

N° d'Ordre: 410

50376
1987
287



THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR INGENIEUR

par

Didier VANHOYE

Génération électrochimique de Catalyseurs

Application aux Réactions de Carbonylation

Exemplaire corrigé après avis du jury

Soutenue le 26 Juin 1987 devant la Commission d'Examen:

Messieurs

F. PETIT

Président

A. MORTREUX

Rapporteur

E. UCCIANI

Rapporteur

S. DELAVARENNE

Membre

M. WOZNIAK

Membre

En hommage et reconnaissance à

Messieurs Les Professeurs F. PETIT et A. MORTREUX

qui ont inspiré et orienté ce travail.

A mon Epouse

pour sa patience

A Eloise

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, unité associée au C.N.R.S. n° 402, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de LILLE, sous la direction de Monsieur Le Professeur Francis PETIT.

Je lui adresse toute ma reconnaissance pour avoir inspiré et dirigé ce travail et pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

Monsieur DELAVARENNE, Chef de Secteur à C.d.F. Chimie a bien voulu participer à ce Jury. Je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Monsieur G. UCCIANI, Directeur de Recherches au C.N.R.S. à MARSEILLE me fait l'honneur de juger ce travail. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

Je tiens à remercier Monsieur A. MORTREUX, Professeur à l'Université de LILLE I pour l'aide permanente et les nombreux conseils et suggestions qu'il a su me prodiguer tout au long de cette Thèse.

Monsieur A. WOZNIAK, Professeur à l'Université de LILLE I, a bien voulu siéger à ce Jury. Je lui adresse mes plus sincères remerciements.

Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance à Madame C. MELIET et à Monsieur G. RICARD qui ont assuré avec compétence la réalisation des analyses spectroscopiques du présent travail.

Madame B. VANDROEMME s'est chargée de la frappe de ce mémoire. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour l'attention qu'elle a su y apporter.

A mes camarades Chercheurs du Laboratoire, j'adresse ici le témoignage de ma profonde amitié pour l'ambiance amicale et sincère qui a toujours régné au sein de notre groupe de recherches.

Je ne saurais terminer sans remercier vivement la Société C.d.F. Chimie S.A. qui a assuré le financement de cette Thèse dans le cadre d'un projet de recherches sur la valorisation du monoxyde de carbone.

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE,
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON, J. CORTOIS

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. A. DUBRULLE

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURRET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. PETIT Francis	Chimie Organique Minérale et Analytique
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Mario	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
M. MORTREUX André	Chimie Organique et organométallique
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL JACQUES	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertziennne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertziennne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Michéline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNAL Gérard	Spectroscopie hertziennne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie Inorganique
M. WATERLOT Michel	Géologie générale
M. WERNER Georges	Informatique fondamentale appliquée
M. WOSNIAK Michel	Hydrométallurgie
Mme ZINN Justin Nicole	Algèbre

PLAN

INTRODUCTION	17
<u>CHAPITRE I</u> : HYDROFORMYLATION	21
I.1. Introduction bibliographique	22
I.2. Résultats et discussions	24
I.2.1. Conditions expérimentales	24
I.2.2. Hydroformylation à 40°C	25
I.2.3. Hydroformylation à 60°C	26
I.2.4. Acétalisation de l'heptanal par $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$	26
I.2.5. Interprétation des résultats	27
I.2.6. Hydroformylation avec le précurseur $\text{RhClCO}(\text{EphosNH})_2$	29
I.3. Conclusion	30
<u>CHAPITRE II</u> : SYNTHÈSE DIRECTE DE L'ETHYLENE GLYCOL	31
II.1. Introduction	32
II.1.1. Procédés actuels	32
II.1.2. Nouvelles voies d'accès au glycol 1,2	32
II.2. La synthèse directe du glycol 1,2	33
II.2.1. Les métaux catalysants cette réaction	33
II.2.2. Les mécanismes proposés	34
II.2.3. La synthèse du glycol 1,2 catalysée par le rhodium	35
II.2.4. Génération électrochimique de précurseurs catalytiques de la réaction de synthèse du glycol 1,2	36
II.3. Résultats et discussions	37
II.3.1. Conditions réactionnelles	37
II.3.2. Résultats	38
II.4. Conclusion	39

CHAPITRE III : CARBONYLATION REDUCTRICE DU FORMIATE DE METHYLE.....	40
III.1. Introduction.....	41
III.2. La réaction de carbonylation réductrice du formiate de méthyle.....	43
III.3. Résultats et discussions.....	45
III.3.1. Carbonylation du formiate de méthyle sans promoteur iodé.....	45
III.3.2. Carbonylation réductrice du formiate de méthyle en présence d'un promoteur iodé.....	47
III.3.2.1. Influence du rapport I_2/Rh	47
III.3.2.2. Influence du rapport PPh_3/Rh	50
III.3.2.3. Influence de la nature du complexe rhodié.....	53
III.3.2.4. Influence de la pression de monoxyde de carbone.....	54
III.3.2.5. Influence du rôle de la température.....	55
III.3.2.6. Carbonylation du méthanol.....	56
III.3.2.7. Influence de la nature du solvant...	57
III.3.2.8. Influence de l'électroréduction du précurseur rhodié.....	58
III.3.2.9. Influence de la nature du promoteur iodé.....	61
III.3.3. Discussions.....	61
III.4. Conclusion.....	65

<u>CHAPITRE IV</u> : CARBONYLATIONS DU METHANOL ET DU FORMIATE DE METHYLE, CATALYSEES PAR LE COBALT.....	68
IV.1. Introduction	69
IV.2. Préparation de l'anion tétracarbonylcobaltate.....	69
IV.2.1. Synthèse chimique de $\text{Co}(\text{CO})_4^-$	69
IV.2.2. Synthèse électrochimique de $\text{Co}(\text{CO})_4^-$	71
IV.3. Rappel bibliographique.....	72
IV.3.1. La réaction de carbonylation du méthanol en acide acétique.....	72
IV.3.2. La réaction d'homologation du méthanol.....	74
IV.4. Résultats et discussion.....	77
IV.4.1. La réaction de carbonylation du méthanol en acide acétique.....	77
IV.4.1.1. Conditions opératoires.....	77
IV.4.1.2. Stabilité des complexes étudiés.....	77
IV.4.1.3. Carbonylation du méthanol.....	78
IV.4.1.3.1. Etude électrochimique des différents clusters étudiés.	79
IV.4.1.3.2. Résultats des tests catalytiques.....	81
IV.4.2. La réaction d'homologation du méthanol.....	87
IV.4.2.1. Etude voltampérométrique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans le méthanol.....	87
IV.4.2.2. Conditions opératoires.....	87
IV.4.2.3. Résultats et discussion.....	89
IV.4.2.3.1. Influence de la nature du métal de l'anode.....	89
IV.4.2.3.2. Influence de la valeur du potentiel de réduction.....	91
IV.4.2.3.3. Influence de la forme sous laquelle est apportée l'étain.....	92
IV.4.2.3.4. Hydrocarbonylation du méthanol en absence de ruthénium.	93

IV.4.3. Utilisation du formiate de méthyle en remplacement du méthanol.....	95
IV.4.3.1. Carbonylation en acide acétique.....	96
IV.4.3.2. Hydrocarbonylation du formiate de méthyle.....	99
IV.5. Conclusion.....	100

CHAPITRE V : REACTIONS DE CARBONYLATION EN CHIMIE FINE CATALYSEES PAR

DES COMPLEXES DU COBALT.....	102
V.1. Introduction.....	103
V.2. Rappels bibliographiques.....	105
V.2.1. Rappel bibliographique sur la réaction de carbonylation du chloroacétate de méthyle en malonate de diméthyle.....	105
V.2.1.1. La réaction de carbonylation de $\text{Cl-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3$	108
V.2.1.2. La réaction de carbonylation des dihalogénométhane.....	110
V.2.2. Rappel bibliographique sur la réaction d'amidocarbonylation.....	110
V.2.2.1. La réaction d'amidocarbonylation des aldéhydes.....	110
V.2.2.2. La réaction d'amidocarbonylation des époxydes.....	111
V.3. Résultats et discussion.....	118
V.3.1. Carbonylation du chloroacétate de méthyle en malonate de diméthyle.....	118
V.3.1.1. Conditions opératoires.....	118
V.3.1.2. Etude de l'électroréduction de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ avec une anode en étain.....	119
V.3.1.3. Carbonylation du chloroacétate de méthyle à partir de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ électrolysé dans le méthanol.....	124
V.3.1.4. Carbonylation du chloroacétate de méthyle catalysée par $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ électrogénéré... ..	125
V.3.1.5. Carbonylation du chloroacétate de méthyle catalysée par $\text{Co}(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{Cl})_2$ électroréduit.	131

V.3.1.6. Carbonylation du chloroacétate de méthyle en présence de formiate de méthyle.....	136
V.3.2. Réaction d'isomérisation-amidocarbonylation de l'oxyde de styrène en N acétyl phényl alamine.....	140
V.3.2.1. La réaction d'isomérisation de l'oxyde de styrène.....	141
V.3.2.2. La réaction d'isomérisation-amidocarbony- lation de l'oxyde de styrène.....	151
V.4. Conclusion.....	153

CHAPITRE VI : CARBONYLATION D'HALOGENURES D'ALKYLE CATALYSEE PAR

Fe(CO) ₅ ELECTROREDUIT.....	154
VI.1. Introduction.....	155
VI.2. Rappel bibliographique sur la préparation du disodium tétracarbonylferrate.....	155
VI.2.1. Synthèse chimique.....	157
VI.2.2. Approche électrochimique de la synthèse de Fe(CO) ₄ ²⁻	158
VI.3. Résultats et discussion.....	159
VI.3.1. Etude voltampérométrique de Fe(CO) ₅	159
VI.3.2. La réaction de carbonylation des bromures et iodures d'alkyle en aldéhydes.....	162
VI.4. Conclusion, mécanisme.....	165

CHAPITRE VII : PARTIE EXPERIMENTALE.....

VII.1. Purification des solvants.....	168
VII.2. Les agents de synthèse.....	169
VII.3. Les substrats.....	169
VII.4. Les gaz.....	170
VII.5. La rampe.....	170
VII.6. Les réacteurs.....	170
VII.7. Les techniques expérimentales.....	170
VII.7.1. Les spectres infra-rouges.....	170
VII.7.2. La spectroscopie de masse.....	174
VII.7.3. La chromatographie en phase gazeuse.....	174

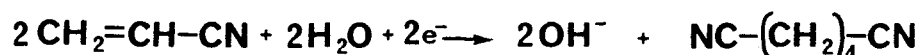
VII.7.4. Etude voltampérométrique.....	176
VII.7.5. Coulométrie à potentiel imposé.....	177
VII.8. Modes opératoires.....	177
VII.8.1. Mise en oeuvre d'une coulométrie à potentiel cathodique imposé.....	177
VII.8.2. Modes opératoires suivis pour les tests catalytiques.....	180
VII.9. Préparation de complexes organométalliques.....	183
VII.9.1. Préparation de complexes $RhClCO(L)_2$	183
VII.9.2. Préparation du complexe $Sn(Co(CO)_4)_4$ par la voie chimique.....	184
VII.9.3. Préparation du complexe $Sn(Co(CO)_4)_4$ par la voie électrochimique.....	185
VII.10. Expression des résultats.....	185
VII.10.1. Taux de transformation global (TTG).....	185
VII.10.2. Taux de transformation utile (TTU).....	185
VII.10.3. Sélectivité (S).....	186
VII.10.4. Sélectivité molaire (Sm).....	186
VII.10.5. Vitesse de rotation VR).....	186
CONCLUSION GENERALE.....	187
BIBLIOGRAPHIE.....	190
ANNEXES	
1 - Identification des produits des réactions de carbonylation du méthanol et du formiate de méthyle, par spectrométrie de masse.....	202
2 - Identification des produits de la réaction de carbonylation du chloroacétate de méthyle, par spectrométrie de masse.....	204
3 - Identification des produits de la réaction d'isomérisation de l'oxyde de styrène, par spectrométrie de masse.....	206
4 - Identification des produits de la réaction de carbonylation de l'iodure d'éthyle et du bromure de butyle, par spectro- métrie de masse.....	208

5 - Identification de la N acétyl phénylalamine.....	209
6 - Identification du complexe $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ par spectroscopie infra-rouge.....	210
7 - Résultats obtenus dans la réaction d'homologation du méthanol.....	211

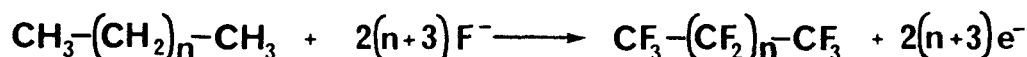
** INTRODUCTION **

L'électrochimie a été introduite dans le domaine de la chimie organique depuis 1950 comme agent de réduction et/ou d'oxydation. Bien que souvent absente des manuels et cours de chimie organique, son application s'est déjà traduite par plusieurs réalisations industrielles^(1,2) :

- la synthèse de plomb tétraalkyles
- la préparation de l'adiponitrile



- la perfluoruration d'alcanes et d'acides carboxyliques



De plus un grand nombre de composés fonctionnels sont susceptibles d'être réduits ou oxydés par la voie électrochimique (cf. Fig. 1 et 2). De futurs développements sont donc attendus dans l'application de l'électrochimie en synthèse organique.

L'électrochimie a été aussi introduite dans le domaine de la chimie organométallique comme moyen de synthèse de complexes^(3,4) et/ou de composés à valences extrêmes. Elle constitue aussi une technique de choix pour l'étude des mécanismes de transfert électronique lors d'un processus électrochimique⁽⁵⁾.

D'autre part, l'important développement de la chimie organométallique s'est traduit par une augmentation de la part de la catalyse de coordination dans le domaine de la catalyse organique industrielle. Cependant, peu d'applications de l'électrochimie à la génération d'espèces actives en catalyse homogène sont décrits.

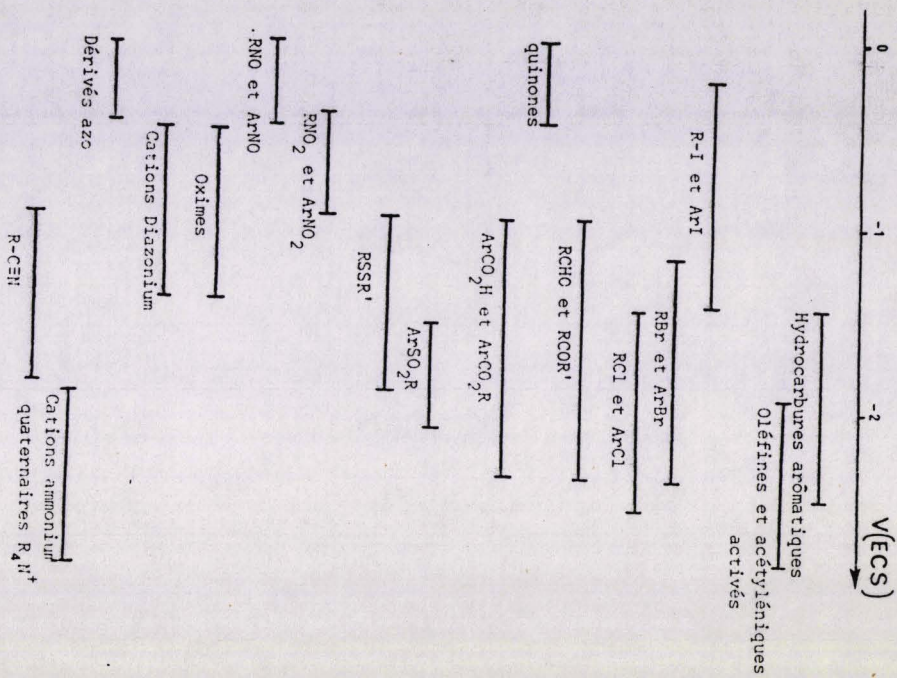


Fig. 1 : Domaine d'électroactivité des principaux groupes fonctionnels réductibles.

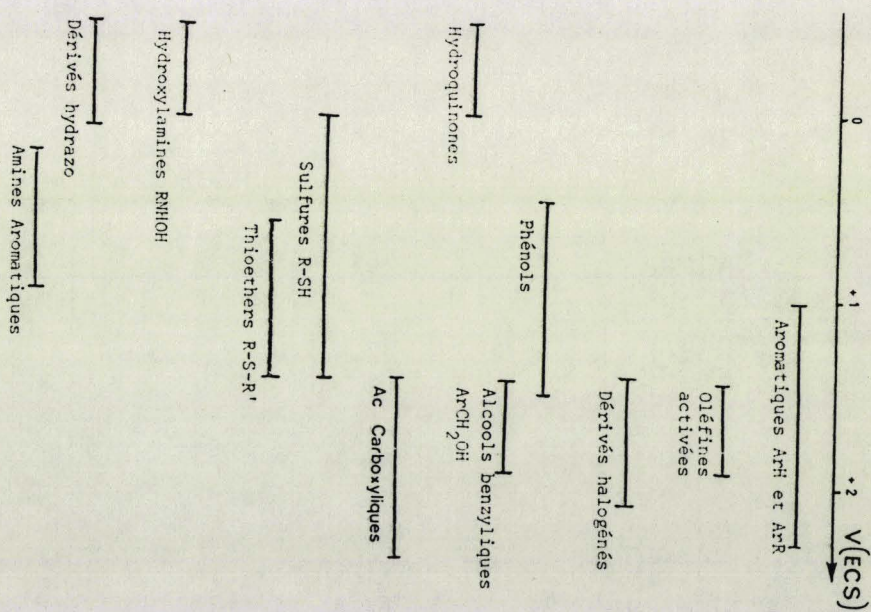


Fig. 2 : Domaine d'électroactivité des principaux groupes fonctionnels oxydables.

Parmi les réactions catalysées en phase homogène par des complexes générés électrochimiquement, on peut citer :

- la cyclodimérisation du butadiène^(6,7)
- la métathèse des oléfines^(8,9)
- la dimérisation des oléfines⁽¹⁰⁾
- l'hydroformylation des oléfines⁽¹¹⁾.

Les avantages de l'utilisation d'un système catalytique électrogénéré sont les suivants⁽¹²⁾ :

- les activités et les sélectivités sont souvent supérieures à celles obtenues avec une réduction chimique,

- le degré d'oxydation du métal est connu et peut être stabilisé,

- il est plus facile d'isoler les espèces catalytiques compte tenu de l'absence de produits secondaires provenant du réducteur chimique,

- l'électrochimie peut permettre de récupérer, voire de recycler le catalyseur.

L'apport de l'électrochimie dans la réaction d'hydroformylation des oléfines nous incite à penser que l'électroréduction de précurseurs catalytiques pourra être généralisée à d'autres réactions de carbonylation telles que

- la synthèse directe de l'éthyléneglycol
- la carbonylation du méthanol et du formiate de méthyle
- l'hydrocarbonylation du méthanol et du formiate de méthyle
- les carbonylations d'halogénures.

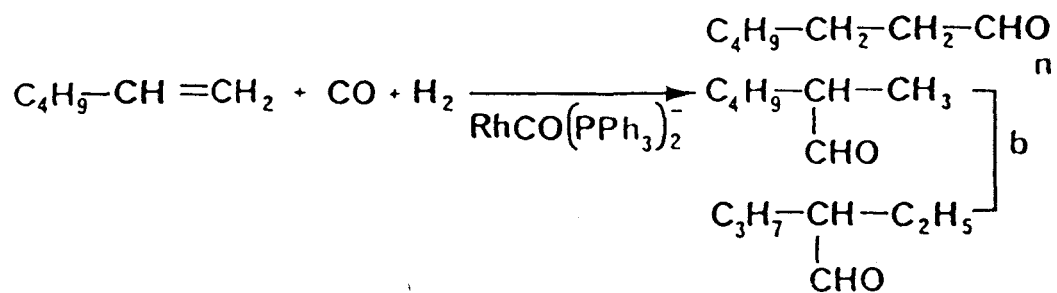
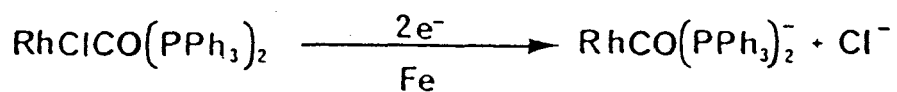
Ces études feront l'objet du présent travail.

** CHAPITRE I **

1.1. INTRODUCTION, BIBLIOGRAPHIE

L'application de la génération électrochimique de l'espèce active de l'hydroformylation des oléfines dans notre laboratoire, s'est traduite par des résultats très intéressants obtenus à la fois dans la catalyse par le rhodium^(11.a) et dans la catalyse par le platine^(11.b).

Ainsi l'électroréduction sous pression de l'espèce $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$ a permis de réaliser l'hydroformylation de l'hexène-1 dans des conditions très douces : 20°C et 10 bars CO/H_2 (1/1).



Résultats comparatifs(11.a)

Précurseur	TTU _{ald} %	Isomérisation en hexène-2	R = $\frac{n}{b}$
RhClCO(PPh ₃) ₂	0	/	/
RhClCO(PPh ₃) ₂ + 2e	16	0	4,4
RhHCO(PPh ₃) ₂	10	27	4,3

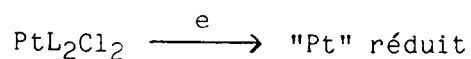
solvant = méthanol + benzène (80/20),

oléfine/Rh = 300,

t = 20 h.

Dans les conditions opératoires envisagées, l'espèce électrogénérée se révèle active, (à la différence du complexe de départ) et non isomérisante.

De même, l'électroréduction de complexes PtL₂Cl₂ en milieu carbonate de propylène/benzène a permis de favoriser la production d'aldéhyde linéaire dans la réaction d'hydroformylation de l'hexène 1



Résultats comparatifs(11.b)

Catalyseur	Cocatalyseur	Hexène/Sn/Pt	t_H	TTG%	$S_{ald} \%$	$R = \frac{n}{b}$
PtdiopCl ₂	SnCl ₂ , 2H ₂ O	160/5/1	2	100	84	2
PtdiopCl ₂	Sn e ⁻	122/3/1	6	100	84	43



L'aldéhyde linéaire constitue ici 98% des aldéhydes formés dans le cas de la réduction électrochimique du précurseur catalytique.

1.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à la génération électrochimique de $RhCO(PPh_3)_2^-$ à pression atmosphérique.

1.2.1. Conditions expérimentales

Une première expérience menée à 20°C, n'a pas donné lieu à catalyse. A la suite de cet échec, nous avons travaillé à 40°C.

La réduction est effectuée sous pression normale de CO-H₂ (1.1) à 40°C, à un potentiel cathodique de - 1,2 volt/Ag/AgCl//Cl⁻ = 10⁻¹ m/l. La solution électroréduite est transférée en autoclave, l'oléfine est ajoutée. L'ensemble est mis sous pression à 10 atm CO-H₂ (1.1) et thermostaté avant le début de l'agitation.

1.2.2. Hydroformylation à 40°CTableau 1.1 : "Hydroformylation de l'hexène 1 à 40°C".

Test	e ⁻	TTU % aldéhydes	TTU % hexène-2	R = $\frac{n}{b}$
1	/	0	0	/
2	1	8,1	0	1,9
3	2	39,6	0	3,1

40°C, 10bCO + H₂ (1-1), 20h, solvant MeOH/C₆H₆ (36/9) cm³,

Hex/Rh = 548, [Rh] = 0,07 mmole.

La formation d'espèces catalytiques actives est liée au passage du courant.

Le rapport R = n/b est inférieur à celui obtenu dans le cas de l'électroréduction dans le réacteur électrochimique mais à 20°C.

Pour vérifier que cette diminution du rapport n/b est uniquement imputable à la température nous avons réalisé la réaction dans les mêmes conditions dans ce réacteur. Le rapport obtenu dans ce cas est égal à R* = 3,0.



1.2.3. Hydroformylation à 60°C

Tableau 1.2 : "Hydroformylation de l'hexène 1 à 60°C".

Test	e ⁻	TTU _{ald} %	$\frac{n}{b}$ ald	TTU _{acétal} %	$\frac{n}{b}$ acétal
4	0	38,9	2,7	44,4	3,4
5	1	84,2	2,4	15,5	4,6
6	2	97,8	3,0	/	/



60°C, 10bCO + H₂ (1-1), 19 h, solvant MeOH/C₆H₆ (36/9) cm³,
Hex/Rh = 548, [Rh] = 0,07 mmole.

Lors des réactions menées à 60°C dans le mélange méthanol/benzène, nous avons noté l'apparition de produits plus lourds que les aldéhydes dans le cas du précurseur RhClCO(PPh₃)₂ et dans le cas de cette espèce partiellement réduite (1F/complexe).

Ces produits lourds ont été identifiés comme étant les diméthylacétals de l'heptanal et du méthyl 2 hexanal par comparaison avec les temps de rétention des acétals de ces 2 aldéhydes, obtenus lors d'une acétalisation classique par HCl aqueux. La confirmation de ce fait expérimental a été obtenu par spectrométrie de masse.

1.2.4. Acétalisation de l'heptanal par RhClCO(PPh₃)₂

Les résultats précédents nous ont amenés à réaliser l'acétalisation de l'heptanal grâce à RhClCO(PPh₃)₂.

Tableau 1.3 : "Acétalisation de l'heptanal".

Test	Catalyseur	TTU _{acétal}
7	$\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$	96,9 %
8	$\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2 2e^-$	0

60°C, 10bCO + H₂ (1-1), 17 h, MeOH/benzène (36/9), 5ml heptanal

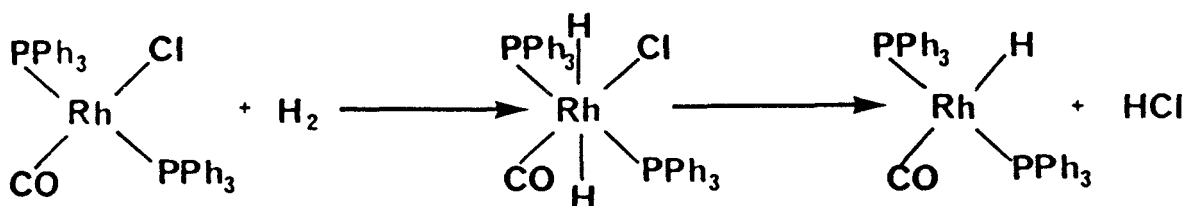
[Rh] = 0,07 mmole.

$\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$ conduit donc bien dans les conditions de la réaction d'hydroformylation, à l'acétalisation des aldéhydes formés.

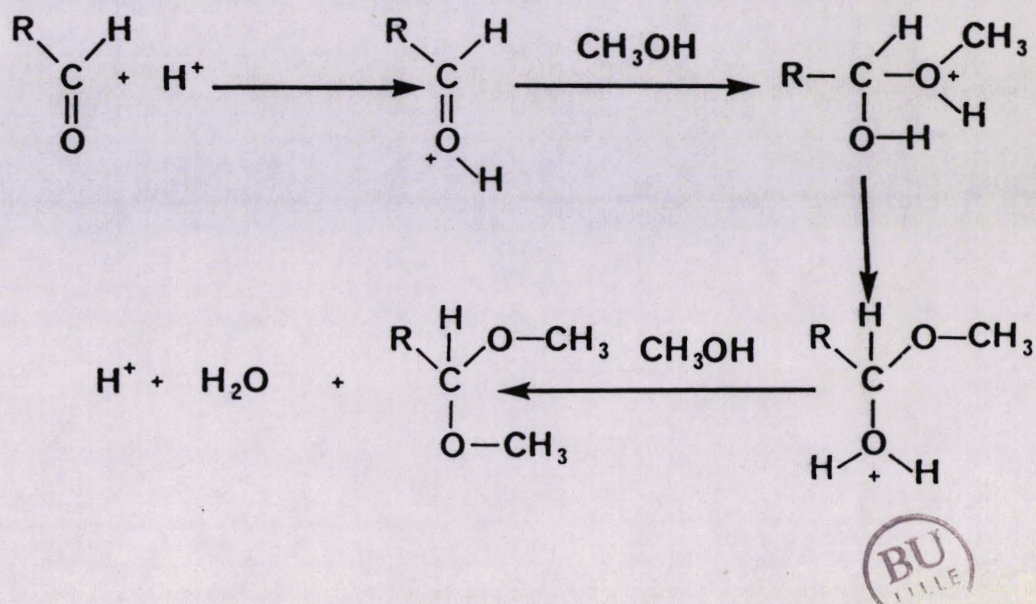
1.2.5. Interprétation des résultats

L'espèce active de la réaction d'hydroformylation catalysée par des complexes à base de Rhodium et de triphénylphosphine est supposée être l'hydruure de bistriphénylphosphine carbonyl Rhodium.

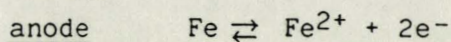
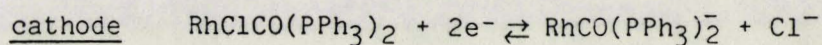
Or cette espèce est obtenue à partir de $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$ après addition oxydante de H₂ et élimination réductrice de HCl



- l'acide chlorhydrique ainsi généré, constitue le véritable catalyseur de la réaction d'acétalisation selon le mécanisme suivant



- dans le cas de l'électroréduction, nous avons les réactions suivantes :

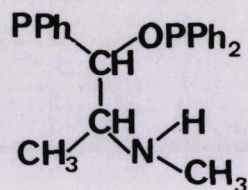


Les ions chlorures générés à la cathode peuvent être captés par Fe^{2+} pour donner FeCl_2 .

Il n'y a donc pas formation de HCl dans ce cas, ce qui explique, qu'il n'y ait pas de réaction d'acétalisation.

1.2.6. Hydroformylation avec le précurseur $\text{RhClCO}(\text{EphosNH})_2$

Nous avons décidé d'effectuer la réaction d'hydroformylation de l'hexène - 1 avec $\text{RhClCO}(\text{EphosNH})_2$ en tant que précurseur. En effet l'éphosN-H possède une fonction amine secondaire dont le doublet libre est susceptible de capter l'acide chlorhydrique formé.



Ephos N-H



Tableau 1.4 : "Hydroformylation de l'hexène 1 avec le précurseur $\text{RhClCO}(\text{EphosNH})_2$ ".

Test	e ⁻	TTU _{hexène-2} %	TTU _{hexane} %	TTU _{ald} %	$\frac{n}{b}$ ald	TTU _{acétals} %	$\frac{n}{b}$ acétals
9	0	16,1	6,0	39,3	2,3	4,2	3,2
10	2	4,6	1,6	43,5	2,3	0	/

T° = 60°C, 20 h, 10 b CO + H₂ (1-1), solvant MeOH/C₆H₆ (36,9) cm³,

Hex/Rh = 315, [Rh] = 0,12 mmole.

Nous constatons, comme nous l'avions prévu, que la réaction d'acétalisation est pratiquement inhibée en remplaçant PPh₃ par l'éphosN-H

Nous remarquons, dans ce cas, que l'électroréduction permet de diminuer grandement les capacités isomérisantes et hydrogénantes du catalyseur par rapport à celui obtenu avec le précurseur non réduit.

1.3. CONCLUSION

L'électroréduction sous pression atmosphérique de $\text{CO} + \text{H}_2$, ne permet pas d'obtenir une hydroformylation de l'hexène 1 à 20°C . Par contre ce résultat a pu être réalisé grâce à l'emploi de l'électrochimie sous pression lors d'une étude précédente (11a).

Ce fait expérimental renforce l'intérêt de l'électrochimie sous pression, celle-ci permettant de stabiliser l'espèce électrogénérée.

A partir de $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$, l'électrogénération du précurseur catalytique rhodié nous a permis d'obtenir une meilleure conversion en aldéhydes et une totale inhibition de la réaction d'acétalisation.

Dans le cas de $\text{RhClCO}(\text{EphosNH})_2$, une meilleure sélectivité en aldéhydes, a par ailleurs été obtenue, ceci au détriment des produits d'isomérisation, d'hydrogénation et d'acétalisation.

L'utilisation de l'électrochimie dans la réaction d'hydroformylation catalysée par le rhodium permet donc l'obtention d'une meilleure sélectivité dans des conditions plus douces. Ceci nous a donc incité à essayer de transposer ce nouveau type d'activation à une autre réaction catalysée par des espèces rhodium carbonyles, à savoir : la synthèse directe de l'éthylène glycol à partir de gaz de synthèse.

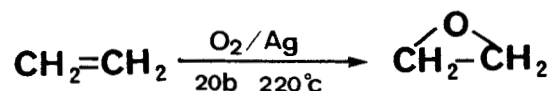
Ce travail sera développé dans le chapitre suivant.

** CHAPITRE II **

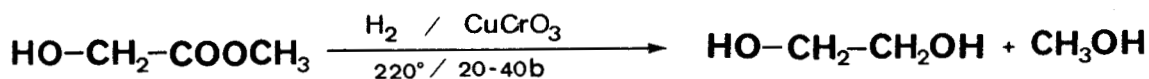
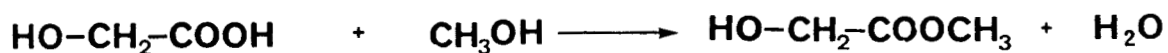
2.1. INTRODUCTION

2.1. Procédés actuels

Actuellement, la synthèse industrielle de l'éthylène glycol se fait soit par oxydation catalytique de l'éthylène⁽¹³⁾, suivie d'une réaction d'hydrolyse,



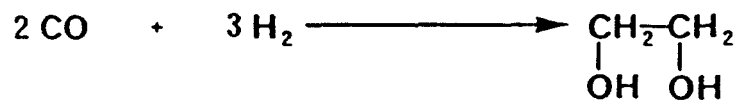
soit par réduction de l'acide glycolique^(14,15) obtenu à partir du formaldéhyde^(16à20).



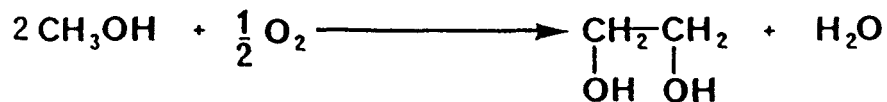
2.2.2. Nouvelles voies d'accès au glycol 1,2

Les nouvelles voies d'accès au glycol 1,2 qui ont été étudiées à partir de méthanol et/ou d'oxyde de carbone sont résumées ci-dessous

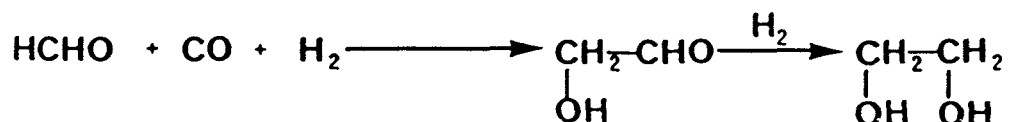
La voie directe⁽²¹⁾



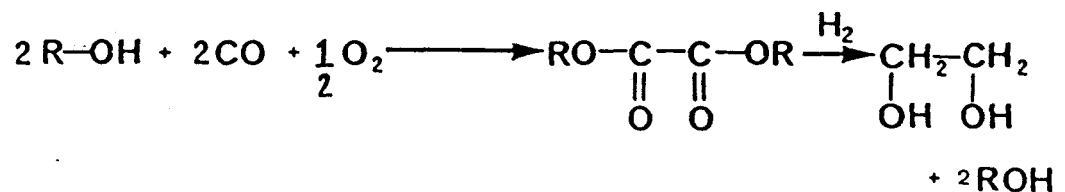
La voie méthanol⁽²²⁾



La voie formol⁽²³⁾



La voie oxalate⁽²⁴⁾



Ces différentes voies ne constituent en fait que des variantes de la synthèse directe puisque le méthanol est obtenu à partir du gaz de synthèse et le formol par déshydrogénation du méthanol.

2.2. LA SYNTHÈSE DIRECTE DU GLYCOL 1,2

2.2.1. Les métaux catalysants cette réaction

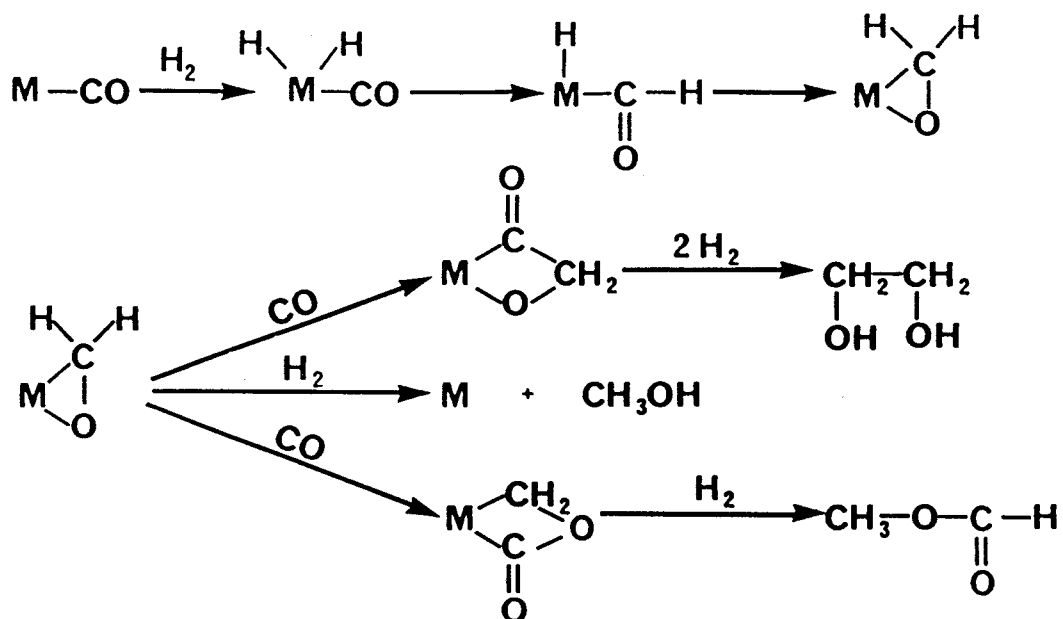
La synthèse directe du glycol a été découverte par la Compagnie Dupont de Nemours en 1947. Tous les métaux susceptibles de former des complexes carbonyles dans les conditions de la réaction (270°C - 2000 bars) seraient actifs.

De nouveaux catalyseurs à base de Rhodium ont été étudiés par Union Carbide^(25à28), permettant d'obtenir de meilleures activités et sélectivités mais nécessitant toujours des conditions très sévères $P > 800$ bars, $T = 220^\circ\text{C}$.

Le ruthénium a été étudié par Texaco⁽²⁹⁾ et Gulf⁽³⁰⁾, il permet de travailler sous de plus faibles pressions (400 bars) mais est moins actif et sélectif que le Rhodium.

2.2.2. Les mécanismes proposés

L'étape initiale invoquée est la formation d'une espèce formyle obtenue par l'addition d'hydrogène sur un métal carbonyle⁽³¹⁾ l'espèce intermédiaire envisagée peut alors évoluer vers l'éthylène glycol par carbonylation et hydrogénation, vers le méthanol par hydrogénation. Le formiate de méthyle peut être formé par une insertion de carbonyle dans la liaison métal-oxygène.

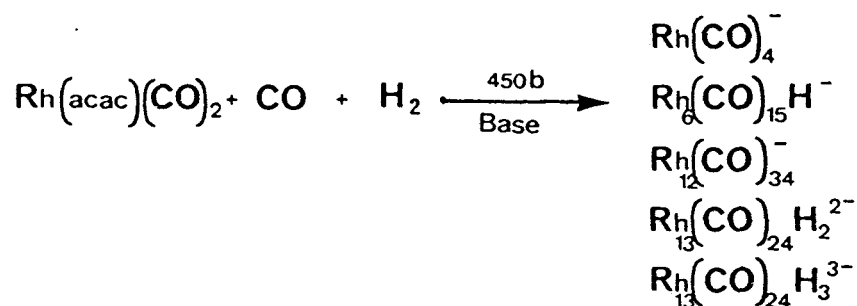


Ce mécanisme permet d'expliquer les sélectivités très élevées (90%), obtenues pour le mélange méthanol et éthylène glycol. Il justifie aussi les hautes pressions nécessaires à l'obtention d'éthylèneglycol, la formation de l'intermédiaire formyle étant défavorisée thermodynamiquement.

Le formaldéhyde, dont la formation à partir du gaz de synthèse est défavorisée thermodynamiquement ($\Delta G^{\circ}_{298^{\circ}\text{K}} = 34,57 \text{ kJ mole}^{-1}$) peut être invoqué en tant qu'intermédiaire potentiel de l'espèce formyle. Sa formation dans les conditions de la réaction a été mise en évidence par l'identification du 1,3 dioxolane parmi les produits détectés(32), ce 1,3 dioxolane étant l'éthylèneglycol acétal du formaldéhyde. Cet intermédiaire formaldéhyde expliquerait aussi la formation de dérivés du glycérol qui pourraient provenir d'une condensation du formaldéhyde.

2.2.3. La synthèse du glycol 1,2 catalysée par le Rhodium

Les espèces responsables de la catalyse ont été identifiées par infrarouge sous pression comme étant des clusters anioniques carbonyles du Rhodium



il est admis que $\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{34}^-$ est toujours présent dans les réactions qui conduisent au glycol tandis que le méthanol est plus abondant quand la concentration en $\text{Rh}(\text{CO})_4^-$ est plus grande.

$\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{34}^-$ ne serait pourtant pas responsable de la synthèse du glycol mais un précurseur de l'espèce catalytique qui pourrait être $[\text{Rh}_{14}\text{CO}_{25}\text{H}]^{3-}$ (33).

L'addition de bases de Lewis telle que la 2-hydroxypyridine permet d'augmenter l'activité du catalyseur.

Les sels de bis-phosphino-iminium et les sels alcalins (surtout le césium) améliorent grandement l'activité et la stabilité du catalyseur.

L'utilisation de solvants polaires tels que les lactones, les sulfones, les polyéthers permet aussi d'assurer une bonne activité du catalyseur.

L'augmentation de la pression est toujours favorable ; elle améliore l'activité, la sélectivité et la stabilité du catalyseur.

2.2.4. Génération électrochimique de précurseurs catalytiques de la réaction de synthèse du glycol 1,2

Seules dans ce contexte des études ont été menées par Bonny et al.⁽³⁴⁾ sur l'étude par voltampérométrie cyclique de clusters rhodium carbonyles. Les produits de l'électroréduction de ces clusters ont ensuite été testés dans les conditions sévères de température et pression pour la synthèse de glycol 1,2.

Nous voyons donc que très peu d'études ont été entreprises sur ce thème et que l'électrochimie sous pression n'a pas été utilisée alors qu'elle pourrait éventuellement stabiliser les espèces électroréduites. Ceci nous a incité à essayer de réaliser la synthèse directe du glycol 1,2 en générant les espèces catalytiques par la voie de l'électrochimie sous pression dans des conditions réactionnelles douces (100 bars - 160°C).

2.3. RESULTATS ET DISCUSSION

2.3.1. Conditions réactionnelles

Les essais ont été menés à partir de $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$, $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$ et $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ électroréduits sous pression normale de gaz de synthèse dans une cellule électrochimique ou électroréduits sous pression dans un réacteur électrochimique.

Tableau 2.1 : "Essais effectués avec électroréduction du précurseur dans la cellule électrochimique".

Précurseur Rhodié	solvant	e^-	anode	Ered volt
$\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$	DMF	1	Fe	-1,2
$\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$	DMF	1	Sn	-1,2
$\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$	DMF	1	Al	-1,2
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	DMF/II	1	Fe	-1,2
$\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$	NMP	2	Fe	-1,6

atm $\text{CO} + \text{H}_2$, $T^\circ = 20^\circ\text{C}$, ref : $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^- / = 2 \cdot 10^{-2}$ m/l.

test : 100 cm^3 solvant, 0,12 mmole [Rh], $140 \leq T \leq 160^\circ\text{C}$

$90 \leq P \leq 100$ bars, $t = 16$ h.

Pour chaque essai effectué à partir de $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, nous avons utilisé l'ajout d'iodure de césium et d'hydroxy-2-pyridine dans les rapports décrits dans la littérature^(35,36), pour essayer de promouvoir la réaction et de stabiliser l'espèce réduite.

Tableau 2.2 : "Essais effectués avec électroréduction du précurseur dans le réacteur électrochimique".

Précurseur Rhodié	solvant	e^-	anode	Ered volt
$\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$	DMF	1	Fe	-1,2
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	DMF/II	1	Fe	-1,2
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	diglyme	1	Fe	-1,4
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	tétraglyme	1	Fe	-1,6
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	NMP	1	Fe	-1,6



70 bars $\text{CO} + \text{H}_2$ (1-1), 60°C , ref : $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^- = 2 \cdot 10^{-2}$ m/l.

test : 100 cm^3 solvant, 0,12 mmole [Rh], $140 \leq T \leq 160^\circ\text{C}$.

2.3.2. Résultats

Seul le méthanol a pu être détecté à l'état de traces dans ces essais. Ce fait expérimental renforce donc l'importance du rôle de la pression et de celui de la température dans la formation de glycol 1,2 à partir de gaz de synthèse⁽³⁷⁾.

2.4. CONCLUSION

L'utilisation de l'électrochimie sous pression n'a pas permis de synthétiser le glycol 1,2 à partir du gaz de synthèse dans des conditions relativement douces (160°C, 100 bars). Nous restons néanmoins persuadés, que notre technique permettra d'améliorer les conditions opératoires décrites à ce jour dans les brevets. Pour cela, il faudra adapter notre matériel de façon à pouvoir travailler vers 200-220°C sous une pression de 200 à 300 bars. De plus, l'utilisation du formiate de méthyle comme autre source de carbone, nous a permis de mettre en évidence une réaction de carbonylation réductrice du formiate de méthyle en acétaldéhyde, réaction jusqu'alors inconnue. Cette réaction sera développée dans le chapitre suivant.

** CHAPITRE III **

3.1. INTRODUCTION

Le formiate de méthyle est actuellement produit à l'échelle industrielle par carbonylation du méthanol catalysée par le méthylate de sodium⁽³⁸⁾. Ses principaux débouchés sont constitués par sa transformation en acide formique^(39,40) et en formamides⁽⁴¹⁾.

La future utilisation du formiate de méthyle peut comprendre la synthèse de Cl et de dérivés à plus haute valeur ajoutée comme le répertorie la figure 3.1.

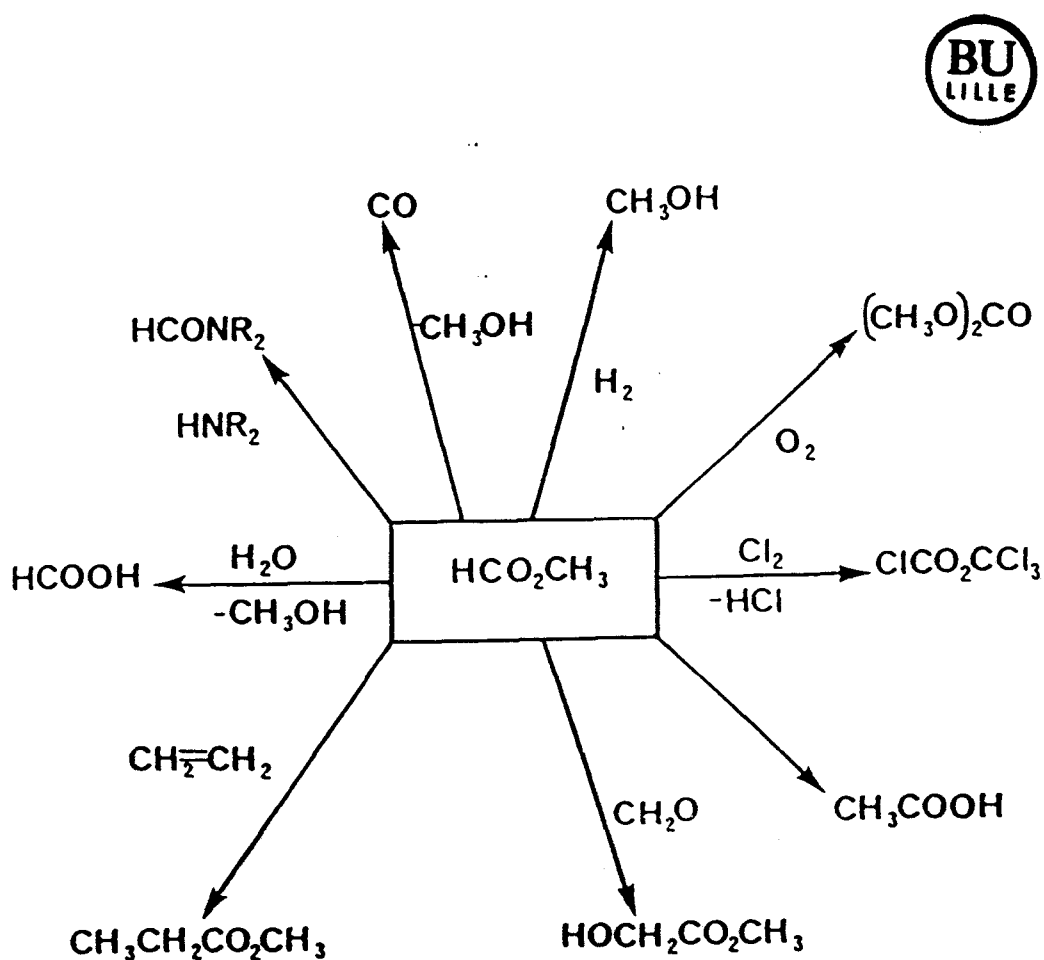
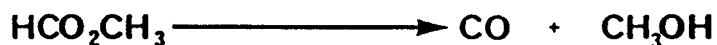


Figure 3.1 : "Utilisations potentielles du formiate de méthyle".

