DE HECK EN MILIEU AQUEUX 78

1. INTRODUCTION	77
2. RESULTATS ET DISCUSSION	79
2.1. Mise au point de la réaction en catalyse homogène.....	79
2.1.1. Influence de la nature du catalyseur et de la base	80
2.1.2. Utilisation de deux bases conjointement	84
2.2. Influence de l'ajout de cyclodextrines.....	85
2.2.1. NaOAc.....	86
2.2.2. Bases aminées	89
2.2.3. Etude cinétique.....	91
2.2.4. Etude de la recyclabilité du catalyseur	92
2.3. Influence du taux de cyclodextrine ajouté.....	93
2.3.1. NaOAc.....	93
2.3.2. $\text{HN}(\text{i-Pr})_2$	96
2.4. Influence de la Rame- β -CD avec l'utilisation de deux bases.....	98
2.5. Influence des oléfines	98
2.6. Influence des halogénures d'aryles et hétéroaryles	100
2.7. Catalyseurs hétérogènes	104
2.7.1. Mise au point de la réaction en catalyse hétérogène	104
2.7.2. Influence de l'ajout de cyclodextrines en catalyse hétérogène	106
2.7.3. Etude cinétique.....	108
2.7.4. Etude du recyclage du catalyseur en milieu aqueux en présence de Rame- β -CD.....	109
2.7.5. Influence des halogénures d'aryles et hétéroaryles	110
3. CONCLUSION	112

CHAPITRE IV: PREPARATION DES MATERIAUX HYBRIDES..... 115

1. INTRODUCTION	114
2. SYNTHÈSE DES MATERIAUX HYBRIDES.....	114
2.1. Préparation des matériaux hybrides: TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 /amino	114
2.2. Préparation des matériaux hybrides: TiO_2 , ZrO_2 /guanidine	117
3. PREPARATION DES MATERIAUX HYBRIDES AVEC VINYLPHOSPHONATE/AROMATIQUE	123

3.1. <i>Modification de surface</i>	123
3.2. <i>Sol-gel</i>	126
4. CONCLUSION	128

CHAPITRE V: PIEGEAGE DES PESTICIDES ET DES POLLUANTS

ORGANIQUE 130

1. INTRODUCTION	129
2. EXTRACTION EN PHASE SOLIDE (SPE)	130
2.1. <i>Technique d'évaluation</i>	131
2.2. <i>Supports solides</i>	132
3. RESULTATS ET DISCUSSIONS	133
3.1. <i>Piégeages des pesticides par SiO₂-C₁₈ et cartouche Envi-Carb</i>	133
3.2. <i>Piégeages des pesticides par les matériaux hybrides</i>	136
3.2.1. <i>Généralité</i>	136
3.2.2. <i>Matériaux à base de TiO₂</i>	136
3.2.3. <i>Matériaux à base de ZrO₂</i>	139
3.2.4. <i>Matériaux à base de Al₂O₃</i>	142
3.2.5. <i>Comparaisons</i>	142
4. CONCLUSION	147

CONCLUSION GENERALE 149

REFERENCES 153

PARTIE EXPERIMENTALE 159

ANNEXES 184

Introduction générale

L'industrialisation, le développement intensif de l'agriculture et l'importante croissance démographique des dernières années ont considérablement réduit les ressources en eau propre (pure) disponible à travers le monde par une augmentation des rejets de polluants liés aux activités humaines. Ces polluants se regroupent en différentes catégories « pollutions physiques, pollutions microbiologiques, et pollutions chimiques ». Les pesticides, les polluants organiques persistants (POP), et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) constituent les 3 grandes familles de pollutions chimiques. La plupart des pesticides répondent à des normes internationales quant à leur utilisation, mais l'utilisation intensive de ces produits, surtout dans l'agriculture, provoque l'augmentation de leurs taux surtout dans les eaux de source naturelles. Ces polluants ont des effets nuisibles sur la santé des êtres vivants lorsqu'ils sont absorbés.

L'élimination de ces polluants constitue un problème très important pour la plupart des pays du monde, pour lequel les chimistes doivent trouver des solutions.

Pour assurer au consommateur une qualité d'eau optimale, il est donc nécessaire de la contrôler la qualité de l'eau ce qui se fait en grande partie lors des différentes phases de traitement. Cependant, pour renforcer la confiance envers les eaux de distribution en réseaux (i.e. robinet), différentes sociétés commercialisent des cartouches pour la purification d'eau potable par filtration. La plupart de ces cartouches utilisent le charbon actif comme adsorbant (avec diverses modifications pour la chélation des métaux).

Le charbon actif donne des résultats intéressants pour le piégeage des polluants organiques mais ce support présente des inconvénients: la saturation de ses pores est rapide et il est difficilement recyclable ce qui conduit à son incinération. Ainsi, la recherche de nouveaux adsorbants plus efficaces et ayant la possibilité d'être éventuellement recyclable représente un intérêt majeur.

C'est le but de cette thèse qui concerne donc la recherche de nouveaux adsorbants solides pour le piégeage des polluants organiques (pesticides et des métaux lourds) existant en quantité minimale (ppm) dans l'eau potable proposée à la consommation humaine et animale.

Dans cet objectif, nous avons décidé de préparer des matériaux hybrides « inorganiques-organiques » qui combinent les propriétés de la phase inorganique (rigidité, stabilité thermique et mécanique) à celles de la phase organique (souplesse, polarité,...). La partie inorganique est formée d'oxydes métalliques (ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3) et la partie organique est formée soit de motifs azotés (guanidine, biguanides...) soit de motifs aromatiques (pyrène, anthracène, naphthalène....).

Le pouvoir piégeage de pesticides ainsi que la recyclabilité de ces matériaux préparés vont être comparés avec ceux du charbon actif utilisé comme adsorbant universel pour ces applications.

Différentes stratégies pour la synthèse de ces matériaux existent, parmi lesquelles nous nous sommes intéressés au procédé sol-gel et à la modification de surface des supports inorganiques par post-fonctionnalisation.

La synthèse de la partie organique constitue aussi un travail important de cette thèse. En effet, il était nécessaire d'accéder à des motifs organiques portant deux sites actifs, l'un pour faire la liaison entre la partie organique et la partie inorganique; le deuxième pouvant interagir avec les polluants organiques en apportant des propriétés aptes au captage de ces molécules.

Pour fixer ces motifs organiques sur les oxydes métalliques, nous avons choisi les esters phosphoniques, qui après hydrolyse avec les groupements hydroxyles existants à la surface des supports inorganiques (ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) forment des liaisons covalentes, ce qui aboutit à la formation de matériaux stables (figure 1).

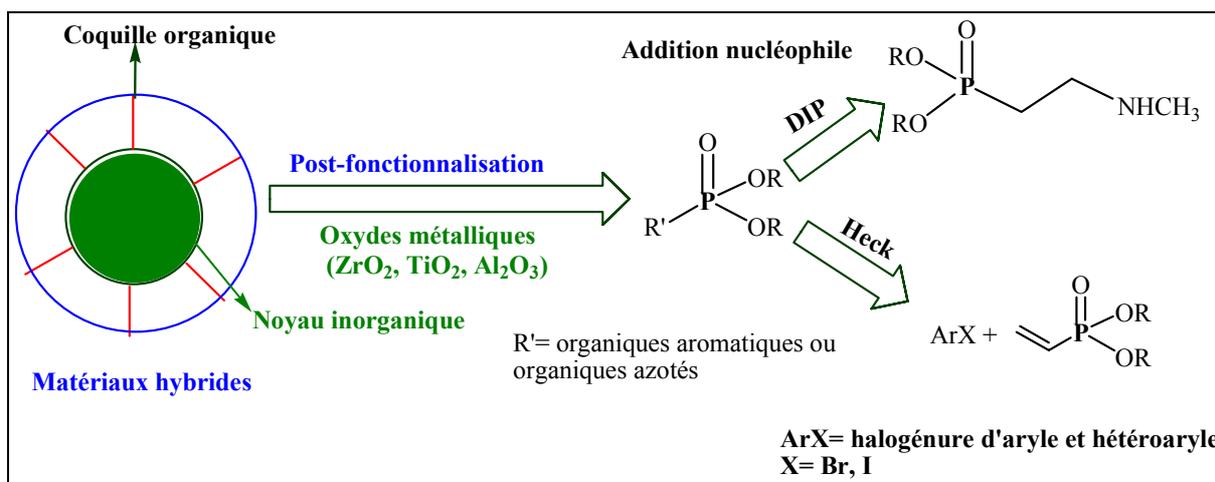


Figure 1: Schéma rétro synthétique des matériaux hybrides.

Ainsi les matériaux hybrides choisis pour notre étude impliquent soit un motif azoté, soit un motif aromatique. Des dérivés azotés, on s'attend à piéger des métaux par chélation, ou des polluants organiques par interaction de type acido/basique. Des dérivés aromatiques on s'attend à capter les polluants organiques de types HAP par transfert de charges en milieu aqueux (π -stacking).

La stratégie de synthèse du motif organique aromatique est basée sur la réaction de couplage carbone-carbone palladocatalysée de Heck entre un vinylphosphonate et un halogénure d'aryle (chapitre II).

Nous avons choisi cette stratégie catalytique de synthèse car le produit cible est obtenu en une seule étape et qu'elle nécessite l'utilisation de complexes de palladium qui montrent souvent une activité remarquable même s'ils sont utilisés en quantité très faible. Leur principal inconvénient est de ne pas être réutilisable en fin de réaction en raison des difficultés de séparation du milieu réactionnel, ce qui peut conduire à l'obtention de produits contaminés en palladium. Cet inconvénient n'est pas négligeable surtout lorsque des applications potentielles concernent la consommation humaine ou animale. Aussi la recherche de solutions pour résoudre ces problèmes est intense et l'une des solutions concerne l'utilisation de catalyseurs hétérogènes qui sont facilement séparables du milieu réactionnel et ont la propriété d'être réutilisable. Cette approche sera considérée dans cette étude.

Pour la synthèse du motif azoté, beaucoup de voies de synthèse existent dont la plus facile est l'addition nucléophile qui permet d'accéder soit à des amines, soit à des guanidines et biguanides après condensation avec le diisopropylcarbodiimide.

L'étude du pouvoir piégeage de pesticides et autres polluants organiques existants en milieu aqueux sera réalisée en collaboration avec notre partenaire au Liban (Dr. Farouk Jaber à l'univ. Beyrouth) dans le cadre d'un projet CEDRE (chapitre V)

Les capacités de captage dépendent probablement de différents paramètres (nature de l'oxyde métallique, densité de greffage, nature du motif organique...). Cependant, un autre facteur peut influencer cette capacité, il s'agit de la distance entre le centre inorganique et le motif organique « actif » (fonction azotée, fonction aromatique). Ceci nous a amené à étudier la préparation d'aldéhydes aromatiques (i.e. cinnamaldéhydes) qui pourrait être condensé sur des amines préalablement greffées en surface pour donner les matériaux envisagés.

C'est l'objectif de la deuxième partie de cette thèse qui concerne l'étude de la réaction d'arylation de diéthylacétal de l'acroléine en milieu aqueux. En effet, face aux demandes croissantes de la société, les chimistes sont amenés à développer des procédés propres répondant aux normes de la chimie verte dont l'un de ces principes consiste à utiliser l'eau comme solvant bénin. Ceci est particulièrement indiqué dans le cadre général de cette thèse (chapitre III).

Notre laboratoire a particulièrement étudié la réaction d'arylation du diéthylacétal de l'acroléine en milieu organique en utilisant différents catalyseurs à base du palladium, homogènes ou hétérogènes. Notre étude a consisté à développer cette réaction en milieu aqueux en présence ou non d'additifs comme les cyclodextrines natives ou modifiées.

Ce manuscrit se compose de cinq parties:

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique générale sur la réaction de couplage de Heck en milieu organique et en milieu aqueux, ainsi que sur la préparation des matériaux hybrides organophosphorés.

Le 2^{ème} chapitre décrit l'étude de la réaction d'arylation du vinylphosphonate de diéthyle par différents halogénures d'aryles et hétéroaryles.

Le 3^{ème} chapitre quant à lui concerne le couplage de Heck en milieu aqueux de dérivés de l'acroléine et de l'influence d'ajout de cyclodextrines.

Un 4^{ème} partie porte sur la synthèse et la caractérisation de différents matériaux hybrides inorganique-organique azoté et aromatique. Leur évaluation pour l'adsorption de pesticides est rassemblée chapitre V.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale qui résume et commente brièvement les principaux résultats issus de nos travaux.

Une partie expérimentale donne les techniques de caractérisations et les modes opératoires.

Chapitre I:
Etude Bibliographique

1. Introduction

La partie bibliographique de cette thèse, résumera en première partie les généralités de la réaction de couplage palladocatalysé de Heck en décrivant le cycle catalytique (mécanisme) de cette réaction. Ensuite, nous avons décrit des différents systèmes catalytiques homogènes utilisés généralement en couplage de Heck en milieu organique ou en mélange organique/aqueux. Puis, on passe aux systèmes catalytiques hétérogènes on parlant brièvement de différents catalyseurs hétérogènes utilisés. Le comportement surtout des [Pd]/NaY et Pd/C et les espèces actives ont été traités dans cette étude.

L'arylation de l'acroléine et de ces dérivés sera détaillée et nous traitons dans cette partie, de la réaction d'arylation de l'acroléine et de ces dérivés en milieu aqueux en présence ou non des additifs (cyclodextrines) ainsi que les problèmes rencontrés.

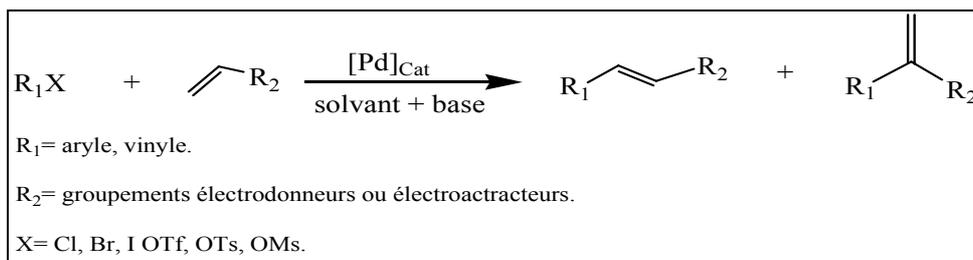
Par ailleurs, nous décrivons les voies d'accès à la 2-aryl-vinylphosphonate notamment par réaction de couplage palladocatalysée.

Enfin, nous terminerons, cette partie bibliographique par une brève étude sur les matériaux hybrides « inorganique-organique » et des différentes méthodes de synthèse, en se concentrant sur les matériaux inorganique-organique phosphorés.

2. Réaction de Heck

2.1. Généralités

La réaction de Heck¹⁻³ est une réaction de couplage carbone-carbone pallado-catalysée entre une oléfine et un dérivé vinyl, aryle ou hétéro-aryle simple ou substitué activé (halogénure, triflate ou tosylate) (réaction 1). Cette réaction comme celles de Suzuki^{4,5}, Sonogashira⁶ ou Stille⁷ est devenue incontournable en chimie organique. Elle est généralement réalisée en présence d'une quantité stoechiométrique de base dans un solvant polaire.



Réaction 1: Couplage de Heck.

Depuis sa découverte en 1971-1972 par les équipes de Mizoroki^{8,9} et de Heck^{1,2,3}, cette réaction a été appliquée à une large gamme d'oléfines et de composés aromatiques ou aryliques¹⁰⁻¹². La majorité des substrats utilisés pour la synthèse de molécules complexes sont des iodures d'aryle ou des bromures et des chlorures d'aryles activés¹³ (ayant des groupements électroattracteurs). Des études récentes ont montré que les triflates, les tosylates, ou les chlorures d'aryles beaucoup moins réactifs^{14,15} pouvaient néanmoins être mis en oeuvre. En phase homogène des ligands, généralement des phosphines, peuvent être utilisés pour stabiliser le catalyseur. En catalyse hétérogène, le support joue souvent ce rôle de stabilisation. La plupart des solvants utilisés sont des solvants polaires (acétonitrile, diméthylformamide (DMF), N-méthylpyrrolidinone (NMP), diméthylacétamide (DMA)) qui permettent la solubilisation des espèces catalytiques actives et des sels. La base (amines tertiaires ou secondaires, sels alcalins comme les acétates, carbonates et phosphates (NaOAc, K₂CO₃, K₃PO₄...)) est utilisée en léger excès par rapport au substrat aromatique.

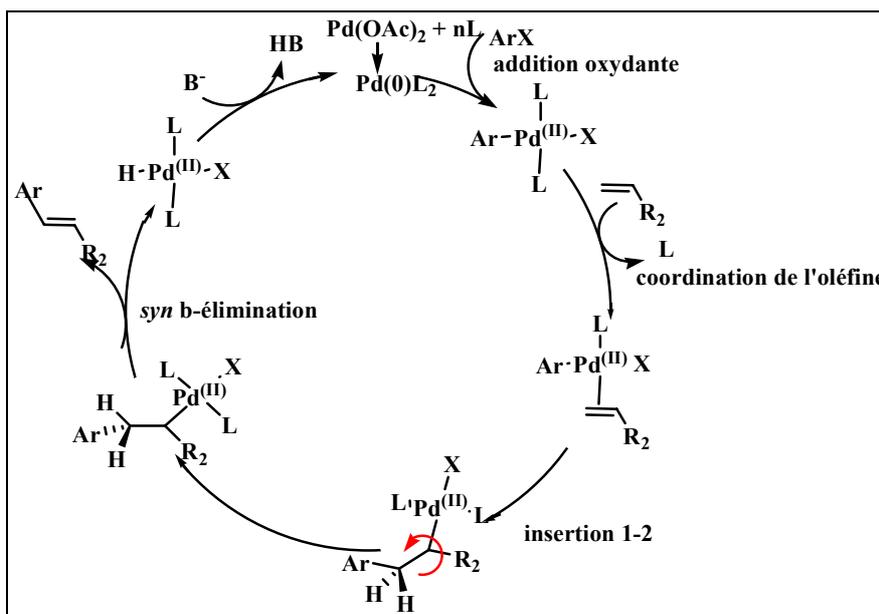


Figure 1: Cycle catalytique de Heck.

Le mécanisme standard de la réaction de Heck fait intervenir une espèce catalytique hypothétique à 14 électrons $[Pd^0L_2]$, obtenue dans le milieu réactionnel à partir du pré-catalyseur, qui est un sel ou un complexe de palladium de degré d'oxydation (0) ou (II). Cette espèce $[Pd^0L_2]$ subit une addition oxydante de l'halogénure d'aryle ou du triflate pour donner un complexe du Pd(II). Après libération d'un site de coordination par le départ d'un ligand L, l'oléfine se coordine au complexe de palladium puis s'insère dans la liaison Ar-Pd. Si R_2 est un groupement électroattracteur, le groupement aryle s'insère sur le carbone en position β de l'oléfine, ou l'encombrement stérique et la densité électronique sont les plus faibles^{15,16}. La formation de la liaison C-C par insertion 1-2 de l'oléfine donne naissance à une liaison σ instable. Une rotation interne autour de la liaison C-C formée a lieu afin que l'hydrogène en β du centre métallique soit en position syn par rapport au palladium et favorise ainsi une β -élimination conduisant à l'oléfine trans thermodynamiquement plus stable, sauf dans le cas de l'acrylonitrile ou un mélange cis/trans est obtenu. Le complexe inactif de palladium $[HPd(II)-X]$ donne lieu à une élimination réductrice sous l'action de la base présente dans le milieu, ce qui permet la régénération du complexe $[Pd^0L_2]$.

Un autre mécanisme proposé pour la réaction de Heck, est le mécanisme cationique, qui opère en présence d'additifs tels que les sels d'argent^{11,17}. Ce cycle catalytique est très similaire si ce n'est que les sels d'argent favorisent l'élimination de l'halogène après l'addition oxydante pour générer un complexe de palladium cationique.

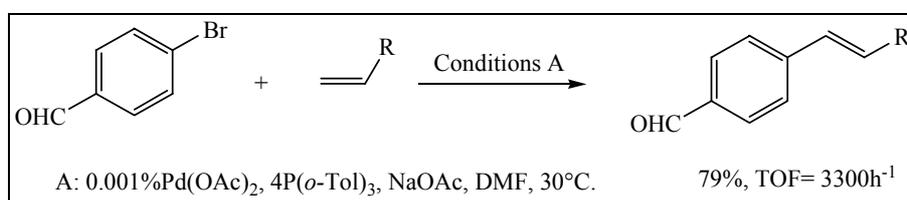
En 2000, Amatore et Jutand¹⁸ ont proposé un mécanisme basé sur des intermédiaires de palladium (II) anioniques pentacoordinées, qui apparaissent plausibles pour les réactions effectuées en présence de sels (KCl, KBr, NaBr).

2.2. Systèmes catalytiques homogènes

Depuis la découverte de la réaction de Heck en 1972, différentes variétés de catalyseurs à base de palladium ont été mises en œuvre. Ces catalyseurs sont classés en quatre familles : les complexes ayant des ligands azotés, oxygénés ou phosphorés, les palladacycles, les catalyseurs sans ligands et les catalyseurs à base de carbènes. Nous ne donnerons que quelques exemples relatifs à des systèmes que nous avons utilisés au cours de notre étude.

2.2.1. Catalyseurs homogènes à base de ligands donneurs

Les triarylphosphines sont les ligands les plus utilisés en réaction de Heck. Les travaux ont essentiellement portés sur la recherche de nouveaux ligands pour l'amélioration de l'activité catalytique. Ainsi, Spencer a montré dans les années 80 que l'arylation des oléfines avec des bromures d'aryles activés était possible à de faibles taux catalytiques. La réaction est effectuée dans des solvants aprotiques polaires comme le DMF, le NMP ou le DMA, en présence de NaOAc comme base et de $P(o\text{-Tol})_3$ (réaction 2)^{10,19,20}. Appliqué à des dérivés chlorés, les rendements de la réaction sont faibles (<34 %).



Réaction 2: Arylation entre halogénure d'aryle et l'oléfine en présence de $P(o\text{-Tol})_3$.

D'autres phosphines dérivées du noyau pyrimidine ont été développées par l'équipe de Reetz (($PPh_2(2\text{-C}_4\text{H}_3\text{N}_2)$), $PPh(2\text{-C}_4\text{H}_3\text{N}_2)_2$, $P(2\text{-C}_4\text{H}_3\text{N}_2)_3$). Seule $PPh_2(2\text{-C}_4\text{H}_3\text{N}_2)$ donne des résultats comparables à PPh_3 en couplage de Heck^{21,22}. Les travaux récents portent sur le développement de phosphines encombrées, qui permettent d'augmenter l'activité et la sélectivité du catalyseur, telles que les phosphoramidites, les phosphites de Van Leewen et de Vries^{23,24}, ou le TEDICYP de Doucet et Santelli²⁵⁻²⁷ (Figure 2).

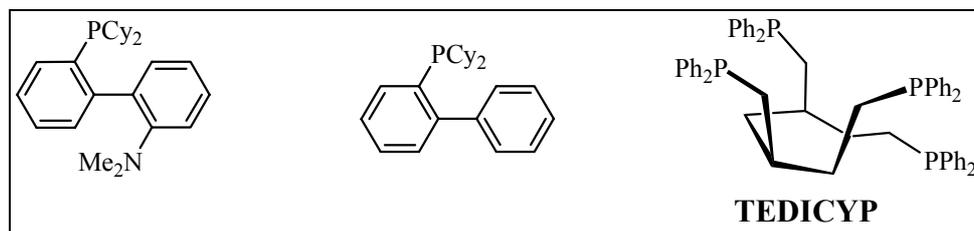


Figure 2: Quelques exemples de phosphines encombrées.

Enfin, des ligands phosphorés hydrosolubles développés par Shaughnessy tels que le sel de tri(4,6diméthyl-3-sulfonatophényle) phosphine tri-sodium TXPTS ont été utilisés pour réaliser le couplage de bromures d'aryles avec le styrène à 80°C dans un mélange 1/1 eau/MeCN²⁸, ou le T PPMS ($Ph_2PC_6H_4\text{-}m\text{-SO}_3Na$) et TPPTS ($P(C_6H_4\text{-}m\text{-SO}_3Na)_3$) (figure 3), pour la réaction

de couplage d'iodures d'aryles avec des oléfines cycliques ou non cycliques en milieu MeCN/H₂O (15/1) à 40°C²⁹ (réaction 3).

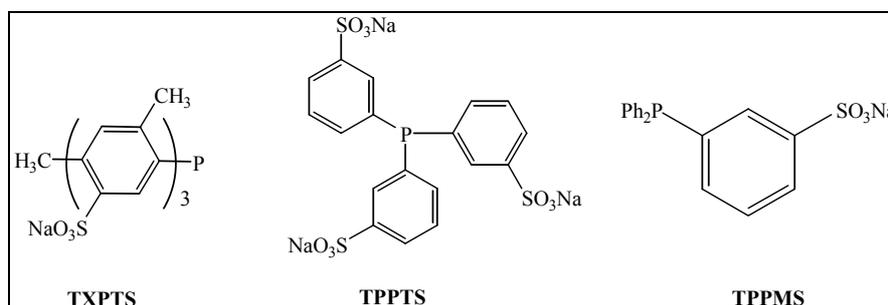
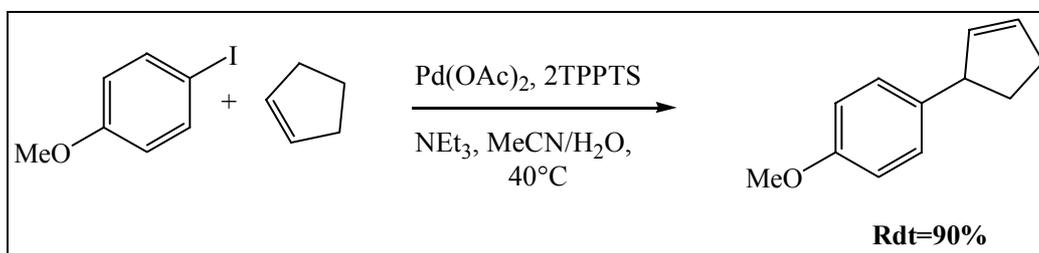


Figure 3: Phosphines sulfonées pour le couplage de Heck.



Réaction 3: Arylation du cyclopentène par la 4-iodoanisole en présence de TPPTS dans MeCN/eau.

2.2.2. Palladacycles

Le premier palladacycle a été décrit par Herrmann et Beller en 1995 (A) pour l'arylation du styrène, du n-butyle acrylate ou de l'acrylonitrile par des chlorures d'aryles^{30,31}. Depuis de nombreux systèmes ont été développés dont l'un des plus actifs est celui de Najera (B)³²⁻³⁴ (figure 4).

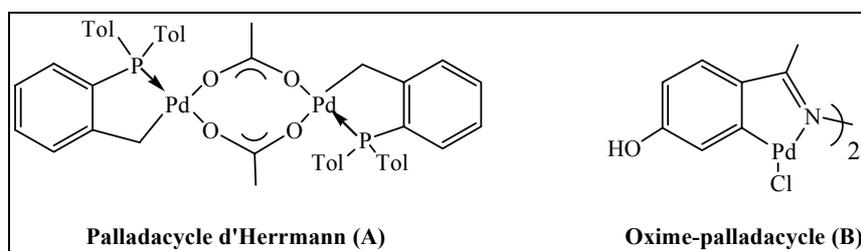


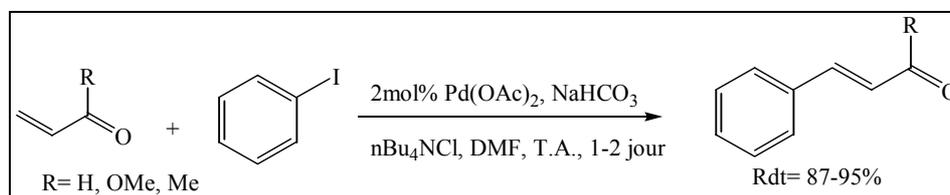
Figure 4: Principaux palladacycles utilisés pour le couplage de Heck.

Différentes études ont montré que l'espèce active est alors un palladium (0) ligandé à une mono phosphine^{30,32}.

De Vries et coll. ont montré que les activités catalytiques du palladacycle d'Herrmann et du Pd(OAc)₂ étaient identiques pour la réaction du couplage du bromobenzène avec le n-butyle acrylate dans le NMP à 140°C en utilisant NaOAc comme base, ce qui implique que les espèces catalytiques actives formées sont les mêmes^{35,36}.

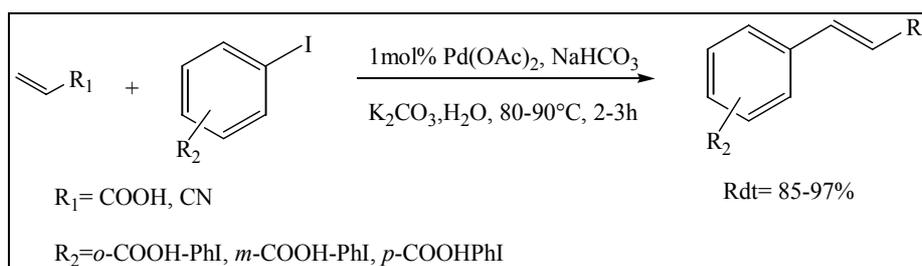
2.3. Catalyseurs sans ligands

Parmi les systèmes développés pour la réaction de Heck on retrouve les systèmes catalytiques sans ligand essentiellement décrits par les équipes de Jeffery et Beletskaya afin de réaliser la réaction de Heck en milieu aqueux^{10,37-39}, ou liquide ionique^{40,41}. L'équipe de Jeffery utilise *n*Bu₄NCl comme agent de transfert de phase solide-liquide dans le DMF pour améliorer la réactivité de l'acétate de palladium (réaction 4). Ainsi d'excellents rendements sont obtenus à température ambiante avec des iodures d'aryle.



Réaction 4: Couplage de Heck sans phosphines et en présence de *n*Bu₄NCl.

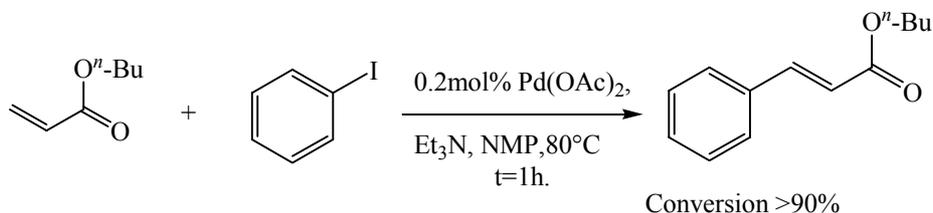
Par contre, l'équipe de Beletskaya a étudié l'arylation de l'acide acrylique et de l'acrylonitrile avec des halogénures d'aryles hydrosolubles (*ortho*, *mé*ta et *para* acide iodo-benzoïque). En utilisant 1 mol % d'acétate de palladium en présence de NaHCO₃ comme additif et de K₂CO₃ comme base à 80°C de très bons rendements ont été obtenus (85-97 %) (réaction 5)³⁹.



Réaction 5: Couplage de Heck en milieu aqueux.

En 2002, De Vries, a particulièrement développé une méthode de régénération du catalyseur par l'ajout d'agents oxydants tels que le brome ou l'iode (tableau 1) ⁴².

Tableau 1: Différentes oxydants pour la régénération du catalyseur



Agents oxydants	Cycle 1/Conv %	Cycle 2/Conv %	Cycle 3/Conv %
I ₂	98	100	99
Br ₂	99	99	100
H ₂ O ₂	100	19	11

De Vries, a proposé un schéma mécanistique tenant compte de phénomènes de désactivation/réactivation observés dans lequel l'iode permet une solubilisation d'espèces du palladium (II) moléculaires à partir de cluster de palladium inactif (figure 5).

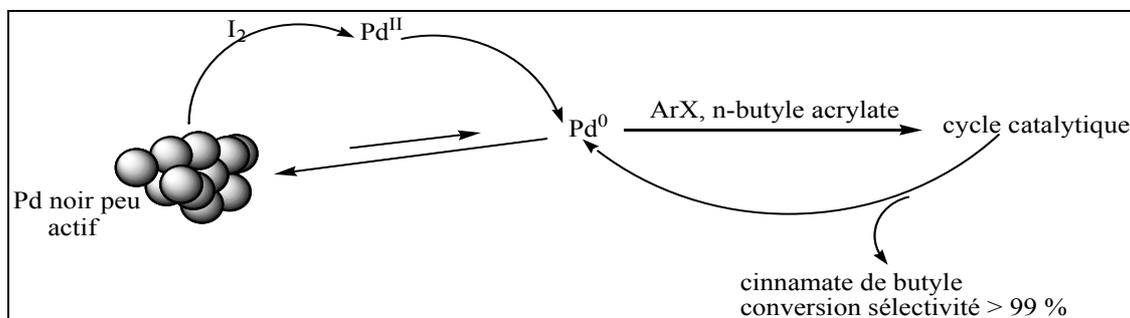


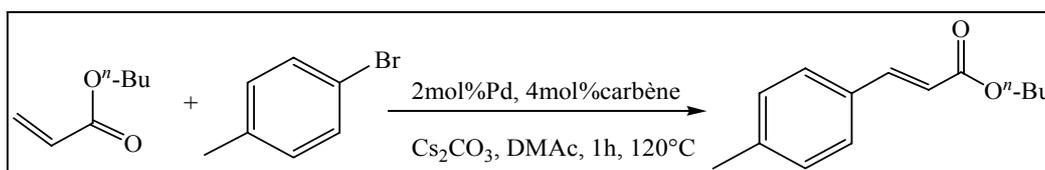
Figure 5: Mécanisme de recyclage du catalyseur en utilisant l'iode.

2.4. Les palladiums carbènes

Les carbènes *N*-hétérocycliques (CNH) sont des composés neutres cycliques comportant un carbone divalent à six électrons de valence compris dans un hétérocycle contenant au moins un atome d'azote. Ces carbènes ont été utilisés pour préparer différents complexes à base de palladium.

Initialement développés par Hermann et coll. en 1995, ces complexes (i.e. $\text{PdI}_2(\text{CNH})$) permettent le couplage des bromures d'aryles avec des oléfines avec seulement 10^{-3} mol % de catalyseur (A), ou 0.1 à 1 mol % pour les dérivés les chlorés^{43,44}.

Nolan et coll. ont beaucoup développé ce domaine, notamment pour la réaction de couplage du *para*-bromotoluène avec le *n*-butyle acrylate qui montre que l'ajout de ligand d'Imidazolium (figure 6) permet d'améliorer fortement l'activité du sel de palladium utilisé (réaction 6; tableau 2)⁴⁵.



Réaction 6: Arylation du butyle acrylate en présence du carbène.

Tableau 2: Réactivité de [Pd] sans avec imidazolium.

Entrées	Catalyseurs	Carbènes	Rendement (%)
1	Pd(dba) ₂	-	3
2		Imidazolium	91
3	Pd(OAc) ₂	-	38(6h)
4		Imidazolium	94

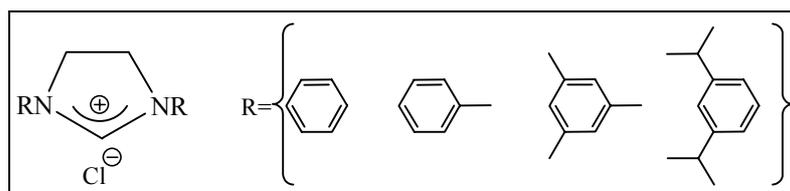


Figure 6: Différents structures de sel d'imidazolium.

En 2004, ces auteurs ont isolé deux complexes de palladium (C) et (D) issus de la réaction entre $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ avec le sel de d'imidazolium⁴⁶ dans le dioxane à 80°C en utilisant des conditions réactionnelles différentes (figure 7).

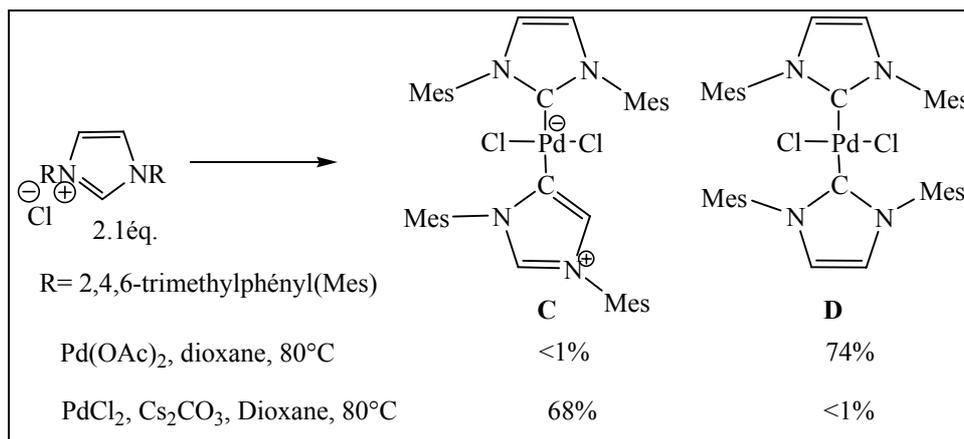
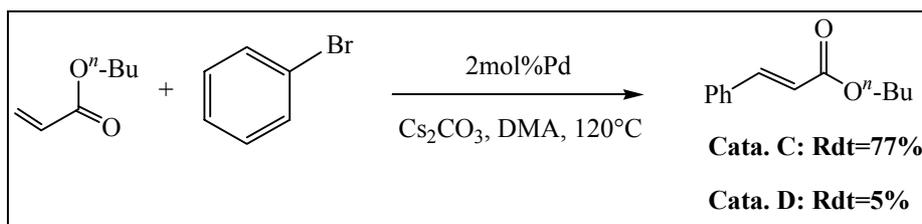


Figure 7: Carbène de Nolan.

Ils ont testé ces deux complexes en couplages de Heck entre le bromobenzène et n-butyle acrylate avec Cs₂CO₃ comme base dans le DMA à 120°C (réaction 7). Ils ont montré que le complexe dissymétrique C anionique est nettement plus actif que le complexe neutre D.



Réaction 7: Arylation du butyle acrylate en présence de deux carbènes de Nolan.

2.5. Systèmes catalytiques hétérogènes

Depuis les années 90, l'application de catalyseurs hétérogènes à la réaction de Heck a connu un fort développement et de nombreuses études pour cette réaction ont été décrites.

Le développement des catalyseurs hétérogènes a été mené pour tenter de remplacer les catalyseurs homogènes qui ont peu d'application en industrie pour différentes raisons^{47,48} :

- 1- perte d'activité du catalyseur au cours du temps due à son instabilité
- 2- difficulté de recyclage du catalyseur homogène
- 3- coût élevé des ligands utilisés

Les catalyseurs hétérogènes présentent l'avantage d'être plus facilement séparés du milieu réactionnel, ils ont un coût assez faible et une bonne stabilité au cours de la réaction^{49,50}.

Dans la littérature, de nombreux matériaux sont répertoriés comme supports pour le palladium tels que principalement les oxydes métalliques poreux ou non et le charbon actif.

L'utilisation de palladium supporté sur charbon (noté Pd/C) a été étudiée dès 1972 par M. Julia et al. pour la réaction de couplage de l'iodobenzène avec l'acrylate de méthyle en présence de 5 % de Pd/C à 120°C dans des solvants polaires tels que le NMP ou le DMF^{51,52}.

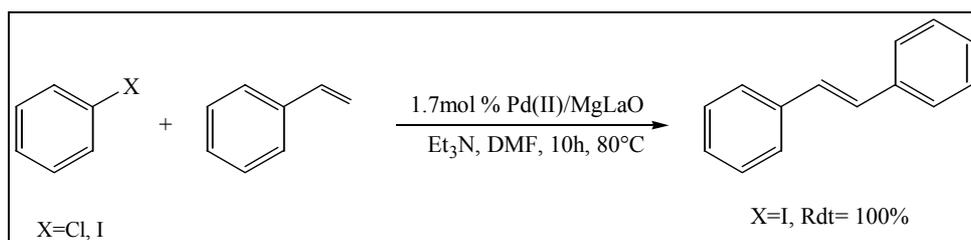
Plus récemment, plusieurs équipes ont montré que le catalyseur Pd/C est très efficace dans la réaction de Heck. Cette efficacité provient notamment de l'optimisation de la préparation du catalyseur comme décrit par le groupe de Köhler⁵³. En particulier, ils ont montré que l'activité dépend fortement de la dispersion du palladium, de son degré de réduction et de la quantité d'eau. Les meilleures activités sont atteintes pour un catalyseur avec une forte dispersion du palladium (>36 %), un taux d'eau élevé (>50 %) et un faible degré de réduction, (idéalement Pd (II)).

Il est désormais établi qu'en présence de catalyseur hétérogène (Pd/support), il y a solubilisation d'espèces palladées, qui sont les espèces actives dans le cycle catalytique, puis redéposition du palladium sur le support en fin de cycle⁵⁴. Ceci a notamment été mis en évidence par le groupe d'Arai pour le couplage de l'acrylate de méthyle et de l'iodobenzène dans le NMP à 160°C catalysé par du Pd/C⁵⁵. Pour démontrer ce principe, les auteurs ont ajoutés dans le milieu réactionnel d'une catalyse homogène un support libre de métal. Après séparation du matériaux insoluble, ils montrent par MET que le palladium dissout s'est déposé sur le support en fin de réaction.

Selon les conditions de préparation, le catalyseur se trouve soit sous forme Pd⁰/oxyde, soit sous forme Pd^{II}/oxyde. Plusieurs équipes se sont intéressées à l'activité et la sélectivité du palladium supporté sur des oxydes métalliques, comme Kaneda qui en 1990 utilise du Pd(0)/MgO pour la réaction de Heck entre le chlorobenzène et le styrène⁵⁶.

Une étude détaillée a été réalisée par l'équipe de Köhler en 2000 pour le couplage de Heck entre le bromobenzène et le styrène^{57,58} en utilisant du Pd(0) déposé sur différents oxydes métalliques. Il a été démontré que, comme dans le cas du support carboné, l'activité dépend de la dispersion du palladium sur le support, de la température et du degré réduction du palladium.

En 2006, Figueras et coll. a préparé un catalyseur palladium supporté sur un oxyde mixte de magnésium et de lanthane, le principal avantage de ce catalyseur semble être sa capacité à effectuer le couplage de Heck à relativement basse température (80°C) avec des dérivés, iodés, bromés et surtout chlorés⁵⁹ (réaction 8).



Réaction 8: Arylation du styrène en présence de Pd supporté sur des oxydes mixtes.

Djakovitch et al. ont étudié dès 1999 l'activité de complexes et sels de palladium supportés sur des zéolithes, NaY en particulier^{60,61}. Pour obtenir des catalyseurs hétérogènes hautement actifs, en particulier avec des dispersions de palladium variables, plusieurs espèces de palladium ont été immobilisées: des espèces ioniques $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ et des complexes neutres ($[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ et $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl})_2]$). Les différents solides ont ensuite été testés dans la réaction d'arylation du styrène. Le meilleur catalyseur, d'après ces différentes études, est le $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{NaY}$ préparé par échange ionique et utilisé sans réduction.

En 2003, Corma et all. ont décrit la synthèse d'un catalyseur de PdCl_2 supporté sur différents types de zéolithes échangées au K^+ ou Cs^+ , qui donnent aux supports des propriétés basiques. Ces supports jouent le rôle de base nécessaire dans la réaction⁶². Cependant la régénération à saturation est nécessaire.

Depuis le milieu des années 90, l'utilisation de catalyseurs hétérogènes pour la réaction de Heck est devenue incontournable et les aspects mécanistiques ont alors pris un développement important. Trois mécanismes généraux ont été répertoriés dans la littérature.

a) la surface du palladium active l'halogénure d'aryle permettant l'attaque de l'oléfine. Cette proposition n'a jamais été confirmée par des données expérimentales

b) la catalyse de Heck se produit à la surface métallique sur les atomes de palladium présentant des insaturations de coordination. Cette hypothèse a été proposée initialement par Augustine et O'Leary^{63,64}.

c) comme nous l'avons déjà mentionné, depuis quelques années la troisième hypothèse met en évidence que les espèces actives dans le couplage de Heck proviennent de la dissolution du palladium en solution sous forme d'espèce moléculaire. Shmidt et Mametova⁶⁵ ont conclu que les espèces catalytiques dans la réaction de couplage de Heck avec les iodures d'aryles sont des espèces de palladium dissoutes (lixiviés) depuis la surface métallique du catalyseur vers la solution (figure 8).

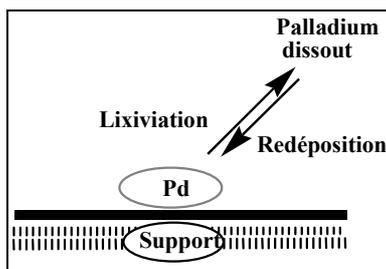


Figure 8: Mécanisme de Heck en catalyse hétérogène.

L’hypothèse de lixiviation a été étudiée en premier temps par l’équipe d’Arai⁶⁶, puis cette hypothèse a été confirmée par Köhler et coll.⁶⁷ qui a montré que l’activité de la réaction dépend fortement de la quantité de palladium lixivié dans le milieu réactionnel.

En fin de réaction, à conversion élevée, la concentration de palladium en solution est très faible, en raison de la redéposition du palladium sur le support.

Un mécanisme commun pour les catalyseurs hétérogènes a été proposé par Köhler et coll. qui regroupe des espèces catalytiques homogène et hétérogène⁶⁸ (Figure 9). Ce mécanisme reflète le nombre considérable de processus possibles impliquant du palladium métallique (particules, colloïdes) sur support ou des espèces en solution.

Ainsi, les systèmes catalytiques hétérogènes sont équivalents à des systèmes homogènes dits sans ligand. Notamment dans le cas de catalyseurs [Pd]/NaY, Köhler et Djakovitch ont montré que la réaction se fait à l’extérieur des pores de la zéolithe^{54,58}, le palladium lixivié catalyse la réaction et se redépose de nouveau dans les pores où il se trouve stabilisé. Le palladium hautement actif est ainsi délivré en continu et l’agglomération en palladium noir inactif est évitée.

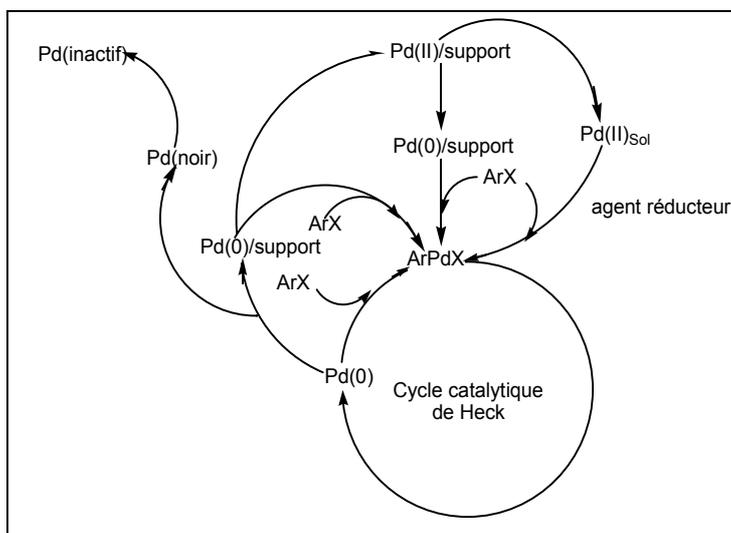


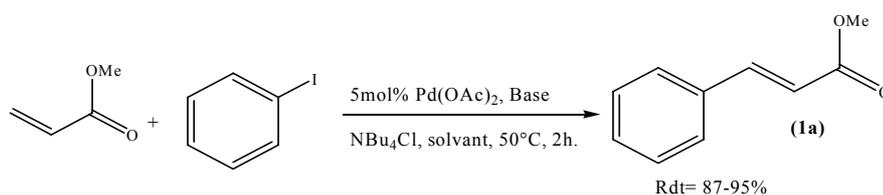
Figure 9: Espèces actives en catalyse hétérogène proposé par Djakovitch et Köhler.

2.6. Arylation de l'acroléine et de ses dérivés

Peu d'études ont été réalisées sur l'arylation de l'acroléine et de ses dérivés. Nous résumons ici les travaux réalisés dans ce domaine, en particulier ceux qui ont été menés en milieu aqueux.

Dans les années 80, Jeffery a étudié la réaction de vinylation de l'acrylate de méthyle en utilisant le $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ comme catalyseur dans des différentes conditions^{37,38}: NaHCO_3 ou KHCO_3 comme base; NBu_4Cl comme additifs; le DMF, MeCN, DMF-eau, MeCN-eau, ou l'eau comme solvant (tableau 3).

Tableau 3: Couplage de l'iodobenzène avec l'acrylate de méthyle.



Entrée	Solvant	Bases	Additifs	Rdt (%)
1	DMF	NaHCO_3	-	5
2			<i>n</i> - Bu_4NCl	99
3	DMF- H_2O (10-1)	K_2CO_3	-	0
4			<i>n</i> - Bu_4NCl	98
5	H_2O	K_2CO_3	-	0
6			<i>n</i> - Bu_4NCl	92

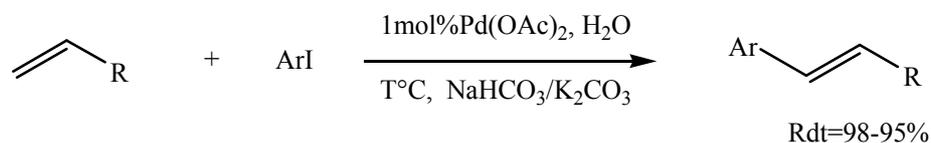
Les résultats du tableau 3 montrent que la présence du chlorure de tétrabutylammonium ($n\text{Bu}_4\text{NCl}$)⁶⁹ influence fortement la réaction quelles que soient les conditions utilisées. Ainsi à 50°C en absence de $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ le rendement est négligeable (< 5 %) alors que la conversion de l'iodobenzène en présence de $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ dépasse 90 % notamment en milieu aqueux (entrée 6).

Ces auteurs ont aussi évalué l'influence de ligands additionnels tels que Ph_3P . Dans les mêmes conditions, le gain obtenu en terme de rendement est faible (i.e. H_2O , K_2CO_3 , $n\text{Bu}_4\text{NBr}$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$, Rdt=98 %).

En 1989, Beletskaya et coll. ont étudié la réaction de couplage de Heck en milieu aqueux avec des oléfines hydrosolubles comme l'acide acrylique ou l'acrylonitrile, et l'acide *o*-, *m*-, ou *p*-iodobenzoïque ou le *p*-iodophenol comme halogénure d'aryle. En utilisant $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ comme

catalyseur et un mélange de 2 bases (NaHCO₃/K₂CO₃) à différentes températures ces auteurs obtiennent des rendements élevés.^{39,70} (tableau 4).

Tableau 4: Couplage de l'iodobenzène avec l'acide acrylique et l'acrylonitrile.



Entrée	R	Ar	Temps (h)	Température (°C)	Rdt (%)
1	-COOH	<i>p</i> -iodobenzoique	3	100	89
2		<i>m</i> -iodobenzoique	2	80	97
3		<i>p</i> -iodobenzoique	2	80	90
4		<i>p</i> -iodophénol	2	80	94
5	-CN	<i>m</i> -iodobenzoique	3	100	87
6		<i>p</i> -iodophénol	2.5	90	90

En 1994, ces mêmes auteurs ont décrit la réaction d'arylation du styrène avec différents halogénures d'aryles hydrophobes dans l'eau à 100°C en utilisant des sources variées de palladium (tableau 5).

Tableau 5: Arylation du styrène en milieu aqueux à 80-90°C.

Entrée	Substrats	Catalyseurs	Bases	Temps (h)	Rdt (%)
1	PhBr	PdCl ₂ +4P(<i>o</i> -Tol) ₃	N ⁿ -Bu ₃	2.5	85
2			5mol % Bu ₄ NBr, 1éq.K ₂ CO ₃	2	86
3	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ I	Pd(OAc) ₂	10mol % N ⁿ -Bu ₃ , 1.5éq.K ₂ CO ₃	7	81
4	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ Br	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂		3	88
5	<i>o</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ Br	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂		3	93
6	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ I	Pd(OAc) ₂		10	75

Les résultats reportés dans le tableau 5 montrent que l'arylation du styrène est possible en milieu aqueux avec des bons rendements, quel que soit le catalyseur utilisé à condition d'être en présence de sel d'ammonium qui joue le rôle d'agent de transfert de phase, une méthode déjà mise en œuvre par Jeffery en 1984.

En dehors de ces travaux réalisés en milieu aqueux, de nombreux auteurs ont montré l'effet bénéfique d'ajout d'eau dans la réaction de Heck.

En 2000, Arai et coll. ont décrit la réaction de couplage entre l'acrylate de méthyle et l'iodobenzène en catalyse homogène et hétérogène⁷¹. En catalyse homogène (Pd(OAc)₂), ils ont montré que la conversion de l'iodobenzène passe de 20 % dans NMP à 50 % avec un rapport 1/5 eau/NMP, et 90 % avec un rapport 1/2 eau/NMP dans les mêmes conditions de température (80°C) et bases (1mmol NEt₃ + 2.5 mmol Na₂CO₃).

En utilisant le Pd/C comme catalyseur, la conversion de l'iodobenzène à 110°C, qui est de l'ordre de 60 % dans le NMP seul, augmente à 95 % avec les rapports 1/5 et 1/2 eau/NMP après 20min. Ces auteurs proposent que la présence d'eau aide à la formation de colloïdes de palladium plus actifs⁶¹.

En 2008, l'équipe de Najera a également publié l'arylation de dérivés de l'acroléine en milieu aqueux en comparant l'activité obtenue avec celle observée dans le DMF^{72,73}.

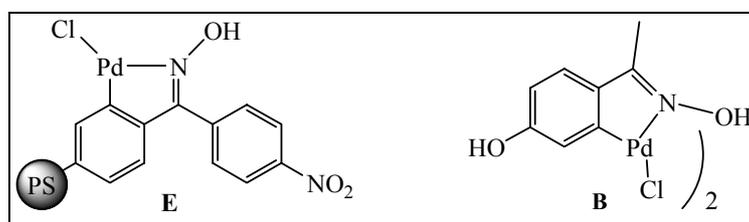


Figure 10: Palladacycles de Najera.

Cette étude a été faite en utilisant (1mol %) du palladacycle de Najera supporté sur du polystyrène (E) (figure 10) et un mélange de 2 bases (K₂CO₃/Acétate de tétrabutylammonium (TBAA)) est utilisé.

Tableau 6: Comparaison de l'arylation du dérivés de l'acroléine dans le DMF et dans l'eau.

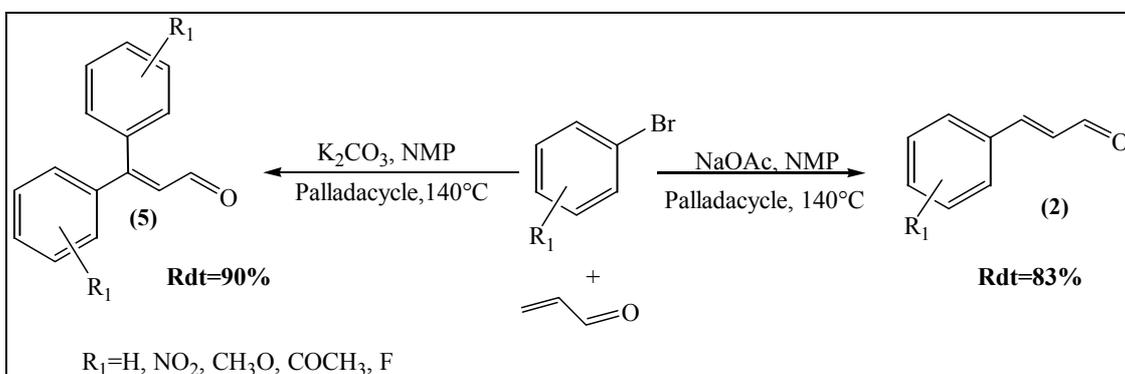
Entrée	ArX	Oléfines	Solvant	Température (°C)	Temps (h)	Rdt (%)
1	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ I	CH ₂ =CHCO ₂ Bu ^t	H ₂ O	120	4	98
2			DMF	110	36	99
3		CH ₂ =CHC ₆ H ₄ -4Cl	H ₂ O	120	23	96
4	C ₆ H ₅ I	CH ₂ =CHCN	DMF	110	2.5	96
5			H ₂ O	120	8	98
6	<i>p</i> -OH-C ₆ H ₅ I	CH ₂ =CHOCH ₃	H ₂ O	120	24	56
7	C ₆ H ₅ I		DMF	110	13	79
8			H ₂ O	120	20	87

Conditions réactionnelles: 1mmol d'halogénure d'aryle, 1.5 mmol oléfine, 1.5 mmol Base, 2ml solvant, 0.1mol % [Pd] (E).

Les résultats reportés dans le tableau 6 montrent que les rendements obtenus en milieu aqueux sont du même ordre de grandeur que dans le DMF, cependant en travaillant à 120°C au lieu de 110°C et sur des temps réactionnels plus longs.

Au laboratoire en 2003, l'arylation de l'acroléine a été étudiée en détails, et en particulier l'obtention de produits de mono ou di-arylation⁷⁴.

Après optimisation des conditions réactionnelles, l'influence primordiale de la base sur la sélectivité de la réaction a été montrée. En effet, en utilisant le NaOAc comme base, le cinnamaldéhyde est obtenu majoritairement, alors qu'avec le carbonate de sodium ou de potassium (K_2CO_3 , Na_2CO_3) le produit de double arylation est majoritaire (réaction 9).



Réaction 9: Influence de la base sur la sélectivité de couplage de l'acroléine avec le bromobenzène.

Cette réaction a été étendue à une large gamme de substrats aromatiques.

L'acroléine étant très sensible à la polymérisation, plusieurs équipes ont exploré l'arylation de l'acroléine diéthyle acétal moins sensible à la polymérisation.

Heck et coll. avaient décrit l'arylation du diméthylacétal et du diéthylacétal de l'acroléine en utilisant l'acétate de palladium comme catalyseur en présence de phosphines. Un mélange de 2 produits a été obtenu après hydrolyse acide, soit l'aldéhyde insaturé, soit l'ester saturé (figure 11).

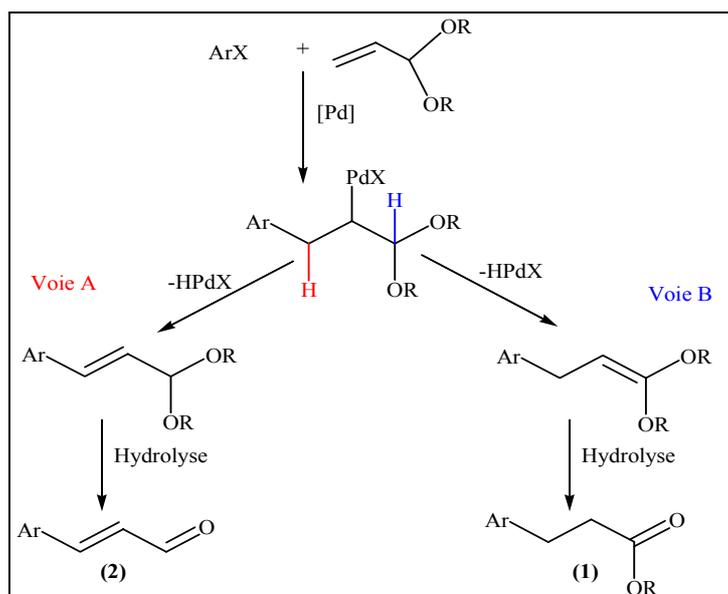


Figure 11: β -élimination possible dans l'arylation de dialkylacétale de l'acroléine.

L'obtention de ces deux produits provient de la présence de deux hydrogènes pouvant être éliminés au cours de la dernière étape du cycle catalytique. Selon le schéma classique de Heck, c'est l'hydrogène au pied de l'aromatique qui est éliminé conduisant à l'aldéhyde α , β -insaturé classiquement attendu (voie A). Alternativement, l'hydrogène au pied de l'acétal peut également être éliminé, conduisant alors au diacétal α , β -insaturé qui après hydrolyse donne l'ester saturé (voie B).

En 2005, l'équipe de Najera a également décrit l'arylation de l'acroléine diéthylacétal en utilisant comme pré-catalyseur le palladacycle **B**⁷⁵, s'intéressant à l'obtention sélective soit de l'aldéhyde soit de l'ester saturé (figure 12). Comme décrit par ailleurs⁷⁶ les conditions réactionnelles jouent un rôle primordial dans cette sélectivité (i.e. présence de sels, hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAH), KCl).

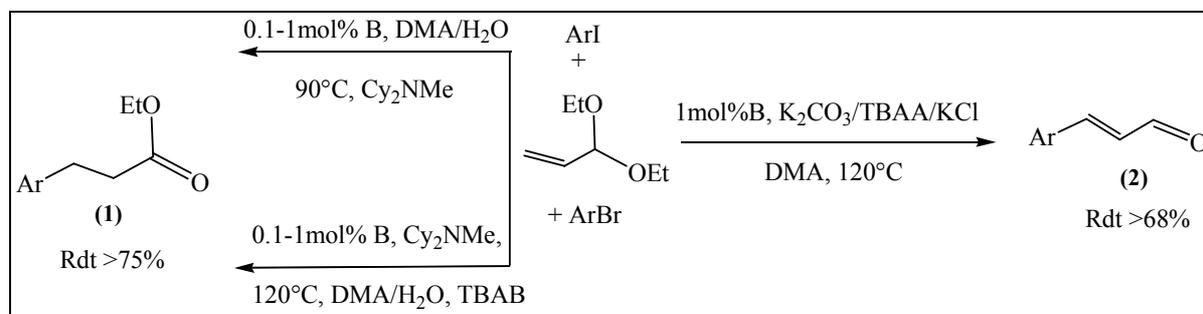
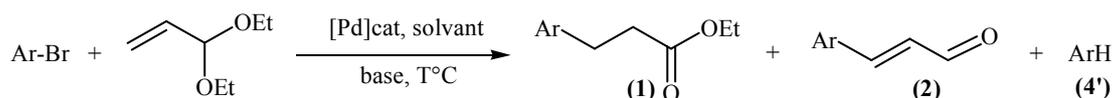


Figure 12: Arylation du diéthylacétale de l'acroléine en présence du palladacycle de Najera.

Au laboratoire, l'arylation du diéthyle acétale de l'acroléine a été mise au point selon les conditions de Heck^{16,77} ou de Cacchi^{78,79} qui sont basées sur celles de Jeffery^{37,76}.

Différents halogénures d'aryles condensés ont été évalués en comparant la réactivité de deux catalyseurs: Pd(OAc)₂ comme catalyseur homogène et [Pd(NH₃)₄]/NaY comme catalyseur hétérogène.

Tableau (7): Arylation du diéthyle acétale de l'acroléine par des bromures d'aryles selon les conditions de Cacchi ou de Heck.



Substrats	Catalyseurs	Heck		Cacchi	
		Conv (%)	Sél (%) (1) / (2) / (4')	Conv (%)	Sél (%) (1) / (2) / (4')
	[Pd(NH ₃) ₄]/NaY	100 (a)	28 / 72 / 0	100	91 / 9 / 0
	Pd(OAc) ₂	42	0 / 100 / 0	100	83 / 0 / 17
	[Pd(NH ₃) ₄]/NaY	100 (a)	25 / 75 / 0	73	95 / 5 / 0
	Pd(OAc) ₂	49	29 / 71 / 0	73(a)	86 / 0 / 14
	[Pd(NH ₃) ₄]/NaY	93 (a)	6 / 94 / 0	100	32 / 68 / 0
	Pd(OAc) ₂	87	0 / 100 / 0	100	32 / 66 / 2
	[Pd(NH ₃) ₄]/NaY	87 (a)	12 / 88 / 0	53	71 / 26 / 3
	Pd(OAc) ₂	88	7 / 93 / 0	100	66 / 32 / 2
	[Pd(NH ₃) ₄]/NaY	100	35 / 65 / 0	100 (a)	100 / 0 / 0
	Pd(OAc) ₂	100	22 / 78 / 0	100 (a)	79 / 21 / 0
	[Pd(NH ₃) ₄]/NaY	100	18 / 82 / 0	67	84 / 16 / 0
	Pd(OAc) ₂	72	0 / 100 / 0	100 (a)	10 / 5 / 85
	[Pd(NH ₃) ₄]/NaY	63	28 / 72 / 0	21	100 / 0 / 0
	Pd(OAc) ₂	26	40 / 60 / 0	100 (a)	7 / 3 / 90

Conditions réactionnelles de Cacchi: 2.4 mmol Ar-Br, 7.2 mmol diéthyl acétale de l'acroléine, 2mol %

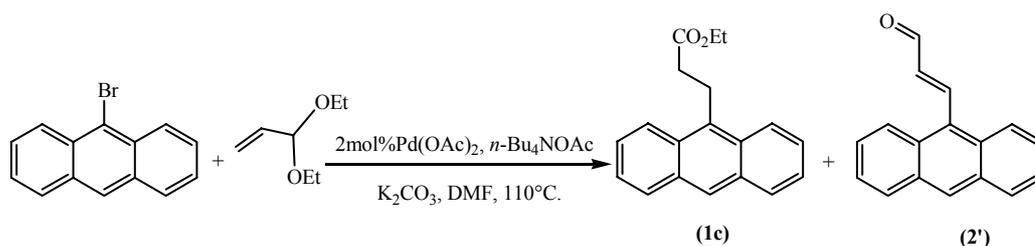
[Pd], 4.8mmol *n*Bu₄NOAc, 2.4mmol KCl, 3.6mmol K₂CO₃, 8ml DMF, 110°C, 24h, (a): t=6h.

Conditions réactionnelles de Heck: 2.4 mmol Ar-Br, 7.2 mmol diéthyl acétale de l'acroléine, 2mol % [Pd],

3.6mmol NaOAc, 8ml NMP, 140°C, 24h, (a): t=6h.

