50376
1989
309

50376
1989
309

N° d'ordre 457

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES - ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

par

Serge MELLOUL

INGENIEUR E.N.S.C.L.

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

Sujet de la thèse:

SYNTHESES SELECTIVES SUR CATALYSEUR AU RHODIUM DE L'ACETALDEHYDE ET DE L'ACETATE DE METHYLE A PARTIR DE FORMIATE DE METHYLE

Soutenue le 28 novembre 1989 devant la Commission d'Examen:

MM.	F. PETIT	Président
	H. Des ABBAYES	Rapporteur
	Y. CASTANET	Rapporteur
	C. STAIB	Examinateur
	A. MORTREUX	Examinateur

INTRODUCTION

Il a fallu une crise du pétrole pour que le grand public prenne conscience de l'importance pour l'économie mondiale de la disponibilité des matières premières et de la structure du prix de l'énergie. Ceux-ci ont toujours déterminé la base technologique, le développement et l'expansion de la chimie industrielle.

Dans aucun des secteurs de l'industrie, l'énergie et les matières premières ne jouent un rôle aussi décisif que dans l'industrie chimique. Toute fluctuation dans leur approvisionnement la touche doublement, celle-ci est, en effet, l'un des plus grands consommateurs industriels d'énergie, et de plus les substances naturelles d'origine fossile qui lui servent de matières premières sont à la base d'une gamme de produits qui font partie de notre vie quotidienne.

Les larges possibilités réactionnelles des mélanges $CO/H_2/CO_2$ ont été mise en évidence dès les années 1920. Le gaz de synthèse CO/H_2 permet d'obtenir soit des coupes d'hydrocarbures ou d'alcools à usage carburant, soit de façon sélective du méthanol.

Depuis cette époque de très nombreuses recherches ont été menées pour tenter de s'affranchir de cette dépendance pétrolière. Celles-ci s'appuient généralement sur le monoxyde de carbone ou mettent en oeuvre le gaz de synthèse conduisant à des produits oxygénés.

La chimie des grands intermédiaires semble aujourd'hui économiquement liée au prix du monoxyde de carbone et donc à son extraction. Le gaz de synthèse d'où est extrait le monoxyde de carbone est produit par gazéification du charbon (Winkler, Koppers-Totzek ou Lurgi), par craquage de gaz naturel ou de pétrole (réformage à la vapeur ICI, BASF...).

L'oxyde de carbone et l'hydrogène sont, sous forme de gaz de synthèse ou individuellement d'importants matériaux de base pour la chimie industrielle. Ce sont les plus petites molécules réactives de la synthèse organique, qui jouent un rôle fondamental dans l'élaboration de nombreux produits organiques d'importance industrielle.

Les gaz des convertisseurs produits sur les complexes sidérurgiques tels celui de Sollac à Dunkerque contiennent environ 75% de CO. Utilisés actuellement comme combustibles, ils mériteraient d'être valorisés comme matière première chimique.

Le formiate de méthyle, vecteur de CO, pourrait être l'indispensable liaison entre le gaz d'aciérie et les grands intermédiaires commercialisables.

Après avoir étudié la synthèse de ce composé à partir du méthanol et de CO, le laboratoire a développé une chimie qui permettrait l'utilisation du formiate de méthyle dans la préparation des grands intermédiaires organiques.

Contexte:

Durant ces trois années, deux brevets ont été déposés faisant état de synthèses sélectives d'acétaldéhyde[1] et d'acétate de méthyle[2] à partir du formiate de méthyle à l'aide d'un système catalytique homogène mettant en oeuvre des composés du rhodium modifiés par des iodures alcalins en milieu N-méthylpyrrolidone (éq. 1 et 2):

$$HCOOCH_3 + CO \longrightarrow CH_3CHO + CO_2 \qquad \text{éq.1}$$

$$2\ HCOOCH_3 \longrightarrow CH_3COOCH_3 + \text{"HCOOH"} \qquad \text{éq.2}$$

Après une approche bibliographique où nous présentons les différentes réactions connues du formiate de méthyle, le système catalytique conduisant à ces composés sera étudié en détail, les domaines d'application des réactions seront définis dans une étude cinétique.

Un quatrième chapitre illustrera la versatilité du formiate de méthyle.

En conclusion, nous proposerons un mécanisme en s'appuyant sur les réactions effectuées à l'aide de molécules marquées au deutérium ou au ^{13}C.

BIBLIOGRAPHIE INTRODUCTION

(1) J. CORDIER, B. DUSSART, Y. CASTANET, S. MELLOUL, F. PETIT et A. MORTREUX ; "Procédé de préparations d'aldéhydes", USINOR ACIERS, B.F. 8710044

(2) J. CORDIER, Y. CASTANET, S. MELLOUL, F. PETIT et A. MORTREUX; "Procédé de préparation d'acétate de méthyle à partir de formiate de méthyle", SOLLAC, B.F. 8805462

PLAN

INTRODUCTION

CHAPITRE I:

Approche bibliographique p.4

CHAPITRE II:

Approche catalytique p.27

CHAPITRE III:

Approche cinétique p.57

CHAPITRE IV:

Approche économique p.90

CHAPITRE V:

Approche mécanistique p.108

CONCLUSION p.143

ANNEXES p.145

CHAPITRE I

Approche bibliographique

CHAPITRE I

A- LES SYNTHESES DU FORMIATE DE METHYLE:

A-1 Catalyse hétérogène:

A-1-1 Méthanol
A-1-2 Condensation du formaldéhyde
A-1-3 Hydrogénation du monoxyde de carbone