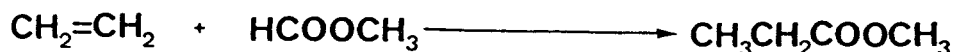
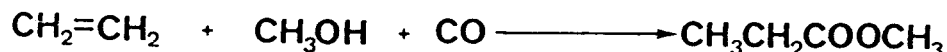
Le formiate de méthyle peut être considéré comme un moyen de stockage du monoxyde de carbone. Il est donc possible de produire du monoxyde de carbone pur à partir du formiate de méthyle.



Lors d'une précédente étude⁽⁴²⁾, nous avons démontré la possibilité de catalyser cette réaction à partir de $\text{Cu}(\text{acac})_2$, réduit par $\text{Zn}(\text{Et})_2$.

L'isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique a fait l'objet de plusieurs études^(43,44). Cette réaction catalysée par le Rhodium et l'Iridium peut être considérée comme une variante de la réaction de carbonylation développée par Monsanto⁽⁴⁵⁾.

L'utilisation du formiate de méthyle peut aussi être envisagée dans les réactions faisant intervenir le mélange $\text{CH}_3\text{OH}+\text{CO}$. Ainsi la carbonylation de l'éthylène en propanoate de méthyle a pu être réalisée en employant le formiate de méthyle⁽⁴⁶⁾



La réaction de carbonylation réductrice du formiate de méthyle a fait l'objet de plusieurs études décrivant la synthèse d'acétaldéhyde, d'éthanol et de formiate d'éthyle. Cette réaction sera développée dans les paragraphes suivants.

3.2. LA REACTION DE CARBONYLATION REDUCTRICE DU FORMIATE DE METHYLE

Le ruthénium^(47,48) et le cobalt⁽⁴⁹⁾ constituent les systèmes catalytiques les plus utilisés et permettent l'obtention de mélanges de formiate d'éthyle et d'éthanol.

Deux brevets revendiquent la synthèse d'acétaldéhyde à partir de formiate de méthyle. Les catalyseurs mis en jeu sont respectivement l'oxyde de ruthénium associé à la N-méthyl pyrrolidinone⁽⁵⁰⁾ et les iodures des métaux du groupe IIB⁽⁵¹⁾. Dans ces deux cas, la sélectivité en acétaldéhyde ou en acétaldéhyde et éthanol ne dépasse pas 70 %.

L'emploi de formiate de méthyle conjointement au méthanol est revendiqué par Feder⁽⁵²⁾ pour la synthèse d'éthanol et CO₂ à partir de RhCl₃.

Le mécanisme proposé dans le cas du ruthénium est représenté par le cycle catalytique de la figure 3.2.

Il se décompose de la manière suivante :

- formation de CH₃I à partir de HI et HCOOCH₃,
- addition oxydante de CH₃I,
- insertion de CO dans la liaison CH₃-Ru conduisant à un complexe acyle,
- addition oxydante de H₂,
- élimination réductrice de l'acétaldéhyde
- régénération de l'espèce active avec élimination de HI.

L'éthanol est obtenu par hydrogénation de l'acétaldéhyde.

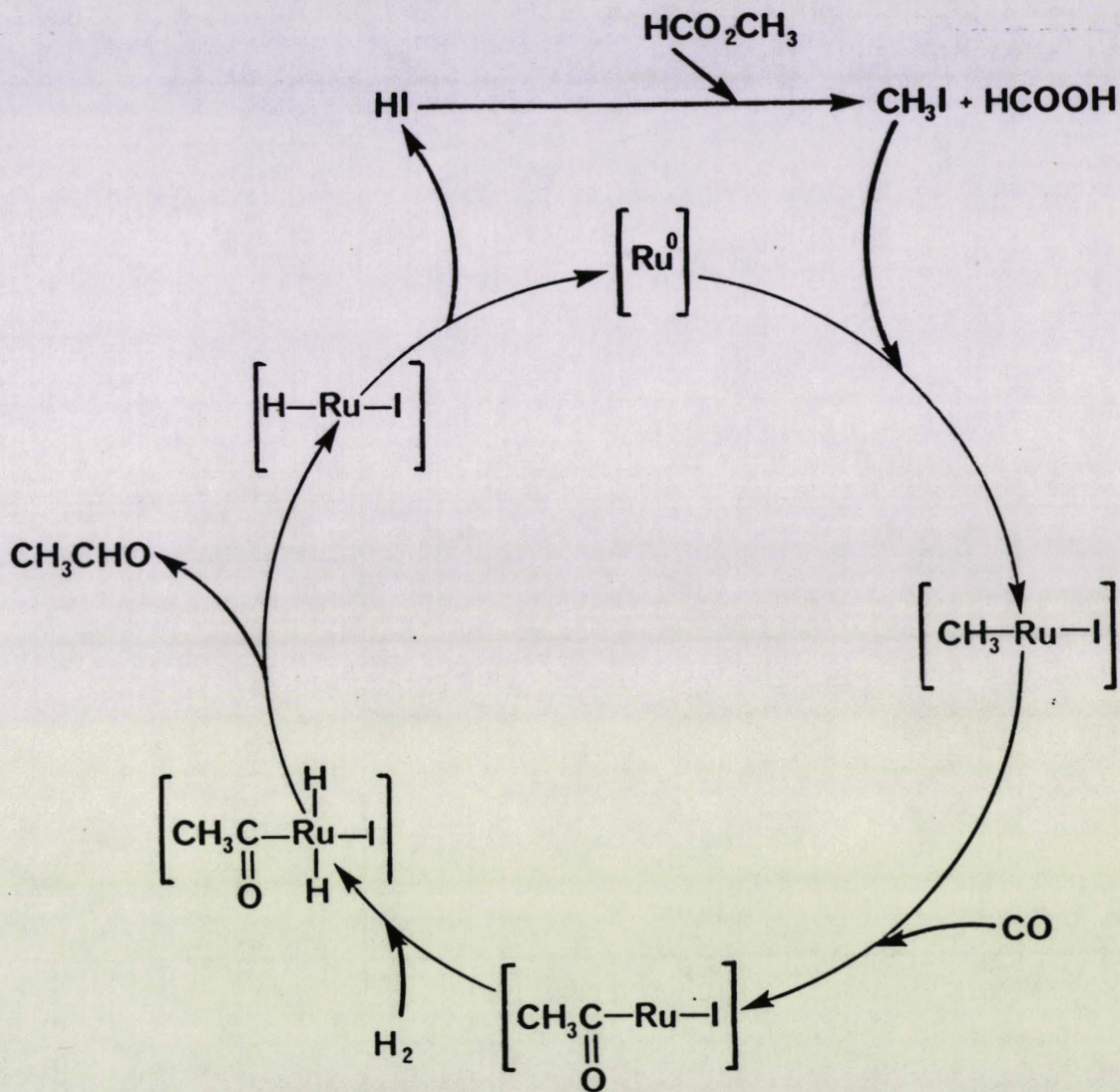
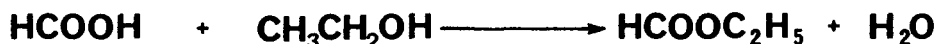


Figure 3.2 : "Cycle catalytique proposé pour la carbonylation réductrice du formiate de méthyle".

Le formiate d'éthyle provient de l'estérification de l'éthanol selon le schéma suivant



3.3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.3.1. Carbonylation du formiate de méthyle sans promoteur iodé

Nous avons dans un premier temps réalisé la réaction de carbonylation du formiate de méthyle sous CO seul, catalysée par les systèmes $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$ et $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2 e^-$ en l'absence de toute source de promoteur iodé.

Les résultats ont été rassemblés dans le tableau 3.1, et leur examen permet de tirer les constatations suivantes :

- l'électroréduction de $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$ sous CO, conduit dans les conditions de test à la décarbonylation du formiate de méthyle en méthanol et monoxyde de carbone. Cette décarbonylation étant bien entendu limitée par la pression de CO initiale,

- l'électroréduction de $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$ sous $\text{CO}+\text{H}_2$ accroît l'activité du système catalytique par rapport à $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$ non réduit mais diminue la sélectivité en acétaldéhyde,

- l'utilisation de $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$ permet de réaliser la synthèse de l'acétaldéhyde avec une bonne sélectivité (86%) à partir du formiate de méthyle,

- le rôle du solvant, en l'occurrence la N-méthyl pyrrolidinone semble important. Un essai effectué dans la tétraglyme n'a pas donné lieu à transformation du formiate de méthyle.

Tableau 3.1 : "Etude comparative des systèmes $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$ et $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2 \text{e}^-$ ".



Exp n°	solvant	e ⁻	anode	atm el	T° C	P _{CO} bar	MeOH %	AcH %	AcOMe %	S _{AcH} ^m %	VR h ⁻¹
1	NMP	1	Fe	CO	182	120	14,7	/	0,6	/	/
2	NMP	/	/	/	182	120	/	1,7	0,3	86,5	0,7
4	NMP	1	Fe	CO+H ₂	183	120	1,0	2,7	0,5	52,4	1,0
5	NMP	1	Fe	CO	195	120	17,1	/	0,2	/	/
6	NMP	1	Al	CO	192	120	2,9	0,3	0,3	2,0	0,1
7	NMP	/	/	/	200	150	0,1	1,8	0,6	64,6	0,7
8	Tétra-glyme	/	/	/	200	120	/	/	/	/	/
9	NMP	1	Fe	CO+H ₂	200	120	0,2	3,9	0,4	74,4	1,5
10	NMP	1	Fe	CO	230	137	15,4	1,3	1,0	3,4	0,6

0,076 mmole [Rh], 47,23 mmole HCO_2CH_3 , 25 cm³ NMP, réacteur 100 cm³, 16 h.

La formation sélective d'acétaldéhyde à partir de formiate de méthyle catalysée par un précurseur rhodié promu par la N-méthyl pyrrolidinone est inattendue ; le Rhodium constituant le métal de choix pour l'isomérisation en acide acétique⁽⁴³⁾.

Cette réaction étant jusqu'à ce jour inconnue, nous allons développer par la suite les influences des paramètres suivants ; température, pression de CO, nature du précurseur catalytique, concentration du promoteur qui sont susceptibles de contrôler la carbonylation réductrice du formiate de méthyle en acétaldéhyde.

3.3.2. Carbonylation réductrice du formiate de méthyle en présence d'un promoteur iodé

Les vitesses de rotation obtenues pour les tests catalytiques non promus demeurent faibles. Nous avons donc décidé d'adjoindre à notre précurseur rhodié un promoteur permettant d'en accroître l'activité.

Les différents résultats rencontrés dans la réaction d'homologation du méthanol montrent que l'iode constitue le promoteur le plus efficace et que les différents composés de l'iode ne sont pas équivalents⁽⁵³⁾



Parmi les plus actifs, nous avons quant à nous retenu I_2 .

3.3.2.1. Influence du rapport $\text{I}_2/[\text{Rh}]$

La carbonylation réductrice du formiate de méthyle catalysée par $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2/\text{I}_2$ a été menée selon le protocole décrit dans la partie expérimentale.

La sélectivité et l'activité des réactions de carbonylation sont fortement influencées par la concentration en promoteur iodé. Nous avons donc entrepris de faire varier le rapport $\text{I}_2/[\text{Rh}]$ de manière à déterminer l'effet de ce facteur sur la synthèse de l'acétaldéhyde.

Les résultats de cette étude sont reportés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : "Influence du rapport $I_2/[Rh]$ ".

Exp n°	I_2/Rh	MeOH %	AcH %	AcOMe %	butanal %	S_{AcH}^m %	VR h^{-1}
10	0,56	1,0	6,5	0,1	/	76,0	1,5
11	1,18	0,1	12,0	0,4	/	92,5	2,9
12	2,05	0,6	19,8	1,6	4,2	70,1	4,7

0,125 mmole [Rh], 47,234 mmole HCO_2CH_3 , solvant : 50 cm^3 NMP,
16 h, 120 bars CO , 158°C.

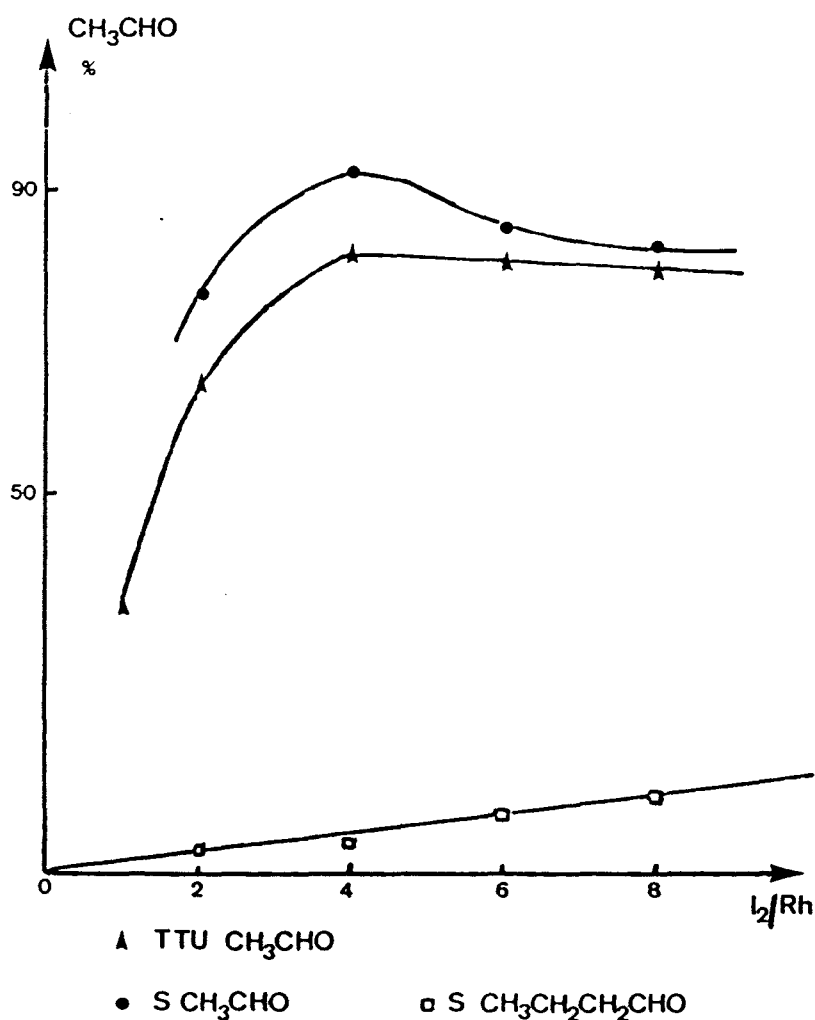


Figure 3.3 : "Evolution du TTU et de la sélectivité en acétaldéhyde en fonction du rapport I_2/Rh ".

Conditions : 0,123 mmole [Rh], $PPh_3/[Rh] = 5,5$, 52 mmole HCO_2CH_3
T = 180°C, P = 100 bars, t = 15 h, solvant : 50 cm^3 NMP.

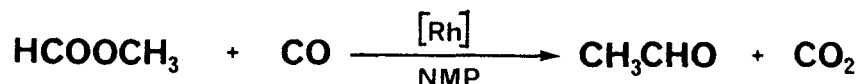
On remarque, que l'activité et la sélectivité du système catalytique dépendent fortement de la concentration en iode. Elles sont maximales pour un rapport $I_2/[Rh]$ voisin de 1.

Ce résultat et la chélation du Rhodium par 2 PPh_3 dans le précurseur catalytique $RhClCO(PPh_3)_2$, nous ont incités à entreprendre une nouvelle série de tests catalytiques en présence de phosphine libre de manière à vérifier si la valeur optimale du rapport précité n'est pas influencée par cette phosphine.

En présence de 5,5 équivalents PPh_3 par $RhClCO(PPh_3)_2$, l'activité et la sélectivité du système catalytique sont maximales pour un rapport $I_2/[Rh]$ voisin de 4 (cf. Fig. 3.3).

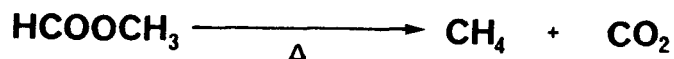
On remarquera alors que les valeurs optimales obtenues dans ces deux cas correspondent à un rapport PPh_3/I voisin de 1.

L'analyse de la phase gazeuse effectuée lors de la purge du réacteur montre la présence de dioxyde de carbone et de méthane. La quantité de CO_2 déterminée par CPV correspond à la stoechiométrie de la réaction ci-après.

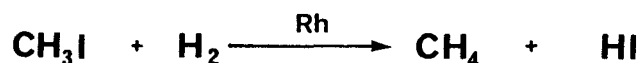


Le taux de transformation du formiate en méthane reste dans chaque cas voisin de 1% (à $160^\circ C - 120$ bars) et n'évolue donc pas en fonction de la quantité de CO_2 formée. On peut donc conclure que la production de CO_2 n'est pas limitée à la réaction de décomposition thermique du formiate de méthyle ce qui renforce la validité du schéma réactionnel précédemment proposé.

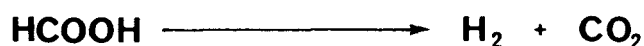
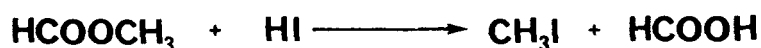
La décomposition thermique de $HCOOCH_3$ s'effectue selon la réaction ci-dessous.



De plus la formation de butanal provenant de la crotonisation de 2 CH₃CHO suivie d'une hydrogénation indique la présence d'hydrogène dans le milieu réactionnel. Le CH₄ formé pourrait donc provenir de l'hydrogénolyse de l'intermédiaire CH₃I⁽⁵⁴⁾.



L'hydrogène provient probablement de la décomposition de l'acide formique formé par action de l'acide iodhydrique sur le formiate de méthyle



Cette dernière réaction peut être invoquée pour expliquer la formation de CO₂.

3.3.2.2. Influence de rapport PPh₃/[Rh]

Au vu des résultats précédents, la concentration en phosphine dans le milieu réactionnel semble être un paramètre influençant fortement le système catalytique. Il nous a donc paru intéressant de suivre l'évolution des sélectivités et activités en fonction du rapport PPh₃/[Rh].

Cette évolution est rapportée par la figure 3.4.

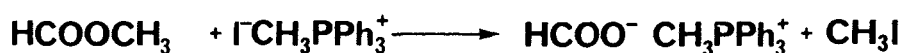
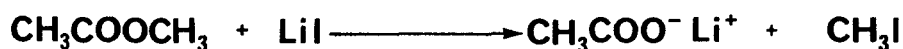
On note qu'une augmentation de la concentration en phosphine libre favorise la production sélective d'acétaldéhyde. Il y a donc un effet promoteur de PPh₃ pour la carbonylation réductrice du formiate en acétaldéhyde. Cette promotion a déjà été décrite par Keister et Gentile dans le cas du ruthénium pour l'homologation du formiate de méthyle en éthanol et formiate d'éthyle, pour $0 < \text{PPh}_3/\text{I} \leq 0,5$.

De façon à vérifier que cet effet promoteur ne s'appliquait qu'au seul système Rh/I/PPh₃, nous avons réalisé la réaction en absence d'iode. Ce résultat est consigné dans le tableau 3.3.

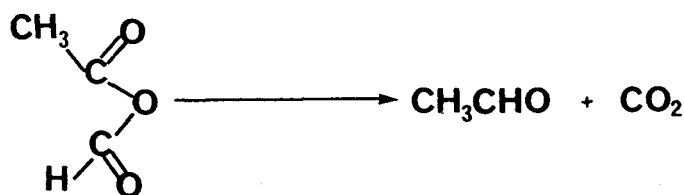
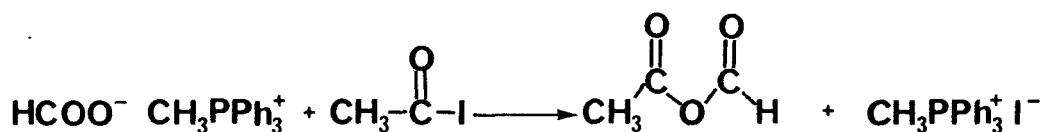
En absence d'iode la vitesse de rotation est dans ces conditions divisée par 15.

L'augmentation de l'activité pour $\text{PPh}_3/\text{I} > 1$ permet d'envisager la formation probable de complexes anioniques du Rhodium coordonnés par PPh_3 , catalysant la réaction.

On peut aussi postuler l'intervention de cette phosphine lors d'une étape clé de la réaction. Ainsi l'iodure de triphénylméthyl phosphonium pourrait réagir avec le formiate par analogie avec la réaction de coupure de l'acétate de méthyle par l'iodure de lithium⁽⁵⁵⁾, selon un mécanisme d'halolyse.



$\text{HCOO}^- \text{PPh}_3 \text{CH}_3^+$ peut réagir avec l'iodure d'acétyle formé lors du cycle catalytique⁽⁵⁶⁾. L'anhydride mixte formé se décarboxylant pour former l'acétaldéhyde et libérer CO_2 .



Ce formiate de méthyl triphénylphosphonium pourrait aussi réagir avec $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$ pour donner un complexe hybrido

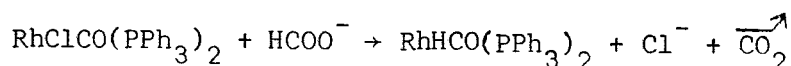


Tableau 3.3 : "Influence de PPh_3 sur la promotion de la réaction".

Exp n°	I_2/Rh	MeOH %	AcH %	AcOMe %	butanal %	S_{AcH}^m %	VR R^{-1}
13	0	0,6	2,4	/	/	66,9	0,6
14	1	0,4	34,4	0,3	0,6	94,7	8,6

0,125 mmole $[\text{Rh}]$, 47,23 mmole HCOOCH_3 , solvant : 50 cm^3 NMP,
0,250 mmole PPh_3 , 16 h, 120 bars CO , 158°C .

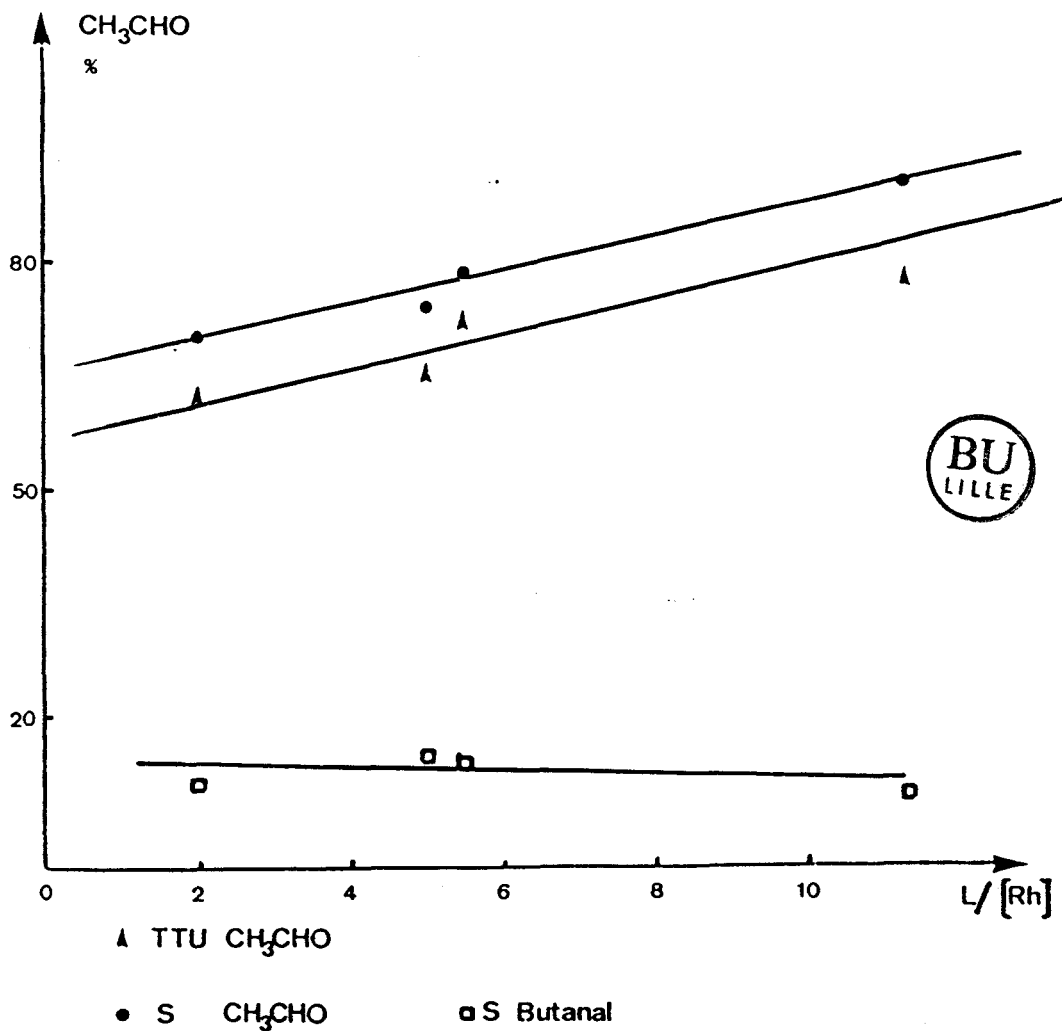
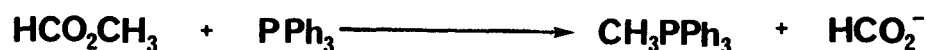
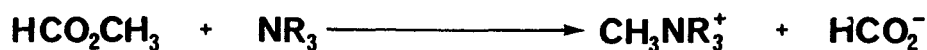


Figure 3.4 : "Evolution du TTU et de la sélectivité en acétaldéhyde en fonction du rapport $\text{PPh}_3/[\text{Rh}]$ ".

Conditions : 0,123 mmole $[\text{Rh}]$, $\text{I}_2/[\text{Rh}] = 2$, 52 mmole HCO_2CH_3 ,
 180°C , $P = 100$ bars, $t = 15$ h, solvant : 50 cm^3 NMP.

Par analogie avec le mécanisme décrit pour l'homologation du méthanol avec le système Fer/amine(57,58), on peut aussi avancer l'hypothèse d'une action de PPh_3 sur HCO_2CH_3 selon le schéma suivant.



3.3.2.3. Influence de la nature du complexe rhodié

De manière à confirmer le rôle de la phosphine, nous avons entrepris de faire varier la nature du complexe rhodié. Les résultats de cette étude sont rapportés dans le tableau 3.4.

On remarque, que la vitesse de rotation est divisée par 4 quand on passe de $\text{RhClCO}(\text{phosphine})_2$ à $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ tandis que l'on note un accroissement de la formation de $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ dans ce dernier cas. La présence de phosphine associée à l'iode est donc primordiale pour assurer une bonne promotion de la réaction.

Tableau 3.4 : "Influence de la nature du complexe".

Exp n°	complexe	MeOH %	AcH %	AcOMe %	butanal %	S_{AcH}^m %	VR h^{-1}
15	$\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$	0,1	12,0	0,4	/	92,5	2,9
16	$\text{RhClCO}(\text{EphosNH})_2$	0,3	14,5	0,3	/	93,2	3,4
17	$\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$	0,7	2,2	0,8	/	47,3	0,8

0,125 mmole [Rh], 0,125 mmole I_2 , solvant : 50 cm^3 NMP,
120 bars CO , 47,234 mmole HCO_2CH_3 , 16 h.

3.3.2.4. Influence de la pression de monoxyde de carbone


La carbonylation réductrice du formiate de méthyle a été menée sous des pressions variables de monoxyde de carbone. La pression maximale adoptée (185 bars) ayant été choisie en fonction des critères de résistance et de sécurité de l'autoclave.

Les résultats de l'étude sont consignés dans le tableau 3.5.

Dans la gamme de pression étudiée, l'activité du système catalytique est nettement influencée par la pression. Ainsi, une bonne productivité est obtenue pour des pressions supérieures à 60 bars ; au delà de 120 bars la vitesse de rotation n'est que faiblement améliorée, en revanche, la conversion en méthane est elle augmentée.

On remarquera que la pression nécessaire pour assurer une formation sélective d'acétaldéhyde est plus élevée que celle utilisée dans le cas de l'isomérisation en acide acétique catalysée par le système $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3/\text{CH}_3\text{I}$ qui est de 15 bars⁽⁴⁶⁾.

Tableau 3.5 : "Influence de la pression de CO".



Exp n°	pression bar	MeOH %	AcH %	AcOMe %	butanal %	CH ₄ %	S ^m AcH %	TR h ⁻¹
18	120	0,1	12,0	0,4	/	1,5	92,5	2,9
19	185	0,7	13,2	0,3	/	4,4	84,9	3,5
20	60	0,8	2,0	/	/	0,5	54,9	0,5
21	1	2,7	0,4	0,6	/	0,5	6,4	0,1

0,125 mmole [Rh], 0,125 mmole I₂, 47,23 mmole HCO₂CH₃,
solvant : 50 cm³ NMP, 16 h, 158°C.

Un essai mené dans les conditions décrites ci-dessus en remplaçant le CO par le mélange CO/H₂(1/1) pour une pression totale de 120 bars a conduit à une augmentation de l'activité catalytique au détriment de la sélectivité en acétaldéhyde (48,5%), les principaux autres produits formés sont le méthanol (40,1%) et l'éthanol (10,3%), issus respectivement de l'hydrogénolyse du formiate et de l'hydrogénation de l'acétaldéhyde.

3.3.2.5. Influence de la température

La plage de température préconisée pour la synthèse de l'acétaldéhyde à partir de méthanol et de gaz de synthèse est 140-170°C.

Sur cette base, nous avons entrepris de faire varier la température de manière à vérifier l'influence de ce paramètre sur notre système catalytique. Les résultats de l'étude sont rassemblés dans les tableaux 3.6 et 3.7.

L'augmentation de la température se traduit par une augmentation de l'activité du catalyseur accompagnée d'une baisse de la sélectivité en acétaldéhyde au profit du butanal produit secondaire de la réaction, de l'acétate de méthyle et de l'acétone produits issus de réactions parallèles.

Tableau 3.6 : "Influence de la température".

Exp n°	T° C	MeOH %	AcH %	AcOMe %	butanal %	S ^m _{AcH} %	VR h ⁻¹
22	138	0,6	5,3	0,3	/	79,2	1,3
23	158	0,6	19,8	1,6	4,2	70,1	4,7
24	210	3,1	16,4	31,9	30,8	17,6	3,9

0,125 mmole [Rh], 0,250 mmole I₂, solvant : 50 cm³ NMP,
120 bars CO, 47,23 mmole HCO₂CH₃, 16h

Tableau 3.7 : "Influence de la température".

Exp n°	T° C	AcH %	butanal %	S _{AcH} ^m %	S _{butanal} ^m %	VR h ⁻¹
25	160	10,0	0,0	96,0	0,0	6,0
26	170	38,4	0,15	93,0	0,3	23,2
27	180	60,0	9,5	70,0	11,2	36,2



0,123 mmole [Rh], 0,470 mmole I₂, solvant : 50 cm³ NMP,
100 bars CO, 52,00 mmole HCOOCH₃, ⁷H, PPh₃/[Rh] = 5.

3.3.2.6. Carbonylation du méthanol

Dans le but de prouver que cette réaction de carbonylation réductrice du formiate n'incluait pas une étape de décarbonylation en méthanol et CO, on a testé le méthanol dans les conditions de cette réaction.

Ce résultat est rapporté dans le tableau 3.8.

Tableau 3.8 : "Comparaison entre la carbonylation de CH₃OH et de HCOOCH₃".

Exp n°	substrat	MeOH %	AcH %	AcOMe %	butanal %	S ^m _{AcH} %	TR h ⁻¹
28	HCO ₂ CH ₃	0,6	19,8	1,6	4,2	70,1	4,7
29	CH ₃ OH	/	1,2	5,0	/	16,6	0,3

0,125 mmole [Rh], 0,250 mmole I₂, solvant : 50 cm³ NMP,
120 bars CO, 16 h, 158°C.



La différence de comportement du système catalytique Rh/I/PPh₃ vis à vis du formiate et du méthanol est éloquent. Le méthanol conduit dans ces conditions à la formation sélective d'acétate de méthyle, de plus la faible quantité d'acétaldéhyde produite peut être attribuée à la conversion du formiate de méthyle issu de la carbonylation du méthanol catalysée par RhClCO(PPh₃)₂.

3.3.2.7. Influence de la nature du solvant

Afin de vérifier l'importance du rôle de la N-méthyl-pyrrolidinone, nous avons essayé la tétraglyme et le toluène.

Pour ces deux solvants on note une orientation de la réaction vers la production de méthanol et d'acétate de méthyle. Le toluène est dans ce cas le plus efficace $TTU_{CH_3COOCH_3} = 30\%$ et $S = 75,9\%$ alors que la même réaction conduite dans la NMP donne 60% d'acétaldéhyde avec une sélectivité de 70% .

Le rôle déterminant joué par la N-méthyl-pyrrolidinone dans l'orientation vers l'acétaldéhyde est donc clairement établi. Cet effet promoteur de la NMP a déjà été rencontré dans d'autres réactions de carbonylation telles que

- l'hydrocarbonylation du formaldéhyde⁽²³⁾,
- la carbonylation du méthanol en acide acétique⁽⁵⁹⁾,
- l'isomérisation du formiate de méthyle⁽⁶⁰⁾.

Pour expliquer cette promotion, une intervention de ce solvant au niveau du complexe actif est postulée par Rhône-Poulenc dans le mécanisme de la carbonylation du méthanol catalysée par le Nickel⁽⁵⁹⁾.

La NMP est aussi un solvant polaire, il permet de complexer un cation rendant ainsi l'espèce nucléophile anionique plus dure pour réaliser une addition oxydante ou une substitution nucléophile du type SN_2 ⁽⁶¹⁾.

3.3.2.8. Influence de l'électroréduction du précurseur rhodié

L'étude voltampérométrique du précurseur catalytique $RhClCO(PPh_3)_2$ dans la NMP montre que ce complexe est réductible à un potentiel de pic E_p^c égal à $-1,40$ volt par rapport à $Ag/AgCl//Cl^-$ = $2 \cdot 10^{-2}$ m/l (cf. Fig. 3.5.).

Les résultats des expériences de catalyse menées à partir de $RhClCO(PPh_3)_2 e^-$ sont consignés dans le tableau 3.9.

A la lecture de ce tableau, il ressort que l'électroréduction sous CO ne favorise pas la génération d'une entité catalytique efficace pour la carbonylation réductrice du formiate de méthyle en acétaldéhyde

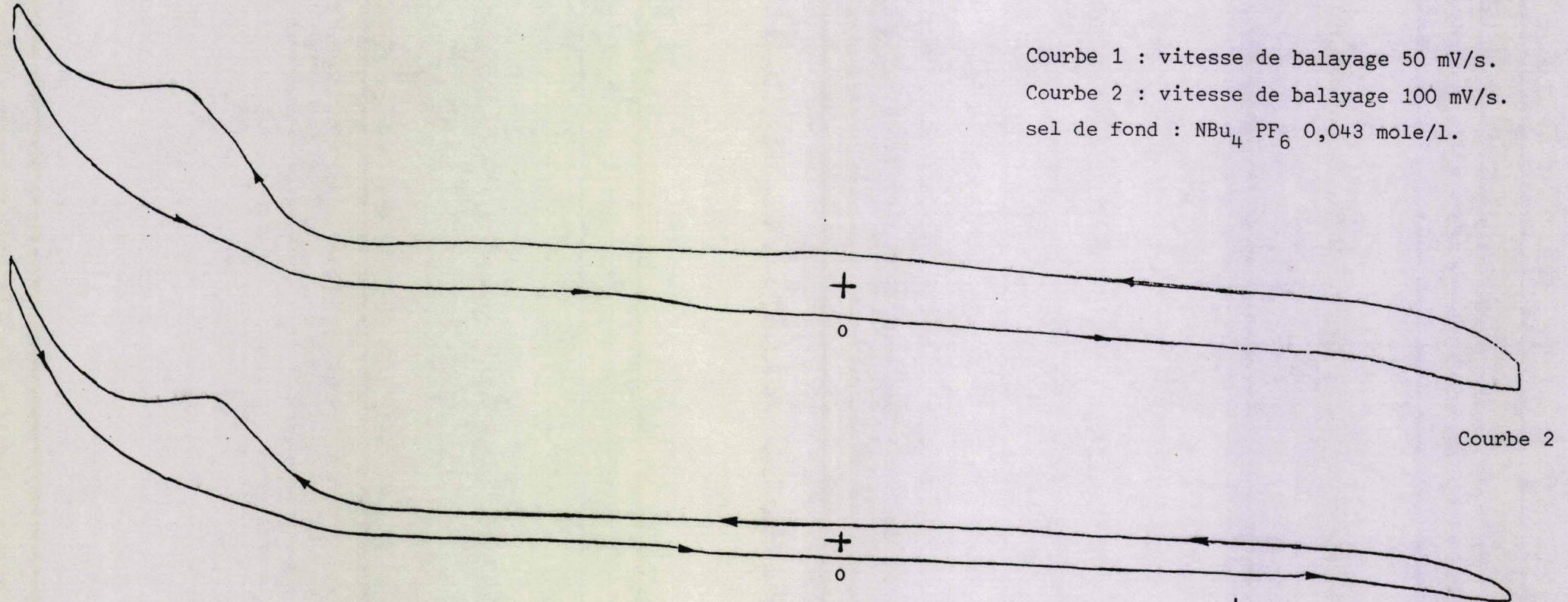
- le cobalt conduit à l'inhibition presque totale de la réaction, le produit majoritairement formé est dans ce cas l'acétate de méthyle,

Figure 3.5 : "Voltampérométries cycliques de $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$ en milieu N-méthyl pyrrolidinone".

Courbe 1 : vitesse de balayage 50 mV/s.

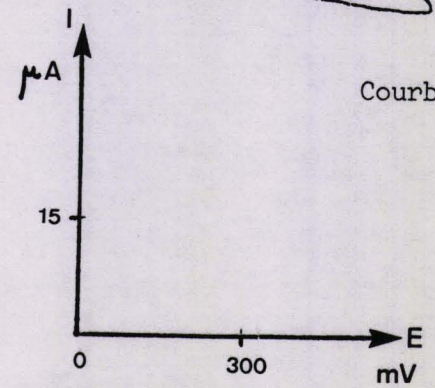
Courbe 2 : vitesse de balayage 100 mV/s.

sel de fond : $\text{NBu}_4 \text{PF}_6$ 0,043 mole/l.



Courbe 2

Courbe 1

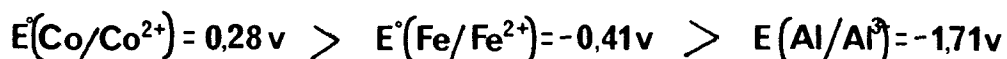
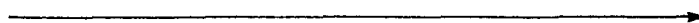


- Le fer diminue l'activité du système catalytique et la sélectivité en acétaldéhyde,

- l'aluminium augmente l'activité chimique du catalyseur au détriment de la sélectivité en acétaldéhyde diminuée par l'apparition d'un produit secondaire : le butanal et de méthanol et acétate de méthyle issus respectivement de la décarbonylation du formiate et de la carbonylation du méthanol.

On remarquera que l'activité du système catalytique électrogénéré est fonction du caractère réducteur du métal utilisé. Ainsi l'activité augmente quand on passe du cobalt à l'aluminium

augmentation du caractère réducteur



L'électroréduction de $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$ avec une anode en cobalt permettra probablement d'orienter la réaction vers la synthèse sélective d'acétate de méthyle et d'acide acétique.

Tableau 3.9 : "Influence de l'électroréduction du précurseur".

Exp n°	e ⁻	anode	MeOH %	AcH %	AcOMe %	butanal %	CH ₄ %	S _{AcH} ^m %	VR h ⁻¹
30	/	/	0,1	12,0	0,4	/	/	92,5	2,9
31	1	Al	3,7	14,7	1,6	4,9	5,2	53,6	3,5
32	1	Fe	1,0	6,7	0,2	/	1,5	74,9	1,7
33	1	Co	0,1	0,9	3,8	/	0,2	24,3	0,2

0,125 mmole [Rh], 0,125 mmole I₂, solvant : 50 cm³ NMP,
 E_{red} = -1,6 v/E_{ref}, 120 bars CO, 47,23 mmole HCO₂CH₃, 158°C, 16 h.

3.3.2.9. Influence de la nature du promoteur iodé

Une étude récente effectuée au laboratoire⁽⁶²⁾, a montré que seuls les promoteurs ioniques sont actifs dans cette réaction de carbonylation réductrice du formiate de méthyle.

Ainsi les systèmes Rh/PPh₃/I avec I = I₂, CH₃I, HI conduisant à la quaternarisation in situ de la phosphine pour donner CH₃PPh₃⁺I⁻, sont actifs tandis que les système Rh/I avec I = I₂, CH₃I sont inactifs.

De même les systèmes Rh/AI avec AI = LiI, NaI, KI sont actifs pour l'orientation de la réaction vers l'acétaldéhyde.

3.3.3. Discussion

De l'ensemble des travaux effectués, il ressort que

- la réaction ne met pas en jeu une étape de décarbonylation du formiate de méthyle ; le méthanol conduisant dans les conditions de la réaction à la formation sélective d'acétate de méthyle,

- qu'une molécule de CO₂ soit formée par molécule d'acétaldéhyde implique une étape de décarboxylation dans le cycle de formation de l'acétaldéhyde.

La diminution de la sélectivité en acétaldéhyde quand le rapport PPh₃/I devient inférieur à 1, mène à penser que le promoteur réel de la réaction n'est pas I₂ ni CH₃I mais CH₃PPh₃⁺I⁻ issu de la quaternarisation de PPh₃ par CH₃I ce qui a été confirmé par le fait que les systèmes Rh/I₂ et Rh/CH₃I sont inactifs en absence de PPh₃.

La promotion de la réaction par PPh₃ suppose l'intervention probable des phosphines au niveau du complexe rhodié pour PPh₃/I > 1.

L'intervention des phosphines lors d'une étape clé de la réaction peut aussi être envisagée, on a ainsi émis l'hypothèse d'une action de $\text{CH}_3\text{PPh}_3^+\text{I}^-$ sur HCOOCH_3 conduisant à $\text{CH}_3\text{PPh}_3^+ \text{HCOO}^-$, cet intermédiaire serait responsable de la formation de l'acétaldéhyde par réaction avec l'iodure d'acétyle.

L'activation de la réaction par la N-méthyl pyrrolidinone laisse supposer une intervention probable de ce solvant au niveau du complexe rhodié.

Ces différents arguments nous ont amené à proposer un schéma réactionnel conduisant à la formation d'acétaldéhyde (cf. Fig. 3.6).

Il se décompose de la manière suivante

- formation de CH_3I par action de I_2 sur HCOOCH_3 ,
- quaternarisation de PPh_3 par CH_3I ,
- addition oxydante $\text{CH}_3\text{PPh}_3^+\text{I}^-$ avec libération de PPh_3 ,
- insertion de CO dans la liaison $\text{CH}_3\text{-Rh}$,
- élimination réductrice de $\text{CH}_3\text{-COI}$,
- formation d'acétaldéhyde par réaction entre CH_3COI et $\text{CH}_3\text{PPh}_3^+\text{I}^-$.

Le rôle de la N-méthyl pyrrolidinone a été envisagé (cf. Fig. 3.7).

Il se décompose de la façon suivante :

- coordination du complexe Rhodié par le doublet libre de l'azote,
- affaiblissement de la liaison Rh-CO rendant plus facile l'insertion de ce groupement dans la liaison Rh-CH_3 ,

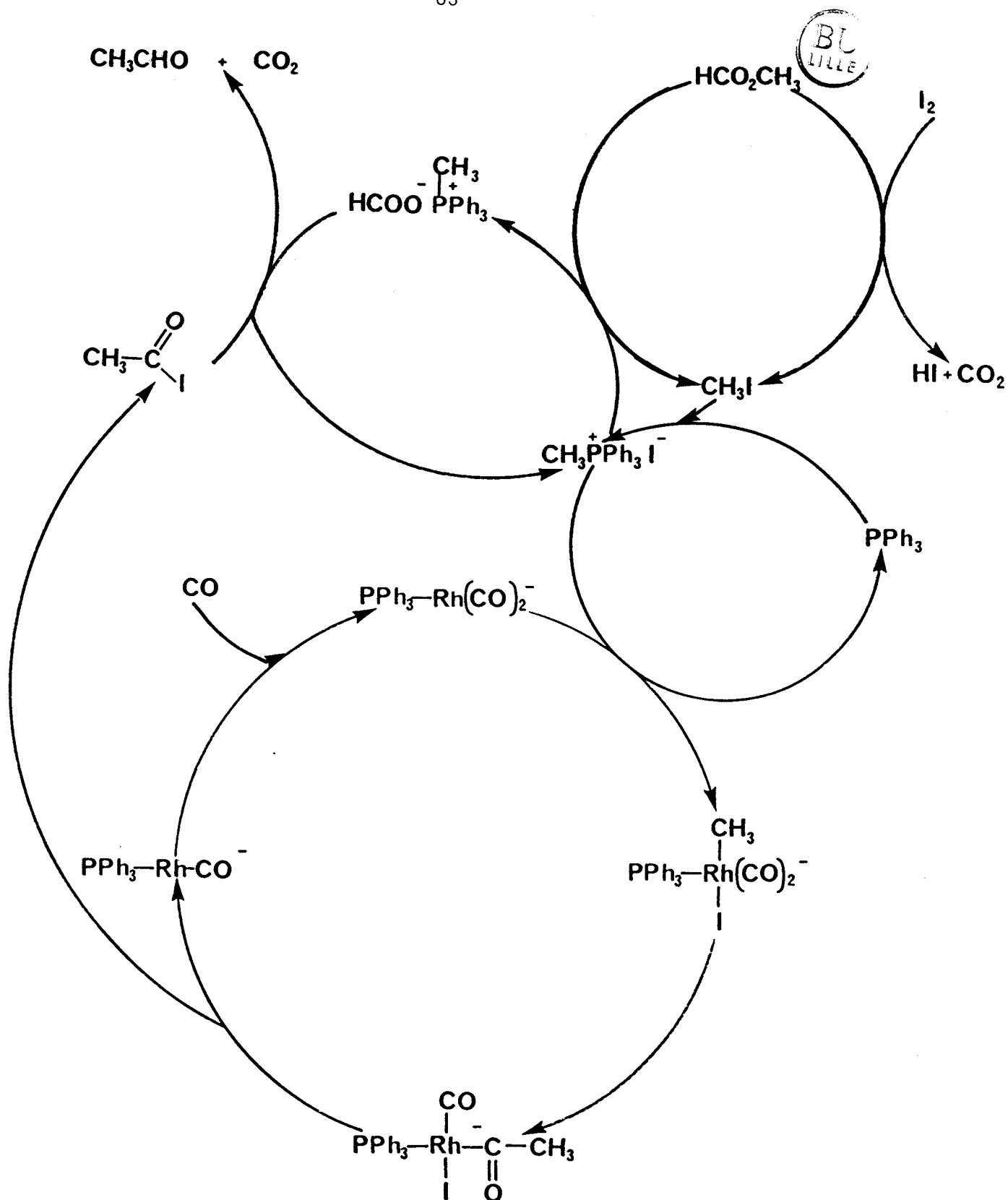


Figure 3.6 : "Mécanisme proposé pour la carbonylation du formiate de méthyle en acétaldéhyde en présence d'un excès de phosphine".

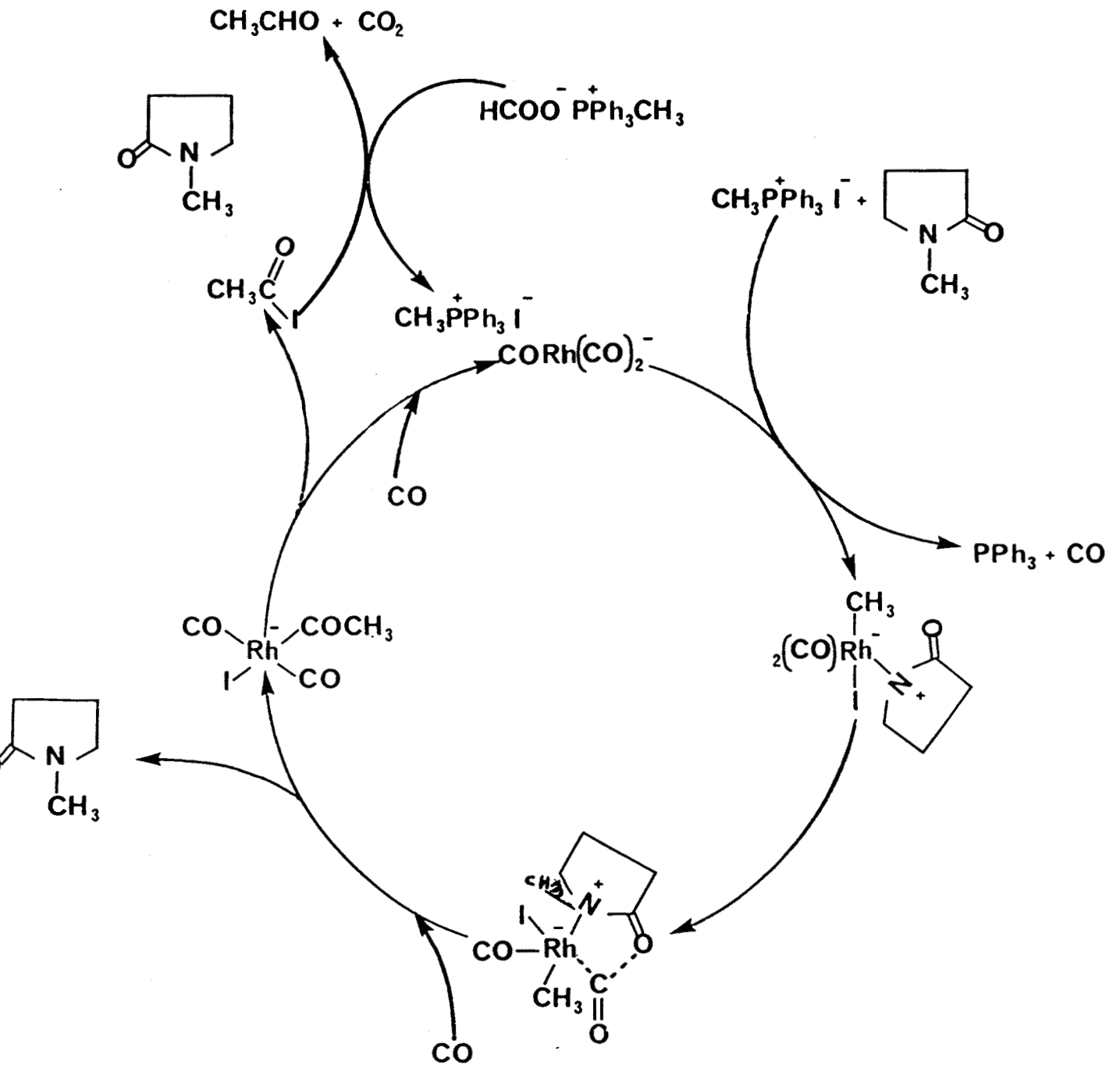


Figure 3.7 : "Mécanisme proposé pour l'activation de la réaction par la N-méthyl pyrrolidinone ⁽³¹⁾".