Les auteurs ont montré (tableau 7) que les conditions dites de Cacchi ($n\text{-Bu}_4\text{NOAc}$, 110°C , KCl , K_2CO_3 , DMF) conduisent majoritairement à l'aldéhyde (2'), sauf dans le cas de l'anthracène qui a un comportement particulier. En général, les conversions et les sélectivités sont élevées, y compris dans le cas des hétéroaromatiques. On notera, que dans ces conditions, les catalyseurs homogènes donnent un taux non négligeable de produit de déshalogénéation (4'), ce qui est attribué à la formation de palladium noir inactif. L'utilisation du catalyseur hétérogène permet d'éviter complètement ce phénomène. Dans les conditions de Heck (NaOAc , NMP , 140°C), l'ester saturé (1) est obtenu majoritairement. Ici aussi dans tous les cas, les conversions et sélectivités sont élevées. Les auteurs ont déterminé les vitesses initiales de la réaction de couplage entre les différents halogénures d'aryles et hétéroaryles et le diéthylacétale de l'acroléine. Dans les conditions de Cacchi, les catalyseurs homogènes et hétérogènes possèdent des vitesses identiques, ce qui est attribué à la formation d'espèces actives colloïdales dans les deux cas. En revanche, dans les conditions de Heck, la vitesse initiale du catalyseur hétérogène est supérieure à celle du catalyseur homogène, ce qui témoigne probablement de la désactivation rapide de ce dernier par formation de palladium noir. Dans cette étude, le 9-bromoanthracène a montré un comportement particulier qui a été attribué à une contrainte stérique significative empêchant la formation de l'aldéhyde (2') attendu. L'optimisation de cette réaction dans les conditions de Cacchi⁷⁸ a donc été étudiée plus en détail. Il a été montré en particulier l'influence de l'ajout de l'eau sur l'activité et la sélectivité de la réaction (tableau 8).

Tableau 8: Couplage de 9-bromoanthracène et le diéthylacétal de l'acroléine dans les condition de Cacchi.



Entrée	Solvants	Temps (min)	Conversion (%)	Sélectivités (%) (1c) / (2')
1	DMF	300	100	24 / 78
2	DMF-H ₂ O (30/1)	20	100	52 / 48
3	DMF-H ₂ O (3/1)	15	100	84 / 16
4	DMF-H ₂ O (3/2)	1442	100	Déshalogénéation

Ainsi, l'ajout d'eau a une influence significative: alors que dans le DMF la conversion est totale en 300min pour donner majoritairement l'aldéhyde (**2'**), l'ajout d'eau augmente l'activité du système catalytique permettant d'atteindre une conversion totale en 20 min, mais pour donner sélectivement l'ester (**1c**). Cependant un trop fort excès d'eau conduit à un taux élevé de déhalogénéation⁷¹.

D'autres équipes ont travaillé sur l'arylation de diéthyle acétal de l'acroléine dans des solvants organiques (DMF, NMP) en utilisant des additifs (phosphines) comme l'équipe de Cacchi^{78,79} et l'équipe de Santelli en présence du TEDICYP²⁵ une tétraphosphine très encombrée.

En conclusion, l'arylation de l'acroléine et de ses dérivés permet l'obtention soit de l'aldéhyde α , β -insaturé, soit de l'ester en fonction des conditions réactionnelles. Alternativement l'aldéhyde peut être obtenue à partir de l'acroléine.

2.7. Réaction de Heck palladocatalysée en milieu aqueux en présence de cyclodextrines.

2.7.1. Généralité sur les cyclodextrines

Les cyclodextrines (CD) sont des oligosaccharides cycliques composés de sous unités glucopyranose liées en α -(1,4). Ces produits naturels qui résultent de la dégradation de l'amidon par la bactérie *Bacillus macerans*, ont été découverts en 1891 par Villiers. Trois familles sont principalement utilisées et étudiées les α -, β - et γ -cyclodextrines formées respectivement de 6, 7 ou 8 sous unités glucopyranosiques.

Ces molécules ont une forme conique tronquée (figure 13). La face la plus étroite est formée de groupement hydroxyles primaires tandis que la face la plus large porte les hydroxyles secondaires.

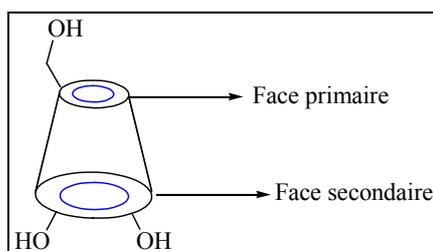


Figure 13: Structure de cyclodextrines.

Les cyclodextrines possèdent plusieurs propriétés importantes. Elles sont relativement stables grâce la présence de liaisons hydrogènes intramoléculaires entre les groupements hydroxyles, elles sont solubles en milieu aqueux et dans certains solvants organiques comme le DMF, DMSO, et la pyridine. La solubilité dans l'eau des α , β et γ -CD est respectivement de 145, 18.5 et 232 g/l à 25°C. La présence des groupes hydroxyles à la surface extérieure du cône explique le caractère hydrophile de la cyclodextrine, par contre la surface interne du cône est hydrophobe⁸⁰⁻⁸². Cette hydrophobicité donne aux cyclodextrines la capacité d'encapsuler des substrats organiques hydrophobes par formation de complexe d'inclusion⁸³⁻⁸⁶.

La formation de complexe d'inclusion dépend de la taille de la cavité des cyclodextrines par rapport à celle au substrat. D'une manière générale les α -CD ont tendance à complexer les molécules organiques aliphatiques, les β -CD les composés aromatiques ou les hétérocycles, les γ -CD complexent des molécules plus volumineuses comme les stéroïdes.

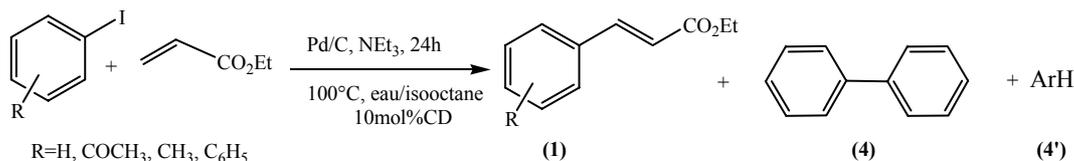
Les propriétés chimiques et physiques des cyclodextrines peuvent être modifiées, par greffage de différentes fonctions chimiques (amine secondaire ou tertiaire, ester, méthyle et d'autres fonctions) sur l'hydroxyle de la face primaire ou sur les hydroxyles de la face secondaire.

Parmi les nombreuses cyclodextrines chimiquement modifiées, les cyclodextrines partiellement méthylées (Rame- β -CD) sont les plus courantes. Elle possède un degré de substitution moyen de 1.7 (7 groupes méthyles sur la face primaire, 7 sur la face secondaire) et est beaucoup plus soluble dans l'eau que son homologue native (500g/l)^{81,87}.

2.7.2. Couplages de Heck en milieu aqueux en présence de cyclodextrines

Si les cyclodextrines trouvent des nombreuses applications en catalyse homogène ou hétérogène en milieu aqueux, peu de travaux concernent la réaction de couplage de Heck en milieu aqueux en présence des cyclodextrines comme additifs.

En 2008, l'équipe de Monflier a publié la réaction de couplage de Heck entre différents iodures d'aryles et l'acrylate d'éthyle en milieu biphasique. Le catalyseur utilisé est du Pd/C à un taux catalytique de 2 %molaire et la base est la Et_3N ⁸⁶ (tableau 9).

Tableau 9: Arylation d'acrylate d'éthyle en milieu biphasique en présence de cyclodextrines.

Entrée	CD	Conversion (%)	Sélectivité (%) (1) / (4) / (4')
1	-	33	46 / 33 / 21
2	β-CD	43	45 / 29 / 26
3	Rame-β-CD	66	82 / 9 / 9

Conditions réactionnelles: 2mmol PhI, 2mmol acrylate d'éthyle, 2mol % [Pd], 3mmol NEt₃, 10mol % CD, 20ml eau/isooctane, 100°C, 24h.

En milieu biphasique eau/isooctane, la réaction conduit à la formation de trois produits: le composé de couplage attendu (1), le produit d'homocouplage (4) et le produit de déhalogénéation de l'halogénure d'aryle (4') en proportions respectives 46: 33: 21. La conversion est faible soit 33 % en absence de cyclodextrines. L'ajout de cyclodextrines influence l'activité de la réaction. Ainsi, la conversion augmente de 33 % à 43 % en présence de cyclodextrines, elle devient significative (66 %) en présence de la Rame-β-CD. D'autre part la sélectivité change de façon importante avec l'ajout de Rame-β-CD puisque le produit de couplage de Heck est obtenu très majoritairement (82 %) (Entrée 3, tableau 9). Il est suggéré que la cyclodextrine s'adsorbe fortement sur ce support carboné ce qui conduit à une augmentation de l'hydrophilie du Pd/C et donc à une plus forte dispersion du catalyseur dans la phase aqueuse d'où une activité plus élevée.

En 2007, l'équipe de Antunes a étudié la réaction de Heck entre l'iodobenzène et l'acrylate de méthyle en présence de 2-hydroxy-propyle-CD⁸⁸ (HP-α-CD ou HP-β-CD) en présence d'eau. L'étude a été réalisée en milieu eau/DMF ou eau/CH₂Cl₂ avec Pd/CaCO₃ comme catalyseur en présence de K₂CO₃ comme base à 110°C (tableau 10).

Tableau 10: Comparaison de l'influence du mélange de solvant, en présence de cyclodextrines.

Entrée	CD	Solvant	Rendement (%) Cinnamate de Méthyle
1	-	DMF/H ₂ O (1/2)	50
2	HP- α -CD		75
3	HP- β -CD		60
4	-	DMF/H ₂ O (1/9)	10
5	HP- α -CD		50
6	HP- β -CD		40
7	-	CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O (1/1)	0
8	HP- α -CD		17
9	HP- β -CD		8

Conditions réactionnelles: 1mmol d'halogénure d'aryle, 1.2 mmol méthyle acrylate, 2mmol K₂CO₃, 1mol % Pd/CaCO₃, H₂O/DMF (2/1, 15 mL), 110°C.

Les résultats reportés dans le tableau 10 montrent que l'utilisation d'un mélange DMF/H₂O est le plus favorable. En effet, dans un mélange biphasique CH₂Cl₂/H₂O (1/1), le rendement en produit est nul, l'emploi de HP- α -CD ou HP- β -CD permet une très légère amélioration (respectivement 17 % et 8 %). En revanche, dans le mélange homogène DMF/H₂O (1/2), une conversion significative est observée (50 %) et le rendement atteint 75 % après ajout de HP- α -CD. Même avec une forte proportion d'eau (DMF/H₂O=1/9), le HP- α -CD permet d'obtenir un rendement en produit attendu de 50 %.

L'optimisation de la réaction a permis de déterminer le pourcentage molaire de HP- α -CD optimal qui est de 10 % par rapport à l'iodobenzène (Rdt=92 %).

L'étude du recyclage du catalyseur Pd/CaCO₃ utilisé en présence de 0.01éq. de HP- α -CD a montré une légère désactivation, le rendement passe de 92 % pour le premier cycle à 85 % pour le deuxième cycle puis 77 % lors du troisième cycle.

Les résultats de cette étude ont été étendus à différents halogénures d'aryles et oléfines⁸⁹. Récemment, les auteurs ont comparé l'influence de HP- α -CD à celle de différents additifs micellaires⁹⁰ comme le bromure de tetrabutylammonium (TBAB), l'Aliquat 336⁹¹, le Triton X-100 dans le couplage de l'iodobenzène avec le styrène à 110°C. Ils ont montré que le HP- α -CD représente le meilleur choix avec un rendement en produit de 80 % (contre 41 %, 58 %, 74 % respectivement).

Les auteurs ont proposé un mécanisme pour la réaction de couplage de Heck en milieu aqueux en présence de HP- α -CD dans lequel les cyclodextrines jouent le rôle de solubilisation/stabilisation des colloïdes de palladium dans le milieu réactionnel (figure 14). Ces deux exemples montrent que différents rôles ont été attribués aux cyclodextrines.

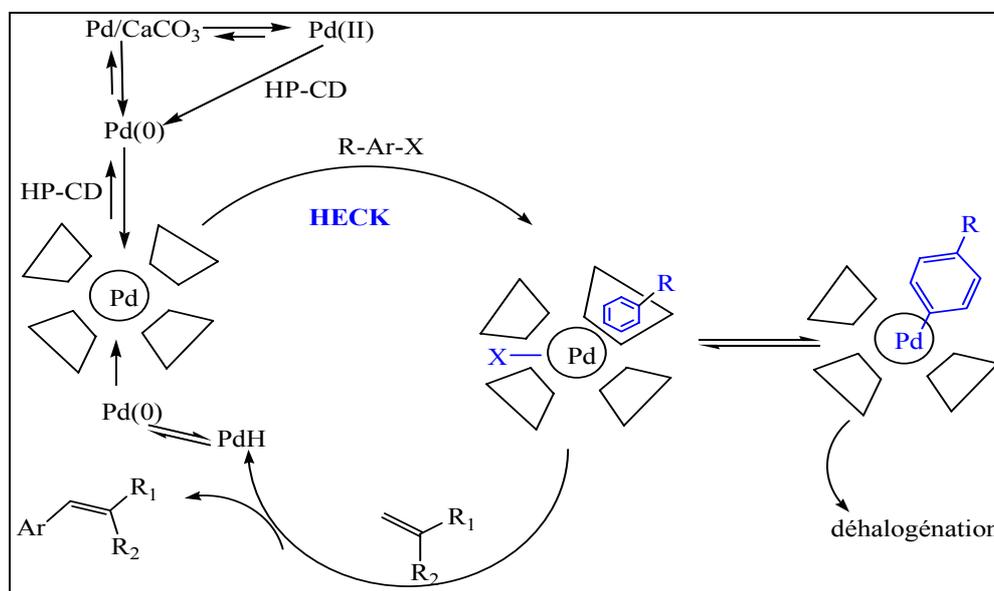
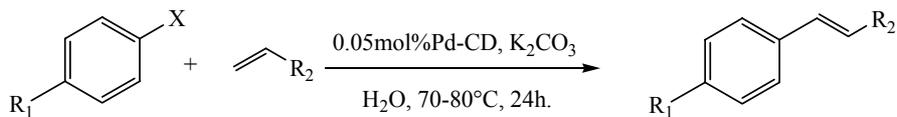


Figure 14: Mécanisme proposé pour la réaction de Heck en présence de HP-CD.

En 2009, les mêmes auteurs ont publié, la réaction de couplage carbone-carbone (Heck, Sonogashira, Suzuki-Miyaura) dans l'eau avec des nanoparticules de palladium stabilisées par des 2-hydroxypropyl- α -cyclodextrines⁹². En réaction de Heck, différents halogénures d'aryles ont été couplés avec des oléfines substituées en utilisant 0.05 % de [Pd] avec 2 éq. de K_2CO_3 dans l'eau à 70°C pendant 24h (tableau 11).

Tableau 11: Couplage de Heck en présence de nanoparticules de Pd/CD.

X= I, Br, Cl; R₁= COH, OMe, NO₂.

R₂= Ph, CO₂Bu, CO₂Me, CN.

Entrée	R-Ar-X	R ₁	Rdt (%)
1	C ₆ H ₅ I	Ph	100
2	C ₆ H ₅ Br ^(a)	Ph	81
3	C ₆ H ₅ Cl ^(a)	Ph	21
4	MeO-C ₆ H ₄ I	Ph	52
5	MeO-C ₆ H ₄ I	CO ₂ -Me	65
6	MeO-C ₆ H ₄ I	CN	10

(a): T=80°C.

Comme pour les réactions de Heck en milieu organique/eau, les dérivés iodés donnent les meilleures conversions. Ainsi avec l'iodobenzène le rendement en stilbène est quantitatif, celui-ci baisse (i.e = 52 %) lorsque le noyau aromatique porte des groupements donneurs. Les dérivés chlorés donnent de plus faibles rendements (entrée 3) même à une température légèrement supérieure (i.e 70°C à 80°C).

L'influence des oléfines a été aussi étudiée avec l'iodobenzène. Comme attendu l'acrylate de méthyle donne de bons résultats (i.e. 65 % de rendement avec l'iodoanisole (entrée 5)). Par contre l'acrylonitrile donne un très faible rendement en produit (entrée 6), ce qui peut être dû à la formation du produit de déshalogénéation de l'halogénure d'aryle dans ces conditions réactionnelles. En augmentant le pourcentage du [Pd] de 0.05 % à 0.1 % le rendement en produit augmente de 10 % à 27 %.

2.8. Arylation des vinylphosphonates par couplage carbone-carbone palladocatalysé

Les 2-arylvinyloxyphosphonates sont des composés importants en synthèse organique⁹³. Ce sont des matières premières pour la synthèse des différentes molécules biologiquement actives

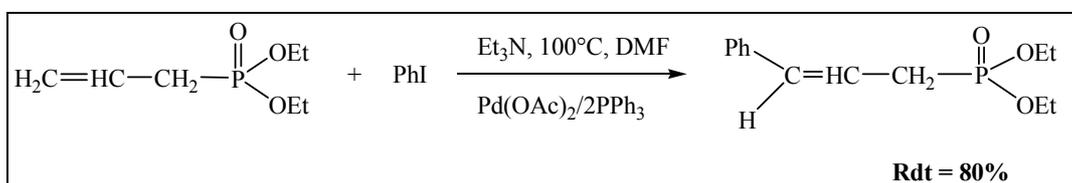
(anticancéreux)^{94,95}. Ils constituent des molécules antibactériennes⁹⁶, de retardateurs de flammes,⁹⁷ on sont encore des additifs de lubrifiants.

Dans la littérature, peu de travaux décrivent la synthèse de 2-arylvinyldiéthylphosphonate par voie catalytique, bien que celle-ci permette de diminuer le nombre d'étapes existant dans la synthèse de ces molécules tout en conduisant à des produits propres avec de bons rendements.

Différentes méthodes de synthèse de ces molécules ont été décrites soit par voie directe⁹⁸, soit par voie indirecte⁹⁹. L'une des voies d'accès est l'arylation de Heck des vinyldiéthylphosphonates.

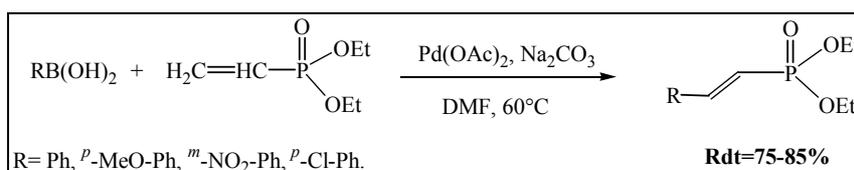
L'équipe de Huang en 1983¹⁰⁰ ont repris les conditions optimisées précédemment par l'équipe de Hirao¹⁰¹ pour la réaction de couplage de Heck palladocatalysée entre différents halogénures d'aryles substitués et le vinyldiéthylphosphonate de diéthyle en présence de Pd(OAc)₂/(*o*-tolyl)₃P comme catalyseur, dans la triéthylamine (NEt₃) à 100°C. Ils ont obtenu des rendements compris entre 60-75 % après 4-7h de réaction.

En 1992, l'équipe de Beletskaya a travaillé sur la phénylation d'allyldiéthylphosphonate de diéthyle en utilisant Pd(OAc)₂/PPh₃ comme catalyseur dans le DMF avec la triméthylamine comme base à 100°C. Le rendement isolé est de 80 %^{102,103} (réaction 10).



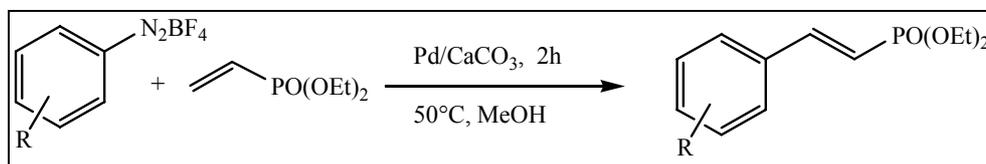
Réaction 10: Arylation de allyldiéthylphosphonate de diéthyle.

En 2004, Kabalka et coll. ont étudié la synthèse de ces molécules par le couplage de Suzuki entre RB(OH)₂ et le vinyldiéthylphosphonate de diéthyle en utilisant 10mol % de Pd(OAc)₂ comme catalyseur en présence de Na₂CO₃ dans le DMF à 60°C pendant 20h¹⁰⁴. Les rendements sont compris entre 75 % et 85 % (réaction 11).



Réaction 11: Synthèse de vinyldiéthylphosphonate par couplage Mizoroki-Heck.

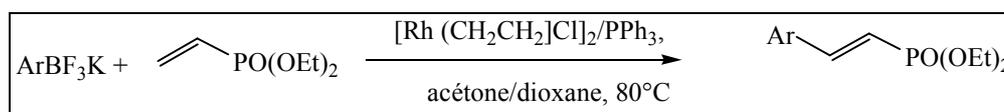
L'équipe de Genêt, en 2000 ont étudié la synthèse de ces molécules par couplage entre des sels d'aryldiazoniums et le vinylphosphonate de diéthyle¹⁰⁵ en présence de Pd/CaCO₃ dans le méthanol à 50°C pendant 2h (réaction 12).



Réaction 12: Synthèse de l'arylvinyphosphonate par couplage aryldiazonium vinylphosphonate.

Différentes sels de diazoniums simples ou substitués ont été utilisés, les rendements isolés varient entre 90-95 %.

Plus récemment, la même équipe a publié, la synthèse de vinylphosphonates par arylation du vinylphosphonate de diéthyl avec un catalyseur à base du rhodium, dans un mélange dioxane/acétone (4/1)¹⁰⁶. Cette réaction ne nécessite pas de base (réaction 13). Les rendements de la réaction sont de l'ordre de 80 % après purification.



Réaction 13: Couplage Mizoroki-Heck catalysé par le rhodium.

3. Matériaux hybrides

3.1. Introduction

L'élaboration de matériaux hybrides « inorganique-organique » constitue un domaine de recherche important en raison des applications potentielles dans différents domaines tels que l'optique¹⁰⁷, la mécanique, la catalyse¹⁰⁸⁻¹¹², la biologie¹¹³⁻¹¹⁵ et l'environnement^{116,117}. Cette variété résulte de l'addition des propriétés intrinsèques des supports (oxydes métalliques) à celle des greffons organiques. En effet, la combinaison organique/inorganique au sein d'un même matériaux permet l'accès à des propriétés physico-chimiques originales contrôlées (par

exemple balance hydrophobe/hydrophile, souplesse/rigidité, stabilités thermique/mécanique, réactivité acide/basique et redox)¹¹³.

La synthèse de matériaux hybrides « inorganique-organique » est fondée sur l'association de composantes organiques et inorganiques pour obtenir une nouvelle matière avec les propriétés désirées (mécaniques, électriques, optiques, texturales, catalytiques, etc.). Judeinstein et Sanchez ont proposé de distinguer deux classes principales de matériaux hybrides en fonction de la nature des liaisons réciproques entre les parties organiques et les parties inorganiques. Dans les matériaux hybrides de classe-I, la partie organique est piégée dans la matrice inorganique ou attachée par des liaisons chimiques faibles (Van der Waals, liaison hydrogène, ou des interactions électrostatiques), alors que dans les hybrides de classe-II les parties organiques et inorganiques sont reliées selon de fortes liaisons chimiques (liaison covalente)¹¹⁸.

Dans la littérature, plusieurs méthodes de synthèses de nanoparticules hybrides inorganique-organique sont citées¹¹⁹. Nous nous sommes intéressés à deux méthodes: soit le procédé sol-gel^{118,120-122}, soit la modification de surface par greffage de motifs organique par post-fonctionnalisation^{123,124}. Comme illustré dans la figure 15, les molécules dites de couplage capables de greffer un groupe organique à un réseau inorganique (processus sol-gel) ou à une surface inorganique (la modification de surface) sont nécessaires.

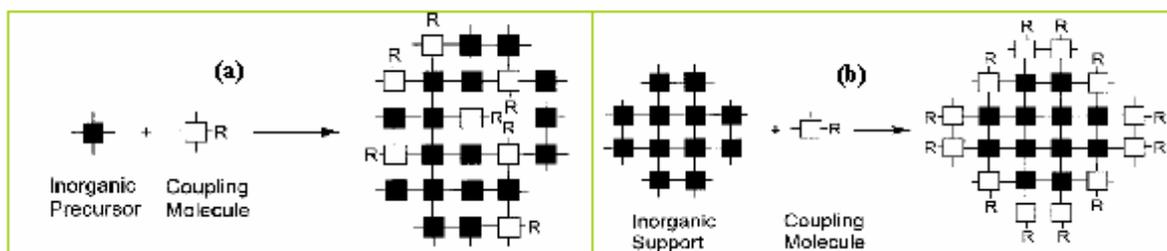


Figure 15: Représentation des matériaux hybrides de class-II: procédé sol-gel (a) ou de la modification de surface (b).

Les organoalkoxysilanes ou les organochlorosilanes, de formule générale R_nSiX_{3-n} ($X = Cl, OR$), sont les molécules de couplage les plus répandues¹²⁵. Elles sont très importantes pour la synthèse de matériaux hybrides contenant du silicium (la silice, les verres de silicate, le silicium nitrile, etc.)^{126,127}. Elles sont aussi utilisées pour le couplage, par exemple, de groupes organiques à de nombreuses autres matrices inorganiques.

Nous nous sommes intéressés à la préparation de matériaux hybrides phosphorés rigides, stables thermiquement et possédant des fonctions organiques pour des applications environnementales dans le piégeage de pesticides et différents polluants organiques.

Les composés organophosphorés sont des molécules de couplage extrêmement prometteuses selon Clearfield, ils sont complémentaires des organosiliciés¹²⁸. Les organophosphorés représentent certainement la meilleure alternative pour la préparation de matériaux hybrides de classe-II. La difficulté de la formation de liaison P-O-P est importante dans la synthèse de matériaux hybrides car on évite ainsi la réaction d'homocouplage et les réactions secondaires en cours de condensation. Les phosphonates et les phosphates peuvent être couplés avec les oxydes métalliques selon trois configurations (figure 16):

- Monodentate (a)
- Bidentate (b)
- Tridentate (c)

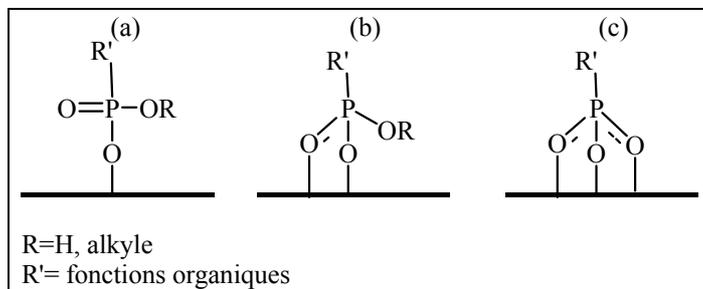


Figure 16: Différentes liaisons entre le phosphonate et l'oxyde métallique.

3.2. Procédé sol-gel

Le procédé sol-gel a été à l'origine développée pour la préparation de céramiques ou de verres¹²⁹, par condensation en solution entre des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ ou des sels métalliques. De nos jours, ce procédé permet de préparer des matériaux ayant des compositions chimiques données selon les applications envisagés. Il peut être considéré comme l'une des méthodes de préparations de nanomatériaux pour des applications technologiques dans des domaines variés (médecine, pharmacie, mécanique, optique, technologique).

De nombreuses méthodes de synthèse à basse température ont été développées, dont la plus importante, apparentée à la chimie moléculaire, est basée sur le contrôle cinétique du chemin réactionnel. Les avantages de cette méthode permettent d'obtenir des matériaux hybrides à basses températures en contrôlant la charge en composant organique, la porosité ainsi que la formation de la matière finale avant la transition du liquide au gel (la couche de film par exemple). Elle nécessite la présence de précurseurs solubles et hydrolysables. Les alcoxydes

sont les précurseurs de choix pour cette méthode. Ils sont non toxiques, stables et peuvent être solubles dans une large gamme de solvants organiques¹³⁰. Ces précurseurs liquides ou solides existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux.

La préparation de matériaux à basses températures permet de conserver la fonctionnalisation de la partie organique, qui est généralement sensible aux températures élevées. L'originalité du procédé sol-gel est de considérer un solide comme un co-polymère formé de l'assemblage d'une infinité d'entités élémentaires.

Deux voies de synthèse ont été explorées:

- La voie « inorganique » qui nécessite l'utilisation des sels minéraux en solution aqueuse, et qui conduit à la précipitation par variation du pH (hydroxylation). Elle est connue sous le nom de co-précipitation. Cette méthode est simple et peu coûteuse, malheureusement, il est difficile de contrôler certains paramètres, surtout en travaillant en milieu concentré¹³¹.
- La voie « organométallique » basée sur l'hydrolyse et la condensation de précurseurs moléculaires tel que les alkoxydes, selon les équations (1-4) (figure 17). L'hydroxylation se fait ici par hydrolyse. Elle est suivie de réactions de condensation qui mettent en jeu les groupements hydroxyles pour donner des liaisons M-O-M ou M-OH-M et des co-produits tels que H₂O ou ROH. Le polymère inorganique est ainsi construit progressivement pour aboutir à l'oxyde métallique après chauffage¹³².

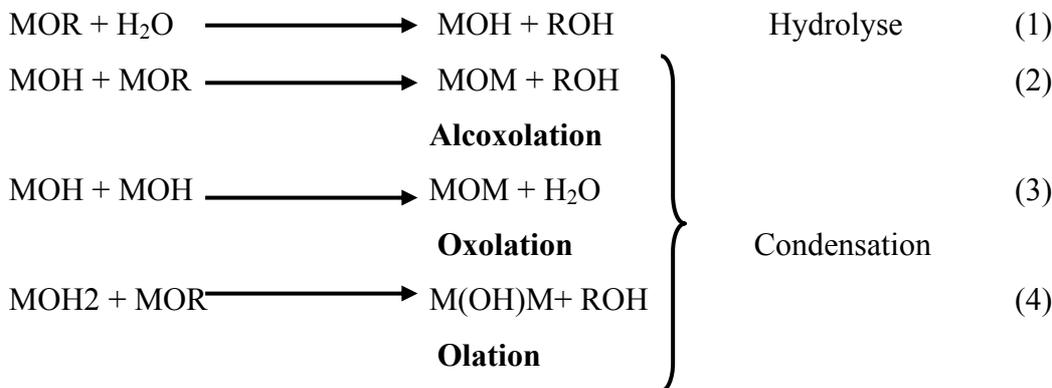


Figure 17: Différentes étapes du procédé sol-gel.

Un des intérêts du procédé sol-gel vient du fait que l'on peut modifier la sphère de coordination du précurseur en y introduisant un nouveau ligand. La réactivité et la fonctionnalité du précurseur s'en trouvent ainsi modifiées ce qui permet, à priori, d'orienter les réactions d'hydrolyse - condensation en fonction de l'application envisagée

Même si le procédé sol-gel est une méthode adaptée à la préparation de matériaux hybrides très fonctionnalisés, on notera la présence de quelques inconvénients :

- Le coût élevé des précurseurs inorganiques, l'obtention en général de matériaux amorphes qui nécessite une étape de calcination pour donner des matériaux cristallins.
- La calcination peut endommager la partie organique présente dans la matrice.

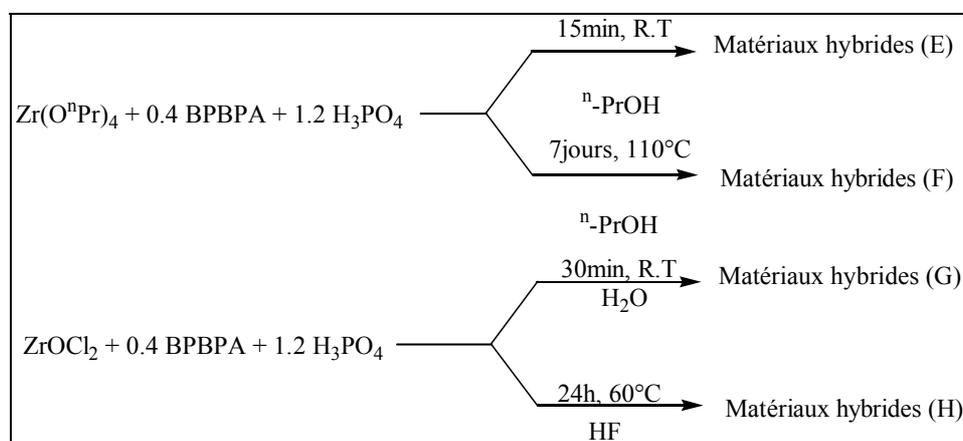
La synthèse sol-gel a été appliquée à l'introduction de groupements phosphonates.

Au début des années 80, Clearfield et coll. ont préparé des matériaux zirconium/phosphates ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) par couplage de ZrOCl_2 avec de l'acide phosphorique concentré. Un précipité amorphe a été obtenu puis un solide cristallin est obtenu après 2 jours de reflux en solution aqueuse (diamètre=1 μm)^{133,134}.

Ces auteurs ont publié la synthèse de matériaux hybrides dont la partie organique est formée de sulfophosphonates ($\text{Zr}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_2$)¹³⁵ et de dérivés de polyimines ($\text{Zr}[\text{O}_3\text{PO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}]$)¹²⁸

En 1991, l'équipe de Livage a comparé les matériaux $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ préparés par Clearfield à ceux obtenus à partir du $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$ comme précurseur inorganique dans l'isopropanol¹³⁶. Les avantages de ces alcoxydes sont de donner des matériaux cristallins plus rapidement et à des températures plus basses. Les matériaux obtenus sont plus fins que celui obtenu à partir du ZrOCl_2 .

Cette approche de synthèse a été développée plus récemment par l'équipe de Mutin qui a préparé des nanostructures micro-poreuses de zirconium phosphonate-bisphénylène bis-(acide phosphonique) (BPBPA) par procédé sol gel. Ils ont utilisé $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$ et ZrOCl_2 comme précurseurs inorganiques (réaction (15))¹³⁷. En fonction des conditions, quatre matériaux ont été obtenus avec des degrés de cristallinité variables (réaction 14).



Réaction 14: Synthèse des matériaux hybrides organophosphorés.

La caractérisation des matériaux obtenus par RMN ^{31}P montre la formation d'un produit amorphe (E et G) à basse température quel que soit le précurseur utilisé. En présence de HF un produit cristallin (H) avec un faible pourcentage en phosphonate est obtenu. A partir de $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ comme précurseur, un produit cristallin (F) avec un pourcentage élevé en phosphonate est obtenu.

En 2000, ces auteurs ont préparé de nouveaux matériaux hybrides inorganiques organiques TiO_2 /organophosphorés par procédé sol-gel en une seule étape. Ils ont utilisé l'alcoxyde de titane $\text{Ti}(\text{O}^i\text{-Pr})_4$ comme précurseur en réaction avec le phénylphosphonate. Les résultats obtenus montrent la formation d'une structure tétraédrique constituée uniquement par les ligands phosphonates. Trois des atomes de Ti sont liés par un ligand μ^3 -oxo, tandis que le quatrième atome de Ti est connecté à $\text{Ti}_3(\mu^3\text{-O})(\mu_2\text{-O}^i\text{-Pr})_3(\text{O}^i\text{-Pr})_3$ par trois ligands phosphonates¹³⁸(figure 18).

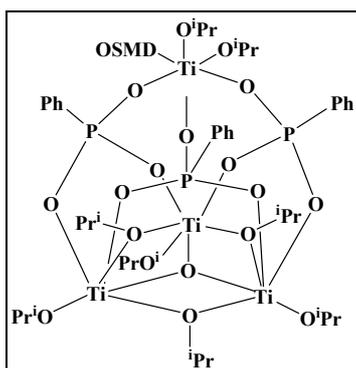


Figure 18: Structure de $\text{TiO}(\text{O}^i\text{-Pr})_8(\text{O}_3\text{PPh})(\text{DMSO})$.

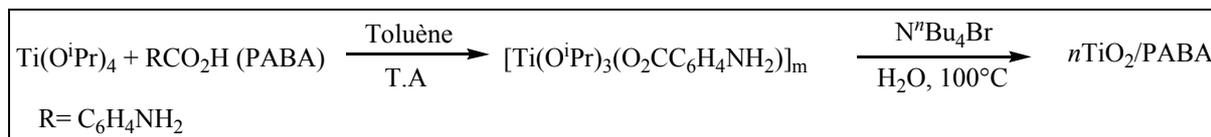
En 2001, les mêmes auteurs ont préparé des matériaux hybrides à base d'alumine en faisant réagir $\text{Al}(\text{O}^i\text{-Pr})_3$ avec différents motifs organiques: soit l'acide phénylphosphonique (PPA), soit le bis(triméthylsilyl) phénylphosphonate (BSPP) et phénylphosphonate de diéthyle (DEPP) dans le THF. Les résultats montrent la formation d'un matériau homogène avec un pourcentage élevé de phosphore, surtout avec le PPA.

L'équipe de Bujoli a préparé des matériaux hybrides zirconium/phosphonate pour des applications biologiques. Ces matériaux, grâce à la présence de liaisons covalentes entre le phosphore et le support inorganique (Zr), forment un récepteur de l'inhibiteur de la carence en calcium (calcium déficient apatites (CDA))¹¹⁵.

Au laboratoire, l'équipe de Daniele a élaboré de nouvelles méthodes de synthèses (sol-gel) de matériaux hybrides pour des applications biologiques (protection solaire). Ils ont préparé des

nano-hybrides cristallins à base de TiO_2 . Par réaction d'un mélange équimolaire entre $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ avec l'acide *para*-amino-benzoïque dans le toluène à température ambiante, ils obtiennent un précurseur hybride $[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)]_m$ (réaction 15)¹²³.

Dans un deuxième temps, des matériaux hybrides ($n\text{TiO}_2/\text{PABA}$) ont été obtenus après hydrolyse du précurseur à reflux de l'eau en présence de $n\text{Bu}_4\text{NBr}$ comme additif.



Réaction 15: Réaction sol-gel entre $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ avec l'acide *para*-amino-benzoïque.

3.3. Modification de surface par post-fonctionnalisation

La méthode de synthèse de matériaux hybrides par « modification de surface » ou post-fonctionnalisation a été élaborée pour la préparation de matériaux hybrides qui possèdent un cœur inorganique (ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 ...) et une coquille organique. Elle concerne le greffage de fragments organiques à la surface de supports inorganiques en faisant réagir les hydroxyles de surface des supports inorganiques avec des groupements organiques (acide carboxylique¹³⁹, acide phosphorique¹²⁴, amine¹²⁶ et polymère¹⁴⁰) pour donner des matériaux dans lesquels l'entité organique est immobilisée par des liaisons covalentes (matériaux de classe II) (figure 19). Cette méthode présente peu de latitude sur la partie inorganique, mais le contrôle de la partie organique et l'interface entre les deux parties est importante. Elle présente l'avantage d'être rapidement mise en œuvre en une seule étape et ne nécessite pas la présence d'additifs minéraux ou autres.

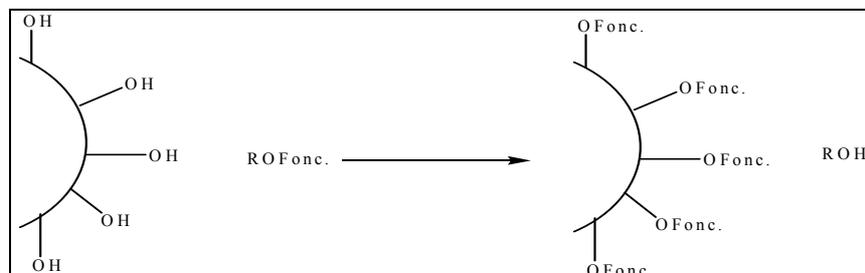


Figure 19: Modification de surface par post-fonctionnalisation.

Dans la littérature, la post-fonctionnalisation des oxydes métalliques avec des molécules organiques se fait généralement à température modérée (25-100°C).

L'immobilisation de myoglobines à la surface de particules de zirconium fonctionnalisées par greffage d'acide phosphorique ou d'acide phenylphosphonique (figure 20) a été réalisée pour avoir accès à des catalyseurs enzymatiques hétérogènes dans l'oxydation par H_2O_2 ¹⁴¹.

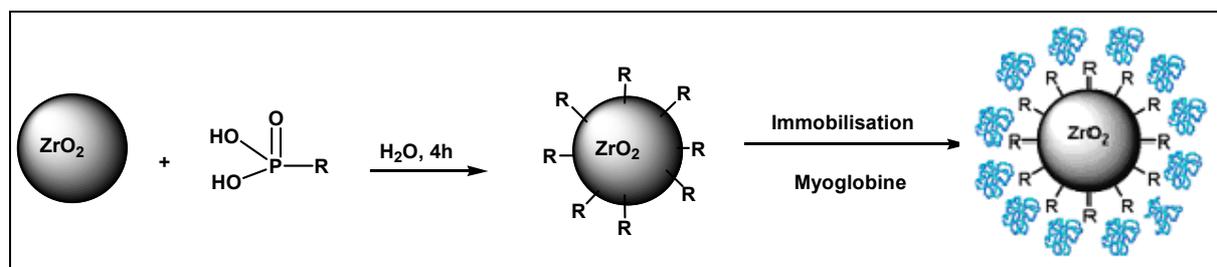
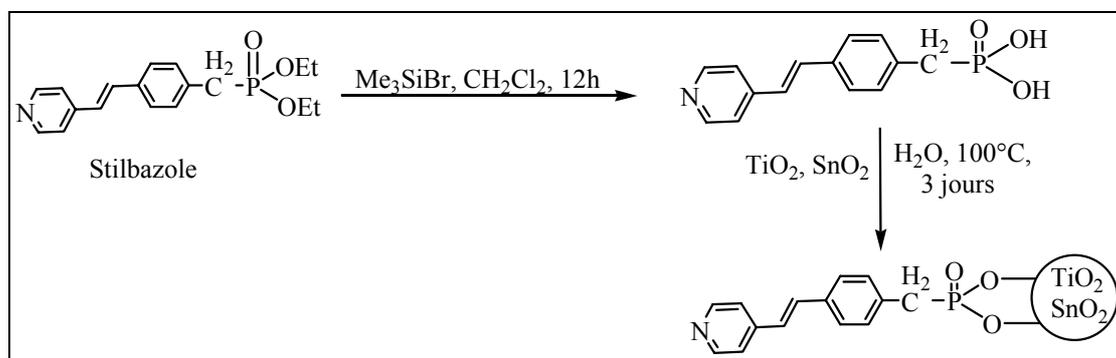


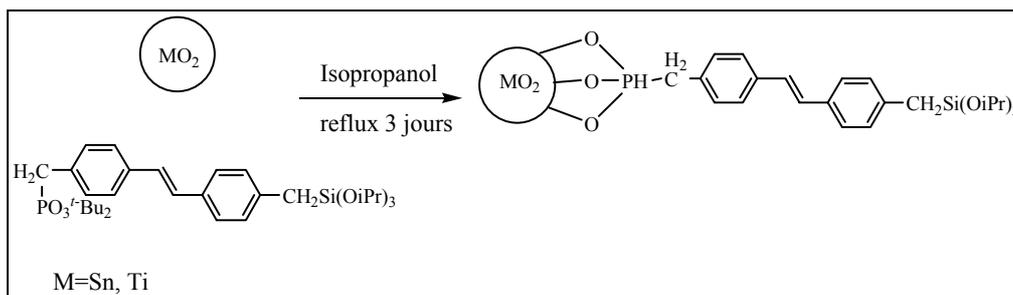
Figure (20): Immobilisation de myoglobines

Un autre exemple de fonctionnalisation de nano-particules de TiO_2 a été décrit par Frantz en 2002 par le greffage de stilbazole sur TiO_2 ou sur SnO_2 (réaction 16) pour une application en optique non linéaire (NOL)¹⁴²



Réaction 16: Greffage de stilbazole sur TiO_2 et sur SnO_2 .

En 2004 ces auteurs ont greffé un agent bifonctionnel possédant un groupe tri-isopropoxysilyl et un ester di-*tert*-butylique de phosphonate (réaction 17)¹⁴³. Le greffage sur les oxydes métalliques (TiO_2 ou SnO_2) sera réalisé par réaction avec la fonction phosphonate de *tert*-butyle alors que le groupement silixène pourra être ultérieurement activé.



Réaction 17: Greffage de l'agent de couplage bifonctionnel

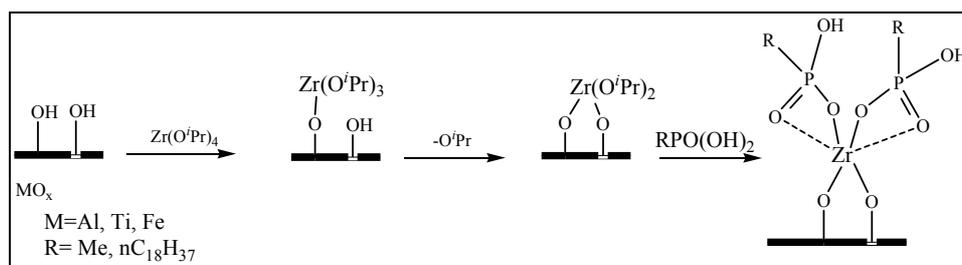
L'équipe de Mutin en 2001 a préparé des matériaux hybrides par modification de surface de TiO_2 ou Al_2O_3 par greffage d'acide phénylphosphonique ou diphenylphosphonique les comparant leurs réactivités à celles du phénylphosphonates de diéthyle (PhP(O)(OEt)_2) et du phenylphosphonate de triméthylsilyle ($\text{PhP(O)(OSiMe}_3)_2$) dans deux solvants l'eau et le toluène. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 12.

Tableau 12: Modification de surface de TiO_2 par des organophosphorés

Entrées	Molécules de couplages	Solvant	P (%)
1	PhPO(OH)_2	H_2O	3.5
2	PhPO(OH)_2	Toluène	2.4
3	$\text{Ph}_2\text{PO(OH)}$	H_2O	2.9
4	$\text{Ph}_2\text{PO(OSiMe}_3)_2$	Toluène	0.9
5	PhPO(OEt)_2	Toluène	1.1

Les résultats obtenus montre que le taux de greffage du phosphore est important dans le cas de l'acide, surtout dans l'eau (entrées 1 et 3). Avec l'ester éthylique, le taux de greffage du phosphore est faible ce qui est dû à la difficulté d'hydrolyse de la liaison O-Et du phosphonate^{144,145}.

En 1999 l'équipe de Schwartz, prépare un matériau hybride en « couche » par greffage initialement et d'une manière covalente de $\text{Zr(O}^i\text{Pr)}_4$ sur les oxydes de titane, aluminium et fer, conduisant à la formation de « fonctions » $=\text{Zr(O}^i\text{Pr)}_2$ de surface. Cette étape est suivie de la condensation avec l'acide phosphorique qui possède une grande réactivité (i.e. exclusive ici) avec les fonctions $\text{Zr(O}^i\text{Pr)}_2$ (réaction 18)¹⁴⁶.



Réaction 18: Préparation de matériaux hybrides avec deux métaux de transition.

4. Conclusion

Cette étude bibliographique a résumé les différents catalyseurs homogènes et hétérogènes utilisés dans la réaction de couplage de Heck. Des considérations mécanistiques ont aussi été exposées. Cette partie a été suivie d'une description des travaux relatifs à la synthèse catalytique d'aryle-vinylphosphonates, synthon de la préparation des matériaux hybrides dans cette thèse. Nous avons en suite développée la réaction d'arylation du diéthylacétal de l'acroléine en milieu organique et en milieu aqueux. Pour ce dernier cas, nous avons décrits les travaux liés à l'emploi d'additifs (cyclodextrines) qui seront d'agents de transfert de matière.

Enfin, un résumé de quelque exemple de synthèse de matériaux hybrides possédant des groupements phosphonates.

Chapitre II:
Arylation du
vinylphosphonate de diéthyle

1. Introduction

Les 2-arylvinylphosphonates sont des composés organiques importants pour la synthèse de molécules biologiquement actives⁹³, de retardateurs de flamme ou de polymères techniques¹⁴⁷.

Différentes méthodes de synthèse ont été décrites^{98,101,104}, parmi lesquelles, le couplage de Heck utilisant le palladium comme catalyseur est une voie très attractive. Cette voie de synthèse est plus simple et moins coûteuse, et donne des produits propres avec des bons rendements chimiques. Notre objectif concerne la préparation de phosphonates pouvant être ultérieurement introduits dans un matériau hybrides (chapitre IV).

Nous avons étudié l'influence de différents paramètres (température, catalyseur homogène ou hétérogène, base, solvant) sur cette réaction afin de déterminer les conditions optimales conduisant à des produits propres et facilement séparables. Nous avons particulièrement étudié l'arylation du vinylphosphonate de diéthyle avec différents composés aromatiques.

Dans tous les tableaux de résultats, les conversions et les sélectivités ont été déterminées par CPG avec une incertitude de 5 %. Tous les composés ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice et caractérisés par RMN et par CPG-SM.

Le palladacycle d'Herrmann est utilisé dans les tableaux, il correspond à la formule suivante: $\{Pd[P(o-Tol)_2C_6H_4CH_2](OAc)\}_2$ (A) (figure 1).

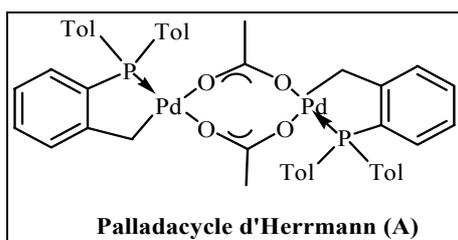
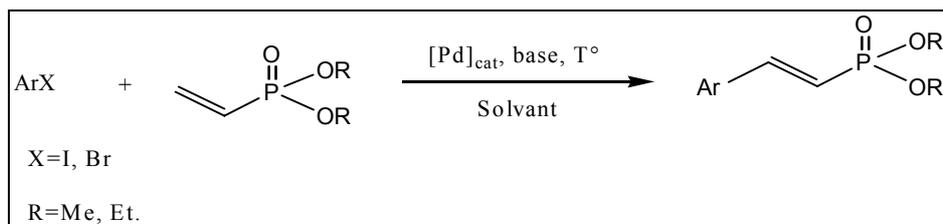


Figure 1: Palladacycle d'Herrann

2. Mise au point de la réaction de couplage

2.1. Influence du catalyseur homogène et de la base



Réaction 1: Couplage du vinylphosphonate de diéthyle avec différents halogénures d'aryle.

Les premières études ont été réalisées en présence de catalyseurs homogènes en travaillant avec différents halogénures d'aryles et hétéroaryles pour l'arylation du vinylphosphonate de diéthyle.

Initialement, nous avons repris les conditions de Beletskaya (DMF, 110°C)^{102,103} en variant la nature des catalyseurs homogènes (Pd(OAc)₂, et palladacycle) et de la base (K₂CO₃, NEt₃, NaOAc, CaCO₃, et Ca(OH)₂). L'iodobenzène et le bromobenzène sont utilisés comme substrats halogénés. Un mélange équimolaire d'halogénure d'aryle et du vinylphosphonate a été mis en œuvre. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau 1:

Tableau 1: Mise au point de la réaction d'arylation du vinylphosphonate de diéthyle.

Entrées	ArX	Catalyseurs	Bases	Conversion (%)
1		{Pd[P(<i>o</i> -Tol) ₂ C ₆ H ₄ CH ₂](OAc)} ₂ (A)	K ₂ CO ₃	100
2			NEt ₃	95
3			NaOAc	30
4			Ca(OH) ₂	5
5			CaCO ₃	10
6		Pd(OAc) ₂	K ₂ CO ₃	80
7			NEt ₃	90
8			NaOAc	78
9		Pd(OAc) ₂ /PPh ₃	K ₂ CO ₃	100
10			NEt ₃ ^(a)	85
11			NaOAc	78
12		{Pd[P(<i>o</i> -Tol) ₂ C ₆ H ₄ CH ₂](OAc)} ₂ (A)	K ₂ CO ₃	92
13			NEt ₃	11
14			NaOAc	37
15		Pd(OAc) ₂	K ₂ CO ₃	42
16			NEt ₃	15
17			NaOAc	5

Conditions réactionnelles: 0.6mmol ArX, 0.6mmol vinylphosphonate de diéthyle, 0.6mmol base, 2mol % [Pd], 6ml DMF, 110°C, 24h, (a): 3h. Le dodécane a été employé comme standard interne.

Quel que soit le système catalytique et les conditions réactionnelles mis en œuvre, le produit de couplage attendu est obtenu très majoritairement, moins de 5 % de sous-produits sont observés.

Avec le palladacycle d'Herrmann comme catalyseur, la conversion de l'iodobenzène est totale après 24 h en utilisant K_2CO_3 ou la triéthylamine comme base (entrées 1, 2). En utilisant NaOAc, $Ca(OH)_2$ ou $CaCO_3$ comme base (entrées 3, 4, 5), la conversion de l'iodobenzène reste en dessous de 30 %. Ceci a été attribué au manque de solubilité de ces bases dans le DMF à 110°C.

En utilisant $Pd(OAc)_2$ comme source de palladium, après 24h, les conversions de l'iodobenzène sont intéressantes (entrées 6, 7, 8), avec K_2CO_3 , NEt_3 ou NaOAc (respectivement 80 %, 90 % et 78 %). De manière surprenante, nous avons remarqué que la conversion en présence de NaOAc atteint 78 % en présence de $Pd(OAc)_2$ alors qu'avec le palladacycle, elle reste limitée à 30 %. Par comparaison avec le système $Pd(OAc)_2/PPh_3$ la conversion de l'iodobenzène augmente significativement: 100 % avec K_2CO_3 et 85 % avec NEt_3 après 3h seulement (entrées 9 et 10). Ainsi, la présence de PPh_3 permet d'augmenter la conversion de l'iodobenzène ce qui peut être attribué au rôle de la stabilisation du catalyseur homogène dans le milieu réactionnel en présence de phosphine.

A partir de ces résultats, nous avons ensuite étudié l'influence de la nature de l'halogène en engageant le bromobenzène moins réactif. Après 24h d'agitation à 110°C, les conversions du bromobenzène avec K_2CO_3 atteignent 92 % avec le palladacycle et 42 % avec $Pd(OAc)_2$ (entrées 12 et 15). En revanche, l'activité observée en présence de triéthylamine comme base est faible avec ce substrat bromé, atteignant au mieux 15 % en présence de $Pd(OAc)_2$ (entrée 16). De même, des activités modestes sont obtenues en utilisant NaOAc comme base (entrées 14 et 17) quel que soit le catalyseur.

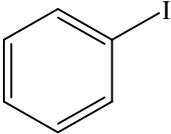
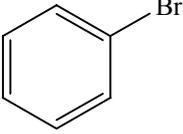
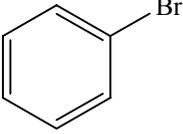
Pour améliorer ces résultats, nous avons entrepris l'étude de l'influence du solvant et de la température sur la réaction.

2.2. Influence du solvant

Le solvant influence la réaction essentiellement en fonction de son pouvoir de solubilisation des différentes bases et sels mis en jeu. Son influence a été étudiée dans les mêmes conditions de température de catalyseur et de base que précédemment (K_2CO_3 , 110°C, 24h) pour

l'iodobenzène et le bromobenzène. Différents solvants (DMF, toluène, et dioxane) ont été évalués. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 2.

Tableau 2: Influence du solvant sur la réaction d'arylation du vinylphosphonate de diéthyle.

Entrée	ArX	Catalyseurs	Bases	Solvants	Conversion (%)	
1		{Pd[P(<i>o</i> -Tol) ₂ C ₆ H ₄ CH ₂](OAc)} ₂ (A)	K ₂ CO ₃	DMF	100	
2				Dioxane ^(a)	90	
3				Toluène	11(24h)/53(72h)	
4		Pd(OAc) ₂ /PPh ₃	K ₂ CO ₃	DMF	100	
5				Dioxane ^(a)	48	
6				Toluène	8	
7			{Pd[P(<i>o</i> -Tol) ₂ C ₆ H ₄ CH ₂](OAc)} ₂ (A)	Et ₃ N	DMF	95
8					Dioxane ^(a)	7
9					Toluène	64
10			Pd(OAc) ₂ /PPh ₃	Et ₃ N	DMF	95
11					Dioxane ^(a)	10
12					Toluène	70
13		{Pd[P(<i>o</i> -Tol) ₂ C ₆ H ₄ CH ₂](OAc)} ₂ (A)	K ₂ CO ₃	DMF	92	
14				Dioxane ^(a)	61	
15				Toluène	17	
16		Pd(OAc) ₂ /PPh ₃	K ₂ CO ₃	DMF	42	
17				Dioxane ^(a)	16	
18				Toluène	10	

Conditions réactionnelles: 0.6mmol ArX, 0.6mmol vinylphosphonate de diéthyle, 0.6mmol base, 2mol % [Pd], 6ml solvant, 110°C, 24h, (a):T=105°C. Le dodécane a été employé comme standard interne.

Les résultats montrent que le DMF est le meilleur solvant pour la réaction de couplage de l'iodobenzène avec le vinylphosphonate de diéthyle quels que soient la base ou le catalyseur utilisé. A 105°C, le dioxane conduit à des conversions modestes à élevées (48 %-90 %) en utilisant respectivement le système Pd(OAc)₂/PPh₃ (entrée 6) ou le palladacycle (entrée 2) comme catalyseurs avec K₂CO₃. Ce n'est pas le cas avec Et₃N comme base où la conversion est inférieure à 10 % (entrées 9-12) avec les deux systèmes catalytiques évalués. A 110°C, contrairement aux résultats obtenus dans le dioxane, le toluène conduit à des faibles conversions (11-8 %) après 24h avec K₂CO₃ comme base (entrées 4, 7) avec le palladacycle ou le système catalytique Pd(OAc)₂/PPh₃. Ces conversions augmentent respectivement à 64 % et 70 % (entrées 10, 13) avec la triéthylamine comme base.

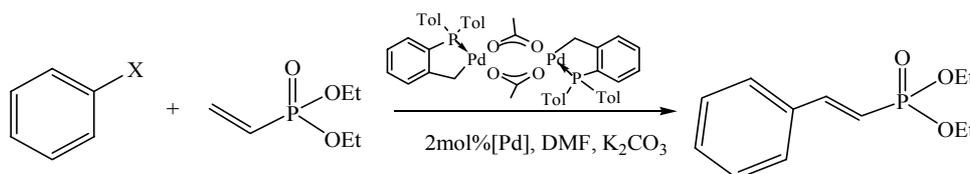
Avec le bromobenzène dans le DMF, la conversion atteint 92 % en utilisant K_2CO_3 comme base à 110°C avec le palladacycle (entrée 13) et 42 % avec $Pd(OAc)_2/PPh_3$ (entrée 16).

Dans le dioxane, la conversion est de 61 % avec le palladacycle; elle diminue à 16 % avec $Pd(OAc)_2/PPh_3$. Pour le palladacycle, la diminution de la conversion de 92 % dans le DMF à 61 % dans le dioxane a été attribuée à l'instabilité du système catalytique dans le dioxane, où la formation d'un précipité de palladium noir est observée très rapidement. La conversion du bromobenzène dans le toluène est modeste (entrées 15, 18), ceci est aussi attribué au manque de stabilité dans le milieu réactionnel (formation rapide d'un précipité noir). Nous avons tenté de mener cette réaction en milieu aqueux, malheureusement il y a hydrolyse des fonctions phosphonates dans les conditions réactionnelles et nous n'avons pu suivre l'évolution de la réaction (thèse Nadine).

2.3. Influence de la température

Après l'étude de l'influence de la base et du catalyseur dans différents solvants à 110°C, nous avons donc décidé d'étudier l'influence de la température (90 à 140°C). Pour cette étude nous n'avons utilisé que le palladacycle d'Herrmann (A) dans le DMF en présence de K_2CO_3 , conditions apparaissant optimales. L'iodobenzène et le bromobenzène ont été évalués. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 3.

Tableau 3: Influence de la température sur la réaction d'arylation du vinylphosphonate de diéthyle.



Entrée	ArX	Température (°C)	Temps (h)	Conversion (%)
1		90	48	80
2		110	24	100
3		140	1	100
4		110	24	92
5		140	3	64

Conditions réactionnelles: 0.6mmol ArX, 0.6mmol du vinylphosphonate de diéthyle, 0.6mmol K_2CO_3 , 1mol % Palladacycle, 6ml DMF. Le dodécane a été employé comme standard interne.

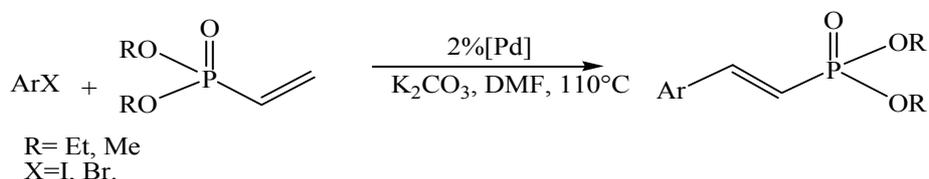
Ces résultats montrent que la conversion de l'iodobenzène est totale à 140°C après 1h alors qu'il faut 24h (entrée 3) à 110°C (entrée 2). Comme attendu, la réaction est plus lente à 90°C et la conversion n'atteint que 80 % après 48h (entrée 1). La conversion du bromobenzène est de 92 % à 110°C (entrée 4) et chute à 64 % à 140°C en 24h. Cette limitation à 140°C est due à la désactivation du catalyseur et la formation de palladium noir dans le milieu réactionnel. En effet après 3h de réaction, la conversion de 64 % est déjà atteinte et reste constante.

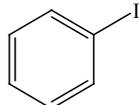
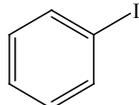
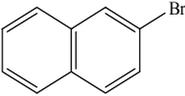
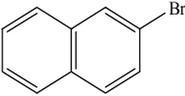
Ces différents résultats montrent qu'une température de 110°C est optimale pour les réactions étudiées.

2.4. Influence vinylphosphonate d'alkyle

Nous avons étudié l'influence du groupe R du vinylphosphonate (réaction 1), en étudiant la réaction avec du vinylphosphonate d'alkyle (méthyle ou éthyle) avec l'iodobenzène et le 2-bromonaphtalène dans les conditions optimisées (K₂CO₃, DMF, 1 % Palladacycle, 110°C). Les résultats sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4: Influence du groupement R du vinylphosphonate.



Entrée	ArX	R	Temps (h)	Conversion (%)	Sélectivités (%)
1		Et	4	84	97
			24	100	90
2		Me	4	33	78
			24	100	50
3		Et	3	75	96
			24	100	95
4		Me	3	70	90
			24	95	56

Conditions réactionnelles: 0.6mmol ArX, 0.6mmol de vinylphosphonate de dialkyle, 0.6mmol K₂CO₃, 1mol % Palladacycle, 6ml DMF. Le dodécane a été employé comme standard interne.

En comparant la réactivité du vinylphosphonate de diéthyle et vinylphosphonate de diméthyle, les résultats montrent que quel que soit la nature de l'halogénure d'aryle, le vinylphosphonate de diéthyle conduit à des conversions plus élevées.

Jusqu'à présent, les sélectivités étaient quasi totales (>90 %) en faveur du produit de couplage, mais ce n'est plus le cas en présence du dérivé phosphonate de méthyle.

En effet, avec l'iodobenzène, nous avons obtenu une conversion de 84 % après 4h en travaillant avec le vinylphosphonate de diéthyle avec une sélectivité quasi-totale envers le produit désiré (entrée 1), alors qu'avec le vinylphosphonate de diméthyle la conversion n'est que de 33 % (entrée 2). Parallèlement, nous avons observé une importante perte de sélectivité envers le produit souhaité, due à l'instabilité du 2-phénylvinylphosphonate de diméthyle qui s'hydrolyse facilement dans le milieu réactionnel en acide phosphonique correspondant la sélectivité diinuant avec le temps de réaction prolongé (entrée 2). L'utilisation du 2-bromonaphtalène confirme ces résultats (entrée 3 et 4).

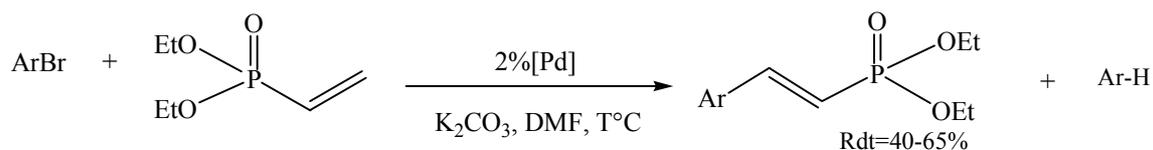
Pour la suite de nos études, nous avons retenu le vinylphosphonate de diéthyle comme substrat.

3. Arylation du vinylphosphonate de diéthyle avec différents halogénures de polyaryles et d'hétéroaryles en catalyse homogène

3.1. Influence des bromures de polyaryles et hétéroaryles

Ayant défini les conditions réactionnelles pour l'arylation du vinylphosphonate de diéthyle, nous avons appliqué cette méthodologie avec différents bromures d'aryles et hétéroaryles simples ou condensés. Cette étude est réalisée en catalyse homogène avec 1mol % de palladacycle dans les conditions optimales (110°C ou 140°C, DMF, K₂CO₃). L'ensemble des résultats obtenus est fourni dans le tableau 5.

Tableau 5: Arylation du vinylphosphonate de diéthyle par différents halogénures d'hétéroaryles.



Entrées	ArX	T (°C)	Temps (h)	Conversion (%)	Rendement (%) ^(a) [Rendements isolés] ^(b) (numéros des produits)
1		110	3	75	72 (7)
2		140	1	100	98 [62] (7)
3		110	1/3	54/100	97 [60] (8)
4		140	1/2	96/100	96 (8)
5		110	24	100	81 (9)
6		140	2	100	100 [65] (9)
7		110	3/20	57/100	98 [74] (10)
8		140	3	100	96 (10)
9		110	2.5/6	76/100	100 [65] (11)
10		140	2	100	100 (11)
11		110	3/20	57/100	98 [60] (12)
12		140	3	100	96 (12)

Conditions réactionnelles: 3mmol de ArX, 3mmol du vinylphosphonate de diéthyle, 3mmol K₂CO₃, 1mol % Palladacycle, 30ml DMF. (a): Rendements GC. (b): Rendements isolés obtenus après purification sur silice. Le dodécane a été employé comme standard interne.

Comparés au bromobenzène (tableau 3), la plupart des dérivés polycondensés bromés sont plus réactifs vis-à-vis du couplage de Heck en raison d'une délocalisation des électrons dans le cycle.

Nous avons comparé la réactivité des différents bromures d'aryle dans l'arylation du vinylphosphonate de diéthyle à 110°C et 140°C. La conversion du 2-bromonaphtalène à 110°C est de 75 % après 3h, et totale après 4h à 140°C (entrées 1 et 2).

La conversion de la 2-bromoquinoline est totale à 110°C après 3h, résultat atteint en 2h à 140°C (entrées 3 et 4), le rendement en produit de couplage étant très élevé (96 %) dans les deux cas. La réactivité de la 3-bromoisoquinoline est plus faible à 110°C (100 % après 24h). Nous avons observé une perte de rendement (81 %) à 110°C due à la formation du produit de

déshalogénéation au cours de la réaction. A 140°C la réaction est rapide et sélective (100 % après 2h).

La conversion du 9-bromoanthracène est totale (100 %), la réaction étant rapide à 140°C (3h) (entrée 8). Cependant on soulignera un problème de purification du produit (entrées 7 et 8).

La conversion du 1-bromopyrène très encombré est totale en 6h à 110°C et 2h à 140°C avec de très bonnes sélectivités dans les deux cas.

La conversion du 3-bromobenzothiophène est plus lente: elle est totale mais après 20h à 110°C, et il faut 3h à 140°C. Dans les deux cas, la sélectivité est totale envers le produit souhaité.

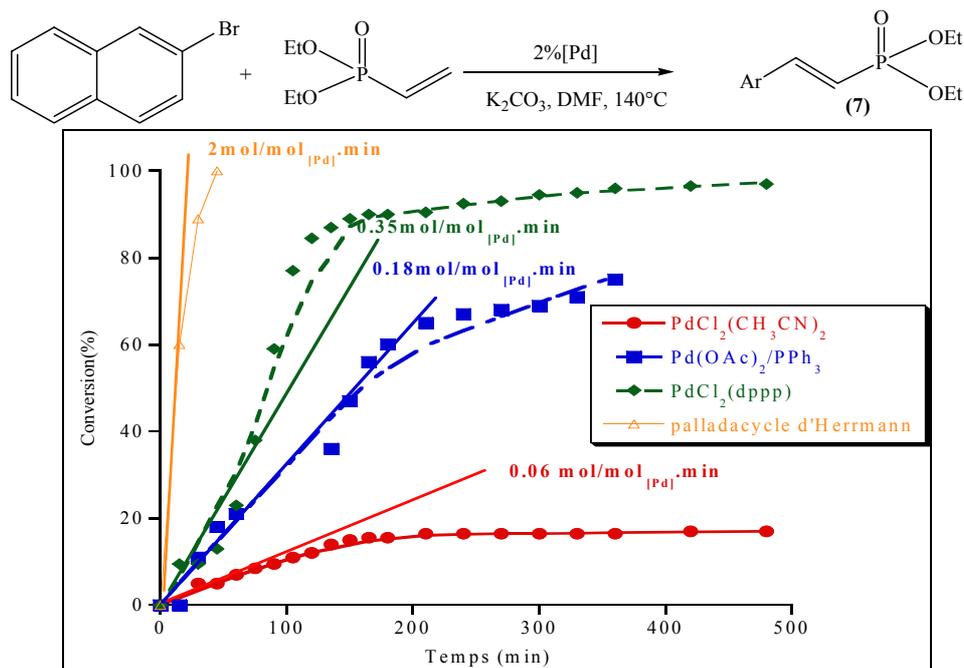
Dans tous les cas les rendements envers les produits isolés sont inférieurs à ceux estimés par GC en raison de la sensibilité des groupements éthoxy lors de la chromatographie sur silice qui possède une légère acidité et qui conduit à une hydrolyse partielle des esters phosphoniques en acides correspondants non élués. Néanmoins la réaction est propre (GC) et conduit à des conversion élevées voire quantitative en moins de 24h à 110°C ou 140°C.

3.2. Profile cinétique de la réaction

Nous avons comparé plus en détail les réactivités des différents catalyseurs homogènes par suivis cinétiques pour le couplage du 2-bromonaphtalène avec le vinylphosphonate de diéthyle. Les catalyseurs homogènes suivants: Palladacycle, PdCl₂(CH₃CN)₂, Pd(OAc)₂/PPh₃, PdCl₂(dppp) ont été comparés avec un taux catalytique de 2mol % de palladium à 140°C.

Les résultats obtenus avec les 4 catalyseurs sont donnés dans la figure 2:

Figure 2: Cinétiques du 2-bromonaphtalène en catalyse homogène.



Conditions réactionnelles: 2mmol de ArBr, 2mmol du vinylphosphonate de diéthyle, 2mmol K_2CO_3 , 20ml DMF, 140°C. Le dodécane a été employé comme standard interne.

Les résultats obtenus montrent que le palladacycle d'Herrmann représente le meilleur catalyseur homogène pour cette réaction. Il conduit à une conversion totale après une heure de réaction et avec une vitesse initiale de $2 \text{ mol/mol}_{[\text{Pd}]} \cdot \text{min}$.

Par contre, $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ donne une conversion de 20 % après 24 heures de réaction et la vitesse initiale est faible $0.06 \text{ mol/mol}_{[\text{Pd}]} \cdot \text{min}$. De plus, on note clairement la désactivation du catalyseur après environ 4h de réaction et l'obtention d'un palier.

Le $\text{PdCl}_2(\text{dppp})$ donne des résultats convenables pour cette réaction avec une conversion de 80 % après 2 heures, due à sa bonne stabilité dans le milieu réactionnel à 140°C. La vitesse initiale de réaction est de l'ordre de $0.35 \text{ mol/mol}_{[\text{Pd}]} \cdot \text{min}$,

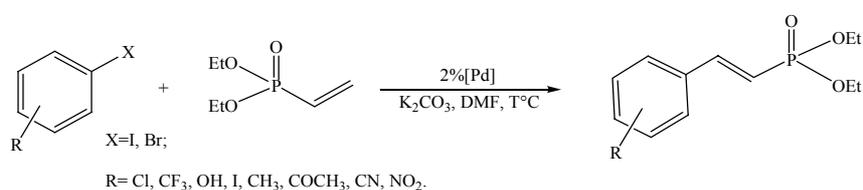
De même pour le système $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$, une conversion de 50 % après 2 heures de réaction est obtenue. La vitesse initiale dans ce cas est $0.18 \text{ mol/mol}_{[\text{Pd}]} \cdot \text{min}$.

La figure montre clairement que l'activité des systèmes catalytiques dépend de la nature des ligands, le meilleur complexe étant celui avec le ligand $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ (i.e. palladacycle) qui apporte une bonne stabilisation du système.

3.3. Généralisation des substrats halogénés

Suite à ces résultats encourageants, nous avons évalué cette méthodologie pour le couplage de bromures d'aryles substitués par différents groupes fonctionnels électrodonneurs ou électroattracteurs en utilisant le palladacycle comme catalyseur dans le DMF à 110°C en présence de K₂CO₃ comme base. Les différents résultats obtenus sont donnés dans les tableaux 6 et 7 avec les groupements attracteurs et donneurs respectivement:

Tableau 6: Couplage du vinylphosphonate de diéthyle avec des hétéroaryles substitués par des groupements attracteurs.



Entrées	ArX	Positionnement	Temps (h)	Conversion (%)	Rendement (%) ^(a) [Rendements isolés] ^(b) (numéros des produits)
1		<i>o</i> -	24	90	59 [45] (13)
2		<i>m</i> -	8	100	93 [72] (14)
3		<i>p</i> -	8	100	90 [55] (15)
4		<i>p</i> -	6	100	95 [62] (16)
5		<i>p</i> -	24	100	100 [78] (17)
6		<i>o</i> -	4	94	81 (18a) + 13 (18b)
7		<i>o</i> -	24 ^(c)	75	75 (18a)
8		<i>p</i> -	4	100	90 [75] (19)
9		<i>m</i> -	24	81	77 (20)
10		<i>p</i> -	24	100	100 [65] (20)
11		<i>o</i> -	24	56	55
12		<i>p</i> -	24	70	70 [43] (21)

Conditions réactionnelles: 3mmol de ArX, 3mmol de vinylphosphonate de diéthyle, 3mmol K₂CO₃, 1mol % Palladacycle, 30ml DMF, T°=110°C. (a): Rendements GC. (b): Rendements isolés obtenus après purification sur silice. (c): T°=80°C. Le dodécane a été utilisé comme standard interne.

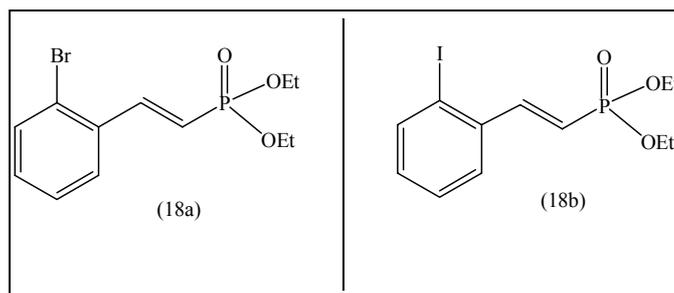


Figure 3: Produits obtenus avec l'*ortho*-bromoiodobenzène.

Nous avons remarqué, d'après les résultats obtenus, que la réactivité des bromures d'aryles substitués dépend fortement de la nature du substituant et de sa position sur le noyau aromatique.

Les entrées 1, 2 et 3 montrent que dans le cas de groupements électroattracteurs, la réactivité du nitro-bromobenzène dépend de la position du NO₂ par rapport au bromure. Les méta et para nitro-bromobenzènes conduisent à une conversion totale (100 %) après 8h. Par contre celle de l'*ortho*-nitrobromobenzène est 90 % après 24h, avec un rendement moyen de 59 % dû à la déshalogénéation prononcée, ce qui peut témoigner d'un gêne lors du couplage dû à l'encombrement stérique.

On observe une bonne activité des dérivés possédant d'autres groupements attracteurs tels que cyano ou acétyl. En effet, les conversions des *para*-cyanobromobenzène et *para*-acétylbromobenzène sont totales à 110°C (entrées 4 et 5) après 8h et 24h respectivement. Les rendements élevés en produits montrent leur stabilité dans le milieu réactionnel. Aucune déshalogénéation n'est observée.

Différents aromatiques substitués par deux groupes halogénés ont été évalués, la réactivité attendue étant Ar-I > Ar-Br > Ar-Cl.

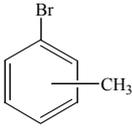
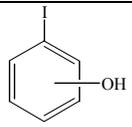
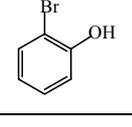
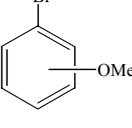
L'entrée 6 montre que la conversion du 2-iodobromobenzène est élevée après 4h de réaction à 110°C. Nous avons remarqué la formation simultanée de deux produits; celui issu de la réaction de l'iode qui donne le produit majoritaire (Rdt= 81 %) et celui issu de la réaction du brome (13 %) (Figure 3). En diminuant la température de 110°C à 80°C, seul l'iode réagit donnant le dérivé bromé (**18a**) avec une sélectivité totale et un rendement de 75 % (entrée 7).

Dans les mêmes conditions, nous avons étudié la réactivité du 4-iodobromobenzène à 110°C (entrée 8). Le résultat obtenu montre que la conversion est totale après 4h et le produit de la réaction a été obtenu avec un rendement de 90 % et une sélectivité totale envers le dérivé bromé monosubstitué.

Les entrées 11 et 12 montrent que la réactivité des 2- et 4-chlorobromobenzènes est faible, avec une conversion du 2-chlorobromobenzène de 56 % et du 4-chlorobromobenzène de 70 % après 24h exclusivement au niveau du groupement bromé.

La réactivité des trifluorobromobenzènes en position para et méta est très élevée conduisant respectivement à des conversions égales à 100 % et 80 % à 110°C en 24h avec des sélectivités totales (entrées 9, 10).

Tableau 7: Couplage du vinylphosphonate de diéthyle avec des halogénures d'aryles substitués par des groupements donneurs.

Entrées	ArX	Positionnement	Temps (h)	Conversion (%)	Rendement (%) ^(c) [Rendements isolés] ^(d) (numéros des produits)
1		<i>o</i> -	24	9	9
2		<i>o</i> -	24	24 ^(a)	22
3		<i>m</i> -	24	6	6
4		<i>m</i> -	24	45 ^(a)	40
5		<i>p</i> -	24	34	32
6		<i>p</i> -	24	43 ^(a)	37
7		<i>p</i> -	3	91 ^{(a)(b)}	90 [60] (22)
8		<i>o</i> -	7	89	41
9		<i>p</i> -	7	100	100 [40] (23)
10		<i>o</i> -	24	10	8
11		<i>o</i> -	24	5	-
12		<i>o</i> -	24 ^(a)	39	31
13		<i>p</i> -	24	45	44
14		<i>p</i> -	24 ^(a)	64	56

Conditions réactionnelles: 3mmol de ArX, 3mmol de vinylphosphonate de diéthyle, 3mmol K₂CO₃, 1mol % Palladacycle, 30ml DMF, T°=110°C, (a):T°=140°C, (b): 4mol % [Pd]. (c): Rendements GC. (d): Rendements isolés obtenus après purification sur silice. Le dodécane a été utilisé comme standard interne.

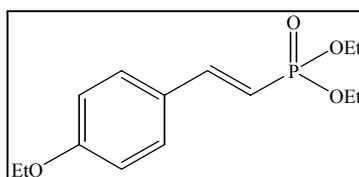


Figure 4: Produit (23) (entrée 9).

Nous avons étudié la réactivité des halogénures d'aryles substitués avec des groupements donneurs dans les mêmes conditions. Les résultats sont donnés dans le tableau 7.

Les entrées 1, 3 et 5 montrent une très faible réactivité du bromotoluène quelle que soit la position du groupement CH₃ électrodonneur à 110°C en 24h (< 34 %). Nous avons décidé d'augmenter la température de 110°C à 140°C, ce qui améliore la conversion d'une façon significative même si elle reste inférieure à 50 % dans tous les cas (entrées 2, 4, 6).

L'entrée 7 montre que l'augmentation du taux catalytique en palladium de 2mol % à 4mol % à 140°C améliore la conversion du 4-bromotoluène jusqu'à 91 %. Ainsi les bromotoluènes ne sont pas très réactifs dans cette réaction de couplage de Heck avec le vinylphosphonate de diéthyle.

Dans le cas des dérivés phénoliques, où le groupement phénol est libre, l'*ortho*-bromophénol (entrée 10) montre une très faible réactivité dans nos conditions réactionnelles (10 %). Il est dans ce cas nécessaire de mettre en œuvre les dérivés iodés pour observer une réaction de couplage.

En effet, les entrées 8 et 9 montrent une bonne réactivité de l'*ortho*-iodophénol et *para*-iodophénol avec des conversions de 89 % et 100 % respectivement après 7h à 110°C. Nous avons remarqué une perte importante du rendement en produit obtenu avec le 2-iodophénol dû à l'hydrolyse de la fonction phosphonate de diéthyle pendant le traitement du milieu réactionnel. L'analyse RMN du proton et du carbone montre la formation de l'éther O-Et (**23**) au cours de la réaction.

Les conversions de l'*ortho*-méthoxybromobenzène et *para*-méthoxybromobenzène sont faibles à 110°C (respectivement 5 % et 45 %) en 24h (entrées 11 et 13). Ces conversions augmentent à 39 % et 64 % respectivement à 140°C (entrées 12 et 14) avec des sélectivités élevées (i.e. rendement GC 31 % et 56 %).

En résumé, les résultats donnés dans les tableaux 6 et 7 montrent que les bromures d'aryles substitués par des groupements attracteurs (CF₃, NO₂, CN, COCH₃) ont une réactivité importante dans cette réaction. Par contre les groupements donneurs (CH₃, OH, OCH₃) diminuent la réactivité. Les groupements en position *ortho* limitent la réactivité des dérivés bromés probablement en raison de l'encombrement stérique ce qui gêne la réaction de couplage et favorise dans certains cas la déshalogénéation.

3.4. Cas particulier l'utilisation du palladium/carbène de Nolan

Nous avons observé une limitation de la réactivité de quelques halogénures d'aryle substitués en utilisant le palladacycle d'Herrmann (A) comme catalyseur. Nous avons décidé de comparer cette réactivité à celle observée avec le palladium/carbène dissymétrique de Nolan (C) (Figure 5).

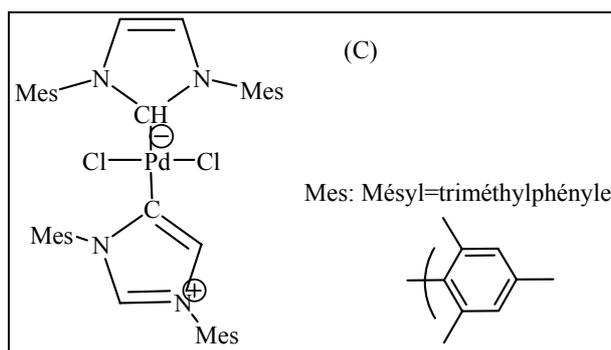
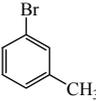
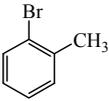
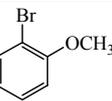
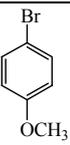


Figure 5: Carbène de Nolan.

Le complexe de Nolan a été préparé au laboratoire selon la littérature à partir de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ et le chlorure de 1,3-bis (2,4,6-triméthyl-phényl) imidazolium dans le dioxane sec à 80°C^{46} . Le précurseur a été obtenu sous forme de poudre orange et est utilisé en réaction après une purification sur silice en éluant avec le dichlorométhane (voir partie expérimentale).

L'application catalytique de ce catalyseur a été réalisée en travaillant dans les conditions optimisées (K_2CO_3 , 2mol % [Pd], DMF, $T^\circ=110^\circ\text{C}$ ou 140°C). Une comparaison de la réactivité du catalyseur de Nolan avec le palladacycle d'Herrmann a été faite en étudiant la réaction d'arylation du vinylphosphonate de diéthyle avec les 2, 3, et 4-bromotoluène les 2 et 4-bromo-méthoxybenzènes faiblement réactifs. Les différents résultats obtenus sont donnés dans le tableau 8.

Tableau 8: arylation du vinylphosphonate de diéthyle par des carbènes de Nolan.

Entrées	ArX	[Pd]	T°(C)	Conversion (%)	Rendement (%) ^(b)
1		(A)	140	43	37
2			110	<5	-
3		(C)	140	100 ^(a)	85
4			110	100	85
5			110	83 ^(a)	80
6		(A)	140	45	40
7		(C)	140	66	66
8		(A)	140	24	22
9		(C)	140	32	32
10		(A)	140	39	31
11		(C)	110	58	55
12		(A)	140	64	56
13		(C)	110	75	75

Conditions réactionnelles: 0.6mmol ArX, 0.6mmol de vinylphosphonate de diéthyle, 0.6 mmol K₂CO₃, 2mol % [Pd], 6ml DMF, t =24h, (a): 7h. (b): Rendements GC. Le dodécane a été utilisé comme standard interne.

D'après les résultats décrits dans le tableau 8, il apparaît que le pallado-carbène de Nolan (C) montre une activité plus élevée que celle du palladacycle d'Herrmann (A) pour ces réactions dans nos conditions.

Avec le catalyseur de Nolan (C), on observe une conversion du 4-bromotoluène de 100 % à 140°C après 7h et une conversion totale à 110°C après 24h (entrées 3 et 4). Ces résultats sont à comparer à ceux obtenus avec le palladacycle d'Herrmann (A) qui conduit à une conversion <5 % à 110°C et < 45 % à 140°C (entrées 1 et 2).

L'entrée 5 montre que même en réduisant le taux catalytique à 1mol %, la conversion est importante (83 %) après 24h en utilisant de palladium /carbène de Nolan.

Avec l'ortho ou le méta-bromotoluène, on remarque que la conversion augmente plus faiblement en passant du palladacycle d'Herrmann au palladium/carbène de Nolan à 140°C en 24h (entrées 6, 7, 8 et 9).

Le même phénomène est observé avec le 2-méthoxy-bromobenzène et le 4-méthoxy-bromobenzène pour lesquels 58 % et 75 % de conversion sont obtenues après 24h de réaction à 110°C (entrées 11 et 13).

Ces résultats montrent que le carbène de Nolan est plus réactif à 110°C que le palladacycle d'Herrmann à 140°C avec quelques substrats testés. Nous ne connaissons pas les espèces effectivement actives dans les cycles catalytiques que ce soit à partir du complexe palladacycle ou du complexe Pd-carbène, mais il est avéré que ce dernier est plus efficace pour activer des liaisons ArX dans le cas de noyaux désactivés. Le complexe Pd-carbène anionique est probablement plus nucléophile, ce qui pourrait accélérer l'étape de l'addition oxydante.

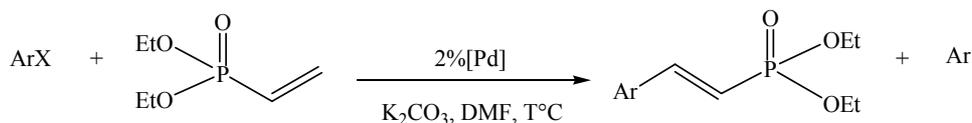
4. Arylation du vinylphosphonate de diéthyle par catalyse hétérogène

Après avoir étudié la synthèse de 2-arylvinyloxyphosphonates par réaction de Heck en utilisant différents catalyseurs homogènes (palladacycle d'Herrmann, carbène de Nolan, Pd(OAc)₂/PPh₃, PdCl₂(dppp)), nous avons entrepris une étude sur l'utilisation de catalyseur hétérogène pour diminuer la contamination produit par des sels de palladium, l'un des principaux inconvénients lorsque des applications en chimie fine ou la préparation de matériaux hybrides sont visées.

Différents catalyseurs hétérogènes ont été utilisés dans cette étude [Pd]/NaY¹⁴⁸, Pd/C⁵³, et Pd/SiO₂⁵⁷.

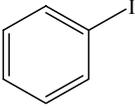
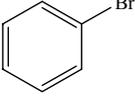
4.1. Mise au point de la réaction en catalyse hétérogène

Différents halogénures d'aryles ont été engagés dans l'arylation du vinylphosphonate de diéthyle en utilisant des catalyseurs hétérogènes dans les conditions optimisées en phase homogène. Afin d'atteindre des conversions raisonnables, différentes températures de réaction ont été évaluées. Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux: 9, 10 et 11.

Tableau 9: Arylation de vinylphosphonate de diéthyle par l'iodobenzène et le bromobenzène en catalyse hétérogène.

X=I, Br.

Ar= Ph, naphthalène, quinoléine, isoquinoléine, pyrène, antracène, benzothiophène,

Entrées	ArX	catalyseurs	T (°C)	Temps (h)	Conv (%)	Rdt (%) ^(a)
1		2mol % Pd/C	140	6	100	100
2			110	8	100	100
3		0.4mol % Pd/C	110	24	92	92
4		1.3mol % [Pd]/NaY	140	1.5	100	100
5			110	8	100	100[72]
6		0.25mol [Pd]/NaY	110	24	100	100
7		0.15mol % Pd ^(II) /SiO ₂	120	24	100	100
8		2mol % Pd/C	140	4	42	42
9		1.3mol % [Pd]/NaY	140	4	36	36

Conditions réactionnelles: 3mmol ArX, 3mmol de diéthyle-vinylphosphonate, 3mmol K₂CO₃, 30ml DMF.**(a): Rendement GC. Le dodécane a été utilisé comme standard interne.**

Le catalyseur hétérogène [Pd]/NaY (5 %de palladium) a été préparé par échange cationique d'une zéolithe NaY avec le sel de Pd(NH₃)₄Cl₂ en milieu aqueux. Après échange, le solide est lavé abondamment et séché à température ambiante pendant une nuit avant d'être mis en œuvre dans les réactions étudiées.

Le catalyseur Pd(II)/SiO₂ est obtenu par imprégnation d'une silice amorphe Aéosil 200-DEGUSSA sous forme de poudre avec le complexe Pd(acac)₂ (10 % de palladium) dans le toluène, puis calciné à 300°C sous flux d'air. Dans les deux cas, le palladium est sous forme Pd(II).

Nous avons évalué l'activité catalytique de ces catalyseurs hétérogènes: le [Pd]/NaY à 5 % massique en palladium, le Pd^(II)/SiO₂ à 9 % massique en palladium dans la réaction d'arylation de vinylphosphonate de diéthyle en comparant ces activités avec celles obtenues avec le Pd/C à 5 % massique en palladium commercialisé par la société Aldrich.

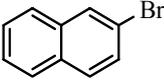
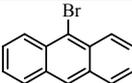
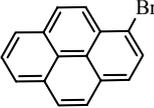
En utilisant 2mol % de Pd/C, la conversion de l'iodobenzène est totale à 110°C ou 140°C. Le temps nécessaire pour observer une conversion totale étant légèrement plus court à plus haute température (8h et 6h respectivement) (entrées 1 et 2).

Avec 1.3mol % de [Pd]/NaY, la conversion de l'iodobenzène est totale à 140°C après 1.5h et après 8h à 110°C (entrées 4, 5). Le taux catalytique du palladium peut être abaissé à 0.4mol % voire 0.25mol % conduisant à une conversion totale en 24h à 110°C.

En utilisant du Pd^(II)/SiO₂ un taux de 0.15 % en palladium permet d'atteindre une conversion totale après 24h à 120°C. Ce résultat montre que ce système catalytique est très actif dans la réaction de Heck entre les iodures d'aryle et le vinylphosphonate de diéthyle dans nos conditions. Dans les mêmes conditions, le bromobenzène montre une faible réactivité donnant des conversions <50 % avec le Pd/C ou le [Pd]/NaY.

Les résultats encourageants obtenus avec l'iodobenzène et le bromobenzène nous ont permis d'étudier cette réaction avec d'autres substrats halogénés. Ainsi, nous avons évalué la réactivité des bromures d'hétéroaryles condensés dans la réaction d'arylation du vinylphosphonate de diéthyle dans les conditions optimisées. Les résultats sont donnés dans le tableau 10.

Tableau 10: Arylation du vinylphosphonate de diéthyle par des bromures d'aryles condensés en catalyse hétérogène.

Entrées	ArX	catalyseurs	T (°C)	Temps (h)	Conv (%)	Rendement (%) ^(a) [Rendements isolés] ^(b)
1		2mol % Pd/C	140	6	100	85 (7)
2		1.3mol % [Pd]/NaY	140	6	100	100 (7)
3			110	24	83	80 (7)
4		2mol % [Pd]/NaY	120	4	100	100 [74] (7)
5		0.25mol % [Pd]/NaY	140	24	100	100 (7)
6		2mol % Pd ^(II) /SiO ₂	120	24	12	10 (7)
7			140	24	15	13 (7)
8		2mol % Pd/C	140	24	100	90 (10)
9		1.3mol % [Pd]/NaY	140	24	100	100 [55] (10)
10		2mol % Pd/C	140	24	100	86 (11)
11		1.3mol % [Pd]/NaY	140	4	100	85 (11)
12		2mol % [Pd]/NaY	120	20	100	95 [40] (11)

Conditions réactionnelles: 3mmol ArX, 3mmol de diéthyle-vinylphosphonate, 3mmol K₂CO₃, 30ml DMF.

(a): Rendement GC. (b): Rendements isolés obtenus après purification sur silice. Le dodécane a été utilisé comme standard interne.

Les résultats montrent une conversion totale du 2-bromonaphtalène quel que soit le catalyseur utilisé (Pd/C ou [Pd]/NaY) après 6h à 140°C (entrées 1 et 2). Avec [Pd]/NaY, à 110°C la conversion du 2-bromonaphtalène est de 83 % après 24h (entrée 3). Cette conversion plus lente montre que la température de 110°C n'est pas suffisante pour activer efficacement le [Pd]/NaY (i.e. lixiviation limitée).

Cet inconvénient peut être résolu en augmentant la température à 120°C; la conversion du 2-bromonaphtalène est alors totale après 4h (entrée 4).

De la même manière que pour l'iodobenzène, le taux catalytique peut être diminué à 0.25 % sans effet notable sur la conversion, cependant ceci implique de travailler à 140°C sur 24h.

Les entrées 6 et 7 montrent que le Pd^(II)/SiO₂ n'est pas actif pour la réaction du 2-bromonaphtalène avec le vinylphosphonate de diéthyle quelle que soit la température utilisée (140°C ou 120°C) (i.e. 15 %-10 % respectivement).

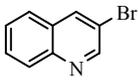
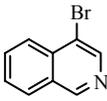
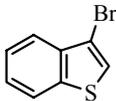
Cependant, nous signalerons ici, que ces résultats sont en désaccord avec la littérature qui fait état d'une bonne activité avec les composés bromés et d'un manque total de réactivité avec les composés iodés⁵⁷.

Le 9-bromoanthracène qui présente souvent des spécificités, est totalement converti en utilisant 2mol % de Pd/C ou 1.3mol % de [Pd]/NaY à 140°C (entrées 8 et 9). La sélectivité est quasi-totale avec le [Pd]/NaY, cependant l'utilisation de Pd/C donne lieu à de 10 % de déshalogénéation du réactif dans le milieu réactionnel.

De même le 1-bromopyrène est totalement converti à 140°C en utilisant 2mol % de Pd/C ou 1.3mol % de [Pd]/NaY, en respectivement 24h ou 4h (entrées 25, 26). Cependant, dans le cas de ce dérivé, nous avons noté un taux non négligeable de produit de déshalogénéation (10 %-15 %), ce qui peut être limité en abaissant la température à 120°C (Entrée 12).

Nous avons complété ensuite cette étude en étudiant la réactivité des poly-hétéroaromatiques bromés dans la réaction de couplage avec le vinylphosphonate de diéthyle. Les résultats sont donnés dans le tableau 11.

Tableau 11: arylation du vinylphosphonate de diéthyle par des bromures de poly-hétéroaryles en catalyse hétérogène.

Entrées	ArX	catalyseurs	T (°C)	Temps (h)	Conv (%)	Rendement (%) ^(a) [Rendements isolés] ^(b) (numéros des produits)
1		2mol % Pd/C	140	24	100	100 (8)
2		1.3mol % Pd(NH ₃) ₄ /NaY	140	2	100	100 [70] (8)
3			110	24	100	96 (8)
4		2mol % Pd/C	140	24	100	96 (9)
5		1.3mol % Pd(NH ₃) ₄ /NaY	140	6	90	87 [65] (9)
6			2mol % Pd(NH ₃) ₄ /NaY	120	20	100
7		2mol % Pd/C	140	24	100	88 (12)
8		1.3mol % Pd(NH ₃) ₄ /NaY	140	7	100	90 [64] (12)

Conditions réactionnelles: 3mmol ArX, 3mmol de diéthyle-vinylphosphonate, 3mmol K₂CO₃, 30ml DMF.

(a): Rendement GC. (b): Rendements isolés obtenus après purification sur silice. Le dodécane a été utilisé comme standard interne.

Les résultats montrent que la 2-bromoquinoléine est totalement convertie en présence du Pd/C après 24h et en 2h avec [Pd]/NaY à 140°C (entrées 1 et 2). En diminuant la température à 110°C, la conversion est totale après 24h avec [Pd]/NaY. De même, la réaction avec la 3-bromoisoquinoléine conduit à des conversions totales avec le Pd/C et de 90 % avec [Pd]/NaY à 140°C après 6h. En abaissant la température à 120°C, la conversion est totale après 24h avec [Pd]/NaY.

Le 2-bromobenzothiophène montre une bonne réactivité à 140°C, donnant une conversion totale avec 2mol % du Pd/C après 24h ou avec 1.3mol % de [Pd]/NaY après 7h.

Ces résultats démontrent l'intérêt des catalyseurs hétérogènes pour cette réaction. Ils donnent généralement des conversions totales avec un faible taux de palladium quel que soit l'halogénure d'aryle utilisé, y compris avec le 2-bromobenzothiophène qui est réputé empoisonner les catalyseurs métalliques supportés.

Par comparaison avec les catalyseurs homogènes utilisés précédemment (palladacycle d'Herrmann, Pd(OAc)₂, PdCl₂(dppp), ...), on remarque qu'en dehors du 9-bromoanthracène et du 1-bromopyrène, aucun produit secondaire de déshalogénéation n'est observé. Ceci peut être attribué au faible taux catalytique réellement mis en jeu (i.e. 10-15 ppm correspond à la

partie solubilisée du palladium) limitant la formation de palladium noir, et donc évitant la réaction de déshalogénéation.

Afin de comprendre l'absence de réactivité des bromures d'aryle dans la réaction de couplage entre les halogénures d'aryles et le vinylphosphonate de diéthyle en utilisant le Pd^(II)/SiO₂ comme catalyseur hétérogène, nous avons réalisé des études DRX, XPS et MET du catalyseur après réaction et comparé ces données à celles obtenues pour le catalyseur frais.

Les données obtenues par le spectre DRX (**Annexe 1, page 183**) indiquent que la phase palladée immobilisée sur silice dans le catalyseur frais est composée d'oxyde de palladium (PdO), sous la forme de particules d'un diamètre d'environ 6nm. Ces données sont confirmées par les analyses MET qui montrent de larges particules avec une taille moyenne de 6-10 nm (Figure 6) dont le diffractogramme permet d'indexer le réseau et de mesurer des distances inter-réticulaires de 2.56 Å et 2.53 Å qui correspondent aux plans cristallins (1 0 1) et (0 -1 1) d'oxyde de palladium. Les analyses XPS sont en accord avec ces résultats (figure 7), le catalyseur frais montrant un pic à 336.7 eV attribué à des espèces Pd²⁺ (i.e. un signal à *ca.* 335.1 eV est attendu pour des espèces Pd⁽⁰⁾ tel qu'observé dans un échantillon réduit sous hydrogène).

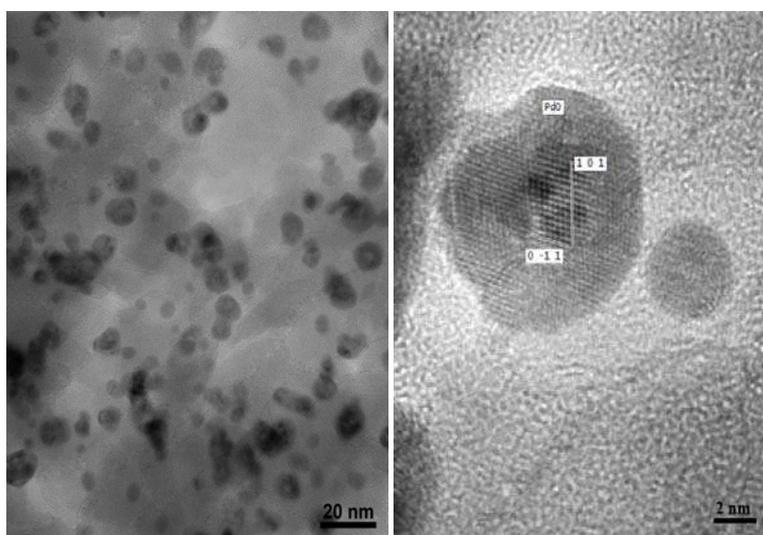
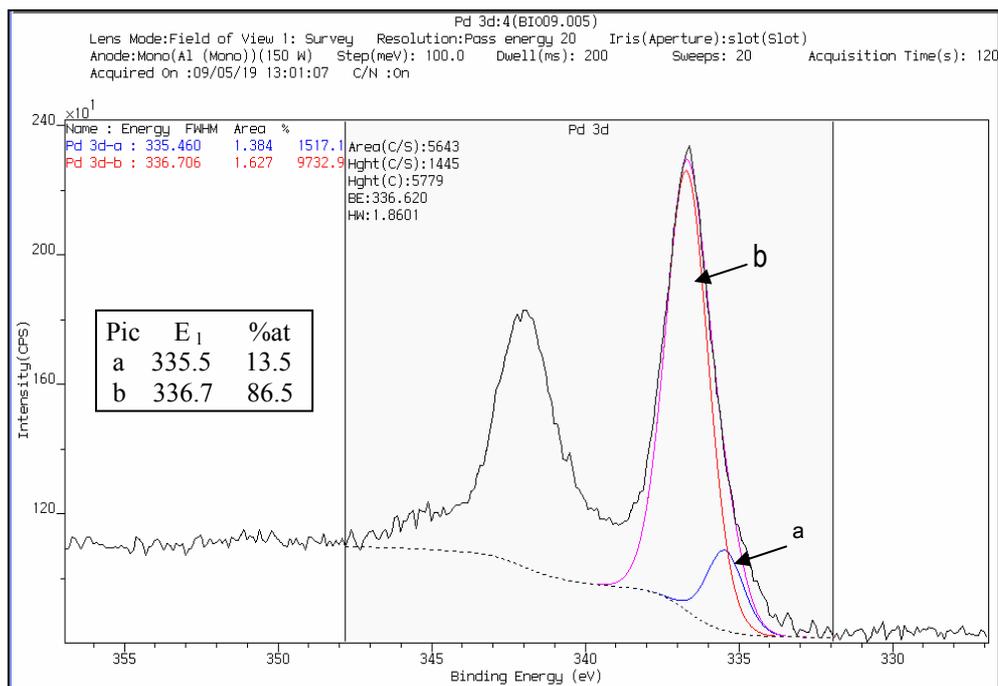


Figure 6: Analyse MET du catalyseur Pd^(II)/SiO₂ avant réaction.



Les mêmes analyses ont été faites avec le catalyseur après réaction de couplage entre l'iodobenzène et le vinylphosphonate de diéthyle (entrée 6; tableau 9). Le spectre DRX indique la formation de palladium métallique avec une taille de particules cristallines d'environ 5-6 nm. La réduction au cours de la réaction du PdO initial en palladium métallique est confirmée par l'analyse XPS (figure 9) qui montre clairement un pic à 335.3 eV correspondant à des clusters de palladium à l'état d'oxydation (0) et à 334.2 eV correspondant à du palladium métallique (cristallisé). Les analyses MET indiquent la formation de particules de palladium avec une taille moyenne de 5-10 nm dont l'état d'oxydation (0) est confirmé par le diffractogramme (Figure 8)..

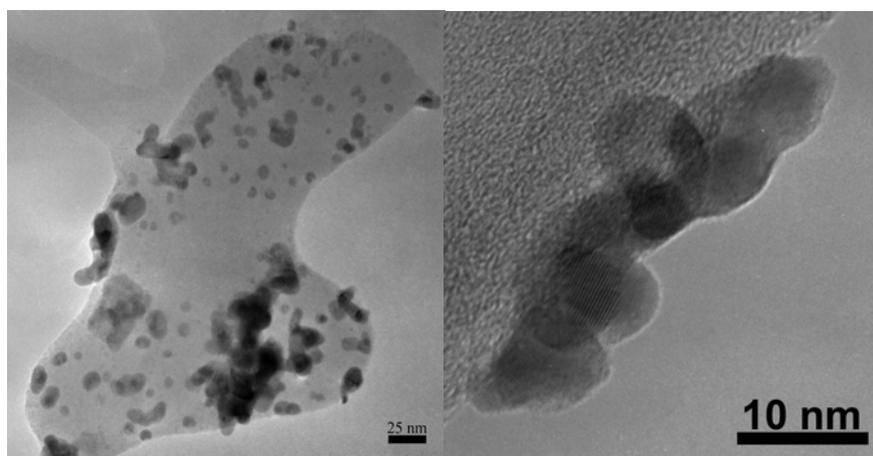


Figure 8: Analyse MET du catalyseur Pd⁽⁰⁾/SiO₂ après réaction.

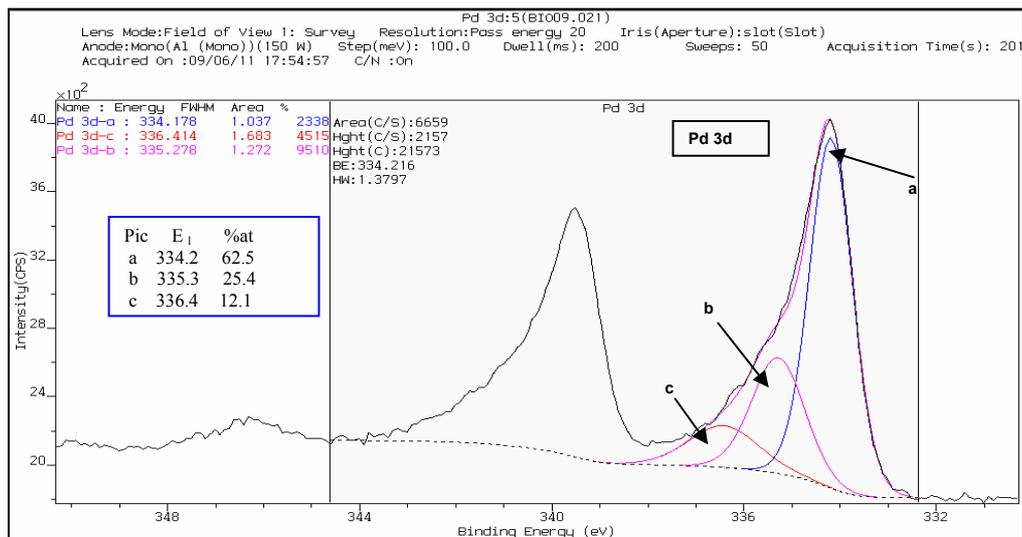


Figure 9: Analyse XPS du catalyseur après réaction avec l'iodobenzène.

Ces résultats ont été comparés avec le catalyseur issu de la réaction de couplage entre le 2-bromonaphtalène avec le vinylphosphonate de diéthyle où la conversion du substrat (2-bromonaphtalène) est très faible (10 %) (Entrées 6 et 7; tableau 10). Le spectre DRX indique qu'il n'y a pas formation de palladium métallique, et il montre en même temps la présence d'une phase PdO cristallisée (petites particules) similaire à celle du catalyseur initial avant réaction (catalyseur frais).

L'analyse XPS confirme l'absence de réduction des espèces palladées au cours de la réaction en témoigne les pics à 335.8 eV et 335.9 eV (figure 10). Les faibles variations observées indiquent une légère modification de l'environnement autour du palladium. Les analyses MET montrent de nombreuses particules de PdO avec une taille de 1-8 nm (figure 11). La non-réduction *in situ* des espèces palladées initiales est très probablement responsable de l'absence de réaction dans ce cas; cet état de fait est attribué à l'empoisonnement du catalyseur par la cristallisation de KHCO_3 (base utilisée en réaction) confirmé par les résultats obtenus par les analyses DRX et MET (non montrées).

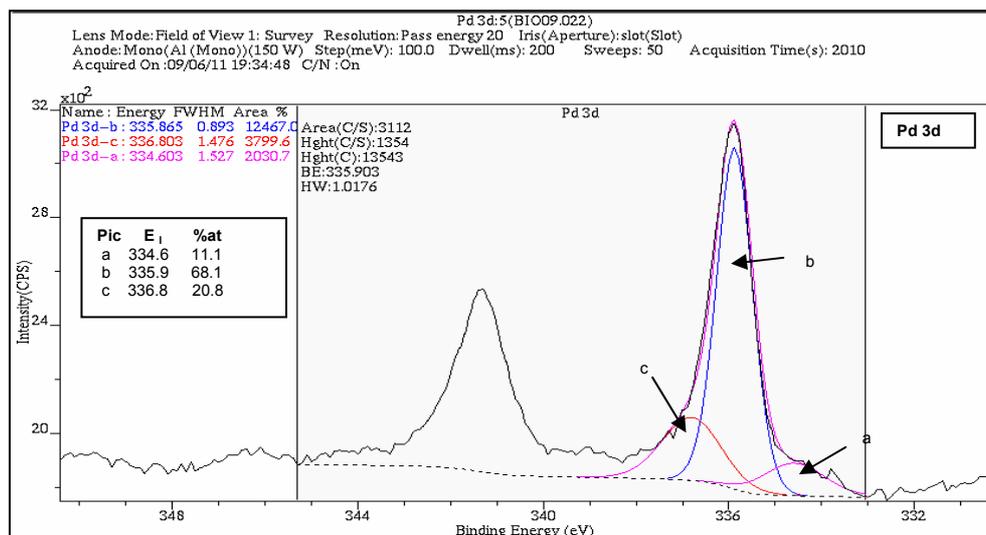


Figure 10: Analyse XPS du catalyseur après réaction avec le 2-bromonaphtalène.

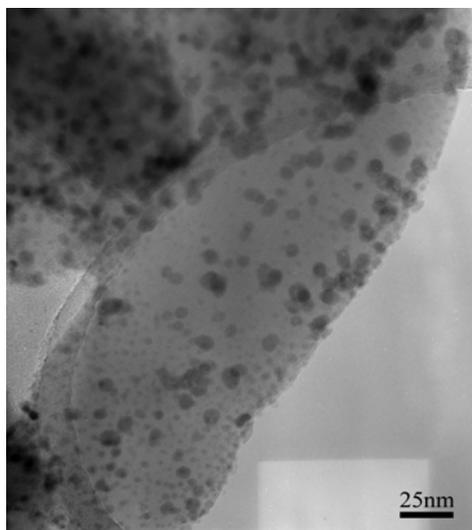
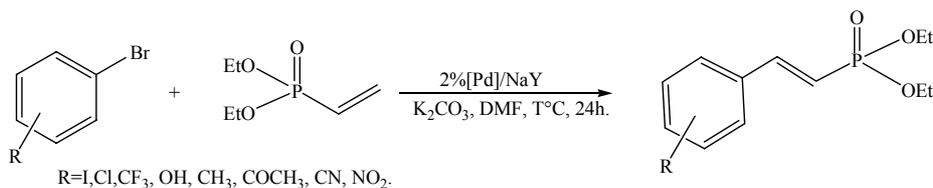


Figure 11: Analyse MET du catalyseur Pd(II)/SiO₂ après réaction avec le 2-bromonaphtalène

4.2. Généralisation à d'autres substrats halogénés en présence de catalyseurs hétérogènes

Suite aux résultats obtenus, nous avons élargi l'étude à différents halogénures d'aryles substitués par différents groupes attracteurs ou donneurs. Pour cette étude, nous nous sommes limités au [Pd]/NaY avec lequel nous avons observé les meilleurs résultats. Les conditions optimales ont été utilisées (K₂CO₃, 110°C ou 140°C, 24h, DMF). Les différents résultats obtenus sont reportés dans le tableau 12:

Tableau 12: Couplage entre des bromures d'hétéroaryles et le vinylphosphonate de diéthyle en catalyse hétérogène.

Entrées	ArX	Positionnement	T (°C)	Conv (%)	Rendement (%) ^(a) [Rendements isolés] ^(b) (numéros des produits)
1		<i>p</i> -	110	100	100 [54] (16)
2		<i>o</i> -	110	88	85 [55] (13)
3		<i>m</i> -	110	90	80 [50] (14)
4		<i>p</i> -	110	100	100 [70] (15)
5		<i>p</i> -	110	100	100[70] (20)
6		<i>p</i> -	110	100	95[65] (17)
7		<i>o</i> -	110	90	80 (18a) [50] + 10 (18b)
8		<i>p</i> -	110	100	95 [80] (18a)
9		<i>o</i> -	140	45	44 [40] (21a)
10		<i>p</i> -	140	80	80 [57] (21b)
11		<i>o</i> -	140	10	-
12		<i>p</i> -	140	37	37 [32] (22)

Conditions réactionnelles: 3mmol de ArX, 3mmol de vinylphosphonate de diéthyle, 3mmol K₂CO₃, 1mol % Palladacycle, 30ml DMF, T°=110°C. (a): Rendements GC. (b): Rendements isolés obtenus après purification sur silice. (c): T°=80°C. Le dodécane a été utilisé comme standard interne.

Comme en catalyse homogène, ces résultats montrent que quel que soit la nature du groupement attracteur (entrées 1-8), les conversions sont totales dans la plupart des cas, en dehors des groupements en position ortho ou méta pour lesquels l'encombrement stérique ou la moindre activation du cycle aromatique envers l'addition oxydante diminue la conversion. Les *ortho* et *para* bromochlorobenzènes donnent de faibles conversions à 140°C en 24h, ce qui peut être attribué au caractère mésomère donneur prononcé du chlore limitant l'étape d'addition oxydante.

De même, les 2- et 4-bromotoluènes donnent de faibles conversions à 140°C en 24h, en raison de l'effet donneur du groupement méthyle.

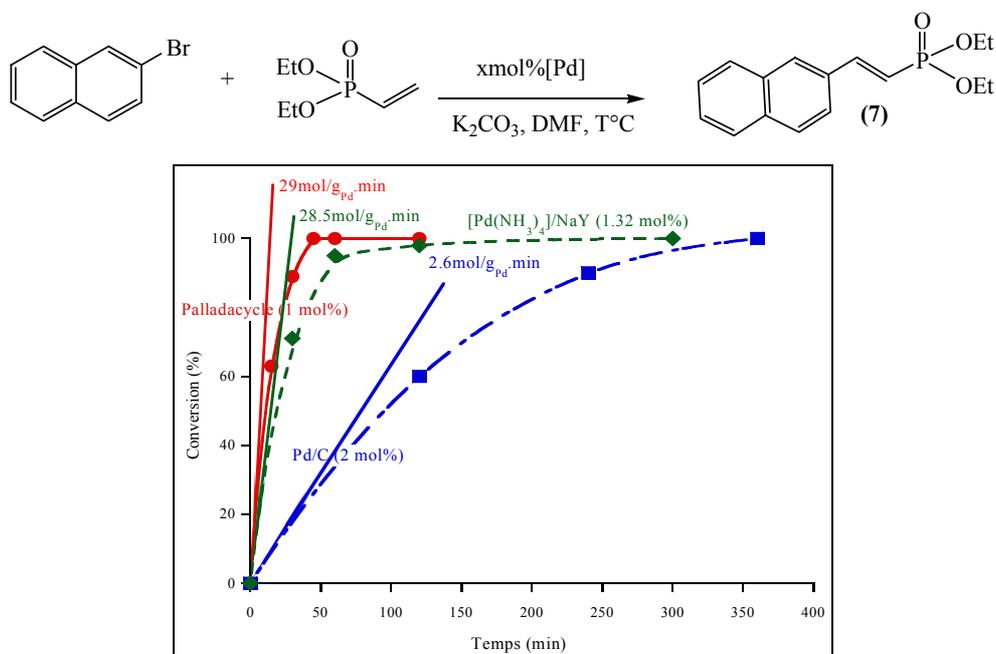
On notera, la formation simultanée de deux produits avec l'ortho bromiodobenzène; celui issu de la réaction de l'iode qui donne le produit majoritaire (**18a**) (Rdt= 80 %) et celui issu de la réaction du brome (10 %) (**18b**).

Enfin, d'un point de vue pratique on soulignera que les faibles rendements isolés obtenus pour les produits de 2- et 4-nitro, ou cyano sont dus à la décomposition du produit durant la purification par chromatographie sur silice.

4.3. Etude cinétique de la réaction

Afin de comparer en détail les activités des catalyseurs homogènes et hétérogènes, nous avons réalisé des suivis cinétiques pour la réaction du 2-bromonaphtalène avec le vinylphosphonate de diéthyle à différentes températures de 110°C à 140°C. Nous avons choisi le palladacycle comme catalyseur homogène et les [Pd]/NaY, et Pd/C comme catalyseurs hétérogènes (figure 12).

Figure 12: Comparaison de la cinétique du 2-bromonaphtalène en catalyse homogène et hétérogène à 140°C.



Conditions réactionnelles: 3mmol ArBr, 3mmol vinylphosphonate de diéthyle, 3mmol K₂CO₃, 30ml DMF, xmol % de [Pd], 140°C.

Le tableau 13 résume les différentes vitesses initiales calculées (A_i) à partir des pentes des courbes et ramenées à la masse de métal mis en jeu.

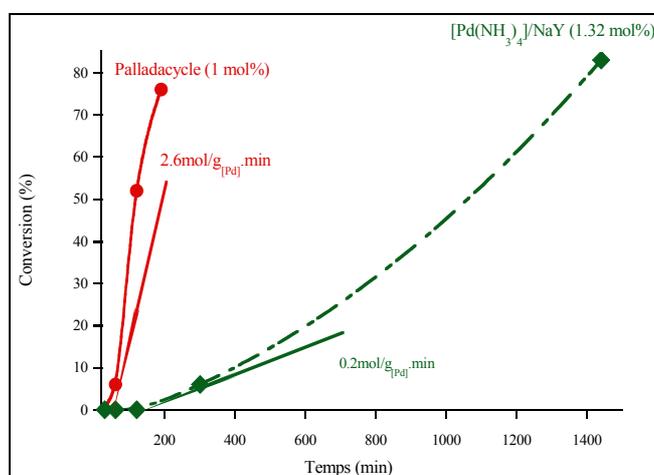
Tableau 13: Comparaison des vitesses initiales pour chaque catalyseur à 140°C.

Catalyseurs	$A(i)$ (mol/g _[Pd] .min)
2mol % Palladacycle	29.0
1.36mol % [Pd]/NaY	28.5
2mol % Pd/C	2.6

D'une manière intéressante le [Pd]/NaY et le palladacycle ont une activité initiale similaire à 140°C ($A_i=29$ mol/g_[Pd].min). Cependant on note que la conversion totale est atteinte plus rapidement avec le palladacycle (1h contre 6h avec [Pd]/NaY). Le Pd/C quand à lui est moins réactif avec une activité initiale $A_i=2.6$ mol/g_[Pd].min.

Compte tenu de ces résultats, il nous a semblé intéressant comparer le palladacycle et le [Pd]/NaY à plus basse température.

Figure 13: Comparaison de la cinétique du 2-bromonaphtalène en catalyse homogène et hétérogène à 110°C.



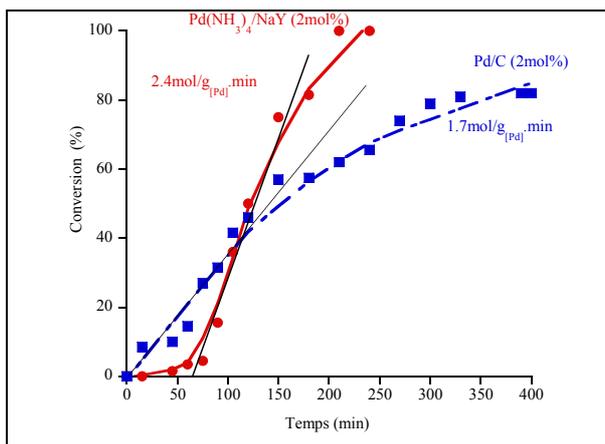
Conditions réactionnelles: 3mmol ArBr, 3mmol vinylphosphonate de diéthyle, 3mmol K₂CO₃, 30ml DMF, xmol % de [Pd], 110°C.

La figure 13 indique clairement que le palladacycle est plus actif à 110 °C que le [Pd]/NaY avec une vitesse initiale $A_i=2.6$ mol/g_[Pd].min contre vitesse initiale $A_i= 0.2$ mol/g_[Pd].min pour le [Pd]/NaY. Si les deux catalyseurs présentent une période d'initiation celle du [Pd]/NaY (90 min) est nettement supérieure à celle observée avec le palladacycle (15 min).

Enfin, on notera que la conversion du 2-bromonaphtalène est de 75 % après 3h en utilisant le palladacycle contre 83 % après 24h avec le [Pd]/NaY, confirmant ainsi que la température 110°C n'est pas suffisante pour activer convenablement le [Pd]/NaY.

Cette hypothèse est confirmée par le profil cinétique obtenu 120 °C, température à laquelle le [Pd]/NaY est actif donnant une conversion totale en 4 h. (Figure 14).

Figure 14: Cinétique du 2-bromonaphtalène en catalyse hétérogène.



Conditions réactionnelles: 3mmol ArBr, 3mmol vinylphosphonate de diéthyle, 3mmol K₂CO₃, 30ml DMF, 2mol % de [Pd], 120°C.

Dans ce cas, le Pd/NaY montre une vitesse Vmax= 2.4 mol/g_[Pd].min et permet une conversion totale du 2-bromonaphtalène en 4h, cependant après un temps d'initiation de 35min. On notera que dans les mêmes conditions, le [Pd]/C montre une activité faible avec une vitesse initiale Ai=1.7 mmol/g_[Pd].min ce qui se traduit par une réaction lente, et ce malgré l'absence d'une période d'initiation.

Une comparaison des vitesses initiales et de temps d'induction des différents catalyseurs à différentes températures est donnée dans le tableau 14.

Tableau 14: Comparaison des vitesses initiales et des temps d'induction des différents catalyseurs hétérogènes avec le palladacycle.

Catalyseurs	140°C		120°C		110°C	
	A(i)mol/g _[Pd] .min	Temps d'induction	A(i)mol/g _[Pd] .min	Temps d'induction	A(i)mol/g _[Pd] .min	Temps d'induction
Palladacycle	29	0	-	-	2.6	15 (min)
[Pd]/NaY	28.5	0	2.4	20 (min)	0.2	90 (min)
Pd/C	2.6	0	1.7	0	-	-

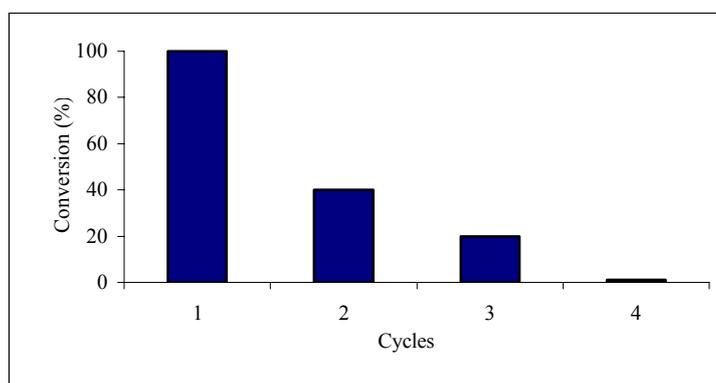
Les résultats montrent que la température 140 °C est optimale pour la réaction de couplage du vinylphosphonate de diéthyle avec le 2-bromonaphtalène, le temps d'induction des catalyseurs est nul montrant que ces derniers sont actifs dès la première minute de la réaction. A 120°C, la vitesse initiale du [Pd]/NaY est faible (2.4 mol/g_[Pd].min) avec un temps d'induction de 20min nécessaire pour l'activer. A 110°C, une faible réactivité du Pd/NaY avec un temps d'induction long (90 min) est observé.

4.4. Recyclage du catalyseur [Pd]/NaY

Nous avons étudié le recyclage du [Pd]/NaY dans différentes conditions réactionnelles. La première étude a été menée dans les conditions optimales (140°C, DMF, K₂CO₃, 1.3mol % de palladium) en prenant une période de 6h/cycle. Dès le deuxième cycle, la conversion du 2-bromonaphtalène diminue d'une façon significative. D'autre part, cette conversion n'est pas due à la formation du produit de Heck mais à la formation de naphthalène issu de la déshalogénéation du substrat. Cette désactivation du catalyseur dans le DMF est attribuée à la formation de grands agrégats de palladium inactifs dans ce solvant réducteur⁵⁸.

Nous avons alors décidé d'étudier le recyclage du catalyseur dans les conditions classiques de Heck dans le NMP à 140°C, conditions dans lesquelles il est recyclable¹⁶. Dans ce cas, la durée du cycle est fixée à 24h. Les résultats obtenus montrent que le Pd/NaY perd de son activité dès le second cycle, ne donnant que 40 % de conversion contre une conversion totale lors du premier cycle. Cette activité va ensuite diminuer pour devenir nulle au quatrième cycle (figure 15). La désactivation observée est due soit à des pertes de solide au cours de la séparation, soit à la désactivation du catalyseur par formation d'agrégat de palladium ou en raison de la précipitation de sels sur le matériau.

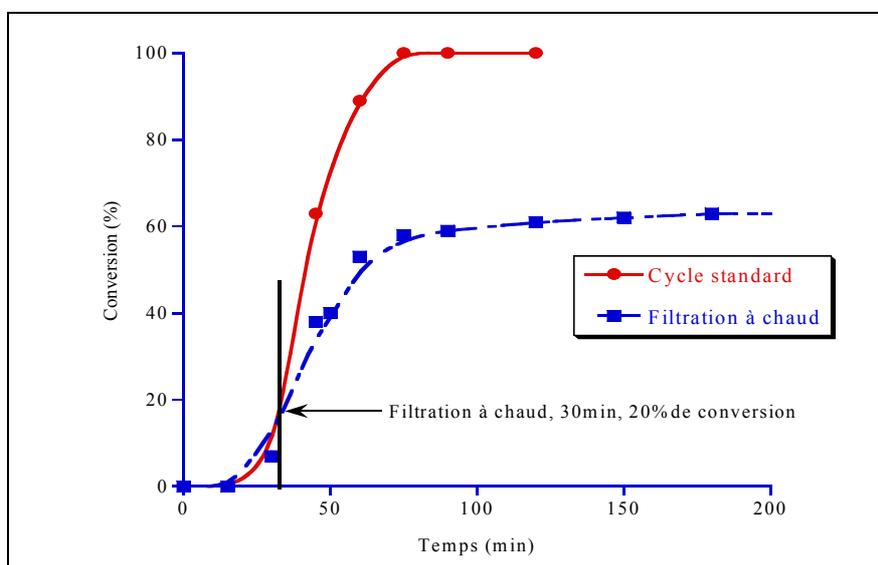
Figure 15: Recyclage du [Pd]/NaY à 140°C.



4.5. Etude de la lixiviation du catalyseur hétérogène

Nous avons étudié le pouvoir de lixiviation du palladium au cours de la réaction du 2-bromonaphtalène avec le vinylphosphonate de diéthyle catalysée par [Pd]/NaY. Les conditions optimisées (140°C, DMF, K₂CO₃, 2mol % [Pd]) ont été utilisées. La méthode de filtration à chaud a été sélectionnée parmi celles couramment utilisées. Après 30min de réaction correspondant à une conversion du 2-bromonaphtalène de 18 %, le milieu réactionnel est filtré à chaud sous argon. Le filtrat ainsi obtenu est laissé sous agitation à 140°C puis un suivi cinétique est réalisé. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux issus d'un cycle catalytique en présence du catalyseur hétérogène (standard).

Figure 16 : lixiviation du Pd/NaY à 140°C.



Conditions réactionnelles: 3mmol ArBr, 3mmol vinylphosphonate de diéthyle, 3mmol K₂CO₃, 30ml DMF, 2mol % de [Pd], 140°C.

La figure 16 indique clairement que la conversion continue à augmenter de 20 % au moment de la filtration à chaud à 62 %, en 2h après la filtration. L'activité catalytique est donc principalement due à des espèces actives de palladium lixiviées lors des premiers instants de la réaction.

Ce résultat confirme que la réaction se fait en dehors des pores de la zéolithe et que le mécanisme est quasi-homogène⁵⁴.

5. Conclusion

Nous avons réussi à appliquer une méthodologie simple et directe pour la synthèse de 2-aryl vinylphosphonates de diéthyle. Cette méthodologie est basée sur la réaction de couplage de Heck palladocatalysée entre le vinylphosphonate de diéthyle et différents halogénures d'aryles ou hétéroaryles. La mise au point de la réaction a été faite avec des catalyseurs homogènes (Palladacycle, Pd(OAc)₂, PdCl₂(dppp)).

Différentes bases (NaOAc, K₂CO₃, NEt₃) ont été étudiées dans des solvants variés (DMF, toluène, dioxane) à différentes températures. Le palladacycle d'Herrmann comme catalyseur homogène, K₂CO₃ comme base et le DMF comme solvant sont les meilleures conditions pour la réaction d'arylation du vinylphosphonate de diéthyle par l'iodobenzène et le bromobenzène.

Après optimisation des conditions réactionnelles avec l'iodobenzène et le bromobenzène, la réactivité de différents bromures de polyaryles ou hétéroaryles a été étudiée, donnant des résultats intéressants. Les différents produits ont été isolés avec un rendement moyen (60 %-65 %). Seul le 9-bromoanthracène constitue un cas particulier où le rendement isolé est inférieur à 40 %, ce qui est dû au problème de purification par chromatographie flash.

Une étude cinétique a été réalisée en comparant la réactivité de différents catalyseurs homogènes (palladacycle d'Herrmann, PdCl₂(dppp), Pd(OAc)₂/PPh₃,...) avec le 2-bromonaphtalène comme halogénure d'aryle à 140°C. Le palladacycle d'Herrmann montre une meilleure réactivité à cette température avec une vitesse initiale 2mol/mol_[Pd].min.

Dans les conditions optimisées nous avons étudié la réactivité de différents bromures d'aryles et iodures d'aryles substitués par des groupements donneurs ou attracteurs.

Quel que soit le groupement attracteur et sa position (*ortho*, *mé*ta, ou *para*), les rendements obtenus sont élevés en travaillant à 110°C où la conversion dans la plupart des cas est supérieure à 90 %. Par contre les bromures d'aryles avec des groupements donneurs ont des réactivités modestes (<40 %), sauf dans certains cas où en travaillant à 140°C.

La limitation de réactivité de quelques halogénures d'aryles substitués a été résolue avec l'utilisation du complexe [palladium/carbène] de Nolan. Ce catalyseur donne des rendements supérieurs au palladacycle d'Herrmann dans certain cas.

L'étude de la réactivité des catalyseurs hétérogènes a été réalisée avec différents catalyseurs hétérogènes ([Pd]/NaY, Pd/C, Pd^(II)/SiO₂). Le [Pd]/NaY montre une très bonne réactivité dans

les conditions optimisées ($T^{\circ}=110^{\circ}\text{C}-140^{\circ}\text{C}$, K_2CO_3 , DMF). Même en travaillant à des faibles taux de palladium avec quelques halogénures d'aryles ou polyaryles. Le Pd/C montre une réactivité importante à 140°C , il est moins réactif à 110°C . Le $\text{Pd}^{\text{(II)}}$ /SiO₂ montre une réactivité importante avec les substrats iodés même à des très faibles taux de palladium, mais cette réactivité est très limitée avec les réactifs bromés (bromobenzène, 2-bromonaphtalène).

Comme en catalyse homogène, cette méthodologie a été appliquée à une grande gamme d'halogénures d'aryle, polyaryle et hétéropolyaryle. Les résultats obtenus sont très intéressants dans la plupart des cas ou les produits ont été obtenus avec des rendements importants (>50 %).

Des études cinétiques ont été menées à différentes températures en comparant dans chaque cas le catalyseur hétérogène avec le palladacycle d'Hermann qui est le meilleur catalyseur homogène. Ces études indiquent que le catalyseur homogène est plus actif que le catalyseur hétérogène. Pour ce dernier, une température d'activation doit être atteinte.

Nous avons montré que le [Pd]/NaY est faiblement recyclable dans cette réaction, dû à la désactivation du catalyseur.

En parallèle, l'étude de lixiviation a été réalisée avec ce catalyseur qui montre que le palladium passe en phase homogène pour réaliser la réaction.