- formation d'un iodure d'acétyl pyrrolidinonium par réaction avec CH_3COI plus aisément attaquable par HCOO^- .

3.4. CONCLUSION

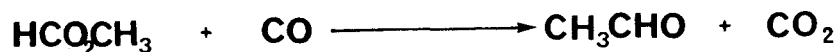
Nous avons montré que la réaction de carbonylation réductrice du formiate de méthyle en acétaldéhyde est catalysée par des complexes à base de rhodium et de phosphines alliés à un promoteur iodé tel que l'iode.

Cette activation permet d'atteindre des sélectivités molaires en acétaldéhyde dans la phase liquide de l'ordre de 95% à 160°C. Ces sélectivités sont tout à fait comparables à celles décrites dans la littérature avec le méthanol(63).

De plus de nouveaux systèmes catalytiques développés récemment ont permis d'exalter l'activité tout en conservant une sélectivité convenable ($\approx 90\%$).

Cette réaction peut constituer une voie détournée de l'homologation du méthanol catalysée par le rhodium qui est connue pour nécessiter un mélange gazeux riche en hydrogène(53).

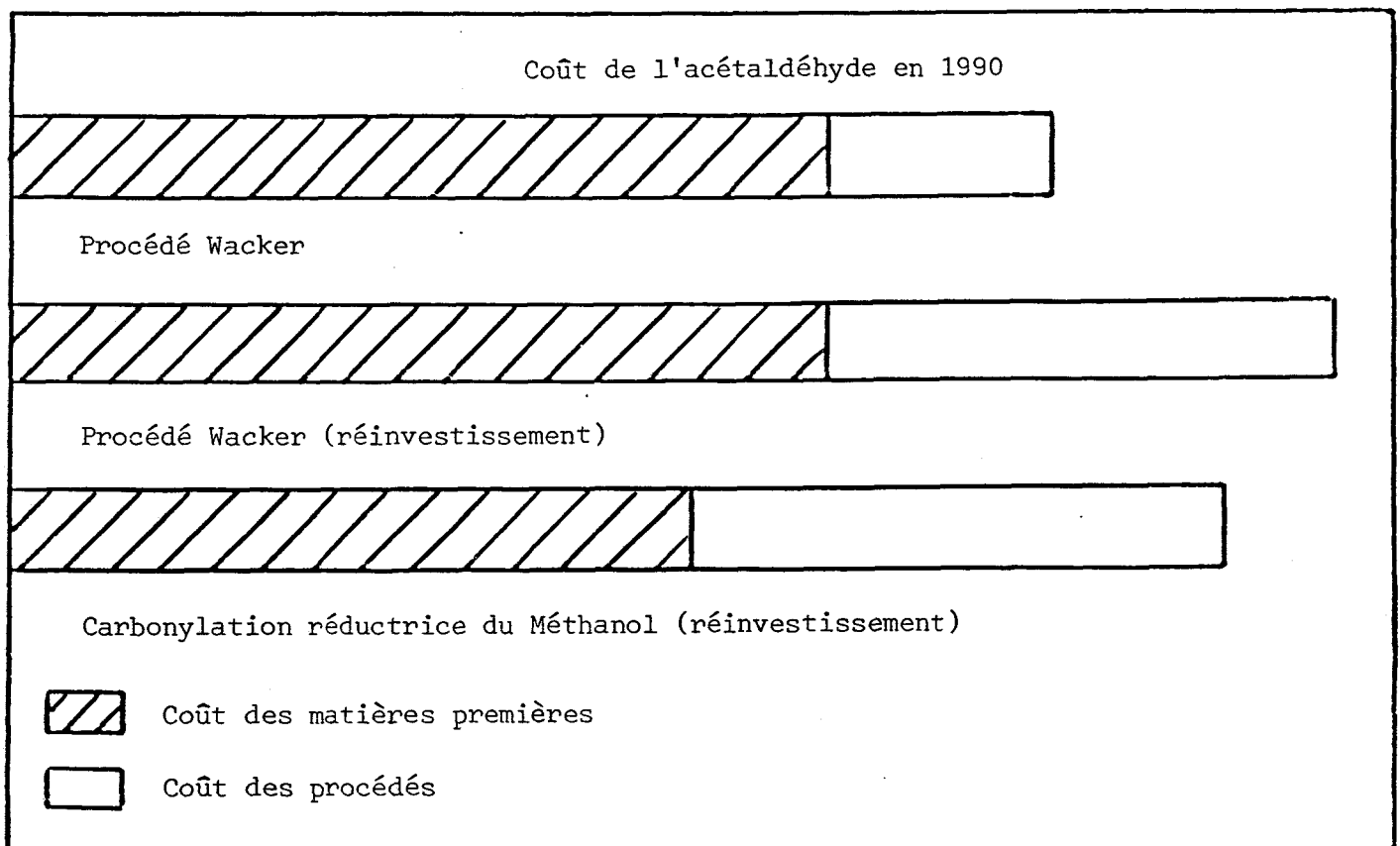
L'inconvénient majeur de cette réaction réside dans la production simultanée de dioxyde de carbone suivant



Il faudrait tenir compte de ce paramètre pour envisager de faire de cette réaction un procédé industriel permettant de concurrencer le procédé Wacker.

Mais l'intérêt de notre réaction est renforcé quand on la compare à l'hydrocarbonylation du méthanol en acétaldéhyde. Cette dernière réaction s'accompagne de la formation d'eau, de méthane, de diméthyléther, de diméthylacétal et de butanal alors que notre système développé à partir du formiate ne conduit qu'à une production limitée de méthane et à la formation de butanal.

Compte tenu du coût énergétique de l'élimination de l'eau, de l'étape d'hydrolyse du diméthylacétal nécessaire pour obtenir une récupération de cet acétaldéhyde potentiel et de la projection⁽⁶⁴⁾ des prix de revient de l'acétaldéhyde à l'horizon (1990), nous pensons que notre procédé sera concurrentiel à condition de disposer d'un formiate de méthyle abondant et bon marché.



Ces résultats intéressants obtenus dans cette étude nous incitent à poursuivre notre investigation dans la chimie des C_1 en utilisant des complexes à base de cobalt, étude qui sera développée dans le chapitre suivant.

**
** CHAPITRE IV **
**

4.1. INTRODUCTION

Le cobalt est le métal de choix dans de nombreuses réactions de carbonylation en chimie des C_1 et en chimie fine des oxydes de carbone, l'espèce catalytique mise en jeu étant l'anion tétracarbonylcobaltate $Co(CO)_4^-$. Les principales applications du cobalt dans les réactions de carbonylation sont illustrées par la figure 4.1.

Dans ce chapitre seront développées les réactions I et II : réactions de carbonylation et d'hydrocarbonylation du formiate de méthyle et du méthanol. Les réactions III et IV concernant respectivement la carbonylation du chloroacétate de méthyle en malonate de diméthyle et l'isomérisation amidocarbonylation de l'oxyde de styrène seront traitées dans le chapitre 5 consacré à la chimie organique fine du monoxyde de carbone.

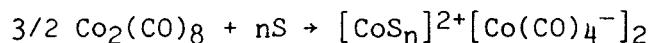
4.2. PREPARATION DE L'ANION TETRACARBONYLECOBALTATE

4.2.1. Synthèse chimique de $Co(CO)_4^-$

Quand les conditions réactionnelles sont suffisamment dures : pression partielles de CO et H_2 élevées et haute température, $Co(CO)_4^-$ peut être obtenu à partir de Co^{2+} (64).

Le précurseur de $Co(CO)_4^-$ le plus couramment utilisé est le dicobalt-octacarbonyle $Co_2(CO)_8$. Ce composé peut conduire à l'anion précité par trois voies différentes

- dismutation dans un solvant polaire tel que le méthanol⁽⁶⁵⁾ suivant



- réduction chimique, le réducteur le plus couramment utilisé est l'alliage Na-Hg⁽⁶⁶⁾

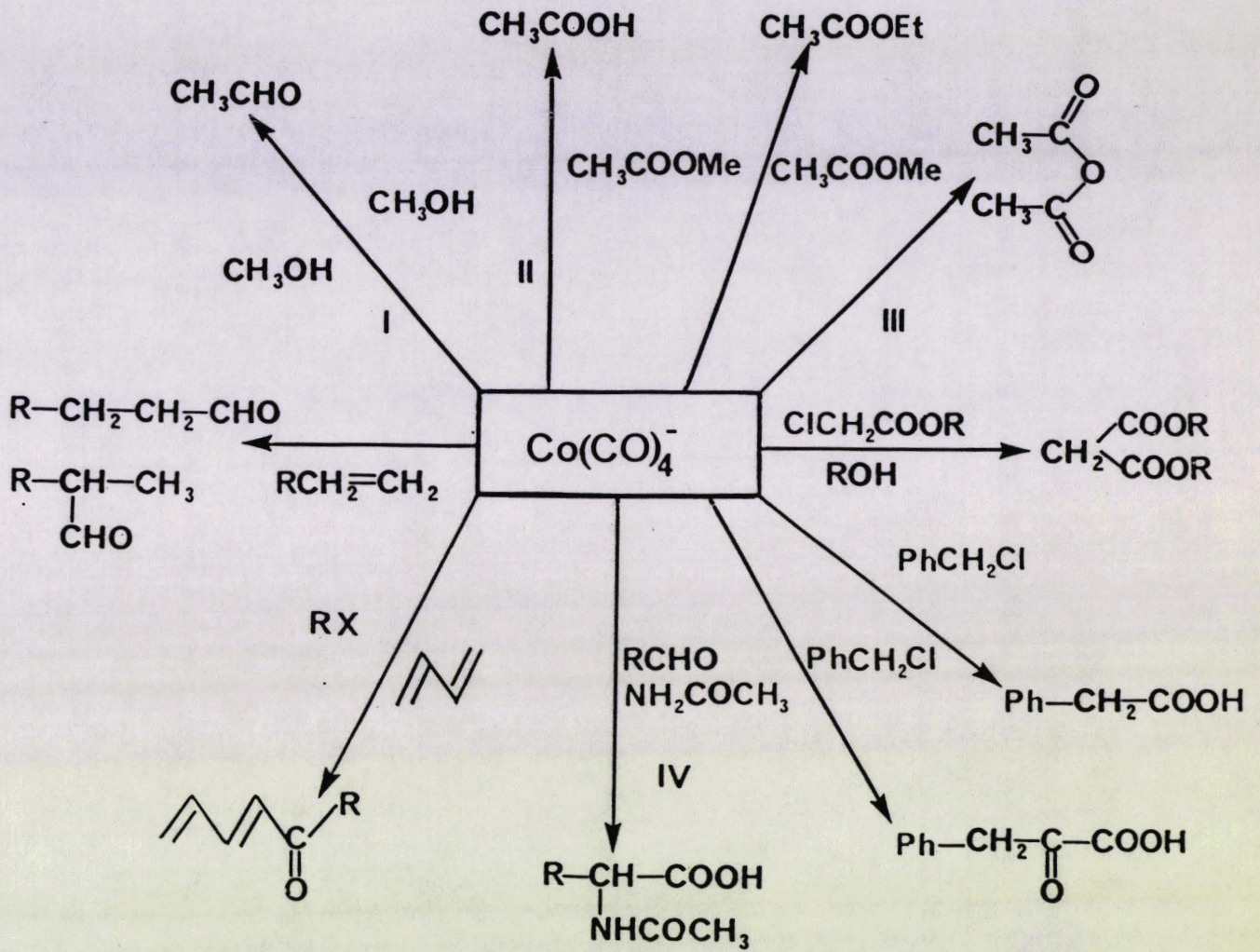
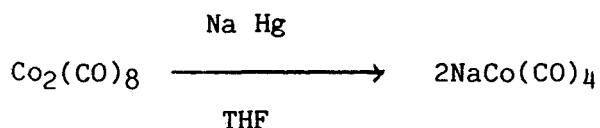
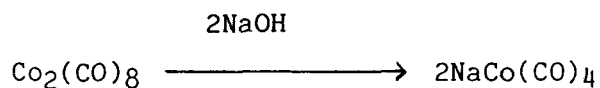


Figure 4.1 : "Principales réactions de carbonylation catalysées par le Cobalt".

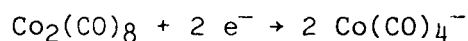


- action de NaOH dans les conditions du transfert de phase⁽⁶⁷⁾



4.2.2. Synthèse électrochimique de $\text{Co}(\text{CO})_4^-$

La réduction électrochimique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ a déjà fait l'objet de travaux qui ont mis en évidence la formation de $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ (5,68) suivant la réaction



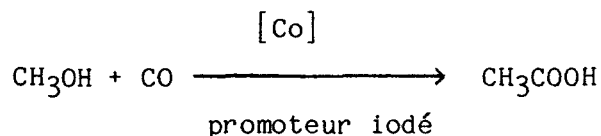
Ces travaux avaient pour but l'étude électrochimique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, les systèmes issus de l'électroréduction, n'ont pas été utilisés à des fins de catalyse.

$\text{Co}(\text{CO})_4^-$ peut aussi être obtenu à partir de Co^{2+} dans la pyridine sous 1 atmosphère de CO (69).

Nous nous proposons d'utiliser la génération électrochimique de l'entité $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ et de tester les systèmes obtenus dans les réactions de carbonylation du méthanol et du formiate de méthyle ainsi que dans la réaction d'homologation du méthanol.

4.3. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES REACTIONS DE CARBONYLATION ET D'HOMOLOGATION DU METHANOL

4.3.1. La réaction de carbonylation du méthanol en acide acétique



La réaction décrite ci-dessus a été utilisée industriellement à la fin des années 60 avec des catalyseurs à base de cobalt⁽⁵³⁾.

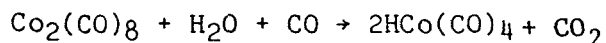
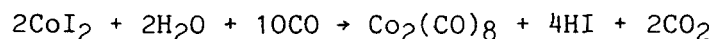
Ce procédé nécessite des pressions partielles de monoxyde de carbone élevées (600 bars), la vitesse de la réaction dépendant de cette pression.

De plus l'emploi d'hydrogène est nécessaire pour assurer une bonne activité du système catalytique, l'espèce active étant probablement $\text{HCo}(\text{CO})_4$.

La présence d'hydrogène entraîne la formation de méthane et de sous-produits d'hydrocarbonylation (acétaldéhyde et éthanol) et fait chuter la sélectivité en acide acétique et acétate de méthyle.

Le cycle catalytique décrivant la formation d'acide acétique à partir du méthanol est représenté par la figure 4.2.

L'espèce active $\text{HCo}(\text{CO})_4$ est obtenue selon le schéma réactionnel suivant



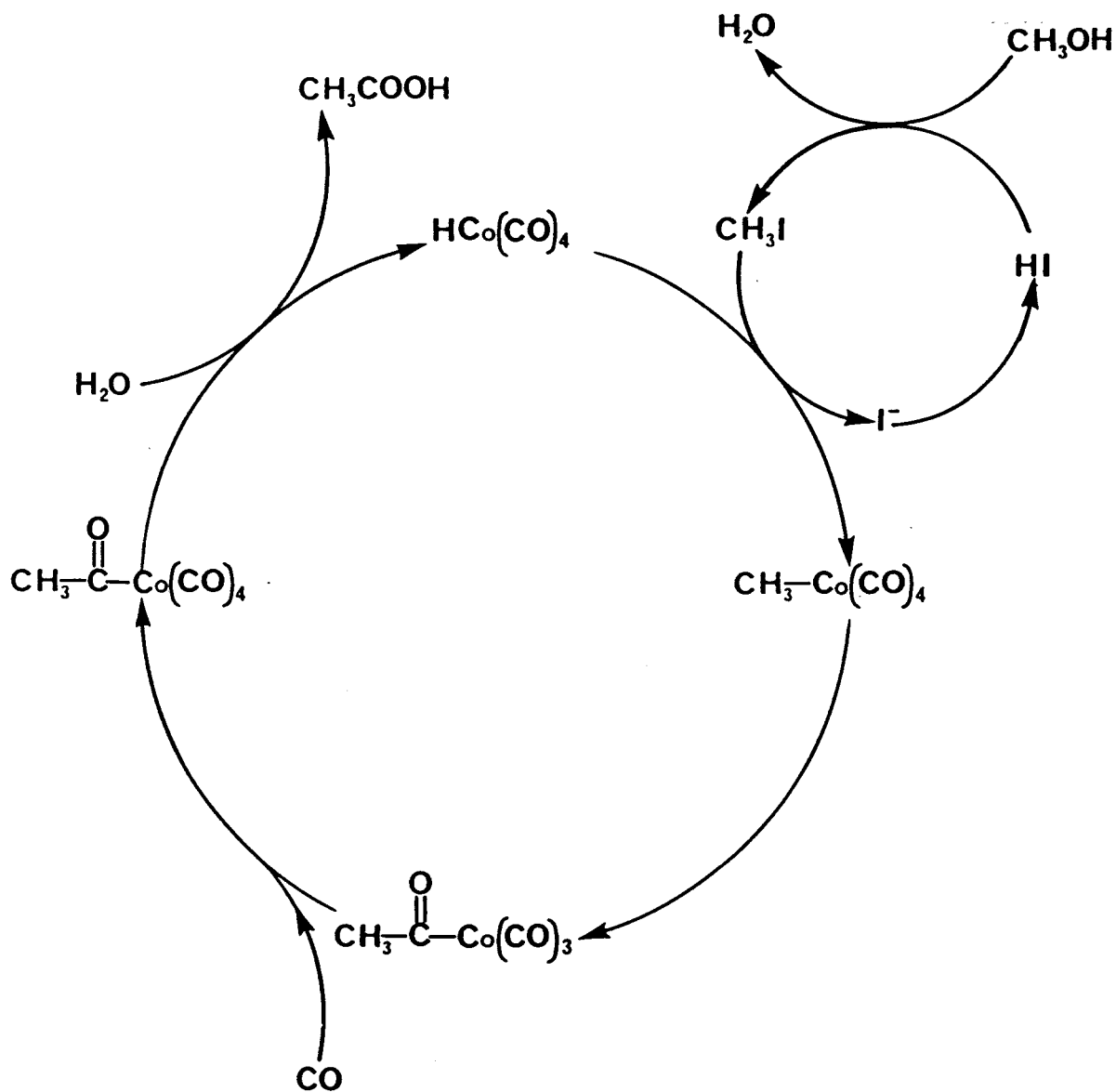


Figure 4.2 : "Mécanisme de la réaction de carbonylation du méthanol catalysée par le cobalt".

Le mécanisme peut se décomposer en trois étapes

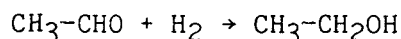
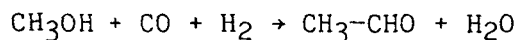
- attaque nucléophile de CH_3I par $\text{HCo}(\text{CO})_4$ conduisant la formation d'une espèce cobalt alkyle et libérant HI ,
- insertion de CO dans la liaison $\text{CH}_3\text{-Co}$ donnant une entité cobaltacycle,
- hydrolyse de ce complexe libérant l'acide acétique et régénérant $\text{HCo}(\text{CO})_4$.

Les conditions sévères nécessitées par ce procédé au cobalt ont contribué à son remplacement par le procédé au rhodium développé par la société Monsanto, beaucoup plus performant.

De nouveaux catalyseurs au cobalt ont néanmoins été examinés. Il ressort de ces études que l'addition d'un métal tel que Ru , Ir , Pd , Pt et Cu permet d'abaisser la pression de monoxyde de carbone nécessaire pour obtenir une conversion satisfaisante⁽⁶⁴⁾.

4.3.2. La réaction d'homologation du méthanol

La carbonylation réductrice du méthanol conduit à la formation d'acétaldéhyde ou d'éthanol



De nombreux catalyseurs à base de cobalt, ruthénium rhodium ou des systèmes comprenant du nickel, du manganèse, du fer, du chrome et du rhénium ont été décrits⁽⁶³⁾. Toutefois, parmi tous ces systèmes, le cobalt constitue le métal le plus intéressant.

Les halogènes et plus particulièrement l'iode permettent de promouvoir cette réaction par formation d'iodure de méthyle plus réactif ou par action sur le métal. La sélectivité peut être orientée vers l'acétaldéhyde par addition de ligands de faible pouvoir σ donneur ou par l'emploi de solvants tels que les glymes ou les éthers cycliques(70,71).

L'ajout de phosphine permet de stabiliser l'espèce active et d'améliorer la sélectivité en éthanol en accroissant le caractère hydrogénant du catalyseur.

Cette sélectivité en éthanol, peut surtout être améliorée par l'addition d'un cocatalyseur tel que Fe, Ru, Rh et Re.

Le ruthénium est le plus actif, le rapport Ru/Co optimal est fortement influencé par les conditions opératoires(53,65).

Des clusters à base de fer-cobalt ou de ruthénium-cobalt ont été étudiés. Ces agrégats métalliques du type $A^+ MCo_3(CO)_{12}$ orientent sélectivement vers l'éthanol, cette sélectivité est fonction du cation A^+ :

NR_4^+ et PPN^+ se révélant meilleurs que Na^+ , Cs^+ ... (72,73). Il est à noter que cette sélectivité en éthanol peut être obtenue en utilisant $Co_2(CO)_8$ et $FeCl_3$ en présence du cation A^+ (74). On peut donc penser que dans ce cas l'utilisation des clusters comme précurseurs n'est pas indispensable.

Le mécanisme catalytique conduisant à la formation d'acétaldéhyde est décrit figure 4.3. :

- attaque nucléophile de $HCo(CO)_4$ sur CH_3I ,
- insertion de CO dans la liaison CH_3-Co précédemment formée pour donner une espèce cobalt acyle,
- addition oxydante de H_2 ,
- élimination réductrice de l'acétaldéhyde avec régénération de $HCo(CO)_4$ par addition de CO,

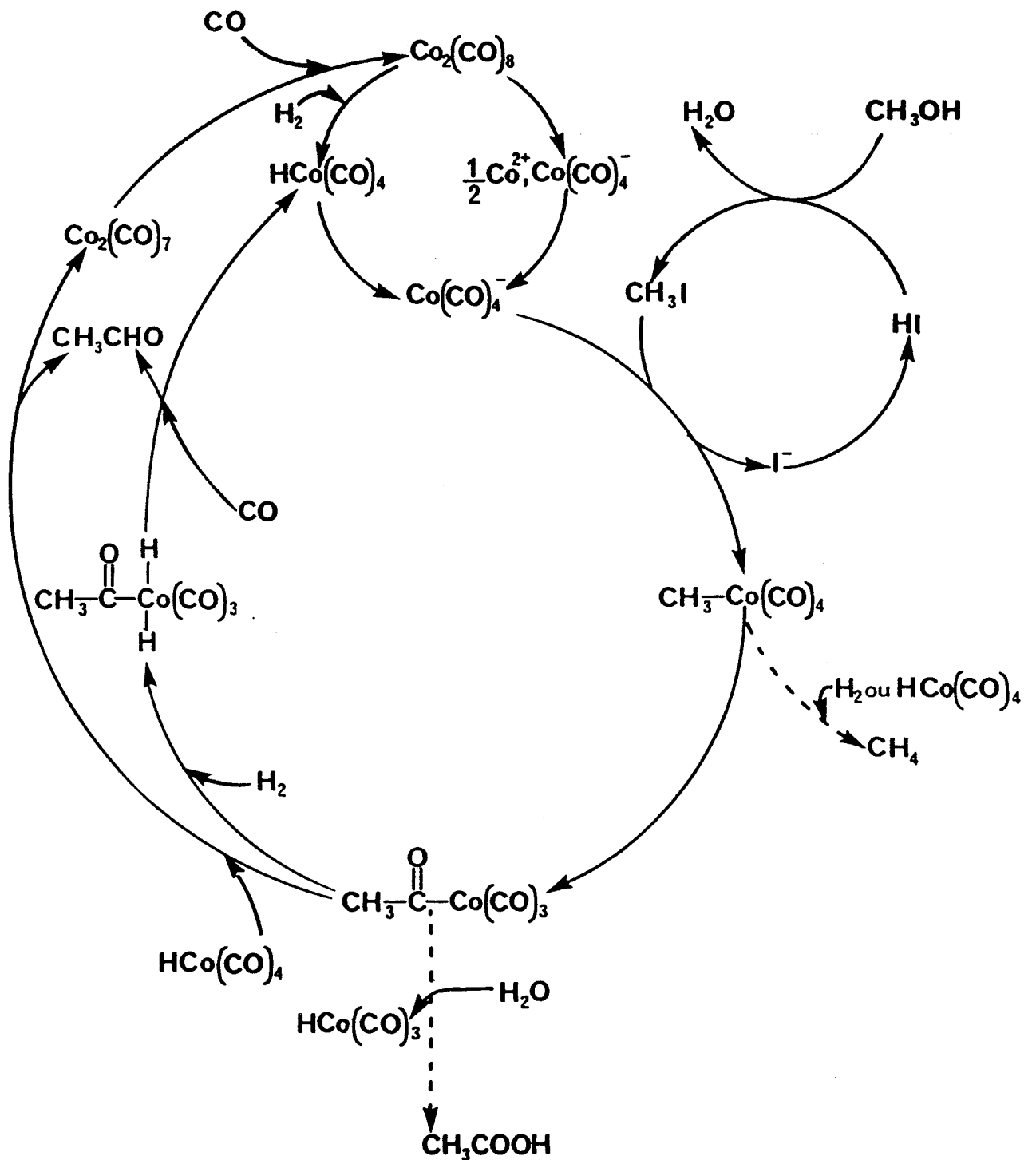


Figure 4.3 : "Mécanisme de l'hydrocarbonylation du méthanol catalysée par le cobalt en présence d'iodure de méthyle⁽⁵³⁾.

La formation de CH_3CHO peut aussi être envisagée par action de $\text{HCo}(\text{CO})_4$ sur l'entité cobalt acyle.

4.4. RESULTATS ET DISCUSSION

Nous allons dans une première partie développer les résultats de notre étude entreprise sur la réaction de carbonylation du méthanol. Les précurseurs catalytiques utilisés seront $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 4 clusters du type $\text{A}^+ \text{MCo}_3(\text{CO})_{12}$ et les espèces obtenues par électroréduction à potentiel cathodique imposé de ces complexes.

La N-méthyl pyrrolidinone sera associée à ces systèmes de façon à promouvoir ces réactions de carbonylation.

4.4.1. La réaction de carbonylation du méthanol en acide acétique

4.4.1.1. Conditions opératoires

Les tests catalytiques ont été réalisés à une température de 197°C sous une pression totale de 130 bars de CO ou de $\text{CO}/\text{H}_2(1-1)$ mesurée à 20°C . Les concentrations de complexe et de promoteur (I_2) sont respectivement de 1,08 et 2,16 mmole/l, le solvant étant la N-méthyl pyrrolidinone.

On remarquera que ces conditions opératoires sont relativement douces en vu des données fournies par la littérature. Elles ont été choisies, en fonction des caractéristiques de notre réacteur dont la nuance d'acier Inox 316L est peu compatible avec une forte concentration d'iode pour des conditions sévères de température et pression.

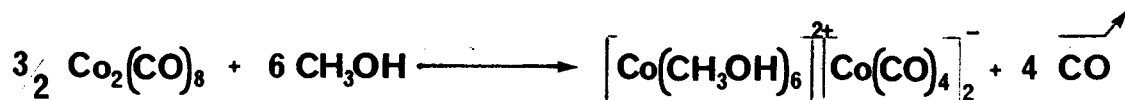
4.4.1.2. Stabilité des complexes étudiés

L'utilisation de clusters en catalyse pose dans chaque cas une question bien simple : y a-t-il ou non conservation du cluster dans les conditions de la réaction ?

La catalyse peut être alors attribuée soit au cluster lui-même⁽⁷⁵⁾ soit à des entités insaturées issues de sa fragmentation⁽⁷⁶⁾.

a) dans le méthanol :

- $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ se dismute dans le méthanol pour donner $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ selon le schéma suivant



- Les clusters du type $\text{A}^+ \text{MCo}_3(\text{CO})_{12}$ sont décrits comme étant instables à 25°C sous CO, la cinétique de décomposition dépendant du cluster^(53,77).

b) dans la N-méthyl pyrrolidinone :

- Nous avons mis en évidence une dismutation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans la NMP : la solution brune au départ devient rapidement violette tandis que se produit un dégagement de CO. Une analyse infra-rouge de la solution a montré deux bandes n'appartenant pas à la NMP à 1890 et 560 cm^{-1} et attribuées à $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ par comparaison avec les données de la littérature⁽⁷⁸⁾.

Les clusters étudiés n'ont pas donné lieu à dégagement de CO ni à un changement de coloration de la solution à 20°C sous CO ou $\text{CO} + \text{H}_2$. Par contre dans les conditions de la réaction, ces précurseurs catalytiques sont décomposés avec profond changement de la coloration de la solution et modification du spectre infra-rouge de cette même solution après test catalytique.

4.4.1.3. Carbonylation du méthanol en acide acétique

Nous allons décrire ici les résultats obtenus dans la réaction de carbonylation du méthanol en acide acétique catalysée par des systèmes à base de clusters $\text{A}^+ \text{MCo}_3(\text{CO})_{12}$ électroréduits avec une anode soluble en fer dans la N-méthyl pyrrolidinone.

Une étude chimique a été menée en parallèle de manière à pouvoir comparer les résultats obtenus à partir des précurseurs électrogénérés. De même, nous avons testé le dicobaltoctacarbonyle afin de pouvoir comparer la réactivité de ces clusters par rapport à un système de référence ne comportant que du cobalt.

4.4.1.3.1. Etude électrochimique des différents clusters étudiés

L'étude voltampérométrique des différents clusters a été effectuée de façon à déterminer le potentiel de réduction à appliquer pour réduire ces différents composés et le nombre d'e⁻ mis en jeu par cette réduction.

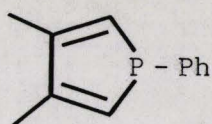
Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau 4.1 et illustrés par la figure 4.4.

Tableau 4.1 : "Etude électrochimique des différents clusters étudiés".



Complexe	Potentiels de pic cathodiques E_P^C (volt)	Potentiels de pic cathodiques E_P^A (volt)	E_{Red} volt	n_{e^-}
$Co_2(CO)_8$	-0,3		-0,8	1
$NEt_4FeCo_3(CO)_{12}$	-0,56 ; -0,9 ; -1,2	-0,6 ; +0,6 ; +1,08	-1,1	1
$FeCo_3(CO)_{12}Cuphos$	-0,50 ; -1,0 ; -1,4	+1,1	-0,8	2
$FeCo_3(CO)_{12}CuPPh_3$	-0,48	+1,24 ; +1,72	-0,8	2
$PPNRu(Co_3(CO)_{12})$	-0,44 ; -0,8 ; -1,5	+0,52 ; +1,0 ; +1,4	-1,8	2

[complexe] \approx 1 mmole/l, $[NBu_4PF_6] = 50$ mmole/l, solvant : 25 cm³ NMP,
 $T^\circ = 20^\circ C$, référence Ag/AgCl/ Cl⁻ = 20 mmole/l, $\frac{dV}{dt} = 0,1$ v/sec,
 phos = phosphole



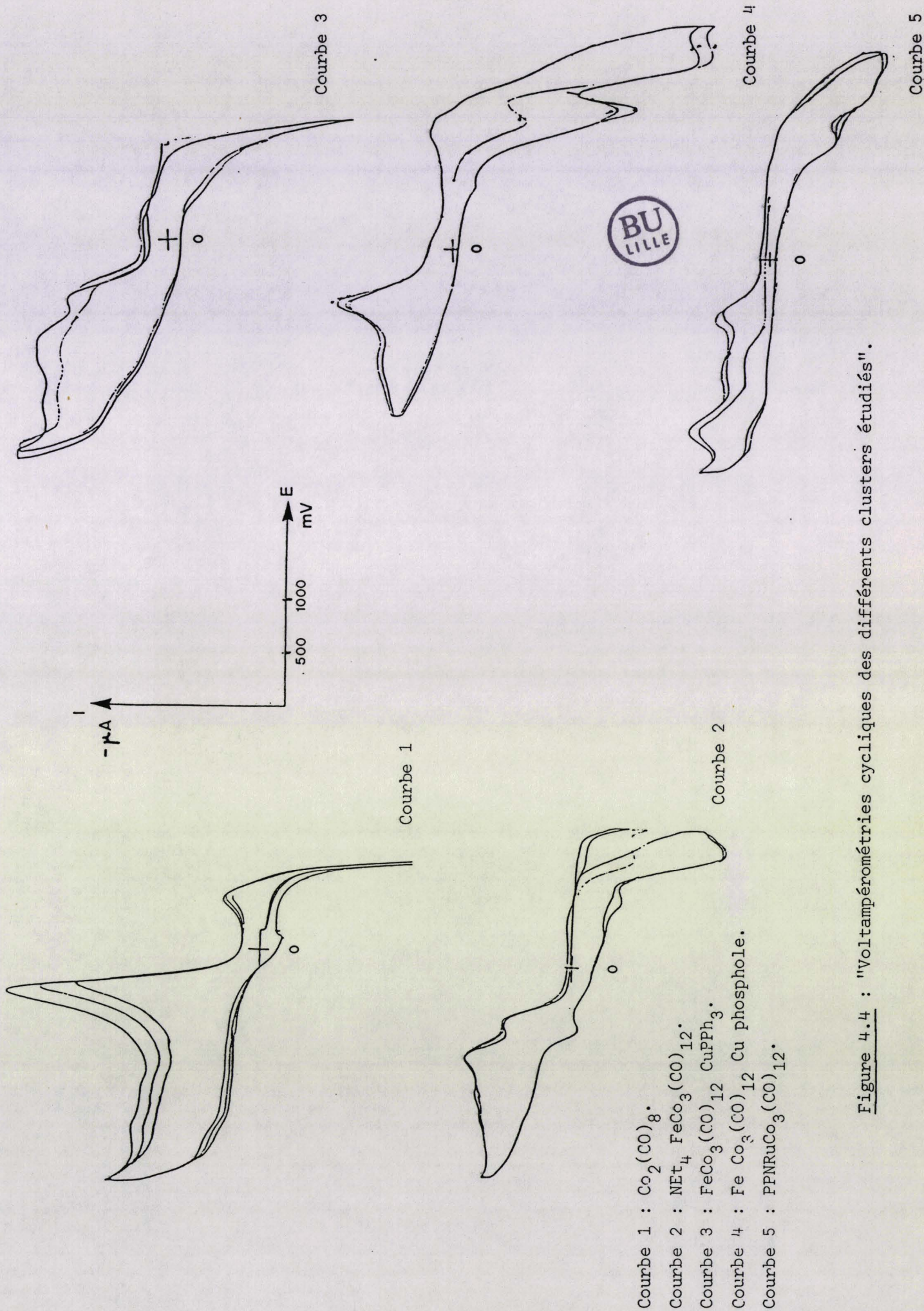


Figure 4.4 : "Voltampérométries cycliques des différents clusters étudiés".

Les faibles quantités de clusters mises à notre disposition ne nous ont pas permis de réaliser les différentes réductions possibles d'après l'examen de ces courbes. Nous avons ainsi choisi un seul potentiel de réduction pour chacun de ces clusters (cf. tableau 4.1).

Les électroréductions conduisant aux tests catalytiques ont été réalisées avec une anode soluble en fer et en absence de sel de fond sous une atmosphère de CO ou CO+H₂(1-1).

4.4.1.3.2. Résultats des tests catalytiques

La carbonylation du méthanol a été réalisée suivant le protocole décrit dans la partie expérimentale. Ce travail est divisé en deux parties distinctes fonction de la nature du mélange gazeux employé pour réaliser la carbonylation : CO+H₂(1-1) et CO.

Les résultats ont été exprimés sous la forme de taux de conversion utile (TTU) de sélectivité molaire (S^m) et de vitesse de rotation en acide acétique et acétate de méthyle. Cette vitesse a été calculée par rapport au nombre d'atome de cobalt présent dans les complexes étudiés. Les définitions concernant ces différents modes d'expression des résultats ont été rappelées dans la partie expérimentale.

A. Carbonylation du méthanol en acide acétique en présence d'hydrogène

Les résultats de cette étude sont rapportés dans le tableau 4.2.

A l'examen de ce tableau, on remarquera que :

- l'électrolyse des précurseurs catalytiques avec une anode en fer n'apporte pas de modification au niveau des activités mais contribue à augmenter la part des produits d'homologation et du méthane au détriment de l'acétate de méthyle et de l'acide acétique pour Co₂(CO)₈, PPNRuCo₃(CO)₁₂ et FeCo₃(CO)₁₂Cu phosphole.

Tableau 4.2 : "Carbonylation du méthanol en acide acétique".

Exp n°	complexe	\bar{e}	E _{red} volt	Σ TTU %	AcH %	EtOH %	AcOMe %	AcOH %	S ^m _{AcOme} + AcOH %	VR h ⁻¹
1	Co ₂ (CO) ₈	/	/	54,2	10,5	1,5	58,6	24,7	81,9	29,8
2	Co ₂ (CO) ₈	1	-0,8	54,2	14,4	0,9	57,6	18,6	72,9	26,3
3	NEt ₄ FeCo ₃ (CO) ₁₂	/	/	17,6	5,1	2,8	84,1	/	76,0	11,1
4	NEt ₄ FeCo ₃ (CO) ₁₂	1	-1,1	12,1	1,6	1,6	94,2	/	88,1	10,3
5	FeCo ₃ (CO) ₁₂ Cuphos	/	/	11,7	1,7	0,8	88,0	6,8	95,4	10,1
6	FeCo ₃ (CO) ₁₂ Cuphos	2	-0,8	13,2	3,0	0,7	91,7	/	91,4	10,1
7	FeCo ₃ (CO) ₁₂ CuPPh ₃	/	/	15,2	4,6	0,6	86,2	1,3	85,0	11,5
8	FeCo ₃ (CO) ₁₂ CuPPh ₃	2	-0,8	15,2	3,7	0,6	90,7	/	91,2	12,3
9	PPNRuCo ₃ (CO) ₁₂	/	/	17,3	8,1	2,3	79,8	1,7	74,9	12,8
10	PPNRuCo ₃ (CO) ₁₂	2	-1,8	18,1	11,0	4,4	68,5	/	59,2	9,8

0,027 mmole complexe, 0,054 mmole I₂, 28 mmoles CH₃OH, solvant : 25 cm³ NMP,

T° = 197°C, 130 bars CO/H₂ (1-1) à 20°C, 4 h, VR = $\frac{\text{mmole} \left(\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{OH transformées} \\ \text{en CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOCH}_3 \end{array} \right)}{\text{mmole Co}^{\times}}$

0,054 mmole Co₂(CO)₈.

L'association d'un autre métal au cobalt diminue l'activité chimique du système catalytique et permet de modifier sa capacité hydrogénante. Ainsi $\text{PPNRuCo}_3(\text{CO})_{12}$ conduit à une sélectivité en produits d'homologation (AcH et EtOH) légèrement supérieure à celle obtenue avec $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Ce résultat, bien qu'atténué par l'orientation en acétate de méthyle due à la N-méthyl-pyrrolidinone est en accord avec les données de la littérature concernant l'augmentation de la capacité hydrogénante des catalyseurs au cobalt par ajout de ruthénium⁽⁶³⁾.

Les clusters fer-cuivre-cobalt ne favorisent pas l'hydrogénation du groupement acyle et conduisent donc à une meilleure sélectivité en acétate de méthyle et acide acétique. Ce résultat expérimental est particulièrement intéressant car dans la réaction de carbonylation du méthanol catalysée par le cobalt, l'acétaldéhyde et l'éthanol sont des produits gênants qui diminuent la sélectivité.

La forte diminution de l'activité chimique du catalyseur constatée pour les différents clusters étudiés, par rapport à $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ peut difficilement être expliquée par une période d'induction nécessaire pour la fragmentation de l'agrégat moléculaire en entités monométalliques supposées être $\text{Co}(\text{CO})_4^-$, considérant les conditions réactionnelles sévères utilisées : $P_{\text{H}_2} = 90$ bars à 197°C . Elles provient probablement de l'existence dans le milieu réactionnel d'entités polymétalliques anioniques responsables de la catalyse, ces espèces étant décomposées lors du retour à pression atmosphérique.

B. Carbonylation du méthanol en acide acétique sous pression de CO seul

Afin de confirmer l'importance du rôle de l'hydrogène sur la réactivité des différents systèmes catalytiques étudiés, nous avons réalisé une série de tests catalytiques sous atmosphère de monoxyde de carbone seul. Cette étude a conduit aux résultats rassemblés dans le tableau 4.3.

Comme prévu, l'activité de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ est diminuée en absence d'hydrogène, bien que la pression partielle de monoxyde de carbone ait été doublée (la pression totale ayant été conservée).

L'activité catalytique des systèmes obtenus à partir des clusters est quant à elle influencée de manière fort différente. On notera en effet, une augmentation de la vitesse de rotation avec la pression de monoxyde de carbone. On peut donc penser que l'hydrogène n'intervient pas dans la formation de l'espèce catalysant la réaction, alors que sa présence est nécessaire dans le cas de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Tableau 4.3 : "Carbonylation du méthanol sous CO ".



Exp n°	complexe	Σ TTU %	AcOMe %	AcOH %	VR h^{-1}
11	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	41,4	77,5	21,0	26,0
12	$\text{NEt}_4\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}$	34,4	85,2	13,9	30,2
13	$\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}$ Cuphosphole	25,1	96,4	2,4	22,8
14	$\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}$ CuPPh ₃	30,8	96,4	2,6	28,3

0,027 mmole complexe, 0,054 mmole I_2 , 28 mmoles CH_3OH , solvant : 25 cm^3 NMP,
 $T^\circ = 197^\circ\text{C}$, 130 bars CO à 20°C , 4 h, 0,054 mmole $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

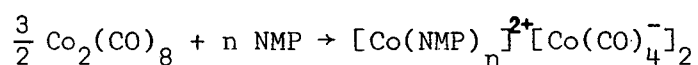
Au vu de ces premiers résultats, on peut déjà remarquer que l'utilisation des clusters fer-cobalt et plus particulièrement fer-cuivre-cobalt constitue une alternative à l'emploi du cobalt comme catalyseur de la réaction de carbonylation du méthanol en acide acétique.

Les avantages de cette utilisation sont les suivants :

- l'emploi d'hydrogène n'est pas nécessaire pour obtenir une bonne activité ; il n'y a donc pas formation de sous-produits d'hydro-carbonylation (éthanol et acétaldéhyde),

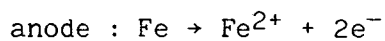
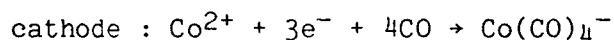
- ils nécessitent une pression de CO inférieure à celle requise dans le cas de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

La disproportion de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ a été mise en évidence dans la partie 4.4.1.2. Cette dismutation implique la formation de Co^{2+} pour $2\text{Co}(\text{CO})_4^-$ suivant



La formation de Co^{2+} entraîne la perte du tiers du cobalt présent en solution, en absence d'hydrogène et d'eau dans le milieu réactionnel.

Nous avons donc envisagé de procéder à la réduction électrochimique de ce Co^{2+} selon le schéma réactionnel suivant :



Les résultats de cette étude menée sous monoxyde de carbone sont consignés dans le tableau 4.4.

On constatera que le passage de 1F/ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ provoque un accroissement de l'activité du système catalytique de l'ordre de 40% tandis que le passage de 2F/ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ annule cet effet promoteur. Un dépôt noirâtre sur la cathode dans ce dernier cas suggère une réduction en cobalt métallique de l'espèce obtenue après passage de 1F/ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Le métal de l'anode semble jouer un rôle important ainsi l'emploi d'une anode sacrificielle en fer, cobalt et aluminium permet d'accroître l'activité du système catalytique, l'utilisation d'un métal moins électro-positif tel que le nickel et l'étain n'apporte pas d'amélioration par rapport à $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

La réduction de Co^{2+} en $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ nécessite le passage de $2\text{F}/\text{Co}_2(\text{CO})_8$ compte tenu de la dismutation de ce complexe. Ceci signifie que l'espèce obtenue par passage de $1\text{F}/\text{Co}_2(\text{CO})_8$ n'est pas $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ mais probablement un cobalt réduit coordonné par la NMP et par CO. Cette entité se transforme en un cobalt actif sous pression de monoxyde de carbone alors que Co^{2+} reste inactif.

Tableau 4.4 : "Carbonylation du méthanol sous CO à partir de $\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{e}^-$ ".

Exp n°	\bar{e}	anode	ΣTTU %	AcoMe %	AcOH %	VR h^{-1}
11	/	/	41,4	77,5	21,0	26,0
15	2	Fe	37,4	79,7	19,2	23,7
16	1	Fe	57,2	80,2	19,2	37,7
17	2	Co	47,2	71,0	28,4	28,0
18	1	Co	58,7	72,1	27,2	38,8
19	1	Al	53,8	75,3	24,2	35,5
20	1	Sn	45,4	81,5	14,3	27,8
21	1	Ni	45,3	82,1	15,7	28,6

0,054 mmole $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 0,054 mmole I_2 , 28 mmole CH_3OH , solvant : 25 cm^3 NMP, $T^\circ = 197^\circ\text{C}$, P = 130 bars CO à 20°C , 4 h.

Les conclusions apportées par cette dernière étude sont particulièrement intéressantes. Elles permettent en effet d'envisager l'utilisation de l'électrochimie pour réduire un Co^{2+} en Co^0 évitant ainsi l'emploi de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ou $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ comme précurseur catalytique ou pour régénérer in situ l'activité du catalyseur quand celui-ci est susceptible d'être oxydé en Co^{2+} dans les conditions réactionnelles.

4.4.2. La réaction d'homologation du méthanol

Nous allons développer dans cette partie les résultats de notre étude effectuée sur l'homologation du méthanol catalysée par nos systèmes électroréduits en présence ou non de ruthénium. La NMP ne sera pas utilisée de façon à éviter l'orientation vers l'acétate de méthyle constatée auparavant.

4.4.2.1. Etude voltampérométrique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans le méthanol

Le tracé des courbes voltampérométriques de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans le méthanol (cf. Fig. 4.5 et 4.6) montre deux vagues de réduction situées à $E_p^c = -0,48$ v et $-1,22$ volt par rapport à $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^- = 2.10^{-2}$ m/l pour une vitesse de balayage $dv/dt = 0,3$ v/sec.

L'électroréduction à un potentiel cathodique imposé de $-0,8$ v/ E_{ref} avec une anode soluble en étain sous CO met en jeu 1F/ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et la solution ôcre initialement devient orangée.

L'électroréduction à un potentiel cathodique imposé de $-1,4$ v/ E_{ref} avec une anode soluble en étain sous CO, met en jeu 2F/ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et la solution devient rouge sang.

4.4.2.2. Conditions opératoires

Les tests catalytiques ont été effectués à une température de 180°C et sous une pression de 120 bars de $\text{CO}+2\text{H}_2$ à 20°C .