Chapitre III:
Couplage de Heck en milieu aqueux

1. Introduction

L'arylation de l'acroléine et de ses dérivés par des halogénures d'aryle ou polyaryles a essentiellement été étudiée dans des solvants organiques, en présence ou non d'eau. Très peu de travaux décrivent ces réactions dans des solvants verts bénins pour l'environnement¹⁴⁹, parmi lesquels l'eau.

De nombreux processus biologiques, se déroulent en milieu aqueux, établissant clairement que l'eau est un solvant efficace pour différentes réactions chimiques. Face aux demandes croissantes de la société, les chimistes sont amenés à développer des procédés chimiques propres, répondant aux normes de la chimie verte, dont l'un des principes consiste à utiliser l'eau comme solvant bénin^{150,151}. Plusieurs avantages en découlent: c'est le solvant le plus abondant dans la nature, il est non toxique, non inflammable et peu coûteux. Enfin l'eau possède des propriétés uniques dans la solvation de composés organiques qui peuvent être bénéfiques en terme de cinétique et sélectivité.

Cependant, on notera que la solubilité des réactifs, des catalyseurs et de certains additifs en milieu aqueux est la principale limitation dans l'utilisation de l'eau en synthèse organique (catalyse). L'utilisation d'agents de transfert de matière tels que les tensioactifs peut permettre de résoudre ces difficultés de solubilisation, tout en améliorant l'activité catalytique^{86,91,152,153}.

Peu d'équipes ont travaillé sur la réaction de couplage de Heck en milieu aqueux en présence ou non d'additifs. Ainsi, nous avons particulièrement choisi d'étudier la réaction d'arylation de l'acroléine et de ses dérivés en milieu aqueux en focalisant nos travaux sur l'influence de la présence de cyclodextrines permettant d'améliorer la solubilité des réactifs et l'activité des catalyseurs.

Cette partie de la thèse a été réalisée en collaboration avec l'équipe du professeur Eric Monflier de l'Université d'Artois à Lens qui a synthétisé l'ensemble des cyclodextrines modifiées utilisées dans cette étude.

Les cyclodextrines natives sont des oligosaccharides cycliques formés d'un assemblage de 6, 7, 8 unités glucosidiques respectivement appelées α -CD, β -CD, γ -CD (figure 1).

n=6 → α-cyclodextrine (α-CD)
 n=7 → β-cyclodextrine (β-CD)
 n=8 → γ-cyclodextrine (γ-CD)

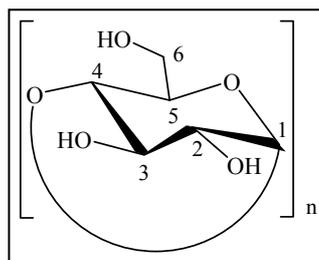


Figure 1: Structure de cyclodextrines.

Elles sont solubles en milieu aqueux et dans la plupart des solvants organiques⁸⁴ et peuvent être chimiquement modifiées par substitution des groupements hydroxyles par des différentes fonctions organiques (amine, acide carboxylique, ester, ..).

Une propriété importante des cyclodextrines concerne la formation de complexes d'inclusion avec des substrats hydrophobes en milieu aqueux, propriété due au caractère hydrophobe de leur cavité. Cette propriété permet aux cyclodextrines d'être utilisées comme additifs pour des réactions de chimie organique en milieu aqueux dont la réaction de couplage de Heck.

Comme nous l'avons rappelé, la réaction de couplage de l'acroléine et du diéthylacétale de l'acroléine avec différents halogénures d'aryles et polyaryles a été étudiée dans notre laboratoire dans des solvants organiques (DMF, NMP) à des températures de réaction élevées (140°C)^{16,154}. Notre travail a consisté ici à transposer cette réaction en milieu aqueux en démontrant l'influence des cyclodextrines sur l'activité et sur la sélectivité de la réaction.

Différentes cyclodextrines natives ou modifiées ont été utilisées dans ce travail^{81,87} (figure 2).

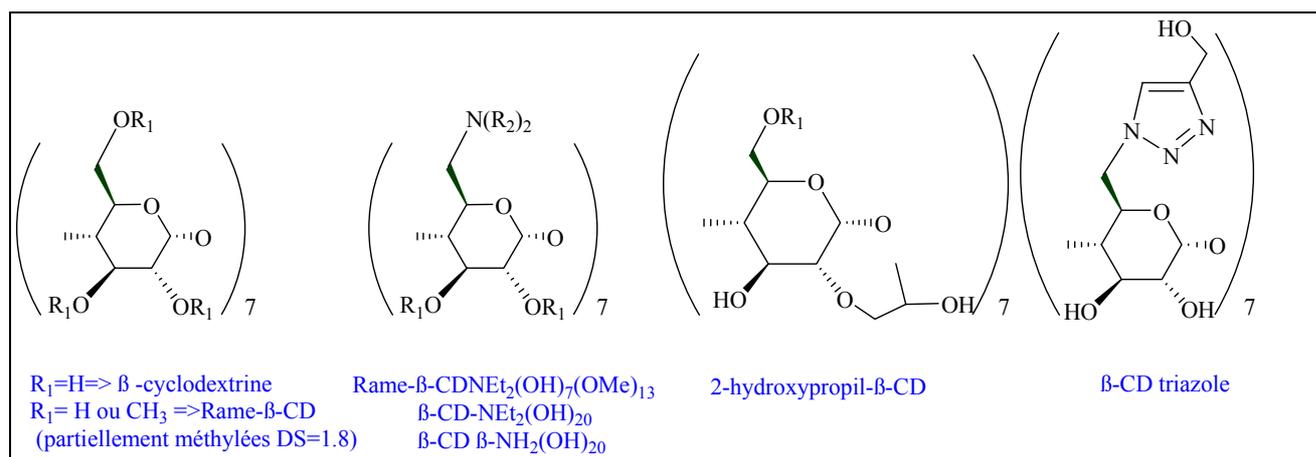


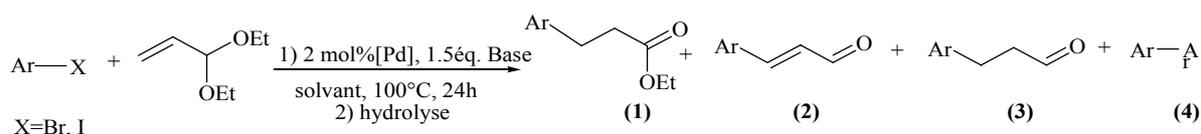
Figure 2: Différentes cyclodextrines utilisées.

2. Résultats et discussion

2.1. Mise au point de la réaction en catalyse homogène

Initialement, nous avons repris les conditions mises au point au laboratoire pour l'arylation du diéthylacétale de l'acroléine dans des solvants organiques¹⁶. Nous avons travaillé à 100°C, et comparé le NMP (classiquement utilisé) à l'eau (objet de cette étude). Cette réaction n'étant pas décrite en solvant aqueux, nous avons dans un premier temps étudié les principaux paramètres. Comme attendu, deux produits sont majoritairement obtenus: le 3-arylpropionate d'éthyle (1) et le cinnamaldehyde (2). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 1: Comparaison de la réaction d'arylation du diéthylacétale de l'acroléine en milieu organique et aqueux.



Entr\u00e9es	ArX	Catalyseurs	Solvant	Conversion (%)	S\u00e9lectivit\u00e9s (%) (1) / (2) / (3) / (4)
1		{Pd[P(o-tol) ₃ (OAc)] ₂ (Palladacycle)}	NMP	100	80 / 20 / 0 / 0
2			Eau	40	0 / 84 / 0 / 14
3		Pd(OAc) ₂	NMP	90	82 / 18 / 0 / 0
4			Eau	15	0 / 90 / 0 / 10
5		{Pd[P(o-tol) ₃ (OAc)] ₂ (Palladacycle)}	NMP	100	70 / 30 / 0 / 0
6			Eau	50	25 / 70 / 0 / 5
7		Pd(OAc) ₂	NMP	64	78 / 22 / 0 / 0
8			Eau	<10	-
9		{Pd[P(o-tol) ₃ (OAc)] ₂ (Palladacycle)}	NMP	70	69 / 31 / 0 / 0
10			Eau	8	0 / 100 / 0 / 0
11		Pd(OAc) ₂	NMP	25	65 / 35 / 0 / 0
12			Eau	<5	-
13		{Pd[P(o-tol) ₃ (OAc)] ₂ (Palladacycle)}	NMP	65	69 / 31 / 0 / 0
14			Eau	32	10 / 90 / 0 / 0
15		Pd(OAc) ₂	NMP	62	70 / 30 / 0 / 0
16			Eau	10	5 / 95 / 0 / 0

Condition r\u00e9actionnelles: 1mmol ArX, 3mmol de di\u00e9thylac\u00e9tale de l'acrol\u00e9ine, 1.5mmol NaOAc, 2mol %, 2ml solvant, 100°C, 24h. Le dod\u00e9cane a \u00e9t\u00e9 utilis\u00e9 comme standard.

Dans cette étude nous avons comparé la différence de réactivité de deux catalyseurs homogènes (palladacycle et le palladium acétate). Les résultats montrent (tableau 1), que l'utilisation de l'eau comme solvant conduit à une chute de conversion dans la plupart des cas. Cette chute de conversion peut être due à l'inactivation par précipitation du palladium dans le milieu réactionnel par décomposition du palladacycle ou de l'acétate de palladium (i.e. formation du palladium noir). La faible solubilité des composés aromatiques en phase aqueuse constitue une seconde raison pour la chute de conversion observée.

La chimiosélectivité de la réaction dépend fortement de la nature du solvant utilisé. En milieu organique le 3-phénylpropionate d'éthyle (1) est majoritairement obtenu (70-80 %), alors qu'en milieu aqueux le cinnamaldéhyde (2) est majoritaire > 70 %. Avec l'iodobenzène, nous observons la formation du produit d'homo-couplage en milieu aqueux avec les deux catalyseurs (respectivement 14 % et 10 %) (Entrées 2 et 4). En général, la conversion du 2-bromonaphtalène est faible en milieu aqueux, ce qui est attribué à son insolubilité complète dans le milieu (entrées 10 et 12).

La conversion de la 2-bromoquinoléine en milieu aqueux diminue quel que soit le catalyseur (32 % et 10 % en présence de palladacycle et Pd(OAc)₂ respectivement) mais nous avons remarqué la formation majoritairement du produit (2) comme attendu (entrées 14, 16). Par ailleurs la réaction d'arylation du diéthylacétale de l'acroléine par le bromobenzène a été étudiée, mais la conversion en milieu aqueux diminue d'une façon importante quel que soit le catalyseur utilisé (entrées 6, 8).

Les résultats encourageants obtenus avec l'iodobenzène et la 2-bromoquinoléine, nous ont amené à poursuivre cette étude.

2.1.1. Influence de la nature du catalyseur et de la base

Ayant démontré la possibilité d'aryler le diéthylacétale de l'acroléine en milieu aqueux, nous avons évalué différents catalyseurs (PdCl₂, Pd(NH₃)₄Cl₂, Na₂PdCl₄) en utilisant l'iodobenzène comme substrat halogéné en présence de différentes bases (NaOAc, NH(ⁱ-Pr)₂, Et₃N, EtN(ⁱ-Pr)₂). On notera que lorsque NH(ⁱ-Pr)₂ est utilisé comme base la température de la réaction est limitée à 90°C (température d'ébullition). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 2: Influence de la base et de catalyseur sur la réaction d'arylation du diéthylacétal de l'acroléine

Entrées	Catalyseurs	Bases	Conversion (%)	Sélectivités (%) (1) / (2) / (3) / (4)
1	Pd[P(<i>o</i> -tol) ₃ (OAc)] ₂ (Palladacycle)	NaOAc	40	0 / 84 / 0 / 14
2		NH(^{<i>i</i>} -Pr) ₂	95	47 / 46 / 0 / 7
3	Pd(OAc) ₂	NaOAc	15	0 / 95 / 0 / 5
4		NH(^{<i>i</i>} -Pr) ₂	70	78 / 20 / 0 / 2
5	PdCl ₂	NaOAc	36	0 / 90 / 10 / 0
6		NH(^{<i>i</i>} -Pr) ₂	86	75 / 25 / 0 / 0
7		EtN(^{<i>i</i>} -Pr) ₂	60	39 / 50 / 0 / 11
8	Na ₂ PdCl ₄	NaOAc	26	0 / 86 / 11 / 3
9		NH(^{<i>i</i>} -Pr) ₂	80	81 / 19 / 0 / 0
10		EtN(^{<i>i</i>} -Pr) ₂	74	43 / 57 / 0 / 0
11	Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	NaOAc	33	0 / 78 / 22 / 0
12		Et ₃ N	80	31 / 65 / 0 / 4
13		NH(^{<i>i</i>} -Pr) ₂	100(5h)	70 / 27 / 0 / 3
14		NH(^{<i>i</i>} -Pr) ₂ ^(a)	83	62 / 33 / 0 / 5
15		EtN(^{<i>i</i>} -Pr) ₂	80	30 / 70 / 0 / 0

Conditions réactionnelles: 1mmol PhI, 3mmol de diéthylacétal de l'acroléine, 1.5mmol Base, 2mol % [Pd], 2ml d'eau, T°=90°-100°C, 24h, (a)= 0.5 % [Pd]. Le dodécane a été utilisé comme standard.

Quel que soit le catalyseur utilisé, la conversion de l'iodobenzène est faible avec NaOAc (<40 %). D'une façon surprenante, les conversions obtenues en milieu aqueux avec les bases aminées sont élevées voire totales. La conversion est moins élevée avec EtN(^{*i*}-Pr)₂ (entrées 7, 10 et 15) qu'avec HN(^{*i*}-Pr)₂. En revanche avec cette amine secondaire, des conversions très élevées sont obtenues et ce quel que soit le système catalytiques mis en œuvre. Le meilleur résultat est obtenu en l'associant avec le [Pd(NH₃)₄Cl₂] ce qui permet d'avoir une conversion totale en 5h (entrée 13)

D'autre part le changement de NaOAc par des bases aminées se traduit par un changement de sélectivité: alors qu'avec NaOAc, NEt₃ et EtN(^{*i*}-Pr)₂ le cinnamaldéhyde (2) est le produit majoritairement obtenu >65 %.

Par contre, en travaillant avec NH(^{*i*}-Pr)₂ le produit (1) (3-phénylpropionate d'éthyle) est obtenu avec une sélectivité généralement >70 % (entrées 4, 6, 9, 13 et 14). Ce résultat est similaire à ceux obtenus en travaillant dans des solvants organiques¹⁶.

Avec 2 mol % de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ en présence de $\text{NH}(\text{i-Pr})_2$ la conversion de l'iodobenzène est totale après 5h ce qui permet d'abaisser le taux de palladium à 0.5mol % pour donner une conversion de 83 % après 24h sans changement de sélectivité (entrée 14).

Ainsi, la réactivité et la sélectivité de la réaction d'arylation du diéthylacétal de l'acroléine par l'iodobenzène dépendent fortement de la nature de la base, $\text{NH}(\text{i-Pr})_2$ conduisant majoritairement à l'ester (1) et les autres bases au cinnamaldéhyde (2).

Les conversions de l'iodobenzène avec chaque catalyseur et les rendements pour chaque produit obtenu soit avec NaOAc, soit avec $\text{NH}(\text{i-Pr})_2$ sont rassemblés dans les figures suivantes (3 et 4).

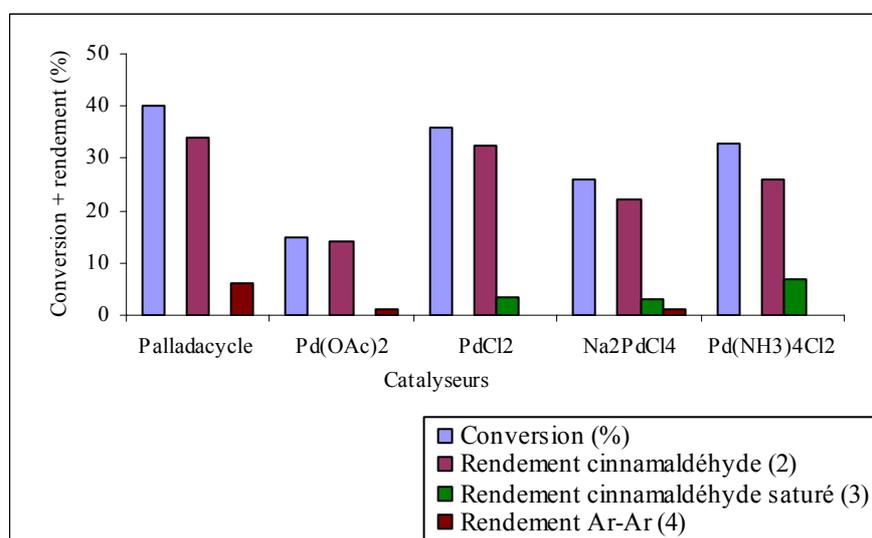


Figure 3: Influence de NaOAc. *Rendements GC.

La figure 3 montre la conversion faible de l'iodobenzène avec NaOAc comme base quel que soit le catalyseur. La formation de cinnamaldéhyde (2) est majoritaire dans tous les cas, avec la formation d'une quantité non négligeable de cinnamaldéhyde saturée (3) et du produit (4) d'homo-couplage ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, Na_2PdCl_4).

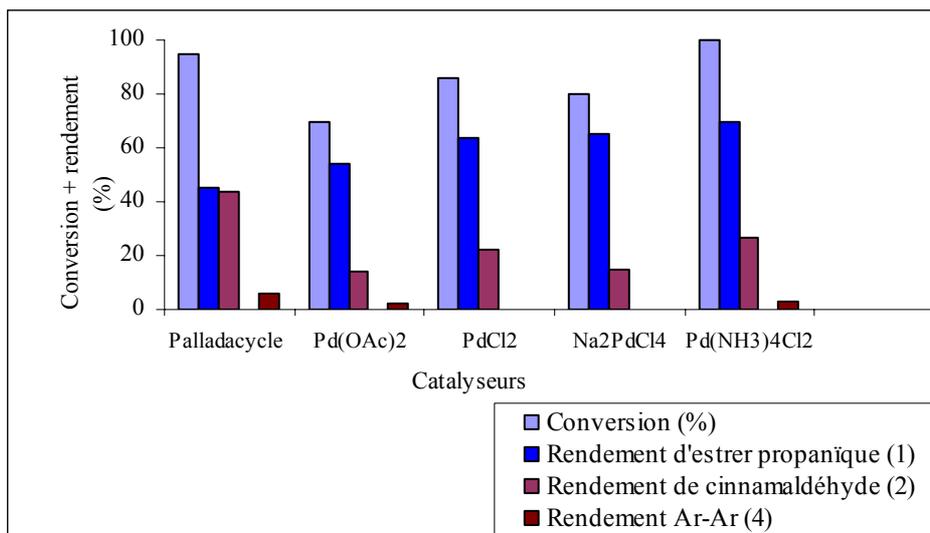


Figure 4: Influence de NH(ⁱ-Pr)₂. *Rendements GC.

Ainsi la figure 4 montre une conversion élevée de l'iodobenzène avec l'amine secondaire NH(ⁱ-Pr)₂ quel que soit le catalyseur. La formation de l'ester propanoïque majoritairement sauf avec le palladacycle d'Herrmann.

Dans certains cas, quand NaOAc est utilisé (figure 3) comme base nous avons observé la formation du produit (3) (cinnamaldéhyde saturé) (entrées 5, 8, 11, 12). Nous suggérons que ce produit est obtenu dans les cas où la réaction est lente suivant le mécanisme réactionnel (figure 5) décrit ci-après en accord avec les travaux de Genêt et coll²⁹.

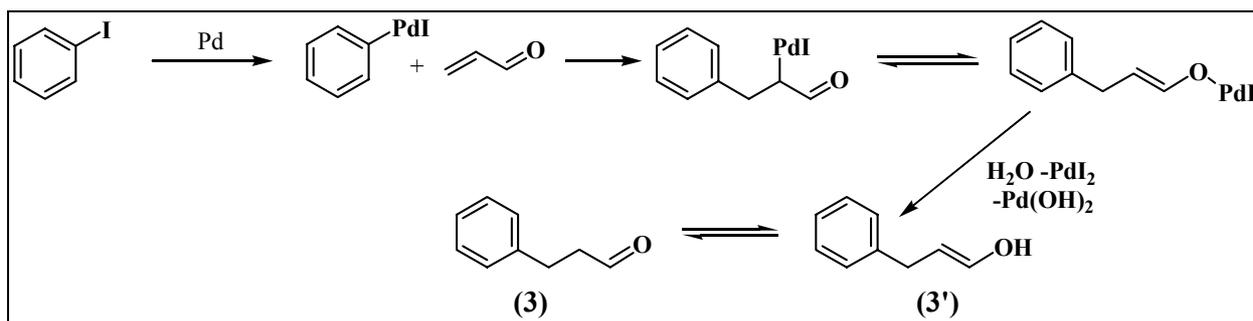


Figure 5: Mécanisme du formation du cinnamaldéhyde saturé.

Ainsi, après coordination de l'oléfine sur le complexe issu de l'addition oxydante de PhI avec le précurseur au palladium, ce dernier migre sur la fonction carbonyle si la réaction d'élimination réductrice est lente. L'hydrolyse du composé obtenu conduit à la formation de l'alcool α-insaturé (3') en équilibre avec le composé (3) observé^{76,155}.

2.1.2. Utilisation de deux bases conjointement

Pour mieux comprendre en détail l'influence de la base sur la conversion et la sélectivité, nous avons étudié le couplage du diéthylacétal de l'acroléine en utilisant un mélange de deux bases (NaOAc et $\text{NH}(^i\text{-Pr})_2$) avec $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ comme catalyseur. De plus, nous avons réalisé la réaction dans $\text{NH}(^i\text{-Pr})_2$ comme solvant, en absence d'eau. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 3.

Tableau 3: Influence de la mélange de deux bases.

Entrées	Base	Solvant	Conversion (%)	Sélectivités (%) (1) / (2) / (3) / (4)
1	NaOAc	H_2O	33	0 / 78 / 22 / 0
2	$\text{NH}(^i\text{-Pr})_2$	H_2O	100(5h)	70 / 27 / 0 / 3
3	1.5 mmol NaOAc + 1.5mmol $\text{NH}(^i\text{-Pr})_2$	H_2O	100	65 / 32 / 0 / 3
4	1.5 mmol NaOAc + 0.2mmol $\text{NH}(^i\text{-Pr})_2$	H_2O	73	23 / 70 / 7 / 0
5	NaOAc + $\text{NH}(^i\text{-Pr})_2$	$\text{NH}(^i\text{-Pr})_2$	86	36 / 15 / 0 / 5 (44 % produits non identifiés)

Conditions réactionnelles: 1mmol PhI, 3mmol de diéthylacétal de l'acroléine, 1.5mmol Base, 2mol % $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, 2ml solvant, $T^\circ=90^\circ\text{C}$, 24h. Le dodécane a été utilisé comme standard.

En utilisant un mélange équimolaire des 2 bases, les résultats (activités et sélectivités) sont similaires à ceux observés avec $\text{NH}(^i\text{-Pr})_2$ seul (entrées 2 et 3). En revanche, en présence principalement de NaOAc et de 10 % de $\text{NH}(^i\text{-Pr})_2$, la conversion est significativement augmentée par rapport à NaOAc seul alors que la sélectivité est quasiment inchangée (entrées 1 et 4). La réaction dans le $\text{NH}(^i\text{-Pr})_2$ conduit à une conversion de l'iodobenzène de 86 % ; cependant on note la formation de nombreux produits secondaires (i.e.44 %) non identifiés. La figure 6 résume les différents résultats avec l'utilisation conjointe de deux bases en montrant les différences de conversions et sélectivités.

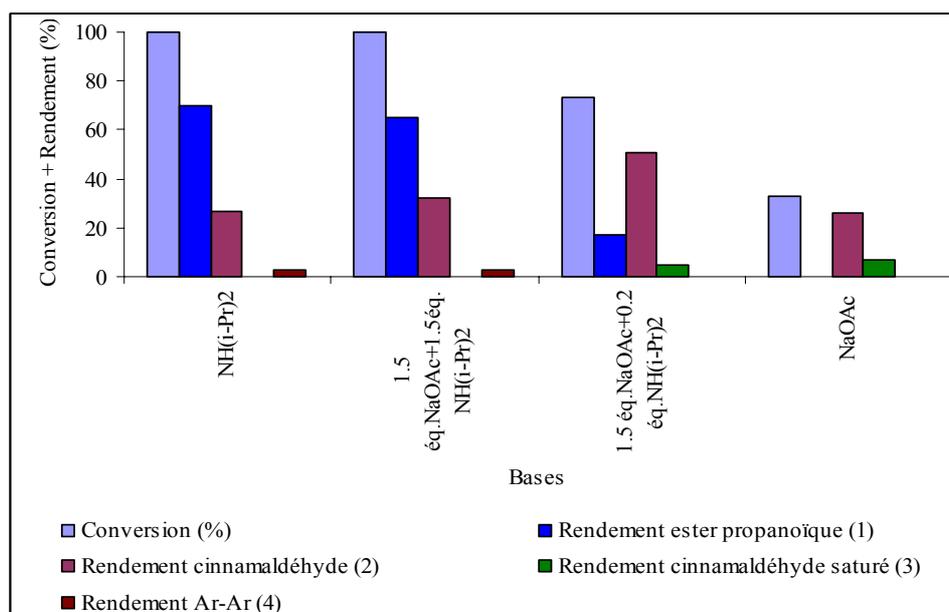


Figure 6: Influence de la base. *Rendements GC.

En complément de ces études, nous avons évalué d'autres bases en utilisant Pd(NH₃)₄Cl₂ comme catalyseur.

En dehors de l'utilisation de NaOH qui conduit à 61 % de conversion de l'iodobenzène (entrée 2), toutes les autres bases minérales donnent une conversion équivalente à celle de NaOAc (i.e.30 %-35 %). Le cinnamaldéhyde est toujours le produit majoritaire (>80 %).

Tableau 4: Influence des bases minérales.

Entrées	Bases	Conversion (%)	Sélectivités (%) (1) / (2) / (3) / (4)
1	NaOAc	33	0 / 78 / 22 / 0
2	NaOH	61	6 / 90 / 0 / 4
3	KOH	35	0 / 100 / 0 / 0
4	K ₂ CO ₃	32	8 / 90 / 0 / 2
5	K ₃ PO ₄	30	4 / 94 / 0 / 2

Conditions réactionnelles: 1mmol PhI, 3mmol de diéthylacétal de l'acroléine, 1.5mmol Base, 2mol % Pd(NH₃)₄Cl₂, 2ml eau, T°=100°C, 24h. Le dodécane a été utilisé comme standard.

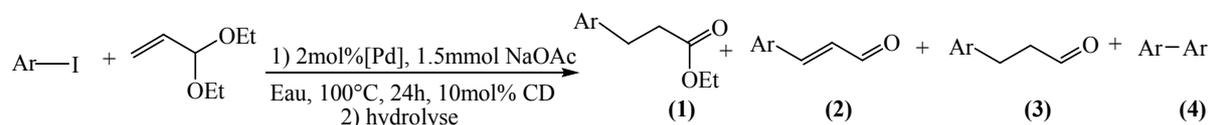
2.2. Influence de l'ajout de cyclodextrines

2.2.1. NaOAc

Pour améliorer l'activité catalytique de la réaction d'arylation du diéthylacétal de l'acroléine en milieu aqueux avec NaOAc comme base standard, nous avons étudié l'influence de l'ajout de cyclodextrines natives et modifiées.

Nous avons étudié la réaction de couplage de l'iodobenzène avec le diéthyl acétale de l'acroléine en milieu aqueux en présence de 10mol % de cyclodextrines. Différentes cyclodextrines ont été évaluées en présence de plusieurs catalyseurs homogènes (PdCl₂, Na₂PdCl₄, Pd(NH₃)₄Cl₂). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 5:

Tableau 5: Influence de l'ajout de cyclodextrines sur la réaction d'arylation du diéthylacétal de l'acroléine en utilisant NaOAc comme base.



Entrées	Catalyseurs	CD	Conv (%)	Sélectivités (%) (1) / (2) / (3) / (4)
1	PdCl ₂	-	36	0 / 90 / 10 / 0
2		β-CD	46	0 / 80 / 20 / 0
3		Rame-β-CD	57	0 / 83 / 17 / 0
4	Na ₂ PdCl ₄	-	26	0 / 86 / 11 / 3
5		β-CD	49	4 / 75 / 11 / 10
6		Rame-β-CD	64	0 / 69 / 26 / 5
7	Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	-	33	0 / 78 / 22 / 0
8		β-CD	68	7 / 65 / 23 / 5
9		Rame-β-CD	86	6 / 78 / 9 / 7
10		β-CD-Triazol	52	14 / 60 / 26 / 0
11		Rame-βNEt ₂ (OH) ₇ (OMe) ₁₃	96	25 / 52 / 11 / 10
12		β-CD-NEt ₂ (OH) ₂₀	97	18 / 82 / 0 / 0
13		β-CD-NH ₂ (OH) ₂₀	39	16 / 54 / 30 / 0
14		β-CD-NH ₂ (OH) ₂₀ ^(a)	10	10 / 50 / 40 / 0
15		Rame-β-CD ^(a)	4	-
16		2-hydroxypropyl-β-CD	100	12 / 75 / 13 / 0

Conditions réactionnelles: 1mmol PhI, 3mmol de diéthylacétal de l'acroléine, 1.5mmol NaOAc, 2mol % [Pd], 2ml eau, T°=100°C, 10mol % CD, ^(a)=sans NaOAc. Le dodécane a été utilisé comme standard.

Les résultats montrent que généralement l'utilisation de cyclodextrines a un effet bénéfique sur la conversion dans la réaction de couplage du diéthylacétal de l'acroléine avec l'iodobenzène. Cette influence dépend de la nature du catalyseur utilisé. Ainsi avec PdCl_2 , catalyseur neutre, l'influence des cyclodextrines utilisées sur la conversion est faible (gain d'environ 10 %) et se traduit par une chute de la sélectivité. Avec les catalyseurs Na_2PdCl_4 et $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ l'influence est plus marquée. Avec Na_2PdCl_4 les cyclodextrines utilisées (β -CD et Rame- β -CD) conduisent à une augmentation de la conversion de l'iodobenzène par un facteur 2 ; cependant comme dans le cas précédant, ceci traduit par une chute de sélectivité envers l'aldéhyde (2). L'effet le plus notable été obtenu avec $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ utilisé comme précatalyseur. En effet, dans ce cas l'augmentation de conversion avec la cyclodextrine native est notable (i.e. 68 % contre 33 %). Comme précédemment on observe une diminution de la sélectivité envers le cinnamaldéhyde (2). De manière très encourageante, l'utilisation de la Rame- β -CD a conduit à une forte augmentation de la conversion (86 % contre 33 %) sans perte de sélectivité envers l'aldéhyde.

La figure 7 montre l'influence de l'ajout de cyclodextrines (β -CD et Rame- β -CD) sur la conversion de l'iodobenzène et sur les rendements des produits obtenus avec les trois catalyseurs évalué dans cette étude (PdCl_2 , Na_2PdCl_4 et $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$).

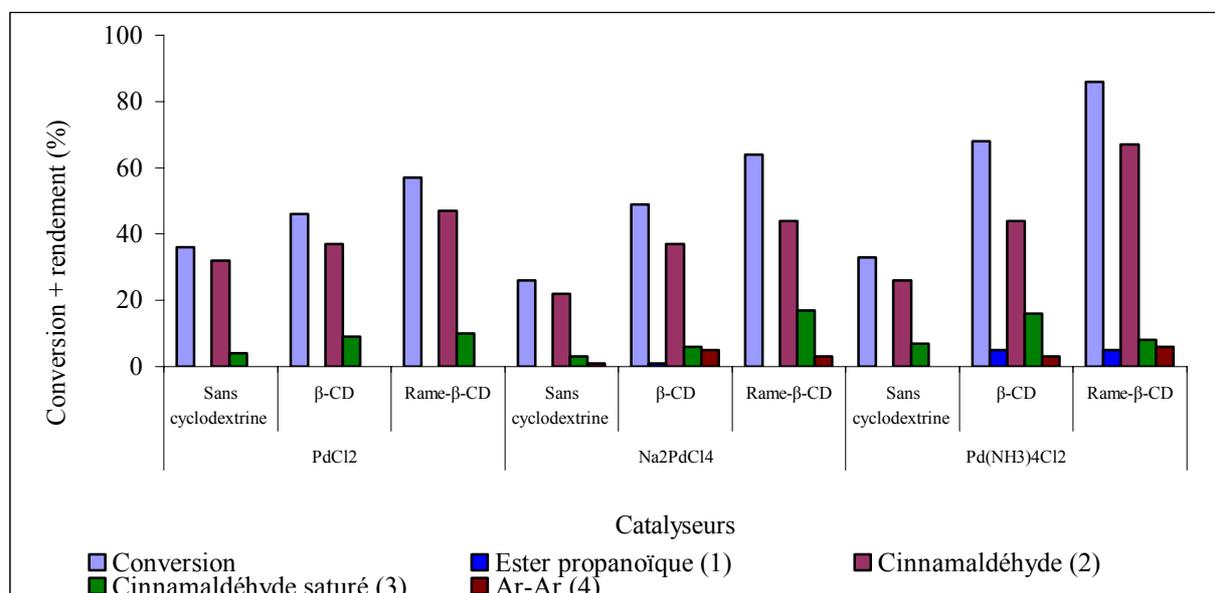


Figure 7: Influence de cyclodextrines.

Dans tous les cas, l'ajout de cyclodextrines augmente la conversion de l'iodobenzène. La sélectivité en cinnamaldéhyde diminue légèrement mais on peut noter le rendement

significatif de 70 % en cinnamaldéhyde obtenu en présence de Rame- β -CD catalysé par $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$.

Ces résultats montrent l'influence positive de l'ajout de β -CD et Rame- β -CD sur les conversions et sur les rendements de produits nous a poussé à élargir l'étude à d'autres cyclodextrines modifiées. Les résultats obtenus montrent que la β -CD-Triazol donne une conversion moyenne de l'iodobenzène en raison de sa faible solubilité dans le milieu réactionnel (entrée 10; tableau 5). La sélectivité en cinnamaldéhyde (2) est elle aussi plus faible en raison de la forte proportion de composé saturé (3). Par contre, les Rame- β - $\text{NEt}_2(\text{OH})_7(\text{OMe})_{13}$ et β -CD- $\text{NEt}_2(\text{OH})_{20}$ ont un effet très prononcé sur la conversion de l'iodobenzène (respectivement 96 % et 97 %). On notera, cependant, que l'utilisation de Rame- β - $\text{NEt}_2(\text{OH})_7(\text{OMe})_{13}$ entraîne une forte modification de la sélectivité. On retrouve les résultats obtenus en présence d'un mélange de bases (tableau 3). En ajoutant au milieu 10 % de base aminée, ici présent sur la cyclodextrine, en augmente significativement la conversion (i.e. 33 % et 96 % respectivement entrées 7 et 11) et on conserve la sélectivité obtenue avec NaOAc seul. La présence de cyclodextrine n'intervient pas sur la sélectivité de la réaction mais sur l'activité, sauf pour celles portant des fonctions aminées tertiaires.

Avec les cyclodextrines amine primaire dérivées de la β -CD native les conversions sont faibles (i.e. 40 %) (Entrée 13). On soulignera cependant que cette cyclodextrine pourrait permettre de travailler en absence de base mais en quantité stoechiométrique (entrée 14). Ce résultat a été vérifié en utilisant la Rame- β -CD comme additif en absence de NaOAc, conduisant à une conversion négligable de l'iodobenzène (entrée 15).

En présence de 2-hydroxypropyl- β -CD, la conversion de l'iodobenzène est totale (entrée 16). Cette activité importante est attribuée à la forte stabilisation des nano-particules de palladium formées in situ par les fonctions hydroxypropyles présente à la surface de la cyclodextrine, en accord avec les travaux publiés récemment par Antunes et al^{89,156}.

La formation du produit (3) est significative (10 % à 25 %); la proportion pouvant atteindre 30 % à 40 % avec la cyclodextrine dérivée par une fonction amine primaire. Dans certain cas, on notera la formation du produit (4) résultant d'un homo couplage (7 % à 10 %).

Un mécanisme pour la réaction d'arylation du diéthylacétal de l'acroléine en milieu aqueux en présence de cyclodextrines peut être proposé (figure 8).

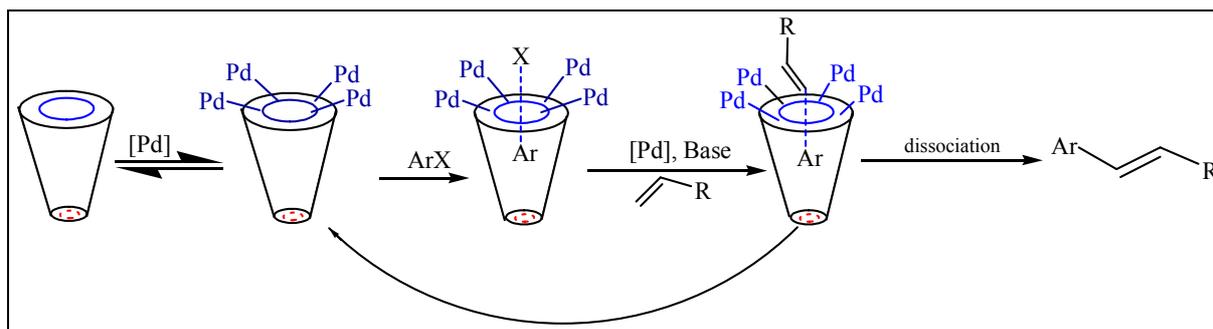
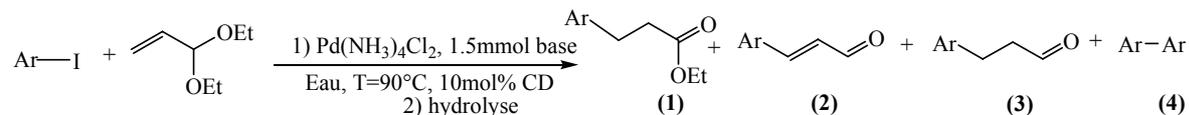


Figure 8: Formation du complexe d'inclusion en présence de cyclodextrines.

Ce mécanisme est proche de celui proposé par l'équipe d'Antunes⁸⁹ décrit précédemment dans la partie bibliographique (figure 14, page 33). Dans ce mécanisme nous avons supposé que la cavité hydrophobe de la cyclodextrine complexe l'halogénure d'aryle. Le cycle catalytique s'initierait alors à la surface de la cyclodextrine, initialement par l'addition oxydante sur le palladium, suivie de la coordination de l'oléfine. Dans ce cadre l'activité du catalyseur dépendrait fortement de l'interaction du palladium et de la surface de la cyclodextrine, plus ce pouvoir est fort plus la conversion est importante^{157,158}.

2.2.2. Bases aminées

En parallèle, une étude a été réalisée sur l'influence de la cyclodextrine en présence de bases aminées (NEt_3 , $\text{NH}(^i\text{-Pr})_2$, $\text{EtN}(^i\text{-Pr})_2$) pour la réaction d'arylation du diéthylacétale de l'acroléine en utilisant le $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ comme pré-catalyseur. Les différents résultats obtenus sont donnés dans le tableau 6:

Tableau 6: Influence de l'ajout de cyclodextrines sur la réaction d'arylation du diéthylacétal de l'acroléine en utilisant les bases aminées.

Entrées	Bases	CD	Temps (h)	Conv (%)	Sélectivités (%) (1) / (2) / (3) / (4)
1	NEt ₃	-	24	80	31 / 65 / 0 / 4
2		β-CD	24	95	29 / 67 / 0 / 4
3		Rame-β-CD	24	100	22 / 70 / 0 / 8
4	NH(ⁱ -Pr) ₂	-	5	100	70 / 27 / 0 / 3
5		β-CD	24	100	65 / 35 / 0 / 0
6		Rame-β-CD	3	100	78 / 22 / 0 / 0
7		- ^(b)	6/24	50/90	60 / 35 / 0 / 5
8		Rame-β-CD ^(b)	6/24	85/100	63 / 31 / 0 / 6
9		- ^(c)	24	34	76 / 22 / 0 / 2
10		Rame-β-CD ^(c)	24	60	73 / 25 / 0 / 2
11		Rame-β-CD	24	100 ^(a)	63 / 12 / 2 / 0 + 23 % DA
12	EtN(ⁱ -Pr) ₂	-	24	80	30 / 70 / 0 / 0
13		β-CD	24	95	53 / 47 / 0 / 0
14		Rame-β-CD	24	100	58 / 42 / 0 / 0

Conditions réactionnelles: 1mmol PhI, 3mmol de diéthylacétal de l'acroléine, 1.5mmol base, 2mol % Pd(NH₃)₄Cl₂, 2ml eau, T=90°C, 10mol % CD. (a): 1mmol de diéthylacétale de l'acroléine, DA= double arylation. (b): 70°C, (c): 50°C. Le dodécane a été utilisé comme standard.

Les résultats montrent que la conversion de l'iodobenzène est élevée dans la plupart des cas. Les entrées 1, 2 et 3 montrent que l'utilisation de la triéthylamine (NEt₃) comme base permet une conversion de l'iodobenzène de 80 % en absence de cyclodextrines; celle-ci augmente à 95 % avec la β-CD, et est totale avec Rame-β-CD. En terme de sélectivité, le cinnamaldéhyde (2) est majoritaire (65 % à 70 %) dans ces 3 cas. Avec NH(ⁱ-Pr)₂, une analyse cinétique montre que l'utilisation de β-CD ralentit la réaction alors que la Rame-β-CD augmente la vitesse, quoique faiblement (entrées 4, 5, 6). Comme précédemment l'ester propanoïque est majoritaire (65 %-78 %). On notera qu'en utilisant un seul équivalent de diéthylacétale de l'acroléine, à 90°C la conversion de l'iodobenzène est totale après 24h, cependant ce résultat

est lié à la formation du produit doublement arylé (DA, entrée 11) (figure 9) avec une sélectivité de 23 %.

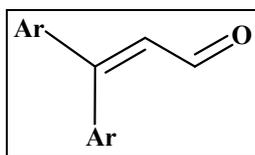


Figure 9: produit de double arylation.

Pour mettre en évidence une influence de cyclodextrines plus marquée nous avons décidé de diminuer la température de la réaction avec $\text{NH}(i\text{-Pr})_2$ de 90°C à 70°C et 50°C . A 70°C une influence importante de Rame- β -CD a été remarquée: le temps nécessaire pour atteindre environ 88 % de conversion de l'iodobenzène passe de 6h en présence de Rame- β -CD à 24h en absence d'additif. A 50°C , la vitesse de la réaction diminue significativement en absence ou présence de Rame- β -CD (i.e. respectivement 34 %, 60 %) en 24h.

En utilisant $\text{EtN}(i\text{-Pr})_2$ comme base, la conversion de l'iodobenzène augmente de 80 % en absence de cyclodextrines à 95 % en présence de β -CD et atteint 100 % avec la Rame- β -CD (entrées 8, 9, et 10). D'une façon surprenante avec cette base, la sélectivité dépend de la présence de cyclodextrines, le produit (2) est obtenu majoritairement (70 %) sans additif, par contre en présence de β -CD et de Rame- β -CD, l'ester propanoïque (1) est majoritaire (53 % et 58 %). Ainsi il apparaît que la sélectivité de la réaction dépend fortement de la nature de la base d'une part, et avec une moindre importance de la présence de cyclodextrines, ces dernières jouant essentiellement un rôle sur l'activité du système catalytique.

2.2.3. Etude cinétique

Afin de comparer en détail l'influence des cyclodextrines (i.e. β -CD ; Rame- β -CD) sur la réaction d'arylation du diéthylacétal de l'acroléine par l'iodobenzène en milieu aqueux en présence de 2mol % de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ à 90°C , nous avons réalisé un suivi de la conversion au cours du temps (figure 10).

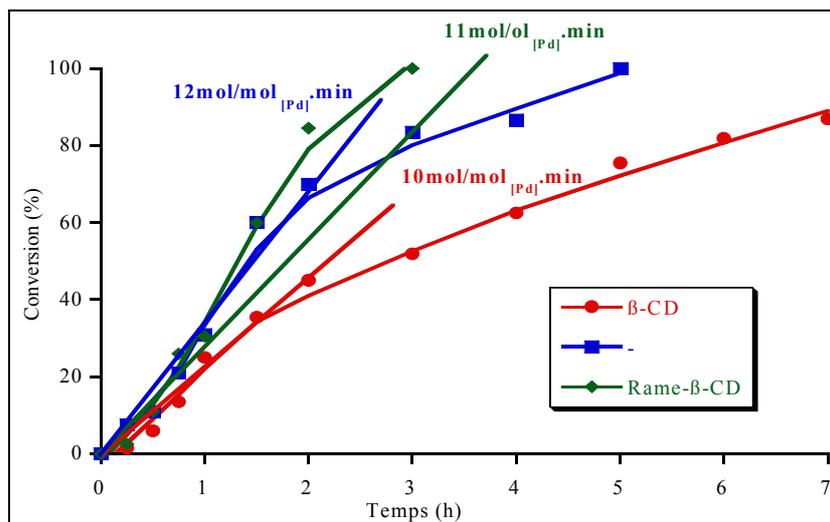


Figure 10: Influence de l'ajout de CD avec $\text{NH}(i\text{-Pr})_2$.

Conditions réactionnelles: 2mmol PhI, 6mmol diéthylacétal de l'acroléine, 3.5mmol $\text{NH}(i\text{-Pr})_2$, 2mol % [Pd], 4ml eau, $T^\circ=90^\circ\text{C}$, 24h, 10mol % CD. Le dodécane a été utilisé comme standard.

La figure 10 montre que la vitesse de la réaction en présence de β -CD ($A_i=10 \text{ mol/mol}_{[\text{Pd}]}\text{min}$) est plus lente que sans additif. Par contre, en présence de la Rame- β -CD ($A_i=11 \text{ mol/mol}_{[\text{Pd}]}\text{min}$), la vitesse initiale est similaire à celle observée sans additif ($A_i=12 \text{ mol/mol}_{[\text{Pd}]}\text{min}$). Ainsi, la conversion de l'iodobenzène est totale après 3h en présence de Rame- β -CD, et après 5h en absence d'additif et n'est que de 87 % après 7h (100 % après 24) en présence de β -CD. Ces résultats sont cohérents avec les données reportées dans le tableau (5). On peut suggérer que la présence de Rame- β -CD jouerait un rôle protecteur vis-à-vis du catalyseur qui se désactiverait moins vite.

2.2.4. Etude de la recyclabilité du catalyseur

L'influence de la Rame- β -CD sur la recyclabilité du catalyseur ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) a été étudiée en présence de $\text{NH}(i\text{-Pr})_2$. Quatre cycles catalytiques ont été réalisés dans les mêmes conditions réactionnelles (2mmol iodobenzène, 6 mmol diéthylacétal de l'acroléine, 90°C , 5h) (figure 11). Ces résultats ont été comparés à ceux issus de cycles réalisés en absence d'additifs.

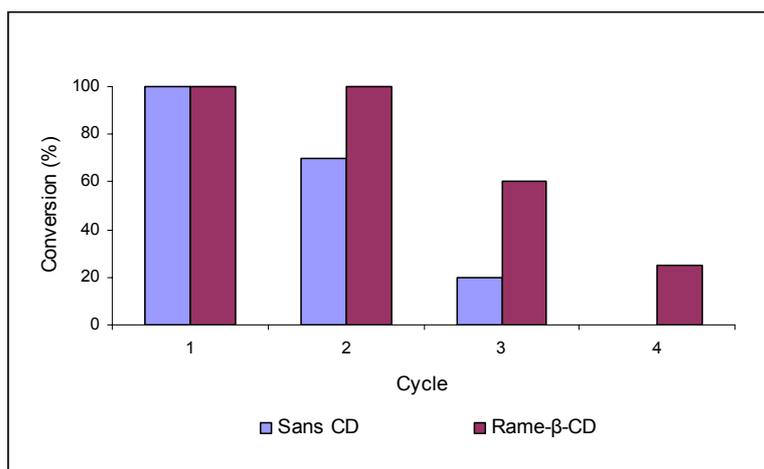


Figure 11: Cycle 1: 1éq. PhI, 3éq. diéthylacétal de l'acroléine, 1.5éq. $\text{NH}(\textit{l}-\text{Pr})_2$, 2mol % $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, 90°C ; Cycle 2 à 4: 1éq. PhI + 3 éq. diéthylacétal de l'acroléine + 1.5 éq. $\text{NH}(\textit{l}-\text{Pr})_2$.

La figure 11 montre une influence positive de Rame- β -CD sur la stabilité du palladium comme mentionné précédemment. En absence de cyclodextrine, on observe dès le second cycle une diminution de la conversion de l'iodobenzène (i.e.: 75 % contre 100 %), décroissance qui conduit dès le 4ème cycle à une désactivation totale du système catalytique. En revanche, l'utilisation de Rame- β -CD, permet de maintenir une certaine activité au cours des cycles: 100 %; 96 %; 60 %; 22 % respectivement pour les cycles 1, 2, 3, 4. Cependant, même si l'influence est significative, l'utilisation de la Rame- β -CD ne permet pas d'éviter une désactivation du système.

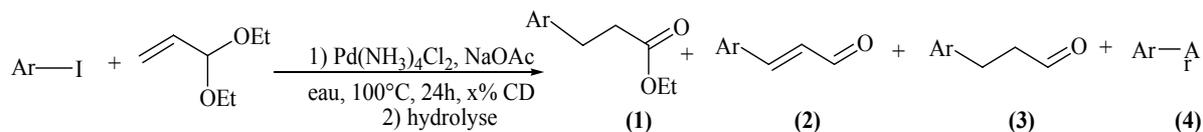
2.3. Influence du taux de cyclodextrine ajouté

Nous avons étudié l'influence du taux de la cyclodextrine ajouté au milieu réactionnel en travaillant dans les conditions optimisés (NaOAc ou $\text{NH}(\textit{l}-\text{Pr})_2$, 2mol % $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, eau, 100°C) en choisissant l'arylation du diéthylacétal de l'acroléine par l'iodobenzène.

2.3.1. NaOAc

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 7.

Tableau 7: Influence du taux de cyclodextrines.



Entrées	CD	Taux deCD	Temps (h)	Conversion (%)	Sélectivités (%) (1) / (2) / (3) / (4)
1	-	-	24	33	0 / 78 / 22 / 0
2	β-CD	10mol %	24	68	7 / 65 / 23 / 5
3	Rame-β- CD	1mol %	8	63	13 / 77 / 10 / 0
4		2 mol %	8	75	14 / 77 / 9 / 0
5		5mol %	8	80	8 / 80 / 12 / 0
6		10mol %	8	83	6 / 78 / 9 / 7
7		20mol %	5	100	20 / 72 / 8 / 0
8	Rame-α- CD	2 mol %	24	22	9 / 76 / 13 / 2
9	Rame-γ-CD	2 mol %	24	24	10 / 73 / 17 / 0

Conditions réactionnelles: 2mmol PhI, 6mmol diéthylacétal de l'acroléine, 3.5mmol NaOAc, 2mol % [Pd], 4ml eau, T°=100°C, 24h, xmol % CD. Le dodécane a été utilisé comme standard.

Les résultats montrent que la conversion de l'iodobenzène augmente significativement dès l'ajout de 1mol % de Rame-β-CD (entrée 3; 63 %). La figure 12 représente l'influence du taux de Rame-β-CD sur la conversion, en détaillant dans ce cas les sélectivités des produits obtenus.

L'effet sur la conversion augmente graduellement en passant de 1mol % à 2mol %; 5mol % puis 10mol % (respectivement, conversions: 63 %, 75 %, 80 %, 86 %, et 100 %). Avec 20mol % de Rame-β-CD, la conversion est totale après 5h.

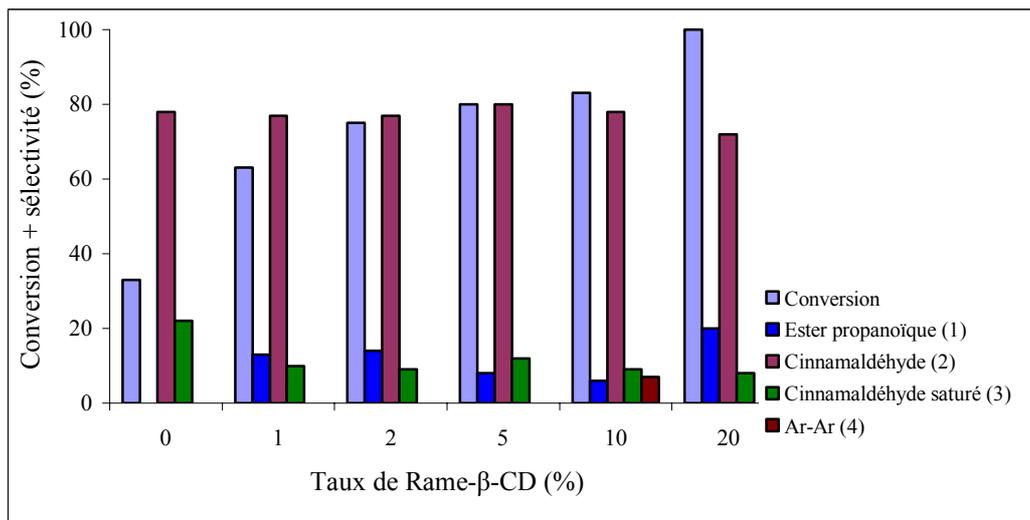


Figure 12: Influence du taux de Rame-β-CD.

Comparativement à un taux de 2mol % les Rame-α-CD et Rame-γ-CD ont une influence moins prononcées sur la conversion de l'iodobenzène (entrées 8 et 9). Les faibles conversions observées avec la Rame-α-CD et la Rame-γ-CD peuvent indiquer que ces deux cyclodextrines ne sont pas compatibles avec la réaction étudiée, ces cyclodextrines pouvant restreindre l'accessibilité à l'halogénure d'aryle par une meilleure encapsulation (complexation).

Concernant la sélectivité, dans tous les cas, le cinnamaldéhyde (2) est obtenu majoritairement (72 %-78 %) en travaillant avec NaOAc. On signalera que le taux en produit saturé (3) dépend de la présence, de la nature et du taux de cyclodextrine et peut atteindre plus de 20 % généralement quand la réaction est plus lente.

Parallèlement, une étude cinétique a été réalisée dans les conditions optimisées (100°C, 2mol % [Pd]) afin d'obtenir de plus amples informations sur l'influence du taux de Rame-β-CD ajouté au milieu réactionnel (figure 13)

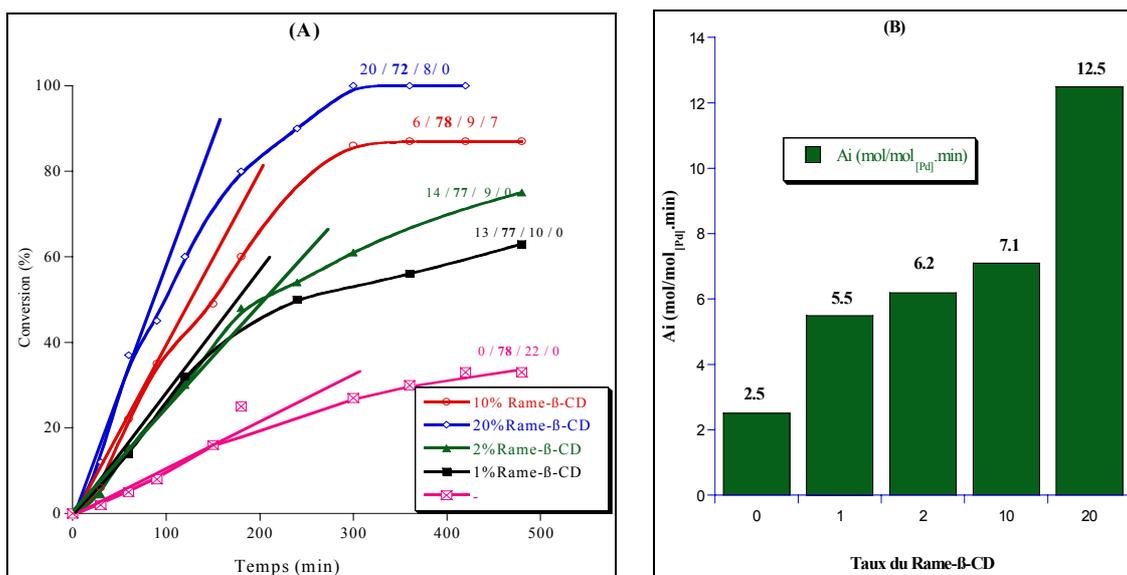


Figure 13: Influence du taux de Rame-β-CD; (A): Etude cinétique; (B): vitesses initiales.

Conditions réactionnelles: 2mmol PhI, 6mmol diéthylacétal de l'acroléine, 3.5mmol NaOAc, 2mol % [Pd], 4ml eau, T°=100°C, 24h, xmol % CD. Le dodécane a été utilisé comme standard.

La figure 13 confirme les résultats obtenus dans le tableau 7. Ainsi, dès l'ajout de 1mol % de Rame-β-CD, la vitesse initiale de la réaction augmente d'une façon significative. Avec l'augmentation du taux de Rame-β-CD de 1mol % à 20mol % (figure 13 (B)), on note une augmentation croissante de la vitesse initiale, cependant d'une manière moins prononcée. La sélectivité de la réaction reste constante tout le long de l'avancement de la réaction, le cinnamaldéhyde (2) étant obtenu majoritairement.

2.3.2. $\text{HN}(\text{i-Pr})_2$

En parallèle, une étude sur l'influence du taux de Rame-β-CD sur la conversion de l'iodobenzène a été réalisée avec $\text{NH}(\text{i-Pr})_2$ comme base (2mol % du $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, 90°C). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 8.

Tableau 8: Influence du taux de cyclodextrines et de palladium.

Entrées	% de [Pd]	% Rame- β -CD	Temps (h)	Conv (%)	Sélect (%) (1) / (2) / (3) / (4)
1	2	-	5	100	70 / 27 / 0 / 3
2	0.5		24	83	61 / 33 / 0 / 6
3	2	1mol %	3	94	77 / 20 / 0 / 3
4	0.5		7	78	65 / 33 / 0 / 2
5	2	2mol %	3	95	70 / 28 / 0 / 2
6	2	5mol %	3	100	71 / 29 / 0 / 0
7	2	10mol %	3	100	78 / 22 / 0 / 0
8	0.5		7	91	65 / 30 / 0 / 5
9	2	20mol %	3	100	68 / 30 / 0 / 2
10	0.5		6	100	65 / 33 / 0 / 2

Conditions réactionnelles: 2mmol PhI, 6mmol du diéthylacétal de l'acroléine, 3mmol $\text{NH}(\text{i-Pr})_2$, 4ml eau, $T^\circ=90^\circ\text{C}$, x mol % CD. Le dodécane a été utilisé comme standard.

Avec cette base, l'ester est toujours obtenu très majoritairement (> 65 %), avec $\approx 30\%$ de cinnamaldéhyde. Les taux de l'aldéhyde saturé (3) et du produit d'homo-couplage (4) sont négligeables (<5 %).

Quel que soit le pourcentage de Rame- β -CD, la vitesse de la réaction est nettement supérieure à celle observée avec NaOAc et la conversion de l'iodobenzène est élevée pouvant être totale après trois heures de réaction. Dans ce cas (i.e. l'utilisation de $\text{NH}(\text{i-Pr})_2$ comme base) la conversion de l'iodobenzène ne dépend que faiblement du taux de Rame- β -CD (**étude cinétique Annexe 2, Page 184**).

Pour mettre en évidence une influence plus marquée, nous avons diminué le taux catalytique du palladium en passant de 2mol % à 0.5mol %. Dans ces cas, il apparaît une nette influence de l'additif. Alors qu'en l'absence de cyclodextrines, il faut 24h pour atteindre 83 % de conversion, en présence de 1mol % de Rame- β -CD (entrée 2), il ne faut que 7h pour atteindre un résultat similaire (78 %, entrée 7). A plus fort taux d'additif (i.e. 10mol % et 20mol %) l'influence reste marquée, mais le gain est faible par rapport à la quantité de cyclodextrine ajoutée (entrées 8 et 10).

2.4. Influence de la Rame- β -CD avec l'utilisation de deux bases

Précédemment nous avons montré que l'utilisation d'une quantité catalytique de $\text{NH}(i\text{-Pr})_2$ utilisée conjointement avec NaOAc permettrait d'augmenter la conversion sans modifier la sélectivité de la réaction. Nous avons souhaité étudier dans ce cas l'influence de la Rame- β -CD. Pour ce faire, nous avons réalisé un suivi cinétique pour la réaction d'arylation du diéthylacétal de l'acroléine par l'iodobenzène en présence de 10mol % de Rame- β -CD en utilisant 1.5éq. de NaOAc + 0.2éq. de $\text{NH}(i\text{-Pr})_2$ (figure 14).

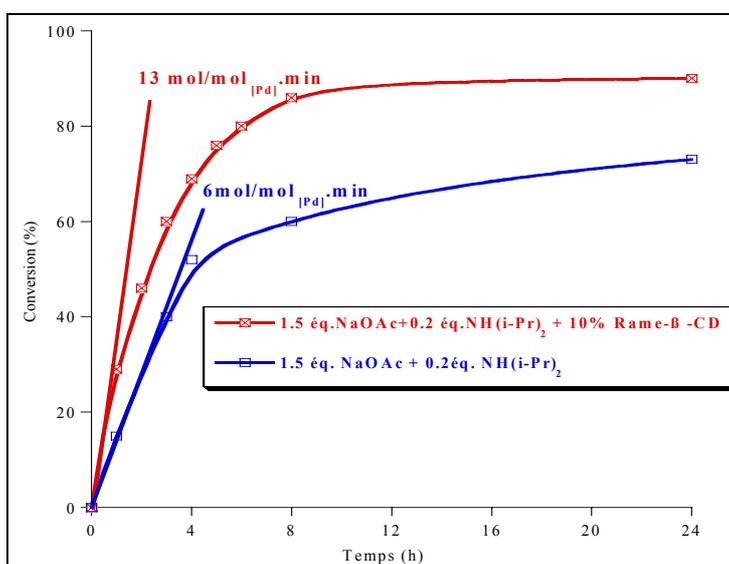


Figure 14: Influence de la Rame- β -CD en présence de deux bases.

Conditions réactionnelles: 2mmol PhI, 6mmol de diéthylacétal de l'acroléine, 3mmol Base, 2mol % $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, 4ml eau, $T^\circ=100^\circ\text{C}$. 10mol % Rame- β -CD. Le dodécane a été utilisé comme standard.

La Figure 14 montre une influence positive de la Rame- β -CD sur la vitesse initiale de la réaction (i.e. $A_i = 13\text{mol/mol}_{[\text{Pd}]}.\text{min}$ avec Rame- β -CD, $A_i = 6\text{mol/mol}_{[\text{Pd}]}.\text{min}$ en absence d'additif). Ainsi la conversion de l'iodobenzène est 73 % après 24h en absence de cyclodextrine et atteint 92 % en présence de Rame- β -CD. En terme de sélectivité, le cinnamaldéhyde est le produit majoritaire obtenu dans les 2 cas (>70 %).

2.5. Influence des oléfines

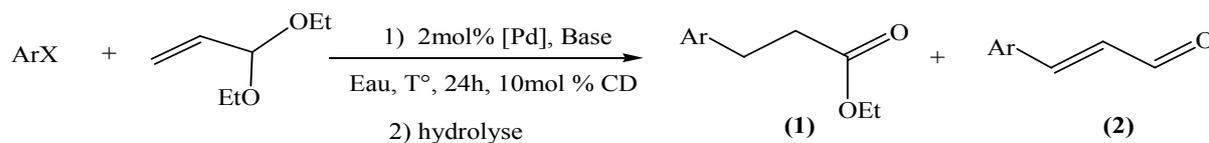
deux cas en 24h. Avec le n-butyle vinyle éther, en absence de cyclodextrines la conversion de l'iodobenzène est faible (22 %) et elle devient très élevée (85 %) en présence de Rame- β -CD. Nous avons remarqué la formation de 7 % à 12 % du produit alpha arylé (**25'**). En utilisant le acrylate de n-butyle comme oléfine, la conversion est moyenne (40 %) avec NaOAc en absence d'additif et atteint 55 % en présence de Rame- β -CD. Pour ce même substrat, avec $\text{NH}(^i\text{-Pr})_2$ les conversions sont élevée en présence (100 %) ou non d'additif (90 %). Cependant, dans ces cas, nous avons remarqué la formation d'un produit secondaire non identifié en quantité non négligeable (15-20 %).

2.6. Influence des halogénures d'aryles et hétéroaryles

Parallèlement, une étude a été réalisée en utilisant différents halogénures d'aryle ou d'hétéroaryle pour l'arylation du diéthylacétale de l'acroléine en milieu aqueux. Comme précédemment les bases NaOAc et $\text{NH}(^i\text{-Pr})_2$ ont été utilisées en présence de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ comme catalyseur avec ou non des cyclodextrines comme additifs.

Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux 10 et 11.

Tableau 10: Influence des halogénures d'aryles ou polyaryles sur la réaction d'arylation du diéthylacétal de l'acroléine en présence ou non de Rame- β -CD.



Entrées	ArX	Bases	10mol % CD	Conversion (%)	Sélectivités (%) (1) / (2)	
1		NaOAc	-	2	-	
2			Rame- β -CD	0	-	
3		NH(<i>i</i> -Pr) ₂	-	6.5	-	
4			Rame- β -CD	8	-	
5		NaOAc	-	38 ^(a)	-	
6			Rame- β -CD	12 ^(a)	-	
7		NH(<i>i</i> -Pr) ₂	-	10	90 / 10	
8			Rame- β -CD	5	-	
9		NaOAc ^(b)	-	2	-	
10			Rame- β -CD	4	-	
11			NH(<i>i</i> -Pr) ₂ ^(b)	-	86	48 / 52
12				Rame- β -CD	70	42 / 58
13		NH(<i>i</i> -Pr) ₂ ^(b)	-	100	80 / 20	
14			Rame- β -CD	100	83 / 17	
15		NH(<i>i</i> -Pr) ₂	-	41	72 / 28	
16			Rame- β -CD	27	71 / 29	
17		NaOAc	-	17	7 / 93	
18			Rame- β -CD	30	16 / 86	
19		NH(<i>i</i> -Pr) ₂	-	100	92 / 8	
20			Rame- β -CD	100 (8h)	77 / 23	
21		NH(<i>i</i> -Pr) ₂	-	36	89 / 11	
22			Rame- β -CD	22	85 / 15	
23		NH(<i>i</i> -Pr) ₂ ^(c)	-	100	93 / 7	
24			Rame- β -CD	68	92 / 8	

Conditions réactionnelles: 2mmol ArX, 6mmol diéthylacétal de l'acroléine, 3mmol Base, 2mol % [Pd], 4ml eau, T°=100°C, 10mol %CD, 24h. (a): Produit de déshalogénéation. (b): T°=140°C. (c): T°=120°C.

Le dodécane a été utilisé comme standard.

A 100°C, les conversions du bromobenzène et du 2-bromonaphtalène sont très faibles (<10 %) quelle que soit la base. Le produit issu de la déshalogénéation du 2-bromonaphtalène (12 % 38 %) est observé avec NaOAc avec ou sans cyclodextrine (entrées 5 et 6). Une augmentation de la température de la réaction de 100°C à 140°C, permet d'atteindre une conversion du 2-bromonaphtalène significative en absence d'additif (86 %, entrée 11). Curieusement en présence de Rame- β -CD la conversion chute à 70 %, ce qui représente une généralité dans cette étude pour la plupart des substrats bromés (entrées 5-12). Ce phénomène est aussi observé avec la 2-bromoquinoléine en utilisant la $\text{NH}(\textit{l}\text{-Pr})_2$ comme base (i.e. diminution de 41 % à 27 %, en absence et présence de Rame- β -CD respectivement).

La conversion du 1-bromonaphtalène est totale en absence ou en présence de Rame- β -CD à 140°C, avec la formation de l'ester majoritaire (>80 %).

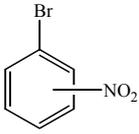
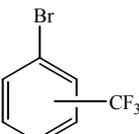
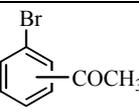
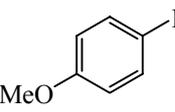
Le 1-iodonaphtalène est totalement converti en utilisant la $\text{NH}(\textit{l}\text{-Pr})_2$ comme base. L'ajout de Rame- β -CD permet de raccourcir significativement le temps de réaction de 24h à 8h (entrées 19 et 20). Avec NaOAc, la conversion de ce substrat est faible en absence de cyclodextrines (respectivement 17 %), elle est plus significative (30 %) en présence de Rame- β -CD (entrées 17 et 18). Pour le 1-iodonaphtalène, comme nous l'avons noté avec l'iodobenzène le passage de NaOAc à $\text{NH}(\textit{l}\text{-Pr})_2$ comme base s'accompagne d'un changement de sélectivité de l'aldéhyde vers l'ester.

D'une façon surprenante la conversion du 9-bromoanthracène est significative (36 %) en absence de cyclodextrine, par contre en présence de Rame- β -CD cette conversion diminue à 22 % comme dans le cas de 2-bromoquinoléine. La conversion devient totale que ce soit en présence de Rame- β -CD ou non à 120°C (entrées 23 et 24). L'ester est le produit majoritaire quelle que soit la température (>85 %).

En résumé, les résultats montrent que les iodures d'aryle ou hétéroaryle peuvent être convertis efficacement en milieu aqueux. Pour les dérivés bromés, nous avons montré la nécessité d'augmenter la température de la réaction pour pouvoir balancer leur faible réactivité. Ceci est lié en partie à l'énergie de la liaison C-Br dans ces composés et leur plus faible solubilité. L'ajout de cyclodextrine semble dans ce cas avoir plutôt un rôle défavorable.

Parallèlement, nous avons réalisé une étude sur l'influence des substituants (attracteurs ou donneurs) sur la réaction d'arylation du diéthylacétale de l'acroléine en utilisant le $\text{NH}(\textit{l}\text{-Pr})_2$ comme base. Les résultats avec ou sans cyclodextrines sont rassemblés dans le tableau 11:

Tableau 11: Influence des halogénures d'aryles substitués sur la réaction d'arylation du diéthylacétal de l'acroléine en présence ou non de Rame-β-CD.

Entrées	ArX	positionnement	10mol % CD	Conversion (%)	Sélectivités (%) 1 / 2
1		<i>o</i> -	-	100 ^(b)	90 / 10
2			Rame-β-CD	100 ^(b)	92 / 8
3		<i>p</i> -	-	100	78 / 22
4			Rame-β-CD	95 ^(a)	70 / 30
5		<i>m</i> -	-	40	60 / 40
6			Rame-β-CD	70	74 / 26
7		<i>p</i> -	-	53	65 / 35
8			Rame-β-CD	66	63 / 37
9		<i>p</i> -	-	90	58 / 42
10			Rame-β-CD	100	60 / 40
11		-	-	13 ^(c)	0 / 100
12			Rame-β-CD	34 ^(c)	10 / 90
13			-	100	74 / 26
14			Rame-β-CD	100 (8h)	75 / 25

Conditions réactionnelles: 2mmol ArX, 6mmol diéthylacétal de l'acroléine, 3mmol NH(^t-Pr)₂, 2mol % [Pd], 4ml eau, T°=100°C, 10mol %CD, 24h. (a): 6h. (b): T°=120°C. (c): NaOAc comme base.

Le dodécane a été utilisé comme standard.

Les résultats montrent de bonnes réactivités des bromures d'aryles ayant des groupements attracteurs, même à 100°C. La conversion du *para*-nitro-bromobenzène est totale à 100°C en absence de cyclodextrine en 24heures. En présence de Rame-β-CD la conversion est de 95 % après 6h seulement, cette bonne conversion indique l'influence positive de la cyclodextrine sur la conversion du *para*-nitro-bromobenzène. La conversion du l'*ortho*-nitro-bromobenzène est totale en présence et en absence de Rame-β-CD à 120°C. Cette bonne réactivité des groupements NO₂ substitué soit en *para*, soit en *ortho*, nous a poussé à utiliser d'autres bromobenzènes substitués. Les conversions des bromo-trifluorobenzènes substitués en *méta* et *para* sont significatives en absence de Rame-β-CD à 100°C. Cette conversion augmente d'une façon importante en présence de Rame-β-CD surtout avec le *méta*-bromo-trifluorobenzène (i.e. pour le *para* 53 %, et pour le *méta* 40 % en absence de Rame-β-CD à 70 % en présence de Rame-β-CD, entrées 5-8). L'influence de l'ajout de cyclodextrine est moins prononcée dans le cas de *para*-acétyl-bromobenzène. La conversion est très élevée en absence (90 %) de Rame-β-CD et elle devient totale en sa présence. La conversion du *para*-iodo-

méthoxybenzène est totale en 24h en absence de cyclodextrine. La réaction ne prend que 8h pour atteindre cette conversion en présence de Rame- β -CD en utilisant le $\text{NH}(\text{i-Pr})_2$ comme base. Pour ce dernier, on notera que l'influence de la Rame- β -CD est plus importante avec NaOAc comme base, pour laquelle la conversion est très faible en absence de cyclodextrine (13 %). Ainsi en présence de Rame- β -CD la conversion augmente significative à 34 %. En terme de sélectivité l'ester propanoïque est le produit majoritaire quel que soit le substrat utilisé en présence de $\text{NH}(\text{i-Pr})_2$ comme base. Par contre le passage à NaOAc comme base provoque la modification de la sélectivité comme dans le cas de l'iodobenzène et le cinnamaldéhyde est majoritaire.

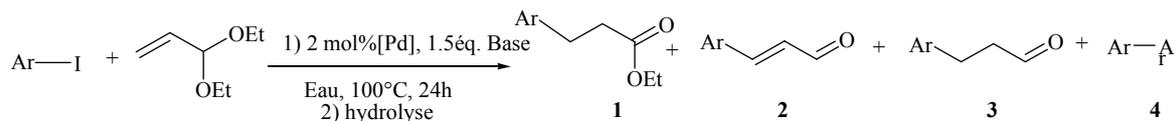
2.7. Catalyseurs hétérogènes

2.7.1. Mise au point de la réaction en catalyse hétérogène

Après avoir optimisé les conditions réactionnelles de la réaction d'arylation du diéthylacétal de l'acroléine par différents halogénures d'aryles ou hétéroaryles en milieu aqueux avec des catalyseurs homogènes (Palladacycle d'Hermann, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, PdCl_2 , NaPdCl_4) en présence ou non d'additifs (cyclodextrines), nous avons décidé d'étudier cette réaction avec des catalyseurs hétérogènes. Au laboratoire, deux catalyseurs hétérogènes ont été utilisés dans la réaction d'arylation de l'acroléine et ces dérivés par des halogénures d'aryles ou hétéroaryles dans des solvants organiques (DMF, NMP) comme le $[\text{Pd}]/\text{NaY}$ et $\text{Pd}/\text{C}^{16,74,159}$.

Les premières études ont été réalisées avec l'iodobenzène comme halogénure d'aryle avec le diéthylacétale de l'acroléine pour la mise au point de la réaction en milieu aqueux en absence d'additifs en utilisant différentes bases à 100°C pendant 24h. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 12.

Tableau 12: couplage de Heck en milieu aqueux avec des catalyseurs hétérogènes.



Entr\u00e9es	Catalyseur	Bases	Conversion (%)	S\u00e9lectivit\u00e9s (%) 1 / 2 / 3 / 4
1	[Pd]/NaY	NaOAc	18	8 / 70 / 22 / 0
2		NH(ⁱ -Pr) ₂	79	56 / 40 / 0 / 4
3			45 ^(a)	60 / 35 / 0 / 5
4			20 ^(b)	62 / 31 / 0 / 7
5		EtN(ⁱ -Pr) ₂	63	20 / 75 / 0 / 5
6		1.5 mmol NaOAc + 0.2mmol NH(ⁱ -Pr) ₂	33	20 / 65 / 10 / 5
7	Pd/C	NaOAc	12	0 / 100 / 0 / 0
8		K ₃ PO ₄	56	10 / 25 / 0 / 65
9		K ₂ CO ₃	66	0 / 22 / 0 / 78
10		NH(ⁱ -Pr) ₂	52	60 / 35 / 0 / 5
11		NEt ₃	27	0 / 100 / 0 / 0
12		EtN(ⁱ -Pr) ₂	44	38 / 50 / 0 / 12
13		1.5 mmol NaOAc + 0.2mmol NH(ⁱ -Pr) ₂	28	15 / 80 / 0 / 5

Conditions r\u00e9actionnelles: 1mmol PhI, 3mmol di\u00e9thylac\u00e9tal de l'acrol\u00e9ine, 1.5mmol Base, 2mol % [Pd], 2ml eau, T\u00b0=100\u00b0C, 24h, (a): 0.5mol % de [Pd], (b): 0.1mol % de [Pd]. Le dod\u00e9cane a \u00e9t\u00e9 utilis\u00e9 comme standard.

Dans cette \u00e9tude, nous avons \u00e9valu\u00e9 la r\u00e9activit\u00e9 de deux catalyseurs h\u00e9t\u00e9rog\u00e8nes: [Pd]/NaY (\u00e0 5 % de palladium) et Pd/C (\u00e0 5 % de palladium). Quel que soit le catalyseur h\u00e9t\u00e9rog\u00e8ne utilis\u00e9 la conversion de l'iodobenz\u00e8ne est faible (<20 %) en utilisant NaOAc comme base. Par contre, cette conversion augmente d'une fa\u00e7on tr\u00e8s importante (>50 %) avec l'utilisation de NH(ⁱ-Pr)₂. La s\u00e9lectivit\u00e9 de la r\u00e9action comme en catalys homog\u00e8ne d\u00e9pend fortement de la base. En utilisant NaOAc et EtN(ⁱ-Pr)₂ la cinnamald\u00e9hyde est majoritairement obtenu. Avec NH(ⁱ-Pr)₂ l'ester propano\u00efque est majoritaire. Avec [Pd]/NaY, les entr\u00e9es 3 et 4 montrent qu'en diminuant la quantit\u00e9 du palladium \u00e0 0.5mol % ou 0.1mol % la conversion diminue d'une fa\u00e7on significative (i.e. 45 % et 20 % respectivement). De m\u00eame l'utilisation de EtN(ⁱ-Pr)₂ conduit \u00e0 une conversion importante de l'iodobenz\u00e8ne (63 %). Enfin, avec ce catalyseur

on notera qu'avec NaOAc le produit (3) cinnamaldéhyde saturé a été obtenu avec un pourcentage de 22 %.

En utilisant Pd/C comme catalyseur, en dehors de NaOAc qui donne une conversion égale à 12 % mais une sélectivité totale pour le cinnamaldéhyde, les deux bases minérales K_3PO_4 et K_2CO_3 donnent de bonnes conversions de l'iodobenzène avec une sélectivité élevée (>65 %) pour le produit d'homocouplage (4). L'utilisation des bases aminées NEt_3 , $EtN(i-Pr)_2$ et $NH(i-Pr)_2$ augmente la conversion respectivement à 27 %, 44 % et 52 % (entrées 10, 11, 12). La sélectivité est totale envers le cinnamaldéhyde pour la triéthylamine. Alors que l'ester propanoïque est majoritaire avec une sélectivité >60 % avec le $NH(i-Pr)_2$. Avec $EtN(i-Pr)_2$ une faible sélectivité envers l'aldéhyde est observée.

Parallèlement, nous avons réalisé cette réaction en utilisant une quantité catalytique (0.2 éq.) de $NH(i-Pr)_2$ en mélange avec 1.5 équivalent de NaOAc. La conversion de l'iodobenzène quel que soit le catalyseur hétérogène utilisé augmente d'une façon très importante par rapport à l'utilisation de NaOAc tout seul. Le cinnamaldéhyde, comme en catalyse homogène, est le produit majoritaire dans ces cas (>65 %). Ainsi l'ajout de $NH(i-Pr)_2$ en taux catalytique à un effet promoteur sur la conversion de l'iodobenzène sans influence sur la sélectivité de la réaction.

De manière globale, le catalyseur [Pd]/NaY semble légèrement plus actif que le système Pd/C dans l'eau (comparaison des entrées 1 et 7; 2 et 10; 5 et 12).

2.7.2. Influence de l'ajout de cyclodextrines en catalyse hétérogène

Les résultats obtenus avec les catalyseurs hétérogènes en milieu aqueux sont encourageants comme en catalyse homogène. Nous avons donc décidé d'étudier l'influence de l'ajout d'additifs, en comparant la réactivité des deux catalyseurs hétérogènes ([Pd]/NaY, Pd/C) en présence de cyclodextrines. Trois bases ont été sélectionnées: (NaOAc, $EtN(i-Pr)_2$ et $NH(i-Pr)_2$). La réaction d'arylation du diéthylacétale de l'acroléine a été étudiée dans les conditions optimisées (1éq. du diéthylacétale de l'acroléine, 3éq. diiodobenzène, 1.5éq. de base, 100°C, 24h). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 13.

Tableau 13: Influence de cyclodextrines en catalyse hétérogène.

Entrées	Catalyseur	Bases	CD	Conv (%)	Sélectivités (%) (1) / (2) / (3) / (4)	
1	[Pd]/NaY	NaOAc	-	18	8 / 70 / 22 / 0	
2			β -CD	48	8 / 72 / 10 / 10	
3			Rame- β -CD	60	12 / 71 / 17 / 0	
4		NH(ⁱ -Pr) ₂	NH(ⁱ -Pr) ₂	-	79	56 / 40 / 0 / 4
5				β -CD	43	50 / 45 / 0 / 5
6				Rame- β -CD	100	55 / 41 / 0 / 4
7				- ^(a)	45	60 / 35 / 0 / 5
8				Rame- β -CD ^(a)	100	65 / 33 / 0 / 2
9				- ^(b)	20	62 / 31 / 0 / 7
10				Rame- β -CD ^(b)	47	57 / 41 / 0 / 2
11				1.5 mmol NaOAc + 0.2mmol NH(ⁱ -Pr) ₂	1.5 mmol NaOAc + 0.2mmol NH(ⁱ -Pr) ₂	-
12		Rame- β -CD	73			24 / 60 / 16 / 0
13	Pd/C	NaOAc	-	12	0 / 100 / 0 / 0	
14			β -CD	22	8 / 80 / 12 / 0	
15			Rame- β -CD	33	5 / 75 / 11 / 9	
16		NH(ⁱ -Pr) ₂	NH(ⁱ -Pr) ₂	-	52	60 / 35 / 0 / 5
17				β -CD	69	65 / 30 / 0 / 5
18				Rame- β -CD	85	62 / 29 / 0 / 9
19		EtN(ⁱ -Pr) ₂	EtN(ⁱ -Pr) ₂	-	44	38 / 50 / 0 / 12
20				β -CD	62	36 / 47 / 0 / 17
21				Rame- β -CD	70	40 / 71 / 0 / 16
22				1.5 mmol NaOAc + 0.2mmol NH(ⁱ -Pr) ₂	1.5 mmol NaOAc + 0.2mmol NH(ⁱ -Pr) ₂	-
23		Rame- β -CD	45			19 / 75 / 3 / 3

Conditions réactionnelles: 1mmol PhI, 3mmol diéthylacétal de l'acroléine, 1.5mmol Base, 2mol % [Pd], 10mol % cyclodextrine, 2ml eau, T°=100°C, 24h, (a) : 0.5mol % de [Pd], (b) : 0.1mol %de [Pd]. Le dodécane a été utilisé comme standard.

Les résultats montrent que l'ajout de cyclodextrine améliore significativement la conversion de l'iodobenzène quels que soient la base et le catalyseur utilisés. Par exemple, en utilisant 2mol % de [Pd]/NaY avec NaOAc, la conversion de l'iodobenzène augmente de 18 % sans cyclodextrines à 48 % et 60 % avec la β -CD et la Rame- β -CD, respectivement (entrées 1-3).

Le cinnamaldéhyde est majoritairement obtenu (>70 %) avec la formation de 10 % à 17 % du produit saturé (3). Par ailleurs avec $\text{NH}(^i\text{-Pr})_2$ la conversion de l'iodobenzène en présence de Rame- β -CD est totale en utilisant 2mol % de $[\text{Pd}]/\text{NaY}$. L'influence de la Rame- β -CD est nettement plus marquée en diminuant le taux catalytique en palladium de 2mol % à 0.5mol % où la conversion augmente de 45 % en absence de Rame- β -CD à totale avec 10mol % de Rame- β -CD. De même, avec 0.1mol % de palladium la conversion de l'iodobenzène passe de 20 % en absence Rame- β -CD à 47 % en sa présence. La sélectivité en faveur de l'ester propanoïque (1) est de l'ordre de 50-60 % dans tous les cas (entrées 4-10).

Les mêmes évolutions sont observées en utilisant le Pd/C. L'ajout des cyclodextrines (β -CD ou Rame- β -CD) influence positivement la conversion de l'iodobenzène en utilisant NaOAc comme base qui conduit majoritairement au cinnamaldéhyde (>75 %). En revanche, en présence de bases aminées, l'ajout de β -CD ou Rame- β -CD augmente fortement la conversion sans affecter la sélectivité (entrées 16-18).

Enfin, l'influence de Rame- β -CD est très bénéfique en utilisant $\text{NH}(^i\text{-Pr})_2$ (0.2éq.) en quantité catalytique en mélange avec NaOAc (1.5éq.) quel que soit le catalyseur ($[\text{Pd}]/\text{NaY}$, $[\text{Pd}]/\text{C}$). La conversion passe de 33 % ou 28 % respectivement avec $[\text{Pd}]/\text{NaY}$ et Pd/C sans additif à 73 % ou 45 % avec la Rame- β -CD. Le cinnamaldéhyde est le produit majoritaire (>60 %).

Ces résultats montrent que l'ajout de cyclodextrines a globalement un effet positif sur la vitesse de la réaction d'arylation du diéthylacétale de l'acroléine par l'iodobenzène en catalyse hétérogène quel que soit la base utilisée.

2.7.3. Etude cinétique

Afin de comparer en détail l'influence du taux de $[\text{Pd}]/\text{NaY}$ (i.e. 2mol %, 0.1mol %) sur la réaction d'arylation du diéthylacétale de l'acroléine par l'iodobenzène en milieu aqueux en présence de Rame- β -CD à 100°C, nous avons réalisé un suivi de la conversion de l'iodobenzène au cours du temps (figure (15)).

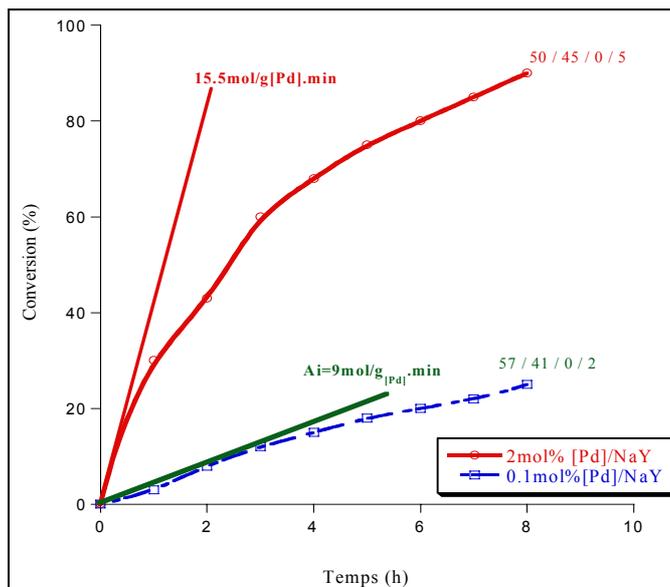


Figure 15: Cinétique du Pd/NaY en présence de Rame-β-CD.

Conditions réactionnelles: 3mmol de PhI, 9mmol de diéthylacétal de l'acroléine, 4.5mmol $\text{NH}^i\text{-Pr}_2$, xmol % [Pd]/NaY, 100°C, 24h, 10mol % de Rame-β-CD.

La figure 15 montre que la vitesse de la réaction varie nettement en augmentant le taux catalytique de palladium de 0.1mol % ($A_i=9.0\text{mol/g}_{[\text{Pd}].\text{min}}$) à 2mol % ($A_i=17\text{mol/g}_{[\text{Pd}].\text{min}}$). On notera que la sélectivité reste constante au cours du temps en faveur de l'ester propanoïque.

2.7.4. Etude du recyclage du catalyseur en milieu aqueux en présence de Rame-β-CD

L'influence de la Rame-β-CD sur la stabilité du [Pd]/NaY a été étudiée en présence de $\text{NH}^i\text{-Pr}_2$. Cinq cycles catalytiques ont été réalisés dans les mêmes conditions réactionnelles (2mmol iodobenzène, 6 mmol diéthylacétal de l'acroléine, 2mol % [Pd], 100°C, 24h) (figure 16).

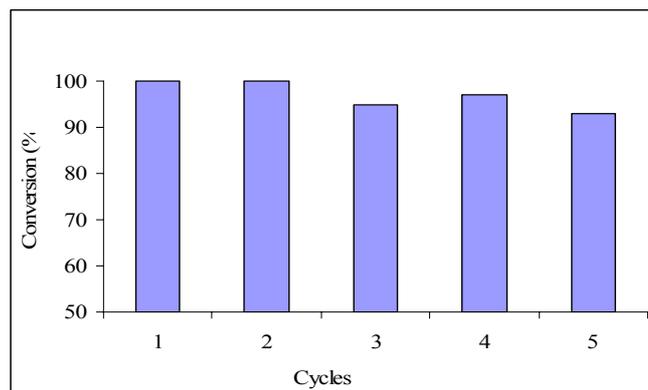


Figure (16): Recyclage du [Pd]/NaY en présence du Rame-β-CD.

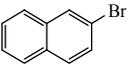
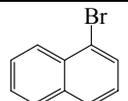
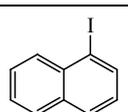
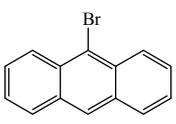
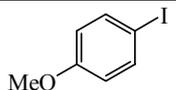
Conditions réactionnelles: 3mmol de PhI, 9mmol du diéthylacétal de l'acroléine, 4.5mmol $\text{NH}(i\text{-Pr})_2$, 2mol % [Pd]/NaY, 100°C, 24h, 10mol % de Rame-β-CD.

La figure 16 montre une influence positive de la Rame-β-CD sur la stabilité du [Pd]/NaY où la conversion de l'iodobenzène reste très importante (>90 %) après 5 cycles catalytiques.

2.7.5. Influence des halogénures d'aryles et hétéroaryles.

Comme en catalyse homogène, nous avons étudié l'influence de la nature des halogénures d'aryle ou hétéroaryle dans l'arylation du diéthylacétal de l'acroléine avec [Pd]/NaY en milieu aqueux. Comme précédemment, NaOAc et $\text{NH}(i\text{-Pr})_2$ ont été utilisés comme bases en présence ou non de cyclodextrines avec 2mol % de [Pd]/NaY. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 14.

Tableau 14: Influence des halogénures d'aryles et hétéroaryles en milieu aqueux.

Entrées	ArX	Bases	10mol % CD	Conversion (%)	Sélectivités (%) (1) / (2)
1		NH(ⁱ -Pr) ₂ ⁽²⁾	-	67	80 / 5 / 15 (DH) ⁽¹⁾
2			Rame-β-CD	13	-
3		NH(ⁱ -Pr) ₂ ⁽²⁾	-	100	85 / 15
4			Rame-β-CD	100	83 / 17
5		NH(ⁱ -Pr) ₂	-	60	68 / 32
6			Rame-β-CD	95	81 / 19
7		NaOAc ⁽³⁾	-	10	17 / 83
8			Rame-β-CD	8	10 / 90
9		NH(ⁱ -Pr) ₂ ⁽³⁾	-	100	93 / 7
10			Rame-β-CD	68	92 / 8
11		NH(ⁱ -Pr) ₂	-	100	74 / 26
12			Rame-β-CD	100	75 / 25

Conditions réactionnelles: 1mmol ArX, 3mmol diéthylacétale de l'acroléine, 1.5mmol Base, 2mol % [Pd], 10mol % cyclodextrine, 2ml eau, T°=100°C, 24h, (1): déshalogénéation, (2): 140°C, (3): 120°C. Le dodécane a été utilisé comme standard.

Les résultats montrent la bonne réactivité des substrats iodés à 100°C. Par contre, les substrats bromés nécessitent une température plus élevée pour être réactifs (120°C, 140°C). L'influence de la Rame-β-CD est moins prononcée en catalyse hétérogène qu'en catalyse homogène, à l'exception du 1-iodonaphtalène où la conversion qui est de 60 % en absence de cyclodextrine devient 95 % en présence de Rame-β-CD (entrées 5, 6). Une influence négative de la Rame-β-CD est observée dans certains cas. La conversion diminue en sa présence. Ainsi, la conversion du 2-bromonaphtalène est 67 % en absence de Rame-β-CD à 140°C et elle n'est que 13 % en présence de Rame-β-CD. De même, pour le 9-bromoanthracène où la conversion est 100 % en absence de Rame-β-CD et elle diminue à 68 % à 120°C. Par contre la conversion du 1-bromonaphtalène est totale dans les 2 cas (présence et absence de Rame-β-CD) à 140°C. La sélectivité comme, dans la plupart de cas avec NH(ⁱ-Pr)₂ comme base, est en faveur de l'ester propanoïque (1), alors qu'avec NaOAc le cinnamaldéhyde est obtenu de façon propondérante (entrées 6, 7).

3. Conclusion

Nous avons réussi à appliquer un des concepts de la chimie verte qui concerne l'utilisation de solvants bénins pour l'environnement (l'eau).

Nous avons réalisé la réaction d'arylation du diéthylacétale de l'acroléine par différents halogénures d'aryle et d'hétéroaryle en milieu aqueux en étudiant l'influence de différents catalyseurs homogènes et hétérogènes (palladacycle d'Herrmann, Pd(OAc)₂, PdCl₂, Pd(NH₃)₄Cl₂, Pd/C, [Pd]/NaY) et de différentes bases inorganiques (K₂CO₃, NaOAc, ...) ou de bases aminées (NEt₃, NH(ⁱ-Pr)₂...).

Les résultats obtenus sont encourageants, montrant l'influence positive des bases aminées sur la vitesse de la réaction en milieu aqueux, et une sélectivité marquée en faveur de l'ester propanoïque, alors qu'en présence de NaOAc, c'est le cinnamaldéhyde qui est obtenu majoritairement.

Après mis au point la réaction d'arylation du diéthylacétale de l'acroléine en milieu aqueux, nous avons étudié l'influence de l'ajout de cyclodextrines natives et modifiées en nous focalisant sur le comportement de ces additifs sur la conversion des halogénures d'aryles et la sélectivité de la réaction.

En terme de conversion l'influence de l'ajout de cyclodextrines natives et modifiées est positive: nous avons remarqué une augmentation de la conversion de l'iodobenzène en présence de ces additifs, surtout avec les Rame-β-CD et les cyclodextrines amines secondaires ou la 2-hydroxypropyle-cyclodextrine. Cette influence est moins prononcée sur la sélectivité que sur la conversion. Nous avons obtenu majoritairement le cinnamaldéhyde (2). Avec les cyclodextrines amines secondaires, le produit (3) (cinnamaldéhyde saturé) est observé en quantité significative.

Une étude de l'influence du taux de Rame-β-CD (1mol %-20mol %) sur la réaction d'arylation avec NaOAc montre un effet significatif dès 1mol % (conversion=63 %). Avec le NH(ⁱ-Pr)₂ comme base, l'influence de la Rame-β-CD est moins prononcée.

Nous avons étendu les résultats de cette étude à une large gamme d'oléfines et d'halogénures d'aryle et d'hétéroaryle substitués. Les résultats montrent une bonne réactivité des dérivés iodés à 100°C. Les dérivés bromés nécessitent quant à eux une température plus élevée pour donner de bons résultats.

L'étude de la réactivité des catalyseurs hétérogènes a été réalisée, en testant deux catalyseurs hétérogènes le Pd/C et le [Pd]/NaY. Les résultats montrent de bonnes activités pour [Pd]/NaY même à de faibles taux de palladium. Là aussi, l'ajout de la cyclodextrine s'est révélé positif. En terme de sélectivité les tendances sont les mêmes qu'en catalyse homogène.

La présence de cyclodextrines peut intervenir dans une amélioration de la solubilité des substrats aromatiques en phase aqueuse. Par ailleurs, elle peut aussi interagir avec le catalyseur qu'il soit homogène (rôle ligand) ou hétérogène (rôle stabilisant). Des études complémentaires sont nécessaires pour établir le rôle de cyclodextrines au cours de la réaction.

Chapitre IV:
Préparation des matériaux hybrides

1. Introduction

Les matériaux hybrides « inorganique-organique » combinent les propriétés de constituants inorganiques et organiques, et possèdent une large gamme d'applications dans différents domaines tels que l'optique¹⁰⁷, la mécanique¹⁴⁰, la catalyse¹⁰⁸⁻¹¹², la biologie^{113-115,160} et l'environnement^{116,117}. Le contrôle des propriétés des matériaux hybrides dépend fortement des paramètres suivants : tailles, surface spécifique, la forme, le type de liaison (forte ou faible) l'interface entre les phases inorganiques et organiques de la partie greffée, et du taux de greffage.

L'objectif de ce travail était la préparation des matériaux hybrides « inorganique-organique » pour des applications environnementales (piégeage des pesticides existant en faible taux dans les eaux de source).

Dans cet objectif, nous avons préparé des matériaux fonctionnalisés possédant soit des fonctions aminées (guanidine, biguanide) soit des groupements aromatiques selon les deux méthodes de synthèse (sol-gel et modification de surface). Dans les paragraphes suivants, nous décrivons la synthèse des différents matériaux hybrides.

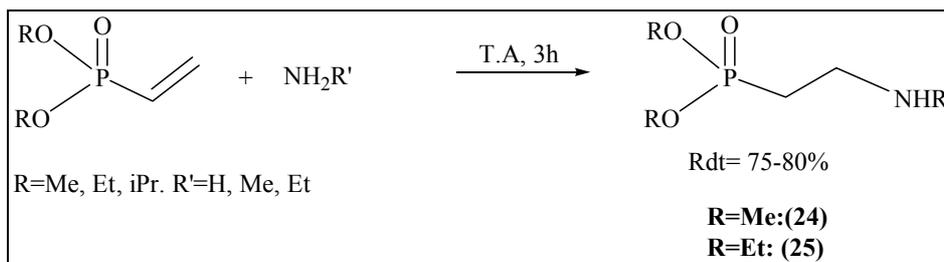
2. Synthèse des matériaux hybrides.

2.1. Préparation des matériaux hybrides: TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 /amino

Nous avons introduit des groupements amines par l'intermédiaire de aminophosphonates.

Les aminophosphonates constitués de deux sites actifs (deux extrémités): les esters qui feront la liaison avec les oxydes métalliques et l'autre extrémité reste libre pour une modification ultérieure.

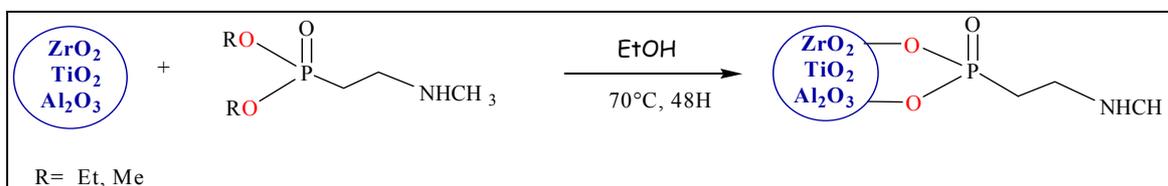
Différentes méthodes de synthèse de ces molécules ont été décrites dans la littérature¹⁶¹⁻¹⁶⁵. Nous avons choisi l'addition de la N-méthylamine ou la N-éthylamine (40 % en solution aqueuse) sur le vinylphosphonate à température ambiante (réaction 1).



Réaction 1: Synthèse du dialkyl méthyl-aminophosphonate.

En fonction du groupe ester mis en œuvre, un produit solide de couleur blanche (R=CH₃) ou bien un liquide visqueux (R=Et) est obtenu. Un excès de méthylamine (MeNH₂) est utilisé, les deux produits sont caractérisés par RMN du proton (¹H), du phosphore (³¹P) et du carbone (¹³C). Les rendements sont de 75 % (R=Me) et 80 % (R=Et).

Après caractérisation, les aminophosphonates sont utilisés pour la modification de surface des oxydes métalliques TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ commerciaux (i.e. TiO₂ degussa P25 de surface spécifique 60m²/g, ZrO₂ hydroxyde de zirconium macroporeux de surface spécifique 340m²/g, et γ-Al₂O₃ non poreux de surface spécifique 100m²/g) en travaillant dans les conditions opératoires décrites par l'équipe de Mutin^{112,122,124}. Initialement, nous avons étudié la réaction de couplage des aminophosphonates préparés sur les supports solides activés (TiO₂, ZrO₂, γ-Al₂O₃ séchées à 150°C sous vide pendant 24h) au reflux de l'éthanol durant 48h (réaction 2).



Réaction 2: Greffage des aminophosphonates sur les oxydes métalliques.

Les mélanges réactionnels sont centrifugés, puis les solides sont lavés 2 fois à l'éthanol afin d'éliminer les aminophosphonates non greffés. Les matériaux ainsi préparés sont caractérisés par BET, RMN ³¹P solide par analyse élémentaire du phosphore, et de l'azote et l'IR-TF. Les différentes caractérisations sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1: Caractérisation des aminophosphonates greffés sur les différents supports.

supports	% P	%N	% P/N	BET (m ² /g)	³¹ P RMN (ppm)
ZrO ₂ ^(a)	-	-	-	341	-
Amino@ZrO ₂ (méthylique) (26)	1.37	0.64	0.9-1 %	243	15.8
Amino@ZrO ₂ (éthylique) (27)	1.07	0.60	0.85 %	293	15.7
TiO ₂ ^(b)	-	-	-	55	-
Amino@TiO ₂ (méthylique) (28)	0.52	0.19	0.85	44	19.6
Amino@TiO ₂ (éthylique) (29)	0.39	0.17	0.95	49	19
Al ₂ O ₃ ^(c)	-	-	-	110	-
Amino@Al ₂ O ₃ (méthylique) (30)	0.87	0.42	0.93	48	21.5

(a) : ZrO₂: hydroxyde de zirconium (fin), surface spécifique BET= 341m²/g.

(b) TiO₂: oxyde de titane Degussa P25 (anatase), surface spécifique BET= 55m²/g, non poreux.

(c): Al₂O₃ : Degussa non poreux, surface spécifique BET= 110m²/g.

La RMN CP-MAS du ³¹P montre la présence de phosphonates greffés sur les différents matériaux préparés. Les déplacements chimiques ne dépendent pas de l'aminophosphonate initial qu'il soit éthylique ou méthylique, mais dépendent fortement de la nature de l'oxyde métallique (15.8 ppm pour ZrO₂, 19.6 ppm pour TiO₂, et 21.5 ppm pour Al₂O₃).

Les analyses BET des matériaux montrent la diminution des surfaces spécifiques dans les hybrides, comme attendu. Ces baisses sont d'autant plus élevées que le pourcentage de phosphore introduit est important.

Les analyses élémentaires du phosphore et de l'azote indiquent un taux de greffage des aminophosphonates méthyliques supérieur à celui des dérivés éthyliques dans la plupart des cas. Ces résultats sont cohérents avec la mesure de surface spécifique qui varie avec le taux de greffage (i.e. 242m²/g PO(OMe)₂@ZrO₂ (26), 293m²/g PO(OEt)₂@ZrO₂ (27)). Nous avons remarqué que le taux de greffage sur ZrO₂ est plus important que sur TiO₂ ou Al₂O₃, ce qui est attribué à la présence de fonctions hydroxyles à la surface de ZrO₂ et à sa surface spécifique plus importante. Dans l'ensemble de l'étude on retrouve au rapport P/N≈0.85-1 % correspondant à celui attendu.

La comparaison des spectres IR-TF des matériaux hybrides préparés permet d'identifier en partie le mode de greffage:

- Amino@ZrO₂ (26, 27): On note la présence d'une large bande 1010-1049cm⁻¹ qui correspond à ν (P-O), une bande de faible intensité à 1253 cm⁻¹ correspond à ν (N-CH₃), une bande large à 1471cm⁻¹ correspond à ν C-C, et deux bandes à 1550-1623cm⁻¹ correspondant à ν (N-H et P-C). Une bande de faible intensité à 800-850cm⁻¹ est apparue et correspond aux liaisons ν (P-O-C) de l'aminophosphonate non hydrolysé.
- Amino@TiO₂ (28, 29): La présence d'une bande de faible intensité à 1015-1045cm⁻¹ qui correspond à ν (P-O et P-C), deux larges bandes à 1260 cm⁻¹ et à 1620 cm⁻¹ correspondant à ν (N-CH₃) et à ν (N-H). Nous avons remarqué dans ce cas des petites bandes de l'aminophosphonate ce qui montre le faible greffage de ce dernier sur l'oxyde de titane.
- Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour le ZrO₂ et l' amino@ZrO₂ ont donné que le volume de pore égale à 0.036cm³/g pour le ZrO₂ non greffé et 0.033 cm³/g pour l'aminophosphonate greffé sur ZrO₂ (figure 1). L'isotherme de type IV montre que le greffage de l'aminophosphonate change que faiblement la structure du ZrO₂ du départ.

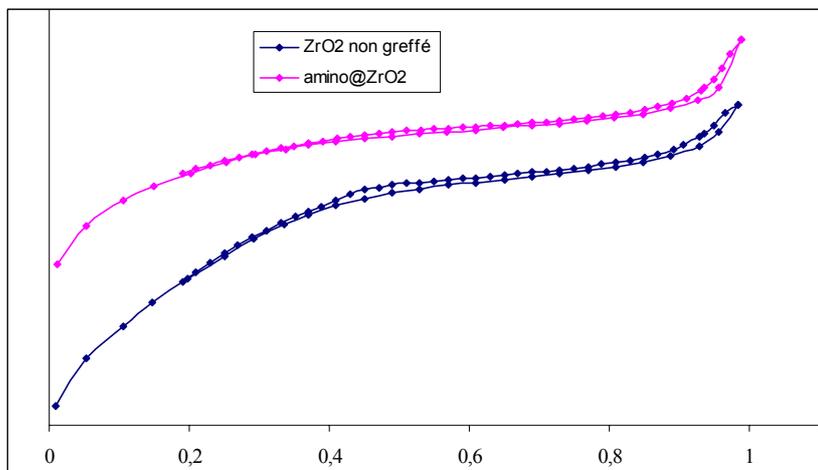


Figure 1: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour ZrO₂, et ZrO₂/aminoCaractérisation des aminophosphonates greffés sur les différents supports.

2.2. Préparation des matériaux hybrides: TiO₂, ZrO₂/guanidine

Les guanidines sont des bases fortes. Leur greffage sur des supports inorganiques peut permettre de préparer des bases solides facilement séparables du milieu réactionnel¹⁶⁶. Elles sont utilisées dans la production de plastiques et jouent le rôle d'un catalyseur basique dans

certaines réactions chimiques (aldolisation, Baylis-Hillman, Michael, estérification et transestérification des huiles végétales)^{167,168}. Les biguanides sont des homologues supérieurs azotés des guanidines qui comportent cinq atomes d'azote (Figure 2). Elles possèdent des propriétés proches de celles des guanidines, leur P^{ka} est supérieures à 31.5 dans l'acétonitrile^{168,169}. Nous avons étudié leur synthèse partir de aminophosphonates. Dans notre cas, ces fonctions azotées devraient permettre de piéger des polluants organiques, surtout des ions métalliques.

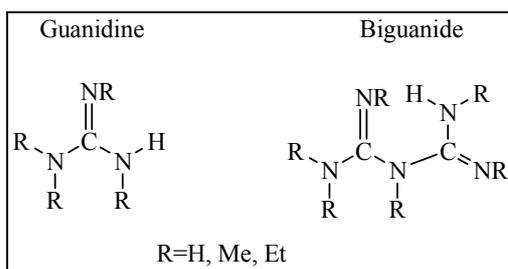
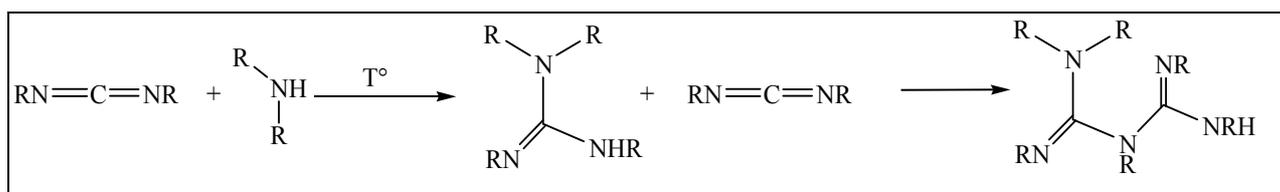


Figure 2: Structure des guanidines et des biguanides.

Plusieurs voies de synthèse des guanidines et biguanides sont citées dans la littérature, dont la plus efficace est l'addition des carbodiimides avec des amines pour donner directement la guanidine. L'ajout d'un équivalent supplémentaire de carbodiimide donne accès à la biguanide (réaction 3)¹⁶⁸.



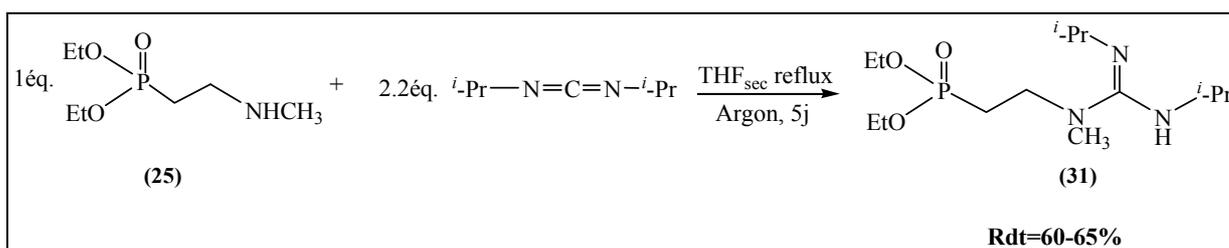
Réaction 3: Addition d'une amine sur un carbodiimide.

La synthèse des matériaux hybrides inorganique-organique dont la partie organique est formée des guanidines et biguanides se fait par 2 voies.

- 1- préparation du motif organique (guanidine et biguanide) par réaction simple réaction entre aminophosphonate avec le diisopropylcarbodiimide (DIP) puis le greffage du produit résultant sur les différents supports inorganiques (ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3).
- 2- Réaction entre le DIP et les aminophosphonates préalablement greffées sur des supports inorganiques.

➤ **Voie:1**

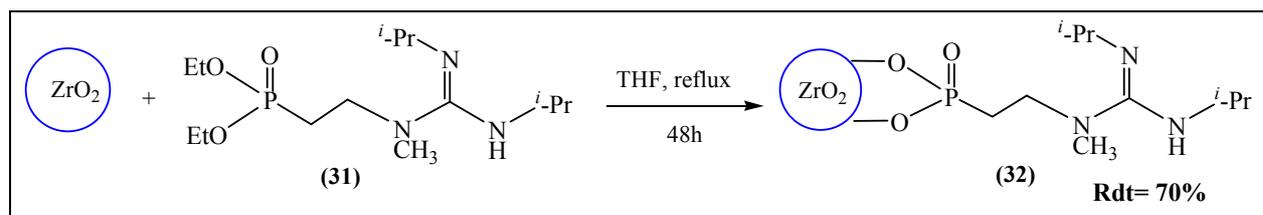
La préparation du motif organique a été réalisée par réaction entre 2.2 équivalents du (DIP) avec 1 équivalent d'aminophosphonate (P(O)(OEt)₂CH₂CH₂NHCH₃) (**25**) dans le THF sec à reflux pendant 5 jours sous atmosphère inerte (argon) (réaction 4). La guanidine est obtenue avec un rendement de 60-65 % après évaporation du THF. Elle est caractérisée par RMN ¹H, ³¹P.



Réaction 4: Synthèse de guanidines.

Le produit a un aspect huileux, il est sensible à l'air, ce qui explique le faible rendement isolé obtenu. En parallèle, nous avons réalisé la réaction avec l'aminophosphonate (P(O)(OMe)₂CH₂CH₂NHCH₃) (**24**) mais de très faibles rendements ont été obtenus < 15 % en raison de l'hydrolyse du composé de départ.

Une fois le dérivé guanidine@phosphonate (**31**) préparé nous l'avons greffé sur l'oxyde de zirconium ZrO₂ selon la réaction 5.



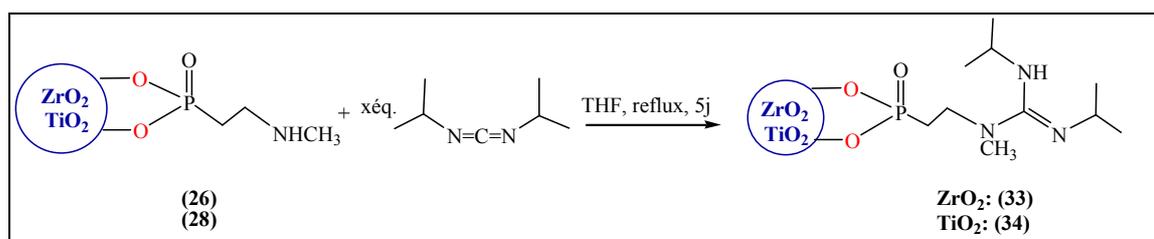
Réaction 5: Greffage de guanidine sur ZrO₂.

Le matériau obtenu est caractérisé (après lavage et séchage sous vide pendant 24h) par RMN CP-MAS ³¹P, par l'analyse du surface spécifique (BET), par l'analyse élémentaire de d'azote et de phosphore par l'IR-TF. La RMN du ³¹P indique la présence d'un seul signal à 17.2 ppm. Il est différent de celui de l'aminophosphonate (éthylrique ou méthylrique) greffé sur le ZrO₂ (15.8 ppm). Les analyses élémentaires du phosphore et de l'azote donnent des valeurs expérimentales pour l'azote égale à 1.44 % et pour le phosphore égale à 1.25 % inférieures aux valeurs théoriques calculés en considérant la réaction quantitative (i.e. 2.1 %, 1.55 %

respectivement). Cette diminution du taux de greffage de la guanidine est probablement due à la difficulté de l'hydrolyse de la liaison O-Et du phosphonate. En revanche, le rapport calculé N/P=2.6 est proche de celui attendu (3), la plus faible quantité d'azote pouvant être dû à l'instabilité du fragment guanidine. La surface spécifique déterminée par BET du matériau de 225m²/g est légèrement plus faible de celle de l'aminophosphonate@ZrO₂ (**26**) (243m²/g). Le spectre infrarouge (figure (5)) montre la présence des bandes à 1000-1100 cm⁻¹ correspondant à $\nu(\text{P-O})$, à 1249cm⁻¹ correspond à $\nu(\text{N-C})$ à 1327-1392cm⁻¹ correspondant aux fonctions isopropyles et $\nu(\text{N}^i\text{-Pr})$, à 1455cm⁻¹ correspond à $\nu(\text{C-C})$, à 1550-1630cm⁻¹ correspond à $\nu(\text{N-H}$ et P-C). Une faible bande à 800-900cm⁻¹ est détectée, et elle est attribuée aux liaisons $\nu(\text{P-OEt})$ de l'aminophosphonate non hydrolysées.

➤ **Voie: 2**

La préparation de guanidines ou biguanides greffées sur les supports inorganiques (ZrO₂, TiO₂) par voie (2) a été réalisée par la réaction de condensation entre l'aminophosphonate greffé sur les oxydes avec *x* éq. du diisopropylcarbodiimide (DIP) dans le THF à 70°C pendant cinq jours (réaction 6). En premier lieu, nous avons étudié le couplage avec deux équivalents du DIP dans les conditions optimisées (THF, reflux, 5 jours) avec l'aminophosphonate@ZrO₂ (**26**). Les analyses élémentaires du phosphore et de l'azote du produit obtenu sont respectivement 1.36 % et 0.64 % ce qui donne un rapport du N/P = 1 %. Ce rapport correspond à celui de l'aminophosphonate@ZrO₂ (**26**) pour lequel l'analyse élémentaire avant donnée des pourcentages du phosphore et d'azote proches de ce résultat (P=1.37 % et N=0.61 %) et la RMN CP-MAS du ³¹P confirme ce résultat ou le déplacement chimique est 15.2 ppm et proche de celui de l'aminophosphonate/ZrO₂ de départ (15.8 ppm). Nous avons donc décidé de travailler avec dix équivalents du DIP dans les mêmes conditions (THF, reflux, 5j) afin de réaliser la transformation souhaitée.



Réaction 6: Synthèse de guanidines greffées sur ZrO₂ ou TiO₂.

La RMN CP-MAS du ^{31}P montre un signal à 12.5 ppm, peu déplacé par rapport à l'aminophosphonate greffée. L'analyse BET montre une diminution de la surface spécifique comme attendue en raison de la condensation du DIP sur les aminophosphonates ($205\text{m}^2/\text{g}$). Les analyses élémentaires du phosphore et de l'azote donnent un pourcentage de 1.20 % de phosphore et 3 % pour l'azote correspondant à un rapport N/P = 5 qui indique la formation de la biguanide lors de l'utilisation de dix équivalents de DIP. Le spectre IR-FT (figure 3) indique la présence des larges bandes: à $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ correspondant à $\nu(\text{P-O})$, à 1249cm^{-1} correspondant à $\nu(\text{N-C})$ d'une guanidine, à $1327\text{-}1384\text{cm}^{-1}$ correspondant aux fonctions $\nu(\text{C-C}$ et $\text{N}^i\text{-Pr}$), à 1466cm^{-1} correspondant à $\nu(\text{C-C})$, et à $1550\text{-}1630\text{cm}^{-1}$ correspondant à $\nu(\text{N-H}$ et $\text{P-C})$.

Avec ce résultat, il nous a semblé intéressant de diminuer le taux de DIP à cinq équivalents mais les résultats obtenus ne sont pas en accord avec un structure guanidine (rapport N/P= 2), où nous avons un mélange de 2 produits l' amino@ ZrO_2 ou la guanidine greffée. Nous avons attribué ceci que la réaction de condensation du DIP n'est pas complète d'une part et d'autre part à la décomposition d'une partie de DIP au cours de la réaction.

La figure 3 montre les spectres IR-TF de matériaux hybrides à base de ZrO_2 préparé selon les 2 voies. La biguanide/ ZrO_2 mentionné dans cette figure est celui préparé par condensation du DIP sur l'aminophosphonate greffé sur ZrO_2 (26). De même la guanidine/ ZrO_2 et celui préparé par voie 1.

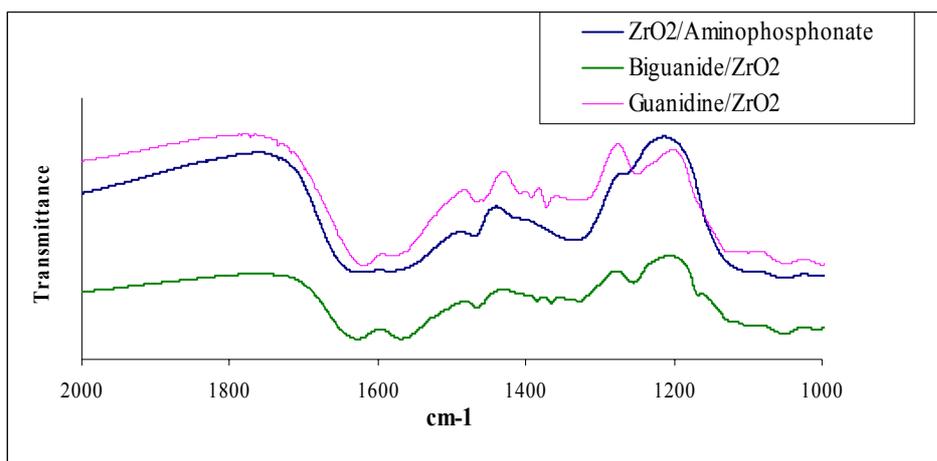


Figure 3: Spectres IR-TF de différents motifs organiques greffés sur ZrO_2 .

La même étude a été réalisée avec les aminophosphonates greffées sur TiO_2 . Avec dix équivalents du DIP (diisopropylcarbodiimide), comme attendu, nous obtenons une structure

biguanide greffée (**34**). La RMN CP-MAS du ^{31}P présente un signal à 19.5 ppm peu déplacé par rapport à l'aminophosphonate (**28**) de départ.

Les analyses élémentaires du phosphore et de l'azote donnent respectivement 0.50 % et 1.1 %, correspondant à un N/P = 5 en accord avec une biguanide. L'analyse BET indique que la surface spécifique ($38\text{m}^2/\text{g}$) diminue par rapport l'aminophosphonate@TiO₂ (**44**). Le spectre IR-TF (figure 4) montre comme le cas de biguanide@ZrO₂ la présence des mêmes bandes correspondant à la biguanide greffée $1000\text{-}1145\text{ cm}^{-1}$: $\nu(\text{P-O})$, 1249cm^{-1} : $\nu(\text{N-C})$, $1327\text{-}1392\text{cm}^{-1}$: $\nu(\text{isopropyl et N}^i\text{-Pr})$, 1455cm^{-1} : $\nu(\text{C-C})$, et un signal à $1550\text{-}1630\text{cm}^{-1}$: $\nu(\text{N-H et P-C})$. La figure 4 montre les spectres IR-TF de l'aminophosphonate greffé sur TiO₂ (**28**) et la biguanide greffé par condensation du DIP avec le dernier.

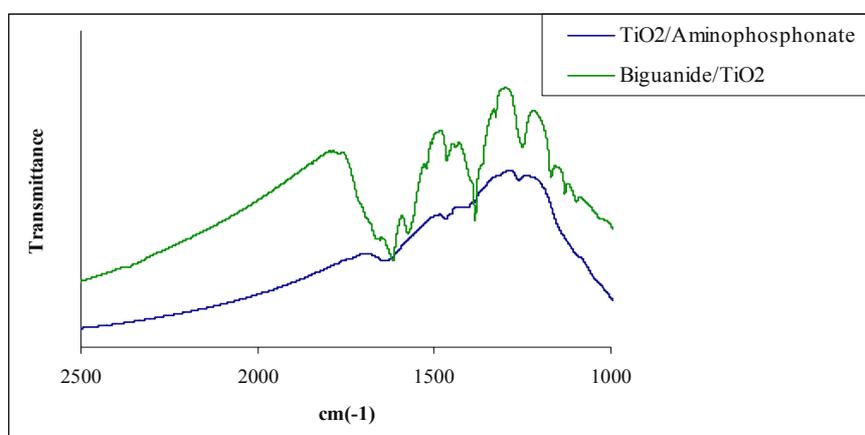


Figure 4: Spectres IR-TF de différents motifs organiques greffés sur TiO₂.

En conclusion sur cette méthode, la synthèse de biguanide est réalisée par condensation de 10 éq. de DIP avec les aminophosphonates greffés sur ZrO₂ et sur TiO₂. Par contre, un excès de 5éq. de DIP n'est pas suffisante. Le tableau suivant récapitule les matériaux obtenus avec ZrO₂ et TiO₂ selon les voies 1 et 2 pour les différents résultats de caractérisations (tableau 2).

Tableau 2: Caractérisation des matériaux hybrides

Matériaux	X éq.de DIP	^{31}P RMN (ppm)	% P	% N/P	BET (m^2/g)	Fonctions
(32)	Guanidine phosphonate de diéthyle	17.15	1.25	2.6	225	guanidine
(33)	10	12.5	1.2	5	205	biguanide
(33')	2	15.19	1.36	1	-	amino
(33'')	5	-	1.36	2	-	Mélange (amino+ guanidine)
(34)	10	19.5	0.5	5	38	biguanide

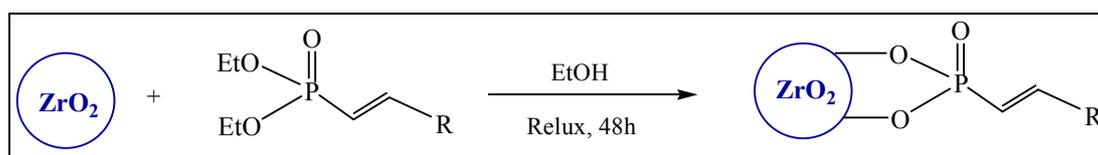
L'application de ces matériaux en catalyse basique a été réalisée en étudiant la réaction d'aldolisation entre l'acétophénone et le benzaldéhyde dans le DMF (voir annexe 7)).

3. Préparation des matériaux hybrides avec vinylphosphonate/aromatique

Dans le cadre de ce projet qui concerne la préparation de matériaux hybrides, nous avons préparé des matériaux hybrides comportant des polyaryles par procédé sol-gel et par modification de surface. Le motif organique est synthétisé par réaction de Heck (vinylphosphonate + halogénure d'aryle), comme décrit dans le chapitre II. L'une des applications de ces matériaux est le piégeage de pesticides et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) existant dans les eaux polluées par π -stacking¹⁷⁰⁻¹⁷² (formation de transfert de charge) favorable en milieu aqueux. Une comparaison de l'efficacité de ces matériaux pour le piégeage des polluants organiques (pesticides et HAP) avec ceux préparés en greffant les guanidines et biguanides sera réalisée.

3.1. Modification de surface

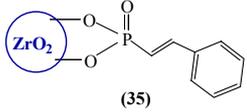
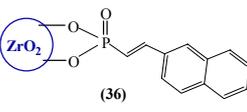
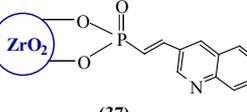
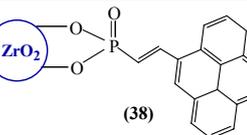
Initialement nous avons préparé ces matériaux en appliquant les mêmes conditions de greffage des aminophosphonates. Les motifs organiques préparés par couplage de Heck ont été greffés sur l'oxyde de zirconium et de titane. Différents motifs organiques préparés (chapitres II) ont été greffés (benzyle-vinylphosphonate de diéthyle, naphthyle-vinylphosphonate de diéthyle (7), et quinolényl-vinylphosphonate de diéthyle (8), et pyryl-vinylphosphonate de diéthyle (11)). Un rapport de 2.5mmol du motif organique pour 2 g du support sec a été utilisé (réaction 7).



Réaction 7: Greffage du vinylphosphonate/aromatique sur ZrO_2 par modification de surface.

Les matériaux préparés après lavage et séchage ont été caractérisés par RMN du ^{31}P , BET, IR-TF, et analyse élémentaire du phosphore et du carbone. Les résultats des différentes caractérisations sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau (3): Caractérisations des aminophosphonate/aromatique greffés sur les différents supports.

Matériaux	^{31}P RMN (ppm)	BET (m^2/g)	C/P (%)	P (%)
 (35)	10.5	275	10	2.05
 (36)	15.6	161	18	1.06
 (37)	13.5	140	12	1.15
 (38)	15.3	127	23	0.9

La RMN CP-MAS du ^{31}P des différents produits greffés montre que les déplacements chimiques du ^{31}P varient de 10.7 ppm à 15.3 ppm en fonction de la nature de l'aromatique. La RMN CP-MAS du carbone (^{13}C) vérifie la présence des différents noyaux aromatiques dans les matériaux greffés (δ : 100-135 ppm).

Dans la plupart des cas, des signaux correspondants aux groupements éthoxylés non hydrolysés sont observés. Les analyses élémentaires du phosphore et du carbone donnent des rapports C/P supérieur à ceux attendus dû à la présence des groupes Et-O non hydrolysés. Seul les matériaux à base de quinoléine donnent un taux expérimental égal au taux théorique. Le spectre infrarouge indique la présence des bandes de faibles intensités à $800\text{-}850\text{cm}^{-1}$ correspondant à $\nu(\text{O-Et})$ non hydrolysé confirmant leur présence dans tous les matériaux préparés, sauf pour le dérivé de la quinoléine. Dans la plupart de ces matériaux préparés on trouve une bande intense à $1010\text{-}1050\text{cm}^{-1}$ correspondants à $\nu(\text{P-O})$ du motif organique. Des bandes de faibles intensités à $1335\text{-}1495\text{cm}^{-1}$ correspondent aux fonctions aromatiques greffées. A $2890\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ nous voyons des bandes de faibles intensités qui correspondent $\nu(\text{C=C})$.

L'analyse BET des matériaux montre une diminution des surfaces spécifiques par rapport à l'hydroxyde de zirconium de départ ($340\text{m}^2/\text{g}$). Cette surface spécifique dépend du motif organique greffé.

La même étude a été réalisée avec TiO_2 commercial (Degussa). Deux motifs organiques ont été greffés : naphthyle vinylphosphonate de diéthyle (7) ou pyryle vinylphosphonate de diéthyle (11) dans les mêmes conditions que pour l'hydroxyde de zirconium. Les résultats des caractérisations sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4: Caractérisations des aminophosphonate/aromatique greffés sur les différents supports.

Matériaux	^{31}P RMN (ppm)	BET m^2/g	C/P (%)	P (%)
 (39)	14.0	42	15	1.25
 (40)	18.5	36	19	1.07

Comme précédemment, les RMN CP-MAS du ^{31}P des matériaux confirment le greffage des motifs organiques sur le support inorganique. Les déplacements chimiques dépendent de la nature du motif organique. Les RMN du ^{13}C montrent un signal large à 110-135 ppm correspondant aux différents aromatiques greffés. Un signal faible correspondant au groupement éthoxyle est observé, celui-ci est moins intense pour les matériaux à base de TiO_2 que ceux préparés à partir de ZrO_2 .

Les analyses élémentaires donnent des taux C/P de 15 et 19 respectivement pour naphthalène@ TiO_2 et pyryène@ TiO_2 qui sont plus élevés que des valeurs théoriques (12 et 18) dû aux groupements O-Et non hydrolysés ce résultat est cohérent avec la RMN ^{13}C comme on l'a vu précédemment. Le pourcentage de phosphore du pyryl vinylphosphonate de diéthyle greffé sur TiO_2 (1.07 %) est moins élevé que pour le matériau à base de naphthalène (1.25 %), ceci peut être lié à un recouvrement plus important de la surface par le noyau pyryène.

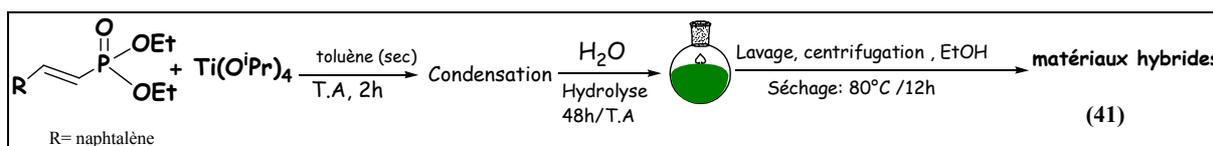
Les spectres infrarouges des matériaux greffés indiquent la présence des groupements organiques, comme dans le cas du zirconium. Les différentes bandes correspondantes aux différentes fonctions organiques sont observées. A $810\text{-}820\text{cm}^{-1}$ une faible bande correspondant au $\nu(\text{P-O-C})$ non hydrolysés confirme l'hydrolyse partielle de l'ester phosphonique.

3.2. Sol-gel

La synthèse contrôlée de matériaux hybrides « organique/inorganique » par procédé Sol-Gel est réalisée afin d'obtenir des matériaux de classe II selon Judeinstein et Sanchez où la partie organique est dispersée régulièrement dans toute la matrice.

Nous nous sommes intéressés à la méthode de Mutin pour la synthèse des matériaux hybrides amorphe en suivant une méthodologie analogue. En effet, ces auteurs ont décrit la préparation de matériaux hybrides en travaillant dans le DMSO à température ambiante et en utilisant un alcoxyde de titane comme précurseur en présence d'acide phénylphosphonique (PPA)

Nous avons étudié la condensation entre $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ et des substrats organiques préparés par couplage de Heck (2-naphtyle-vinylphosphonate de diéthyle (7)) sous atmosphère inerte (argon) en utilisant un rapport $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/2\text{-naphtyle-vinylphosphonate de diéthyle}$ égal à 5 dans le toluène sec à température ambiante (réaction 8):



Réaction 8: Réaction sol-gel.

Après 2h d'agitation, l'hydrolyse du matériau est faite avec un excès d'eau sur une période de 24h. Les matériaux ont été caractérisés par RMN CP-MAS du ^{31}P et ^{13}C , IR-TF, analyse élémentaire du phosphore et du carbone, BET et DRX.

A des fins de comparaisons, un oxyde de titane a été préparé dans les mêmes conditions en absence de 2-naphtyle-vinylphosphonate de diéthyle (matériaux blanc) (41').