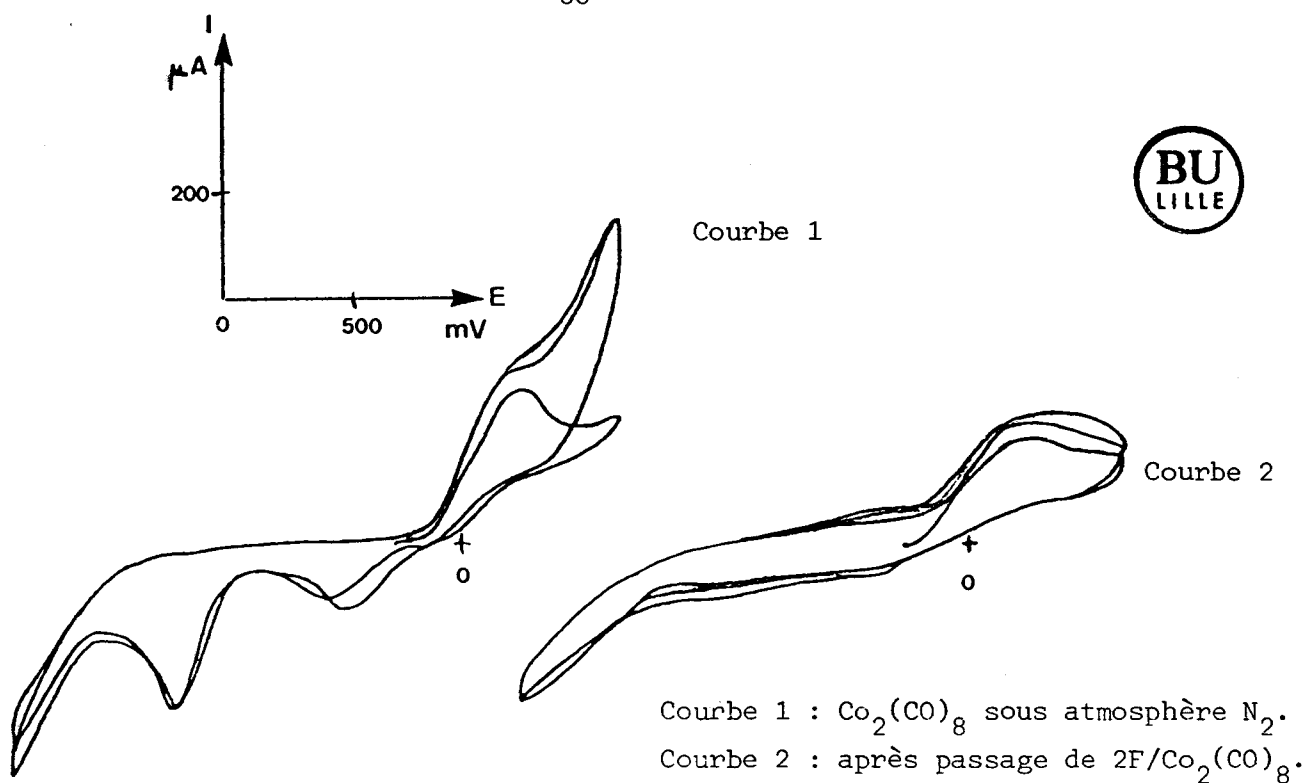


Figure 4.5 : "Voltampérométries de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans le méthanol sous N_2 , vitesse de balayage 300 mV/s, $\text{NBu}_4 \text{PF}_6 = 0,062$ mole/l.

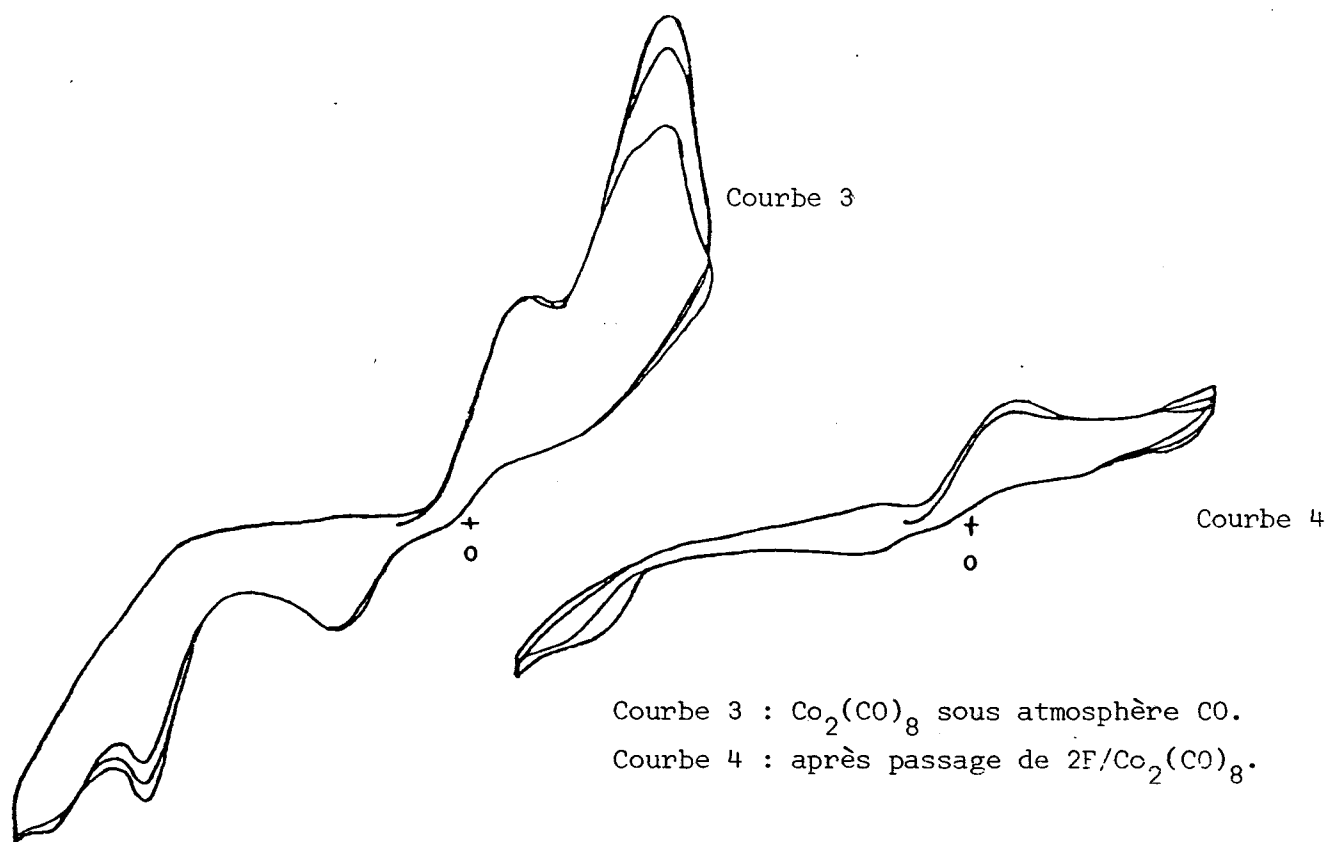


Figure 4.6 : "Voltampérométries de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans le méthanol sous CO , vitesse de balayage 300 mV/s, $\text{NBu}_4 \text{PF}_6 = 0,062$ mole/l.

Les concentrations, de précurseurs catalytiques ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et de promoteur (CH_3I) utilisées pour favoriser la formation d'éthanol sont respectivement 19,5, 6,5 et 250 mmole/l, le solvant étant le méthanol (20 cm^3).

4.4.2.3. Résultats et discussion

Par souci de clarté, nous n'avons décrit dans cette partie, que les résultats concernant les produits formés en quantités les plus importantes dans la phase liquide : acétaldéhyde total, éthanol total et diméthyl éther. Des tableaux plus détaillés ont été donnés dans la partie annexe.

Les résultats ont été exprimés sous la forme de taux de conversion utile, de sélectivité molaire et de vitesse de rotation en éthanol total.

4.4.2.3.1. Influence de la nature du métal de l'anode

Nous avons montré précédemment que l'efficacité de l'électroréduction était fortement influencée par la nature du métal employé comme anode soluble.

Nous avons donc déterminé dans un premier temps quel était dans ce cas, le métal le plus adapté pour activer l'efficacité du système catalytique électrogénéré pour la réaction d'homologation du méthanol.

Les résultats de cette étude sont rapportés dans le tableau 4.5.

Parmi tous les métaux testés, seuls le magnésium et l'étain ont montré une aptitude à favoriser l'obtention sélective d'éthanol total.

On remarquera aussi dans le cas du magnésium, que l'activité chimique est fortement diminuée. Cet effet n'est pas constaté dans le cas de l'étain qui permet d'augmenter la vitesse de rotation du système catalytique.

Tableau 4.5 : "Influence de la nature de l'anode sur l'efficacité du système électroréduit pour la réaction d'homologation du méthanol".

Exp n°	anode	Σ TTU %	Me ₂ O %	AcH + DMA %	MeOEt %	EtOH %	T _{EtOH} %	S ^m _{EtOH} %	VR s ⁻¹ × 10 ⁻³
22	/	37,9	46,7	5,3	9,5	21,4	30,9	49,4	7,1
23	Sn	31,6	29,7	1,3	8,5	43,0	51,6	72,2	10,7
24	Ni	34,6	50,3	1,7	12,7	16,5	29,2	46,7	5,6
25	Fe	33,3	49,5	2,1	15,0	15,6	30,6	47,2	5,5
26	Al	38,4	52,3	3,1	13,3	12,5	25,8	41,7	5,3
27	Pb	33,2	45,8	3,3	12,6	12,6	25,3	43,5	4,5
28	Mg	15,9	18,2	16,3	5,0	22,0	27,0	59,0	2,8

0,39 mmole Co₂(CO)₈, 0,13 mmole RuCl₃, 3H₂O, 5 mmoles CH₃I, 500 mmoles CH₃OH

P = 120 bars CO + 2H₂ à 20°C, T° = 180°C, 2,5 h, 1F/Co₂(CO)₈, E_{red} = -0,8/E_{ref}.

L'étain sera dans la suite de cette étude employé comme anode sacrificielle en raison de son rôle promoteur précédemment mis en évidence. Ce rôle promoteur de l'étain a déjà été rencontré dans les réactions de carbonylation mais peu d'explications ont été fournies. L'addition oxydante d'halogénures d'étain a été proposée : SnI₃⁻ agirait comme un ligand(31).

4.4.2.3.2. Influence de la valeur du potentiel de réduction

L'étude voltampérométrique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ a indiqué la présence de deux vagues de réduction. Les électroréductions ont été réalisées à un potentiel juste inférieur à chacune de ces vagues. La possibilité d'effectuer la réduction en maintenant constante la différence de potentiel entre anode et cathode a aussi été envisagée.

Cette étude est illustrée par les résultats contenus dans le tableau 4.6.

Au vu de ce tableau, on constatera le caractère sélectif de l'électroréduction à potentiel cathodique imposé pour la formation de l'espèce active. Seule la réduction à un potentiel cathodique de $-0,8$ v/ E_{ref} permet en effet d'obtenir la sélectivité en éthanol total recherchée.

Tableau 4.6 : "Influence de la valeur du potentiel de réduction sur l'activité du système catalytique".

Exp n°	E_{red} volt	ΣTTU %	Me_2O %	AcH + DMA %	MeOEt %	EtOH %	T_{EtOH} %	S_{EtOH}^m %	VR $s^{-1} \times 10^{-3}$
29	-0,8	34,9	29,2	3,1	12,0	35,8	47,9	70,4	10,4
30	-0,9	35,8	47,5	2,2	10,9	17,9	28,8	47,8	6,2
31	-1,4	31,3	59,1	1,3	5,7	10,9	16,6	31,4	3,1
32	V=3v	32,4	52,8	1,5	9,9	11,4	21,3	36,9	3,8

0,39 mmole $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 0,13 mmole $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 5 mmoles CH_3I ,

500 mmoles CH_3OH , $P = 120$ bars $\text{CO} + 2\text{H}_2$ à 20°C , $T^\circ = 180^\circ\text{C}$, 2,5 h,

$2F/\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $E_{\text{ref}} = \text{Ag}/\text{AgCl}/[\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-2}$ m/l.

La valeur $E_{red} = -0,8 \text{ v}/E_{ref}$ a donc été préconisée pour réaliser la génération de l'espèce responsable du système catalytique.

4.4.2.3.3. Influence de la forme sous laquelle est apporté l'étain

Nous avons envisagé l'emploi de SnCl_2 comme source d'étain de manière à vérifier si l'on ne pouvait pas attribuer l'effet de promotion rencontré dans le cas de l'électroréduction à la présence de Sn^{2+} dans le milieu réactionnel.

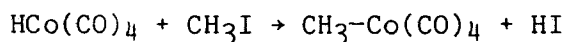
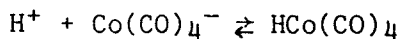
L'utilisation d'un cluster mixte cobalt-étain $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ a aussi été réalisée. La formation de ce cluster a en effet été mise en évidence lors d'une étude récente menée au laboratoire sur l'électroréduction de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans le mélange de solvants carbonate de propylène-benzène⁽⁷⁹⁾. Il est à noter que nous n'avons pas détecté la formation de ce cluster dans le cas de l'électrogénération dans le méthanol mais sa présence dans les conditions de catalyse ne peut pas être totalement écartée.

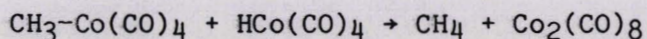
Les résultats de cette étude sont rapportés dans le tableau 4.7.

L'utilisation de SnCl_2 comme source d'étain et de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ comme source d'étain et de cobalt ne permet pas d'obtenir l'orientation sélective vers l'éthanol constatée pour l'électrogénération de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ avec une anode soluble en étain.

L'emploi de ces deux composés de l'étain favorise la formation de diméthyl éther et de méthane produits non désirés. Cette formation peut être attribuée dans le cas de SnCl_2 à la production in situ d'un acide allogène HCl renforçant l'acidité du milieu.

La méthane est formé selon le schéma réactionnel suivant :





Le diméthyl éther est obtenu par déshydratation intermoléculaire du méthanol catalysé par H^+ .



Tableau 4.7 : "Influence de la forme sous laquelle est apporté l'étain".

Exp n°	complexe	ΣTTU %	CH_4 %	Me_2O %	AcH + DMA _g %	MeOEt %	EtOH %	T_{EtOH} %	S_{EtOH}^m %	VR $S^{-1} \times 10^{-4}$
33	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 1eSn	31,6	14,9	29,7	1,3	8,5	43,0	51,6	72,2	10,7
34	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ SnCl_2	38,8	26,8	51,5	3,1	7,2	6,7	13,9	27,1	2,9
35	$\text{Sn}[\text{Co(CO)}_4]_4$	37,1	29,4	45,8	1,9	8,1	12,4	20,5	40,2	4,3

0,39 mmole $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 0,13 mmole RuCl_3 , $3\text{H}_2\text{O}$, 5 mmoles CH_3I , 500 mmoles CH_3OH ,
 $P = 120$ bars $\text{CO} + 2\text{H}_2$, $T = 180^\circ\text{C}$, 2,5 h, VR = nbremmole EtOH formées/mmmole Co^xs .

Ces résultats renforcent l'attrait de l'électroréduction, qui permet dans ce cas de générer l'étain sous forme de Sn^{2+} en évitant donc la présence d'un anion. Cet anion peut en effet être gênant par coordination ou par initiation d'une réaction non désirée.

4.4.2.3.4. Hydrocarbonylation du méthanol en absence de ruthénium

Nous avons jusqu'à présent envisagé la possibilité d'une association cobalt étain pour expliquer l'effet de promotion rencontré lors de l'électroréduction.

Or le ruthénium présent dans le milieu réactionnel permet d'orienter la réaction vers l'éthanol par un effet de synergie, qui peut être expliqué par la formation d'un complexe actif anionique du type cluster(63,73). Le rôle de Sn^{2+} pourrait être celui d'un cation stabilisant ce cluster dans les conditions réactionnelles.

Nous avons donc réalisé la réaction d'hydrocarbonylation du méthanol en absence de ruthénium de manière à vérifier cette hypothèse.

Les résultats rassemblés dans le tableau 4.8 montrent une augmentation de la vitesse de rotation pour la formation d'acétaldéhyde dans le cas de l'électroréduction. Cet effet promoteur est toutefois atténué par rapport à celui enregistré pour le système Co-Ru. L'apport de SnCl_2 est encore néfaste et contribue à diminuer l'activité du système catalytique.

Tableau 4.8 : "Hydrocarbonylation du méthanol en absence de ruthénium".

Exp n°	complexe	ΣTTU %	Me_2O %	AcH %	DMA %	T_{AcH} %	S_{AcH}^m %	VR $\text{s}^{-1} \times 10^{-3}$
36	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	38,0	55,3	15,0	22,4	37,4	44,4	6,1
37	$\text{Co}_2(\text{CO})_8 1e^- \text{Sn}$	35,3	50,1	19,3	25,8	45,0	52,0	7,0
38	$\text{Co}_2(\text{CO})_8 0,5\text{SnCl}_2$	32,4	63,6	6,8	25,0	31,8	32,1	3,5
39	$\text{Co}_2(\text{CO})_8 2\text{SnCl}_2$	20,9	95,2	0,5	3,8	4,3	3,6	0,3

0,39 mmole $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 5 mmoles CH_3I , 500 mmoles CH_3OH ,

$P = 120$ bars $\text{CO} + 2\text{H}_2$ à 20°C , $T^\circ = 180^\circ\text{C}$, 2,5 h,

$E_{\text{red}} = -0,8$ v/ E_{ref} , $1F/\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

En présence de ruthénium, une partie de l'iode agit en tant que ligand pour donner $\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3^-$ (65) diminuant ainsi la concentration de CH_3I dans le milieu réactionnel. Ce qui nous permet d'expliquer dans ce cas l'augmentation de la quantité d'éther méthylique formée par une concentration plus importante en CH_3I .

Ce résultat obtenu en absence de ruthénium confirme le rôle promoteur de l'électroréduction de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ avec une anode en étain dans la réaction d'hydrocarbonylation du méthanol.

Il semblerait toutefois que cet effet soit dépendant des conditions opératoires choisies : $[\text{CH}_3\text{I}]$ et $[\text{Ru}]$; Une étude plus complète non décrite dans ce mémoire sera entreprise afin de définir les influences de ces paramètres sur l'activité de notre système catalytique.

4.4.3. Utilisation du formiate de méthyle en remplacement du méthanol

Le formiate de méthyle HCOOCH_3 est d'une part potentiellement équivalent au système $\text{CH}_3\text{OH}+\text{CO}$ et peut donc être utilisé comme source de méthanol et de monoxyde de carbone.

D'autre part, nos travaux sur la carbonylation réductrice du formiate de méthyle, décrits dans le chapitre précédent, ont montré que ce composé pouvait aussi être considéré comme une source de carbone originale permettant une orientation différente de la réaction par rapport au méthanol.

Nous allons décrire dans cette partie les résultats obtenus dans la réaction de carbonylation en acide acétique et dans la réaction d'hydrocarbonylation, en remplaçant le méthanol par le formiate de méthyle.

4.4.3.1. Carbonylation en acide acétique



Cette réaction est d'un point de vue formel une isomérisation. Cependant l'étude du mécanisme réactionnel, montre que cette réaction implique une étape préliminaire de décarbonylation en CH_3OH et $\text{CO}^{(46)}$, le formiate de méthyle ne constitue donc ici qu'une source de méthanol.

Nous avons comme pour le méthanol divisé cette étude en deux parties distinctes fonction de la nature du mélange gazeux employé $\text{CO}/\text{H}_2(1-1)$ et CO .

A. Carbonylation du formiate de méthyle en acide acétique en présence d'hydrogène

Les résultats de cette étude sont rapportés dans le tableau 4.9.

A l'examen de ce tableau, on remarquera que :

- les clusters fer-cobalt et ruthénium-cobalt ont une activité comparable à celle de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ pour la production d'acide acétique et d'acétate de méthyle, alors que dans le cas du méthanol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ était trois fois plus actif que les clusters étudiés,

- les clusters fer-cuivre-cobalt ne permettent plus dans ce cas d'orienter la réaction vers la production quasi exclusive d'acétate de méthyle et d'acide acétique, cette influence ayant été constatée pour le méthanol,

- le produit majoritairement formé est dans chaque cas l'acide acétique et non plus l'acétate de méthyle en raison de la concentration peu importante de méthanol dans le milieu. La sélectivité en produits d'hydrocarbonylation (AcH et EtOH) est fortement augmentée par rapport à celle obtenue à partir du méthanol.

Tableau 4.9 : "Carbonylation du formiate de méthyle en acide acétique sous CO+H₂".

Exp n°	complexe	ΣTTU %	AcH %	EtOH %	AcOMe %	AcOH %	S ^m AcOMe + AcOH _%	VR h ⁻¹
40	Co ₂ (CO) ₈	44,7	21,7	0,9	20,1	49,4	72,8	19,8
41	NEt ₄ FeCo ₃ (CO) ₁₂	40,8	15,2	2,4	6,4	56,9	71,8	20,8
42	FeCo ₃ (CO) ₁₂ Cuphos	17,4	24,7	1,1	36,8	48,3	62,2	11,9
43	FeCo ₃ (CO) ₁₂ CuPPh ₃	29,1	18,9	1,0	12,7	54,6	74,2	15,6
44	PPNRuCo ₃ (CO) ₁₂	38,5	20,5	2,3	21,3	34,0	64,9	19,7

0,027 mmole complexe, 0,054 mmole I₂, 26 mmoles HCOOCH₃, solvant : 25 cm³,
NMP, T = 197°C, P = 130 bars CO + H₂ (1-1) à 20°C, 4 h, 0,054 mmole Co₂(CO)₈.



B. Carbonylation du formiate de méthyle en acide acétique sous CO

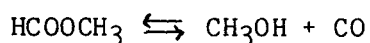
De manière à vérifier, le comportement de nos systèmes en absence d'hydrogène, l'isomérisation du formiate a été réalisée sous 130 bars de CO pour Co₂(CO)₈ et le cluster le plus performant NEt₄FeCo₃(CO)₁₂.

Les résultats de cette étude sont consignés dans le tableau 4.10.

Au vu de ce tableau, on constatera que :

- l'activité de ces deux systèmes catalytiques est fortement influencée par la pression de CO : la vitesse de rotation en acide acétique et acétate de méthyle diminue quand la pression de CO augmente.

Cette tendance est en accord avec le mécanisme proposé qui implique une étape préliminaire de décarbonylation du formiate de méthyle en méthanol et monoxyde de carbone. Cette décarbonylation est une réaction équilibrée et est donc directement influencée par la pression partielle de monoxyde de carbone.



- l'électroréduction avec une anode en fer mettant en jeu $\text{I}^-/\text{Co}_2(\text{CO})_8$ permet un gain d'activité de l'ordre de 35%, ce qui rejoint les résultats obtenus précédemment dans le cas du méthanol,

- l'addition de phosphines dans des proportions bien supérieures au rapport $\text{PPh}_3/\text{I}^- = 1$ permet d'accroître l'activité du système catalytique pour la production d'acétate de méthyle alors que cet ajout est particulièrement défavorable dans le cas du méthanol : la vitesse de rotation est divisée par 10.

Tableau 4.10 : "Isomérisation du formiate de méthyle sous CO".

Exp n°	complexe	ΣTU %	AcOMe %	AcOH %	VR h^{-1}
45	$\text{NEt}_4\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}$	12,9	17,8	85,3	10,4
46	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	15,3	14,4	88,2	9,0
47	$\text{Co}_2(\text{CO})_8 \text{ 1e}^- \text{Fe}$	19,5	12,3	81,0	12,2
48	$\text{Co}_2(\text{CO})_8 \text{ 1e}^- \text{Fe, 10PPh}_3$	26,2	96,2	/	15,1

0,054 mmole $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 0,054 mmole I_2 , 26 mmoles HCOOCH_3 ,
solvant : 25 cm^3 NMP, $T^\circ = 197^\circ\text{C}$, $P = 130$ bars CO à 20°C , 4h.



4.4.3.2. Hydrocarbonylation du formiate de méthyle

Nous avons montré dans ce chapitre que le système $\text{Co}_2(\text{CO})_8/e^-/\text{Sn}$ permettait de promouvoir la réaction d'hydrocarbonylation du méthanol par rapport à $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Les réactions de carbonylation et d'hydrocarbonylation de HCOOCH_3 catalysées par $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ impliquant une étape préliminaire de décarbonylation, ce résultat devrait être vérifié en remplaçant le méthanol par le formiate de méthyle. C'est pourquoi nous avons testé l'efficacité de notre système électrogénéré sur l'hydrocarbonylation du formiate de méthyle.

Les résultats de cette étude sont rapportés dans le tableau 4.11.

A l'examen de ce tableau on constatera que :

- les activités sont faibles par rapport à celles obtenues à partir du méthanol. Cet effet peut être attribué soit à l'étape de décarbonylation soit à la nature du promoteur. Nous avons remarqué en effet que CH_3I était inactif pour la carbonylation du formiate de méthyle en acétaldéhyde catalysée par le rhodium,

- le système électrogénéré est nettement plus actif et sélectif que $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ce qui confirme le résultat obtenu à partir du méthanol.

Tableau 4.11 : "Hydrocarbonylation du formiate de méthyle".

Exp n°	complexe	ΣTTU %	Me_2O %	AcH %	DMA %	T_{AcH} %	S_{AcH}^m %	VR $\text{s}^{-1} \times 10^{-3}$
49	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	1,0	10,0	30,0	30,0	59,6	76,7	0,2
50	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 1eSn	3,2	9,4	56,2	9,4	65,6	91,1	1,3

0,39 mmole $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 5 mmoles CH_3I , 473 mmoles HCOOCH_3 ,

$P = 120$ bars $\text{CO} + 2\text{H}_2$ à 20°C , $T^\circ = 180^\circ\text{C}$, 2,5 h.

Nous avons montré dans cette étude que le formiate de méthyle pouvait être utilisé comme source de méthanol dans les réactions de carbonylation et d'hydrocarbonylation catalysées par le cobalt.

Les activités sont néanmoins plus faibles que celle obtenues à partir du méthanol en raison d'une étape préliminaire de décarbonylation.

4.5. CONCLUSIONS

Les résultats obtenus dans ce chapitre illustrent parfaitement deux des avantages que nous avons décrits dans notre introduction concernant l'utilisation d'un système catalytique électrogénéré :

- Amélioration de l'activité et de la sélectivité.
- Régénération du catalyseur.

Ainsi, l'électroréduction de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ à potentiel cathodique imposé avec une anode sacrificielle d'étain permet d'accroître l'activité et la sélectivité du système catalytique pour la réaction d'homologation du méthanol par rapport au système chimique.

De même, l'électrochimie permet de réduire le Co^{2+} provenant de la disproportion totale de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans la NMP et donc de régénérer un Co^0 actif pour la réaction de carbonylation du méthanol et pour la réaction d'isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique. Cette récupération se traduisant par un gain d'activité de l'ordre de 30 à 40%.

De plus l'emploi de clusters fer-cuivre-cobalt, comme catalyseurs de la réaction de carbonylation du méthanol en acide acétique, jusqu'alors inédit a permis d'apporter une alternative à l'emploi du cobalt dans cette réaction.

Les avantages de l'utilisation de ces clusters par rapport à $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sont les suivants :

- l'hydrogène n'est pas nécessaire pour assurer une bonne activité du système catalytique,

- ils nécessitent une pression partielle de monoxyde de carbone inférieure.

Les résultats intéressants obtenus dans ce chapitre, grâce à l'électrogénération de l'espèce active nous incite à développer notre expérience de la carbonylation catalysée par le cobalt dans le domaine de la chimie fine c'est-à-dire de la synthèse de produits à plus haute valeur ajoutée.

CHAPITRE V

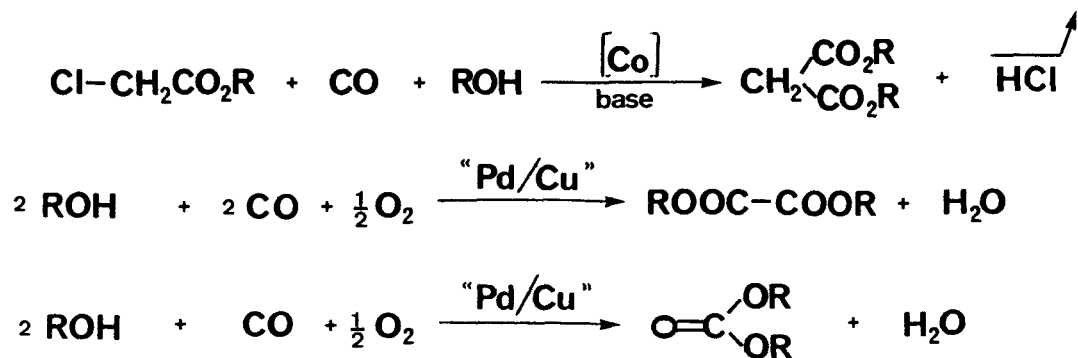
5.1. INTRODUCTION

Le monoxyde de carbone a pendant longtemps été considéré comme une matière première de l'industrie pétrochimique ou de la chimie de base. Mais aujourd'hui, la plupart des sociétés chimiques importantes ont entamé ou déjà mené à bien des programmes de recherche relatifs à son utilisation comme réactif de chimie organique fine.

Ce composé réagit en effet, en présence de catalyseurs avec la majorité des fonctions de la chimie organique. Ainsi la carbonylation des dérivés halogénés permet d'obtenir en une seule étape des produits (aldéhydes, acides et cétoacides,...) qui en nécessitaient plusieurs autrefois. (cf. Figure 5.1).

La carbonylation des alcènes, aromatiques, alcools et des composés nitro a aussi fait l'objet de nombreuses études conduisant aux aldéhydes, acides, isocyanates...

Les synthèses des malonates, de l'acide oxalique et des carbonates sont à ce jour industrialisées



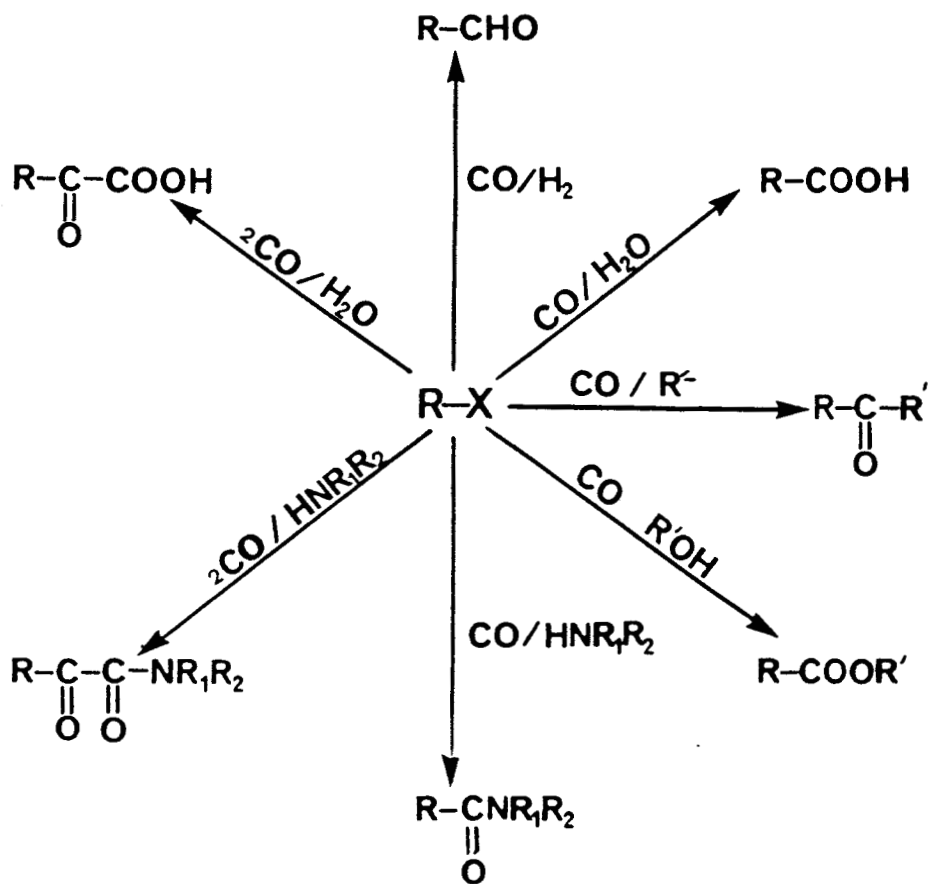


Figure 5.1 : "Carbonylation des dérivés halogénés".

Les caractéristiques de ces procédés sont respectivement.

- Le coût du monoxyde de carbone qui devient secondaire en comparaison de la valeur des produits.

- La sélectivité qui devient un paramètre d'importance moindre, la synthèse se faisant désormais en une seule étape.

- Le recyclage du catalyseur qui n'est plus une condition limitante pour le développement du procédé.

- La réaction qui a lieu en "batch" dans des réacteurs polyvalents sans contrainte de productivité.

Dans ce chapitre seront développées les réactions de carbonylation du chloroacétate de méthyle en malonate de diméthyle et d'amidocarbonylation de l'oxyde de styrène en N-acétyl phénylalanine, catalysées par des systèmes électrogénérés à base de cobalt.

5.2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

5.2.1. Rappel bibliographique sur la réaction de carbonylation du chloroacétate de méthyle en malonate de diméthyle

Les malonates de méthyle et d'éthyle sont des intermédiaires très importants en chimie organique. Ils permettent d'accéder à des produits à haute valeur ajoutée ainsi que le montre la figure 5.2.

Leurs synthèses constituent donc un secteur stratégique pour de nombreuses sociétés chimiques.

Au cours de ces deux dernières décennies, la synthèse de malonates a été réalisée selon quatre procédés différents qui sont respectivement :

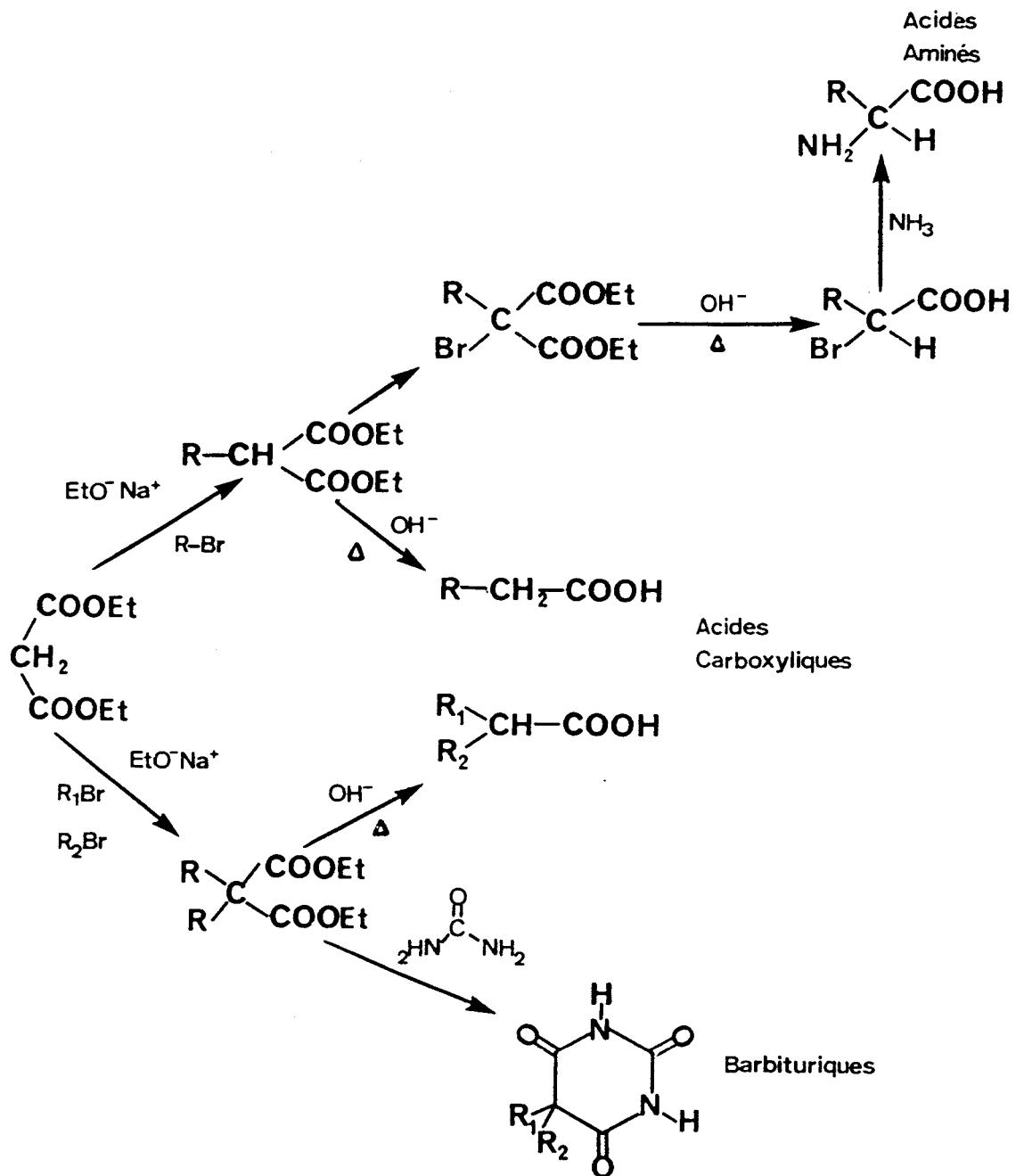
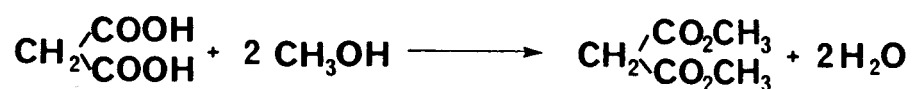
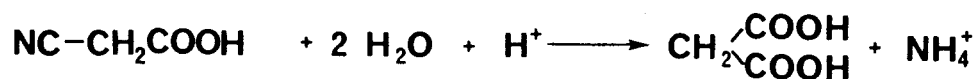
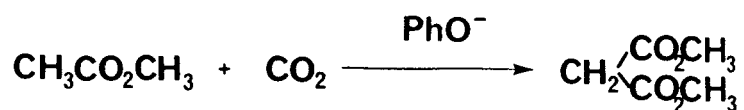


Figure 5.2 : "Quelques réactions mettant en jeu l'utilisation du malonate d'éthyle".

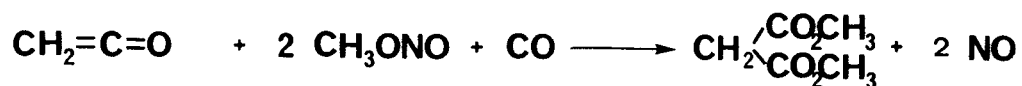
- L'hydrolyse acide de l'acide cyanoacétique suivie d'une estérification(80)



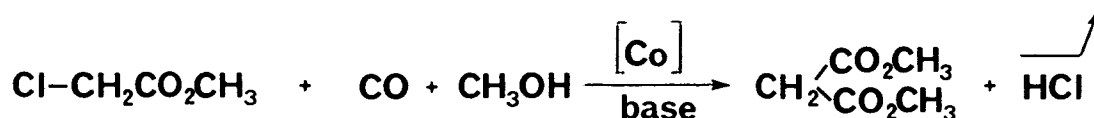
- La réaction de l'acétate de méthyle avec le dioxyde de carbone en présence de phénolates(81)



- La réaction du cétène avec le monoxyde de carbone en présence de R-ONO(82)



- La carbonylation du chloroacétate de méthyle^(83à88) et de dihalogénométhanés⁽⁸⁹⁾



Cette dernière réaction a constitué la voie la plus étudiée durant cette période. Elle a été industrialisée par Dynamit. Nobel. A.G., Denki Kagaku, Mitsubishi Chemical Ind. et Jutzen.

5.2.1.1. La réaction de carbonylation de Cl-CH₂CO₂CH₃

Cette réaction est catalysée dans des conditions douces (5-15 bars ; 50-63°C) par des complexes du cobalt tels que Co(CO)₄⁻ et Co₂(CO)₈.

La sélectivité est généralement supérieure à 95% en malonate, l'autre produit étant le monométhylmalonate. La présence d'une base est rendue nécessaire pour neutraliser l'acide chlorhydrique formé. Les bases les plus fréquemment utilisées sont Na₂CO₃, NaHCO₃, CH₃ONa, NH₃ et RCOONa.

Le mécanisme conduisant à la formation de malonate de méthyle à partir de chloroacétate de méthyle peut être représenté sous la forme d'un cycle catalytique (cf. Figure 5.3).

Il se décompose de la façon suivante :

- Attaque nucléophile de Co(CO)₄⁻ sur Cl-CH₂-CO₂CH₃ conduisant à la formation d'une espèce cobaltalkyle et libérant Cl⁻.

- Insertion de CO dans la liaison Co-CH₂CO₂CH₃ donnant une entité cobaltacyle.

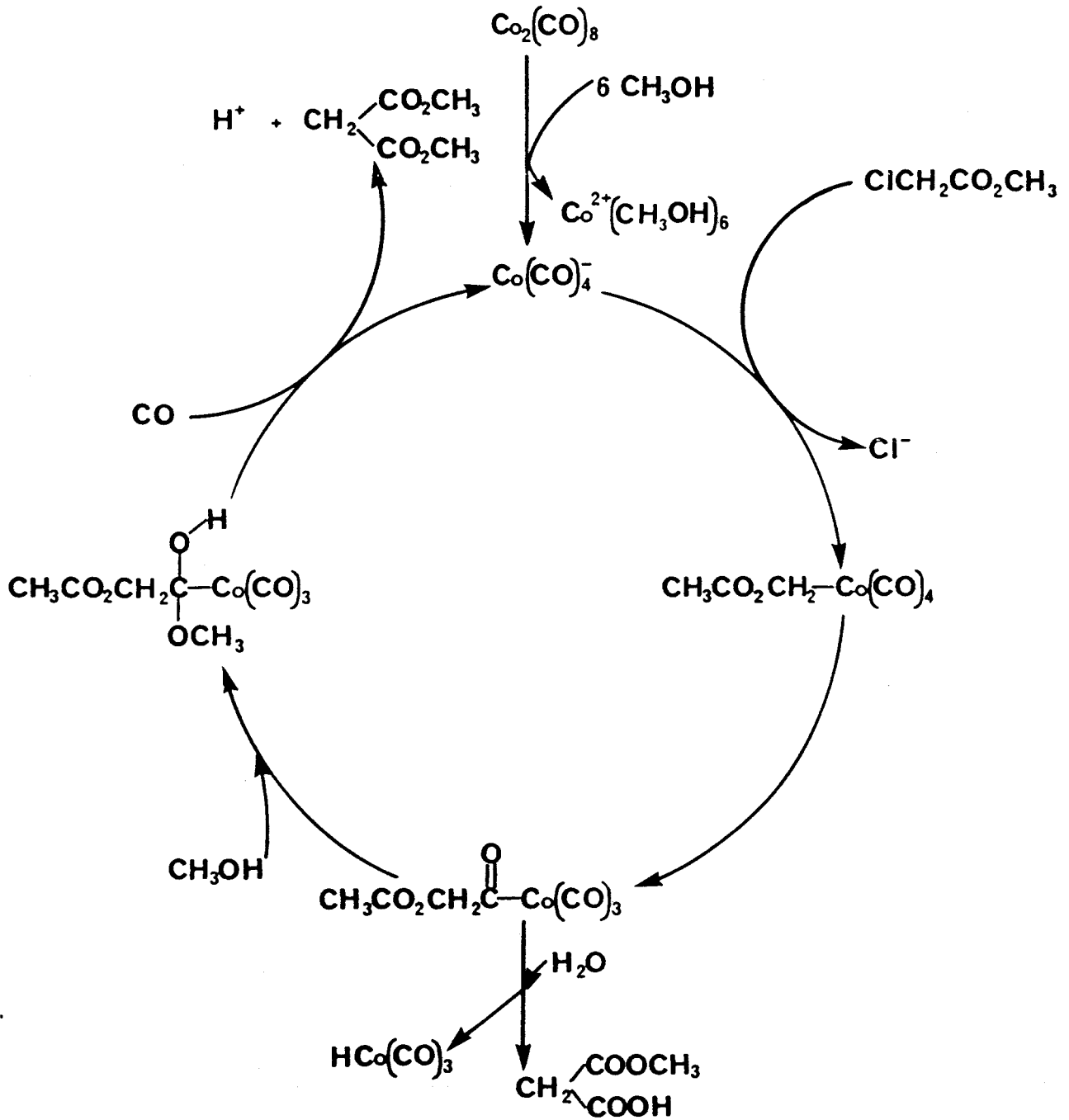


Figure 5.3 : "Mécanisme de la réaction de carbonylation du chloroacétate de méthyle catalysée par le cobalt".

- Substitution du groupement $\text{Co}(\text{CO})_3^-$ par CH_3OH conduisant à la formation de malonate avec libération de H^+ .

- Régénération de l'espèce active par addition de CO .

Notons que la carbonylation du chloroacétate de méthyle peut aussi être effectuée à l'aide de catalyseurs au palladium⁽⁸⁴⁾ ou au rhodium⁽⁸⁸⁾.

5.2.1.2. La réaction de carbonylation des dihalogénométhanés

La réaction de carbonylation du dichlorométhane est réalisée dans des conditions beaucoup plus sévères que celles nécessitées dans le cas du chloroacétate de méthyle. (45 bars, 120°C).



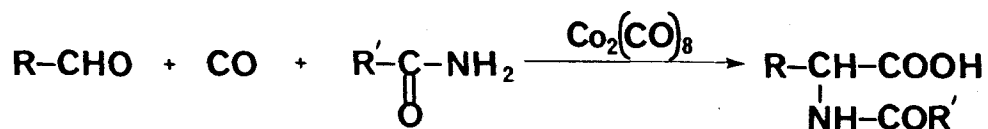
On peut envisager dans ce cas que la réaction se déroule en deux étapes

1. Carbonylation en chloroacétate de méthyle.
2. Carbonylation du chloroacétate de méthyle.

5.2.2. Rappel bibliographique sur la réaction d'amidocarbonylation

5.2.2.1. La réaction d'amidocarbonylation des aldéhydes

Cette réaction a été découverte en 1970 par H. Wakamatsu⁽⁹⁰⁾ et permet de carbonyler directement, en présence d'une amide primaire les aldéhydes en acides aminés



Cette réaction a été étendue aux classes de composés permettant de générer des aldéhydes in situ : les alcènes, les halogénures benzyliques⁽⁹¹⁾, les époxydes^(92,93) et les alcools allyliques⁽⁹⁴⁾ ont ainsi été utilisés.

Le mécanisme de cette réaction a été étudié par Pino⁽⁹⁵⁾ (cf. Figure 5.4).

Il se décompose de la façon suivante :

- condensation de l'amide avec l'aldéhyde,
- substitution nucléophile de OH_2^+ par $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ conduisant à la formation d'une espèce cobaltalkyle,
- insertion de CO dans la liaison $\text{Co-CH} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ donnant un complexe cobaltacycle,
- substitution directe par H_2O ou passage par un intermédiaire oxazolone.

5.2.2.2. La réaction d'amidocarbonylation des époxydes

Cette réaction met en jeu lors d'une première étape, l'isomérisation de l'époxyde en aldéhyde qui est ensuite amidocarbonylé.

A. Rappel bibliographique sur l'isomérisation des époxydes

Les époxydes constituent des intermédiaires de synthèse couramment employés en chimie organique. Ils réagissent facilement avec les acides et même avec de nombreuses bases à cause de la tension du cycle à trois

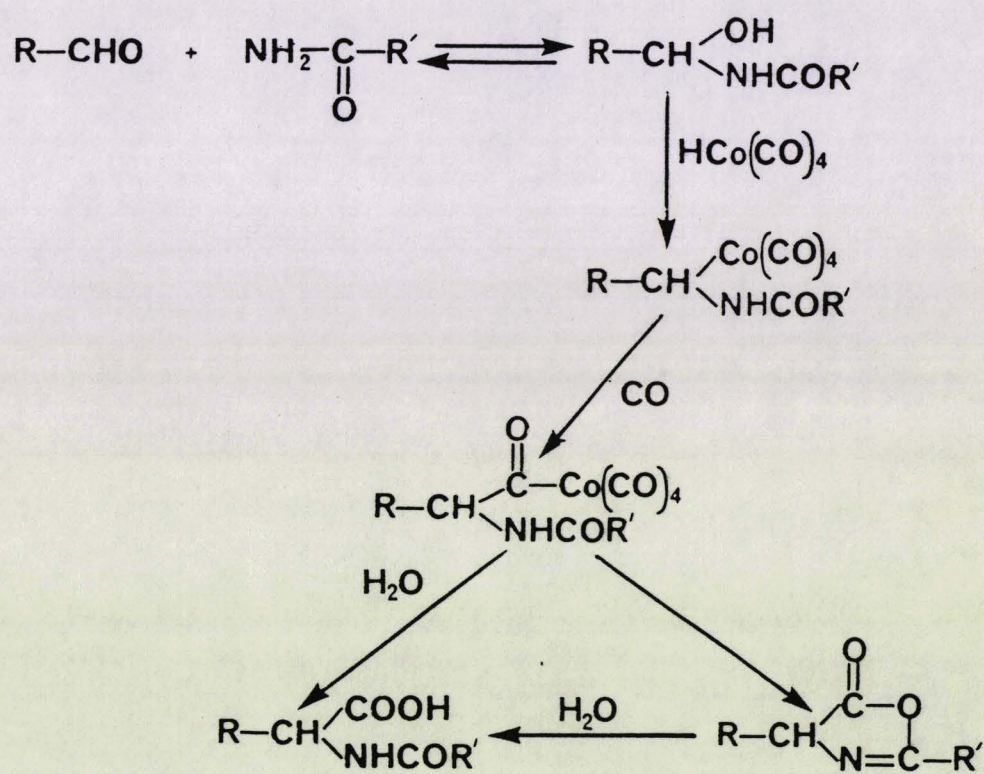
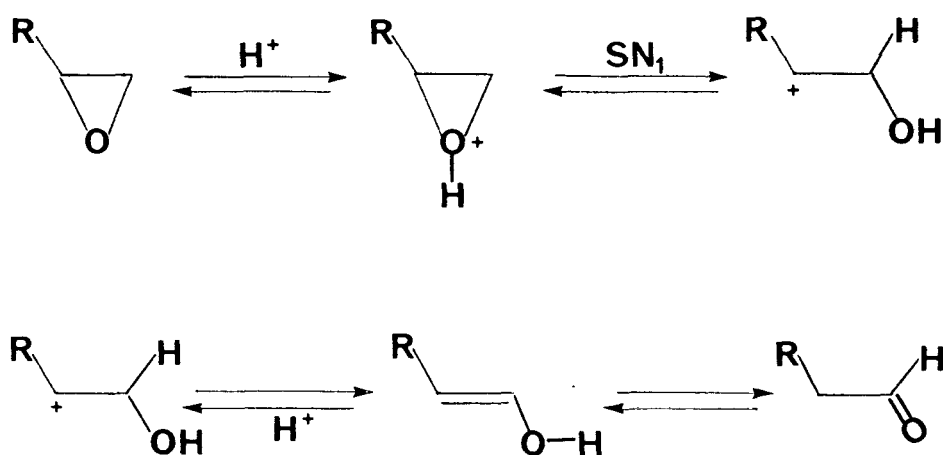


Figure 5.4 : "Mécanisme de l'amidocarbonylation des aldéhydes".

atomes. Ces réactions de clivage présentent un grand intérêt synthétique comme le prouve l'examen de la figure 5.5.