L'analyse élémentaire du matériau hybride donne un pourcentage du phosphore égal à 0.3 % témoignant d'un faible taux de vinylphosphonate naphthalène introduit dans le matériaux. Ceci est probablement dû à la difficulté d'hydrolyse de l'ester éthylique du dérivé phosphonate

dans ces conditions. D'autre part, le pourcentage de carbone qui avoisine 8 % indique une hydrolyse incomplète de $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ confirmant ainsi l'hypothèse précédente.

La RMN CP-MAS du ^{13}C présente un grand signal (majoritaire) à 15.48 ppm qui correspond aux groupements iso-propyles du précurseur métallique non hydrolysés au cours de la réaction, ce qui est en accord avec l'analyse du carbone et confirme la présence de fonctions iso-propyles dans ces matériaux. Un signal large de faible intensité à 126-135 ppm correspondant au noyau aromatique de la partie organique greffée est observé. La RMN du ^{31}P montre un signal à 18.1 ppm. On notera que le déplacement chimique ^{31}P du matériau préparé par sol-gel est différent de celui du matériau préparé par modification de surface (13.9 ppm), ce qui montre que le motif organique n'est pas lié de la même façon au réseau inorganique.

Le spectre infrarouge des matériaux préparés (greffage et blanc) montre la présence de larges bandes à $1200\text{-}1350\text{cm}^{-1}$ correspondant aux groupements isopropyles non hydrolysés. Des bandes de faibles intensités à $1040\text{-}1100\text{cm}^{-1}$ correspondant à $\nu(\text{P-O})$ ont été observées. Nous avons remarqué la présence de petites bandes à $850\text{-}910\text{cm}^{-1}$ correspondant au $\nu(\text{P-O-Et})$ non hydrolysé. L'analyse BET donne des surfaces spécifiques importantes ($570\text{m}^2/\text{g}$, $631\text{m}^2/\text{g}$ respectivement) en accord avec la structure amorphe de ces matériaux caractérisés par DRX. On peut ainsi conclure qu'un faible pourcentage de partie organique a été greffé dans ces matériaux ce qui est dû à la difficulté d'hydrolyse des groupements O-Et du motif organique à température ambiante.

La réaction a alors été menée au reflux du toluène. Comme précédemment la RMN CP-MAS du ^{31}P des matériaux ainsi obtenus (42) montre un signal à 19.4 ppm témoignant la présence du groupement phosphonate dans le matériau. La RMN CP-MAS du ^{13}C indique un large signal à 120-130 ppm correspondant au noyau naphthyle du motif organique. En RMN du ^{13}C , aucun signal correspondant aux groupements isopropyles n'est observé. Ce résultat est cohérent avec les analyses élémentaires du phosphore et du carbone qui donne un rapport C/P égale à 12 correspondant exactement à celui attendu pour l'incorporation du motif organique hydrolysé. Le pourcentage du phosphore est de 1.5 %, soit 5 fois plus important que celui observé dans les matériaux préparés à température ambiante. Ainsi en opérant à plus haute température, nous avons mis au point une méthode de condensation/hydrolyse qui permet d'obtenir le matériau avec un taux d'incorporation de fragment organique plus élevé.

4. Conclusion

La synthèse des matériaux hybrides « inorganique/organique » a été réalisée soit par modification de surface, soit par procédé sol-gel. Différents matériaux à base de ZrO_2 , TiO_2 et Al_2O_3 ont été préparés dont la partie organique est formée soit des motifs azotés, soit des motifs aromatiques préparés par couplage de Heck. L'identification de ces matériaux a été faite par différentes méthodes de caractérisations disponibles au laboratoire (IR-TF, RMN ^{31}P et ^{13}C , analyse élémentaire de carbone d'azote et de phosphore et par BET). Les analyses élémentaires du phosphore, du carbone et d'azote montrent la variation du taux de greffage d'un produit à un autre et que ce taux dépend fortement du support solide et de la partie organique greffée. Les RMN du phosphore et du carbone des différents matériaux montrent le greffage des motifs organiques sur les différents supports solides. Par procédé sol-gel, un taux de greffage faible a été obtenu à température ambiante. En revanche, l'augmentation de température a permis de préparer des matériaux avec un taux de greffage plus élevé.

L'étude concernant les capacités de piégeage de pesticides et de hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par les matériaux « azotés » a été réalisée, par contre, celle avec les matériaux « inorganique@aromatique » est en cours de réalisation.

Chapitre V:
Piégeage des pesticides et des
polluants organiques

1. Introduction

L'eau est une ressource indispensable à la vie et à l'activité humaine, son impact sur l'économie mondiale est donc majeur. Or l'approvisionnement en eau douce devient de plus en plus difficile, tant en raison de l'accroissement de la population et de son niveau de vie que du développement accéléré des techniques industrielles modernes. La gestion de l'eau dans le monde s'annonce donc comme l'une des préoccupations principales de ce 21^{ème} siècle parce qu'elle est continuellement soumise à divers types de pollution. La pollution de l'eau peut être classée en différents types selon sa nature et son origine:

- *Pollution physique* comprenant la pollution thermique (rejets d'eau chaude par les centrales thermiques) et la pollution radioactive (augmentation de la quantité des radioisotopes provenant des installations nucléaires);
- *Pollution microbiologique* générée par les effluents urbains et le lessivage près de sites d'élevage (bactéries, virus et champignons) ;
- *Pollution par la matière organique* (glucides, lipides, etc...) dont les origines principales sont les effluents domestiques, agricoles et agro-alimentaires, déchets.....
- *Pollution chimique* qui englobe les composés organiques et inorganiques: les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les pesticides, les fertilisants, les nitrates, les métaux lourds.

Les pesticides sont parmi les polluants organiques les plus recherchés dans les eaux. Des normes internationales et européennes imposent les quantités tolérées dans les eaux potables et dans les eaux de rejet d'où la nécessité de méthodes de traitement et d'extraction efficaces et peu coûteuses.

Les pesticides sont des substances chimiques naturelles ou synthétiques, principalement utilisées pour détruire les êtres nuisibles (champignons, insectes, bactéries, herbes ...). Plus de 900 molécules actives de pesticides appartenant à des différentes familles (herbicide, insecticide, fongicide, rodenticides, acaricides, nématicides...) sont répertoriés en France dont seuls 269 étaient recherchés en 2003 dans le cadre des contrôles sanitaires. En raison de leur mauvaise utilisation et de leur faible pouvoir de dégradation, ces pesticides peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire ou contaminer les milieux naturels¹⁷³⁻¹⁷⁵.

Les polluants organiques persistants (POP) dont certains pesticides organochlorés et organophosphorés, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), et les polychlorobiphényles (PCB), présentent des effets toxiques sur la santé humaine et sont associés à une vaste gamme d'effets nuisibles : dégradation du système immunitaire, effets sur

la reproduction et sur le développement, propriétés cancérigènes. Ces molécules présentent potentiellement la particularité de provoquer des perturbations par une exposition chronique même à de faibles concentrations. En outre, par leur propriété de bioaccumulation, les impacts sur la faune et sur la santé humaine peuvent être observés, à proximité, mais aussi très loin des sources d'émission.

La purification des eaux usées constitue l'un des soucis majeurs de beaucoup de pays dans le monde, surtout dans les pays de l'union européenne, les États-Unis, le Japon et la Chine et le Liban. Ces méthodes de purification doivent aboutir à l'élimination de toutes les espèces non désirables pouvant affecter la composition naturelle des eaux.

Dans la littérature il existe différentes méthodes de traitement et d'élimination des polluants organiques à partir des eaux, la plupart sont basées sur la dégradation de ces composés organiques (pesticides, HAP, POP) par oxydation¹⁷⁶, photo-oxydation¹⁷⁷, électro-oxydation¹⁷⁸, par l'adsorption mettant en œuvre du charbon actif¹⁷⁹, par nanofiltration ou microfiltration ou par extraction en phase liquide ou en phase solide (SPE)¹⁸⁰⁻¹⁸³. Nous nous sommes intéressés à « l'extraction en phase solide » (SPE), une méthode où le charbon actif ne connaît pas de concurrence et qui mérite un développement plus avancé en raison de son applicabilité aux polluants présents en faibles quantités. Les matériaux hybrides préparés au laboratoire pourront servir d'adsorbants d'extraction pour les pesticides dans l'eau par SPE, d'où la nécessité de vérifier leur efficacité et leur sélectivité.

2. Extraction en phase solide (SPE)

L'extraction en phase solide est une méthode dérivée de techniques de chromatographie préparative. Elle est apparue à la fin des années soixante et connaît continuellement des développements considérables en raison de la demande croissante d'avoir des adsorbants avec de bon pouvoir d'extraction pour diverses applications dont la purification de l'eau. Contrairement aux autres méthodes, l'extraction en phase solide est simple, peu coûteuse et facile à mettre en œuvre. La sélectivité et l'affinité des supports peuvent être modifiées en fonction des composés traces visés ce qui conduirait à des taux d'extraction élevés.

Dans la plupart des cas, un ligand ou agent chélatant immobilisé sur un support solide exercera un effet de rétention sur une famille des composés ce qui donne à cette technique une grande sélectivité¹⁸⁴. Par conséquent, l'extraction en phase solide est une méthode de

préconcentration attractive, notamment pour l'extraction d'éléments traces en milieu aqueux¹⁸⁵.

Cependant, cette méthode peut présenter des inconvénients tels que:

- L'élimination incomplète des polluants: elle est généralement due à un problème d'affinité entre les couples analyte/support et interférents/support (affinités trop proches), ou bien à des problèmes de saturation soit par l'analyte lui-même ou bien par les divers constituants déjà présents dans le milieu autres que les molécules cibles.
- Un faible taux de rétention des polluants: Même avec un choix judicieux du support, la mauvaise application de la procédure de conditionnement et/ou une élution incomplète peuvent être à la base d'une mauvaise rétention ;
- Une non reproductibilité pouvant provenir de la matrice (pH, espèces ioniques) ou de l'application de la procédure (débit de la phase mobile, temps de séchage et d'élution etc..).

Généralement, de simples modifications de la procédure (ajustement de pH, rinçage supplémentaire, facteurs d'élution) permettent de s'affranchir de ces problèmes.

2.1. Technique d'évaluation

L'extraction en phase solide met en jeu des interactions entre un support solide et une phase liquide renfermant les analytes à l'état des traces. L'extraction en phase solide se déroule en quatre étapes qui sont détaillées dans la figure 1.

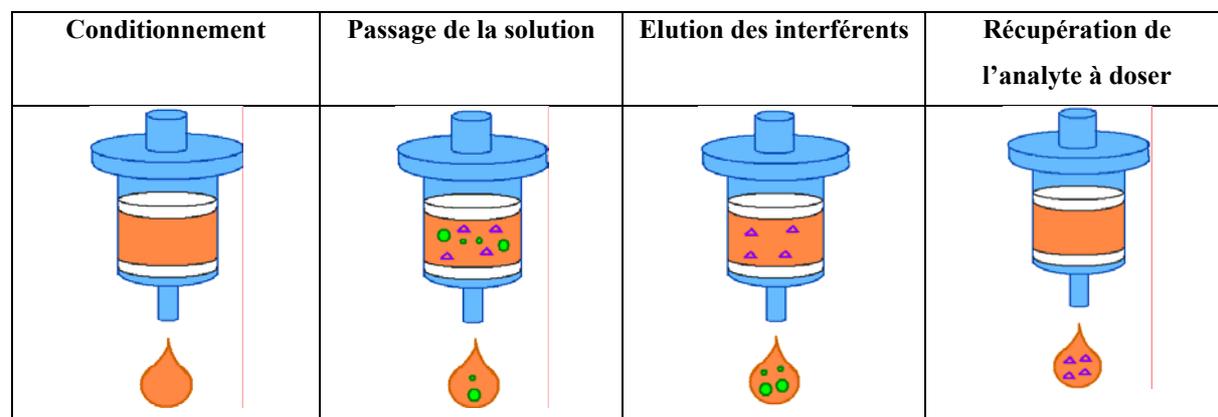


Figure 1: Etapes de l'extraction en phase solide.

Des lavages préliminaires du support sont nécessaires afin d'éliminer les contaminants éventuellement présents et l'air piégé dans les pores. Ainsi elle permet de favoriser les échanges avec l'adsorbant par mouillage du support et solvation des groupements fonctionnels. Après lavage du support solide, la solution à analyser est percolée à travers la cartouche qui renferme l'adsorbant. C'est au cours de cette étape que les analytes seront retenus sélectivement par le support solide.

Enfin, les analytes sont élués par l'ajout d'un solvant convenablement choisi ou par un mélange de solvants en jouant sur les interactions entre la phase solide et les analytes.

L'adsorption des analytes est un phénomène de surface par lequel les analytes vont être retenus à la surface de l'adsorbant selon des interactions plus ou moins fortes. Elles peuvent être physiques ou chimiques:

- *Adsorption physique*: ce mécanisme sera facilement réversible car les interactions mises en jeu sont des liaisons faibles (forces de Van der Waals).

Adsorption chimique: qui aboutit à la formation de liaisons chimiques ioniques ou covalentes entre l'analyte et le support solide¹⁸⁶.

2.2. Supports solides

De nombreux supports peuvent être utilisés en extraction en phase solide¹⁸⁷. Le choix du support solide est défini par un certain nombre de caractéristiques physiques et chimiques. On cite comme propriétés physiques: la porosité, le volume poreux, la surface spécifique, la stabilité thermique et mécanique qui agissent sur le pouvoir séparateur. L'hydrophilie, la stabilité chimique du support vis-à-vis des solutions acides ou basiques et des solvants organiques et la nature chimique du groupement greffé sont les principales propriétés chimiques qui influencent le choix du support.

Dans la littérature, différentes phases solides sont utilisées pour l'élimination de pesticides ou d'autres contaminants, elles sont classées selon la nature du support inorganique ou support organique. On peut citer comme supports inorganiques: les silices classiques et greffées^{188,189}, les oxydes métalliques (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO)¹⁹⁰. Comme support organique, on cite le charbon actif^{191,192}, les polymères naturels^{193,194} (cellulose, chitosane) ou synthétiques^{184,195} (Copolymères PS-DVB et leurs dérivés, polyacrylates et d'autres...).

Au laboratoire, dans le cadre de ce projet de thèse nous nous sommes intéressés au piégeage des pesticides en milieu aqueux par les matériaux hybrides inorganique/organique, dont le

pouvoir de rétention peut être modulé en fonction de la nature chimique de la substance greffée. Nous avons préparé des matériaux hybrides portant des motifs organiques azotés (amine ou guanidines) ou aromatiques (naphtalène, pyrène ...) en partant des oxydes de titane, d'aluminium et de zirconium. Nous avons comparé leur pouvoir d'adsorption avec deux supports commerciaux ($\text{SiO}_2\text{-C}_{18}$ (VARIAN Bond Elut 100 mg–1ml/Part N. 12102001) et Envi-Carb qui est un support commercial à base du charbon actif (SUPELCO Supelclean Envi-Carb 250mg–3ml/Part N. 57088)) qui sont les plus utilisés pour l'extraction de pesticides à partir de l'eau.

3. Résultats et discussions

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Pesticides et de Micro Polluants Organiques (LPMPO) de Pr. JABER Farouk (Beyrouth, Liban).

Le pouvoir d'adsorption des matériaux préparés a été testé sur 43 pesticides appartenant à différentes familles chimiques (Organophosphorés, Organochlorés, Carbamates,...) et qui sont parmi les pesticides les plus surveillés au Liban. Les formules et les structures des pesticides sont données dans **l'annexe 3, page 185**. La solution de dopage est de concentration égale à 10 ppm préparée dans l'acétonitrile.

Nous avons utilisé 2 méthodes d'introduction de l'échantillon contenant les analytes dans la cartouche SPE:

- directe: 40 μl d'une solution de pesticides dilués avec 3 mL de acétonitrile.
- indirecte: 40 μl d'une solution de pesticides dilués dans 3 mL d'eau.

L'élution des pesticides après percolation se fait par un mélange de deux solvants organiques de polarité moyenne l'acétonitrile et l'acétate d'éthyle. Le 2,2',5,5'-tetra-chloro-biphényl (PCB-52) est utilisé comme étalon d'extraction.

Il est important de signaler que tous les essais sont répétés deux fois et un étalon d'injection est introduit dans le mélange élué avant les analyses en chromatographie gazeuse couplée avec le spectromètre de masse.

3.1. Piégeages des pesticides par $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}$ et cartouche Envi-Carb.

Afin d'évaluer l'efficacité de la procédure d'extraction (mode d'introduction de pesticides, solvant de conditionnement et d'élution) les premiers travaux sont réalisés en utilisant SiO₂-C₁₈ et l'Envi-Carb (particules de charbon/NH₂ commercial) connu comme supports standard pour l'extraction des pesticides dans de nombreuses méthodes d'analyses. Les cartouches utilisées ont les caractéristiques suivantes: (SiO₂-C₁₈: cartouche de 1ml avec 100mg de support solide, Envi-Carb: cartouche de 3ml avec 250mg de support solide). Elles ont été utilisées selon les deux modes d'introduction de l'échantillon (direct ou indirect).

L'introduction directe de la solution de dopage de pesticides sur SiO₂-C₁₈ conduit à une rétention très faible pour la plupart des pesticides sauf pour l'hepta-chloro-endo. En revanche, l'introduction indirecte de la solution de dopage de pesticides (40µl dans 3 mL d'eau) permet de piéger d'une façon très remarquable les différents pesticides étudiés.

De plus, après évaluation des résultats de l'analyse, nous avons remarqué que le taux de rétention des pesticides augmente avec leur polarité. Ainsi, la rétention est pratiquement complète pour certains pesticides comme le malathion, l'hepta-chloro-endo, la beta-endosulfane, l'éthion, l'endo-sulfanesulfate, DDTpp, méthoxychlore. Elle varie entre 60 % et 80 % pour les Hexachlorobenzène, le pendiméthalin, DDDpp, bifenthrin et le tétraflifon. Mais cette rétention est inférieure à 50 % pour les autres pesticides (figure 2).

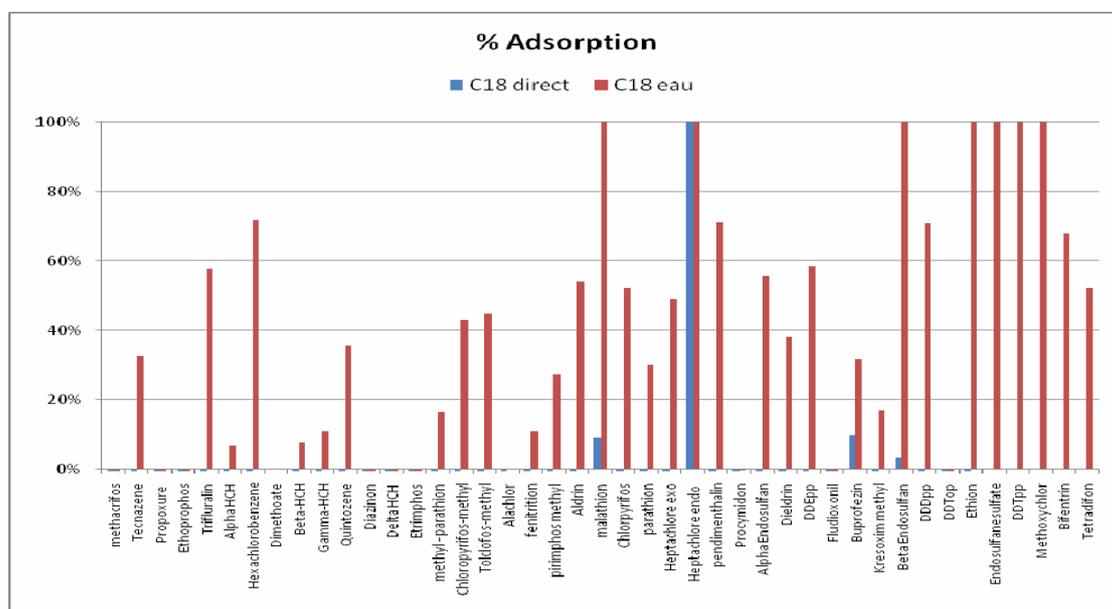


Figure 2: Résultats de rétention des pesticides par SiO₂-C₁₈ selon les deux modes d'injection.

Cette même étude a été réalisée avec la cartouche Envi-Carb; suivant les deux modes d'introduction, la rétention de pesticides est plus importante que celle observée sur la cartouche SiO₂-C₁₈, de plus, l'effet est plus prononcé en mode indirect. La rétention est totale

pour: tecnazène, hexa-chlorobenzène, quintozène, chloropyrifos-méthyl, fenitrothion, malathion, chloropyrifos, parathion, hepta-chlore endo, pendimenthalin, DDT_{op} dans les deux modes d'introduction.

Par contre, en mode indirect, alors que la rétention est complète pour quelques pesticides comme pour le méthyl-parathion, le tolchlofos-méthyl, pirimiphos-méthyl, α -endosulfan, dieldrin, fludoxonil, buprofezin, β -endosulfan, éthion, endosulfan-sulfate, DPT_{pp}, méthoxychlore, tetradifon, elle est moyenne, voire faible, en mode direct.

Une rétention de 60 % à 80 % pour quelques pesticides comme pour le trifluarin, étrimphos, aldrin, heptachlor-exo, DDE_{pp}, krésoxim-méthyl, DDD_{pp}, bifenthrin a été observée. La rétention est très faible pour les autres pesticides comme le trifluarine, le β , μ -HCH, diazinon, procymidone,alachlor.

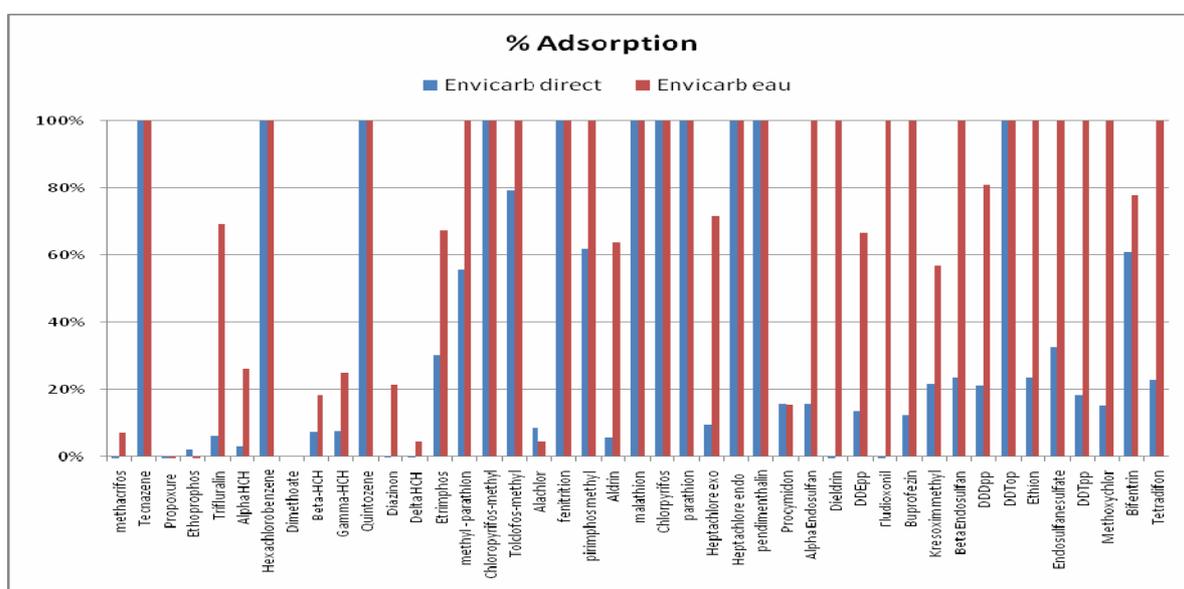


Figure 3: Résultats de rétention de pesticides par cartouche Envi-Carb selon les deux modes d'injection.

En conclusion, nous avons mis en évidence que la rétention et le piégeage des pesticides dépendent fortement du mode d'introduction de l'échantillon (direct ou indirect). La percolation de la solution contenant les pesticides suivant le mode indirect permet de les piéger d'une façon plus importante. La distribution entre eau/support favorise la fixation le support alors en présence de l'acétonitrile ce transfert est moins prononcé. Donc le mode indirect sera appliqué par la suite lors de l'évaluation des matériaux hybrides préparés au laboratoire.

3.2. Piégeages des pesticides par les matériaux hybrides

3.2.1. Généralité

Dans cette partie, nous avons évalué les capacités de piégeage des oxydes de titane, de zirconium et d'aluminium et de certains de leurs matériaux hybrides préparés au laboratoire vis-à-vis du même mélange de 43 pesticides appartenant à différentes familles chimiques. Pour chaque matériau, nous avons emprisonné 0.2g de « support » entre deux frittés dans une cartouche SPE de volume de réservoir de 1 mL. Un volume de 3 mL de la solution de pesticides (10 ppm) solubilisée dans l'eau est percolé à travers la cartouche. Dans toutes les expériences réalisées, les capacités d'adsorption des matériaux hybrides ont été comparées à celles des supports non greffés respectifs (i.e. TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3).

3.2.2. Matériaux à base de TiO_2

Les premiers travaux ont été réalisés avec les matériaux à base de TiO_2 (seul, amine@ TiO_2 (28), et biguanidine@ TiO_2 (34)). Les résultats indiquant le taux de piégeage de chaque pesticide sont donnés dans l'annexe 4, page 189.

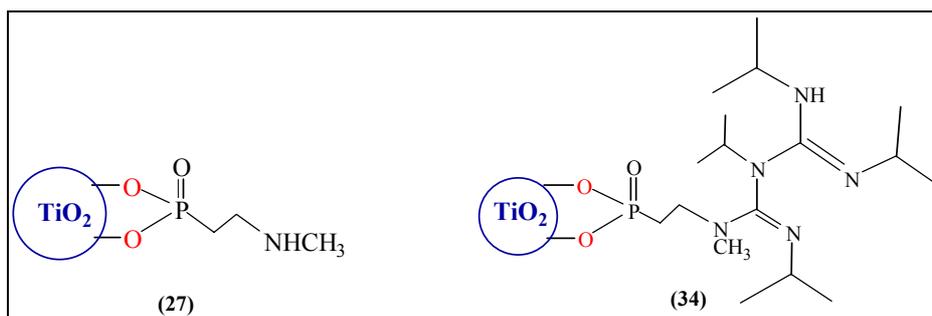


Figure 3: Structure des matériaux à base de TiO_2

Nous avons remarqué que le taux de rétention par TiO_2 et par le matériau amino@ TiO_2 est total pour quelques organothiophosphorés (malathion, parathion, méthacriphos, éthoprophos, diméthoate) et compris entre 60 % et 80 % pour les autres organothiophosphorés. Par contre, la rétention pour la plupart des organothiophosphorés par le biguanide@ TiO_2 est de 10 % à 20 % plus faible (Figure 4).

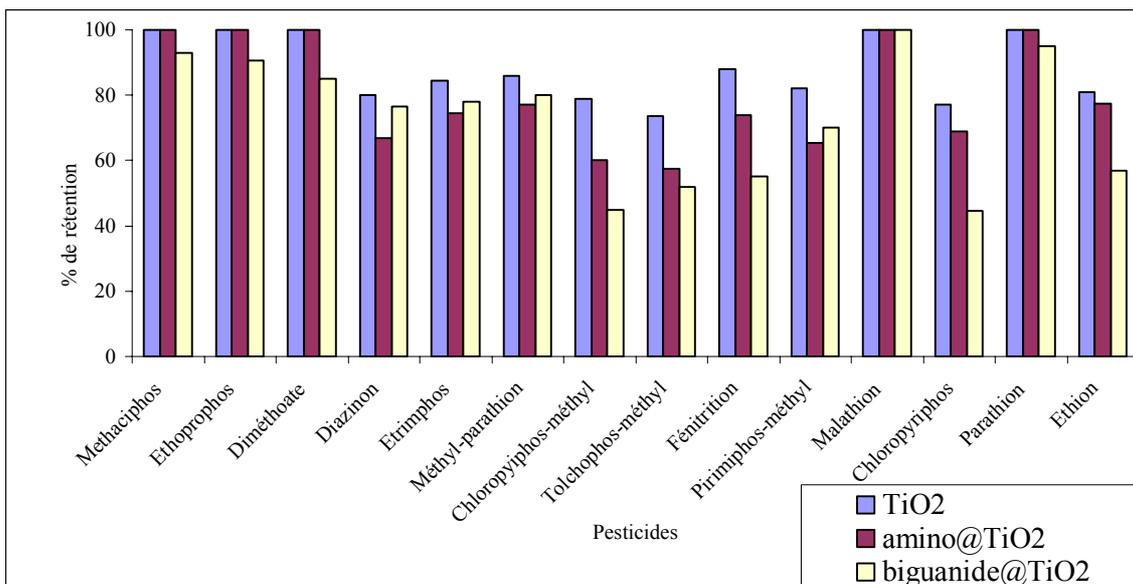


Figure 4: Comparaison de la rétention des organothiophosphonates par les supports à base de TiO₂.

D’autre part, les pesticides organochlorés HCH donnent des pourcentages de rétention par TiO₂ compris entre 80 % et 90 % et entre 70 % à 80 % pour les autres organochlorés (DDDpp, DDEpp, DDTop...). Ce taux diminue de 5 à 10 % avec amino@TiO₂. Avec le matériau biguanide@TiO₂ le taux de piégeage de HCH est proche de celui observé avec le TiO₂ (78 %-83 %), mais ce n’est pas le cas pour les autres organochlorés qui donnent des taux de rétention inférieurs à 55 % (figure 5).

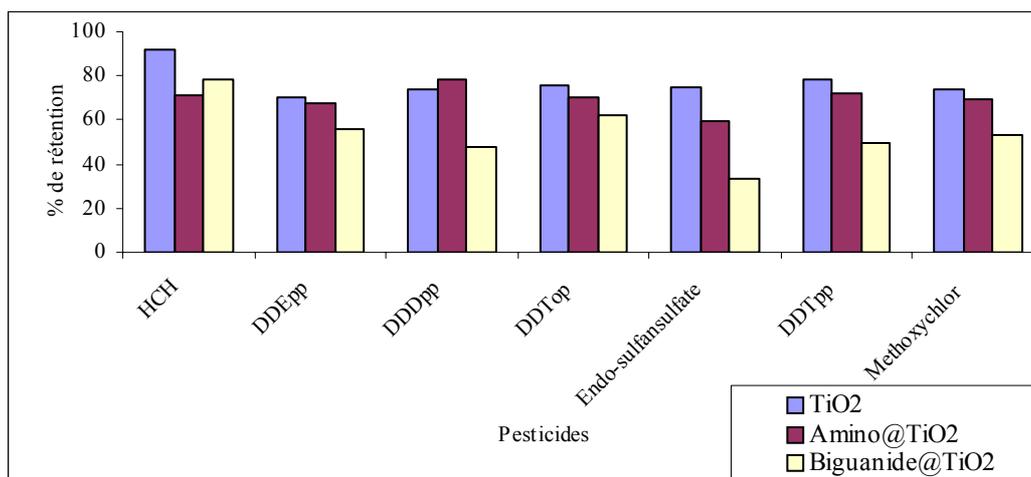


Figure 5: Comparaison de la rétention des organochlorés par les supports à base de TiO₂.

Le taux de piégeage des cyclodiènes varie d’une phase solide à l’autre (64 %-68 % avec TiO₂ à l’exception de β-endosulfane (50 %)), et il est situé entre 54 % et 62 % avec amino@TiO₂,

et de 50 %-56 % avec biguanide@TiO₂. Cependant l’Aldrin est un cas exceptionnel avec un taux de rétention supérieur à 60 % quel que soit le support utilisé (figure 6).

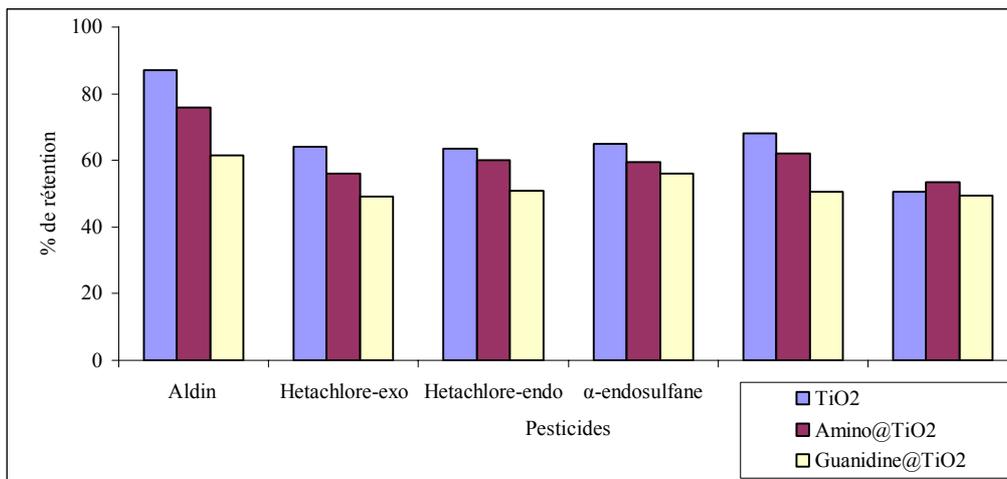


Figure 6: Comparaison de la rétention des Cyclodiènes par les supports à base de TiO₂.

Les autres pesticides qui appartiennent à différentes familles possèdent des taux de rétentions qui varient d’un support à l’autre. Par exemple, le taux de rétention de deux dinitroanilines (Tifluarin, Pendimethalin) est important avec TiO₂ (85 % et 76 %, respectivement). Avec l’amino@TiO₂ ce taux diminue et se situe entre 72 % et 75 % respectivement. Le taux de piégeage est moyen (60 %) pour les deux acaricides (Bifentrin, Tetradifon) quel que soit le support solide sauf pour le Tetradifon qui présente un taux de 76 % avec TiO₂. Les propoxure et procymidon présentent un taux de rétention élevé (>90 %) voire total avec le TiO₂. Les autres pesticides ont un taux de piégeage important avec TiO₂ (>80 %) et reste significatif avec amino@TiO₂ et biguanide@TiO₂ (> 65 %) (Figure 7).

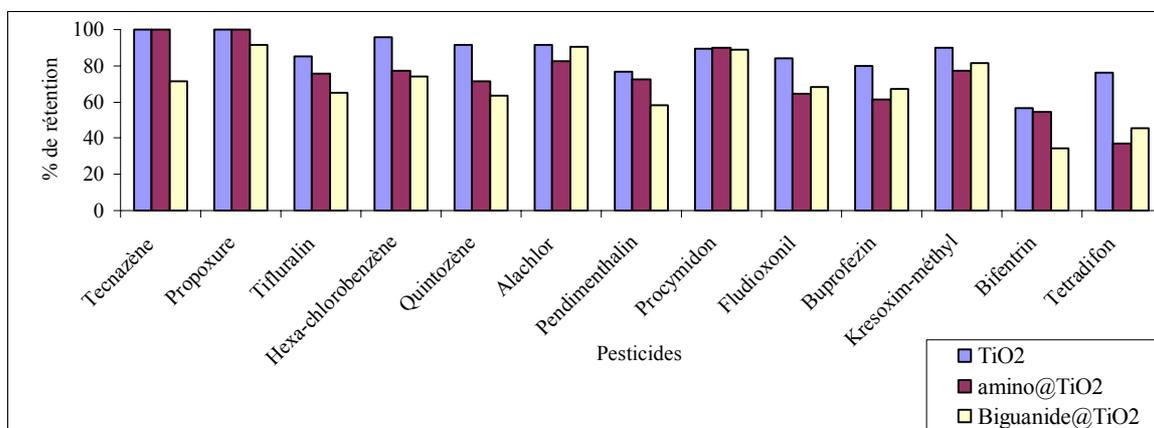


Figure 7: Comparaison de la rétention des autres pesticides par les supports à base de TiO₂.

On notera, que généralement, le biguanide@TiO₂ donne des taux de rétention plus faible que soit le pesticide considéré parmi les 43 pesticides étudiés.

En conclusion, tous les pesticides étudiés possèdent des taux de rétention plus importants avec le TiO₂ non greffé ce qui est probablement dû à la disponibilité de sites actifs hydroxylés et à la nature poreuse du support par rapport aux deux autres matériaux hybrides.

D'autre part, la nature chimique de pesticide est un paramètre important à prendre en considération lors de l'étude de fixation de pesticides. Nous avons remarqué, en effet, que la rétention des pesticides par les matériaux à base de TiO₂ dépend fortement de la polarité du pesticide, plus le pesticide est polaire plus sa rétention sera favorable.

3.2.3. Matériaux à base de ZrO₂

En parallèle, nous avons évalué les matériaux à base de ZrO₂. Les différents résultats obtenus sont donnés dans l'annexe 5, page 191.

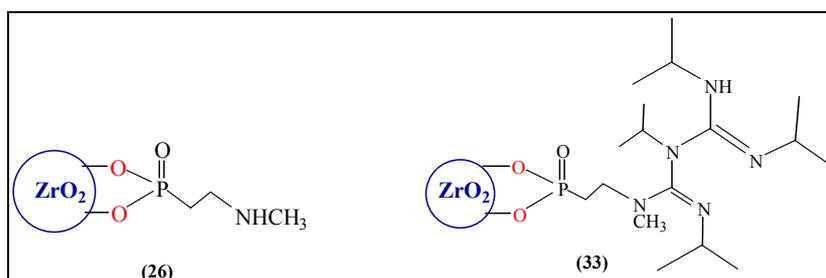


Figure 8: Structure des matériaux à base de ZrO₂

La figure 9 montre les taux de rétention des organothiophosphorés par ZrO₂ non greffé, amino@ZrO₂ et biguanide@ZrO₂.

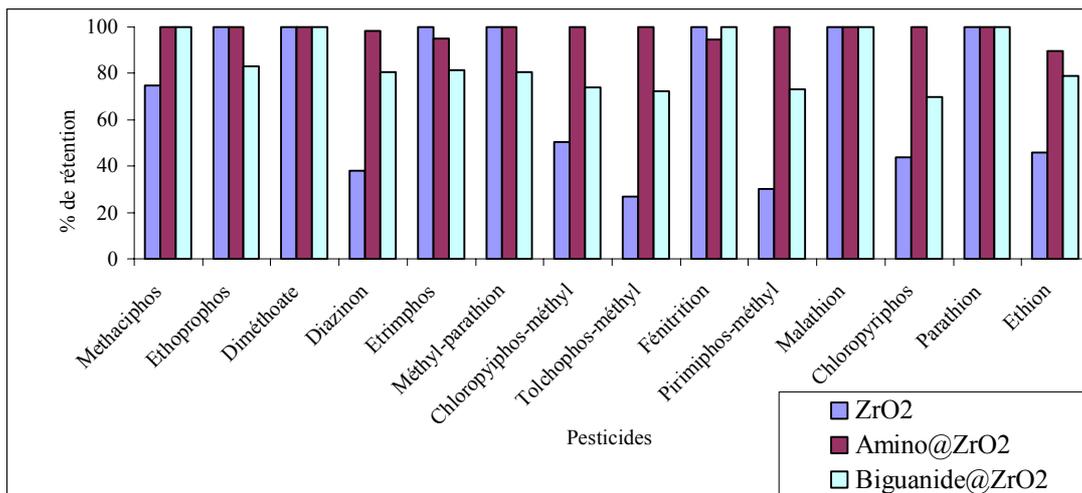


Figure 9: Comparaison de la rétention des organothiophosphonates par les supports à base de ZrO₂.

Un taux de rétention très important, voire total, est obtenu pour la plupart des organothiophosphorés par le matériau hybride amino@ZrO₂. Le matériau hybride biguanide@ZrO₂ donne un taux de rétention très élevés (>70 %) pour ces pesticides. La zirconium (ZrO₂) a un taux de rétention variable (>95 %) pour quelques pesticides mais ce taux est inférieur à 50 % pour: Diazinon, Pirimiphos-méthyle, Chloropyriphos, ethion, Tochlophos-méthyle (figure 9).

Pour les organochlorés le taux de rétention est variable d'un support à l'autre (figure 10).

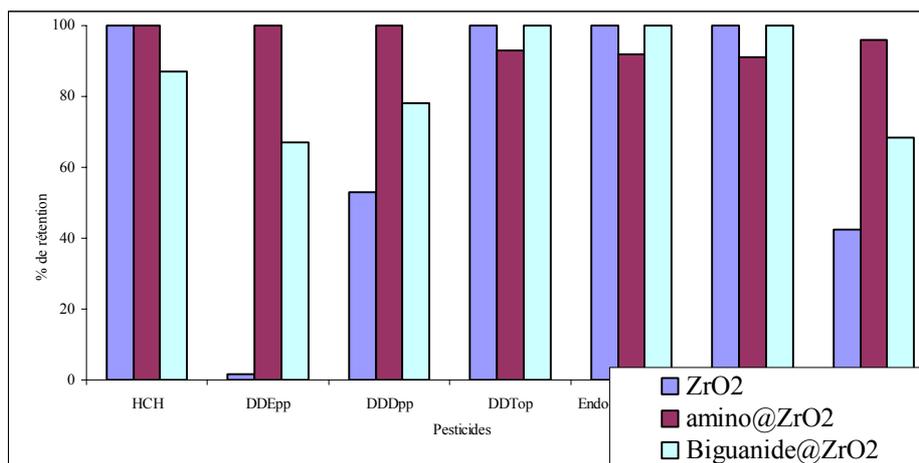


Figure 10: Comparaison de la rétention des organochlorines par les supports à base de ZrO₂.

Le matériau amino@ZrO₂ retient d'une façon importante, voire totale, la plupart des organochlorés (i.e. 91 %-100 %). Nous avons remarqué, aussi, un taux de rétention négligeable pour le DDEpp (1.5 %) par ZrO₂. Le biguanide@ZrO₂ donne un taux de rétention

important pour la plupart des organochlorés (>65 %). La rétention est totale pour l'endo-sulfane et le DDTpp. Comme dans le cas des organochlorés la rétention de cyclodiènes est très variable en fonction des matériaux (Figure 11).

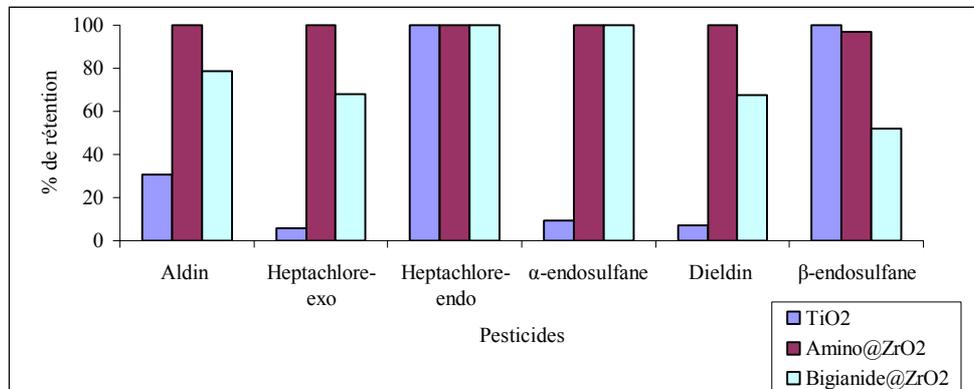


Figure 11: Comparaison de la rétention des cyclodiènes par les supports à base de ZrO₂.

Comme la figure (11) le montre la rétention des différents cyclodiènes par ZrO₂ est faible (<30 %) sauf pour l'Heptachlore-endo et β-endo-sulfane où les taux de rétention sont totales. L'amino@ZrO₂ retient d'une manière totale tous les cyclodiènes. Le matériau biguanide@ZrO₂, comme dans le cas des organochlorés, donne des taux de rétention variable en fonction de la structure des pesticides. Par exemple le taux de rétention de l'α-endosulfane est total par contre celui de β-endosulfane est moyen (52 %).

Les autres pesticides qui appartiennent à différentes familles montrent des taux de rétention très différents d'un support à l'autre (figure 12).

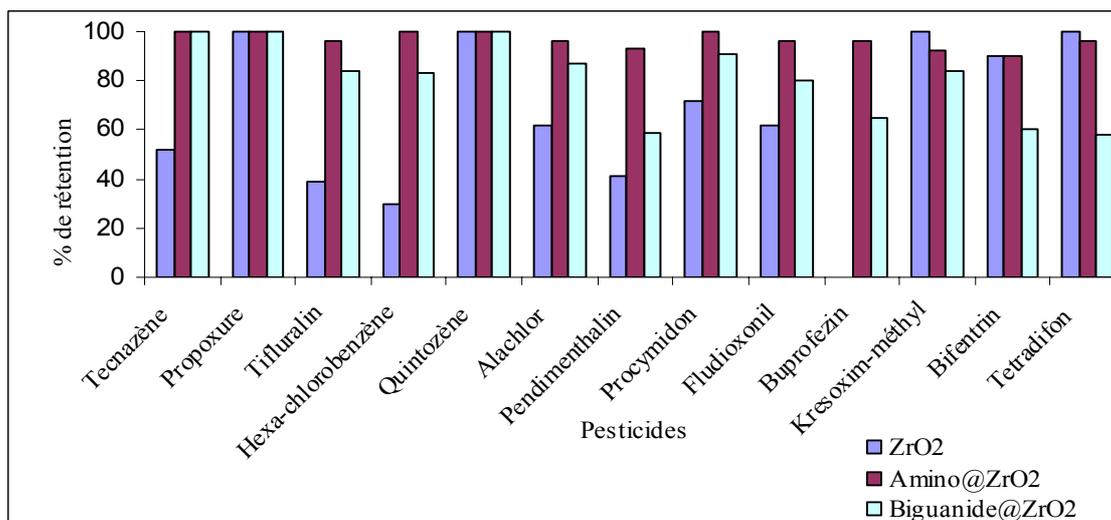


Figure 12: Comparaison de la rétention des pesticides par les supports à base de ZrO₂.

En règle générale, l' amino@ZrO₂ permet le meilleur taux de rétention des différents pesticides. Ainsi, la fonctionnalisation de ZrO₂ par des aminophosphonates améliore considérablement le piégeage des pesticides par rapport à ZrO₂ non greffé pour le mélange de 43 pesticides étudiés.

3.2.4. Matériaux à base de Al₂O₃

Les mêmes travaux ont été faits avec le Al₂O₃ non greffé et amino@Al₂O₃ (30) en travaillant dans les mêmes conditions. Les différents résultats de piégeage des pesticides par ces matériaux sont donnés dans l'annexe 6, page 193.

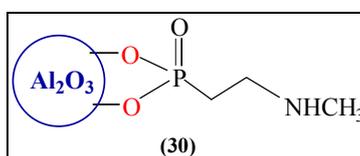


Figure 13: Structure de matériau (amino@Al₂O₃).

L'analyse des résultats montre (**Annexe 6**) que sur les 43 pesticides étudiés, Al₂O₃ piège d'une façon efficace tous les pesticides quel que soit la famille, par contre amino@Al₂O₃, tout comme dans le cas de amino@TiO₂ à un taux de rétention moyen pour la plupart des pesticides.

3.2.5. Comparaisons

Afin de conclure sur l'efficacité respective des matériaux oxydes et hybrides synthétisés pour la rétention de pesticides, une comparaison de leur pouvoir de rétention est indispensable d'abord entre eux, ensuite avec le support le plus utilisé pour le piégeage de pesticides, le charbon actif.

Les matériaux hybrides considérés pour faire la comparaison sont ceux qui ont donnés les taux de rétention les plus importants. Les matériaux sélectionnés sont TiO₂, l' amino@ZrO₂ et Al₂O₃. La comparaison a été faite sur tous les pesticides appartenant à différentes familles chimiques.

3.2.5.1. Organothiophosphoré

La comparaison de la rétention des quelques organothiophosphorés de polarités différents par les matériaux TiO_2 , Al_2O_3 , amino@ ZrO_2 , et l'Envi-Carb (figure 14) montre une bonne rétention des organothiophosphorés par la plupart des supports solides à l'exception du charbon actif (Envi-Carb). Nous avons remarqué que l'Envi-Carb a un taux de rétention faible pour les organothiophosphorés de faibles polarités (Methacriphos (7 %), Ethoprophos (17 %), Diazonon (21 %)). On notera que le taux de rétention de organothiophosphorés est supérieur à 95 % en utilisant amino@ ZrO_2 .

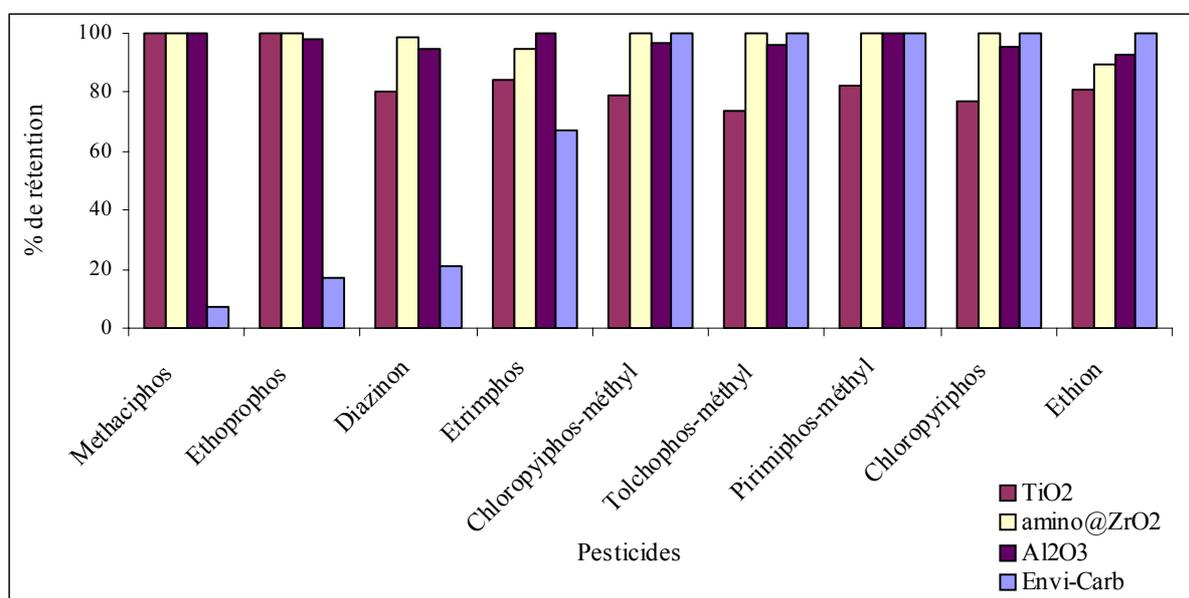


Figure 14: Comparaison de la rétention des Organothiophosphorés.

3.2.5.2. Organochlorés

Comme dans le cas des organothiophosphorés, la même étude a été faite avec quelques organochlorés sélectionnés avec les mêmes supports solides (figure 15).

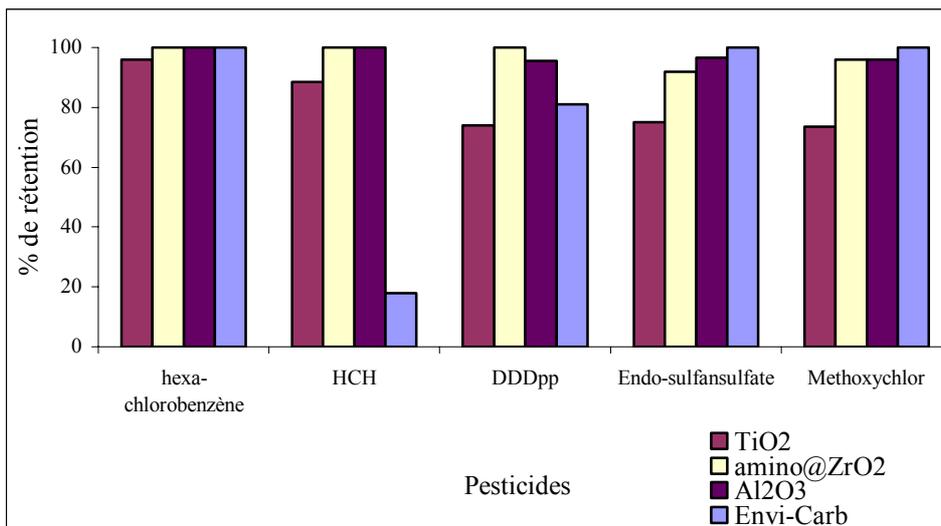


Figure 15: Comparaison de la rétention des Organochlorés.

La rétention des organochlorés est très élevée par tous les matériaux (TiO₂, Al₂O₃, et amino@ZrO₂). Elle est particulièrement plus importante que celle observée avec l’Envi-Carb comme support solide surtout pour le HCH où le taux de rétention est inférieur 20 % avec le charbon actif. Ainsi, le support basé sur l’amino@ZrO₂ où le taux de rétention est élevé (>95 %) constitue la meilleure phase solide pour la rétention de ce genre des pesticides sélectionnés.

3.2.5.3. Cyclodiène

La comparaison de la rétention des cyclodiènes a été faite avec les mêmes supports solides (figure 16).

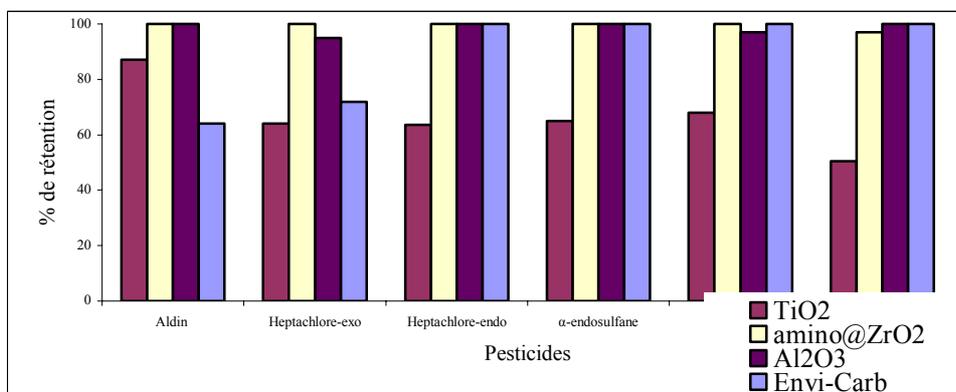


Figure 16: Comparaison de la rétention des cyclodiènes.

Les cyclodiènes ont des taux de rétentions variables d'un support à un autre, mais dans ce cas l'aminophosphonate@ZrO₂ et Al₂O₃ donnent des rétentions quasi-totales pour la plupart des pesticides de cette famille.

3.2.5.4. Autres pesticides

La comparaison de la rétention des pesticides qui appartient aux différentes familles a été faite avec les mêmes matériaux. Les différents résultats obtenus sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 1: Pourcentages de piégeage des pesticides par différents supports solides.

Pesticides	Familles	Taux de piégeage			
		TiO ₂	(26)	Al ₂ O ₃	Envi-Carb
Tecnazène	Aromatique	100	100	100	100
Propoxure	Carbamate	100	100	97	17
Tifluralin	Dinitroaniline	85	96	98	69
Quintozène	Aromatique	91	100	100	100
Alachlor	Chloroacétaniline	91	96	97	5
Pendiméthalin	Dinitroaniline	76	93	95	100
Procymidon	Dichlorophenyl	89	100	97	15
Fludioxonil	Pyrrôle	84	96	97	100
Buprofézin	thiadiazinanone	80	96	95	100
Kresoxim-méthyl	Imino-aromatique	90	92	97	57
Bifentrin	diméthylcycloprop anecarboxylate	56	90	95	78
Tétradifon	sulfone	76	96	95	100

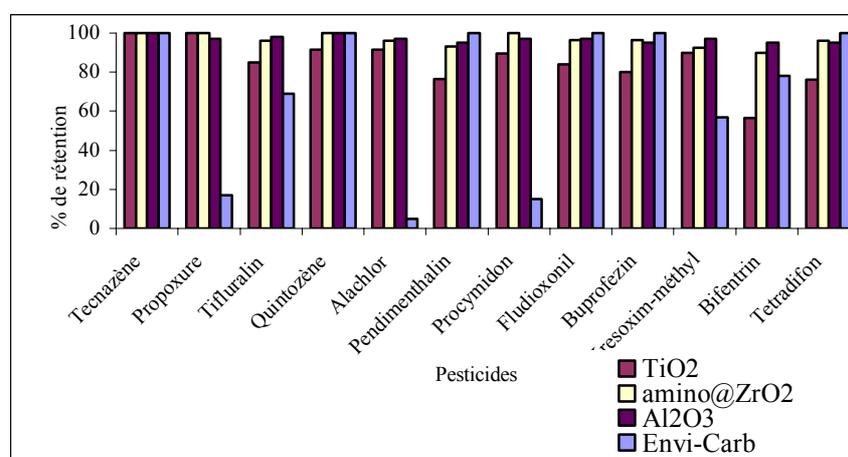


Figure 17: Comparaison de la rétention des pesticides

La figure 17 montre une bonne rétention de la plupart des pesticides appartenant à différentes familles chimiques par les supports solides utilisés préparés au laboratoire. Par contre, on remarque que l'Envi-Carb présente une mauvaise rétention pour l'alachlor (5 %), et le propoxure (17 %).

3.2.5.4. Complémentarité

Comme nous avons vu dans la plupart de cas, l'Envi-Carb, un support solide à base de charbon actif présente généralement un taux de rétention important pour les différents pesticides. Par contre ce taux est faible pour quelques pesticides (Alachlor, α , β , γ , δ HCH, l'Ethoprophos...), domaines où les amino@ZrO₂, Al₂O₃ et TiO₂ présentent des retentions nettement plus importantes.

Si l'on compare les retentions de pesticides appartenant à différentes familles en choisissant un à trois de polarités différents. (Tableau 2 et figure 18).

Tableau (2): Pourcentages de piégeage des pesticides par différents supports solides.

Pesticides	Familles	Taux de piégeage			
		(28)	(26)	(30)	Envi-Carb
Méthacriphos	Oganothiophosphorés	100	100	100	7
Malathion		100	100	100	64
Ethion		77	89	64	100
HCH	Organochlorés	68	100	93	17
DDEpp		68	100	67	100
Méthoxychlor		69	96	59	100
Aldrin	Cyclodiènes	76	100	65	100
Dieldrin		62	100	62	100
α -endosulfane		60	100	66	100
Tecnazène	Aromatique	100	100	82	100
Alachlor	Choroacétanilide	82	96	96	100
Procymidon	Dichlorophenyl	90	100	98	100
Kresoxim-méthyl	Imino-aromatique	77	92	91	57
Bifentrin	dimethylcyclopropanecarb oxylate	54	90	50	78

(26): amino@ZrO₂; (28): amino@TiO₂; (30): amino@Al₂O₃

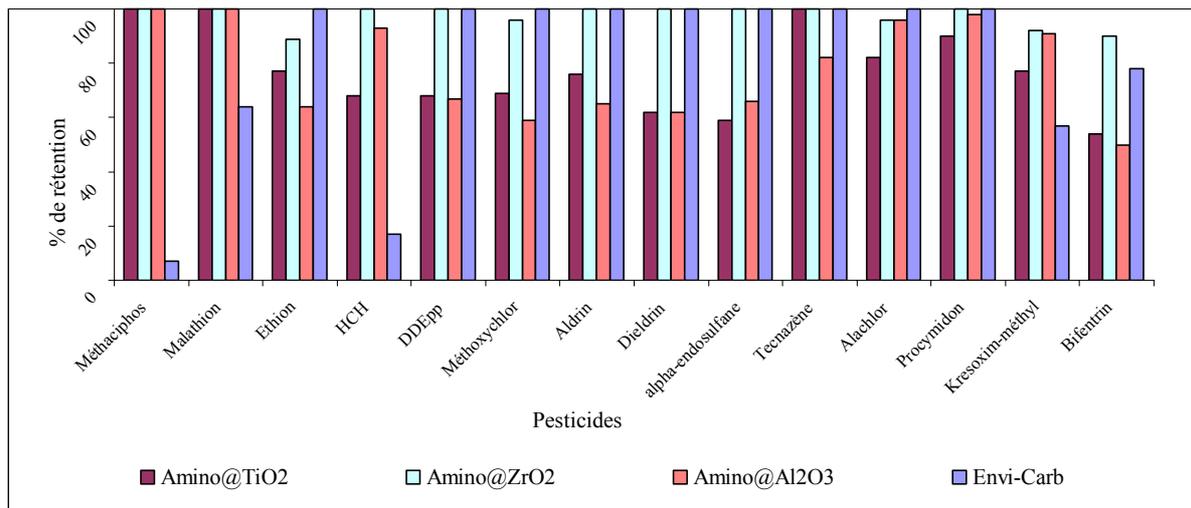


Figure 18: Comparaison de la rétention de pesticides de différentes familles.

On suppose que l'Envi-Carb et les matériaux hybrides préparés au laboratoire sont complémentaires l'un avec l'autre pour le piégeage des pesticides quelle que soit leur famille. Dans certains cas l'Envi-Carb, ne retient pas totalement les pesticides alors que les matériaux hybrides le font, ce qui témoigne de leur importance pour augmenter l'efficacité de piégeage des pesticides ou bien réaliser des extractions plus sélectives pour quelques pesticides donnés.

En fin, l'amino@ZrO₂ a un taux de rétention le plus important par rapport à l'amino@TiO₂ et l'amino@Al₂O₃ qui ont un taux de piégeage moyen.

4. Conclusion

L'étude de pouvoir piégeage des pesticides, existant en milieu aqueux à l'état de traces, par des matériaux hybrides a été réalisée en adoptant le protocole employé en SPE (conditionnement, fixation, lavage et élution). Tous les paramètres qui influencent le pouvoir de fixation ont été évalués sur des supports commerciaux connus pour leur bon pouvoir de rétention de pesticides dans l'eau comme le Si-C₁₈ et l'envi-carb.

Après adoption et validation d'un protocole complet pour la fixation et l'élution de pesticides choisis sur les supports commerciaux sélectionnés (mode de dopage, nature de solvant, volume d'élution, vitesse d'élution, etc...) l'étude a été translatée aux supports hybrides préparés au laboratoire.

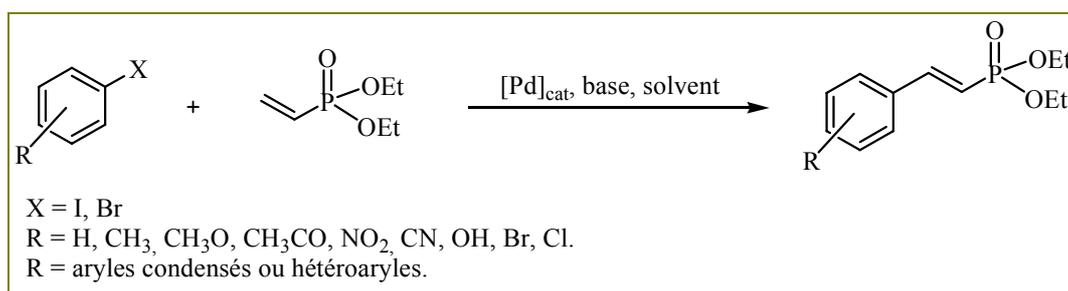
Ayant adopté le même protocole expérimental de fixation et d'élution, l'évaluation du pouvoir de rétention des matériaux hybrides et sa comparaison avec les résultats obtenus avec les matériaux commerciaux et entre eux montre que amino@ZrO₂ est le matériau synthétisé le plus performant en raison de son pouvoir de rétention élevé sur toutes les familles de pesticides considérées pour l'étude. L'amino@ZrO₂ présente, en effet, un avantage remarquable pour la rétention où l'envi-carb, l'adsorbant le plus employé, ne pourra pas donner une élimination complète de certains pesticides comme c'est le cas avec le propoxur, l'alachor et le procymidone.

Il faut souligner que la synthèse des matériaux hybrides avec Al₂O₃ et TiO₂ n'a pas apporté globalement des améliorations sur le taux de rétention par rapport aux oxydes correspondants pour les pesticides testés. Bien entendu, et comme mentionné au début de ce chapitre, le nombre de molécules actives dans la famille des pesticides connus mondialement est énorme et les expériences réalisées sont limitées sur 43 pesticides uniquement. D'autres essais sur d'autres molécules semblent intéressants afin d'évaluer la capacité de rétention de ces matériaux hybrides avec d'autres pesticides, ou d'autres polluants organiques.

Conclusion générale

Dans le cadre de notre étude la synthèse de matériaux hybrides « inorganique-organique » était ciblée. Nous avons exploré deux voies de synthèse le procédé sol-gel et la modification de surface par greffage de molécules organiques. Dans ces matériaux, la partie organique est formée soit de motifs aromatiques, soit des motifs azotés.

Ainsi, afin de préparer ces matériaux hybrides, il a été nécessaire d'étudier la synthèse des précurseurs organiques. En ce qui concerne les motifs aromatiques, nous avons mis en œuvre une stratégie catalytique basée sur la réaction de couplage palladocatalysée de Heck entre le vinylphosphonate de diéthyle avec des halogénures d'aryles (réaction 1).



Réaction 1: Couplage vinylphosphonate avec des halogénure d'aryles ou hétéroaryles.

Cette voie de synthèse nous a permis de préparer des produits propres avec de bons rendements (55 %-70 %). Afin d'optimiser la réaction, différents précurseurs à base de palladium homogènes ont été engagés parmi lesquels le palladacycle d'Herrmann et le système Pd(OAc)₂/PPh₃. La mise au point de la réaction a été menée sur le couplage du vinylphosphonate de diéthyle avec l'iodobenzène et le bromobenzène en évaluant différentes bases classiquement utilisées dans la réaction de Heck (K₂CO₃, K₃PO₄, NaOAc, NEt₃) dans le DMF. Les résultats montrent que K₂CO₃ associé au palladacycle d'Herrmann donne les meilleures conversions quelle que soit la température de la réaction (140°C, 110°C). Une fois ces conditions validées, elles ont été appliquées à une large gamme d'halogénures d'aryles ou hétéroaryles condensés donnant des rendements isolés élevés (>60 %).

Parallèlement, différents bromures ou iodures d'aryles substitués par des groupements donneurs ou attracteurs ont été engagés dans cette réaction. Les iodures d'aryles et les bromures d'aryles substitués par des groupements attracteurs (NO₂, CF₃, COCH₃,...) montrent de bonnes réactivités quelle que soit la position du substituant. Par contre les bromures d'aryles substitués par des groupements donneurs (CH₃, OCH₃...) montrent des réactivités modestes (<40 %) même à température élevée (140°C).