Seule la réaction d'isomérisation des époxydes en dérivés carbonylés sera traitée dans ce chapitre. Cette réaction voie d'accès potentielle aux aldéhydes et cétones a fait l'objet de nombreuses études.

Parmi toutes ces études, la coupure acide des oxiranes a été particulièrement investiguée⁽⁹⁶⁾. L'ouverture de l'époxyde se fait selon un mécanisme S_N1 conduisant à la formation de l'ion carbénium le plus stable



Le clivage est donc réalisé de façon régiosélective et conduit à l'obtention de l'aldéhyde.

Les acides de Lewis tels que les sels de magnésium, zinc, bore ou d'argent catalysent aussi cette réaction de façon sélective selon le même mécanisme⁽⁹⁷⁾.

Les iodures et bromures alcalins ont aussi été utilisés pour réaliser l'isomérisation des époxydes en dérivés carbonylés^(98,99). Le mécanisme postulé dans ce cas implique le passage par un sel d'halohydrine.

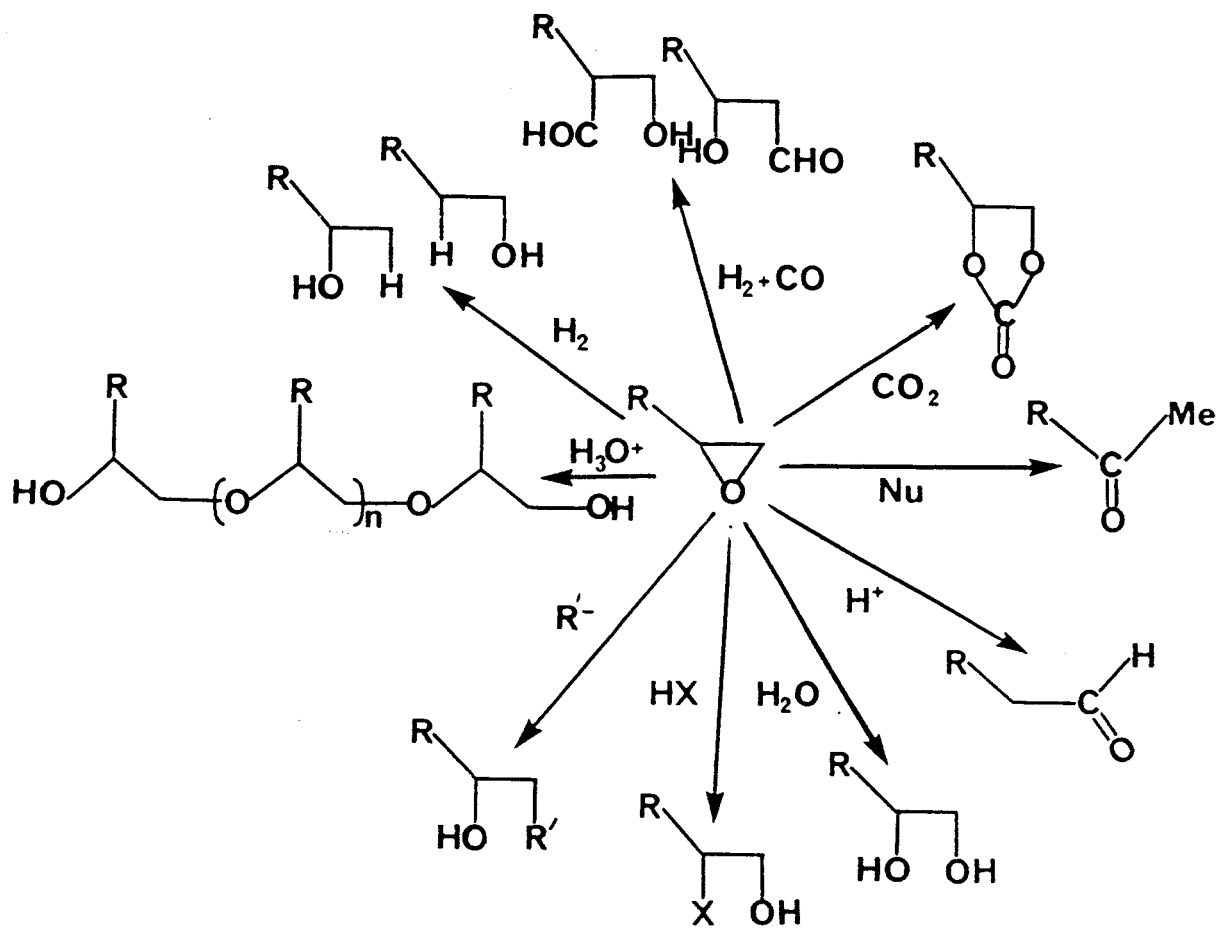
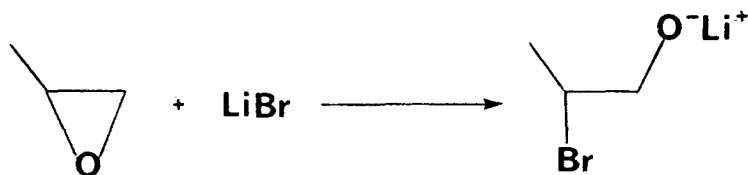
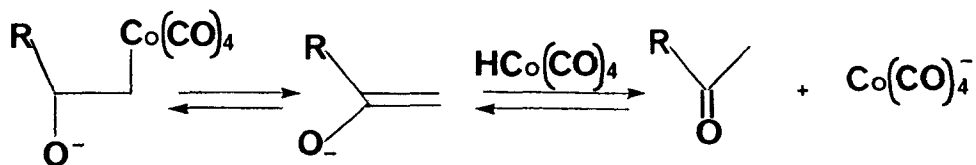
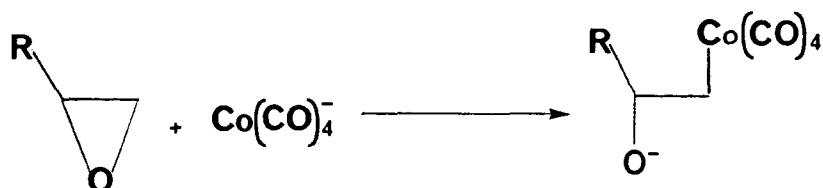


Figure 5.5 : "Principales réactions de clivage des époxydes".



Les complexes organométalliques permettent aussi de catalyser la transformation des époxydes en composés carbonylés :

- L'isomérisation sélective des oxirannes en dérivés cétoniques est ainsi réalisée par l'emploi de Co(CN)_5^{4-} (100) ou de Co(CO)_4^- (101). L'ouverture du cycle se fait dans ce cas selon un mécanisme $\text{S}_\text{N}2$, l'anion attaquant préférentiellement la position la moins encombrée(102).



- L'orientation sélective en aldéhydes est obtenue en associant au cobalt un acide de Lewis tel que l'isopropylate, de titane ou d'aluminium(93). Ce résultat a aussi été relevé dans le cas du cluster $\text{Sn[Co(CO)}_4\text{]}_4$ pour l'isomérisation de l'oxyde de propylène en propanal(79).

- Les aldéhydes sont également préparés de façon sélective en utilisant le complexe $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)$ (103).

- La formation de l'aldéhyde a aussi été constatée dans la réaction d'hydrogénation des époxydes catalysée par les complexes du rhodium⁽¹⁰⁴⁾.

- La préparation de β dicétones a par ailleurs été réalisée à partir de α, β époxycétones en utilisant $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ comme catalyseur⁽¹⁰⁵⁾.

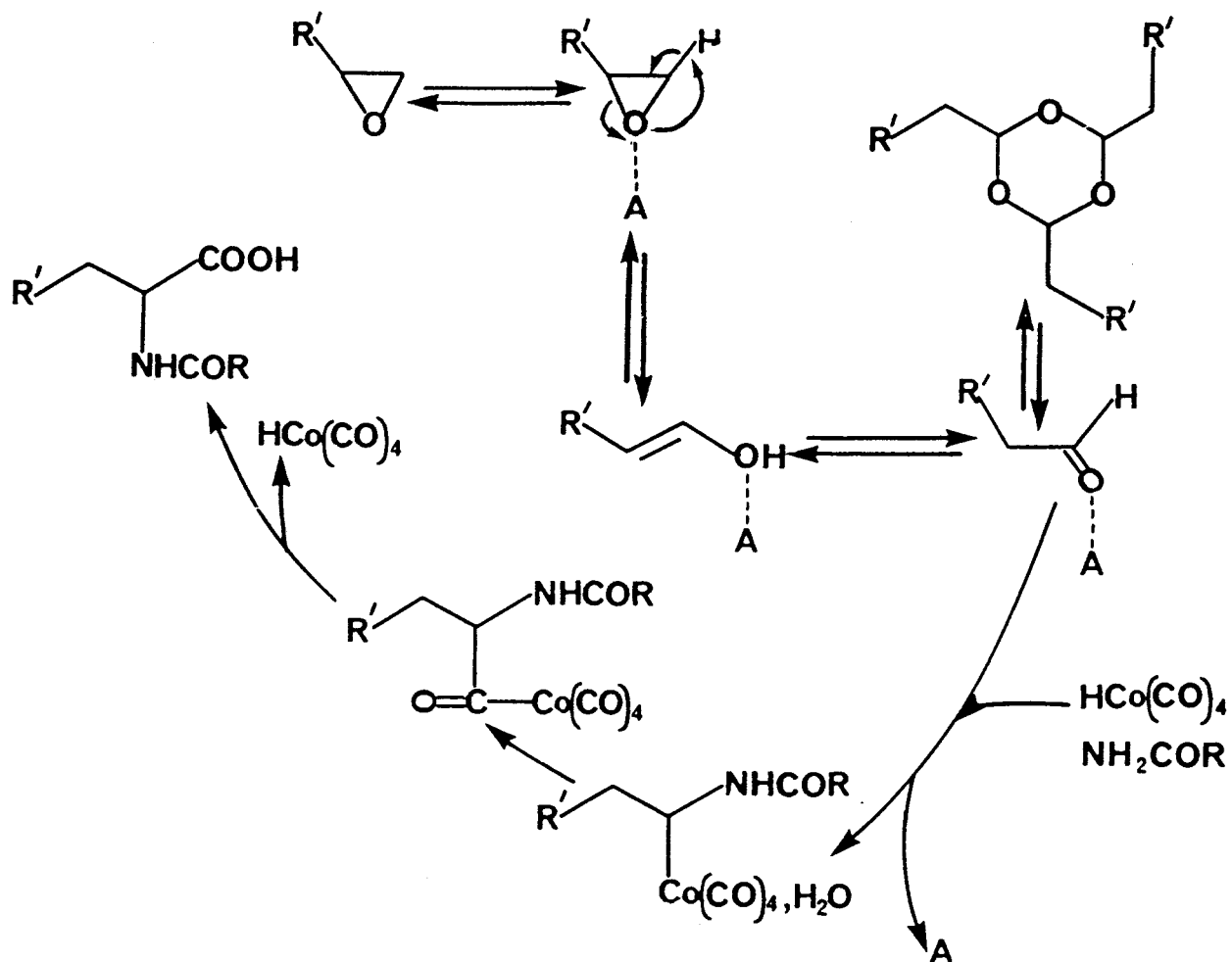
L'examen de ces différents résultats prouve sans aucune contradiction, le rôle essentiel joué par l'acide de Lewis pour favoriser l'isomérisation sélective de l'oxiranne en aldéhyde.

B. L'isomérisation amidocarbonylation des époxydes

Cette réaction a été réalisée à partir de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ promu par un acide de Lewis de manière à assurer la formation sélective de l'aldéhyde et la carbonylation de l'intermédiaire formé.

Le mécanisme proposé par Ojima pour ces deux réactions successives est représenté par la figure 5.6⁽⁹³⁾. Il tient compte des schémas réactionnels décrits par Pino pour la réaction d'amidocarbonylation des aldéhydes⁽⁹⁵⁾.

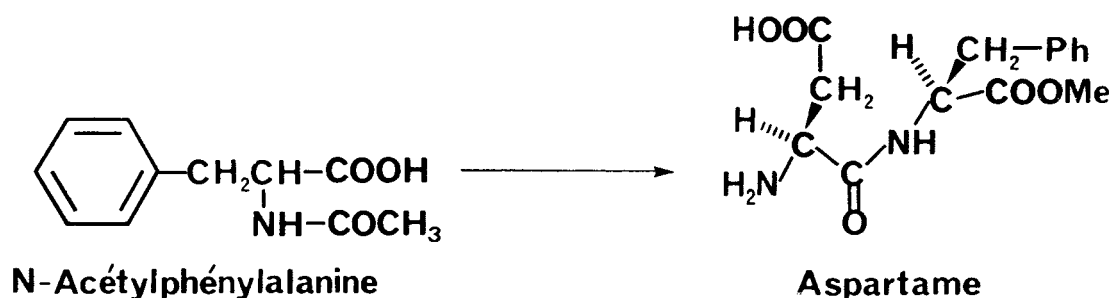
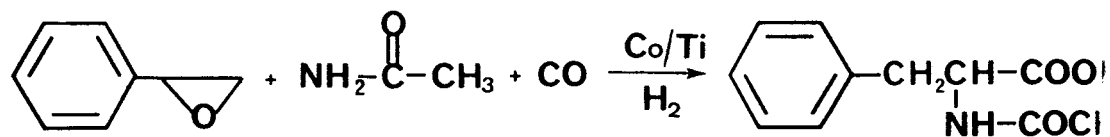
Dans le cas de l'oxyde de styrène, la réaction d'isomérisation amidocarbonylation est prometteuse puisqu'elle permet d'obtenir la phénylalanine qui est le précurseur de l'aspartame, édulcorant du sucre.



A : acide de Lewis



Figure 5.6 : "Mécanisme proposé par Ojima pour l'amidocarbonylation des époxydes".



5.3. RESULTATS ET DISCUSSION

Nous allons décrire dans ce chapitre les résultats obtenus dans la réaction de carbonylation du chloroacétate de méthyle et dans la réaction d'isomérisation amidocarbonylation de l'oxyde de styrène, catalysées par le dicobaltoctacarbonyle électroréduit avec une anode en étain.

5.3.1. Carbonylation du chloroacétate de méthyle en malonate de méthyle

5.3.1.1. Conditions opératoires

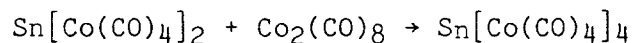
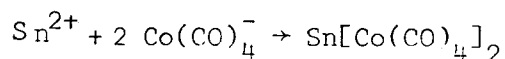
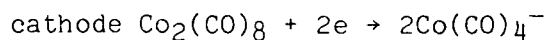
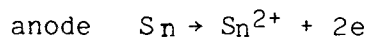
Après analyse de la littérature brevets concernant cette réaction, nous avons choisi d'effectuer nos tests catalytiques à la température de 60°C sous une pression constante de 10 bars de monoxyde de carbone.

Les concentrations de précurseur ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) et de substrat ($\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$) utilisées sont respectivement : 16,4 et 99⁴ mmole/l, la base utilisée étant Na_2CO_3 et le solvant le méthanol (25 cm^3).

5.3.1.2. Etude de l'électroréduction de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ avec une anode en étain

Nous avons montré dans le chapitre précédent que l'électroréduction de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ avec une anode en étain permettait de promouvoir la réaction d'homologation du méthanol.

Un autre travail effectué au laboratoire a révélé la formation de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ par électroréduction de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ avec une anode en étain dans le mélange carbonate de propylène/benzène selon le schéma réactionnel suivant



Ce cluster utilisé dans les réactions d'hydroformylation des oléfines, d'hydrolyse du carbonate de propylène et d'isomérisation des oxiranes a montré une nette différence de comportement par rapport à $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Son emploi a permis respectivement :

- La synthèse exclusive d'aldéhydes alors que $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ conduisait à un mélange d'alcools et de ces aldéhydes.

- L'accroissement de l'activité du système.

- L'isomérisation sélective des époxydes linéaires en aldéhydes.

Au vu de ces résultats, nous avons réalisé l'électroréduction de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans le méthanol et dans un autre solvant permettant la synthèse de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ afin de tester ces deux systèmes électrogénérés dans la réaction de carbonylation du chloroacétate de méthyle en malonate de méthyle.

Choix du solvant d'électroréduction

Les solvants électrochimiques ne conduisant pas à la disproportion de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, peuvent être utilisés pour l'électrosynthèse de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$.

La perspective du test catalytique nous amène à imposer deux autres conditions.

- Le solvant devra posséder une constante diélectrique suffisante $\epsilon > 20$, de manière à éviter l'ajout de sel de fond.

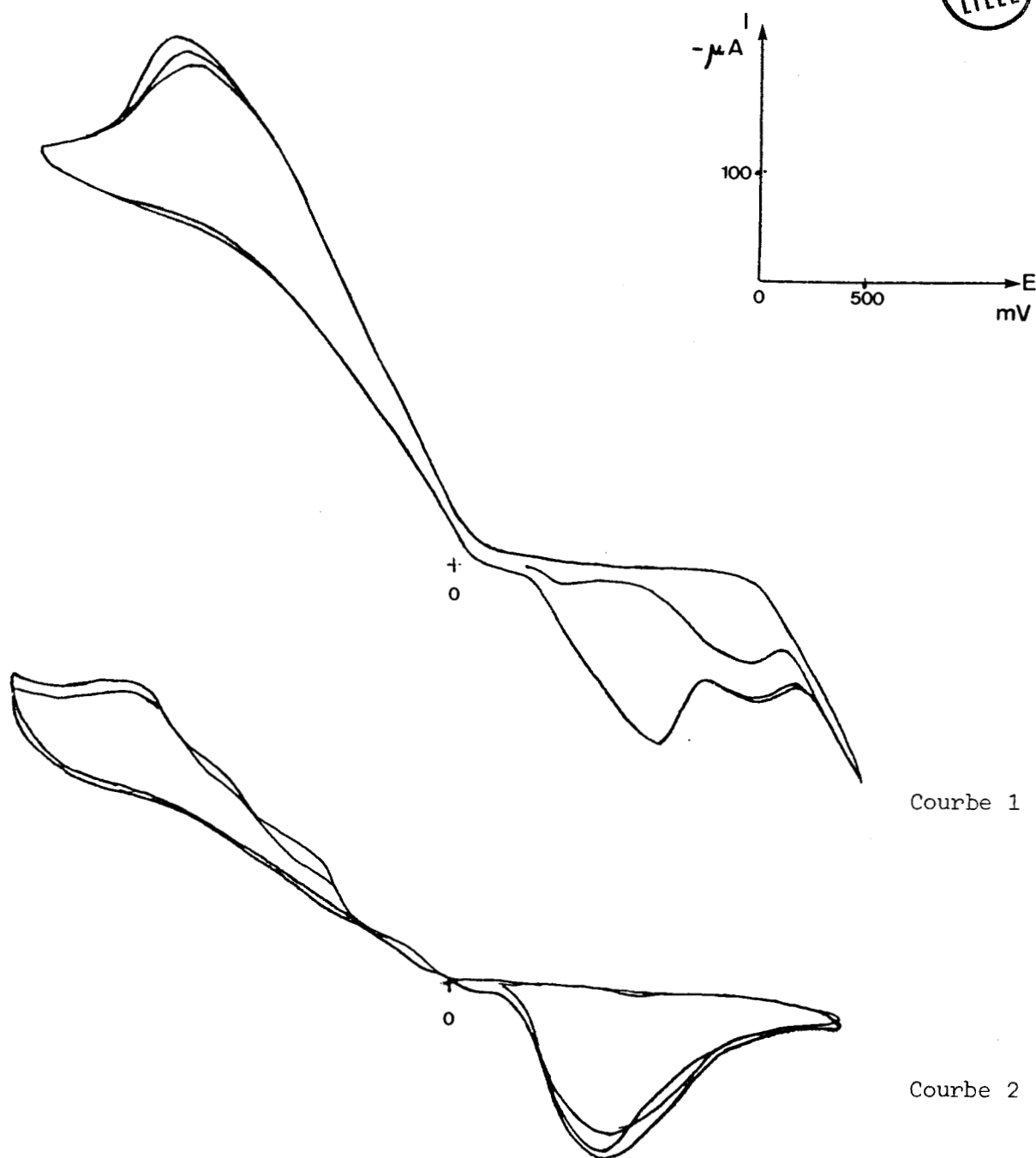
- Il possédera un point d'ébullition peu élevé. Le solvant devant être éliminé pour éviter toute action modificatrice sur le système catalytique.

Les caractéristiques des différents solvants testés pour l'électrogénération de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ sont rassemblés dans le tableau 5.1.

L'électrogénération du cluster est facilement réalisée dans les mélanges carbonate de propylène/benzène et acétonitrile/benzène mais le carbonate de propylène est difficilement éliminable tandis que l'acétonitrile est gênant en raison de son pouvoir complexant.

Le dichlorométhane et le tétrahydrofur permettent la synthèse de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ mais imposent l'utilisation de quantités importantes de sel de fond ($\approx 10^{-2}$ mole/l NBu_4PF_6).

L'électroréduction de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans l'acétone donne un composé supposé être $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ solvato en raison d'un déplacement de l'ordre de $10-17 \text{ cm}^{-1}$ des trois bandes de vibration $\nu(\text{Co})\text{CO}$ caractéristiques du cluster.



Courbe 1 : avant réduction.

Courbe 2 : après passage de 2F/Co₂(CO)₈.

vitesse de balayage : 100 mV/s.

sel de fond : 0,052 mole/l NBu₄PF₆.

Figure 57: "Voltampérométries cycliques de Co₂(CO)₈ dans CH₂Cl₂.

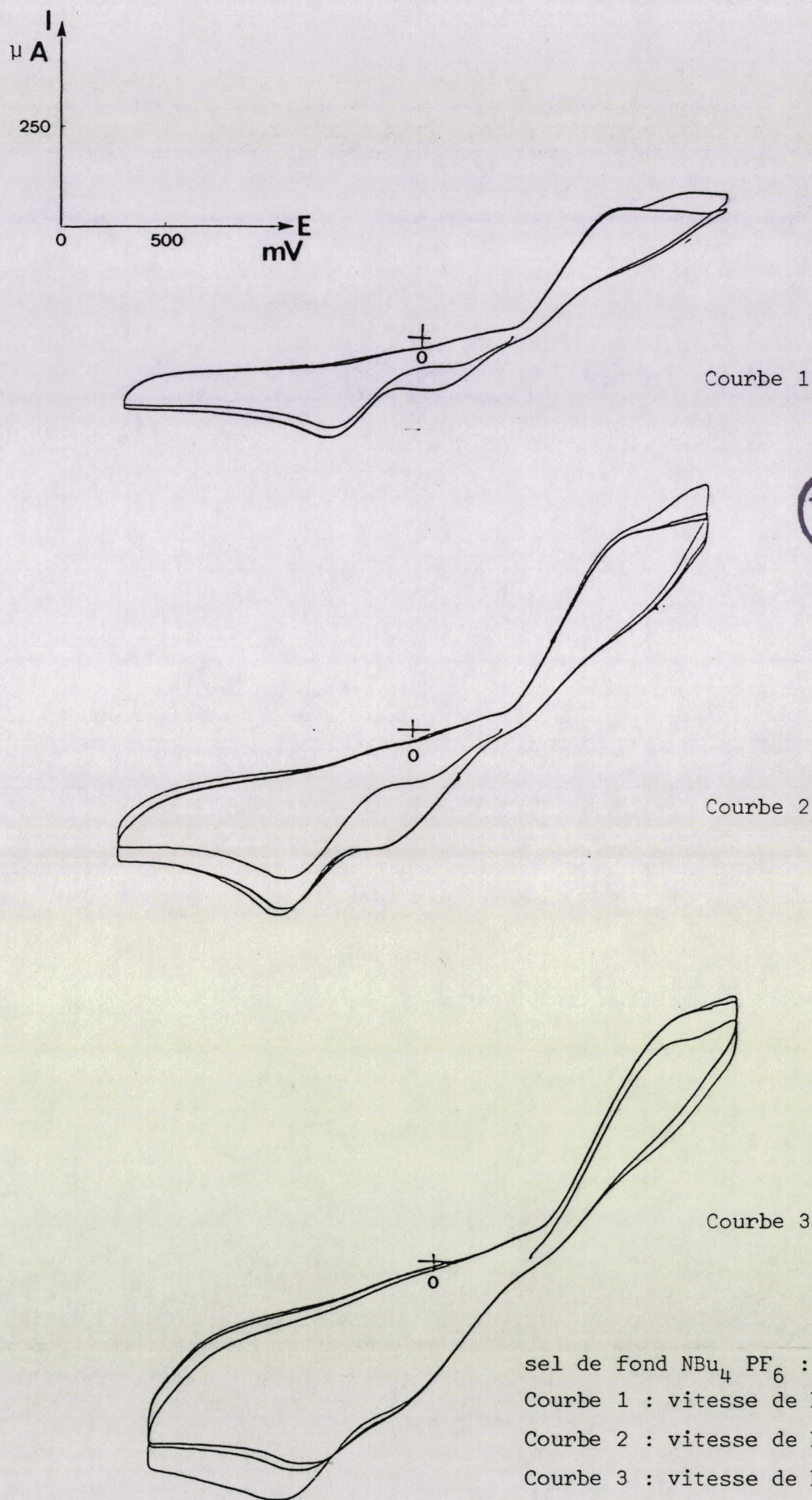


Figure 5.8 : "Voltampérométrie cyclique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
 dans l'acétone".

On remarquera que, aucun des solvants électrochimiques testés ne donne entière satisfaction. Nous utiliserons l'acétone dans la suite de cette étude comme solvant d'électroréduction en raison de son faible point d'ébullition et de sa constante diélectrique suffisante.

Tableau 5.1 : "Caractéristiques des différents solvants électrochimiques testés ayant conduit à la synthèse de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ ".

solvant	purification	E_{b760}	ϵ	stabilité	E_{red}	couleur solution	IR poudre	complexe
CP/benzène	F	241,7	69	-	-0,8	verte	2084 2002-1977	$\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$
Acétonitrile benzène	F	91,6	37,4	-	-1,2	rouge	2084 2002-1977	$\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$
THF	D	64	7,4	+	-0,8	verte	2085 2005-1978	$\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$
CH_2Cl_2	F	40,0	9	+	-1,6	verte	2086 2004-1977	$\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$
Acétone	F	56,2	21	+	-0,7	verte bleutée	2068 1994-1968	$\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ complexe

$$2\text{F}/\text{Co}_2(\text{CO})_8, E_{\text{ref}} = \text{Ag}/\text{AgCl}/[\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l.}$$

5.3.1.3. Carbonylation du chloroacétate de méthyle à partir de
Co₂(CO)₈ électrolysé dans le méthanol

Nous avons dans un premier temps testé les systèmes électrogénérés en les comparant avec les résultats obtenus pour Co₂(CO)₈. Cette étude est rapportée dans le tableau 5.2.

A l'examen de ce tableau, on constatera que l'électroréduction de Co₂(CO)₈ dans le méthanol entraîne une baisse de l'activité du système catalytique pour la carbonylation du chloroacétate de méthyle.

Tableau 5.2 : "Influence de l'électroréduction de Co₂(CO)₈
dans le méthanol".

Exp n°	e ⁻	anode	Ered volt	TTU Malonate %	VR h ⁻¹
1	/	/	/	59,4	9,0
2	1	Sn	-0,8	48,1	7,4
3	2	Sn	-1,4	50,1	7,6
4	2	Fe	-1,4	48,1	7,4
5	2	Mg	-1,4	32,0	4,8

24,85 mmole ClCH₂CO₂CH₃, 0,41 mmole Co₂(CO)₈, 25 cm³ CH₃OH,

11,5 mmole Na₂CO₃, 60°C, 4 h, 10 bars CO.

La sélectivité en malonate de diméthyle est dans tous ces essais de l'ordre de 95-98%, l'autre produit étant le monométhylmalonate.

L'ajout de base est impératif, en effet, un essai mené sans Na_2CO_3 a conduit à une conversion utile en malonate correspondant à un cycle. La réaction est donc dans ce cas stoechiométrique.

5.3.1.4. Carbonylation du chloroacétate de méthyle catalysée par $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ électrogénéré

A. Influence de l'électrogénération sur l'activité du système catalytique

On a comparé tout d'abord, l'activité des systèmes électrogénérés dans CH_2Cl_2 , CH_3COCH_3 et $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CP}$ à l'activité de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Les résultats de cette étude sont consignés dans les tableaux 5.3 et 5.4.

Au vu de ces résultats on remarquera que le cluster $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ généré dans les trois solvants précités est plus actif que $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ alors que le système $\text{Co}/\text{e}/\text{Sn}$ généré dans CH_3OH est moins actif.

Tableau 5.3 : "Influence de l'électrogénération sur l'activité du système catalytique".

Exp n°	e	anode	solvant	TTU Malonate %	VR h ⁻¹
1	/	/	/	59,4	9,0
3	2	Sn	CH_3OH	50,1	7,6
6	2	Sn	CH_3COCH_3	63,6	9,6
7	2	Sn	CH_2Cl_2	64,9	9,8

0,41 mmole $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 24,85 mmole $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$, 11,51 mmole Na_2CO_3 ,

25 cm³ CH_3OH , 10 bars CO, 60°C, 4 h.

De plus l'utilisation de ce cluster permet d'éviter la formation de Co^{2+} engendrée par la dismutation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Tableau 5.4 : "Comparaison entre le système électrogénéré dans le mélange CP/C₆H₆ et le système chimique".

test	e	anode	solvant	TTU Malonate %	VR h ⁻¹
8	2	Sn	C ₆ H ₆ /CP	23,3	3,5
9	2	/	C ₆ H ₆ /CP	19,3	2,9



0,41 mmole Co₂(CO)₈, 24,85 mmole ClCH₂CO₂CH₃, 11,51 mmole Na₂CO₃,
10 cm³ CH₃OH, 15 cm³ C₆H₆ et 5 cm³ CP, 10 bars CO, 60°C, 4 h.

Parmi les trois solvants testés, l'acétone sera utilisé comme solvant d'électroréduction dans la suite de cette étude en raison de sa plus grande volatilité.

B. Influence de la concentration en méthanol sur l'activité du système catalytique

On a constaté dans le tableau 5.4 une baisse de l'activité qui peut être attribuée à la diminution de la concentration en méthanol. De manière à vérifier l'importance de ce paramètre, nous avons entrepris une étude en faisant varier la concentration en méthanol.

Les résultats de ces tests catalytiques sont rapportés dans le tableau 5.5.

Ils prouvent la forte dépendance du système catalytique vis à vis de cette concentration.

Tableau 5.5 : "Effet de la concentration en méthanol sur l'activité du système catalytique".

Exp n°	e	anode	mmole CH ₃ OH	mmole CH ₃ COOH ₃	TTU Malonate %	VR h ⁻¹
10	2	Sn	51,8	313,3	11,2	1,7
11	2	Sn	247,3	204,3	25,7	3,9
12	2	Sn	618,3	/	63,6	9,6

0,41 mmole Co₂(CO)₈, 24,85 mmole ClCH₂CO₂CH₃, 11,51 mmole Na₂CO₃,

25 cm³ (CH₃OH + CH₃COCH₃), 10 bars CO, 60°C, 4 h.

Le tracé en première approximation du taux de conversion en malonate en fonction de la concentration en méthanol donne une droite. On peut donc conclure que l'ordre de la réaction par rapport au méthanol est voisin de 1. (cf. Fig. 5.8).

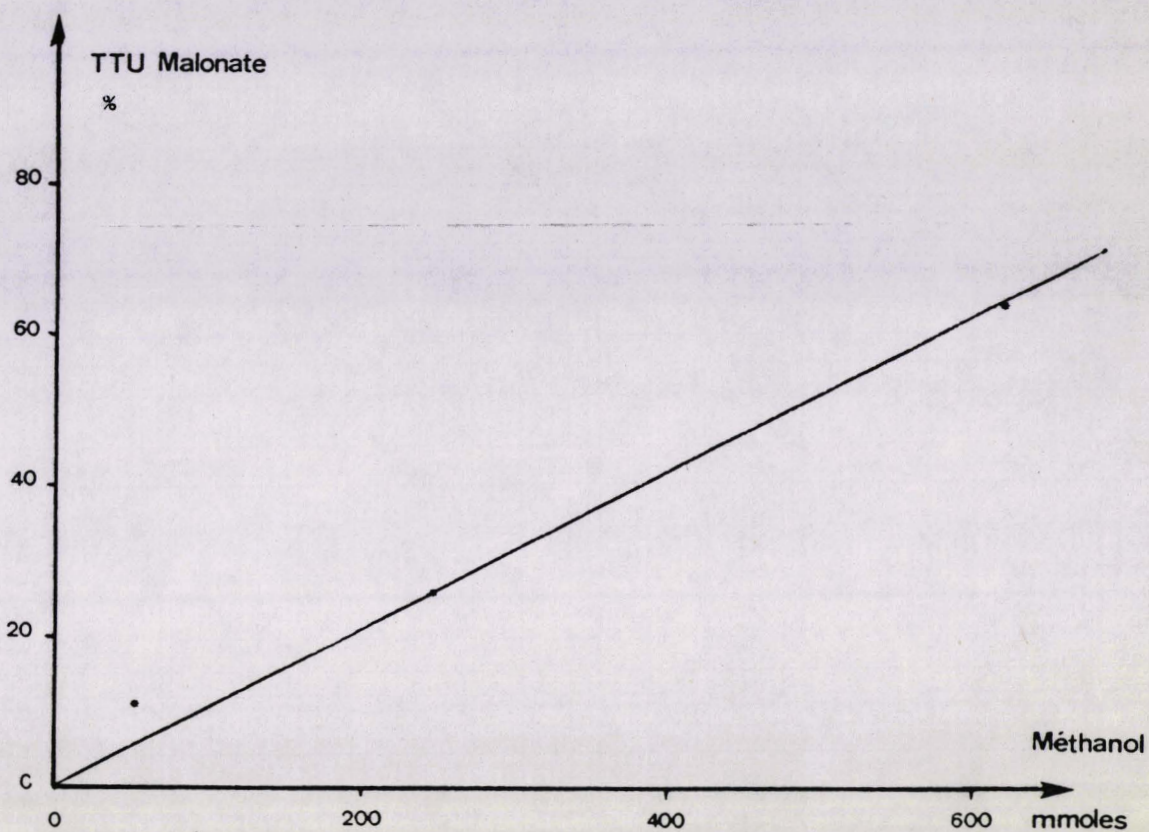


Figure 5.8 : "Evolution de la conversion en malonate en fonction de la concentration en méthanol".

C. Effet de solvant dans la réaction de carbonylation du chloroacétate de méthyle

Les précédentes réactions de carbonylation que nous avons étudiées ont souligné l'effet promoteur de la N-méthyl pyrrolidinone.

Nous avons donc voulu vérifier si cet effet pouvait aussi s'appliquer à la carbonylation du chloroacétate de méthyle.

Les résultats de cette étude sont rapportés dans le tableau 5.6.

On notera que l'activité du système catalytique est multipliée par trois lors de l'emploi de la NMP comme solvant de la réaction.

On remarquera aussi que la polarité du solvant contribue à augmenter l'activité catalytique ce qui est en accord avec l'effet de solvant décrit dans le cas des substitutions nucléophiles rencontrées dans le mécanisme.

Tableau 5.6 : "Effet de solvant".

Exp n°	e	anode	solvant	TTU Malonate %	VR h ⁻¹
13	2	Sn	CH ₃ COCH ₃	25,7	3,9
14	2	Sn	CP	29,4	4,4
15	2	Sn	NMP	79,8	12,1

0,41 mmole Co₂(CO)₈, 24,85 mmole ClCH₂CO₂CH₃, 11,51 mmole Na₂CO₃,
10 cm³ CH₃OH, 15 cm³ solvant.

Il est probable que l'activité constatée avec l'emploi de la NMP puisse être augmentée en faisant varier le rapport [CH₃OH]/[NMP].

D. Analyse et identification des espèces après test

Nous nous sommes intéressés à l'analyse de l'espèce organométallique obtenue au cours du test catalytique dans le cas du cluster Sn[Co(CO)₄]₄.

Le spectre infra-rouge de la solution, obtenu après test présente quatre bandes carbonyles dans la zone 1900-2350 cm⁻¹ : 1908 TF, 2050 F, 2235 L, 2343 f. La bande intense située à 1908 cm⁻¹ a été attribuée à ν_{CO} Co(CO)₄⁻ et a été aussi retrouvée dans le cas de Co₂(CO)₈ non réduit.

Le précipité rougeâtre recueilli après test a été séché sous vide puis mis en suspension dans CH_2Cl_2 . Le filtrat rouge foncé ainsi récupéré a été évaporé sous vide et analysé.

La présence de $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ a été mise en évidence grâce aux bandes de vibration $\nu(\text{CO}) = 1891 \text{ cm}^{-1}$ et $\delta(\text{M-C-O}) : 559 \text{ cm}^{-1}$ par comparaison avec les données de la littérature(78).

Nous avons relevé comme dans le cas du cluster $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$, la présence de trois bandes de vibration d'élongation νCO et de trois bandes de déformation δMCO . On remarquera pour chacune de ces bandes, un déplacement par rapport à la bande correspondante du cluster.

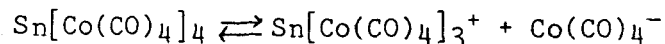
<u>$\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$</u>	<u>Produit recueilli après test</u>
2085 TF	2057 F
$\nu(\text{CO})$ 2003 TF	2016 F
1978 F	1991 TF
544	539
$\delta(\text{M-CO})$ 518	511
481	495

La faible vitesse du système catalytique ($\approx 10 \text{ h}^{-1}$) peut signifier une certaine stabilité des espèces rencontrées lors du cycle catalytique. Le composé récupéré après le test et conservé sous atmosphère inerte, possède un spectre infra-rouge présentant une certaine similitude avec le cluster de départ, avec une différence dans les énergies de vibration. Il pourrait constituer l'un de ces intermédiaires.

L'inconvénient majeur de l'utilisation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ réside dans sa disproportion dans le méthanol, produisant un Co^{2+} inactif. Cette formation n'a pas été relevée dans le cas du cluster électrogénéré et dans l'analyse du produit récupéré après test (pas de CoCl_2) prouvé par analyse infra-rouge).

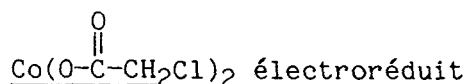
On notera par ailleurs que le précipité rouge recueilli dans le cas du cluster après expérience et laissé au contact de l'air devient violet au bout de plusieurs jours. Cette couleur est caractéristique des composés du cobalt $2+$ et est relevée dans le cas de l'utilisation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Ces analyses ont permis de prouver la formation in situ de $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ à partir du cluster $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ suivant le schéma réactionnel proposé ci-dessous



La taille du cation $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3^+$ formé rend probablement l'espèce $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ plus dure que dans le cas où elle est associée à Na^+ ou Co^{2+} expliquant ainsi l'augmentation de la vitesse de rotation en malonate de diméthyle constatée dans le cas du système électrogénéré.

5.3.1.5. Carbonylation du chloroacétate de méthyle catalysée par



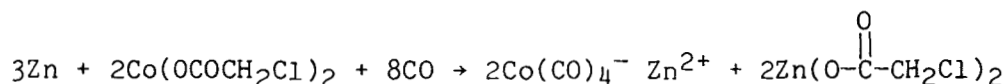
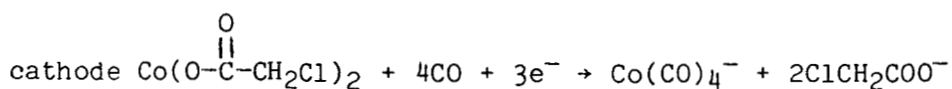
Nous avons envisagé de réaliser la carbonylation du chloroacétate de méthyle en utilisant un Co^{2+} électroréduit ce qui permettait d'éviter l'utilisation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ comme précurseur catalytique. Pour cela nous avons synthétisé le chloroacétate de cobalt qui permettra aussi de ne pas perturber le système catalytique par production d'un anion pouvant s'avérer gênant.

A. Etude voltampérométrique

Les études voltampérométriques de $\text{Co}(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{Cl})_2$ menées dans la NMP et l'acétone ont montré que ce complexe était réductible à un potentiel de pic E_p^C respectivement de -1,4 v et -1,2 v par rapport à $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^- = 2.10^{-2}$ m/l (Fig. 5.9 et 5.10).

Le passage de 3F/Co permet la disparition de la vague de réduction.

Le schéma réactionnel suivant peut être proposé.

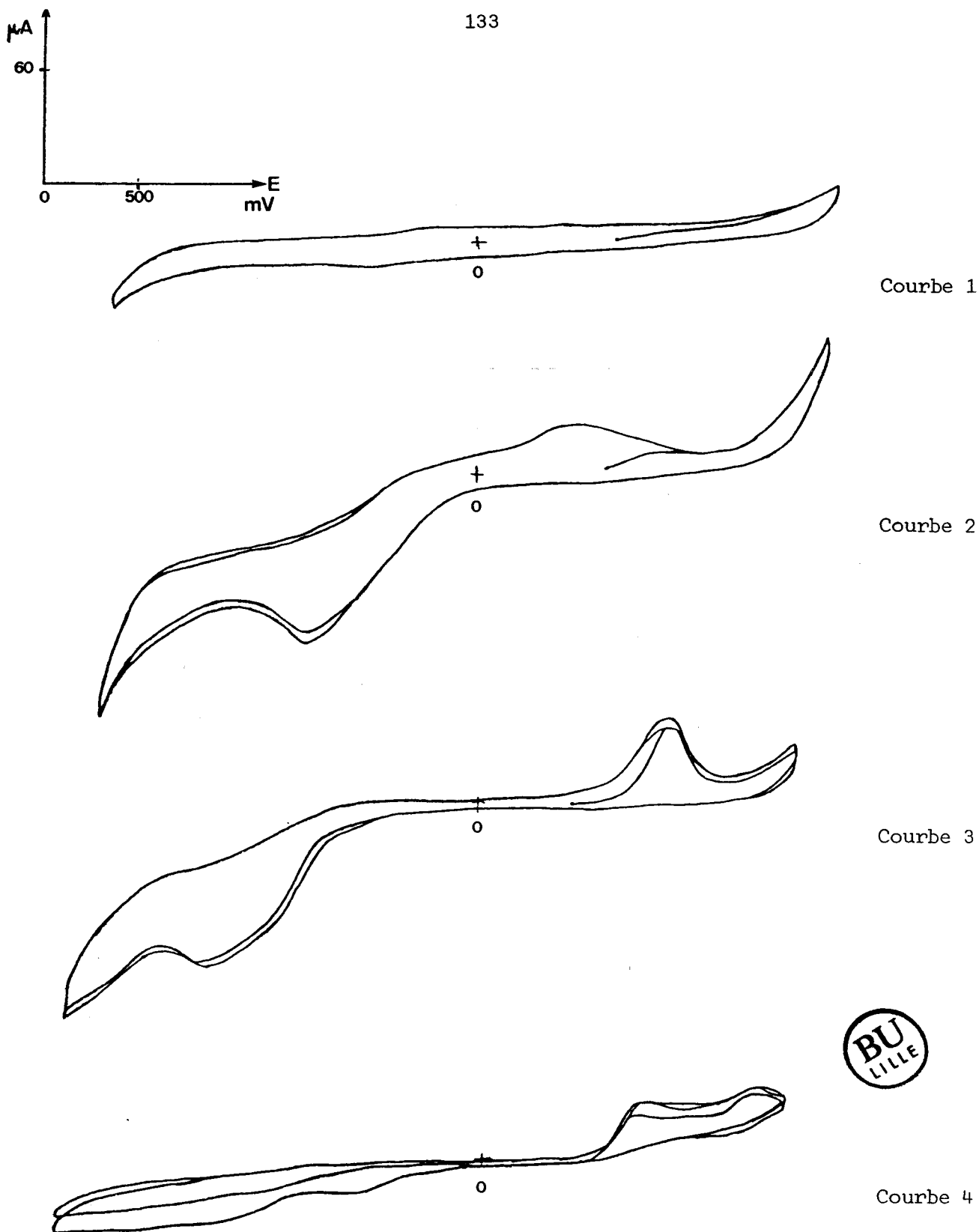


B. Tests catalytiques effectués à partir du chloroacétate de cobalt électroréduit

Les résultats de cette approche sont rassemblés dans le tableau 5.7.

On constatera que l'emploi d'un métal réducteur est nécessaire pour réaliser la réduction de $\text{Co}(\text{O}-\text{COCH}_2\text{Cl})_2$. Cette réduction étant confirmée par la conversion du chloroacétate de méthyle en malonate de diméthyle.

On notera l'importance du rôle de la pression de CO dans la stabilisation du cobalt réduit. Ainsi l'électroréduction du complexe précité dans le réacteur électrochimique à 60°C et sous 10 bars de CO permet d'accroître



Courbe 1 : NMP + NBu_4PF_6 : 0,051 mole/l, vitesse de balayage 100 mV/s.

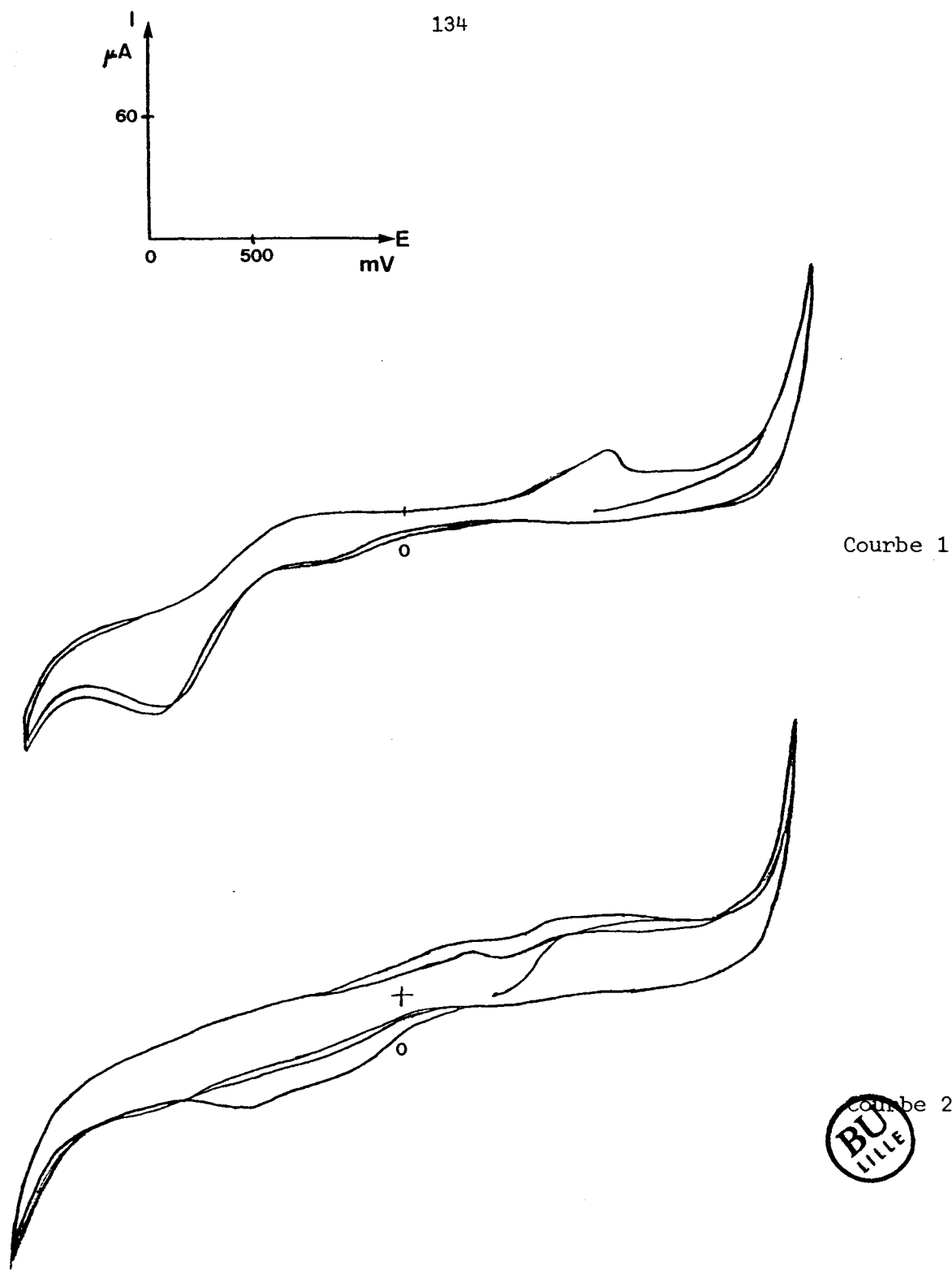
Courbe 2 : $\text{Co}(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{Cl})_2$ sous N_2 .