Les inconvénients liés à l'utilisation de catalyseurs homogènes reposent sur les difficultés de séparation après réaction et la contamination possible des produits finaux. Pour résoudre ces

inconvenients, nous avons développé l'utilisation de catalyseurs hétérogènes dans cette réaction. Trois catalyseurs ont été évalués dont deux sont préparés au laboratoire ($[Pd]/NaY$, $Pd^{(II)}/SiO_2$) et leur activité a été comparée à celle d'un Pd/C à 10 % de palladium commercial. Les résultats obtenus sont très intéressants, puisque le $[Pd]/NaY$ même utilisé à de faibles taux de palladium (0.25mol %) montre des très bonnes réactivités.

En complément de cette démarche, nous avons mis au point une nouvelle voie d'accès à des cinnamaldéhydes et acides 3-arylpropanoïques qui répond à l'un des concepts de la chimie verte qui correspond à l'utilisation de l'eau comme solvant dans la réaction d'arylation palladocatalysée du diéthylacétale de l'acroléine par des halogénures d'aryles.

Différents catalyseurs homogènes ont été engagés dans cette étude (palladacycle d'Herrmann, $Pd(OAc)_2$, $PdCl_2$, $Pd(NH_3)_4Cl_2$...). Les meilleurs résultats ont été obtenus en travaillant avec les sels de palladium comme précurseurs catalytique.

L'effet de la base qui est très important a été particulièrement étudié. Elle joue un rôle très remarquable sur la réactivité et la sélectivité de la réaction. En titre d'exemple l'utilisation de $NaOAc$ comme base donne des faibles conversions, le cinnamaldéhyde (2) étant le produit majoritaire dans la plupart des cas. En soulignera que les faibles conversions observées en présence de $NaOAc$ comme base ont été résolues par l'utilisation de β -cyclodextrines natives ou modifiées. En revanche, l'utilisation de bases aminées (NEt_3 , $NH(i-Pr)_2$, $NEt(i-Pr)_2$) conduise à de bonnes conversions (>70 %) mais la formation de l'ester propanoïque est majoritaire. Ceci est particulièrement prononcé avec l'utilisation de $NH(i-Pr)_2$ (Figure 1). L'effet du taux de cyclodextrines ajouté en milieu réactionnel a été étudié, montrant l'influence positive de l'ajout de cette dernière.

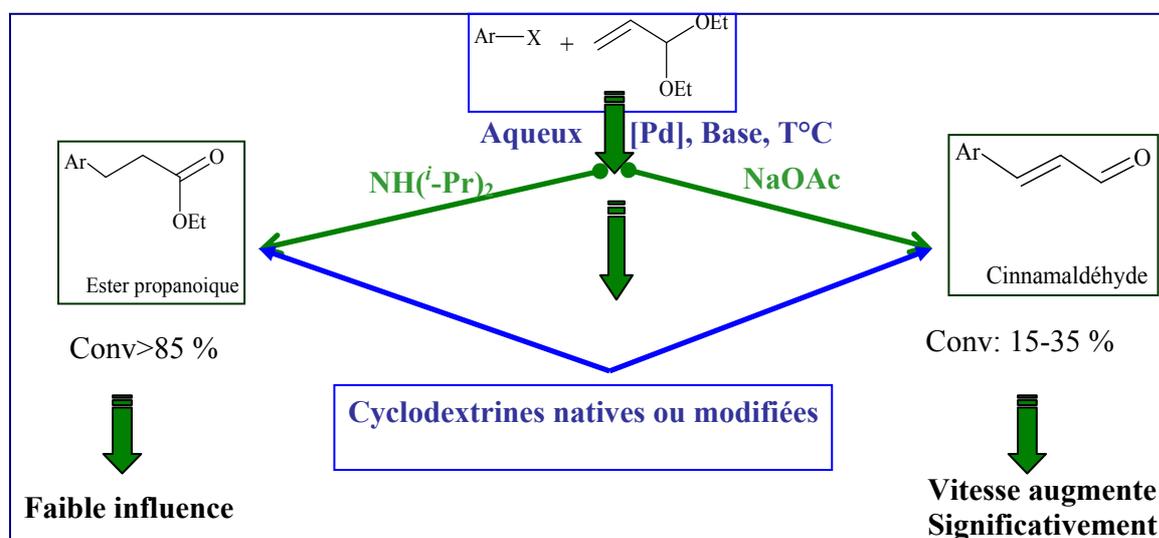
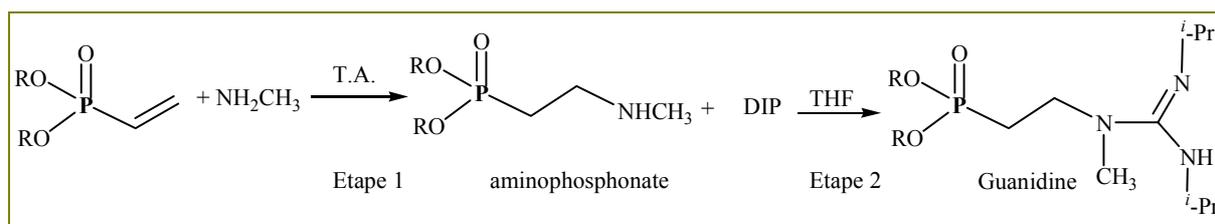


Figure 1: Schéma générale de la réaction de Heck en milieu aqueux.

Les conditions de la réaction de couplage du diéthylacétale de l'acroléine avec l'iodobenzène étant optimisées, les études suivantes ont concerné l'application de cette méthodologie à une large gamme d'iodures et bromures d'aryles ou hétéroaryles. Dans la plupart des cas, les iodures donnent de bons résultats. En ce qui concerne les bromures, les résultats sont plus limités en raison de leur faible réactivité intrinsèque. Une étude sur l'utilisation de catalyseurs hétérogènes ([Pd]/NaY, Pd/C) pour cette réaction a été faite, montrant une bonne activité catalytique pour le [Pd]/NaY même à de faibles taux de palladium. Là aussi, l'ajout de cyclodextrines permet d'améliorer notablement les conversions.

Pour les matériaux basés sur un motif azoté, les précurseurs ont été préparés en deux étapes: la synthèse d'un aminophosphonate de diéthyle par addition nucléophile du méthylamine sur le vinylphosphonate de diéthyle suivi de la condensation du diisopropylcarbodiimide (DIP) pour donner la guanidine (réaction 2).



Réaction 2: Synthèse du motif organique azoté.

Les aminophosphonates sont obtenus avec de bons rendements, mais les homologues supérieurs (guanidine et biguanide) obtenus par condensation avec le DIP sont obtenus avec des rendements moyens en raison de l'instabilité des produits lors de purification.

Néanmoins, les matériaux hybrides ont été préparés par greffage du motif organique à la surface des oxydes métalliques (TiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2). Pour les dérivés aromatiques et aminophosphonates, des taux de greffage importants ont été obtenus validant cette approche.

En revanche, pour les guanidines ou biguanides, des taux de greffage moyens ont été observés dû à la sensibilité de la partie organique (figure (2)).

Ceci nous a amené à proposer une voie alternative consistant à condenser le DIP sur l'aminophosphonate greffé. Les résultats montrent la formation de biguanides dans la plupart des cas (figure 2).

Références

- (1) Heck, R. F.; Nolley, J. P. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322.
- (2) Heck, R. F. *Accounts of Chemical Research* **1979**, *12*, 146-151.
- (3) Heck, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6896-6901.
- (4) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- (5) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437-3440.
- (6) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
- (7) Stille, J. K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508-524.
- (8) Mizoroki, T.; Mori, K.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1971**, *44*, 581.
- (9) Mori, K.; Mizoroki, T.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1973**, *46*, 1505-8.
- (10) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009-3066.
- (11) Dounay, A. B.; Overman, L. E. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2945-2964.
- (12) Najera, C.; Botella, L. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9688-9695.
- (13) Zapf, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5394-5399.
- (14) Overman, L. E.; Watson, D. A. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2587-2599.
- (15) Cabri, W.; Candiani, I.; Bedeschi, A.; Penco, S.; Santi, R. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1481-1486.
- (16) Noel, S.; Luo, C.; Pinel, C.; Djakovitch, L. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1128-1140.
- (17) Karabelas, K.; Westerlund, C.; Hallberg, A. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3896-3900.
- (18) Amatore, C.; Jutand, A. In *Acc. Chem. Res.* 2000; Vol. 33, p 314-321.
- (19) Spencer, A. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *258*, 101-108.
- (20) Spencer, A. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, 115-120.
- (21) Reetz, M. T.; Westermann, E.; Lohmer, R.; Lohmer, G. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8449-8452.
- (22) Reetz, M. T.; Demuth, R.; Goddard, R. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7089-7092.
- (23) van Leeuwen, P. W. N. M.; van Strijdonck, G. P. F.; Boele, M. D. K.; Kamer, P. C. J.; de Vries, J. G. *Book of Abstracts, 217th ACS National Meeting, Anaheim, Calif., March 21-25 1999*, INOR-447.
- (24) Christmann, U.; Vilar, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 366-374.
- (25) Lemhadri, M.; Battace, A.; Zair, T.; Doucet, H.; Santelli, M. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2270-2281.
- (26) Lemhadri, M.; Doucet, H.; Santelli, M. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11533-11540.
- (27) Battace, A.; Feuerstein, M.; Lemhadri, M.; Zair, T.; Doucet, H.; Santelli, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 3122-3132.
- (28) Moore, L. R.; Shaughnessy, K. H. *Org. Lett.* **2003**, *6*, 225-228.
- (29) Genet, J. P.; Blart, E.; Savignac, M. *Synlett* **1992**, 715-17.
- (30) Herrmann, W. A.; Brossmer, C.; Öfele, K.; Reisinger, C.-P.; Priermeier, T.; Beller, M.; Fischer, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1844-1848.
- (31) Beller, M.; Fischer, H.; Kühlein, K.; Reisinger, C. P.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 257-259.
- (32) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4055-4082.
- (33) Alonso, D. A.; Najera, C.; Pacheco, M. C. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1823-1826.
- (34) Alonso, D. A.; Najera, C.; Pacheco, M. C. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5588-5594.
- (35) de Vries, A. H. M.; Mulders, J. M. C. A.; Mommers, J. H. M.; Henderickx, H. J. W.; de Vries, J. G. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3285-3288.
- (36) De Vries, J. G. *Dalton Trans.* **2006**, 421-429.
- (37) Jeffery, T. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2667-2670.
- (38) Jeffery, T. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10113-10130.
- (39) Bumagin, N. A.; More, P. G.; Beletskaya, I. P. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, 397-401.
- (40) Zhang, G.; Zhou, H.; Hu, J.; Liu, M.; Kuang, Y. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1428-1432.
- (41) Calo, V.; Nacci, A.; Monopoli, A.; Cotugno, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6101-6103, S6101/1-S6101/4.
- (42) De Vries, A. H. M.; Parlevliet, F. J.; Schmieder-Van De Vondervoort, L.; Mommers, J. H. M.; Henderickx, H. J. W.; Walet, M. A. M.; De Vries, J. G. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 996-1002.
- (43) Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Köcher, C.; Artus, G. R. *J. Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1995**, *34*, 2371-2374.
- (44) Wolfgang, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309.

- (45) Yang, C.; Nolan, S. P. *Synlett* **2001**, 1539-1542.
- (46) Lebel, H.; Janes, M. K.; Charette, A. B.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5046-5047.
- (47) de Vries, J. G. *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1086-1092.
- (48) Blaser, H.-U.; Indolese, A.; Naud, F.; Nettekoven, U.; Schnyder, A. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *46*, 1583-1598.
- (49) Bhanage, B. M.; Arai, M. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2001**, *43*, 315 - 344.
- (50) Biffis, A.; Zecca, M.; Basato, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *173*, 249-274.
- (51) Julia, M.; Duteil, M. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2790.
- (52) Julia, M.; Duteil, M.; Grard, C.; Kuntz, E. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2791-2794.
- (53) Heidenreich, R. G.; Krauter, J. G. E.; Pietsch, J.; Köhler, K. *J. of Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182-183*, 499-509.
- (54) Djakovitch, L.; Koehler, K.; de Vries, J. G. *Nanopart. Catal.* **2008**, 303-348.
- (55) Zhao, F.; Arai, M. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2004**, *81*, 281-289.
- (56) Kaneda, K.; Higuchi, M.; Imanaka, T. *J. Mol. Catal.* **1990**, *63*, L33-L36.
- (57) Wagner, M.; Köhler, K.; Djakovitch, L.; Weinkauff, S.; Hagen, V.; Muhler, M. *Top. Catal* **2000**, *13*, 319-326.
- (58) Djakovitch, L.; Wagner, M.; Hartung, C. G.; Beller, M.; Koehler, K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *219*, 121-130.
- (59) Cwik, A.; Hell, Z.; Figueras, F. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 523-530.
- (60) Djakovitch, L.; Wagner, M.; Kohler, K. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 225-234.
- (61) Djakovitch, L.; Koehler, K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *142*, 275-284.
- (62) Corma, A.; García, H.; Leyva, A.; Primo, A. *Appl. Catal. A: General* **2003**, *247*, 41-49.
- (63) Augustine, R. L.; O'Leary, S. T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *95*, 277-285.
- (64) Augustine, R. L. *Catal. today* **1992**, *12*, 139-151.
- (65) Shmidt, A. F.; Smirnov, V. V.; Starikova, O. V.; Elaev, A. V. *Kinet. Catal.* **2001**, *42*, 199-204.
- (66) Zhao, F.; Murakami, K.; Shirai, M.; Arai, M. *J. Catal.* **2000**, *194*, 479-483.
- (67) Kohler, K.; Kleist, W.; Prockl, S. S. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1876-1883.
- (68) Pröckl, S. S.; Kleist, W.; Gruber, M. A.; Köhler, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1881-1882.
- (69) Arcadi, A.; Marinelli, F.; Cacchi, S. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, c27-c32.
- (70) Bumagin, N. A.; Bykov, V. V.; Sukhomlinova, L. I.; Tolstaya, T. P.; Beletskaya, I. P. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *486*, 259-262.
- (71) Zhao, F.; Shirai, M.; Arai, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *154*, 39-44.
- (72) Alacid, E.; Nájera, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 3102-3106.
- (73) Botella, L.; Najera, C. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4360-4369.
- (74) Nejjar, A.; Pinel, C.; Djakovitch, L. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 612-619.
- (75) Nájera, C.; Botella, L. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9688-9695.
- (76) Jeffery, T. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2121-2124.
- (77) Zebovitz, T. C.; Heck, R. F. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3907-3909.
- (78) Battistuzzi, G.; Cacchi, S.; Fabrizi, G. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 777-780.
- (79) Battistuzzi, G.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Bernini, R. *Synlett* **2003**, *2003*, 1133-1136.
- (80) Gillet, B.; Nicole, D. J.; Delpuech, J.-J. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 65-68.
- (81) Hapiot, F.; Tilloy, S.; Monflier, E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 767-781.
- (82) Rekharsky, M. V.; Inoue, Y. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1875-1918.
- (83) Szejtli, J. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1743-1754.
- (84) Gerhard, W. *Ang. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 803-822.
- (85) Li, J.; Loh, X. J. *Adv. Drug Del. Rev.* **2008**, *60*, 1000-1017.
- (86) Cassez, A.; Kania, N.; Hapiot, F.; Fourmentin, S.; Monflier, E.; Ponchel, A. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1346-1351.
- (87) Mourer, M.; Hapiot, F.; Tilloy, S.; Monflier, E.; Menuel, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 5723-5730.
- (88) Senra, J. D.; Malta, L. F. B.; de Souza, A. L. F.; Medeiros, M. E.; Aguiar, L. C. S.; Antunes, O. A. C. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8153-8156.

- (89) Senra, J. D.; Malta, L. F. B.; Souza, A. L. F.; Aguiar, L. C. S.; Antunes, O. A. C. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2551-2558.
- (90) Torsten, D.; Eckhard, P.; Günther, O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7174-7199.
- (91) Perosa, A.; Tundo, P.; Selva, M.; Zinovyev, S.; Testa, A. *Org. Biomol. Chem* **2004**, *2*, 2249-2252.
- (92) Senra, J. D.; Malta, L. F. B.; da Costa, M. E. H. M.; Michel, R. C.; Aguiar, L. C. S.; Simas, A. B. C.; Antunes, O. A. C. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2411-2422.
- (93) Minami, T.; Motoyoshiya, J. *Synthesis* **1992**, *1992*, 333-349.
- (94) Biswas, M.; Roy, A. *Polymer* **1994**, *35*, 4470-4471.
- (95) Raboisson, P.; Baurand, A.; Cazenave, J.-P.; Gachet, C.; Schultz, D.; Spiess, B.; Bourguignon, J.-J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8063-8071.
- (96) Al-Quntar, A. A.-A.; Baum, O.; Reich, R.; Srebniak, M. *Archiv. Pharm.* **2004**, *337*, 76-80.
- (97) Harnden, M. R.; Parkin, A.; Parratt, M. J.; Perkins, R. M. *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 1343-1355.
- (98) Griffith, J. A.; McCauley, D. J.; Barrans, R. E.; Herlinger, A. W. *Synthe. Comm.* **1998**, *28*, 4317 - 4323.
- (99) Gil, J. M.; Oh, D. Y. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2950-2953.
- (100) Xu, Y. Y.; Jin, X.; Huang, G. H.; Huang, Y. Z. *Synthesis* **1983**, 556-558.
- (101) Hirao, T.; Masunaga, T.; Ohshiro, Y.; Agawa, T. *tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3595-3598.
- (102) Demik, N. N.; Kabachnik, M. M.; Novikova, Z. S.; Beletskaya, I. P. *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1992**, 2432-5.
- (103) Demik, N. N.; Kabachnik, M. M.; Novikova, Z. S.; Beletskaya, I. P. *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* **1992**, 475-6.
- (104) Kabalka, G. W.; Guchhait, S. K.; Naravane, A. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4685-4687.
- (105) Brunner, H.; Le Cousturier de Courcy, N.; Genet, J.-P. *Synlett* **2000**, 201-204.
- (106) Martinez, R.; Voica, F.; Genet, J.-P.; Darses, S. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3213-3216.
- (107) Luo, M.-l.; Tang, W.; Zhao, J.-q.; Pu, C.-s. *J. Mat. Proc. Tech* **2006**, *172*, 431-436.
- (108) Al-Maksoud, W.; Daniele, S.; Sorokin, A. B. *Green Chem.* **2008**, *10*, 447-451.
- (109) Beyrhouty, M.; Sorokin, A. B.; Daniele, S.; Hubert-Pfalzgraf, L. G. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1245-1248.
- (110) Zhang, M.; Gao, G.; Li, C.-Q.; Liu, F.-Q. *Langmuir* **2004**, *20*, 1420-1424.
- (111) Debono, N.; Besson, M.; Pinel, C.; Djakovitch, L. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2235-2238.
- (112) Guerrero, G.; Mutin, P. H.; Dahan, F.; Vioux, A. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 113-120.
- (113) Sanchez, C.; Julian, B.; Belleville, P.; Popall, M. *J. Mat. Chem.* **2005**, *15*, 3559-3592.
- (114) Yu, S.; Chow, G. M. *J. Mat. Chem.* **2004**, *14*, 2781-2786.
- (115) Bujoli, B.; Roussière, H.; Montavon, G.; Laïb, S.; Janvier, P.; Alonso, B.; Fayon, F.; Petit, M.; Massiot, D.; Bouler, J.-M.; Guicheux, J.; Gauthier, O.; Lane, S. M.; Nonglaton, G.; Pipelier, M.; Léger, J.; Talham, D. R.; Tellier, C. *Prog. Solid State Chem.* **2006**, *34*, 257-266.
- (116) Rahal, R.; Daniele, S.; eacute; phane; Pellet-Rostaing, S.; Lemaire, M. *Chem. Letters* **2007**, *36*, 1364-1365.
- (117) Chitry, F. d. r.; Pellet-Rostaing, S. p.; Gozzi, C.; Lemaire, M. *Separ. Scien. Tech.* **2001**, *36*, 605 - 618.
- (118) Judeinstein, P.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 511-25.
- (119) Pacheco, G.; Zhao, E.; Garcia, A.; Sklyarov, A.; Fripiat, J. J. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 219-26.
- (120) Henry, M.; Jolivet, J. P.; Livage, J. *Ultrastruct. Process. Adv. Mater., [Proc. Int. Conf. Ultrastruct. Process. Ceram., Glasses Compos.]*, 4th **1992**, 23-45.
- (121) Suci, C.; Gagea, L.; Hoffmann, A. C.; Mocean, M. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 7831-7835.
- (122) Guerrero, G.; Mutin, P. H.; Vioux, A. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3161-3165.
- (123) Raed, R.; Stéphane, D.; Liliane, G. H.-P.; Véronique, G.-F.; Jean-François, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 980-987.
- (124) Mutin, P. H.; Guerrero, G.; Vioux, A. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3761-3768.
- (125) Campo, L. F.; Rodembusch, F. S.; Lerouge, F.; Alauzun, J.; Cerveau, G.; Corriu, R. J. P. *C. R. Chimie* **2008**, *11*, 1271-1276.
- (126) Kanie, K.; Sugimoto, T. *J. A. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10518-10519.
- (127) Shea, K. J.; Loy, D. A.; Webster, O. *J. A. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6700-6710.
- (128) Ortiz-Avila, C. Y.; Bhardwaj, C.; Clearfield, A. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2499-2500.

- (129) Helmut, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, *10*, 363-370.
- (130) Hubert-Pfalzgraf, L. G. *New J. Chem.* **1987**, *11*, 663-75.
- (131) Ruby, C.; Géhin, A.; Abdelmoula, M.; Génin, J.-M. R.; Jolivet, J.-P. *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1055-1062.
- (132) Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C. *Prog. Solid State Chem.* **1988**, *18*, 259-341.
- (133) Ortiz-Avila, C. Y.; Clearfield, A. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1773-1778.
- (134) Clearfield, A.; Wang, Z. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2937-2947.
- (135) Yang, C. Y.; Clearfield, A. *React. Polym., Ion Exch., Sorbents* **1987**, *5*, 13-21.
- (136) Benhamza, H.; Barboux, P.; Bouhaouss, A.; Josien, F. A.; Livage, J. *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 681-4.
- (137) Medoukali, D.; Mutin, P. H.; Vioux, A. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2553-2557.
- (138) Guerrero, G.; Mutin, P. H.; Vioux, A. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1268-1272.
- (139) Duprez, V.; Biancardo, M.; Krebs, F. C. *Sol. Eneq. Mater. Sol. Cell.* **2007**, *91*, 230-237.
- (140) Khaled, S. M.; Sui, R.; Charpentier, P. A.; Rizkalla, A. S. *Langmuir.* **2007**, *23*, 3988-3995.
- (141) Bellezza, F.; Cipiciani, A.; Quotadamo, M. A. *Langmuir* **2005**, *21*, 11099-104.
- (142) Frantz, R.; Granier, M.; Durand, J.-O.; Lanneau, G. F. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9115-9117.
- (143) Frantz, R.; Durand, J.-O.; Granier, M.; Lanneau, G. F. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2935-2937.
- (144) Guerrero, G.; Mutin, P. H.; Vioux, A. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4367-4373.
- (145) Guerrero, G.; Mutin, P. H.; Vioux, A. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3161-3165.
- (146) Gawalt, E. S.; Lu, G.; Bernasek, S. L.; Schwartz, J. *Langmuir* **1999**, *15*, 8929-8933.
- (147) Paul, W.; Vincent, C.; John, E.; Barry, H.; Paul, J. *Pol. int.* **2006**, *55*, 764-771.
- (148) Djakovitch, L.; Koehler, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5990-5999.
- (149) Liu, S.; Xiao, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *270*, 1-43.
- (150) Genet, J.-P.; Savignac, M. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 305-317.
- (151) Lamblin, M.; Nassar-Hardy, L.; Hierso, J.-C.; Fouquet, E.; Felpin, F.-X. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 33-79.
- (152) Tundo, P.; Perosa, A. *chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 532-550.
- (153) Castanet, A. S.; Colobert, F.; Desmurs, J. R.; Schlama, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182-183*, 481-487.
- (154) Noel, S.; Djakovitch, L.; Pinel, C. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3839-3842.
- (155) Muzart, J. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 4179-4212.
- (156) Malta, L. F. B.; Senra, J. D.; Tinoco, L. W.; Medeiros, M. E.; Antunes, O. A. C. *Lett. Org. Chem.* **2009**, *6*, 258-263.
- (157) Canipelle, M.; Tilloy, S.; Ponchel, A.; Bricout, H.; Monflier, E. *J. In. Phen. Mac. Chem.* **2005**, *51*, 79-85.
- (158) Szaniszló, N.; Fenyvesi, É.; Balla, J. *J. In. Phe. Mac. Chem.* **2005**, *53*, 241-248.
- (159) S., N.; C., L.; C., P.; L., D. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1128-1140.
- (160) Sanchez, C.; Soler-Illia, G. J. D. A. A.; Ribot, F.; Grosso, D. *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 1131-1151.
- (161) Azizi, N.; Saidi, M. R. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 5329-5332.
- (162) Fabre, G.; Collignon, N.; Savignac, P. *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 2864-9.
- (163) Chandrasekhar, S.; Prakash, S. J.; Jagadeshwar, V.; Narsihmulu, C. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5561-5563.
- (164) Qian, C.; Huang, T. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4125-4128.
- (165) Ryglowski, A.; Kafarski, P. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10685-10692.
- (166) Sercheli, R.; Vargas, R. M.; Sheldon, R. A.; Schuchardt, U. *J. Mol. Catal A: Chem.* **1999**, *148*, 173-181.
- (167) Derrien, A.; Renard, G.; Brunel, D.; L. Bonneviot, F. B. C. D. S. G.; Kaliaguine, S. In *Stud. Surf. Scie. Catal.* 1998; Vol. Volume 117, p 445-452.
- (168) Schuchardt, U.; Vargas, R. M.; Gelbard, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *99*, 65-70.
- (169) Schuchardt, U.; Vargas, R. M.; Gelbard, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *109*, 37-44.
- (170) Zhang, Z.-T.; Wang, X.-B.; Wang, Q.-Y.; Wu, L.-N. *J. Chem. Crysta* **2005**, *35*, 923-929.
- (171) Ma, J. C.; Dougherty, D. A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303-1324.
- (172) Koltai, T.; Macaud, M.; Milenkovic, A.; Schultz, E.; Lemaire, M.; Vrinat, M. *Catal. Lett.* **2002**, *83*, 143-148.
- (173) Bedos, C.; Cellier, P.; Calvet, R.; Barriuso, E. *Agronomie* **2002**, *22*, 35-49.

- (174) Galiulin, R. V.; Bashkin, V. N.; Galiulina, R. A. *Water, Air, & Soil Pollution* **2005**, *163*, 33-51.
- (175) Vogel, A.; Linz, N.; Freidank, S.; Paltauf, G. *Phy. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 038102.
- (176) Atoguchi, T.; Kanougi, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *222*, 253-257.
- (177) Goetz, V.; Cambon, J. P.; Sacco, D.; Plantard, G. *Chem. Engi. Poc. Intens.* **2009**, *48*, 532-537.
- (178) Carvalho, R. H.; Lemos, F.; Lemos, M. A. N. D. A.; Cabral, J. M. S.; Ribeiro, F. R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *248*, 48-52.
- (179) Wang, S.; Zhao, P.; Min, G.; Fang, G. *J. Chromatogr. A.* **2007**, *1165*, 166-171.
- (180) Nogueira, J. M. F.; Sandra, T.; Sandra, P. *J. Chromatogr. A.* **2003**, *996*, 133-140.
- (181) Esteve-Turrillas, F. A.; Pastor, A.; Guardia, M. d. I. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *553*, 50-57.
- (182) Barriada-Pereira, M.; González-Castro, M. J.; Muniategui-Lorenzo, S.; López-Mahía, P.; Prada-Rodríguez, D.; Fernández-Fernández, E. *J. Chromatogr. A.* **2004**, *1061*, 133-139.
- (183) Stajnbaher, D.; Zupancic-Kralj, L. *J. Chromatogr. A.* **2003**, *1015*, 185-198.
- (184) Camel, V. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2003**, *58*, 1177-1233.
- (185) Liska, I. *J. Chromatogr. A.* **2000**, *885*, 3-16.
- (186) Alexandratos, S. D.; Crick, D. W. *Ind. Engin. Chem. Res.* **1996**, *35*, 635-644.
- (187) Masqué, N.; Marcé, R. M.; Borrull, F. *trends in analytical chemistry* **1998**, *17*, 384-394.
- (188) Lima, R.; Ch. Leandro Erthal, S. K. *Talanta* **1996**, *43*, 977-983.
- (189) Pasti, L.; Jouan-Rimbaud, D.; Massart, D. L.; Noord, O. E. d. *Analytica Chimica Acta* **1998**, *364*, 253-263.
- (190) Lehmann, M.; Zouboulis, A. I.; Matis, K. A. *Chemosphere* **1999**, *39*, 881-892.
- (191) Mui, E. L. K.; Ko, D. C. K.; McKay, G. *Carbon* **2004**, *42*, 2789-2805.
- (192) Hennion, M.-C. *J. Chromatogr. A.* **2000**, *885*, 73-95.
- (193) Wang, X.; Zuang, Z.; Yang, C.; Zhyu, F. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **1998**, *53*, 1437-1445.
- (194) Martins, A. O.; da Silva, E. L.; Carasek, E.; Laranjeira, M. C. M.; de Fávère, V. T. *Talanta* **2004**, *63*, 397-403.
- (195) Haratake, M.; Yasumoto, K.; Ono, M.; Akashi, M.; Nakayama, M. *Analytica Chimica Acta* **2006**, *561*, 183-190.

Partie expérimentale

1. Synthèses

Toutes les manipulations sont réalisées sous atmosphère d'air (sauf indication contraire) dans des tubes scellés ou des ballons. Les solvants, réactifs et catalyseurs sont utilisés tels que reçus du fournisseur sans aucune purification sauf indication contraire. Pendant, la manipulation sous argon ou azote, les solvants utilisés sont distillés sous azote sur sodium-benzophénone (THF, toluène, dioxane). Alternativement les THF et toluène ont été séchés sur une « fontaine à solvants » MB-SPS-800. Toute la vaisselle est nettoyée successivement dans un bain de potasse alcoolique (isopropanol) puis un bain acide chlorhydrique à 4 % et à l'eau.

2. Les techniques d'analyse

2.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Les analyses CPG sont réalisées sur un chromatographe HP 5890 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID), d'un passeur HP 6890, d'une colonne HP-5 (5 % phényl-méthylsiloxane, 30m*0,25 mm de diamètre interne* 0.25 µm de largeur du film). Le gaz vecteur est l'azote et les températures de l'injecteur et du détecteur sont respectivement fixées à 280°C et 310°C. Dans le cas d'arylation du diéthyl-vinylphosphonate, des prélèvements du milieu réactionnel a été faites suivi d'une mini-extraction dans un tube à essai. A ces prélèvements 2ml d'eau distillé plus 2ml du DCM ont été ajoutés. Dans le cas de couplage de Heck en milieu aqueux, l'extraction des mélanges réactionnels a été faite par une solution dosée de l'étalon externe (dodécane) dans l'acétate d'éthyle. La phase organique est prélevée puis séchée par filtration sur MgSO₄. Les conversions et sélectivités sont basées sur les aires relatives des signaux du chromatogramme par rapport à un étalon (bi-phényle ou dodécane) calibré par rapport au produit pur.

Le programme de température varie selon les réactions réalisées :

A- Arylation du diéthyl-vinylphosphonate: 2 min à 100°C ; 15°C/min jusqu'à 170°C ; 2 min à 170°C ; 35°C/min jusqu'à 250°C ; 5 min à 250°C ; 30°C/min jusqu'à 280°C ; 30 min à 280°C.

B- Couplage de Heck en milieu aqueux : 7min à 50°C ; 15°C/min jusqu'à 170°C ; 2min 170°C ; 35°C/min jusqu'à 300°C ; 5 min à 300°C ; 25 min à 300°C.

2.2. Chromatographie

Les chromatographies sur couche mince (CCM) sont réalisées sur plaque de silice (gel de silice 60 F254 Fluka), puis révélées à l'aide d'une lampe UV (254 nm).

Les chromatographies préparatives sur colonne sont effectuées sous pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique sur gel de silice 60 A (SDS) de granulométrie 40-63 μm . Les conditions d'élution sont données dans les caractérisations des produits.

2.3. Chromatographie de masse en phase gazeuse (CPG-SM)

Les analyses CPG-SM sont réalisées sur un chromatographe Shimadzu GC-MS-QP2010 équipé d'une colonne Supelco SLB-5MS (95 % méthylpolysiloxane + 5 % phénylpolysiloxane 30m*0.25mm*0.25 μm). Le gaz vecteur est l'hélium et les températures de l'injecteur et du détecteur sont respectivement à 250°C et 280°C.

Le Programme de chauffage comme en CPG dépend de la réaction mise en jeu :

A- Arylation du diéthyl-vinylphosphonate : 2 min à 100°C ; 15°C/min jusqu'à 170°C ; 2 min à 170°C ; 35°C/min jusqu'à 250°C ; 5 min à 250°C ; 30°C/min jusqu'à 280°C ; 30 min à 280°C avec un cas exceptionnel avec le 9-bromoantracène comme halogénure d'aryle ou le temps la fin sera 40min à 280°C.

B- Couplage de Heck en milieu aqueux : 7min à 50°C ; 15°C/min jusqu'à 170°C ; 2min 170°C ; 35°C/min jusqu'à 300°C ; 5 min à 300°C ; 25 min à 300°C.

2.4. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres RMN liquide sont enregistrés sur un spectromètre Bruker AM 250 (^1H -250 MHz, ^{13}C -62,9 MHz, ^{31}P -101,2 MHz). Le solvant utilisé dans la plupart des cas est le chloroforme deutéré CDCl_3 . Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au résidu protique du solvant et au signal du carbone pour le ^{13}C ($\delta=7.21$ ppm et 77 ppm respectivement). La multiplicité des signaux est indiquée comme suit : s = singulet, d = doublet, dd = doublet dédoublé, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet ou massif. Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz (Hz).

2.5. Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires (C, P et N) sont réalisées au Service Central d'Analyse du CNRS à Solaize (SCA). Le palladium et le phosphore sont dosés au service d'analyse de l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELyon) par spectroscopie d'Emission Optique à plasma (ICP-OES). La mise en solution de l'échantillons contenant du palladium se fait par attaque en bécher à l'eau régale, évaporation maximale et reprise par HCl ou HNO₃.

2.6. Spectroscopie Infra-Rouge (IR-TF)

Les spectres infrarouges des matériaux préparés ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre PERKIN-ELMER, Paragon 500 à transformée de Fourier. Ils ont été enregistrés en transmittance dans la zone de fréquence 4000 à 400 cm⁻¹. Les poudres issues de la préparation des matériaux ont fait l'objet de pastillage avec du KBr. Les spectres obtenus permettent d'identifier rapidement certains groupements fonctionnels présents dans les composés. La position des bandes d'absorption est indiquée en cm⁻¹.

2.7. Analyse de surface (BET)

La détermination de la texture (BET) des matériaux repose sur une technique volumétrique d'adsorption-désorption d'azote. La détermination des aires spécifiques est devenue une méthode standard, selon l'équation: $\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$.

Les surfaces spécifiques (BET) ont été déterminées sur un appareil volumétrique micromeritics ASAP 2020. Les échantillons sont préalablement desorbés à 150°C sous vide pendant 10 heures.

2.8. Point de fusion

Les points de fusion sont mesurés sur un Banc Köfler après étalonnage par des composés purs dont le point de fusion encadre la valeur attendue.

2.9. Résonance Magnétique Nucléaire du solide (RMN-solide)

Les spectres RMN solide (^{31}P , ^{13}C) sont enregistrés sur un spectromètre Bruker DSX400. La sonde est une sonde CP-MAS 4mm avec des vitesses de rotation de 5 à 10Kz.

2.10. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des poudres sont enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Brucker D5005 utilisant une radiation Cu-K α ($\lambda = 1.054184\text{\AA}$).

2.11. Microscopie électronique à transmission (MET)

L'observation des échantillons, au service microscopie de l'IRCELyon, est effectuée sur un microscope JEOL JEM 2010 (Cs=0.3mm). Le voltage d'accélération est de 200 kV (LaB-6) avec une résolution point par point de 0.19nm. Il est équipé d'un spectromètre EDX (spectroscopie de rayons X en dispersion d'énergie) et d'un spectromètre EDS LinK-Isis avec une taille de spots de 25 à 100nm. L'échantillon est mis en suspension dans l'éthanol et est dispersé aux ultrasons. Une goutte de cette suspension est déposée sur un tamis de cuivre recouvert d'un mince film de carbone et l'ensemble est séché sous une lampe infrarouge. L'échantillon obtenu, d'une épaisseur maximale de 100 nm, donne en transmission des images nettes. L'analyse des rayons X réémis par l'échantillon grâce au système EDX permet l'analyse quantitative des zones observées.

3. Modes opératoires

3.1. Préparation des catalyseurs

3.1.1. Préparation du palladacycle: $\{Pd[P(o-C_6H_4CH_3)_2(o-C_6H_4CH_2)](CH_3CO_2)\}_2$

4.5g d'acétate de palladium Pd(OAc) $_2$ (20mmol) sont dissous dans 500mL de toluène distillé, sous argon, pour donner une solution rouge brique. 8.0g de tri(*o*-tolyl) phosphine (26.3mmol) sont ajoutés sous flux d'argon. La solution obtenue est chauffée à 50°C pendant une minute puis refroidie rapidement à température ambiante pour donner une solution orange limpide. Le milieu réactionnel est évaporé sous vide aux deux tiers environ (160 mL) puis 500 mL de

pentane distillé sont ajoutés entraînant la précipitation du complexe. Après filtration et séchage sous vide, le complexe est recristallisé avec une solution toluène/hexane (1:1) pour donner des cristaux jaunes avec un rendement de 80 %. Toutes les analyses sont en accord avec la littérature.

RMN ^1H (CDCl_3 , 250MHz): δ_{ppm} : 7.03-7.51 (m, H-aromatiques) ; 2.92 (m, 3H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$); 2.86 (m, 1H, $\text{C}_{\text{H}_2}\text{-Pd}$); 2.55 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-Pd}$) ; 2.14 (s, large, 3H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$) ; 1.84 (s, 3H, CH_3COO).

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 209MHz): 33.62

3.1.2. Préparation de $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_2^{+}/\text{NaY}$

Une solution ammoniacale 0.1M de $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ est ajoutée goutte à goutte à une suspension de zéolithe NaY (surface de $215\text{m}^2/\text{g}$, diamètre μ pores de 0.7 nm) dans l'eau distillée (100ml/g de zéolithe). L'ensemble est agité pendant 24h à température ambiante. Le catalyseur est ensuite filtré sur une fritte de porosité 5 puis lavé à l'eau plusieurs fois jusqu'à disparition des ions chlorures (test au nitrate d'argent). La zéolithe est ensuite séchée à température ambiante pour donner un solide blanchâtre.

Pourcentage massique en palladium: 4.9 %.

3.1.3. Agglomération de la silice

Dans un ballon de 1L, la silice aérosil 200 (Aérosil 200 amorphe DEGUSSA sous forme de poudre de 12nm, surface : $215\text{m}^2/\text{g}$, volume poreux totale de $0.43\text{mL}/\text{g}$) est mise en suspension dans 600 mL d'eau pendant une nuit. L'eau est ensuite évaporée. La silice ainsi obtenue est séchée à l'étuve à 100°C pendant 3 jours. Elle est ensuite broyée et tamisée pour obtenir des particules comprises entre 250 et $425\mu\text{m}$ (40-60 mesh).

3.1.4. Préparation du $[\text{Pd}]/\text{SiO}_2$

2.8g de $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (10 % de Pd) sont mélangés avec 10g de silice agglomérée dans 38 ml de toluène sous argon. Le mélange est laissé sous agitation durant 2h à température ambiante. Le toluène est évaporé sous vide. Le solide obtenu est calciné à 300°C sous flux d'air pendant 5h. Pourcentage massique en palladium: 8.94 %.

3.1.5. Préparation du palladium CNH (Carbène de Nolan)

300mg d'imidazolium (Chlorure de 1,3-bis (2,4,6-triméthyl-phényl) imidazolium) sont ajoutés à 96mg du Pd(OAc)₂ dans 5ml de dioxane sec sous atmosphère inerte (argon). Le mélange est chauffé à 80°C sous flux d'argon pendant 12h. Le dioxane a été évaporé sous vide, le catalyseur pur a été obtenu après purification du produit brut par chromatographie flash avec DCM comme éluant. Un solide blanc jaunâtre a été obtenu avec un rendement de 55 %. Toutes les analyses sont en accord avec la littérature.

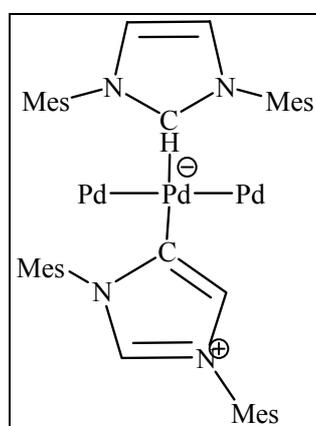


Figure (1): Carbène de Nolan.

RMN ¹H (CDCl₃, 250MHz): δ_{ppm} : 7.47 (d, $J= 1.7\text{Hz}$, 1H, NCHN); 6.99 (s, 4H, mes-CH); 6.91 (s, 4H, mes-CH); 6.85 (s, 2H, NHC=CHN), 6.57 (d, $J=1.7\text{Hz}$, 1H, CH(=C)N), 2.46 (s, 3H, mes-CH₃); 2.43 (s, 6H, mes-CH₃) ; 2.30 (s, 3H, mes-CH₃); 2.20 (s, 12H, mes-CH₃); 1.98 (s, 6H, mes-CH₃); 1.95 (s, 6H, mes-CH₃).

3.2. Arylation du vinylphosphonate de diéthyle

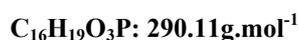
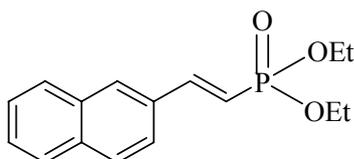
3.2.1. Procédure

3mmol vinylphosphonate de diéthyle, 3mmol des halogénures d'aryles ou hétéroaryles, 3mmol de bases, 2 mol % (sauf cas contraire indiqué dans les tableaux) de catalyseur au palladium (palladacycle, Pd(OAc)₂, [Pd]/NaY, Pd/C....) sont introduits dans un ballon à 50ml sous air. 30ml du DMF sont ajoutés, et le ballon est placé dans un bain d'huile préalablement chauffé à la température de la réaction (110°C, 120°C ou 140°C) sous forte agitation le temps nécessaire à la conversion maximale des halogénure d'aryles. Le milieu

réactionnel est ensuite refroidi à température ambiante. Le mélange est ensuite extrait avec de l'acétate d'éthyle (4x20ml) et d'eau (100ml). Les phases organiques sont ensuite rassemblées, séchées sur MgSO₄ et évaporées. Le résidu brut est purifié par chromatographie flash sur silice.

3.2.2. Caractérisation des produits

2-(naphtalène) vinylphosphonate de diéthyle (7)



Rdt=62 % sous forme d'une huile brune

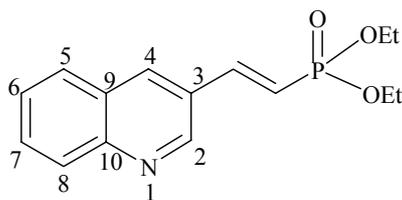
Rf (AE/EP, 7/3)=0.40

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ_{ppm}: 7.7 (m, 4H aromatique $\underline{CH}^{1,2,5,8}$); 7.5 (dd, 1H, ³J=11.2Hz, ³J_{H-P}=17.5 Hz, P- $\underline{CH}=\underline{CH}$); 7.5 (s, 1H aromatique, \underline{CH}^4); 7.4 (m, 2H aromatique, $\underline{CH}^{6,7}$); 6.2 (dd, 1H, ³J= 17.5 Hz, ²J_{H-P}=17.5 Hz, P- $\underline{CH}=\underline{CH}$); 4.1 (pseudo-q, 4H, ³J= 7.2 Hz, $\underline{CH}_3-\underline{CH}_2-O-P$); 1.3 (t, 6H, ³J= 7.2 Hz, $\underline{CH}_3-\underline{CH}_2-O-P$).

RMN ³¹P (101.25MHz, CDCl₃): 19.18.

RMN ¹³C (62.9 MHz, CDCl₃): δ_{ppm}: 148.7(d, 1C, ²J_{C-P}=6.8Hz, P- $\underline{CH}=\underline{CH}$); 134.1($\underline{C}^9-C_{10}H_7$); 133.2($\underline{C}^{10}-C_{10}H_7$); 129.1($\underline{C}^5-C_9H_7N$); 132.3 (d, 1 \underline{C}^q , ³J_{C-P}=25Hz, C₁₀H₇); 129.0 ($\underline{CH}^8-C_{10}H_7$); 128.6(\underline{CH}^5 , C₁₀H₇); 128.5(\underline{CH}^7 , C₁₀H₇); 127.7(\underline{CH}^6 , C₁₀H₇); 127.1(\underline{CH}^2 , C₁₀H₇); 123.1(\underline{CH}^4 , C₁₀H₇); 114.1 (d, 1C, J_{C-P}=188.7 Hz, -P- $\underline{CH}=\underline{CH}$); 61.1(d, 2C, ²J_{C-P}=5.5 Hz, $\underline{CH}_3-\underline{CH}_2-O-P$); 16.3(d, 2C, ³J_{C-P}=6.4 Hz, $\underline{CH}_3-\underline{CH}_2-O-P$).

C₁₆H₁₉O₃P: 291g/mol; MS, m/z (%)=290[M⁺] (30); 181[M⁺-(-O(O-Et)₂)] (100); 152 [M⁺-(-PO(O-Et)₂)] (100).

2-(quinolène) vinylphosphonate de diéthyle (8)

$C_{15}H_{18}NO_3P$: 291.10g.mol⁻¹

Rdt=60 % sous forme d'une huile jaune

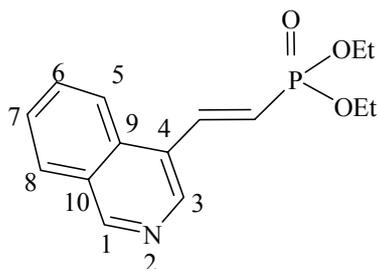
Rf (AE/EP, 8/2)=0.25

RMN¹H (250 MHz, CDCl₃): δ_{ppm} : 9.01 (d, 1H, ³J=2.2Hz, N=CH²); 8.16 (d, 1H, ³J=1.7 Hz, CH⁴); 7.91 (dd, 1H, ³J=17.5Hz, ³J_{H-P}=23.4Hz, P-CH=CH); 7.70 (td, 1H, ³J=6.5Hz, ⁴J=1.5Hz CH⁶); 7.60 (d, 1H, ³J=6.5Hz, CH⁸); 7.53 (d, 1H, ³J=6.5Hz, CH⁵); 7.6 (td, 1H, ³J=7.0 Hz, ⁴J=1.5Hz, CH⁷); 6.45 (dd, 1H, ³J=17.5Hz, ²J_{H-P}=16.7Hz, P-CH=CH); 4.11 (pseudo-q, 4H, ³J=7.2 Hz, CH₃-CH₂-O-P); 1.32 (t, 6H, ³J=7.5 Hz, CH₃-CH₂-O-P).

RMN³¹P (101.25MHz, CDCl₃): 18.18

RMN¹³C (62.9 MHz, CDCl₃): δ_{ppm} : 148.6 (C²-C₉H₇N); 148.0 (C¹⁰-C₉H₇N); 145.0 (d, 1C, ²J_{C-P}=6.8Hz, P-CH=CH); 135.6 (C⁴-C₉H₇N); 130.7 (C⁶-C₉H₇N); 129.1 (C⁵-C₉H₇N); 128.3 (C⁸-C₉H₇N); 127.9 (C⁹-C₉H₇N); 127.6 (C⁷-C₉H₇N); 127.5 (d, C³-C₉H₇N, ³J_{C-P}=2.5Hz); 116.7 (d, 1C, J_{C-P}=191.3Hz, P-CH=CH); 62.1 (d, 2C, ²J_{C-P}=5.6 Hz, CH₃-CH₂-O-P); 16.4 (d, 2C, ³J_{C-P}=6.4Hz, CH₃-CH₂-O-P).

C₁₅H₁₈NO₃P: 291g/mol; MS, m/z (%)=291[M⁺] (30); 182[M+ 154[M⁺-(-PO(O-Et)₂)] (100); 127[M⁺-(-CH=CH-PO(O-Et)₂)] (40).

2-(iso-quinolène) vinylphosphonate de diéthyle (9)

$C_{15}H_{18}NO_3P$: 291.10g.mol⁻¹

Rdt=65 % sous forme d'une huile rouge

Rf (AE/EP, 8/2)=0.25

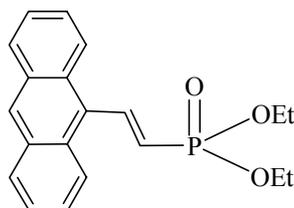
RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ_{ppm}: 9.20 (s, 1H, CH¹); 8.66 (s, 1H aromatique, CH³); 8.20 (d, 1H, ³J=17.5Hz, CH⁵); 8.13 (dd, 1H, ³J=17.4Hz, ³J_{H-P}=21.9Hz, P-CH=CH); 8.05 (d, 1H, ³J=18.0Hz, CH⁸); 7.76 (td, 1H, ³J=7.0Hz, ⁴J=1.5Hz, CH⁶); 7.63 (td, 1H, ³J=7.0Hz, ⁴J=1.0Hz, CH⁷); 6.41 (dd, 1H, ³J=17.7Hz, ²J_{H-P}=17.7Hz, P-CH=CH-); 4.14 (pseudo-q, 4H, ³J=7.2Hz, CH₃-CH₂-O-P); 1.3 (t, 6H, ³J=7.2Hz, CH₃-CH₂-O-P).

RMN ³¹P (101.25 MHz, CDCl₃) : 18.98.

RMN ¹³C (62.9 MHz, CDCl₃): δ_{ppm}: 153.7 (C¹-C₉H₇N); 142.8 (d, 1C, ²J_{C-P}=7.0Hz, -P-CH=CH); 140.8 (C³-C₉H₇N); 133.4 (C⁹-C₉H₇N); 131.4 (C⁶-C₉H₇N); 128.4 (C⁴-C₉H₇N); 128.3 (C⁸-C₉H₇N); 128.0 (C¹⁰-C₉H₇N); 127.8 (C⁷-C₉H₇N); 122.5 (C⁵-C₉H₇N); 119.4 (d, 1C, J_{C-P}=188.8Hz, P-CH=CH-); 62.1 (d, 2C, ²J_{C-P}=5.6Hz, CH₃-CH₂-O-P-); 16.4 (d, 2C, ³J_{C-P}=6.3Hz, CH₃-CH₂-O-P).

C₁₅H₁₈NO₃P: **291g/mol**; MS, m/z (%)=291[M⁺] (20); 154[M⁺-(-PO(O-Et)₂)] (100); 127[M⁺-(-CH=CH-PO(O-Et)₂)] (40).

2-(antracène), vinylphosphonate de diéthyle (10)



C₂₀H₂₁O₃P: **340.12g.mol⁻¹**

Rdt=40 % sous forme d'une huile rouge

Rf (AE/EP, 7/3)=0.30

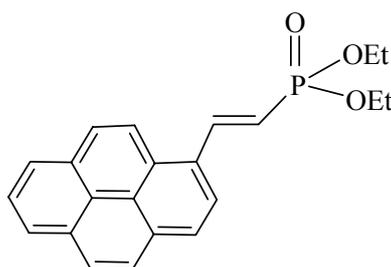
NMR ¹H (250 MHz, toluène): δ_{ppm}: 8.51 (dd, 1H, ³J=17.7Hz, ³J_{H-P}=22.7Hz, P-CH=CH); 8.25-8.2 (m, 2H, aromatique); 8.08 (s, 1H aromatique); 7.76-7.70 (m, 2H, aromatique); 7.23-7.19 (m, 4H aromatique); 6.18 (dd, 1H, ³J=17.7Hz, ²J_{H-P}=19.7Hz, P-CH=CH); 4.08 (pseudo-q, 4H, ³J=7.2Hz, CH₃-CH₂-O-P); 1.17 (t, 6H, ³J=7.2Hz, CH₃-CH₂-O-P).

NMR ³¹P (101.25 MHz, toluène): 17.08

NMR ^{13}C (62.9 MHz, toluène): δ_{ppm} : 146.7 (d, 1C, $^2J_{\text{C-P}}=5.7\text{Hz}$, -P-CH=CH-); 132.3 (2Cq, C_{14}H_9); 131.6 (Cq, $^3J_{\text{C-P}}=22.5\text{Hz}$, C_{14}H_9); 129.9 (2Cq, C_{14}H_9); 129.8 (2C ; C_{14}H_9); 129.8 (1C; C_{14}H_9); 127.4 (2C, C_{14}H_9); 126.5 (2C, C_{14}H_9); 126.2 (2C, C_{14}H_9); 126.1 (d, 1C, $J_{\text{C-P}}=185.6\text{Hz}$, P-CH=CH); 62.4 (d, 1C, $^2J_{\text{C-P}}=5.6\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P}$); 16.7 (d, 1C, $^3J_{\text{C-P}}=6.2\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P}$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P}$: 340g/mol; MS, m/z (%)=340[M⁺] (15); 202[M⁺-(-PO(O-Et)₂)] (100).

2-(pyrène), vinylphosphonate de diéthyle (11)



$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P}$: 364.12g.mol⁻¹

Rdt=70 % sous forme d'une huile orange

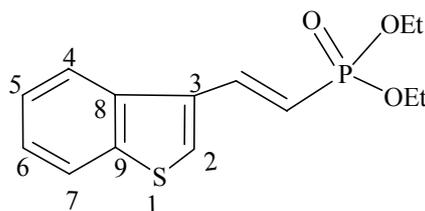
Rf (AE/EP, 7/3)=0.35

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} : 8.5 (dd, 1H, $^3J=17.2\text{Hz}$, $^3J_{\text{H-P}}=17.5\text{Hz}$, -P-CH=CH); 8.4-7.9 (m, 9H, aromatique); 6.4 (dd, 1H, $^3J=17.2\text{Hz}$, $^2J_{\text{H-P}}=17.2\text{Hz}$, -P-CH=CH); 4.1 (pseudo-q, 4H, $^3J=7.0\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P}$); 1.3 (t, 6H, $^3J=7.0\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P}$).

RMN ^{31}P (101.25 MHz, CDCl_3): 19.61.

RMN ^{13}C (62.9 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} : 145.3 (d, 1C, $^2J_{\text{C-P}}=7.3\text{Hz}$, -P-CH=CH); 132.3 (Cq, C_{16}H_9); 131.0 (Cq, C_{16}H_9); 130.3 (Cq, C_{16}H_9); 129.0 (Cq, C_{16}H_9); 128.6 (Cq, C_{16}H_9); 128.3 (C_{16}H_9); 128.2(C_{16}H_9); 127.0 (C_{16}H_9); 126.0 (C_{16}H_9); 125.6 (C_{16}H_9); 125.5(C_{16}H_9); 124.7 (C_{16}H_9); 124.6 (Cq, $^3J_{\text{C-P}}=10\text{Hz}$, C_{16}H_9); 124.3 (Cq, C_{16}H_9); 123.6 (C_{16}H_9); 122.1 (C_{16}H_9); 116.6 (d, 1C, $J_{\text{C-P}}=190.7\text{Hz}$, -P-CH=CH-); 62.0 (d, 1C, $^2J_{\text{C-P}}=5.0\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P}$); 16.5 (d, C, $^3J_{\text{C-P}}=6.3\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P}$).

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P}$: 364g/mol ; MS, m/z (%)=364[M⁺] (30); 226[M⁺-(-PO(O-Et)₂)] (100).

2-(benzothiophène), vinylphosphonate de diéthyle (12)

Rdt=62 % sous forme d'une huile rouge

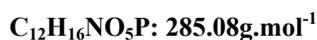
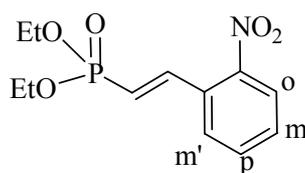
Rf (AE/EP, 5/5)=0.45

NMR ^1H (250 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} : 7.9 (m, 1H aromatique, CH^7); 7.8-7.7 (m, 1H aromatique, CH^4); 7.7 (dd, 1H, $^3J=17.6\text{Hz}$, $^3J_{\text{H-P}}=22.9\text{Hz}$, P-CH=CH); 7.6 (s, 1H, -S-CH 2); 7.36 (td, 1H, $^3J=7.2\text{Hz}$, $^4J=1.5\text{Hz}$, H 5 ou 6); 7.33 (td, 1H, $^3J=7.2\text{Hz}$, $^4J=1.5\text{Hz}$, H 5 ou 6); 6.27 (dd, 1H, $^3J=17.6\text{Hz}$, $^2J_{\text{H-P}}=17.8\text{Hz}$, P-CH=CH); 4.09 (*pseudo*-q, 4H, $^3J=7.2\text{Hz}$, CH_3 -CH 2 -O-P); 1.3 (t, 6H, $^3J=7.2\text{Hz}$, CH 3 -CH 2 -O-P).

NMR ^{31}P (101.25MHz, CDCl_3): 19.53.

NMR ^{13}C (62.9 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} : 140.5 (d, 1C, $^2J_{\text{C-P}}=7.0\text{Hz}$, P-CH=CH); 140.5 (1Cq, C 8 aromatique); 136.9 (1Cq, C 9 aromatique); 132.2 (d, 1Cq, $^3J_{\text{C-P}}=24.8\text{Hz}$, C 3 aromatique); 127.5 (d, 1C, $^4J_{\text{C-P}}=2.2\text{Hz}$, C 2 aromatique); 125.0 (C 4); 124.9 (C 5); 123.0 (C 6); 121.9 (C 7); 114.6 (d, 1C, $J_{\text{C-P}}=191.2\text{Hz}$, P-CH=CH); 61.9 (d, 2C, $^2J_{\text{C-P}}=5.6\text{Hz}$, CH_3 -CH 2 -O-P); 16.4 (d, 2C, $^3J_{\text{C-P}}=6.3\text{Hz}$, CH 3 -CH 2 -O-P).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{PS}$: 296.06g/mol; MS, m/z(%)=296[M $^+$](50); 205[M+-(O-Et) $_2$](15); 187[M $^+$ -C $_6\text{H}_4\text{S}$](90); 158[M $^+$ -(-PO(O-Et) $_2$)] (100).

2-(*o*-nitrobenzène), vinylphosphonate de diéthyle (13)

Rdt=45 % sous forme d'une huile légèrement brune

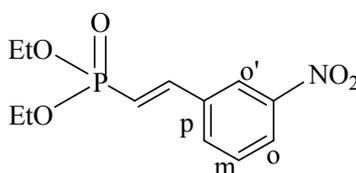
Rf (AE/EP, 7/3)=0.25

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ_{ppm}: 7.99 (dd, 1H, ²J=8.2Hz, ³J=1.25Hz, o-NO₂-C₆H₄); 7.80 (dd, 1H, ³J_{H-H}=17.5Hz, ³J_{H-P}=22.0Hz, P-CH=CH); 7.63-7.44 (m, 3H, aromatique); 6.16 (dd, 1H, ³J=17.5Hz, ²J_{H-P}=17.5Hz, P-CH=CH); 4.12 (pseudo-q, 4H, ³J=7.2Hz, CH₃-CH₂-O-P); 1.31 (t, 6H, ³J=7.1Hz, CH₃-CH₂-O-P).

RMN ³¹P(101.25 MHz, CDCl₃): 16.64

RMN ¹³C (62.9 MHz, CDCl₃): δ_{ppm}: 147.7 (Cq, C₆H₄-NO₂); 143.7 (d, 1C, ²J_{C-P}=7.9Hz, P-CH=CH); 133.6 (1C aromatique; p-NO₂-C₆H₄); 131.4 (d, 1Cq, ³J_{C-P}=24.5Hz, P-CH=CH-C aromatique), 130.2 (1C aromatique, m-NO₂-C₆H₄); 129.1 (d, 1C aromatique, ⁴J_{C-P}=1.76Hz; m'-NO₂-C₆H₄); 124.79 (1C aromatique, o-NO₂-C₆H₄); 119.5 (d, 1C, J_{C-P}=189.0Hz, P-CH=CH); 62.3 (d, 2C, ²J_{C-P}=5.6Hz, CH₃-CH₂-O-P); 16.4 (d, 2C, ³J_{C-P}=6.4Hz, CH₃-CH₂-O-P).
C₁₂H₁₆NO₅P: 285.g/mol; MS, m/z (%)=239[M⁺-NO₂] (15); 148[M⁺-(-PO(O-Et)₂)] (50); 120[M⁺-(-PO(O-Et)₂-CH=CH-)] (90).

2-(*m*-nitrobenzène), vinylphosphonate de diéthyle (14)



C₁₂H₁₆NO₅P: 285.08g.mol⁻¹

Rdt=72 % sous forme d'une huile orange foncé

Rf (AE/EP, 7/3)=0.25

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ_{ppm}: 8.30 (s, 1H, o'-NO₂-C₆H₄-); 8.17 (d, 1H, ³J=8.2Hz, o-NO₂-C₆H₄-); 7.73 (d, 1H, ³J=7.7Hz, p-NO₂-C₆H₄-); 7.52 (t, 1H, ³J=8.0Hz, m-NO₂-C₆H₄); 7.48 (dd, 1H, ³J=17.5Hz, ³J_{H-P}=22.2Hz, P-CH=CH); 6.36 (dd, 1H, ³J=16.0Hz, ²J_{H-P}=17.5Hz, P-CH=CH); 4.09 (pseudo-q, 4H, ³J=7.2Hz, CH₃-CH₂-O-P); 1.30 (t, 6H, ³J=7.0Hz, CH₃-CH₂-O-P).

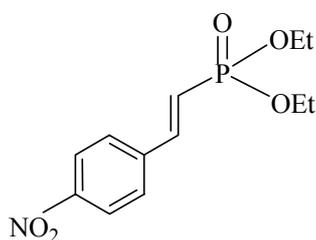
RMN ³¹P (101.25 MHz, CDCl₃): 17.63

RMN ¹³C (62.9 MHz, CDCl₃): δ_{ppm}: 148.6 (Cq, -C₆H₄-NO₂); 145.5 (d, 1C, ²J_{C-P}=6.3Hz, P-CH=CH); 136.5 (d, 1Cq, ³J_{C-P}=24.2Hz, P-CH=CH-C aromatique); 133.5 (1C aromatique, p-

NO₂-C₆H₄); 129.9 (1C aromatique, *m*-NO₂-C₆H₄); 124.5 (1C aromatique, *o*-NO₂-C₆H₄); 121.9 (1C aromatique, *o'*-NO₂-C₆H₄); 117.9 (d, 1C, $J_{C-P}=190.8\text{Hz}$, P-CH=CH-); 62.1 (d, 2C, $^2J_{C-P}=5.6\text{Hz}$, CH₃-CH₂-O-P-); 16.4 (d, 2C, $^3J_{C-P}=6.3\text{Hz}$, CH₃-CH₂-O-P-).

C₁₂H₁₆NO₅P: 285g/mol; MS, m/z (%)=285[M⁺] (15); 239[M⁺-NO₂](15); 130[M⁺-(-PO(OEt)₂)-H₂O] (100).

2-(*p*-nitrobenzène), vinylphosphonate de diéthyle (15)



C₁₂H₁₆NO₅P: 285.08g.mol⁻¹

Rdt=55 % sous forme d'un solide jaune

Pf= 107-108°C

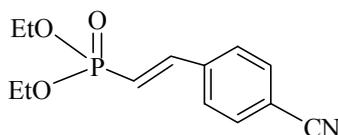
Rf (AE/EP, 7/3)=0.30

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ_{ppm}: 8.19 (d, 2H, $^3J=8.7\text{Hz}$, *o*-NO₂-C₆H₄); 7.58 (d, 2H, $^3J=8.8\text{Hz}$, *m*-NO₂-C₆H₄); 7.47 (dd, 1H, $^3J=17.5\text{Hz}$, $^3J_{H-P}=22.3\text{Hz}$, P-CH=CH); 6.3 (dd, 1H, $^3J=17.2\text{Hz}$, $^2J_{H-P}=16.2\text{Hz}$, P-CH=CH); 4.1 (pseudo-q, 4H, $^3J=7.2\text{Hz}$, CH₃-CH₂-O-P); 1.3 (t, 6H, $^3J=7.0\text{Hz}$, CH₃-CH₂-O-P).

RMN ³¹P (101.25 MHz, CDCl₃): 17.36

RMN ¹³C (62.9 MHz, CDCl₃): δ_{ppm}: 148.5 (Cq, C₆H₄-NO₂); 145.5 (d, 1C, $^2J_{C-P}=7.0\text{Hz}$, P-CH=CH-); 140.7 (d, 1Cq, $^3J_{C-P}=23.2\text{Hz}$, P-CH=CH-C_{aromatique}), 128.3 (2C aromatique, *m*-NO₂-C₆H₄); 124.1 (2C aromatique, *o*-NO₂-C₆H₄); 119.5 (d, 1C, $J_{C-P}=190.8\text{Hz}$, P-CH=CH); 62.3 (d, 2C, $^2J_{C-P}=5.6\text{Hz}$, CH₃-CH₂-O-P); 16.4 (d, 2C, $^3J_{C-P}=6.3\text{Hz}$, CH₃-CH₂-O-P).

C₁₂H₁₆NO₅P: 285.g/mol; MS, m/z (%)=285[M⁺] (10); 130[M⁺-(-PO(OEt)₂)-H₂O] (100).

2-(*p*-cianobenzène), vinylphosphonate de diéthyle (16)

Rdt=62 % sous forme d'une huile orange

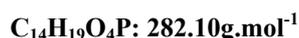
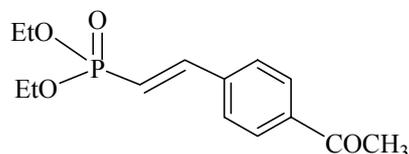
Rf (AE/EP, 7/3)=0.25

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} : 7.6 (d, 2H, $^3J=8.5\text{Hz}$, *o*-CN- C_6H_4); 7.5 (d, 2H, $^3J=8.7\text{Hz}$, *m*-CN- C_6H_4); 7.4 (dd, 1H, $^3J=17.7\text{Hz}$, $^3J_{\text{H-P}}=22.2\text{Hz}$, P-CH=CH); 6.3 (dd, 1H, $^3J=17.2\text{Hz}$, $^2J_{\text{H-P}}=16.5\text{Hz}$, P-CH=CH); 4.1 (pseudo-q, 4H, $^3J=7.2\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P}$); 1.3 (t, 6H, $^3J=7.0\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P}$).

RMN ^{31}P (101.25 MHz, CDCl_3): 17.66.

RMN ^{13}C (62.9 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} : 146.1 (d, 1C, $^2J_{\text{C-P}}=6.8\text{Hz}$, P-CH=CH); 139.0 (d, 1Cq, $^3J_{\text{C-P}}=23.6\text{Hz}$, P-CH=CH-Caromatique), 132.6 (2C aromatique, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CN}$); 128.1 (2C aromatique, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CN}$); 118.5 (d, 1C, $J_{\text{C-P}}=190.5\text{Hz}$, P-CH=CH); 118.3 (1Cq, -CN); 113.3 (1Cq, CN-C aromatique); 62.2 (d, 2C, $^2J_{\text{C-P}}=5.6\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P}$); 16.4 (d, 2C, $^3J_{\text{C-P}}=6.3\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P}$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{P}$: 265.08g/mol; MS, m/z (%)=265[M^+] (15); 174[$\text{M}^+-(\text{O-Et})_2$] (20); 156[$\text{M}^+-\text{H}(\text{O}-(\text{O-Et})_2)$] (100); 129[$\text{M}^+-(\text{PO}(\text{O-Et})_2)$] (40).

2-(*p*-acétophénone), vinylphosphonate de diéthyle (17)

Rdt=72 % sous forme d'un liquide rouge

Rf (AE/EP, 8/2)=0.35

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} : 7.90 (d, 2H, $^3J=8.4\text{Hz}$, *o*-COCH₃- C_6H_4); 7.52 (d, 2H, $^3J=8.5\text{Hz}$, *m*-COCH₃- C_6H_4); 7.46 (dd, 1H, $^3J=17.7\text{Hz}$, $^3J_{\text{H-P}}=22.5\text{Hz}$, P-CH=CH); 6.3 (dd,

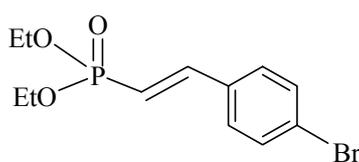
^1H , $^3J=17.5\text{Hz}$, $^2J_{\text{H-P}}=17.2\text{ Hz}$, P- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}$); 4.08 (pseudo-q, 4H, $^3J=7.0\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-P}$); 2.50 (s, 3H, $\text{CO-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 1.30 (t, 6H, $^3J=7.0\text{Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-O-P}$).

RMN ^{31}P (101.25 MHz, CDCl_3): 18.44.

RMN ^{13}C (62.9 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} : 197.3 (1Cq, $\underline{\text{C}}\text{O-CH}_3$); 147.1 (d, 1C, $^2J_{\text{C-P}}=6.6\text{Hz}$, P- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}$); 139.0 (d, 1Cq, $^3J_{\text{C-P}}=23.2\text{Hz}$, P- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH-}\underline{\text{C}}$ aromatique), 138.0 (1Cq, $\text{CH}_3\text{-CO-}\underline{\text{C}}$ aromatique); 128.8 (2C aromatique, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CO-CH}_3$); 127.1 (2C aromatique, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CO-CH}_3$); 116.5 (d, 1C, $J_{\text{C-P}}=190.7\text{Hz}$, P- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}$); 62 (d, 2C, $^2J_{\text{C-P}}=5.6\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-P}$); 26.6 (1C, $-\text{CO-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$); 16.4 (d, 2C, $^3J_{\text{C-P}}=6.3\text{Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-O-P}$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{O}_3\text{P}$: 282.28g/mol; MS, m/z (%)=282[M^+] (10); 239[$\text{M}^+-(\text{COCH}_3)$] (10); 43[COCH_3](100).

2-(*p*-bromobenzène), vinylphosphonate de diéthyle (19)



$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{BrO}_3\text{P}$: 318.00g.mol⁻¹

Rdt=75 % sous forme d'un solide brun pale

Pf=82°C

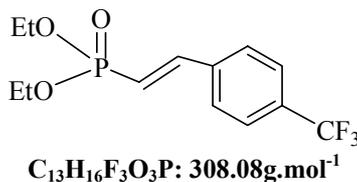
Rf (AE/EP, 6/4)=0.30

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} : 7.46 (d, 2H, $3J=8.5\text{Hz}$, *o*-Br- C_6H_4 -); 7.4 (dd, 1H, $3J=17.5\text{Hz}$, $3J_{\text{H-P}}=18.2\text{Hz}$, P- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}$); 7.30 (d, 2H, $3J=8.5\text{Hz}$, *m*-Br- C_6H_4); 6.2 (dd, 1H, $3J=17.0\text{Hz}$, $2J_{\text{H-P}}=17.5\text{Hz}$, P- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}$); 4.1 (pseudo-q, 4H, $3J=7.5\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P}$); 1.3 (t, 6H, $3J=7.0\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P}$).

RMN ^{31}P (101.25 MHz, CDCl_3) : 19.06

RMN ^{13}C (62.9 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} : 147.3 (d, 1C, $^2J_{\text{C-P}}=6.90\text{Hz}$, P- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}$); 133.7 (d, 1Cq, $^3J_{\text{C-P}}=24.0\text{Hz}$, P- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH-}\underline{\text{C}}$ aromatique), 132.6 (2C aromatique, *m*-Br- C_6H_4); 128.5 (2C aromatique, *o*-Br- C_6H_4); 124.4 (1Cq, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{-Br}$); 114.8 (d, 1C, $J_{\text{C-P}}=192.0\text{Hz}$, P- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}$); 61.9 (d, 2C, $^2J_{\text{C-P}}=5.6\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-P}$); 16.4 (d, 2C, $^3J_{\text{C-P}}=7.0\text{Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-O-P}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{BrO}_3\text{P}$: 318g/mol; MS, m/z (%)=318[M^+] (8); 209[$\text{M}^+-(\text{Br})-(\text{-C}_2\text{H}_5)$] (25); 130[$\text{M}^+-\text{H}(\text{O}-(\text{O-Et})_2)-\text{Br}$] (100); 102[$\text{M}^+-(\text{Br})-(\text{-PO}(\text{O-Et})_2)$] (35).

2-(*p*-trifluorobenzène), vinylphosphonate de diéthyle (20)

Rdt=65 % sous forme d'une huile légèrement beige

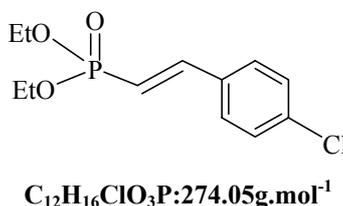
Rf (AE/EP, 6/4)=0.25

RMN ¹H (250MHz, CDCl₃): δ_{ppm}: 7.5 (d, 2H, ³J=8.7Hz, *o*-CF₃-C₆H₄); 7.5 (d, 2H, ³J=8.7Hz, *m*-CF₃-C₆H₄); 7.45 (dd, 1H, ³J=17.5Hz, ³J_{H-P}=22.5 Hz, P-CH=CH); 6.29 (dd, 1H, ³J=17.5Hz, ²J_{H-P}=17.2Hz, P-CH=CH); 4.1 (*pseudo*-q, 4H, ³J = 7.2 Hz, CH₃-CH₂-O-P); 1.3 (t, 6H, ³J=7.0Hz, CH₃-CH₂-O-P).

RMN ³¹P (101.25MHz, CDCl₃): 18.27.

RMN ¹³C (62.9MHz, CDCl₃): δ_{ppm}: 146.7 (d, 1C, ²J_{C-P}=6.7Hz, P-CH=CH); 138.1 (d, 1Cq, ³J_{C-P}=24.6Hz, P-CH=CH-C_{aromatique}), 131.7 (q, 1Cq, ²J_{C-F}=32.8Hz, CF₃-C_{aromatique}); 127.8 (2C, *m*-C₆H₄-CF₃); 125.8 (q, 2C, ³J_{C-F}=3.8Hz, *o*-C₆H₄-CF₃), 123.7 (q, 1C, J_{C-F}=270.2Hz, CF₃); 117.1(d, 1C, J_{C-P}=190.8Hz, P-CH=CH); 62.3 (d, 2C, ²J_{C-P}=5.6Hz, CH₃-CH₂-O-P); 16.3 (d, 2C, ³J_{C-P}=6.4Hz, CH₃-CH₂-O-P).

$C_{13}H_{16}F_3O_3P$: 308.08g/mol; MS, m/z(%)=308[M⁺] (20); 217[M⁺-(O-Et)₂] (30); 199[M⁺-(O-(O-Et)₂)](100); 172[M⁺-(PO(O-Et)₂)](25)

2-(*p*-chlorobenzène), vinylphosphonate de diéthyle (21)

Rdt=43 % sous forme d'un liquide orange

Rf (AE/EP, 6/4)=0.30

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ_{ppm}: 7.4 (dd, 1H, ³J=17.3Hz, ³J_{H-P}=22.2Hz, -P-CH=CH); 7.3 (d, 2H, ³J=8.7Hz, *o*-Cl-C₆H₄); 7.3 (d, 2H, ³J=8.5Hz, *m*-Cl-C₆H₄); 6.16 (dd, 1H, ³J=17.2Hz,

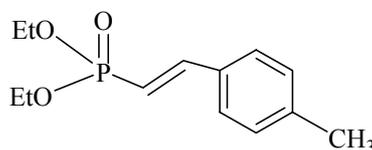
$^2J_{H-P}=17.2\text{Hz}$, P-CH=CH); 4.10 (pseudo-q, 4H, $^3J=7.0\text{Hz}$, CH₃-CH₂-O-P); 1.29 (t, 6H, $^3J=7.0\text{Hz}$, CH₃-CH₂-O-P).

RMN ^{31}P (101.25 MHz, CDCl₃): 19.1

RMN ^{13}C (62.9 MHz, CDCl₃): δ_{ppm} : 147.2 (d, 1C, $^2J_{C-P}=6.8\text{Hz}$, P-CH=CH); 136.1 (1Cq, C₆H₄-Cl); 133.3 (d, 1Cq, $^3J_{C-P}=23.7\text{Hz}$, P-CH=CH-C_{aromatique}), 129.1 (2C aromatique, *m*-Cl-C₆H₄); 128.8 (2C aromatique, *o*-Cl-C₆H₄); 114.7 (d, 1C, $J_{C-P}=191.6\text{Hz}$, P-CH=CH); 61.9 (d, 2C, $^2J_{C-P}=5.5\text{Hz}$, CH₃-CH₂-O-P); 16.4 (d, 2C, $^3J_{C-P}=6.4\text{Hz}$, CH₃-CH₂-O-P).

C₁₂H₁₆ClO₃P: 274.05g/mol; MS, m/z (%)=274[M⁺] (10); 165[M⁺-(C₆H₄Cl)] (100); 138[M⁺-(CH=CH-C₆H₄Cl)](40).

2-(*p*-toluène), vinylphosphonate de diéthyle (22)



C₁₃H₁₉O₃P: 254.11g.mol⁻¹

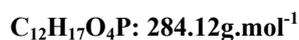
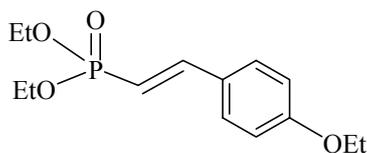
Rdt=60 % sous forme d'une huile rose

Rf (AE/EP, 7/3)=0.35

RMN ^1H (250 MHz, CDCl₃): δ_{ppm} : 7.51 (dd, 1H, $^3J=17.3\text{Hz}$, $^3J_{H-P}=22.5\text{Hz}$, P-CH=CH); 7.40 (d, 2H aromatique, $^3J=8.5\text{Hz}$, *o*-CH₃-C₆H₄); 7.18 (d, 2H, $^3J=8.5\text{Hz}$, *m*-CH₃-C₆H₄); 6.16 (dd, 1H, $^3J=17.5\text{Hz}$, $^2J_{H-P}=17.5\text{Hz}$, P-CH=CH); 4.10 (pseudo-q, 4H, $^3J=7.0\text{Hz}$, CH₃-CH₂-O-P); 2.41 (s, 3H, C₆H₄-CH₃); 1.29 (t, 6H, $^3J=7.0\text{Hz}$, CH₃-CH₂-O-P).

RMN ^{31}P (101.25 MHz, CDCl₃): 19.3

RMN ^{13}C (62.9 MHz, CDCl₃): δ_{ppm} : 158.2 (d, 1C, $^2J_{C-P}=6.5\text{Hz}$, P-CH=CH); 137.6 (1Cq, C₆H₄-CH₃); 133.3 (d, 1Cq, $^3J_{C-P}=23.7\text{Hz}$, P-CH=CH-C_{aromatique}), 128.9 (2C aromatique, *m*-CH₃-C₆H₄); 126.3 (2C aromatique, *o*-Cl-C₆H₄); 111.2 (d, 1C, $J_{C-P}=190.6\text{Hz}$, P-CH=CH); 62.3 (d, 2C, $^2J_{C-P}=6.4\text{Hz}$, CH₃-CH₂-O-P); 24.3 (C, CH₃-C₆H₄); 14.9 (d, 2C, $^3J_{C-P}=6.4\text{Hz}$, CH₃-CH₂-O-P).

2-(*p*-éthoxybenzène), vinylphosphonate de diéthyle (23)

Rdt=40 % sous forme d'une huile rouge foncé

Rf (AE/EP, 6/4)=0.25

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃): δ_{ppm}: 7.38 (dd, 1H, ³J=17.6Hz, ³J_{H-P}=22.5Hz, P-CH=CH); 7.36 (d, 2H, ³J=9.0Hz, *o*-OH-C₆H₄); 6.82 (d, 2H, ³J=8.7Hz, *m*-OH-C₆H₄); 6.01 (dd, 1H, ³J=17.5Hz, ²J_{H-P}=17.7Hz, P-CH=CH); 4.05 (pseudo-q, 4H, ³J=7.0Hz, CH₃-CH₂-O-P); 3.99 (q, 2H, ³J=7.5Hz, O-CH₂-CH₃); 1.36 (t, 3H, ³J=7.0Hz, O-CH₂-CH₃); 1.2 (t, 6H, ³J=7.2Hz, CH₃-CH₂-O-P).

RMN ³¹P (101.25 MHz, CDCl₃): 20.71.

RMN ¹³C (62.9 MHz, CDCl₃): δ_{ppm}: 160.7 (1C_q, -C₆H₄-OH), 148.7 (d, 1C, ²J_{C-P}=6.8Hz, -P-CH=CH-); 129.3 (C aromatique, *m*-C₆H₄-OH); 127.3 (d, C_q, ³J_{C-P}=23.6Hz, P-CH=CH-C aromatique), 114.7 (C aromatique, *o*-OH-C₆H₄); 110.5 (d, C, J_{C-P}=193.6Hz, P-CH=CH); 63.6 (O-CH₂-CH₃); 61.8 (d, C, ²J_{C-P}=5.4Hz, CH₃-CH₂-O-P); 16.3 (d, C, ³J_{C-P}=6.5Hz, CH₃-CH₂-O-P); 14.7 (.O-CH₂-CH₃).

C₁₂H₁₇O₄P: 284.08g/mol; MS, m/z(%)=284[M⁺](40); 175[M⁺-(O-Et)₂-H₂O](70); 148[M⁺-PO(O-Et)₂](100); 118[M⁺-(C₉H₁₀O)](80).

3.2.3. Procédure générale pour le recyclage du [Pd]/NaY

5mmol du 2-bomonaphtalène, 5mmol de diéthyl-vinylphosphonate, 5mmol de K₂CO₃ et 1.3mol % de [Pd]/NaY sont introduits dans un ballon avec 35ml du solvant (DMF ou NMP). Le ballon est placé dans un bain d'huile préchauffé à 140°C sous agitation. La réaction est suivie par CPG jusqu'à conversion totale. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi à température ambiante. Le catalyseur est séparé par centrifugation, puis lavé deux fois avec le même solvant ou la réaction a été faite (DMF, NMP). Le catalyseur est remis en réaction avec les mêmes conditions (réactifs, solvant, base). La procédure est reportée jusqu'à observation d'une désactivation complète du catalyseur.

3.2.4. Etude de dissolution du palladium par la méthode de filtration à chaud.

5mmol du 2-bomonaphtalène, 5mmol de diéthyl-vinylphosphonate, 5mmol de K_2CO_3 et 1.3mol % de [Pd]/NaY sont introduits dans un ballon avec 35ml du DMF. Le mélange réactionnel est mis dans un bain d'huile préchauffé à 140°C sous agitation pendant 30min.

Des prélèvements sont faits toutes les dix minutes jusqu'à atteindre une conversion d'environ 20 %. Le milieu est alors filtré à chaud sous argon à l'aide d'une cannule sur un filtre afin d'éliminer le catalyseur hétérogène et les particules présentes. Le filtrat clair obtenu est plissé dans les conditions de la réaction, et son évolution est suivie par CPG (suivi cinétique) sur une durée de 3h. Le résultat obtenu par ce suivi cinétique est comparé à celui d'une réaction catalytique standard (en présence du catalyseur hétérogène).

3.3. Procédure générale de la réaction de Heck en milieu aqueux

3.3.1. Procédure générale de la réaction de couplage de Heck en milieu aqueux

1mmol d'halogénure d'aryle ou hétéroaryles, 3mmol de diéthylacétale de l'acroléine, 1.5mmol de base, 2mol % de catalyseur au palladium sont ajoutés dans un tube scellé avec 10mol % des cyclodextrines s'il y a lieu. 2ml d'eau doublement distillée sont additionnées et le mélange réactionnel est mis dans un bain d'huile préalablement chauffé à la température désirée (70°C, 90°C, 100°C, 120°C ou 140°C) sous une forte agitation le temps nécessaire à la conversion maximale des halogénures d'aryles ou hétéroaryles. Le milieu réactionnel est ensuite refroidi à température ambiante. Quelques gouttes d'une solution HCl 1N sont ajoutées au milieu réactionnel qui est extrait par un volume précis d'une solution de dodécane (étalon externe) (0.001 M) dans l'acétate d'éthyle préalablement préparée La phase organique est ensuite injectée en CPG après séchage sur $MgSO_4$.

3.3.2. Procédure générale pour le recyclage du catalyseur

3mmol d'iodobenzène, 9mmol de diéthylacétale de l'acroléine, 4.5mmol de $NH(^i-Pr)_2$ 2mol % de palladium, 10mol % de Rame- β -CD sont introduits dans un ballon avec 6ml d'eau doublement distillée. Le ballon est placé dans un bain d'huile préchauffé à 100°C sous une forte agitation le temps nécessaire à la conversion totale de l'iodobenzène. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi à température ambiante puis 3mmol d'iodobenzène, 9mmol de

diéthylacétale de l'acroléine, 4.5mmol de $\text{NH}(i\text{-Pr})_2$ sont ajoutés. Le mélange est traité dans les mêmes conditions réactionnelles que pour le premier cycle. Cette procédure est répétée jusqu'à observation d'une désactivation complète du catalyseur.

3.4. Procédure générale de la réaction d'aldolisation

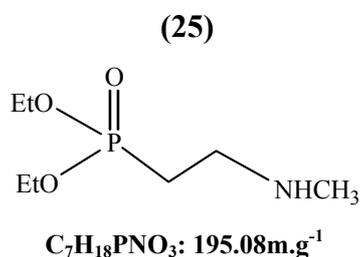
5mmol d'acétophénone, 7.5mmol de benzaldéhyde, 1mol % à 10mol % de catalyseur (tetraméthylguanidine, biguanide) sont introduits dans un tube scellé avec 3ml de DMF. Le mélange réactionnel est placé dans un bain d'huile préalablement chauffé à la température désirée (80°C, 100°C ou 140°C) sous une forte agitation le temps nécessaire à la conversion totale de l'acétophénone. Après refroidissement, le mélange réactionnel est extrait par 4ml de DCM et la phase organique est ensuite injectée en CPG après séchage sur MgSO_4 .

3.5. Synthèse des matériaux hybrides

3.5.1. Matériaux azotés

3.5.2.1. Synthèse de l'aminophosphonate de diéthyle

37mmol de vinylphosphonate de diméthyle ou diéthyle, 30ml de méthylamine à 40 % dans l'eau (excès) sont introduits goutte à goutte dans un ballon. Le mélange réactionnel est mis sous agitation à température ambiante pendant 3h. Un solide blanc a été obtenu après évaporation sous vide puis lavage 2 fois à l'éthanol.



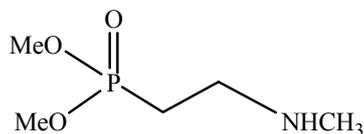
Rdt=75 % sous la forme d'une huile

RMN ^1H (250MHz, CDCl_3): δ_{ppm} : 4.05 (pseudo-q, 4H, $^3J=7.5\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P}$); 3.26 (pseudo-q, $^3J=7.5\text{Hz}$, $\text{P-CH}_2\text{-CH}_2$); 2.62 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.1 (s, 1H, N-H); 1.92 (pseudo-q, 2H, $^3J=7.5\text{Hz}$, $\text{P-CH}_2\text{-CH}_2$); 1.29 (t, 6H, $^3J=7.5\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P}$).

RMN ^{31}P (101.25 MHz, MeOD): 30.19

RMN ^{13}C (62.9 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} : 61.45 (d, 2C, $^2J_{\text{C-P}}=6.2\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P}$); 43.32 (C, $^2J_{\text{C-P}}=220.1\text{Hz}$, $\text{P-CH}_2\text{-CH}_2$), 36.70 (1C, N-CH_3), 24.14(C, $\text{P-CH}_2\text{-CH}_2$); 16.4 (d, 2C, $^3J_{\text{C-P}}=5.6\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P}$).

(24)

 $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{PNO}_3$: 167.07m.g $^{-1}$

Rdt=80 % sous la forme d'un solide blanc

RMN ^1H (250MHz, MeOD): δ_{ppm} : 3.49 (d, 6H, $^3J_{\text{H-P}}=10.75\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-O-P}$); 3.20 (s, 1H, N-H)
3.05 (pseudo-q, $^3J=7.5\text{Hz}$, $\text{P-CH}_2\text{-CH}_2$); 2.59 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 1.83 (pseudo-q, 2H, $^3J=7.75\text{Hz}$, $\text{P-CH}_2\text{-CH}_2$).

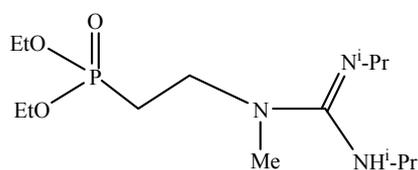
RMN ^{31}P (101.25 MHz, MeOD) : 20.30

RMN ^{13}C (62.9 MHz, CDCl_3): δ_{ppm} : 53.45 (d, 2C, $^2J_{\text{C-P}}=6.2\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-O-P}$); 46.82 (C, $^2J_{\text{C-P}}=221.1\text{Hz}$, $\text{P-CH}_2\text{-CH}_2$), 35.90 (1C, N-CH_3), 24.24(C, $\text{P-CH}_2\text{-CH}_2$).

3.5.2.2. Synthèse de la guanidinophosphonate de diéthyle (31)

5.2mmol d'aminophosphonate de diéthyle (25), 11.2mmol du diisopropylcarbodiimide (DIP) sont introduit dans un ballon contenant 5ml de THF sec. Le mélange réactionnel est porté à reflux sous flux d'argon, pendant 5 jours. Le produit est obtenu après évaporation du solvant sous vide à 40°C.

(31)

 $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{PN}_3\text{O}_3$: 321.22m.g $^{-1}$

Rdt=55 % sous la forme d'une huile blanchâtre

RMN ^1H (250MHz, CDCl_3): δ_{ppm} : 4.05 (pseudo-q, 4H, $^3J=5.5\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-P}$); 3.26 (q, 1C, $^3J=7.5\text{Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.76 (t, 2H, $^3J=10\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-N}$); 6.62 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$); 2.06 (s, 1H,

N-H); 2.02 (pseudo-q, 2H, $^3J=10\text{Hz}$, P-CH₂-CH₂); 1.95 (q, 2H, $^3J=2.5\text{Hz}$, CH(CH₃)₂); 1.25 (t, 6H, $^3J=5.0\text{Hz}$, CH₃-CH₂-O-P); 1.05 (d, 12H, $^3J=5.0\text{Hz}$, N-CH-(CH₃)₂).

RMN ³¹P (101.25 MHz, CDCl₃): 30.15

3.4.2.3. Greffage des aminophosphonates (24 et 25) sur les oxydes métalliques (ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂)

ZrO₂: Hydroxyde de zirconium (fin), surface spécifique BET= 341m²/g.

TiO₂: Oxyde de titane Degussa P25 (anatase), surface spécifique BET= 55m²/g, non poreux.

Al₂O₃: Degussa non poreux, surface spécifique BET= 110m²/g.

0.75g d'aminophosphonate, 10g de support solide activé par séchage à 150°C sous vide (ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃), sont introduits dans un ballon de 100ml avec 20ml de méthanol anhydre. Le mélange est monté à reflux pendant 48h. La suspension ainsi obtenue est centrifugée, et le solide est lavé 2 fois à l'éthanol puis séché sous vide pendant 12h à température ambiante. Des poudres blanches sont obtenues

-Aminophosphonate@ZrO₂ (26)

FT-IR (KBr) (cm⁻¹): 1635p-1590p (vN-H, N-C); 1471p (vC-C); 1100p-1005p (vP-O, P-C) ; 8050p (vP-O-C).

BET: 243m²/g

Analyse élémentaire: % de P= 1.37 % ; % de N= 0.64

RMN ³¹P: 15.7 ppm

-Aminophosphonate@ZrO₂ (27)

FT-IR (KBr) (cm⁻¹): 1635p-1590p (vN-H, N-C); 1471p (vC-C); 1100p-1005p (vP-O, P-C) ; 8050p (vP-O-C)

BET: 293m²/g

Analyse élémentaire: % de P= 1.07 % ; % de N= 0.60

RMN ³¹P: 15.8 ppm

-Aminophosphonate@TiO₂ (28)**FT-IR (KBr) (cm⁻¹):** 1635p (vN-H, N-C); 1467p (vC-C); 1100p-1005p (vP-O, P-C).**BET:** 43m²/g**Analyse élémentaire:** % de P=0.52 % ; % de N=0.19**RMN ³¹P:** 19.5 ppm***-Aminophosphonate@TiO₂ (29)*****FT-IR (KBr) (cm⁻¹):** 1635p (vN-H, N-C); 1467p (vC-C); 1100p-1005p (vP-O, P-C).**BET:** 49m²/g**Analyse élémentaire:** % de P=0.39 % ; % de N=0.17**RMN ³¹P:** 19 ppm***-Aminophosphonate@Al₂O₃ (30)*****FT-IR (KBr) (cm⁻¹):****BET:** 48m²/g**Analyse élémentaire:** % de P= 0.87 %; % de N= 0.42**RMN ³¹P:** 21.5 ppm***3.4.2.4. Greffage de guanidine sur ZrO₂ (32)***

0.7mmol de guanidinophosphonate de diéthyle (31) et 1.4g de ZrO₂ activés par séchage à 150°C sous vide sont introduits dans un ballon avec 10ml de THF anhydre. Le mélange est porté à reflux sous atmosphère inerte pendant 48h. La suspension ainsi obtenue est centrifugée puis le solide est lavé 2 fois à l'éthanol, et séché sous vide pendant 12h à température ambiante.

Rdt = 70 %**FT-IR (KBr) (cm⁻¹):** 1617m-1576m (vN-H; N-C); 1459m(vC-C); 1407m-1372m (vC=N; C=C); 1384m-13326m(vCH(CH₃)₂); 1125p-1000m(vP-O, P-C).**BET:** 225m²/g

Analyse élémentaire: % de P= 1.25 % ; % de N=1.44 %

RMN ³¹P:17.5 ppm

3.4.2.5. Biguanide greffée sur ZrO₂ et TiO₂ par condensation de DIP (33) et (34)

2g du matériau (26) ou (28) et 9mmol de DIP sont ajoutés dans un ballon contenant 20ml de THF sec. La suspension est mise à reflux pendant 5 jours. Le mélange réactionnel est centrifugé puis le solide est lavé 2 fois à l'éthanol et séché sous vide à température ambiante.

-Biguanide@ZrO₂ (33)

FT-IR (KBr) (cm⁻¹): 3410F (νO-H); 1627m-1569m (νN-H; N-C); 1466m-1402m (νC=N; C=C); 1384m-13326m (νCH(CH₃)₂); 1167p-1006m(νP-O, P-C); 850p (νP-O-C).

BET:205m²/g

Analyse élémentaire: % de P=1.2 %; % de N=2.95 %

RMN ³¹P:15.2 ppm

-Biguanide@ZrO₂ (34)

FT-IR (KBr) (cm⁻¹): 3340F (νO-H); 1652m-1616m (νN-H; N-C); 1521m-1521m (νC=N; C=C); 1384f (νCH(CH₃)₂); 1169p-1096m (νP-O, P-C)); 850p (νP-O-C).

BET:38m²/g

Analyse élémentaire: % de P=0.5 % ; % de N=1.1 %

RMN ³¹P:19.5 ppm

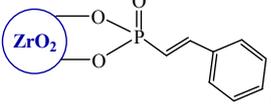
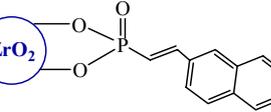
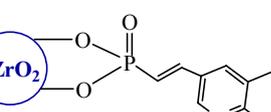
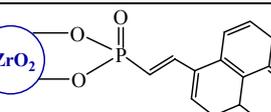
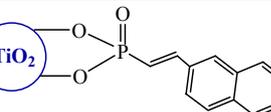
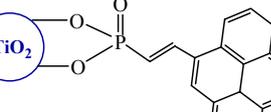
3.4.3. Matériaux aromatiques

3.4.3.1. Par greffage à la surface des oxydes métalliques

2.5mmol du produit organique (vinylphosphonate@aromatique) (7), (8), (9), (11) résultant de la réaction de Heck et 2g d'oxyde métallique (ZrO₂, TiO₂) activé par séchage à 150°C sont introduits dans un ballon. 8ml d'éthanol sont ajoutés au mélange réactionnel, et la suspension est mise à reflux durant 48h. Après centrifugation, le solide est lavé à l'éthanol puis séché

sous vide pour obtenir le matériau final. Les différents caractérisations de ces matériaux sont donnés dans le tableau 1 :

Tableau 1: Différents caractérisations des matériaux hybrides (aromatique@ZrO₂ ou TiO₂).

Matériaux	³¹ P RMN (ppm)	BET m ² /g	%P	%C	IR-TF
 (35)	10.5	275	2.05		1616-1579p (ν C=C); 1495-1336p (ν C aromatique); 1011p (ν P-O, P-C); 865p (ν P-O-C)
 (36)	15.6	161	1.06	7.57	1627m (ν C=C); 1336p (ν C aromatique); 1068p (ν P-O, P-C); 850p (ν P-O-C)
 (37)	13.5	140	1.15	5.28	1617-1575p (ν C=C, N-C); 1494-1336p (ν C aromatique); 1015p (ν P-O, P-C); 913p (ν P-O-C)
 (38)	15.3	126	0.9	8.19	1633m (ν C=C); 1356p (ν C aromatique); 1080-1045p (ν P-O, P-C); 839p (ν P-O-C)
 (39)	14.0	41.5	1.25	7.25	1650m (ν C=C); 1450-1390p (ν C aromatique); 1100-1056p (ν P-O, P-C); 850p (ν P-O-C)
 (40)	18.5	36	1.07	8.84	1602f (ν C=C); 1436-1366p (ν C aromatique); 1065-1038m (ν P-O, P-C); 839p (ν P-O-C)

3.4.3.2. Par procédé sol-gel

0.68mmol du motif organique vinylphosphonate@naphtalène (7), 3.43mmol de Ti(OⁱPr)₄ sont introduit dans un ballon dans un rapport 5/1 sous atmosphère inerte (argon). 4.3ml de toluène sec sont ajoutés et le mélange réactionnel est mis sous une forte agitation soit à température ambiante, soit à 70°C pendant 2h. Un excès d'eau (0.5ml) est ajouté goutte à goutte en 30min. Le mélange est laissé sous agitation durant 48h à température ambiante. Une poudre jaune

pâle est obtenue après lavage à l'éthanol (2 fois), puis séchage à 80°C pendant 12h. Les différents caractérisations de ces matériaux sont donnés dans le tableau 2 :

Tableau 2: Différents caractérisations des matériaux hybrides préparés par procédé sol-gel.

Matériaux	³¹ P RMN (ppm)	BET m ² /g	%P	%C	IR-TF
Produit blanc (41')	-	570	-	-	1381 f (ν: C-C);
TiO ₂ @naphtalène Préparé T° ambiante (41)	18	631	0.3	7.96	1629(ν: C=C); 1293(ν: C-O); 1192-1008 p (ν: P-O, P-C).
TiO ₂ @naphtalène Préparé à 70°C (42)	19	325	1.5	7	1602-1577f (ν C=C); 1436-1328f (ν C aromatique); 1175-1038m (ν P-O, P-C).

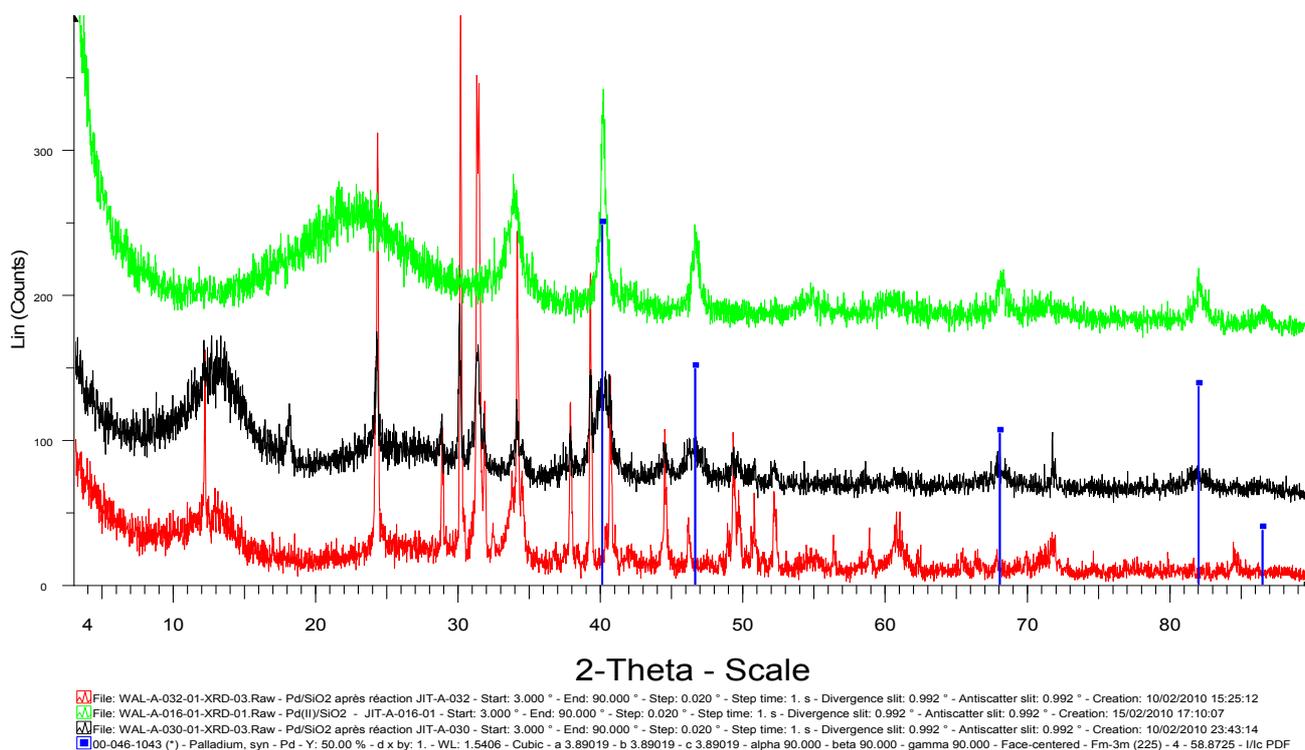
3.6. Procédure générale de la rétention des pesticides

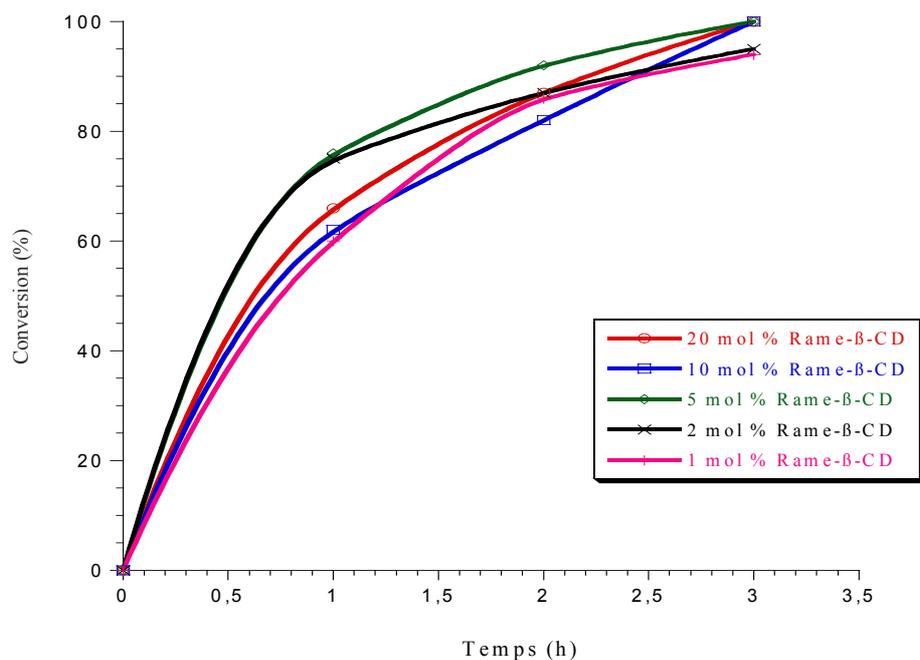
0.2g de phase solide (matériaux hybrides ou supports commerciaux) sont introduits dans une cartouche SPE (seringue de 1 ml). 2ml d'acétonitrile sont ajoutés pour conditionner les groupements fonctionnels de la phase solide. 40µl d'une solution de pesticide (43 pesticides 10 ppm dans 3ml d'acétonitrile) a été injecté selon 2 modes : soit direct dans l'acétonitrile ou indirect dans l'eau. Après injection de la solution de pesticides à analyser, la cellule est mise sous vide pour éliminer les composés non retenus.

L'élution des pesticides captés se fait par injection de 5ml d'un mélange d'acétate d'éthyle et d'acétonitrile (3/2). L'éluant est concentré après séchage sur MgSO₄ avant d'être analysé par GC-MS après ajout de 50µl de 2,2',5,5'-tétrachlorobiphényl (PCB-52) comme étalon.

Annexes

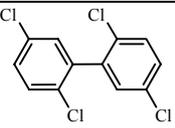
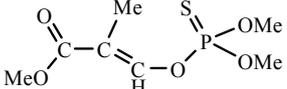
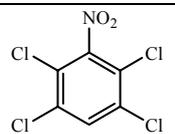
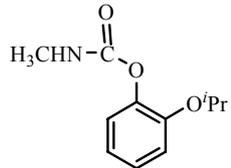
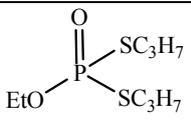
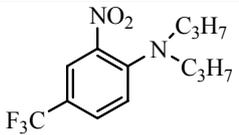
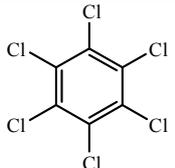
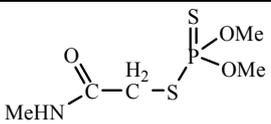
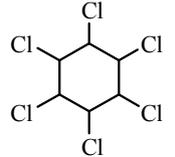
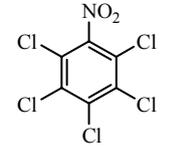
Annexe1: DRX du Pd^(II)/SiO₂ avant et après réaction.

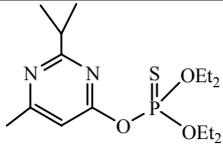
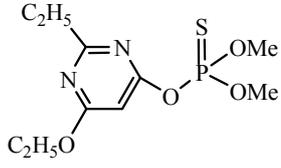
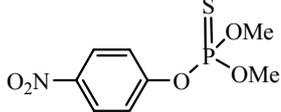
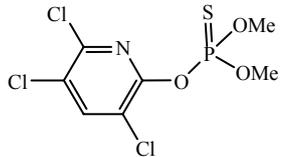
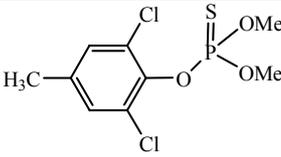
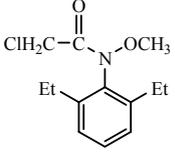
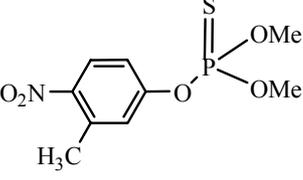
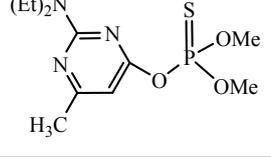
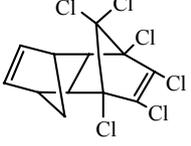
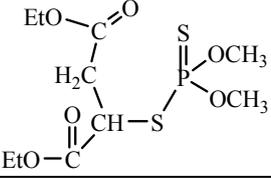


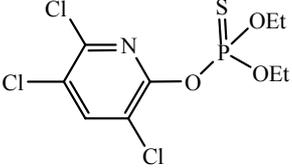
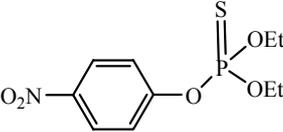
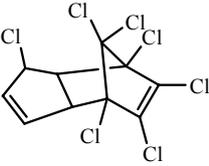
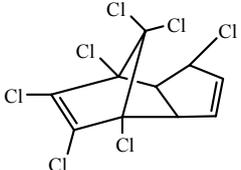
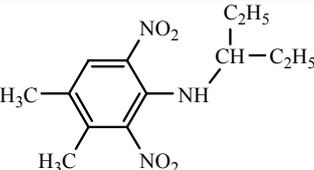
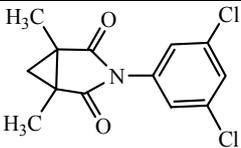
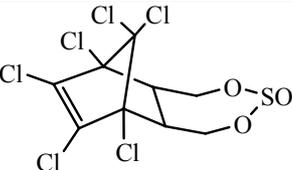
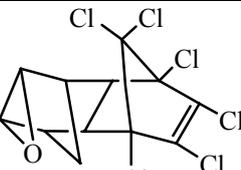
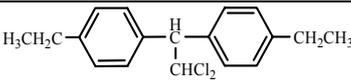
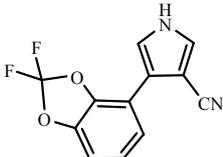
Annexe 2: Influence du taux de Rame- β -CD avec $\text{NH}^i\text{-Pr}_2$ comme base.

Conditions réactionnelles: 2mmol PhI, 6mmol diéthylacétale de l'acroléine, 3.5mmol $\text{NH}^i\text{-Pr}_2$, 2mol % $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, 4ml eau, $T^\circ=90^\circ\text{C}$, 24h, xmol % Rame- β -CD. Le dodécane a été utilisé comme standard.

Annexe 3: Familles et structures de différents pesticides utilisés dans cette étude.

Pesticides	Familles	Structure	Formule	Solubilité dans l'eau (mg/l)
PCB52 (standart)	organochloré-		$C_{12}H_6Cl_4$	
Methacriphos	Organothiophosphate		$C_7H_{13}O_5PS$	400 ppm
Tecnazene	Aromatique		$C_6HCl_4NO_2$	1.9
Propoxure	Carbamate		$C_{11}H_{15}NO_3$	
Ethoprophos	Organothiophosphate		$C_8H_{19}O_2PS_2$	750
Trifluralin	Dinitroaniline		$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$	24
hexachlorobenzène	Aromatique chloré		C_6Cl_6	-
Dimethoate	Organothiophosphate		$C_5H_{12}NO_3PS_2$	2500
HCH	Organochlorine		$C_6H_6Cl_6$	8.5
Quintozene	Aromatique		$C_6Cl_5NO_2$	-

Diazinon	Organothiophosphate		$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$	40-47
Etrimphos	Organothiophosphate		$C_{10}H_{17}N_2O_4PS$	40
Methyl-parathion	Organothiophosphate		$C_8H_{10}NO_5PS$	55
Chloropyriphos-methyl	Organothiophosphate		$C_7H_7Cl_3NO_3PS$	4.76
Tolclophos-methyle	Organothiophosphate		$C_9H_{11}Cl_2O_3PS$	1.1
Alaclor	Cloroacetanilide		$C_{14}H_{20}ClNO_2$	-
Fenitriton	Organothiophosphate		$C_9H_{12}NO_5PS$	38 à 25°C
Pirimiphos-methyl	Organothiophosphate		$C_{11}H_{20}N_3O_3PS$	-
Aldrin	Cyclodiene		$C_{12}H_8Cl_6$	-
Malathion	Organothiophosphate		$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	145

Chloropyriphos	Organothiophosphate		$C_{10}H_9Cl_3NO_3PS$	1.12
Parathion	Organothiophosphate		$C_{10}H_{14}NO_3PS$	20
Hepta-chlore-exo	Cyclodiene		$C_{10}H_5Cl_7$	-
Hepta-chloro-endo	Cyclodiene		$C_{10}H_5Cl_7$	-
pendimenthalin	Dinitroaniline		$C_{13}H_{19}N_3O_4$	0.275 ppm
procymidon	Dichlorophenyl Dicarboximide		$C_{13}H_{11}Cl_2NO_2$	-
Endosulfane	Cyclodiene		$C_9H_6Cl_6O_3S$	0.41
Dieldrin	Cyclodiene		$C_{12}H_8Cl_6O$	-
DDEpp	Organochlorine		$C_{18}H_{20}Cl_2$	-
Fludioxonil	Pyrrole		$C_{12}H_6F_2N_2O_2$	1.8

buprofezin	-		$C_{16}H_{23}N_3OS$	0.9
Kresoxim-methyl	Strobilurin		$C_{18}H_{19}NO_4$	2
DDDpp	Organochlorine		$C_{14}H_{10}Cl_4$	-
DDTop	Organochlorine		$C_{14}H_9Cl_5$	-
Ethion	Organothiophosphate		$C_9H_{22}O_4P_2S_4$	1.1
DDTpp'	Organochlorine		$C_{14}H_9Cl_5$	-
Methoxychlor	Organochlorine		$C_{16}H_{15}Cl_3O_2$	0.1
Bifenthrin	Acaricide		$C_{23}H_{22}ClF_3O_2$	-
Tetradifon	Acaricide		$C_{12}H_6Cl_4O_2S$	-

Annexe 4: Pourcentage de rétention des différents pesticides utilisés dans cette étude par les matériaux base de TiO₂.

Entrées	Pesticides	Familles	Taux de rétention (%)		
			TiO ₂	amino@TiO ₂	biguanide@TiO ₂
1	PCB-52 (standart)	-	0	0	0
2	Methacriphos	Organothiophosphate	100	100	93
3	Tecnazene	Aromatique fongicide	100	100	71,5
4	Propoxure	Carbamate	100	100	91,5
5	Ethoprophos	Organothiophosphate	100	100	90,5
6	Trifluralin	Dinitroaniline	85	75,5	65
7	α-HCH	Organochlorine	92	71	78
8	Hexachlorobenzène	Aromatique chloré	96	77	74
9	Dimethoate	Organothiophosphate	100	100	85
10	β-HCH	Organochlorine	88.5	68	83
11	γ-HCH	Organochlorine	90.5	73	82
12	Quintozene	Aromatique	91.5	71,5	63,5
13	Diazinon	Organothiophosphate	80	67	76,5
14	δ-HCH	Organochlorine	84.5	71,5	61,5
15	Etrimphos	Organothiophosphate	84.5	74,5	78
16	Méthyl-parathion	Organothiophosphate	86	77	80
17	Chloropyriphos-méthyl	Organothiophosphate	79	60	45
18	Tolclophos-méthyle	Organothiophosphate	73.5	57,5	52
19	Alaclor	Cloroacetanilide	91.5	82,5	90,5
20	Fenitriton	Organothiophosphate	88	74	55
21	Pirimiphos-méthyl	Organothiophosphate	82	65,5	70
22	Aldrin	Cyclodiene	87	76	61,5
23	Malathion	Organothiophosphate	100	100	100
24	Chloropyriphos	Organothiophosphate	77	69	44,5
25	Parathion	Organothiophosphate	100	100	95
26	Heptachlore-exo	Cyclodiene	64	56	49
27	Heptachlore-endo	Cyclodiene	63.5	60	51
28	Pendimenthalin	Dinitroaniline	76.5	72,5	58
29	Procymidon	Dichlorophenyl Dicarboximide	89.5	90	89
30	Alpha-endosulfane	Cyclodiene	65	59,5	56
31	Dieldrin	Cyclodiene	68	62	50,5
32	DDEpp	Organochlorine	70	68	56
33	Fludioxonil	Pyrrrole	84	64,5	68,5

34	Buprofezin	Chitin inhibiteurs	80	61,5	67
35	Kresoxim-methyl	Strobilurin	90	77,5	81,5
36	Beta-endosulfane	Cyclodiene	50.5	53,5	49,5
37	DDDpp	Organochlorine	74	78	47,5
38	DDTop	Organochlorine	76	70	62
39	Ethion	Organothiophosphate	81	77,5	57
40	Endo-sulfansulfate	Organochlorine	75	59,5	33,5
41	DDTpp'	Organochlorine	78.5	72	49,5
42	Methoxychlor	Organochlorine	73.5	69,5	53
43	Bifenthrin	Acaricide	56.5	54,5	34,5
44	Tetradifon	Acaricide	76	37	45,5

Annexe 5: Pourcentage de rétention des différents pesticides utilisés dans cette étude par les matériaux base de ZrO₂.

Entrées	Pesticides	Familles	Taux de rétention (%)		
			ZrO ₂	amino@ZrO ₂	biguanide@ZrO ₂
1	PCB-52 (standart)	-	0	0	0
2	Methacriphos	organothiophosphate	75	100	100
3	Tecnazène	Aromatique fongicide	52	100	100
4	Propoxure	Carbamate	100	100	100
5	Ethoprophos	Organothiophosphate	100	100	83
6	Trifluralin	Dinitroaniline	39	96	84
7	α-HCH	Organochlorine	51,5	100	82
8	Hexachlorobenzène	Aromatique chloré	29,5	100	83
9	Diméthoate	Organothiophosphate	100	100	100
10	β-HCH	Organochlorine	100	100	87
11	γ-HCH	Organochlorine	100	100	85,5
12	Quintozene	Aromatique	100	100	100
13	Diazinon	Organothiophosphate	38	98,5	80,5
14	δ-HCH	Organochlorine	100	100	83
15	Etrimphos	Organothiophosphate	100	95	81,5
16	Méthyl-parathion	Organothiophosphate	100	100	80,5
17	Chloropyriphos-méthyl	Organothiophosphate	50,5	100	74
18	Tolclophos-méthyle	Organophosphoré	27	100	72,5
19	Alaclor	Chloroacétanilide	62	96	87
20	Fenitriton	Organothiophosphate	100	94,5	100
21	Pirimiphos-méthyl	Organothiophosphate	30	100	73
22	Aldrin	cyclodiene	30,5	100	78,5
23	Malathion	Organothiophosphate	100	100	100
24	Chloropyriphos	Organothiophosphate	44	100	70
25	Parathion	Organothiophosphate	100	100	100
26	Heptachlore-exo	Cyclodiene	6	100	68
27	Heptachlore-endo	Cyclodiene	100	100	100
28	Pendimenthalin	Dinitroaniline	41,5	93	58,5
29	Procymidon	dicarboximide	71,5	100	90,5
30	Alpha-endosulfane	cyclodiene	9,5	100	100
31	Dieldrin	cyclodiene	7	100	67,5
32	DDEpp	Organochlorine	1,5	100	67
33	Fludioxonil	Pyrrole	62	96,5	80

34	buprofezin		0	96,5	65
35	Kresoxim-methyl	Strobilurin	100	92,5	84
36	Beta-endosulfane	cyclodiene	100	97	52
37	DDDpp	Organochlorine	53	100	78
38	DDTop	Organochlorine	100	93	100
39	Ethion	Organothiophosphate	46	89,5	79
40	Endo-sulfanesulfate	Organochlorine	100	92	100
41	DDTpp'	Organochlorine	100	91	100
42	Méthoxychlor	Organochlorine	42,5	96	68,5
43	Bifenthrin	Acaricide	90	90	60
44	Tetradifon	Acaricide	100	96	58

Annexe 6: Pourcentage de rétention des différents pesticides utilisés dans cette étude par les matériaux base de Al₂O₃.

Entrées	Pesticides	Familles	% de piégeage par Al ₂ O ₃	% de piégeage par amino@Al ₂ O ₃
1	PCB-52 (standart)	-	0	0
2	Methacriphos	Organothiophosphate	100	100
3	Tecnazene	Aromatique fongicide	100	82,5
4	Propoxure	Carbamate	97	98
5	Ethoprophos	Organothiophosphate	98	100
6	Trifluralin	Dinitroaniline	98	70,5
7	α-HCH	Organochlorine	100	89
8	Hexachlorobenzène	Aromatique chloré	100	81,5
9	Dimethoate	Organothiophosphate	100	100
10	β-HCH	Organochlorine	100	93
11	γ-HCH	Organochlorine	93	93,5
12	Quintozene	Aromatique	100	79
13	Diazinon	Organothiophosphate	95	88,5
14	δ-HCH	Organochlorine	95,5	84,5
15	Etrimphos	Organothiophosphate	100	91
16	Méthyl-parathion	Organothiophosphate	100	90
17	Chloropyriphos-méthyl	Organothiophosphate	97	72,5
18	Tolchlophos-méthyle	Organothiophosphate	96	71,5
19	Alaclor	Cloroacetanilide	97,5	96,5
20	Fenitriton	Organothiophosphate	100	100
21	Pirimiphos-méthyl	Organothiophosphate	100	100
22	Aldrin	Cyclodiene	100	65
23	Malathion	Organothiophosphate	100	100
24	Chloropyriphos	Organothiophosphate	95,5	65,5
25	Parathion	Organothiophosphate	100	100
26	Heptachlore-exo	Cyclodiene	95	64,5
27	Heptachlore-endo	Cyclodiene	100	64,5
28	Pendimenthalin	Dinitroaniline	95	66
29	Procymidon	Dichlorophenyl Dicarboximide	97,5	98
30	Alpha-endosulfane	Cyclodiene	100	66,5
31	Dieldrin	Cyclodiene	97	62
32	DDEpp	Organochlorine	97	67
33	Fludioxonil	Pyrrrole	97	80

34	Buprofezin	Chitin inhibiteurs	95	63
35	Kresoxim-methyl	Strobilurin	97,5	91,5
36	Beta-endosulfane	Cyclodiene	100	65
37	DDDpp	Organochlorine	95,5	63
38	DDTop	Organochlorine	93	73
39	Ethion	Organothiophosphate	92,5	64
40	Endo-sulfansulfate	Organochlorine	96,5	61
41	DDTpp'	Organochlorine	94	63
42	Methoxychlor	Organochlorine	96	59
43	Bifenthrin	Acaricide	95	49,5
44	Tetradifon	Acaricide	95	58

- Organophosphorés

Dans un premier temps, nous avons comparé le pouvoir de piégeage des organothiophosphonates par Al_2O_3 non greffé et par amino@ Al_2O_3 en milieu aqueux (figure 1). Les résultats obtenus montrent que comme dans le cas de TiO_2 , Al_2O_3 non greffé présente un taux de piégeage des organothiophosphates plus élevée avec un taux de rétention de la plupart des organothiophosphates supérieur à 90 %. Il devient moyen avec amino@ Al_2O_3 pour quelques pesticides (Chloropyriphos-méthyl (72 %), Tolchlophos-méthyle (71 %), Chloropyriphos (65 %), Ethion (64 %)).

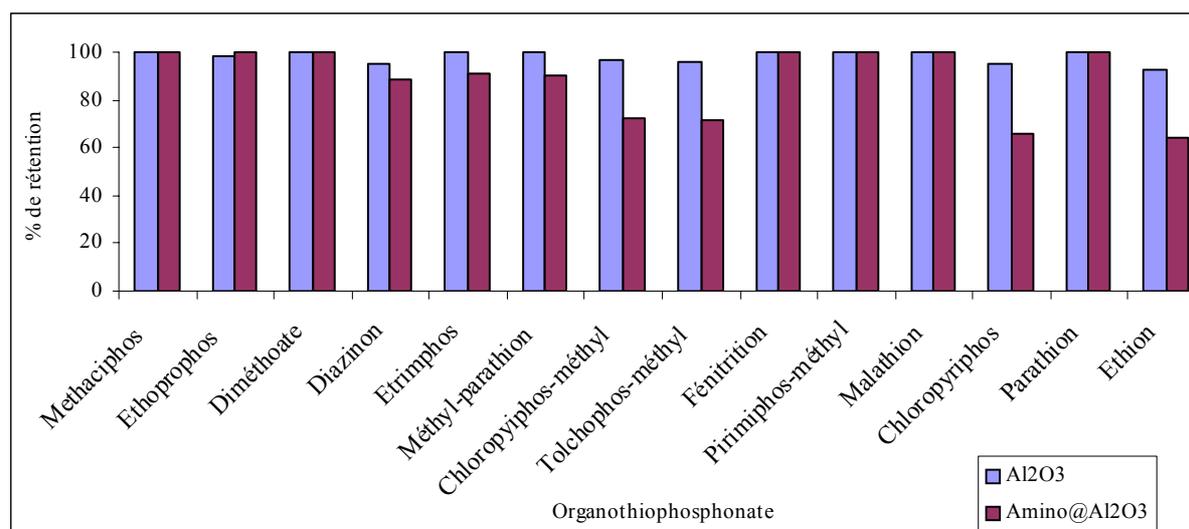


Figure 1: Comparaison de la rétention des organothiophosphonates par les supports à base de Al_2O_3 .

- Organochlorés

Le taux de rétention est très important, voire total, pour les organochlorés (figure 2) en utilisant Al_2O_3 non greffé comme phase solide. Ce n'est pas le cas avec l'amino@ Al_2O_3 où le taux de rétention des HCH est 84 %. Avec les organochlorés qui ont une polarité élevée, le taux de rétention est inférieur à 70 % (DDEpp (67 %), DDDpp (63 %), DDTop (73 %)).

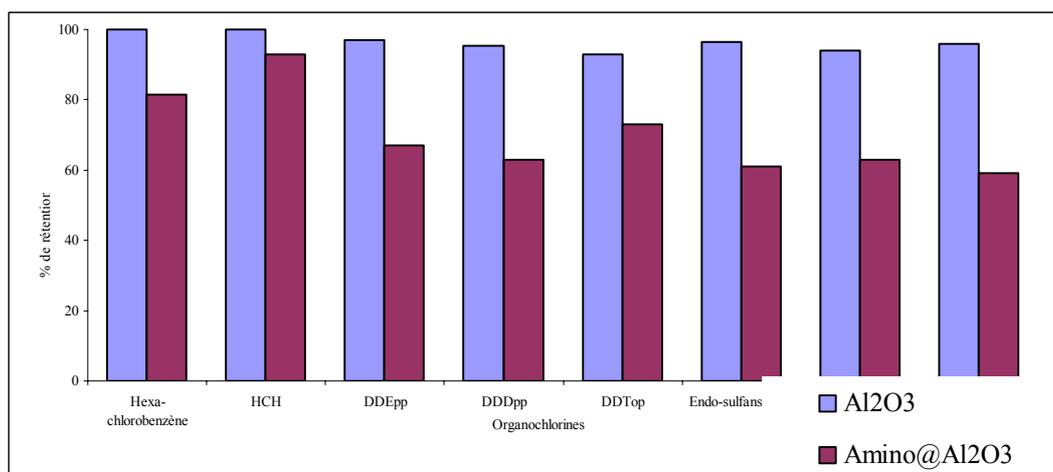


Figure 2: Comparaison de la rétention des organochlorés par les supports à base de Al_2O_3 .

Annexe 7: Evaluation des propriétés catalytiques des matériaux hybrides

1. Introduction

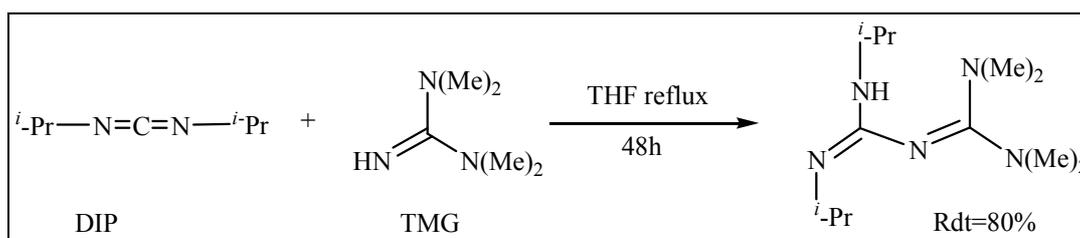
En dehors de l'adsorption et de piégeage de pesticides, ces matériaux hybrides azotés (guanidines ou biguanides) ont une autre application dans le domaine de la catalyse basique. En effet, les guanidines et les biguanides sont des produits possédant des propriétés basique due à la présence de 3 à 5 atomes d'azote respectivement (P^{KA} pour le TMG=23.3, et celui du biguanide=31.5-31.7 dans l'acétonitrile)¹.

Dans ce cadre, nous nous sommes intéressé à la réaction d'aldolisation qui constitue l'un des exemples classique de catalyse basique.

Au cours de ces travaux, l'activité catalytique des guanidines ou biguanides greffés sera comparée avec des catalyseurs basiques homogènes comme la tetraméthylguanidine (TMG), diméthylguanidine (DMG) et de biguanides synthétisées au laboratoire.

2. Synthèse de biguanide substitué.

Le couplage entre la TMG et le DIP se fait à reflux du toluène pendant 48h (réaction 1), conduisant à un produit pur de couleur blanche cristallisé après évaporation du THF et avec un rendement de 72 %. Ce produit est caractérisé par ¹H RMN, ¹³C RMN.

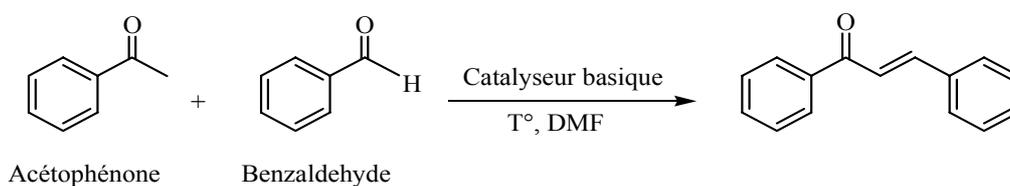


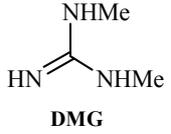
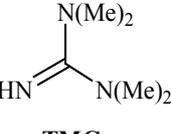
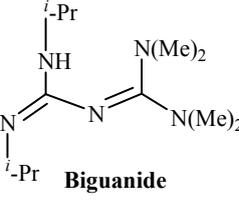
Réaction 1: Synthèse de biguanide en homogène.

3. Réaction de couplage C-C en catalyse basique: aldolisation.

L'étude de l'activité catalytique des guanidines et des biguanides a été réalisée en étudiant la réaction de couplage de l'acétophénone avec le benzaldéhyde en présence de catalyseurs basiques homogènes (TMG, DMG, et biguanide) ou hétérogènes (biguanidine@ZrO₂, triguanide@ZrO₂). Les différents résultats obtenus sont donnés dans le tableau 1:

Tableau 1: Couplage carbone-carbone en catalyse basique.



Entrées	Catalyseurs	Température (°C)	Temps (h)	Conversion (%)	Sélectivité (%)
1	 DMG	100	48	0	-
2	 TMG	80	48	53	100
3		100	72	70	100
4		140	48	90	100
5	 Biguanide	T.A	2	100	100
6		80	0.5	100	100
7		100	0.5	100	100
8		T.A	6/48	52/93 ^(a)	92 ^(b)
10		100	24	50 ^(a)	78 ^(b)
11	Biguanide@ZrO ₂	140	24	30	100
13	Triguanide@ZrO ₂	140	24	44	100

Conditions réactionnelles: 5mmol acétophénone, 7.5mmol benzaldéhyde, 5ml DMF, 10 % catalyseurs.

(a):1 % catalyseur, (b): produit secondaire non identifié. Le biphényl a été utilisé comme standard interne.

Les résultats obtenus montrent une conversion totale de l'acétophénone en utilisant 10mol % de biguanide comme catalyseur à température ambiante en 2 h. A 100°C, la conversion totale est atteinte en 3min. Le produit de la réaction a été obtenu avec une sélectivité totale dans ces cas. Avec 1mol % de biguanide la conversion à température ambiante est 52 % en 6h et atteint 93 % après 48h. A 100°C, la conversion n'est que 50 % après 24h avec la formation d'un produit non identifiable à un taux de 22 %. Avec 10mol % de tetraméthylguanidine (TMG) la conversion de l'acétophénone varie fortement avec la température de la réaction, par exemple, les conversions sont 53 %, 70 % et 90 % en travaillant respectivement à 80°C, 100°C et

140°C. Le produit de couplage désiré a été obtenu avec une sélectivité totale. Par contre la conversion de l'acétophénone est nulle en travaillant avec 10mol % de DMG (entrée 1).

La conversion de l'acétophénone en utilisant la biguanide et la triguanide greffés sur le ZrO₂ est moyenne (30 % et 44 % respectivement) après 24h à 140°C. Le produit de la réaction a été obtenu par une sélectivité 100 %. Cette conversion avec les catalyseurs hétérogènes apparaît raisonnable pour comparaison avec les catalyseurs homogènes.

- (1) Gelbard, G.; Vielfaure-Joly, F. *Tetrahedron. Lett.* **1998**, *39*, 2743-2746.