Courbe 3 : $\text{Co}(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{Cl})_2$ sous CO.

Courbe 4 : après passage de 3F/Co, sous CO.

Figure 5.9: "Voltampérométries cycliques de $\text{Co}(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{Cl})_2$ dans la N-méthyl pyrrolidinone".





Courbe 1 : $\text{Co}(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{Cl})_2$ sous CO .

Courbe 2 : après passage de $3\text{F}/\text{Co}$ sous CO .

sel de fond NBu_4PF_6 : 0,052 mole/l, vitesse de balayage : 100 mV/s.

Figure 5.10: "Voltampérométries cycliques de $\text{Co}(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{Cl})_2$ dans l'acétone".



très fortement la conversion utile en malonate par rapport à l'expérience où la réduction a été réalisée sous 1 bar de CO dans la cellule électrochimique.

La N-méthyl-pyrrolidinone permet de réaliser l'électroréduction de Co^{2+} comme le prévoyait notre étude menée dans le chapitre 4. Ce rôle de solvant électrochimique allié à un effet promoteur très important offre la possibilité de réaliser la carbonylation du chloroacétate de méthyle en malonate de diméthyle avec une bonne activité en utilisant l'électrochimie sous pression. Cette méthode de synthèse de l'espèce active $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ évite l'emploi de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et donc l'étape antérieure de réduction chimique de Co^{2+} en $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ connue pour nécessiter des conditions sévères de température et pression.

Tableau 5.7 : "Carbonylation de $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ à partir de Co^{2+} électroréduit".

Exp n°	Co^{2+} mmole	\bar{e}	anode	P_{CO}	solvant	t_R h	TTU mole %	VR h^{-1}
16	0,22	3	Sn	1	CH_3COCH_3	4	traces	/
17	0,38	3	Zn	1	CH_3COCH_3	14	9,6	0,2
^a 18	0,81	3	Zn	10	CH_3COCH_3	4	24,3	2,0
^b 19	0,25	3	Al	1	NMP	15	67,0	1,3

13,56 mmole $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$, 6,8 mmole Na_2CO_3 , 25 cm^3 CH_3OH , $P = 10$ bars CO,

$T^\circ = 60^\circ\text{C}$, $E_{\text{red}} = -1,7 \text{ v/Ag/AgCl//Cl}^-/ = 2 \cdot 10^{-2} \text{ m/l}$.

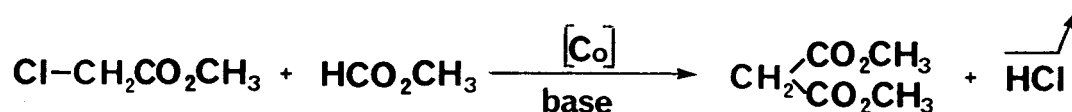
a) réacteur électrochimique: 26,2 mmole $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$, 50 cm^3 CH_3OH , 13 mmole Na_3CO_3 .

b) 15 cm^3 NMP, 10 cm^3 CH_3OH .

Cette courte étude a prouvé la possibilité d'activer Co^{2+} en utilisant l'électroréduction. Cette activité sera optimisée dans le cadre d'un prochain thème de recherche développé au sein du laboratoire.

5.3.1.6. Carbonylation du chloroacétate de méthyle en présence de formiate de méthyle

Nous avons envisagé dans la partie précédente de remplacer $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ par Co^{2+} . Le remplacement du méthanol par le formiate de méthyle peut lui aussi être avancé, compte tenu que la réaction nécessite à la fois une molécule de CO et une molécule de méthanol.



A. Conditions opératoires

Un premier essai effectué à 60°C n'a pas donné lieu à transformation du formiate de méthyle ni à synthèse de malonate. La température de 85°C a été choisie pour les tests catalytiques décrits ci-après.

B. Tests catalytiques effectués sur la carbonylation du chloroacétate de méthyle en présence de formiate de méthyle

Le formiate de méthyle ne provoquant pas la dismutation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, nous avons envisagé de réaliser l'électroréduction de ce complexe. Les choix du méthanol et du magnésium comme solvant et anode ont été faits dans le but de synthétiser, lors de la réduction l'espèce $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ connue pour être un catalyseur de carbonylation du méthanol en formiate⁽¹⁰⁶⁾. Le rôle de $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ préconisé ici sera de participer à la réaction inverse : la décarbonylation du formiate en méthanol + CO.

Tableau 5.8 : "Carbonylation du chloroacétate de méthyle en présence de formiate de méthyle".

Exp n°	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$\text{Mg}(\text{Co}(\text{CO})_4)_2$	$\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$	TTU_{MeOH}	TTU_{Malo}	$\text{VR}_{\text{h}^{-1}}$
20	/	0,41	26,70	29,0	4,1	0,6
21	0,41	0,02	1,53	3,0	7,9	1,2
22	0,41	0,07	4,85	4,8	12,0	1,8
23	0,41	/	0,64	0,5	2,4	0,4
24	0,41	/	12,74	1,4	1,9	0,3
25	/	0,41	0,5	0,5	3,0	0,45

24,85 mmole $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$, 20 cm^3 HCOOCH_3 , 11,51 mmole Na_2CO_3 .

P = 10 bars CO, T° = 85°C, 5 h.



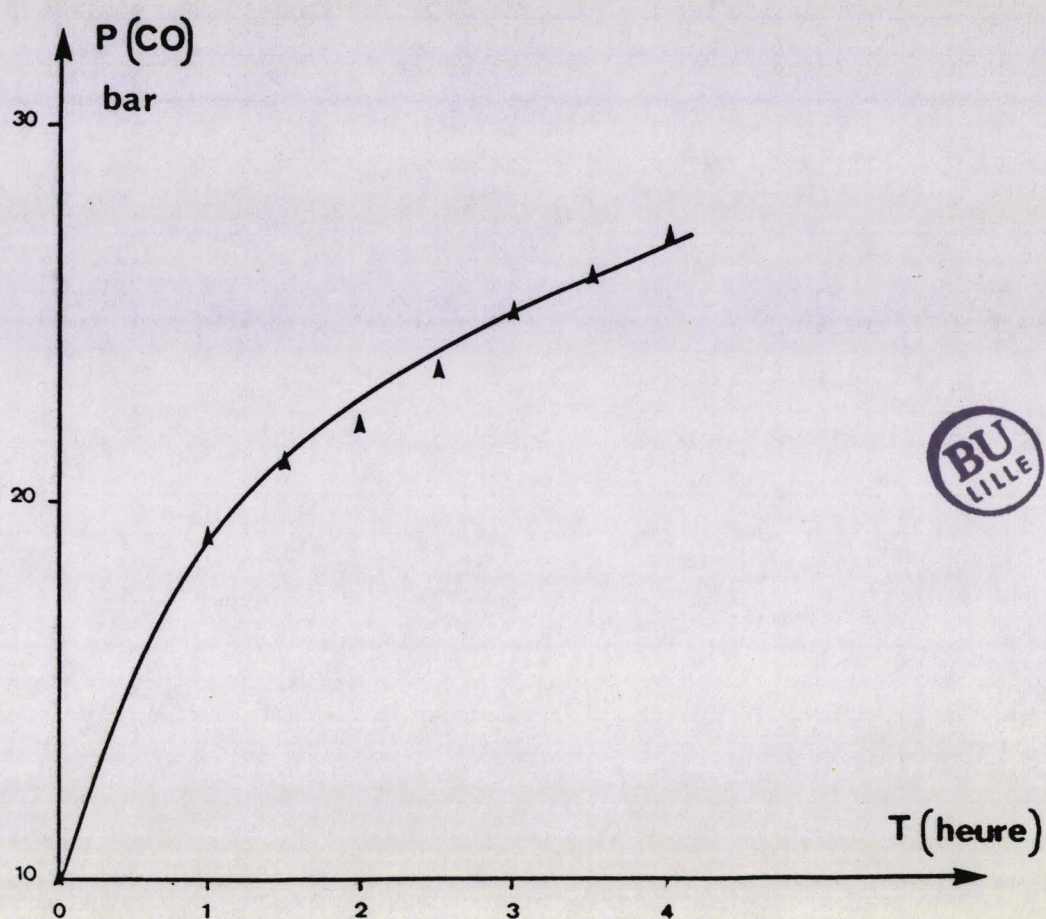
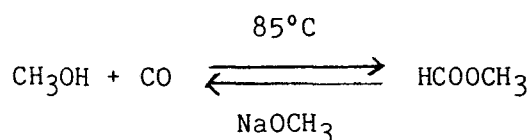


Figure 5.11 : "Cinétique de décomposition du formiate dans le cas de l'exp 20".

Les résultats de cette étude sont rapportés par le tableau 5.8.

On remarquera que le système électrogénéré à partir de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans le méthanol avec une anode sacrificielle en magnésium provoque la décarbonylation du formiate de méthyle en méthanol + CO (cf. Fig. 5.11), une faible conversion du chloroacétate de méthyle en malonate de diméthyle est par contre observée.

Ce résultat est remarquable car les conditions de température et de pression sont celles utilisées pour synthétiser le formiate de méthyle à partir de méthanol



On constatera que l'emploi de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et de $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ ne conduit pas à la décarbonylation de HCOOCH_3 . $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ n'est donc pas responsable de la décarbonylation. De même l'emploi de $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ seul ne favorise pas cette décarbonylation. Cet effet est donc probablement dû à l'association de $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ et CH_3O^- en présence de Mg^{2+} .

Il est à noter que la conversion en malonate peut être favorisée par l'emploi de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ conjointement au système électroréduit (cf. Exp. 20, 21, 22).

Nous avons montré dans cette partie que le formiate de méthyle pouvait être utilisé comme source de méthanol et CO dans une réaction d'alkoxycarbonylation telle que la réaction de carbonylation du chloroacétate de méthyle en malonate de méthyle. Dans ce contexte, nous avons mis en évidence l'efficacité d'un système mixte $\text{CoCO}_4^-/\text{Mg}^{2+}/\text{CH}_3\text{O}^-$ obtenu par électrosynthèse, pour la décarbonylation de HCOOCH_3 dans des conditions

douces de température de pression (85°C et 10 bars CO) alors que les systèmes catalytiques décrits dans la littérature⁽¹⁰⁷⁾ nécessitent une température de l'ordre de 180-200°C qui entraîne la formation de CH₄ et CO₂ par décomposition de HCOOCH₃. Ce système mixte permet donc à la fois un gain d'énergie et une amélioration de la pureté du monoxyde de carbone produit.

Le remplacement du méthanol par le formiate peut aussi être envisagé en utilisant la saponification par NaOHaq, et conduirait dans ce cas à un sous-produit intéressant : l'acide formique. (cf. Fig. 5.12).

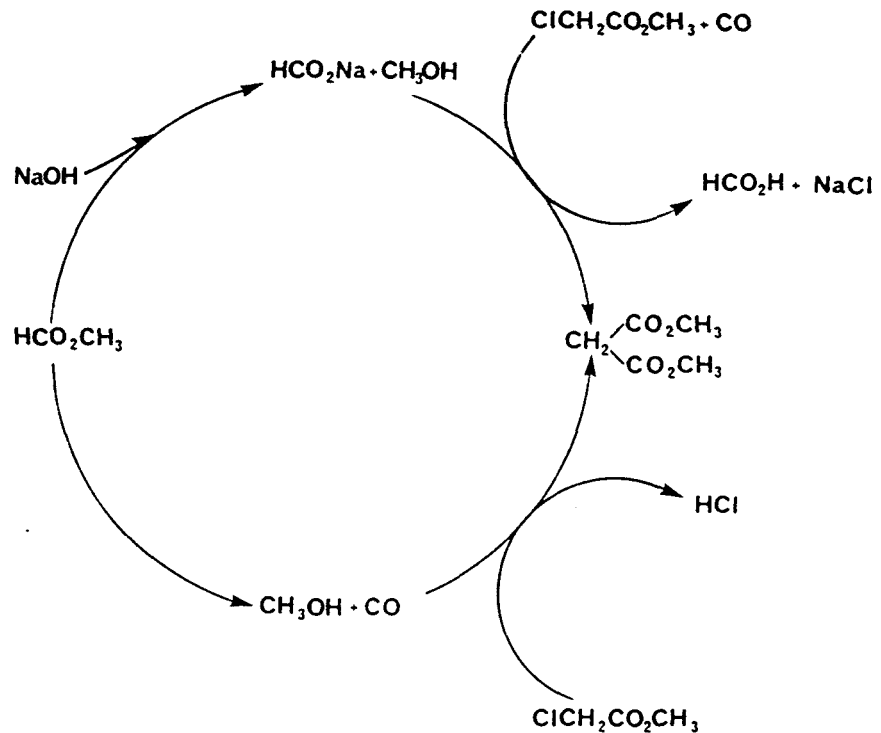


Figure 5.12 : "Utilisation potentielle du formiate de méthyle pour la carbonylation de ClCH₂CO₂CH₃".

5.3.2. Réaction d'isomérisation-amidocarbonylation de l'oxyde de styrène en Nacétyl phénylalanine

Nous allons décrire ci-après, les résultats de notre étude menée sur l'isomérisation-amidocarbonylation de l'oxyde de styrène catalysée par Sn[Co(CO₄)₄].

Cette étude a été menée en deux temps de manière à différencier le rôle de l'espèce catalytique dans l'isomérisation de l'époxyde en aldéhyde et dans la réaction d'amidocarbonylation de cet aldéhyde.

5.3.2.1. La réaction d'isomérisation de l'oxyde de styrène

L'isomérisation de l'oxyde de styrène en dérivés carbonylés conduit à la formation de phényl-éthanal et d'acétophénone



Cette étude a été réalisée de manière à déterminer les conditions conduisant à la formation sélective de phényl éthanal, substrat de la réaction d'amidocarbonylation. Nous avons utilisé le cluster $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ obtenu par électrogénération pour catalyser cette réaction, compte tenu de l'orientation sélective en propanal constatée pour l'oxyde de propylène avec cette espèce active.

A. Conditions opératoires

La réaction d'isomérisation de l'oxyde de styrène a été réalisée sous une pression de 60 bars de monoxyde de carbone mesurée à 20°C, de manière à assurer une bonne stabilité de l'espèce carbonyle catalysant la réaction.

Les concentrations de précurseur et de substrat utilisées sont respectivement 0,41 et 90,61 mmoles, le solvant étant le benzène (15 cm³).

B. Résultats

La réaction d'isomérisation de l'oxyde de styrène a été effectuée selon le protocole décrit dans la partie expérimentale.

Un premier essai mené à 150°C qui est la température requise dans le cas de l'oxyde de propylène a conduit à la formation sélective d'acétophénone (55%), le phényl éthanal ne représentant que 15% des produits formés.

La formation conjointe d'acétophénone et de phényl éthanal peut être attribuée à une concurrence entre les deux mécanismes d'isomérisation des époxydes décrits dans la partie 5.2.2 :

- Isomérisation catalysée par un acide de Lewis, en l'occurrence $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$, passant par l'ion carbénium le plus stable et conduisant à la formation de l'aldéhyde.

- Isomérisation catalysée par une attaque nucléophile de l'anion $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ sur la position primaire moins encombrée stériquement et qui conduit à la formation de l'acétone.

La concurrence entre ces deux mécanismes d'isomérisation peut être expliquée par la plus grande réactivité de l'oxyde de styrène par rapport à l'oxyde de propylène vis à vis de $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ (108). La température élevée (150°C) contribuant à favoriser l'attaque nucléophile conduisant à l'acétophénone qui est le produit thermodynamiquement le plus stable.

De manière à vérifier si la conversion sélective de l'époxyde en phényl éthanal ne pouvait pas être réalisée à plus basse température, nous avons entrepris d'étudier l'influence d'une diminution de ce paramètre sur l'isomérisation de l'oxyde de styrène.

Les résultats de cette étude effectuée à partir du système électrogénéré sont rapportés dans le tableau 5.9 et leurs variations en fonction de la température illustrées par la figure 5.13.

Tableau 5.9 : "Influence de la température sur la réaction d'isomérisation de l'oxyde de styrène catalysée par $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ électrogénéré".

Exp n°	T°C C°	Phényl éthanal _g	acétophénone %	oxyde de styrène _g	aldéhyde cétone
26	50	20,0	0	80,0	/
27	62	30,5	1,0	68,5	30
28	72	68,0	5,0	27,0	13,6
29	78	66,0	8,5	25,5	7,8
30	105	51,5	28,5	20,0	1,8
31	127	41,5	42,0	14,0	1,0
32	150	14,8	54,9	0	0,3

0,41 mmole $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 90,5 mmole oxyde de styrène, solvant : 15 cm³

benzène, P = 50 bars CO à 20°C, 16 h.

2F/ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, anode étain, $E_{\text{red}} = -0,7\text{v}/E_{\text{ref}}$.

Comme prévu, on constatera qu'une diminution de la température à laquelle est effectuée l'isomérisation conduit à l'accroissement de la conversion en phényl éthanal au détriment de la conversion en acétophénone.

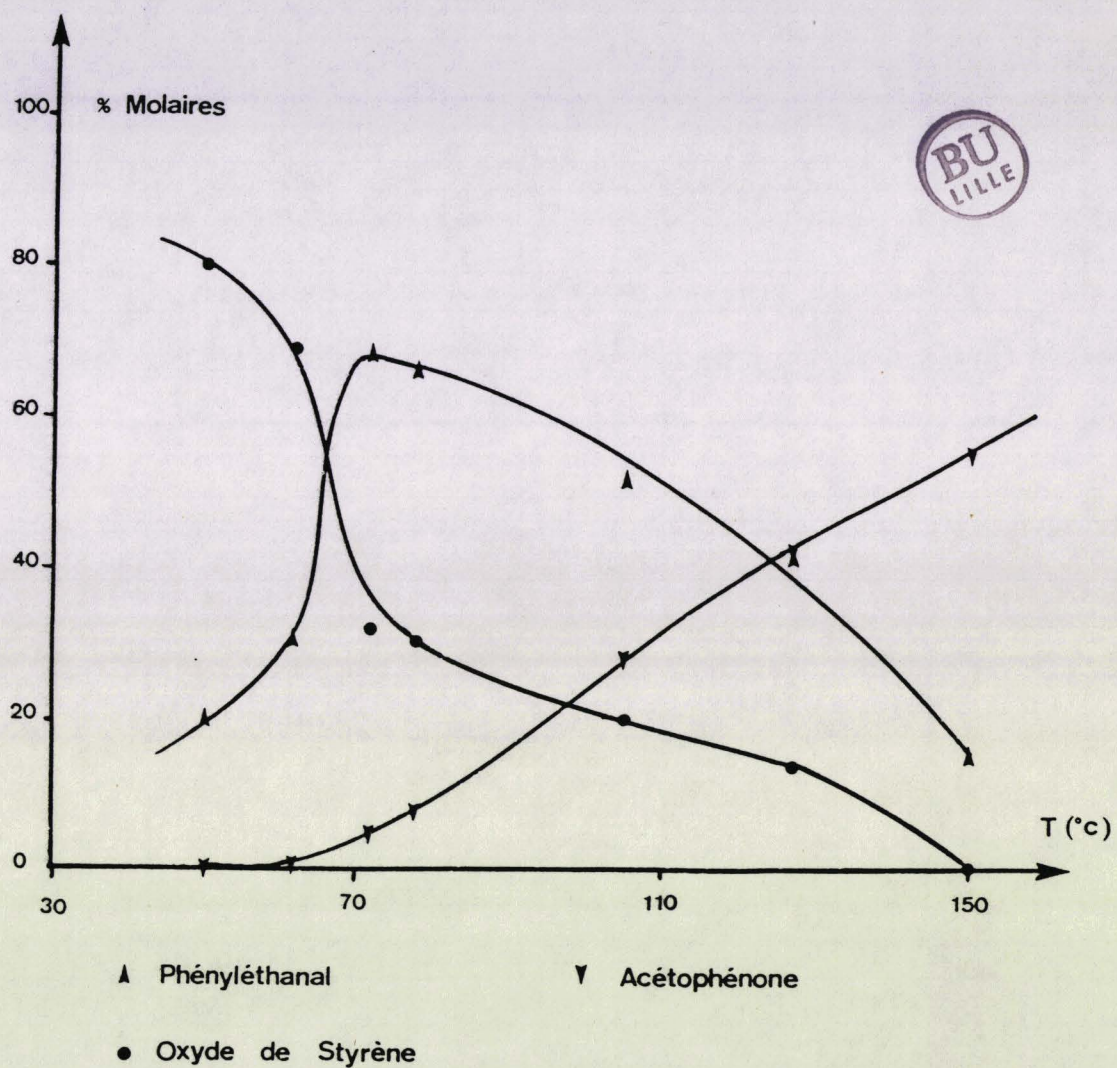


Figure 5.13 : "Evolution des pourcentages molaires des différents produits en fonction de la T°".

Catalyseur $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ électrogénéré.

L'isomérisation sélective de l'oxyde de styrène en phényl éthanal est réalisée pour une température inférieure à 125°C, la conversion étant maximale pour une température voisine de 70°C. Le système électroréduit permet donc bien d'orienter la réaction vers la synthèse sélective d'aldéhyde.

La même étude a été entreprise à partir de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ de façon à pouvoir comparer les capacités isomérisantes du système électrochimique et du système chimique. Les résultats obtenus dans ces tests catalytiques sont consignés dans le tableau 5.10 et leurs évolutions en fonction de la température représentées par la figure 5.14.

A l'examen de ces résultats, on constatera la faible capacité isomérisante de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ par rapport à celle précédemment décrite pour le système électroréduit.

L'isomérisation sélective en phényl éthanal n'est possible que jusqu'à une température de 108°C, la conversion restant voisine de 20% dans la plage de température utilisée. Ces résultats sont bien moins intéressants que ceux obtenus grâce au catalyseur électrogénéré et soulignent une fois encore l'intérêt de l'emploi de l'électrochimie pour l'obtention d'espèces actives en catalyse de coordination.

Tableau 5.10 : "Influence de la température sur la réaction d'isomérisation de l'oxyde de styrène catalysée par $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ".

Exp n°	T°C C°	Phényl éthanal %	acétophénone %	oxyde de styrène %	<u>aldéhyde</u> <u>cétone</u>
33	72	20,0	1,5	78,5	13,3
34	78	21,5	1,8	76,7	11,9
35	105	24,5	22,0	53,5	1,1
36	127	28,0	34,0	28,0	0,8



0,41 mmole $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 90,5 mmole oxyde de styrène, solvant : 15 cm³

benzène, P = 50 bars CO à 20°C, 16 h.

Cette étude nous a permis de montrer que le système électrogénéré $\text{Co}_2(\text{CO})_8/e/\text{Sn}$ permettait l'isomérisation sélective de l'oxyde de styrène en phényl éthanal avec une meilleure activité par rapport au système chimique.

L'orientation de l'isomérisation à basse température (50-70°C) vers le phényl éthanal plutôt que vers l'acétophénone peut être reliée au rôle acide de Lewis du cluster $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ obtenu par électrogénération.

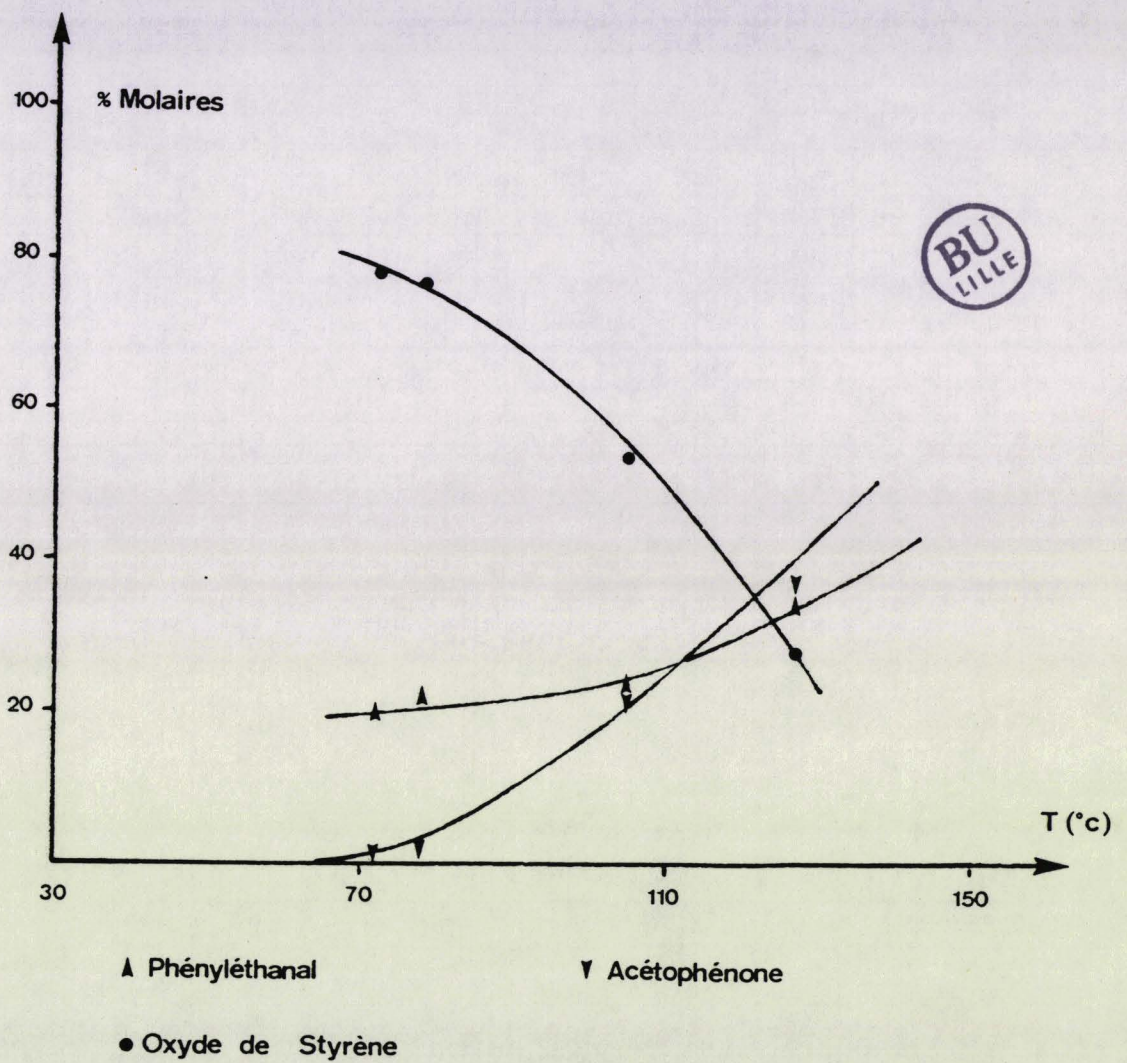
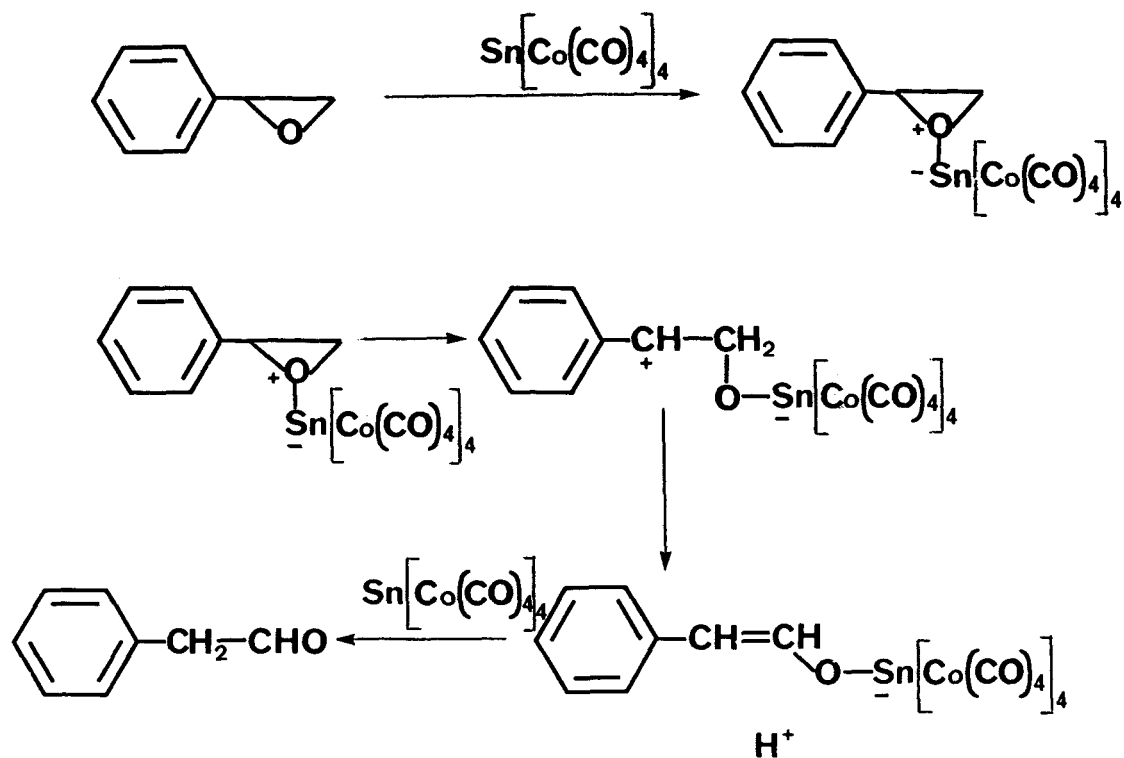
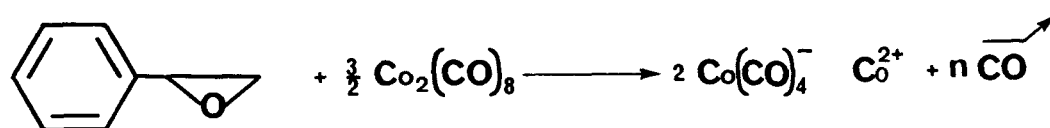


Figure 5.14 : "Evolution des pourcentages molaires des différents produits en fonction de la T°".
Catalyseur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.



La formation du phényl éthanal est expliquée par le passage par le carbocation benzylique suivi d'une migration d'hydrogène.

La faible conversion de l'oxyde de styrène en aldéhyde relevée dans le cas de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ peut être attribuée à une catalyse acide engendrée par Co^{2+} qui peut être obtenu par disproportion de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ selon



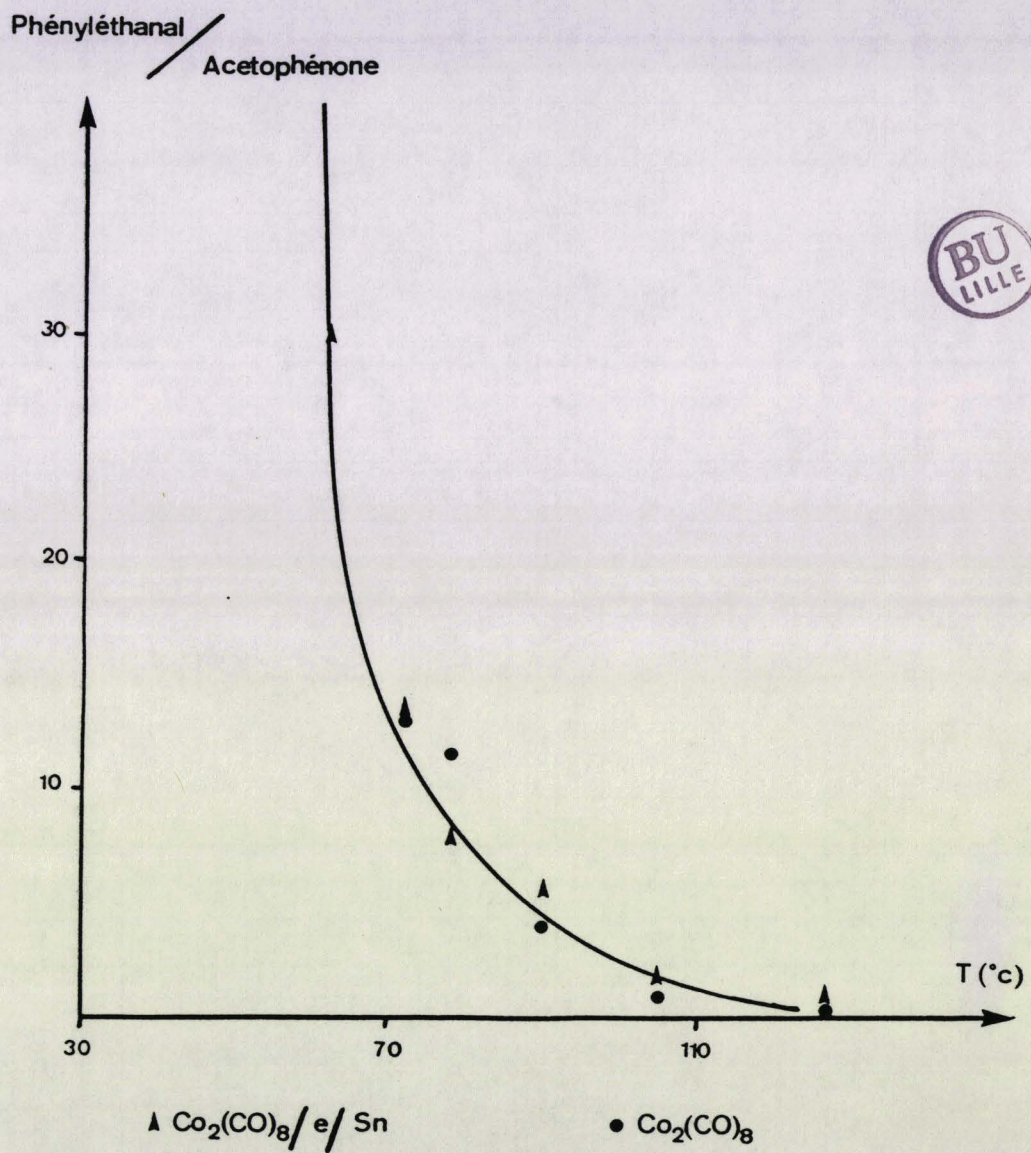


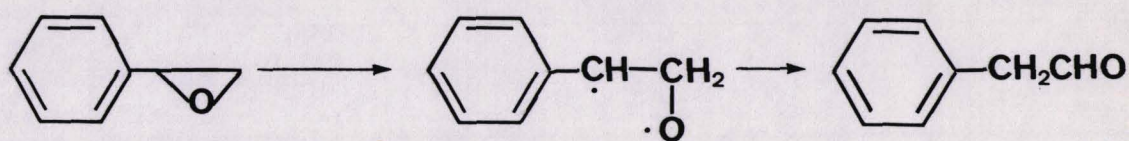
Figure 5.15 : "Evolution du rapport Phényléthanal/acétophénone en fonction de la T°".

Cette réaction est limitée par la pression de CO utilisée dans nos tests catalytiques, ce qui permet d'expliquer la faible activité du système chimique.

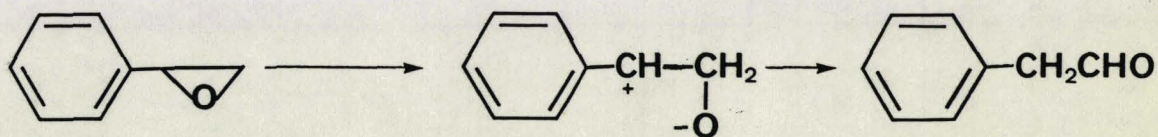
La production de phényl éthanal peut aussi être envisagée indépendamment de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ lors d'un processus thermique bien que la température de la réaction soit inférieure à celles décrites dans la littérature^(109,110).

Le mécanisme postulé pour ce réarrangement procède :

- soit par un schéma diradicalaire



- soit par un schéma ionnique

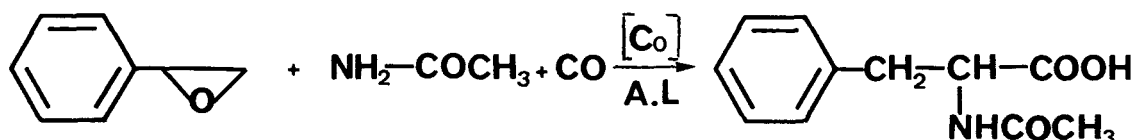


La stabilisation benzylique des intermédiaires 1 et 2 permet de justifier la formation du phényl éthanal et l'absence d'acétophénone.

Nous n'avons pas relevé dans cette étude menée sur l'isomérisation de l'oxyde de styrène, la présence de produits de désoxygénation (styrène) et d'oligomérisation (TTG (époxyde) \approx Σ TTU (phényl éthanal) + TTU (acétophénone)).

L'absence à 70°C, de produits de désoxygénation (styrène) et d'oligomérisation de l'oxyde de styrène renforce l'intérêt de notre catalyseur d'isomérisation $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ par rapport aux catalyseurs organométalliques décrits dans la littérature^(103,111) et par rapport à SnCl_2 connu pour être un catalyseur de polymérisation des oxydes d'alcènes⁽¹¹²⁾.

5.3.2.2. La réaction d'isomérisation-amidocarbonylation de l'oxyde de styrène



Après avoir prouvé que notre système était actif pour isomériser sélectivement l'oxyde de styrène en phényl éthanal, nous nous sommes intéressés à son application en tant que catalyseur de la réaction d'isomérisation amidocarbonylation.

A. Conditions opératoires

Les conditions de température et pression requises pour réaliser cette réaction sont 110°C et 80 bars de CO/H_2 (4-1) mesurés à 20°C.

Les concentrations de précurseur ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) et de substrat (oxyde de styrène) sont respectivement 0,66 et 20,6 mmole, l'acétamide étant ajoutée de façon stoechiométrique. Le solvant de la réaction est l'acétate d'éthyle (30 cm^3) solvant polaire permettant de favoriser le mécanisme passant par la formation de carbocation.

B. Résultats et discussion

Nous avons comparé l'activité de notre système catalytique à celle du système le plus performant ($\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Ti}(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$) décrit dans la littérature.

Les résultats de cette étude sont consignés dans le tableau 5.11.

Au vu de ce tableau, on remarquera que la conversion obtenue à partir du système électrogénéré associant le rôle acide de Lewis de l'étain au caractère nucléophile de $\text{Co}(\text{CO})_4^-$, est nettement moins bonne que celle obtenue avec le système $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Ti}(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$.

De plus l'ajout d'isopropylate de titane au cluster ne permet pas d'accéder au résultat obtenu à partir de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ce qui tend à renforcer l'hypothèse d'une combinaison titane-cobalt dans l'espèce active.

Tableau 5.11 : "Résultats obtenus dans la réaction d'amidocarbonylation".

Exp n°	catalyseur	cocatalyseur	TTU N-acétyl PA %
37	$\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{e}/\text{Sn}$	/	5,8
38	$\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{e}/\text{Sn}$	$\text{Ti}(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$	22,6
39	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$\text{Ti}(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$	78,5

20,6 mmole oxyde styrène, 20,0 mmole acétamide,
 0,66 mmole $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, solvant : 30 cm³ acétate d'éthyle,
 P = 80 bars CO/H₂ (4-1) à 20°C, T = 110°C, 16 h.

Le faible rendement en Nacétyl phénylalanine dans le cas du cluster électrogénéré, peut être expliqué par la conversion de l'oxyde de styrène, dans des réactions concurrentes de la réaction d'isomérisation qui sont la réaction d'hydrogénation⁽¹⁰⁴⁾ et la réaction d'hydroformylation⁽¹¹³⁾, des oxydes d'alcènes. Il semblerait aussi que ce résultat soit imputable à une intervention néfaste de l'étain dans la réaction d'amidocarbonylation⁽⁹³⁾.

Il serait intéressant, à la suite de cette étude, de déterminer si l'électroréduction de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ avec une anode en titane, ne permettrait pas de générer une espèce cobalt-titane susceptible de catalyser la réaction d'isomérisation amidocarbonylation des époxydes.

5.4. CONCLUSIONS

L'utilisation d'un complexe généré électrochimiquement a permis d'accroître l'activité du système catalytique dans deux réactions aussi différentes que :

- La carbonylation du chloroacétate de méthyle en malonate de diméthyle.
- L'isomérisation sélective des époxydes en aldéhydes.

De plus l'électroréduction sous pression de monoxyde de carbone dans des conditions douces, de Co^{2+} , a permis d'obtenir un système catalytique actif pour la carbonylation de $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ évitant ainsi l'emploi de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ comme précurseur catalytique.

Le rôle promoteur de la N-méthyl pyrrolidinone a une fois de plus été souligné, dans la réaction de carbonylation de $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$.

** CHAPITRE VI **

6.1. INTRODUCTION

Le disodium tétracarbonylferrate a été largement utilisé comme réactif pour la chimie organique depuis la découverte en 1970 par Cooke et Collman de la synthèse d'acétaldéhyde par action d'iodure de méthyle sur $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ suivie d'une hydrolyse⁽¹¹⁴⁾.

Depuis lors, de nombreuses applications de ce dianion $\text{FeCO}_4^{=}$ ont été envisagées. Celles-ci sont rassemblées dans la figure 6.1.⁽¹¹⁵⁾.

Le dianion $\text{Fe}(\text{CO})_4^{=}$ permet ainsi l'accès aux aldéhydes, acides, cétones, halogénures d'acide et amides par carbonylation de dérivés halogénés primaires ou secondaires R-I et R-B_r à une température de 20 à 40°C et sous pression atmosphérique.

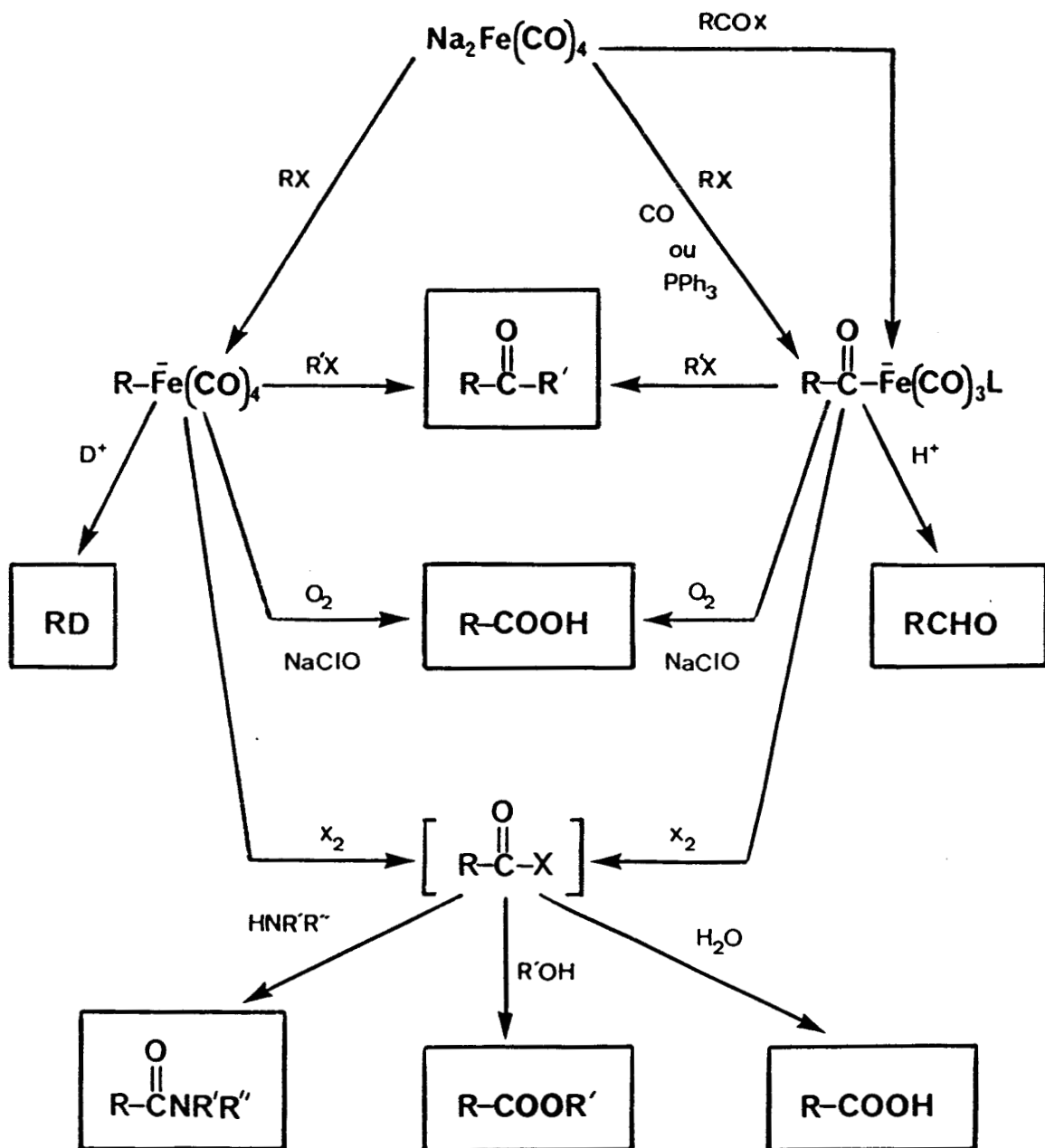
Ces conditions très douces en font un réactif de choix pour l'obtention de dérivés carbonylés. Le caractère super-nucléophile de ce composé nécessite toutefois une parfaite absence d'eau et d'oxygène dans le milieu réactionnel. De plus la destruction du dianion lors de la réaction de carbonylation impose son utilisation de façon stoechiométrique par rapport au dérivé halogéné, exigence difficilement compatible avec les réalités d'un processus industriel.

Notons par ailleurs que le disodium tétracarbonylferrate est aussi couramment utilisé en synthèse organométallique pour l'obtention de complexes à base de fer.

6.2. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA PREPARATION DU DISODIUM

TETRACARBONYLFERRATE

Nous avons relaté précédemment l'utilisation stoechiométrique de $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ pour la carbonylation des dérivés halogénés. La synthèse de ce réactif constitue donc une étape importante, nécessaire à la mise en oeuvre d'une telle réaction.



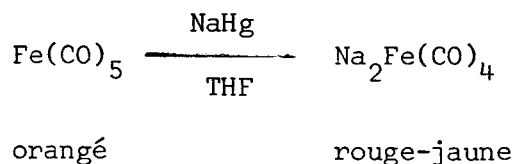
BU
LILLE

Figure 6.1 : "Principales applications de $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ en tant que réactif pour la chimie organique".

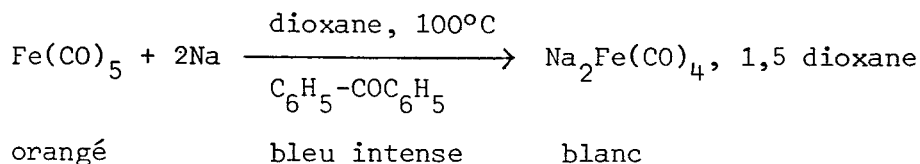
6.2.1. Synthèse chimique

$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ a tout d'abord été préparé par réduction par le sodium dans l'ammoniac liquide⁽¹¹⁶⁾.

L'utilisation de l'amalgame sodium-mercure a permis de réaliser cette synthèse dans le THF, cette méthode conduit cependant à un produit très impur⁽¹¹⁷⁾.

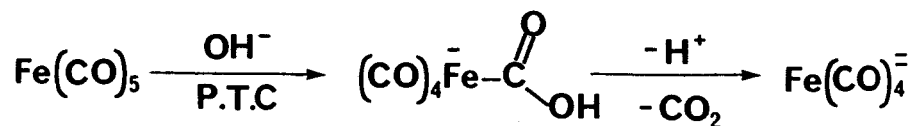


Collman et son équipe se sont donc attachés à l'optimisation de la synthèse de ce dianion. Ils ont décrit la formation de $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ pur en utilisant une dispersion de sodium dans le dioxane en présence d'un transporteur d'électron : la benzophénone⁽⁶¹⁾.



Le système "NaH-Amt-ONa-FeCl₃-CO" a aussi été décrit comme conduisant à la formation de $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ et a été utilisé comme système de carbonylation⁽¹¹⁸⁾.

Le transfert de phase constitue une alternative récente à l'emploi du sodium pour l'obtention du dianion tétracarbonylferrate. Son utilisation permettrait de plus de rendre catalytique cette réaction⁽¹¹⁹⁾.

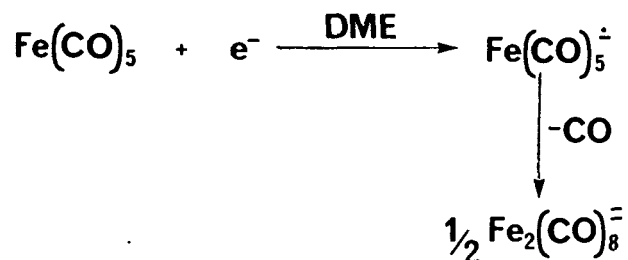


La synthèse de l'espèce $K_2Fe(CO)_4$ a également été décrite dans la littérature⁽¹²⁰⁾. Ce composé possède les mêmes propriétés que $Na_2Fe(CO)_4$ mais est moins réactif.

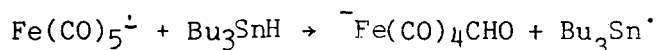
6.2.2. Approche électrochimique de la synthèse de $Fe(CO)_4^-$

L'électrochimie a bien entendu été envisagée comme agent de réduction permettant d'obtenir $Fe(CO)_4^-$ à partir de $Fe(CO)_5$.

Ainsi Dessy et Coll ont décrit la formation d'un radical anion instable lors de l'électroréduction du fer pentacarbonyle⁽¹²¹⁾.

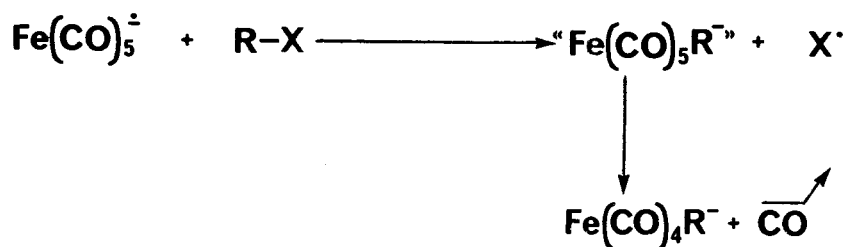


Le même résultat a été obtenu par Kochi qui faisait réagir in situ $Fe(CO)_5^{\cdot -}$ avec l'hydruure de tri-nbutyl étain pour obtenir un formyl fer carbonyle⁽¹²²⁾.



Les études décrites dans la littérature n'ont pas montré la possibilité de générer le dianion $Fe(CO)_4^{2-}$ par la voie électrochimique. On remarquera cependant que le radical anion formé est réactif.

Nous avons donc envisagé de le piéger par un halogénure d'alkyle selon la réaction.



L'espèce $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{R}^-$ ainsi générée constitue par ailleurs le produit de la réaction entre $\text{Fe}(\text{CO})_4^-$ et R-X . L'électroréduction de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en présence de dérivé halogéné pourrait donc constituer une alternative à l'emploi de $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ issu de la réduction chimique.

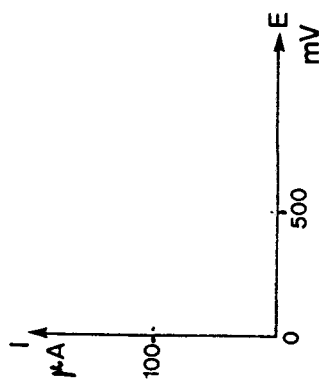
Nous allons décrire dans la suite de ce chapitre les résultats de notre étude entreprise pour vérifier cette hypothèse.

6.3. RESULTATS ET DISCUSSION

6.3.1. Etude voltampérométrique de $\text{Fe}(\text{CO})_5$

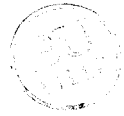
Les études voltampérométriques de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ menées dans le diméthoxyéthane (Fig. 6.2) et le tétrahydrofuranne (Fig. 6.3) ont montré que ce complexe était réductible à un potentiel de pic E_p^c respectivement égal à -2,06 et -1,72 volt par rapport à l'électrode de référence $\text{Ag//AgCl}[\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-2}$ mole/l pour une vitesse de balayage $dV/dt = 0,05$ v/sec.

Le passage de $1F/\text{Fe}(\text{CO})_5$ provoque dans les deux cas la disparition de la vague de réduction. Le processus est donc bien monoélectronique et confirme les résultats de la littérature.



sel de fond $\text{NBu}_4 \text{PF}_6$: 0,052 mole/l.
vitesse de balayage 50 mV/s.

Figure 6.2 : "Voltampérométrie cyclique de $\text{Fe}(\text{CO})_5$
dans le diméthoxy 1-2 éthane".



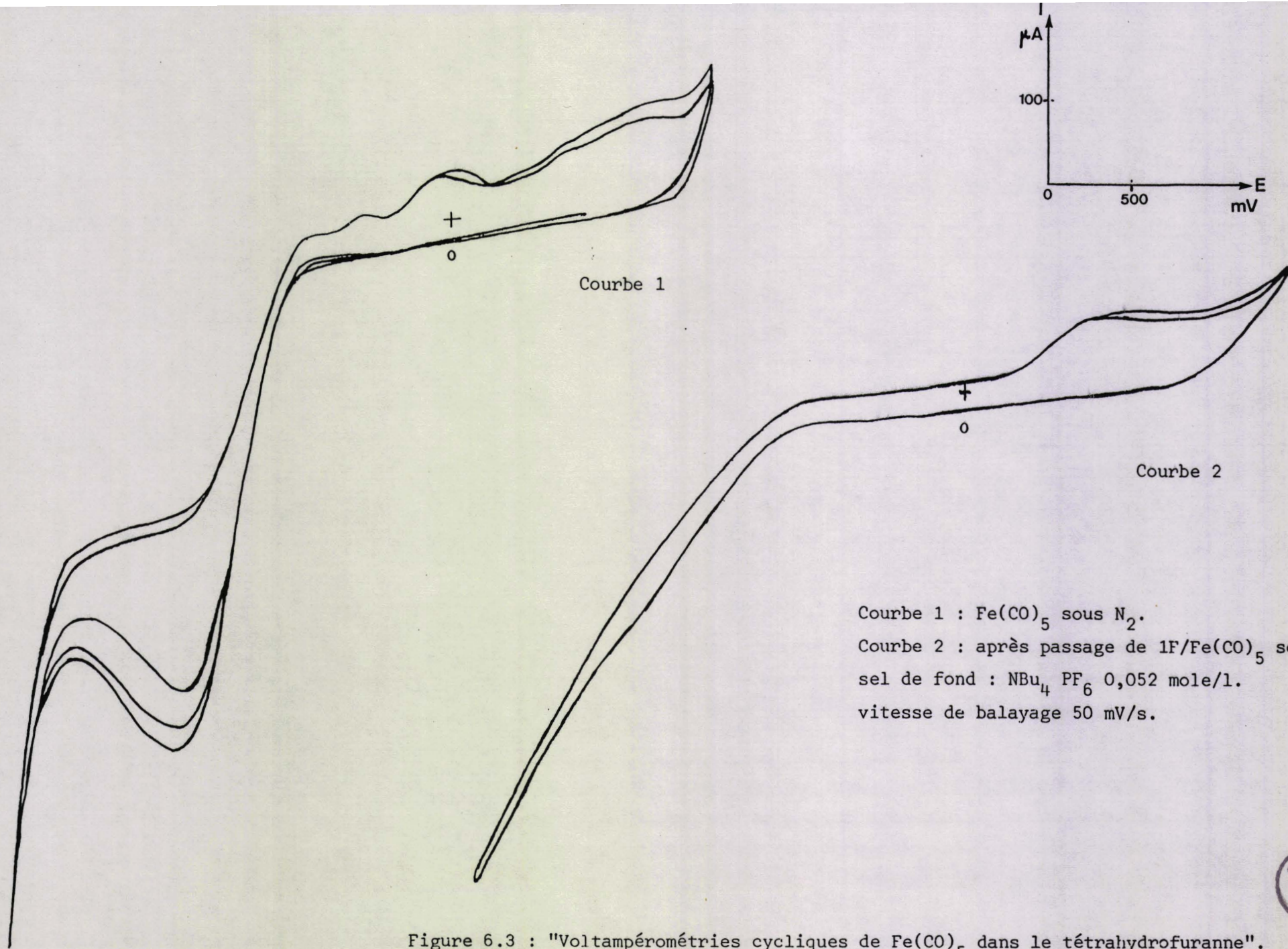
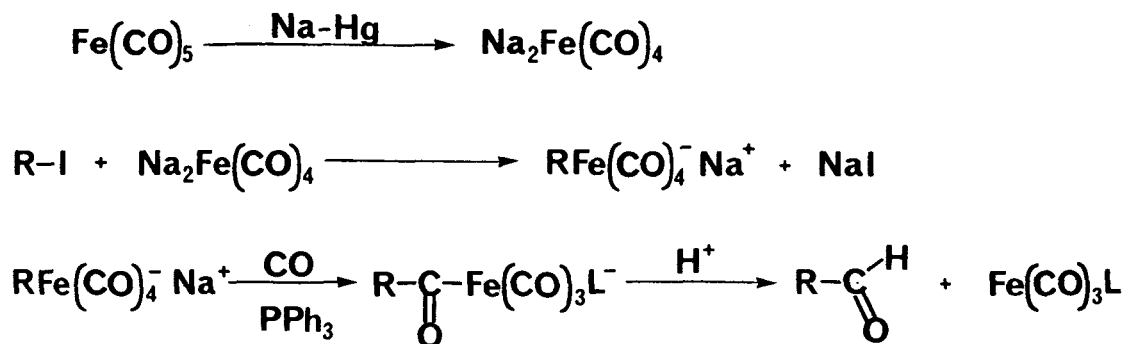


Figure 6.3 : "Voltampérométries cycliques de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dans le tétrahydrofuranne".

6.3.2. La réaction de carbonylation des bromures et iodures d'alkyle en aldéhydes

A. Mécanisme

Le mécanisme décrit par Cooke et Collman⁽¹¹⁷⁾ est le suivant :



B. Mode opératoire

A la différence d'un réducteur chimique, l'électroréduction ne permet pas d'être en excès de réducteur. Nous avons donc choisi de travailler avec des concentrations faibles en Fe(CO)_5 de manière à minimiser le risque d'obtenir des espèces polynucléaires du fer⁽¹¹³⁾.

L'électrolyse de Fe(CO)_5 est réalisée en présence de R-X et la coulométrie est arrêtée après passage de $2F/\text{Fe(CO)}_5$.

Le contenu de la cellule est ensuite acidifié par CH_3COOH .

C. Résultats

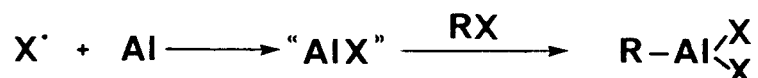
Les résultats de cette étude sont rapportés dans le tableau 6.1.

De l'étude de ce tableau, il ressort que :

- Seule l'électroréduction de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ avec une anode en fer sous atmosphère d'azote et en présence d'iodure d'éthyle conduit à l'obtention de propanal après acidification.

- La réduction électrochimique effectuée sous atmosphère de monoxyde de carbone ainsi que celle menée en absence d'iodure d'éthyle sont inefficaces.

Bien qu'étant plus réducteur que le fer, le magnésium, l'aluminium et le zinc ne conviennent pas comme anode soluble pour réaliser la réduction de $\text{Fe}(\text{CO})_5$. En effet, le magnésium et le zinc conduisent en présence de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ à la formation de RMgI et de RZnI tandis que l'aluminium est connu pour donner un organoaluminique en présence de X^* .



Les métaux pouvant donner un composé organométallique par réaction avec R-X sont donc à éviter.

Le potentiel cathodique représente un paramètre important pour la réduction de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, en effet une électroréduction effectuée à ddp imposée entre anode et cathode n'a pas donné lieu à production de propanal ; il est donc essentiel de travailler à potentiel contrôlé...

Tableau 6.1 : "Carbonylation de l'iodure d'éthyle(a,b)".

Exp n°	anode	R-X cellule	atm cellule	TTU % propanal	TTG C ₂ H ₅ I
1	Fe	/	N ₂	/	/
2	Fe	C ₂ H ₅ I	N ₂	61,4 %	87 %
3	Fe	C ₂ H ₅ I	CO	/	/
4	Al	C ₂ H ₅ I	N ₂	/	/
5	Mg	C ₂ H ₅ I	N ₂	/	/
6	Zn	C ₂ H ₅ I	N ₂	/	/



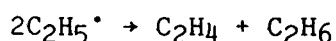
a) 120 μ l Fe(CO)₅ (0,89 mmole), 0,89 mmole C₂H₅I,
 solvant : 30 cm³ THF, E_{red} = -2,5 v/Ag/AgCl/Cl⁻ = 2.10 mole/l.

b) ajout de 1 mmole CH₃COOH sous atm de CO.

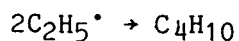
Le taux de transformation global de l'iodure d'éthyle dans l'expérience n° 2 est de l'ordre de 87%, de plus l'analyse de la phase gazeuse montre la formation de CO, C₂H₆, C₂H₄ et C₄H₁₀ lors de la réduction électrochimique.

Co provient probablement de l'espèce "CH₃CH₂Fe(CO)₅⁻" instable formée par réaction entre Fe(CO)₅⁻ et C₂H₅I.

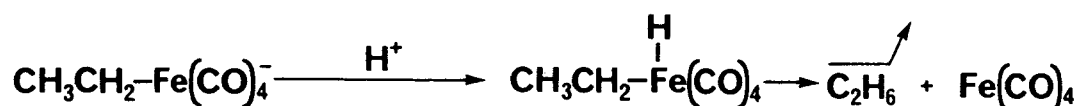
C_2H_6 et C_2H_4 sont probablement issus de la dismutation de $C_2H_5^\bullet$



C_4H_{10} provient de la recombinaison de $2C_2H_5^\bullet$



La forte proportion d'éthane après acidification, parmi les hydrocarbures formés ($\approx 90\%$) prouve sa formation à partir de l'espèce fer-alkyle selon



L'électroréduction de $Fe(CO)_5$ avec une anode en fer, en présence de C_2H_5Br ou de C_4H_9Br conduit à une faible transformation en propanal et pentanal après acidification ($\approx 5\%$). La nature de l'halogène semble donc influencer fortement l'efficacité de l'électroréduction pour la formation de l'espèce fer-alkyle.

Cet effet peut être expliqué, par la diminution du potentiel de réduction du dérivé halogéné quand on passe de $R-I$ à $R-Br$ et $R-Cl$, C_2H_5Br est donc plus difficilement réductible que C_2H_5I .

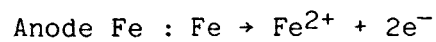
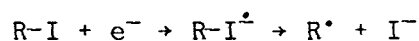
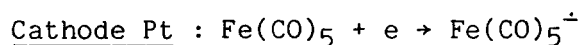
6.4. CONCLUSIONS. MECANISME

L'électroréduction de $Fe(CO)_5$ en présence de $R-X$ ($X = I, Br$) a permis d'obtenir après acidification sous monoxyde de carbone, l'aldéhyde $R-CHO$ correspondant.

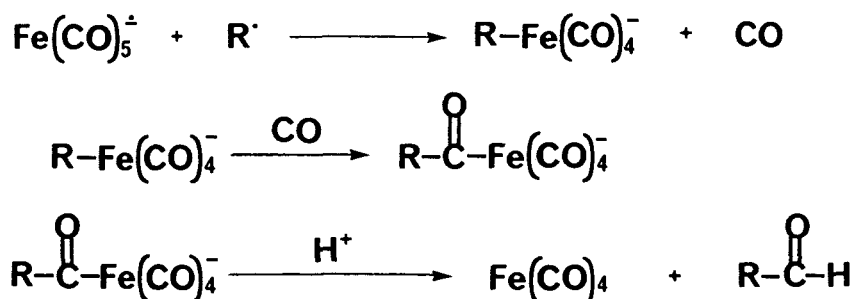
Ce résultat est particulièrement intéressant, en effet seule la réduction chimique avait jusqu'à présent permis la réduction de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en une espèce active dans la réaction de carbonylation des halogénures d'alkyle en dérivés carbonylés.

Nous proposons pour expliquer cette réaction un mécanisme différent de celui décrit par Cooke et Collman⁽¹¹⁷⁾.

Il met tout d'abord en jeu une étape de réduction électrochimique de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et R-I.



Le radical $\text{R}^{\dot{\cdot}}$ formé, peut ensuite réagir avec le radical anion $\text{Fe}(\text{CO})_5^{\dot{-}}$ selon :



**
**
**
**
**
**
**

PARTIE EXPERIMENTALE
**
**
**
**
**
**
**

7.1. PURIFICATION DES SOLVANTS

Les solvants sont déperoxydés par passage sur alumine basique Woëlm. Ils sont ensuite desséchés et dégazés par distillation à reflux total sous atmosphère inerte.

Le carbonate de propylène est purifié par distillation fractionnée sous vide.

Le benzène est distillé sur fil de sodium.

La N-méthyl pyrrolidinone conservée sur tamis moléculaire 4A est purifiée par distillation fractionnée sous vide sur CaH_2 .

La diméthylformamide est purifiée par distillation sous vide.

Le dichlorométhane et l'acétate d'éthyle sont distillés sur P_2O_5 .

Le tétrahydrofurane et le diméthoxyéthane sont purifiés par distillations successives sur AlLiH_4 et fil de sodium.

L'acétone séchée sur CaSO_4 est distillée sur CaCl_2 .

Le diglyme et le tétraglyme sont séchés sur CaSO_4 et purifiés par distillation fractionnée.

7.2. LES AGENTS DE SYNTHÈSE

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (Alfa Products), I_2 (Merck), PPh_3 (Merck), SnCl_2 (Janssen), CH_3I (Janssen), $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ (Strem Chemicals), $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Strem Chemicals), $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ (Strem Chemicals) ont été utilisés sans purification ultérieure.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ a été distillé sous vide avant utilisation.

Les anodes utilisées : Fe, Al, Co, Sn, Ti, Ni, Zn sont des feuilles d'épaisseur de 0,25 mm et proviennent de Johnson Matthey Chemicals.

Les clusters $\text{A}^+\text{M}^-\text{Co}_3(\text{CO})_{12}$ nous ont été fournis par le laboratoire de chimie de coordination du Dr P. Braunstein (ERA 670 CNRS. Université Louis Pasteur. Strasbourg).

L'isopropylate de titane nous a été gracieusement procuré par Mr Bujadoux (CDF. Chimie SA ; CRN Mazingarbe).

7.3. LES SUBSTRATS

L'hexène-1 (Janssen) est distillé sur CaH_2 .

Le méthanol (Prolabo) est distillé, après purification par la méthode magnésienne tandis que le formiate de méthyle (Alfa) est simplement déperoxydé avant emploi.

L'iodure d'éthyle, les bromures d'éthyle et de butyle (Janssen) sont distillés sur P_2O_5 .

Le chloroacétate de méthyle, l'oxyde de styrène (Janssen) sont également purifiés par distillation.

L'acétamide est purifiée par recristallisation dans le mélange éthanol absolu-éther éthylique.

7.4. LES GAZ

L'azote U, le monoxyde de carbone et les mélanges CO/H₂ proviennent de la Société l'Air Liquide et ont été utilisés sans purification préalable.

7.5. LA RAMPE

Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère inerte à l'aide d'une rampe mixte composée respectivement d'une ligne à vide et d'une ligne à azote (cf. Fig. 7.1).

7.6. LES REACTEURS

Les essais sont réalisés dans un autoclave (SOTELEM) en acier inoxydable 316L de 100 cm³ de capacité pouvant supporter une pression maximale de 200 bars, muni d'une agitation magnétique et d'un chauffage par four électrique (cf. Fig. 7.2) ou encore dans un autoclave (SOTELEM) de 100 cm³ à double enveloppe pouvant supporter une pression maximale de 200 bars muni d'une agitation par barreau aimanté (cf. Fig. 7.3).

7.7. LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

7.7.1. Les spectres infra-rouges

Les spectres infra-rouges des solutions ont été enregistrés en utilisant une cellule à pas variable munie de fenêtres en KBr. Les spectres des solides ont été enregistrés par échantillonnage sous forme de pastille dans le KBr.

L'appareil utilisé est du type Perkin-Elmer 683. PE 3500 Data Station.

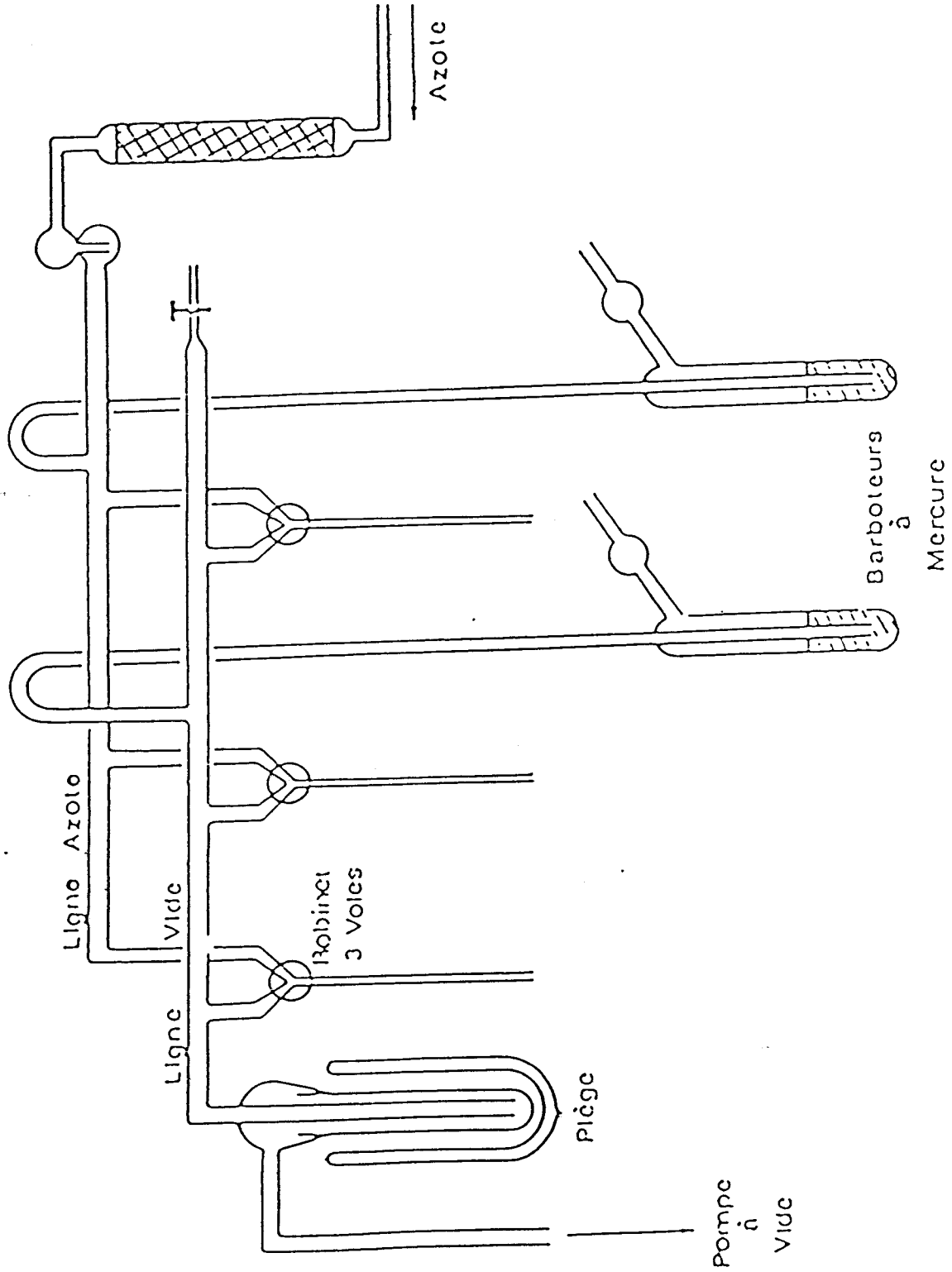


Figure 7.1 : Rampe mixte "azote-vide"

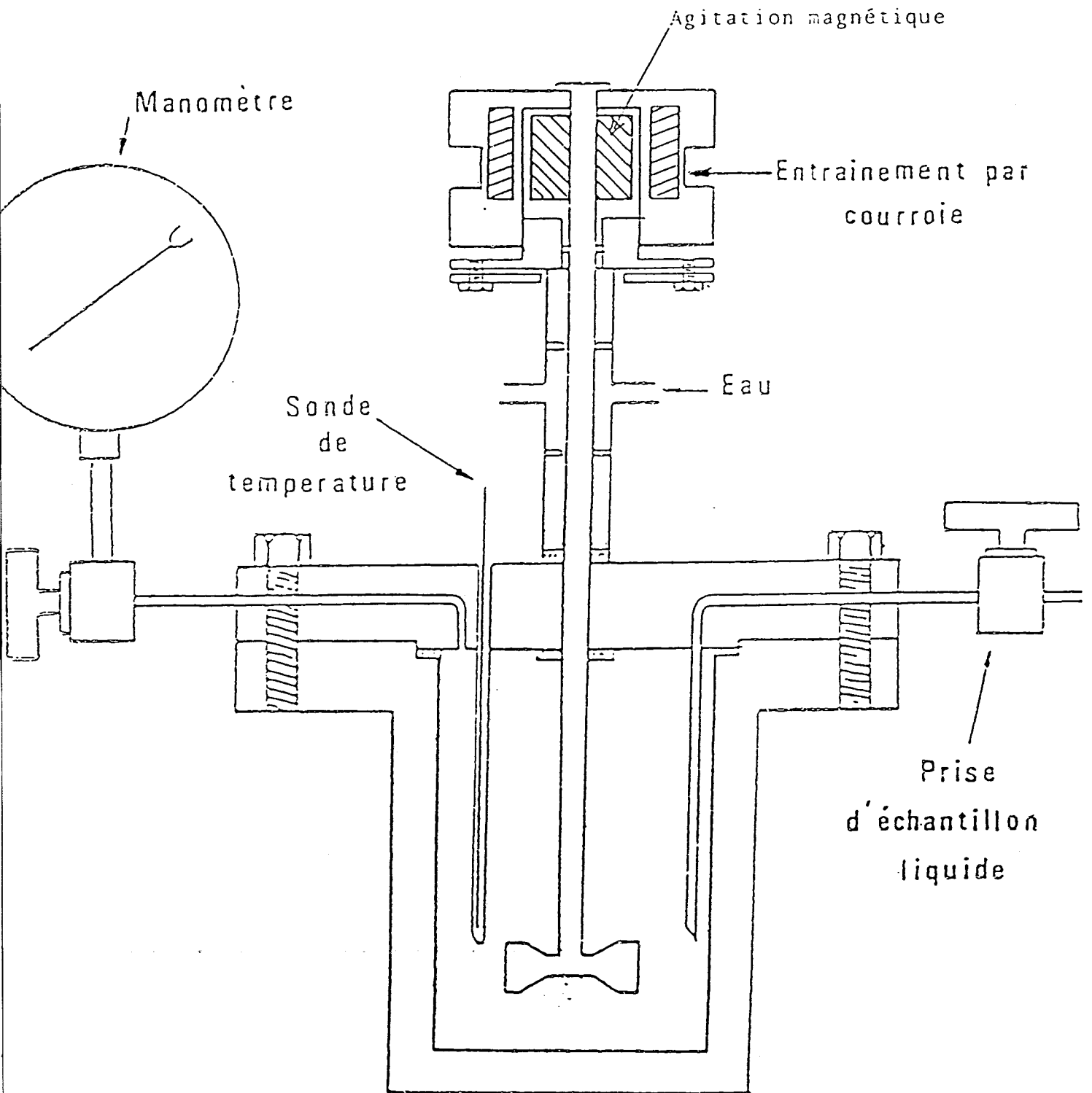


Figure 7.2: Réacteur sous pression
en coupe

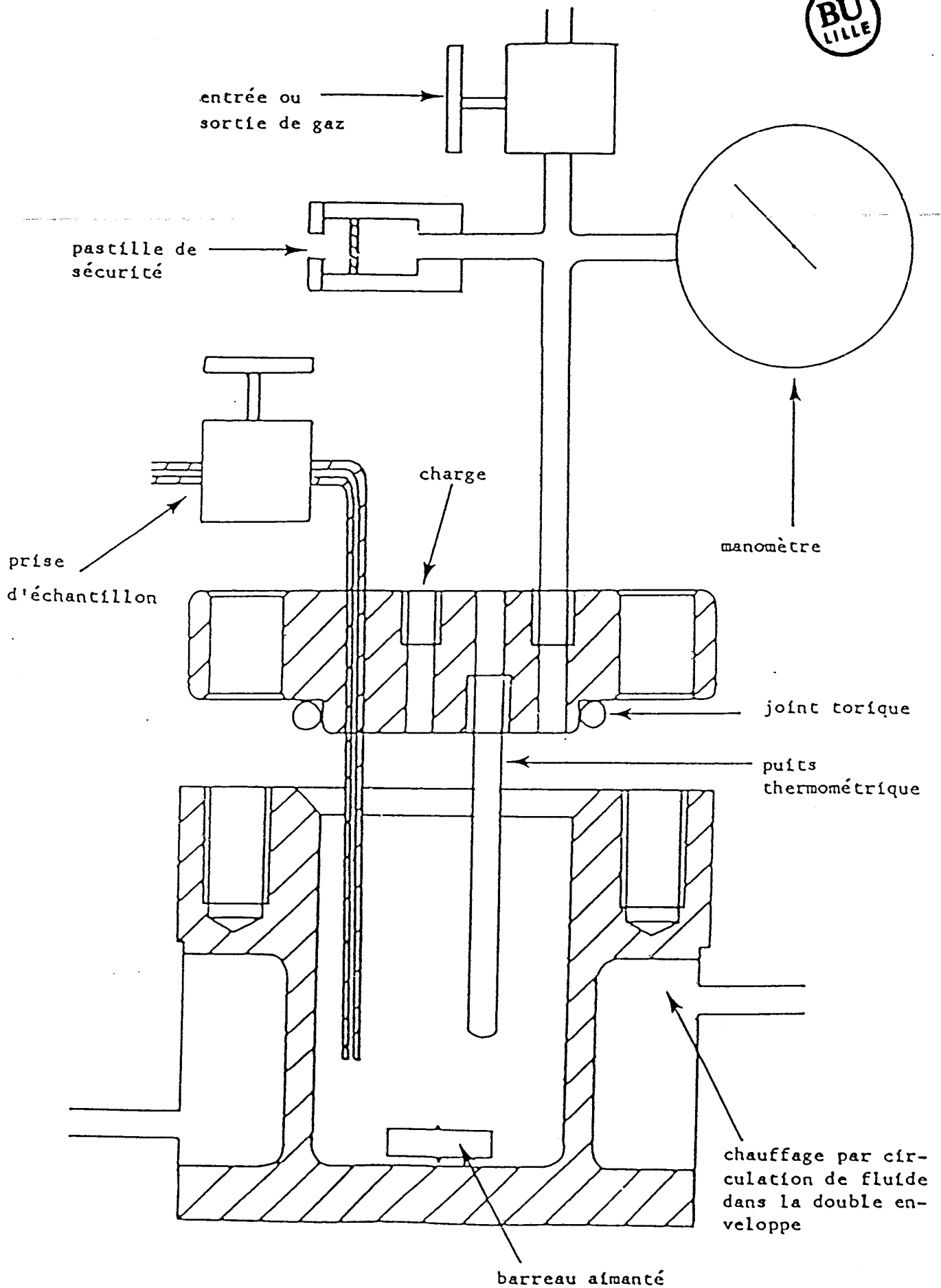


Figure 7.3 : Réacteur sous pression.

7.7.2. La spectroscopie de masse

Les spectres de masse ont été obtenus grâce à un spectromètre de masse R10-10 contrôlé par un système DPP8M, couplé à un chromatographe phase gazeuse Girdel série 30.

7.7.3. Chromatographie en phase gazeuse

Les catalysats sont analysés par chromatographie en phase gazeuse sur des chromatographes Girdel série 30 et 3000 équipés de détecteurs à ionnisation de flamme. Les chromatogrammes sont directement exploités par un intégrateur INTERSMAT ICR 1B utilisant la méthode de l'étalon interne.

Nous allons développer ci-après les différentes conditions d'analyse par CPV utilisées pour chacune des réactions étudiées dans les chapitres précédents.

7.7.3.1. Le dosage des produits issus de l'hydroformylation de l'hexène-1

Le dosage des produits formés dans la réaction d'hydroformylation de l'hexène-1 est effectué sur un appareil Girdel série 30 équipé d'une colonne capillaire en inox de 50 m et dont la phase stationnaire est constituée de squalane. Le gaz vecteur est l'azote avec un débit de $2 \text{ cm}^3/\text{mn}$, la température est maintenue à l'ambiante pendant 12' puis est progressivement montée à 90°C ($dV/dt = 10^\circ\text{C}/\text{mn}$). Le benzène a été utilisé comme étalon interne.

7.7.3.2. Analyse des produits issus de la carbonylation du méthanol,
de l'isomérisation et de la carbonylation réductrice du
formiate de méthyle

L'analyse des produits issus des réactions précitées est effectuée sur un appareil Girdel série 30 muni d'une colonne en inox de 1/8", de 3 m de longueur et dont la phase stationnaire est constituée de Porapak Q. L'azote a été utilisé comme gaz vecteur avec un débit de 8,4 cm³/mn, la température de 180°C a été maintenue constante pendant toute la durée du dosage. L'hexane a été utilisé comme étalon interne.

7.7.3.3. Dosage des produits issus de l'hydrocarbonylation du méthanol
et de la carbonylation du chloroacétate de méthyle

Le dosage a été effectué sur un appareil Girdel série 3000 équipé d'une colonne en inox de 1/8", de 2m de longueur et dont la phase stationnaire est constituée de chromosorb 101 60/80 Mesh. L'azote a été utilisé comme gaz vecteur.

La température a été programmée respectivement de 60 à 200°C (dT/dt = 3°C/mn) et de 140 à 200°C (dT/dt = 3°C/mn), les étalons internes utilisés étant le benzène et le n-heptane.

7.7.3.4. Dosage des produits issus de la réaction d'isomérisation
de l'oxyde de styrène

L'analyse a été réalisée sur un appareil Girdel série 30 muni d'une colonne capillaire en inox et dont la phase stationnaire est constituée de chirasil-L-val. Les conditions d'analyse se résument comme suit :

- 60 < T < 100 (dT/dt = 2°C/mn),
- gaz vecteur N₂,
- étalon interne : n nonane.

7.7.3.5. Analyse des produits gazeux

CO, CH₄, CO₂ ont été analysés par un appareil Intersmat IGC 10 M équipé de deux détecteurs à catharomètre et de trois colonnes montées en série respectivement :

- une colonne de 1/8", de 3 m en inox dont la phase stationnaire est constituée de HMPA 10% sur ~~chromosorb 80/100 Mesh,~~

- une colonne de 1/8", de 2 m en inox rempli de laine de verre,

- une colonne de 1/8" de 2,5 m en inox dont la phase stationnaire est constituée de tamis moléculaire 13X.

Les conditions d'analyse ont été les suivantes

- I = 400 mA soit 200 mA par détecteur,

- gaz vecteur hélium 15cm³/mn,

- T° = 25°C.

7.7.4. Etude voltampérométrique

- Le montage utilisé est un montage classique à trois électrodes

- électrode de travail : fil de platine,

- électrode de référence : Ag/AgCl/Cl⁻,

- électrode auxiliaire : panier de platine.

La méthode consiste à faire défiler la tension à l'électrode et à enregistrer l'intensité parcourant la solution, le courant mesuré étant un courant de diffusion lorsque l'on opère en présence de sel de fond.

L'appareillage utilisé est composé d'un potentiostat Tacussel PRT 100-1X muni d'un tiroir générateur de signaux triangulaires, d'une table traçante TGM 101 et d'un millivoltmètre Tacussel Aries 20.000.

7.7.5. Coulométrie à potentiel imposé

La coulométrie à potentiel imposé est effectuée à l'aide d'un potentiostat Tacussel PRT 100-1X, d'un millivoltmètre Aries 20.000, d'un intégrateur Tacussel TGGN et d'un enregistreur Tacussel Tilog 101.

Les électrodes employées sont les suivantes :

- électrode de travail : cathode constituée d'une grille de Pt et maintenue à un potentiel fixe par rapport à l'électrode de référence,
- électrode de référence Ag/AgCl//Cl^- ,
- électrode auxiliaire constituée d'une feuille de métal travaillée pour obtenir la forme cylindrique.

7.8. MODES OPERATOIRES

7.8.1. Mise en oeuvre d'une coulométrie à potentiel cathodique imposé

Les électrodes ont été soigneusement nettoyées avant l'électroréduction :

- le panier de platine est décapé dans l'eau régale,
- l'anode sacrificielle est dépassivée par action de HCl_{aq} dilué.

Elles sont ensuite séchées à l'étuve pendant plusieurs heures à $T = 100^\circ\text{C}$.

La cellule préalablement séchée est ensuite assemblée et dégazée. On introduit alors le précurseur catalytique suivi du solvant. Après dissolution du précurseur catalytique, on plonge les électrodes dans la solution et on met en place l'électrode de référence au voisinage de la surface externe de la cathode.

Le potentiel de réduction déterminé par la voltampérométrie cyclique est alors appliqué. La coulométrie est arrêtée quand la quantité de courant ayant traversé le circuit correspond à celle nécessaire pour réduire le précurseur, ce résultat est confirmé par la pesée de l'anode après réduction.

7.8.1.1. Electroréduction de $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$ dans le méthanol

On introduit 48,4 mg de $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$ ainsi que 36 cm³ de méthanol et 9 cm³ de benzène dans la cellule équipée d'un panier de platine, d'une anode soluble en fer et d'une électrode de référence $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^- = 10^{-1}$ m/l.

L'électroréduction est réalisée à un potentiel cathodique de -1,2 v/Eref sous un atmosphère de CO/H_2 (1-1) à une température de 40°C.

La coulométrie est arrêtée après passage de 13,51 Coulomb valeur correspondant à $2F/\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$. Le rendement électrochimique R_e obtenu dans ce cas est voisin de 1.

$$R_e = \frac{\Delta m(\text{anode})}{M} \times n \times \frac{1}{C}$$

M : masse molaire du métal de l'anode.

C : nombre de coulomb passé.

n : nombre d'e⁻ mis en jeu par l'oxydation du métal.

7.8.1.2. Electroréduction de $[\text{Co}^{2+}(\text{NMP})_n][\text{Co}(\text{CO})_4^-]_2$ dans la N-méthyl-pyrrolidinone

18,46 mg de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et 25 cm³ de NMP sont introduits dans la cellule équipée d'un panier de platine, d'une anode soluble en cobalt et d'une électrode de référence $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^- = 2.10^{-2}$ m/l.

L'électroréduction est réalisée à un potentiel cathodique de -0,8 v/Eref sous une atmosphère de CO à température ambiante. La coulométrie est arrêtée après passage de 5,3 Coulomb valeur correspondant à $1F/\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Le rendement électrochimique obtenu dans ce cas est voisin de 1.

7.8.1.3. Electroréduction de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans l'acétone

140 mg de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (0,41 mmole) et 25 cm³ d'acétone sont introduits dans la cellule munie d'un panier de platine d'une anode soluble en étain et d'une électrode de référence $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^- = 2.10^{-2}$ mole/l dans l'acétone. L'électroréduction est réalisée à un potentiel cathodique de -0,7 v/Eref sous azote à température ambiante.

La coulométrie est arrêtée après passage de 79,13 C valeur correspondant à $2F/\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Le rendement électrochimique obtenu est voisin de 1.

L'analyse IR du produit obtenu après évaporation de l'acétone est la suivante :

2068, 1994, 1968 ($\nu_{\text{Co}}(\text{C}=\text{O})$), 540, 527, 484 ($\delta_{\text{Co}}(\text{CO})$).

7.8.1.4. Electroréduction de $\text{Co}(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{Cl})_2$

61,5 mg de $\text{Co}(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{Cl})_2$ (0,25 mmole) et 15 cm³ NMP sont introduits dans la cellule munie d'une électrode de référence Ag/AgCl//Cl⁻/ = 2.10⁻² mole/l dans la NMP d'un panier de platine et d'une anode sacrificielle en aluminium. L'électroréduction est effectuée à un potentiel cathodique de -1,7 v/Eref. La coulométrie est arrêtée après passage de 72,4 C, valeur correspondant à 3F/Co²⁺.

7.8.2. Modes opératoires suivis pour les tests catalytiques

7.8.2.1. Déroulement d'une réaction d'hydroformylation type

L'autoclave ayant été préalablement dégazé et placé sous atmosphère inerte, la solution (48,4 mg RhClCO(PPh₃)₂/2e/Fe, 36 cm³ CH₃OH, 9 cm³ benzène, 5 cm³ hexène-1) est introduite sous flux de gaz inerte. Le réacteur est alors isolé et mis en chauffe, il est ensuite pressurisé à 10 bars de CO/H₂ (1-1) quand la température de 40°C est atteinte. L'agitation n'est démarrée qu'après stabilisation de cette température. En fin de réaction (20 h) le réacteur est refroidi à la température ambiante et l'analyse par CPV de la solution donne les résultats suivants
hexène-1 : 60,4%, éthyl-2 pentanal : 0,3%, méthyl-2 hexanal : 9,4%,
Heptanal : 29,9%.

7.8.2.2. Déroulement d'une réaction de carbonylation réductrice du formiate de méthyle type

L'autoclave ayant été préalablement dégazé et placé sous atmosphère inerte, la solution (86,4 mg RhClCO(PPh₃)₂, 50 cm³ NMP, 2,84 g HCO₂CH₃, 31,7 mg I₂) est introduite sous flux de gaz inerte. Le réacteur est alors isolé, pressurisé à 80 bars de CO à 20°C et mis en chauffe. L'agitation n'est démarrée qu'après stabilisation de la température à 158°C. En fin de

réaction (16 h), le réacteur est refroidi à 5°C et lentement dépressurisé. L'analyse par CPV de la solution donne les résultats suivants CH_3OH : 0,1%, CH_3CHO : 12,0%, $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$: 0,4%.

7.8.2.3. Déroulement d'une réaction de carbonylation du méthanol en acide acétique type

L'autoclave ayant été préalablement dégazé et placé sous atmosphère inerte, la solution (18,5 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 25 cm³ NMP, 13,7 mg I_2 , 0,90 g CH_3OH) est introduite sous flux de gaz inerte. Le réacteur est alors isolé, pressurisé à 130 bars de CO/H_2 (1-1) et mis en chauffe. L'agitation n'est démarrée qu'après stabilisation de la température à 197°C. Le test terminé (4 h), le réacteur est refroidi à 10°C et lentement dépressurisé. L'analyse par CPV de la solution donne les résultats suivants CH_3CHO : 5,7%, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: 0,8%, $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$: 31,8%, CH_3COOH : 13,4%.

7.8.2.4. Déroulement d'une réaction d'homologation du méthanol type

L'autoclave ayant été préalablement dégazé et placé sous atmosphère inerte, la solution (133,3 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8/1\text{e}/\text{Sn}$; 0,71 g CH_3I ; 0,78 g benzène ; 20 cm³ CH_3OH) est introduite sous flux de gaz inerte. Le réacteur est alors isolé, pressurisé avec 40 bars de CO et 80 bars de H_2 à 20°C et mis en chauffe. L'agitation n'est démarrée qu'après stabilisation de la température à 180°C. Le test terminé (2,5 h), le réacteur est refroidi à 5°C et lentement dépressurisé. L'analyse par CPV de la solution donne les résultats suivants CH_3OCH_3 : 9,4%, CH_3CHO : 0,2%, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$: 2,7%, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: 13,6%, $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$: 0,4%, DMA : 0,2%.

7.8.2.5. Déroulement d'une réaction de carbonylation du chloroacétate de méthyle type

L'autoclave contenant 1,24 g Na_2CO_3 ayant été préalablement dégazé et placé sous atmosphère inerte, la solution (140,2 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8/2e^-/\text{Sn}$; 2,69 g $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$; 25 cm^3 CH_3OH ; 0,14 g n C_7H_{16}) est introduite sous flux de gaz inerte et le réacteur est alors mis en chauffe. L'agitation n'est démarrée qu'après stabilisation de la température à 60°C et la pression de CO est maintenue constante tout au long du test catalytique par l'intermédiaire d'une vanne régulatrice de pression. En fin de réaction (4 h), le réacteur est refroidi à la température ambiante et la solution est analysée par CPV après acidification par H_3PO_4 . $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$: 35,7%, $\text{CH}_2(\text{COOCH}_3)_2$: 63,6%, $\text{HOOC-CH}_2\text{COOCH}_3 \approx 0,5\%$.

7.8.2.6. Déroulement d'une réaction de carbonylation de l'iodure d'éthyle type

Dans la cellule électrochimique contenant 30 cm^3 de THF et 0,89 mmole $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, on introduit 120 μl $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (0,89 mmole) par portions de 10 μl . L'électroréduction est réalisée à un potentiel cathodique de -2,5 volt/Ag/AgCl//Cl⁻ = $2 \cdot 10^{-2}$ mole/l avec une anode sacrificielle en fer et sous atmosphère d'azote. La cellule est ensuite placée sous atmosphère de monoxyde de carbone et on ajoute 1 mmole CH_3COOH ; la solution est agitée pendant 10' et analysée par CPV, $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$: 12,7%, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$: 61,4%.

7.8.2.7. Déroulement d'une réaction d'isomérisation de l'oxyde de styrène type

L'autoclave ayant été préalablement dégazé et placé sous atmosphère inerte, la solution (140,0 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8/2e^-/\text{Sn}$, 10,86 g oxyde de styrène, 15 cm^3 benzène), est introduite sous flux de gaz inerte. Le réacteur est alors pressurisé avec 50 bars de CO à 20°C et mis en chauffe. L'agitation n'est démarrée qu'après stabilisation de la température à 72°C. Le test terminé (16 h), le réacteur est refroidi à la température de la pièce et la phase liquide est analysée par CPV, oxyde de styrène : 27,0%, phényl éthanal : 68,0%, acétophénone : 5,0%.

7.8.2.8. Déroulement d'une réaction d'isomérisation amidocarbonylation de l'oxyde de styrène

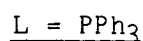
L'autoclave ayant été préalablement dégazé et placé sous atmosphère inerte, la solution (227,0 mg $\text{Co}_2(\text{CO})_8/2\text{e}^-/\text{Sn}$, 2,47 g oxyde de styrène, 1,18 g acétamide, 30 cm^3 acétate d'éthyle) est introduite sous flux de gaz inerte. Le réacteur est alors pressurisé avec 20 bars H_2 , et 80 bars CO à 20°C et mis en chauffe. L'agitation n'est démarrée qu'après stabilisation de la température à 110°C. En fin de réaction (16 h), le réacteur est refroidi à température ambiante.

La solution est alors évaporée sous vide et le résidu est repris par 100 cm^3 d'une solution aqueuse de Na_2CO_3 à 5%. Le mélange est extrait par l'acétate d'éthyle pour éliminer les produits de départ n'ayant pas réagi. La solution est ensuite acidifiée par H_3PO_4 jusqu'à $\text{PH} = 1$ et de nouveau extraite par l'acétate d'éthyle. La phase organique est séchée sur MgSO_4 et concentrée sous vide pour donner la N-acétyl-phénylalanine, TTU : 5,8% ; F : 149-152°C ; IR : 3388 ($\nu\text{N-H}$) ; 1706 ; 1625 ($\nu\text{C=O}$) ; 1553 ($\delta\text{N-H}$) cm^{-1} .

RMN(^1H) (CDCl_3) : δ 1,96 (s, 3H), 3,14 (m, 2H), 4,8 (m, 1H), 6,28 (d, 1H), 7,25 (s, 5H), 9,32 (s, 1H).

7.9 PREPARATION DE COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES

7.9.1 Préparation de complexes RhClCO(L)_2 (126)



A 0,5 mmole (194,4 mg) de $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ dissout dans 5 cm^3 de benzène anhydre, on ajoute sous azote 2 mmoles (524,6 mg) de triphénylphosphine dissoute dans 5 cm^3 de benzène. Il s'en suit un dégagement de CO . La réaction terminée (1/4 heure), le solvant est évaporé de moitié et le complexe est précipité par addition d'éthanol anhydre ou de pentane.

Le complexe jaune citron est lavé avec du pentane et séché sous vide.

La masse recueillie est de 552 mg (R ≈ 80%).

IR(KBr) : 1967 (ν CO) cm^{-1} .

L = Ephos-N-H

A 0,53 mmole (207,7 mg) de $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ dissout dans 5 cm^3 de benzène, on ajoute sous azote 2,137 mmoles (745,7 mg) d'Ephos-N-H dissoute dans 5 cm^3 de benzène. Il s'en suit un dégagement de CO. La réaction terminée (1/2 heure), le solvant est évaporé sous vide. L'huile obtenue est reprise avec 2 à 3 cm^3 de benzène et le complexe est précipité par addition d'éther de pétrole (50-70°C).

Le complexe jaune-ôcre pale est lavé avec de l'éther de pétrole et séché sous vide.

La masse recueillie est de 380 mg (R ≈ 38%).

IR (KBr) : 3180 (ν N-H), 3058, 1995 (ν CO), 1605, 1589, 1575, 1497, 1480, 1454, 1436, 1416 (ν C-N), 1384 (δ C-H CH_3), 745, 740 cm^{-1} .

7.9.2 Préparation du complexe $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ par la voie chimique (124-125)

11,5 mmoles (3,931 g) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans 70 cm^3 de tétrahydrofurane sont ajoutées à 3,94 mmoles (0,747 g) SnCl_2 sous atmosphère d'azote. La solution est agitée pendant 14 heures à température ambiante.

Le précipité rouge sombre est filtré et lavé avec du tétrahydrofurane. Il est ensuite recristallisé avec deux fois 20 cm^3 de tétrahydrofurane.

La masse recueillie après recristallisation est de 0,630 g soit un rendement de l'ordre de 20%.

IR (KBr) : 2085, 2003, 1978 (ν Co(CO)), 544, 518, 481 (δ (Co-CO)) cm^{-1} .

7.9.3 Préparation du complexe $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ par la voie électrochimique

0,73 mmole (250 mg) de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dissoutes dans 25 cm^3 du mélange carbonate de propylène-Benzène sont introduites dans la cellule électrochimique munie d'une électrode de référence $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^- = 2.10^{-2}$ mole/l, d'un panier de platine et d'une anode sacrificielle en étain. La coulométrie effectuée à $-0,8 \text{ v}/E_{\text{ref}}$, est arrêtée après passage de 141,14 coulomb, valeur correspondant à $2F/\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Le benzène est ensuite évaporé sous vide et la solution électroréduite est conservée 48 heures à -18°C . Le précipité rouge sombre est séparé par filtration et séché sous vide.

La masse recueillie est de 156,5 mg soit un rendement de l'ordre de 53%.

IR (KBr) : 2085, 2003, 1978 ($\nu_{\text{Co}(\text{CO})}$), 544, 518, 481 ($\delta(\text{Co}-\text{CO})$) cm^{-1} .

7.10 EXPRESSION DES RESULTATS

7.10.1 Taux de transformation global (TTG)

Soit m_0 le nombre de moles initial de substrat et m le nombre de moles final de substrat.

Le taux de transformation global de ce substrat est exprimé par la relation suivante :

$$\text{TTG} = \frac{(m_0 - m) \times 100}{m_0}$$

7.10.2 Taux de transformation utile (TTU)

Soit m_A le nombre de moles de substrat transformé en produit A.

Le taux de transformation utile du substrat en produit A est donné par l'expression suivante :

$$TTU_A = \frac{m_A \times 100}{m_O}$$

7.10.3 Sélectivité (S)

La sélectivité en produit A se définit de la façon suivante

$$S_A = \frac{TTU_A}{\sum TTU}$$

7.10.4 Sélectivité molaire (S_m)

Soit N_A le nombre de moles de produit A et N le nombre total de moles de produits, formés au cours du test catalytique.

La sélectivité molaire en produit A est exprimée par la relation suivante :

$$S_m^A = \frac{N_A \times 100}{N}$$

7.10.5 Vitesse de rotation (VR)

Soit C le nombre de moles de catalyseur utilisé pour la réaction et t la durée du test catalytique.

La vitesse de rotation en produit A est donnée par la relation suivante :

$$VR(A) = \frac{N_A}{C \times t}$$

```
*****  
*****  
*****  
CONCLUSION GENERALE  
*****  
*****
```

Le présent travail a eu pour but l'étude de différentes réactions de carbonylation catalysées en phase homogène par des complexes à base rhodium, cobalt ou fer, générés par la voie électrochimiques.

Dans ce contexte, nous avons pu mettre en évidence l'apport bénéfique de la réduction électrochimique du précurseur catalytique dans la promotion de ces réactions :

- L'électroréduction à potentiel cathodique imposé avec une anode soluble en fer, cobalt ou aluminium permet de récupérer le Co^{2+} issu de la dismutation de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans la N-méthyl pyrrolidinone, accroissant ainsi l'activité du système catalytique pour la carbonylation du méthanol et pour l'isomérisation du formiate de méthyle, en acide acétique.

- La coulométrie à potentiel cathodique imposé de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans le méthanol avec une anode sacrificielle en étain a permis d'accroître à la fois la productivité et la sélectivité du système catalytique pour la réaction d'homologation du méthanol en éthanol.

- L'utilisation d'un cluster $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ généré électrochimiquement a d'autre part permis d'améliorer l'activité du système catalytique par rapport à $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans la réaction de carbonylation du chloroacétate de méthyle en malonate de diméthyle et dans la réaction d'isomérisation des époxydes en aldéhydes.

- La réduction électrochimique de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ à potentiel cathodique imposé, en présence de l'halogénure d'alkyle a montré la possibilité de carbonyler les halogénures d'alkyles (R-I et R-Br) par cette méthode jusqu'alors inédite.

Nous avons par ailleurs découvert une réaction de carbonylation réductrice du formiate de méthyle en acétaldéhyde, catalysée par des systèmes Rh/I⁻ dans un solvant précis : la N-méthyl pyrrolidinone. Cette réaction s'avère prometteuse et pourrait concurrencer de manière avantageuse le procédé d'oxydation de l'éthylène ou procédé Wacker et la réaction d'hydrocarbonylation du méthanol.

Nous avons aussi mis en évidence l'intérêt de l'utilisation de clusters fer-cobalt-cuivre dans la réaction de carbonylation du méthanol en acide acétique, évitant l'apport d'hydrogène nécessaire dans le cas du cobalt et qui diminue la sélectivité.

**
**
**
**
**
**

BIBLIOGRAPHIE
**
**
**
**
**
**

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. TALLECK, Electrochimie organique, MASSON SA, 1985.
- (2) J. CHAUSSARD, Actualités chimiques, Juin-Juillet, 1985.
- (3) D.C. OLSON et W. KEIM, Inorg. Chem., 8, p. 2028, 1969.
- (4) G. ZOTTI, S. ZECCHIN et G. PILLONI, J. Organomet. Chem., 246, pp. 61-71, 1983.
- (5) D. DE MONTAUZON, R. POILBLANC, P. LEMOINE et M. GROSS, Electrochim. Act., 23, pp. 1247-1269, 1978.
- (6) D. HUCHETTE, B. THERY et F. PETIT, J. Mol. Cat., 4, p. 433, 1978.
- (7) D. HUCHETTE et F. PETIT, US Pat 4238301, 1981.
- (8) M. GILET, A. MORTREUX, J. NICOLE et F. PETIT, J. Chem. Soc. Chem. Comm., p. 521, 1979.
- (9) M. GILET, A. MORTREUX, J.C. FOLEST and F. PETIT. J. Am. Chem. Soc., 105, p. 3676, 1983.
- (10) Y. SIBILLE, J. COULOMBIER, J. PERICHON, J.M. FUCHS, A. MORTREUX et F. PETIT, J. Mol. Cat., 32, p. 239, 1985.
- (11) a) C. VACCHER. Thèse Université des Sciences et Techniques de Lille, 1981.
b) S. MUTEZ. Thèse Université des Sciences et Techniques de Lille, 1986.

- (12) A. MORTREUX et F. PETIT. "Electrochemistry and homogeneous catalysis". dans Industrial applications of homogeneous catalysis and related topics. Villeneuve d'Ascq, Septembre, 1985.
- (13) G.I. AUSTIN, Chemical Engineering, 29, p. 143, Avril, 1974.
- (14) I. WENDER, Cat. Rev. Sci. Eng., 14, p. 97, 1976.
- (15) A. RIECKE, Outline of industrial organic chemistry, Butterworths, London, p. 137, 1964.
- (16) DUPONT-DE-NEMOURS, US 2152852, 1936.
- (17) DUPONT-DE-NEMOURS, US 2211625, US 2265945, 1938.
- (18) MITSUBISHI, Gaz. Chem. Co., J49055617, 1972, J5207141, 1975.
- (19) MONTEDISON. SPA, FR2280624, 1974.
- (20) PPG. Industries. Inc., FR2308612, 1975.
- (21) J. ZWART et R. SNEL, J. Mol. Cat., 30, pp. 305-352, 1985.
- (22) MONSANTO. Co., FR2392949, 1976.
- (23) A.S.C. CHAN. W.E. CAROLL et D.E. WILLIS, J. Mol. Cat., 19, p. 377, 1983.
- (24) F. RIVETTI et U. ROMANO, J. Organomet. Chem., 154, p. 323, 1978.
- (25) Union. Carbide. Corp., FR 2169834, 1971.
- (26) Union. Carbide. Corp., FR 2174305, 1971.
- (27) Union. Carbide. Corp., US 3879292, 1973.

- (28) Union. Carbide. Corp., FR 2404614, 1977.
- (29) B.D. DOMBECK, J. Am. Chem. Soc., 102, p. 136 et 6855, 1980.
- (30) GULF, US 4170605, US 5170606, 1978.
- (31) J.R. BLACKBORROW, R.J. DARODA et G. WILKINSON, Coord. Chem. Rev., 43, pp. 17-38, 1982.
- (32) D.R. FAHEY, J. Am. Chem. Soc., 103, pp. 136-141, 1981.
- (33) J.L. VIDAL, Fund. Res. Hom. Cat., 3, pp. 499-518, 1979.
- (34) A. BONNY et J.J. CRANE, Inorg. Chim. Act., 65, L83-L85, 1982.
- (35) Union. Carbide, US 3957857, 1976.
- (36) GULF, US 4170606, 1979.
- (37) W. KEIM, M. BERGER, A. EISENBEIS, J. Kadelka et J. Schlupp., J. Mol. Cat., 13, pp. 95-106, 1981.
- (38) Compagnie B.A.S.F., Brit Pat 252848, Chem. Abstr., 21, p. 2477, 1925.
- (39) Leonard. Process. Co., US 4299981, 1981.
- (40) Compagnie B.A.S.F., Ger 2744313, 1979.
- (41) H. KIEFER, Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie. Verlag Chemie 4th Ed., 11, p. 703, 1976.
- (42) D. VANHOYE, DEA, Université des Sciences et Techniques de Lille, 1984.
- (43) F.J. BRYANT, W.R. JOHNSON and T.C. SINGLETON, Prep. Div. Petr. Chem. Am. Soc., 18, p. 193, 1975.

- (44) Ajinomoto Co., Ger offen 2109025. Chem. Abstr., 75, 140272.p, 1971.
- (45) I. TKATCHENKO, Actualites Chimiques, pp. 55-63, Décembre, 1984.
- (46) M. RÖPER, Erdöl une Kohle-Erdgas, Bd 37, Heft 11, Novembre, 1984.
- (47) J.B. KEISTER et R. GENTILE, J. Organomet. Chem., 251, pp. 339-346, 1983.
- (48) G. BRACA, B. DATTILO et G. GUAINAI, Act. Simp. Ib. Cat. 9ème, 1, pp. 416-425, 1984.
- (49) H. KHERADMAND, A. KIENNEMANN et G. JENNER, J. Organomet. Chem., 251, pp. 339-346, 1983.
- (50) Mitsubishi. Gaz. Chemical. Co., Jap 59104329, Chem. Abstr, 101. 191141.h, 1984.
- (51) Mitsubishi. Gaz. Chemical. Co., Jap 7304003, Chem. Abstr., 78, 147356.q, 1973.
- (52) H.M. FEDER, US 4386009, Chem. Abstr., 99, 89870.y, 1983.
- (53) J. GAUTHIER-LAFAYE et R. PERRON, "Methanol et carbonylation", Ed. Technip, 1986.
- (54) D.J. DRURY, M.J. GREEN, D.J.M. RAY et A.J. STEVENSON, J. Organomet. Chem., 236, C23-C27, 1982.
- (55) R.W. WEGMAN et D.C. BUSBY, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1986.
- (56) M.J. CHEN, H.M. FEDER and J.W. RATHKE, J. Am. Chem. Soc., 104, pp. 7346-7347. 1982.
- (57) S.A. ROTH, G.D. STUCKY, H.M. FEDER, M.J. CHEN and J.W. RATHKE, Organometallics, 3, pp. 708-714, 1984.

- (59) Rhône-Poulenc, Eur Pat 18927, 1980.
- (60) Jap. Gaz. Chemical. Co., Ger Pat 2026031, Chem. Abstr., 74, 87418.s, 1971.
- (61) J.P. COLLMAN, R.G. FINKE, J.N. COWSE and J.I. BRAUMAN, J. Am. Chem. Soc., 99, pp. 2515-2526, 1977.
- (62) S. MELLOUL, Thèse (en cours).
- (63) P. CHAUMETTE et F. HUGUES, Rev. Inst. Fran. Pet., 40. n° 1, Janvier-Février, 1985.
- (64) M. RÖPER, "Chemicals from methanol and CO", Industrial applications of homogeneous catalysis and related topics, Villeneuve d'Ascq, Septembre, 1985.
- (65) K. WATANABE, K. KUDO et N. SUGITA, Bull. Chem. Soc. Jap., 58, pp. 2029-2037, 1985.
- (66) W. HEIBER, O. VOHLER and G. BRAUN, Zeitschrift Naturforsch, B, 13, p. 192, 1958.
- (67) H. DES ABBAYES, Israël. J. Chem., 26, pp. 249-262, 1985.
- (68) R.E. DESSY, P.M. WEISSMAN and R.L. POHL, J. Am. Chem. Soc., 88, p. 5117, 1966.
- (69) J. GROBE, J. KAUFMAN und F. KOBER, Zeitschrift Naturforsch. 28^b, pp. 691-692, 1973.
- (70) Union. Carbide, Eur. Pat. Appl., 37586, 1981.
- (71) G. JENNER et P. ANDRIANARY, J. Mol. Cat., 24, pp. 87-97, 1984.
- (72) H. HIDAI, M. ORISAKU, M. UE et Y. UCHIDA, Chem. Lett., pp. 143-146, 1981.

- (73) H. HIDAI, M. ORISAKU, M. UE, Y. KOYASU, T. KODAMA et Y. UCHIDA, *Organometallics*, 3, pp. 292-298, 1983.
- (74) Exxon, *Eur. Pat. Appl.*, 27000, 1981.
- (75) C.U. PITTMAN et R.C. RYAN, *Chemtech.*, pp. 170-175, 1970.
- (76) M. DORBON, *Rev. Inst. Fran. Pet.*, 39, n° 4, Juillet-Août, 1984.
- (77) N. CENTRITTO et A.M. BARRIOLA, *Act. Cient. Venezolana*, 35, pp. 346-349, 1984.
- (78) D.M. ADAMS, "Metal-ligand and related vibrations", Ed. Arnold, 1967.
- (79) A. CABRERA, Thèse Université des Sciences et Techniques de Lille, 1986.
- (80) a) Nederlandsche. Zoutindustrie, *Neth. Appl.*, 6613168, *Chem. Abstr.*, 69, 86394r, 1968.
- b) Daicel. Chemical. Ind. Ltd., *Jap. 5865247*, *Chem. Abstr.*, 99, 194449r, 1983.
- c) Daicel. Chemical. Ind. Ltd., *Jap. 5907136*, *Chem. Abstr.*, 100, 191391u, 1984.
- (81) a) Montecatini. Edison. S.p.A., *It 802693*, *Chem. Abstr.*, 72, 78446f, 1968.
- b) Mitsui. Tsatsu. Chem. Inc., *Jap. Appl.*, *Chem. Abstr.*, 81, 104781u, 1974.
- (82) Ube. Ind. Ltd., *Eur. Pat. Appl.*, 6611, *Chem. Abstr.*, 93, 45987.p, 1980.

(83) Dynamit. Nobel. A.G.

- a) Ger offen, 2359963, Chem. Abstr., 83, 58163k, 1975.
- b) Ger offen, 2524389, Chem. Abstr., 86, 105967z, 1976.
- c) Ger offen, 2553931, Chem. Abstr., 87, 67861w, 1977.
- d) Ger offen, 2603021, Chem. Abstr., 88, 190117f, 1977.
- d) Can. 1080251, Chem. Abstr., 94, 65124d, 1980.

(84) Anic. S.p.A., Ger offen, 2807625, Chem. Abstr., 89, 196984d, 1978.

(85) Hoechst A.G., Ger offen, 2815580, Chem. Abstr., 92, 93911k, 1979.

(86) Denki. Kagaku.

- a) Jap. Appl., 78112807, Chem. Abstr., 90, 54487, 1978.
- b) Jap. Appl., 79128512, Chem. Abstr., 92, 58251y, 1979.
- c) Jap. Appl., 8175457, Chem. Abstr., 96, 85071d, 1981.
- d) Jap. Appl., 8207442, Chem. Abstr., 96, 162157r, 1982.
- e) Jap. Appl., 8214557, Chem. Abstr., 97, 129441b, 1982.
- f) Jap. Appl., 82183741, Chem. Abstr., 98, 125433y, 1982.
- g) Jap. Appl., 83198441., Chem. Abstr., 100, 138608u, 1983.

(87) Mitsubishi. Chem. Ind.

a) Jap. Appl., 79112818, Chem. Abstr., 92, 22076f, 1979.

b) Jap. Appl., 79112817, Chem. Abstr., 92, 22077g, 1979.

c) Jap. Appl., 79112815, Chem. Abstr., 92, 41368u, 1979.

(88) K. SHINODA et K. YASUDA, Chem. Lett., pp. 9-10, 1985.

(89) a) Nihon. Nohyaku. Co., Jap. Appl., 7955516, Chem. Abstr., 91, 140360w, 1979.

b) Nippon. Soda. Co., Jap. Appl., 7807613, Chem. Abstr., 88, 136148d, 1978.

(90) H. WAKAMATSU, J. UDA et N. YAMAKANI, J. Chem. Soc. Chem. Comm., p. 1540, 1971.

(91) J. GAUTHIER-LAFAYE et R. PERRON, "Carbon monoxyde and fine chemicals synthesis" dans Industrial applications of homogeneous catalysis and related topics, Villeneuve d'Ascq, Septembre, 1985.

(92) I. OJIMA, K. HIRAI, M. FUJITA et T. FUCHIKAMI, J. Organomet. Chem., 279, pp. 203-214, 1985.

(93) I. OJIMA, J. Mol. Cat., 37, pp. 25-44, 1986.

(94) K. HIRAI, Y. TAKAHASHI et I. OJIMA, Tetrah. Lett., 23, p. 2491, 1982.

(95) J.J. PARNAUD, G. CAMPARI et P. PINO, J. Mol. Cat., 6, pp. 341-350, 1979.

(96) P.E. PARKER et N.S. ISAACS, Chem. Rev., 59, p. 737, 1959.

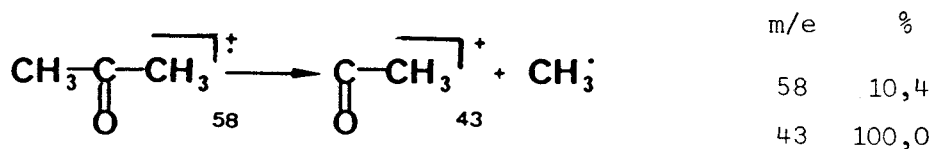
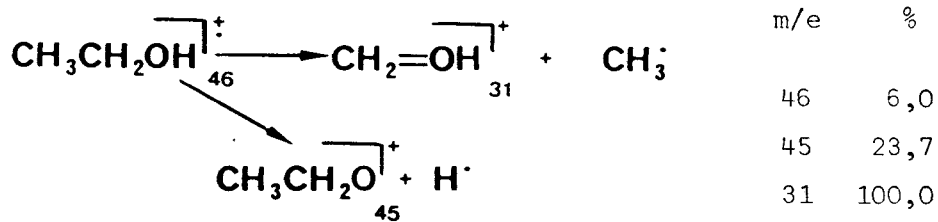
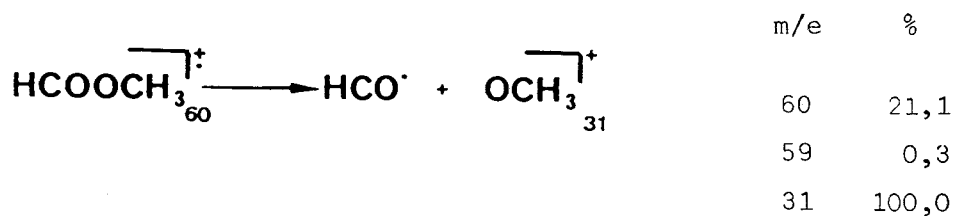
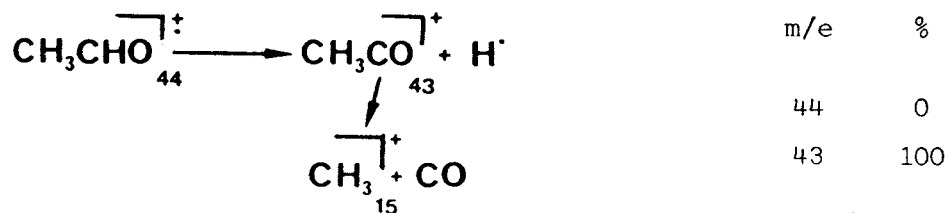
- (97) G. KOLACZINSKI, R. MEHREN und W. STEIN, Fette. Seifen. Anstrichn, 73, 9, p. 553, 1971.
- (98) D. BETHALL, G.W. KENNER and P.J. POWERS, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 4, pp. 227-229, 1968.
- (99) B. RICKBORN, R. GERKIN and M. RICHARD, J. Am. Chem. Soc., 93, 7, pp. 1693-1700, 1971.
- (100) J. KIM et T. KWAN, Chem. Pharm. Bull., 18, pp. 1040-1044, 1970.
- (101) J.L. EISEMANN, J. Org. Chem., 27, p. 2706, 1962.
- (102) R.F. HECK, J. Am. Chem. Soc., 85, pp. 1460-1463, 1963.
- (103) A. MIYASHITA, T. SHIMADA, A. SUGAWARA et H. NOHIRA, Chem. Lett., pp. 1323-1326, 1986.
- (104) H. FUJITSU, S. SHIRAHAMA, E. MATSUMURA, K. TAKESHITA et I. MOCHIDA, J. Org. Chem., 46, pp. 2287-2290, 1981.
- (105) M. SUZUKI, A. WATANABE and R. NOYORI, J. Am. Chem. Soc., 102, p. 2095, 1980.
- (106) A. ASSABANE, Thèse en cours.
- (107) T. HIRATANI et S. NOZIRI, Chem. Ec. and Eng. Rev., 17, n° 6, pp. 21-24, June 1984.
- (108) Y. TAKEGAMI, C. YAKOKAWA, Y. WATANABE et H. MASADA, Bull. Chem. Soc.
- (109) J.M. WATSON and B.L. YOUNG, J. Org. Chem., 39, 1, 1974.
- (110) Cosden. Oil and Chemical. Co., Ger offen, 2405283, Chem. Abstr., 81, 169301g, 1974.

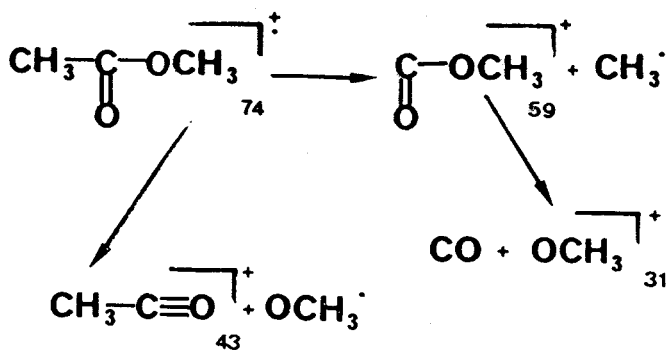
- (111) H. ALPER, D. DES ROCHES, T. DURST and R. LEGAULT, *J. Org. Chem.*, 41, p. 22, 1976.
- (112) Dow. Chemical. Corp., US 3248347. 1966.
- (113) Y. TAKEGAMI, C. YOKOKAWA et Y. WATANABE, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, pp. 935-940, 1964.
- (114) J.P. COLLMAN, *Acc. Chem. Res.*, 8, p. 342, 1975.
- (115) E.A. SULLIVAN and T.F. JULA, *Am. Lab.*, pp. 49-56, June, 1974.
- (116) W. HIEBER und G. BRAUN, *Zeitschrift. Naturforsch.*, 146, p. 132, 1959.
- (117) M.P. COOKE Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 92, pp. 6082-6082, 1970.
- (118) J.J. BRUNET, C. SIDOT et P. CAUBERE, *J. Org. Chem.*, 46, pp. 3147-3149, 1981.
- (119) H. des Abbayes, *Communication à la Société Française de Chimie*, Septembre, 1986.
- (120) J.A. GLADYSZ et W. TAM, *J. Org. Chem.*, 43, p. 11, 1978.
- (121) R.E. DESSY, F.E. STARY, R.B. KING and H. WALDROP, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, pp. 471-476, 1966.
- (122) B.A. NARAYANAN et J.K. KOCHI, *J. Organomet. Chem.*, 272, C49-C53, 1984.
- (123) J.P. COLLMAN, R.G. FINKE, P.L. MATLOCK, R. WAHREN, R.G. KOMOTO and J.I. BRAUMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, pp. 1119-1140, 1978.
- (124) M. BIGORGNE et A. QUINTIN, *Compt. Rend.*, 264, p. 2055, 1967.
- (125) D.J. PATMORE et W.A.G. GRAHAM, *Inorg. Chem.*, 7, p. 771, 1968.

(126) J.A.Mc. CHEVERTY and G. WILKINSON, *Inorganic. Synthesis*, 8,
pp. 214-217, 1966.

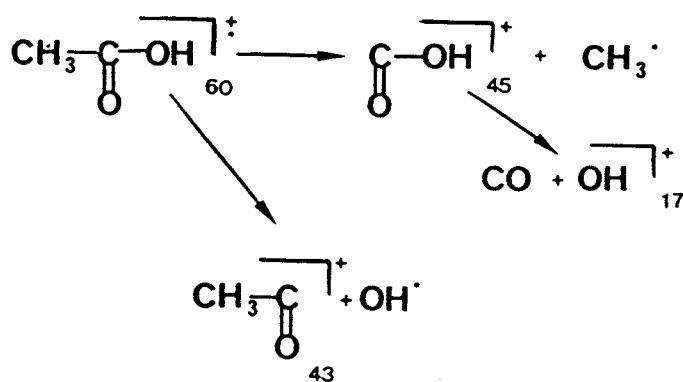
* ANNEXES *

Identification des produits des réactions de carbonylation
du méthanol et du formiate de méthyle, par spectrométrie de masse.

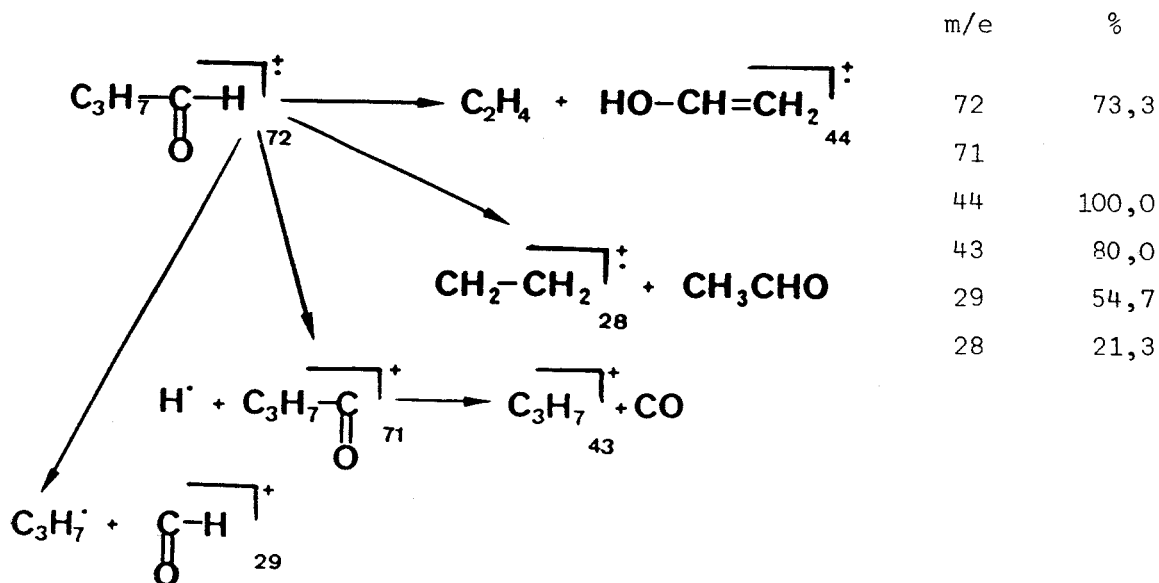




m/e	%
74	14,1
59	5,1
43	100,0
31	5,2



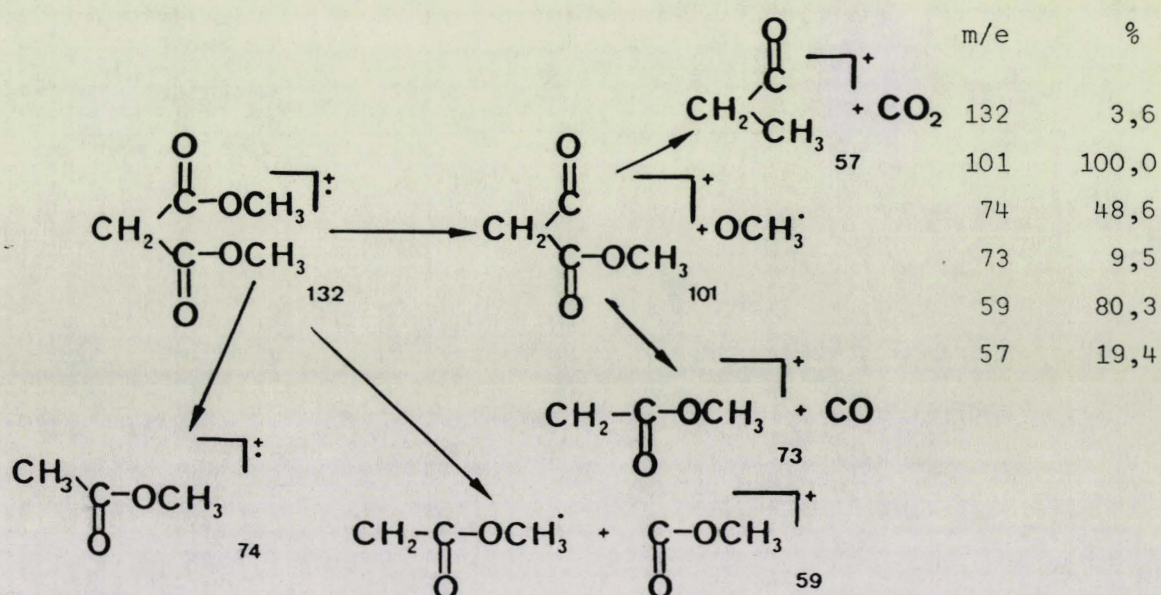
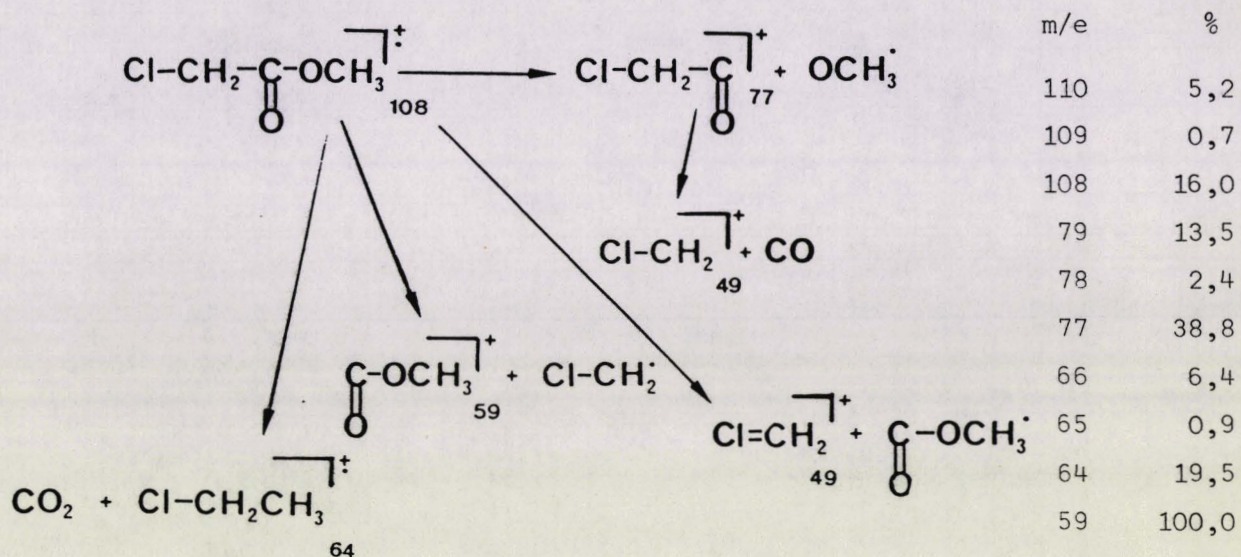
m/e	%
60	29,8
45	72,5
43	100,0

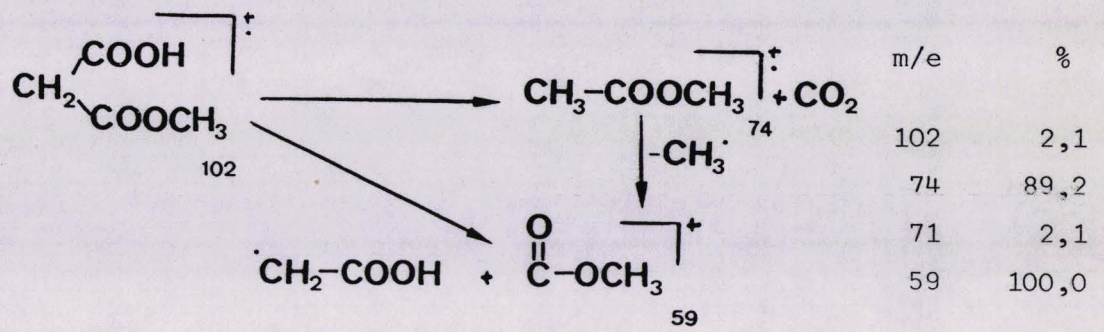


m/e	%
72	73,3
71	
44	100,0
43	80,0
29	54,7
28	21,3

ANNEXE 2

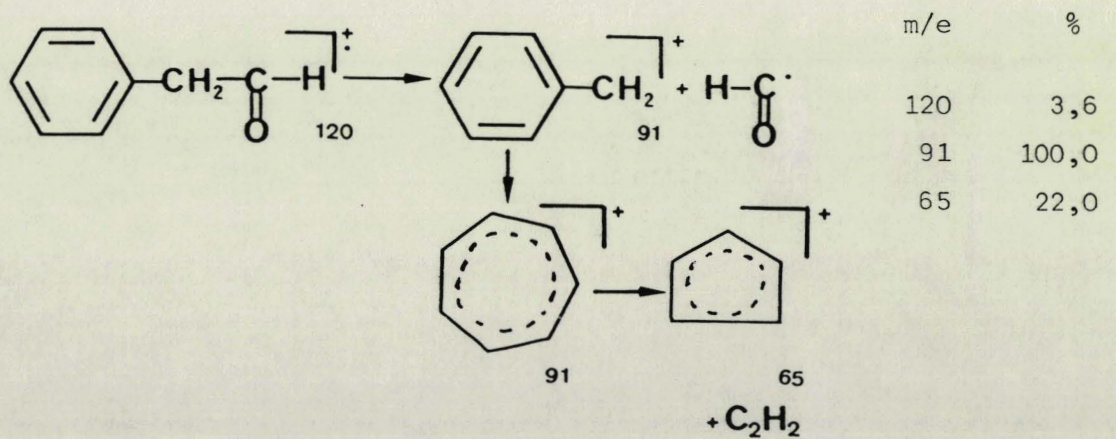
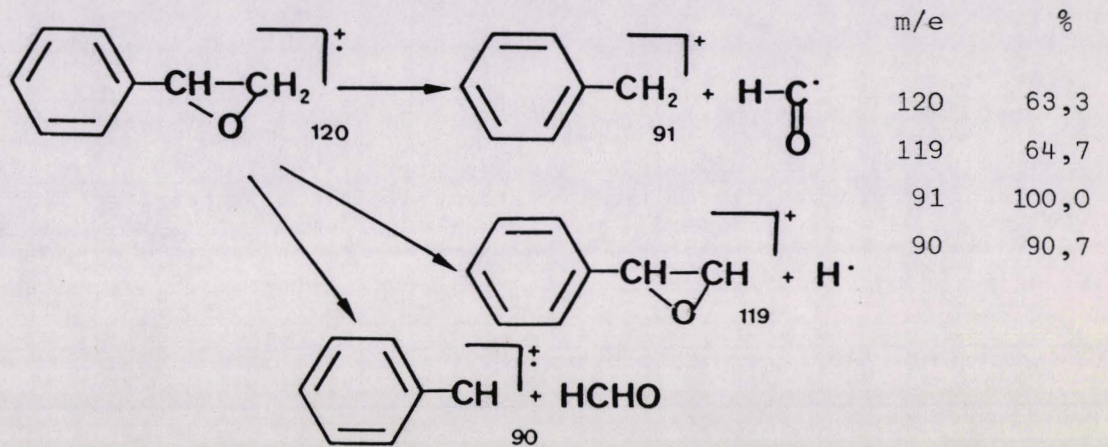
Identification des produits de la réaction de carbonylation du chloroacétate de méthyle, par spectrométrie de masse.

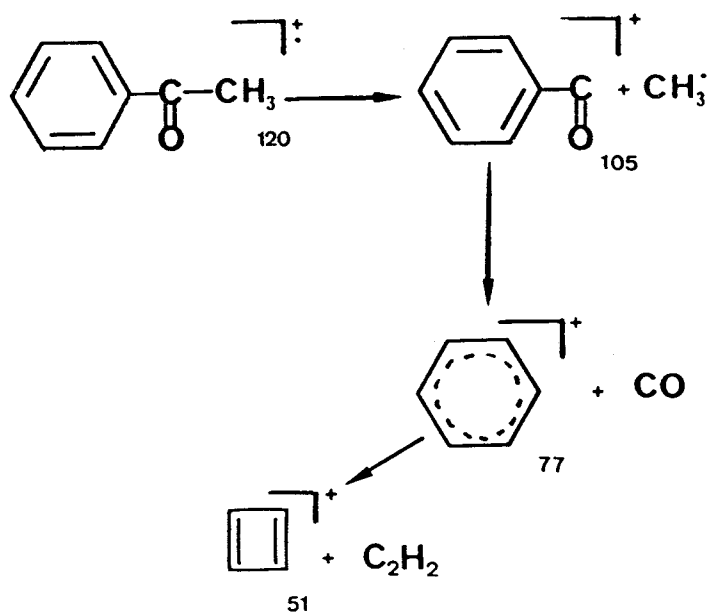




ANNEXE 3

Identification des produits de la réaction d'isomérisation de l'oxyde de styrène, par spectrométrie de masse.

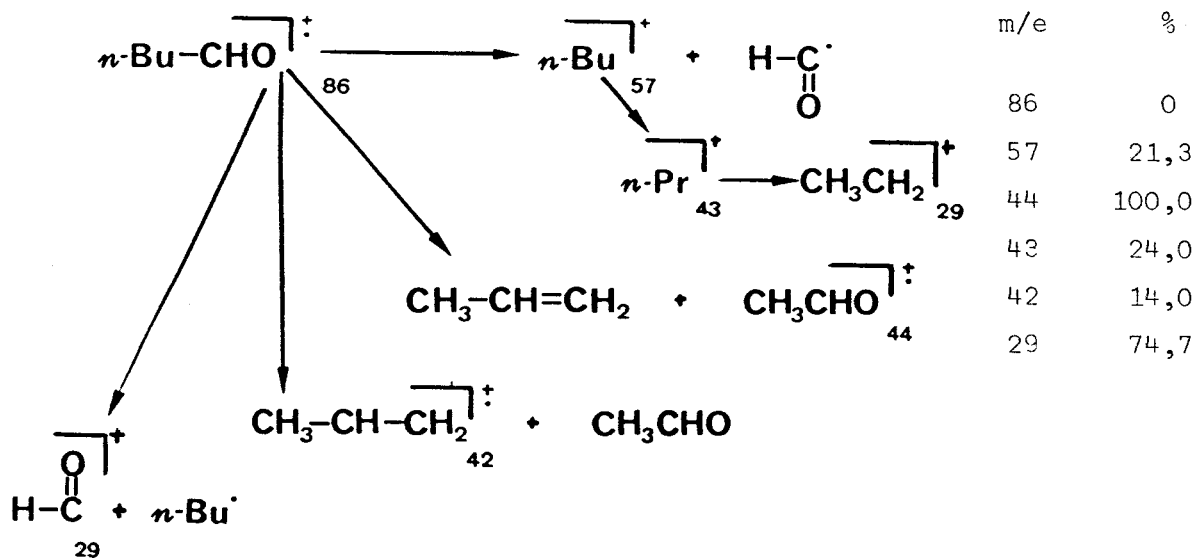
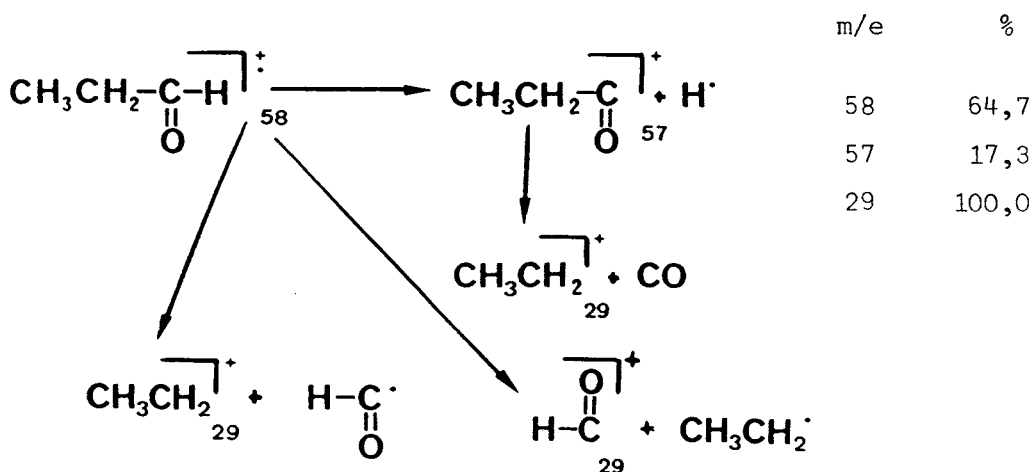


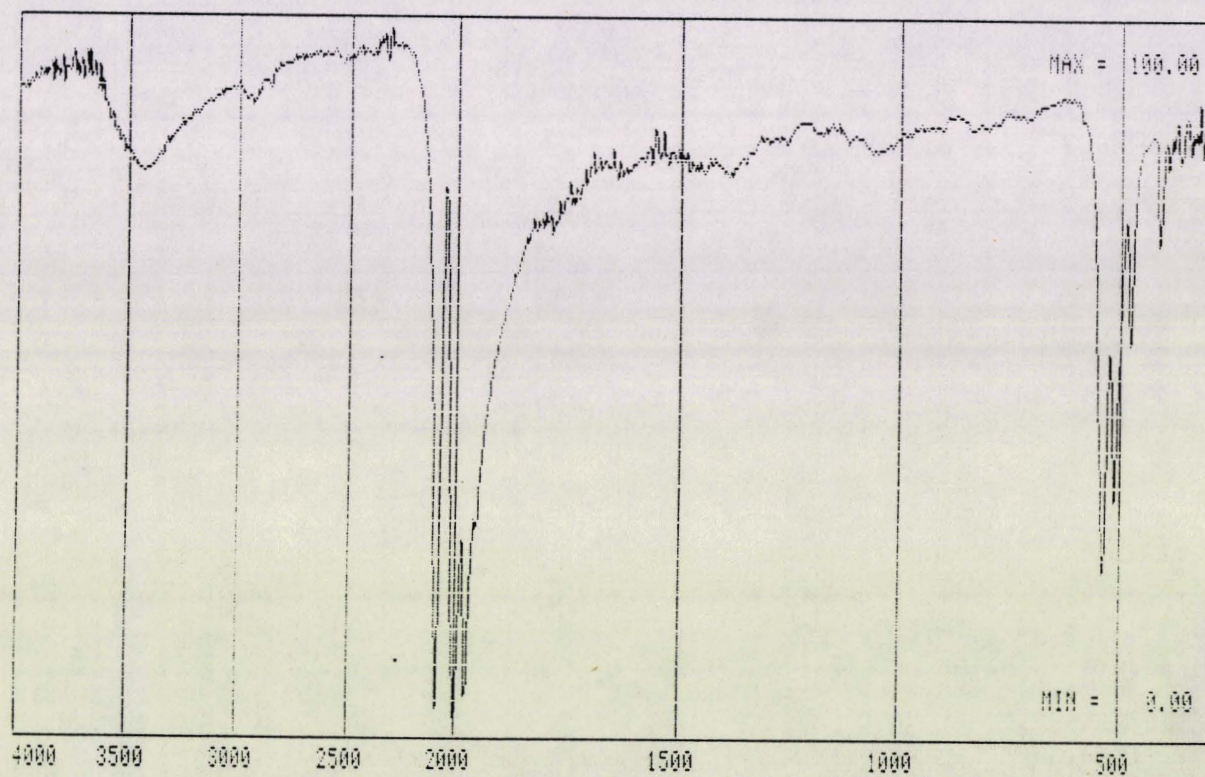


m/e	%
120	69,9
105	98,9
77	100,0
51	66,4

ANNEXE 4

Identification des produits de la carbonylation de l'iodure d'éthyle et du bromure de butyle, par spectrométrie de masse.





ANNEX 6 : Identification du complexe $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ par spectroscopie infra-rouge.

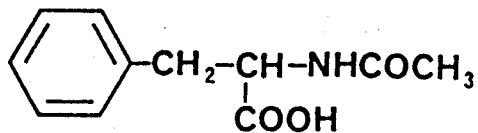


Exp n°	ΣTTU %	AcH %	DMA %	EtOH %	AcOMe %	Me ₂ O %	MeOEt %	CH ₄ %	S ^m _{EtOH} %	VR s ⁻¹ × 10 ⁻³
22	37,9	1,3	4,0	21,4	0,5	46,7	9,5	15,3	49,4	7,1
23	31,6	0,6	0,6	43,0	1,3	29,7	8,5	14,9	72,2	10,7
24	34,6	0,3	1,4	16,5	0,3	50,3	12,7	15,9	46,7	5,6
25	33,3	0,3	1,8	15,6	0,3	49,5	15,0	17,1	47,2	5,5
26	38,4	/	3,1	12,5	0,5	52,3	13,3	19,8	41,7	5,3
27	33,2	/	3,3	12,6	1,5	45,8	12,6	23,8	43,5	4,5
28	15,9	/	16,3	22,0	2,5	18,2	5,0	32,7	59,0	2,8
29	34,9	0,6	0,6	35,8	1,1	29,2	12,0	13,5	70,4	10,4
30	35,8	0,6	1,7	17,9	1,1	47,5	10,9	19,3	47,8	6,2
31	31,3	/	1,3	10,9	/	59,1	5,7	22,4	31,4	3,1
32	32,4	0,3	1,2	11,4	1,2	52,8	9,9	21,6	36,9	3,8
33	31,6	0,6	0,6	43,0	1,3	29,7	8,5	14,9	72,2	10,7
34	38,8	0,2	2,8	6,7	1,0	51,5	7,2	26,8	27,1	2,9
35	37,1	0,3	1,6	12,4	0,5	45,8	8,1	29,4	40,2	4,3
36	38,0	15,0	22,4	0,5	/	55,3	0,3	6,8	44,4	6,1
37	35,3	19,3	25,8	0,6	/	50,1	0,3	4,2	52,0	7,0
38	32,4	6,8	25,0	/	0,6	63,6	/	4,0	32,1	3,5
39	20,9	0,5	3,8	/	/	95,2	/	1,9	3,6	0,3

ANNEXE 7 : Résultats obtenus dans la réaction d'homologation du méthanol.

ANNEXE 5

Identification de la N acétyl phénylalanine produit de la réaction d'isomérisation amido-carbonylation de l'oxyde de styrène.



N acétyl phénylalanine

IR : 3388 (ν(N-H)), 1706, 1606 (ν(C=O)), 1553 (ν(N-H)) cm⁻¹.

RMN(H¹)(CDCl₃) : δ 1,96 (s, 3H), 3,14 (m, 2H), 4,81 (m, 1H),
6,28 (d, 1H), 7,25 (s, 5H), 9,32 (s, 1H).

USTL

FLANDRES ARTOIS

RESUME

Le monoxyde de carbone est aujourd'hui considéré comme un réactif de choix en chimie organique permettant l'accès à de nombreuses classes de composés : aldéhydes cétones, alcools, acides, amides, isocyanates...

Sa faible réactivité nécessite toutefois l'emploi de catalyseurs à bas degré d'oxydation. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'emploi de l'électroréduction pour obtenir ces espèces actives.

Ainsi la génération par voie électrochimique d'entités catalytiques à base de cobalt a permis :

- d'accroître l'activité du système catalytique pour la carbonylation du méthanol et pour l'isomérisation du formiate de méthyle, en acide acétique.

- de favoriser la production d'éthanol (72%) dans la réaction d'homologation du méthanol.

L'utilisation d'un cluster mixte cobalt-étain : $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ généré électrochimiquement a d'autre part permis de promouvoir la réaction de carbonylation du chloroacétate de méthyle en malonate de diméthyle et la réaction d'isomérisation des époxydes en aldéhydes.

La réduction électrochimique de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, en présence d'halogénure d'alkyle (RI et RBr) a permis la carbonylation de ces halogénures en aldéhydes.

Par ailleurs l'emploi de complexes rhodiés associés à un iodure ionique tel que $\text{CH}_3\text{PPh}_3^+\text{I}^-$ permet de catalyser, en milieu N-méthyl pyrrolidinone, la réaction de carbonylation réductrice du formiate de méthyle en acétaldéhyde et dioxyde de carbone avec une très bonne sélectivité (=90%).