A-2 Catalyse homogène:

A-2-1 Carbonylation du méthanol
A-2-2 Autres

B- LES DIVERSES TRANSFORMATIONS DU FORMIATE DE METHYLE

B-1 Réaction avec possible décomposition du formiate en méthanol:

A-1-1 Carbonate de diméthyle
A-1-2 Propionate de méthyle
A-1-3 Acide acétique

B-2 Réactions propres au formiate de méthyle:

B-2-1 Diphosgène
B-2-2 Glycolate
B-2-3 Acétaldéhyde et éthanol
B-2-4 Homologation

C- LES VOIES D'ACCES A L'ACETALDEHYDE:

C-1 Oxydation de l'éthylène
C-2 Déshydrogénation de l'éthanol
C-3 Oxydation d'hydrocarbures C3/C4
C-4 Homologation du méthanol:

C-4-1 Nature du catalyseur
C-4-2 Nature des promoteurs
C-4-3 Paramètres physiques
C-4-4 Mécanisme

APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE

LE FORMIATE DE METHYLE : UN INTERMEDIAIRE VERSATILE

Utilisé industriellement comme un intermédiaire de synthèse organique du diméthylformamide ou de l'acide formique, le formiate de méthyle devrait voir son importance grandir.

A- LES SYNTHESES DU FORMIATE DE METHYLE:

Le formiate de méthyle a fait l'objet de diverses synthèses dont la plupart utilise le méthanol en tant que produit de base (*schéma N°I,1*):

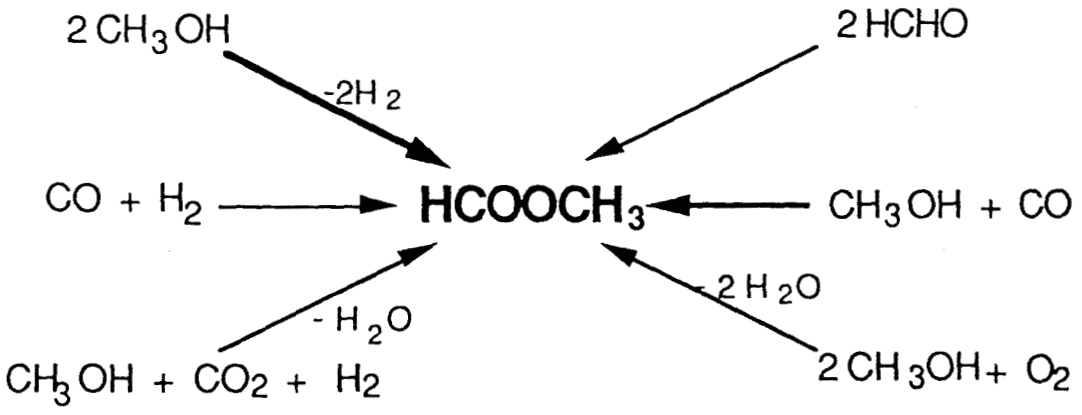


Schéma N°I,1: **Les synthèses du formiate de méthyle**

Dès 1920, H.F. WILLKIE (U.S. Industrial Alcohol Co.) met au point un mode de préparation par catalyse hétérogène à partir du méthanol. Le procédé en phase homogène est breveté en 1925 par B.A.S.F. et industrialisé quelques années plus tard.

A-1 Catalyse hétérogène:

A-1-1 Méthanol:

Déshydrogénation du méthanol:

Le principe de cette synthèse est la déshydrogénation du méthanol en phase vapeur passé sur lit catalytique à base de cuivre à 210-280°C[1]:

$$2\,CH_3OH \xrightarrow{Cu} HCOOCH_3 + 2\,H_2 \quad \Delta H° = 98{,}9\ kJ/mole$$

ou sur d'autres catalyseurs:

Cu/Zr/Zn; T=285°C; P=1 atm; Sélectivité en formiate= 100%[2].
Cu et Cr/Mn ou Mg[3].
Cu et Zn sur silice[4].
$CuO/ZnO/Al_2O_3$/Cu(phosphate)/chlorure, récemment alcalin/alcalino terreux: 50% de conversion; 90% de sélectivité et une productivité de 3000g/h/l[5].

Oxydation du méthanol:

$$2\,CH_3OH + 1/2\,O_2 \longrightarrow HCOOCH_3$$

sur catalyseur à base d'argent
sur SnO_2/MoO_3 à 160°C[6].

A-1-2 Condensation du formaldéhyde:

La réaction de TISCHENKO appliquée au formaldéhyde s'écrit:

$$HCHO \longrightarrow HCOOCH_3 \quad \Delta H° = -146{,}4\ kJ/mole$$

Elle peut être effectuée plus efficacement en phase vapeur:

à 230°C et à pression élevée sur Cu/Zn ou Cu/Si[7].
à 160°C et à pression atmosphérique sur Fe/W[8].

A-1-3 Hydrogénation du monoxyde de carbone:

Il est possible d'obtenir à partir du gaz de synthèse un mélange de méthanol et de formiate de méthyle[9]:

$$2\,CO + 2\,H_2 \xrightarrow{Cu/ZnO/Al_2O_3} HCOOCH_3 \quad \Delta H° = 157{,}2\ kJ/mole$$

mais ce mode de synthèse ne trouve pas d'application industrielle.

A- 2 Catalyse homogène:

La voie de synthèse la plus connue en phase homogène est la carbonylation du méthanol.

A-2-1 Carbonylation du méthanol:

Catalyse basique:

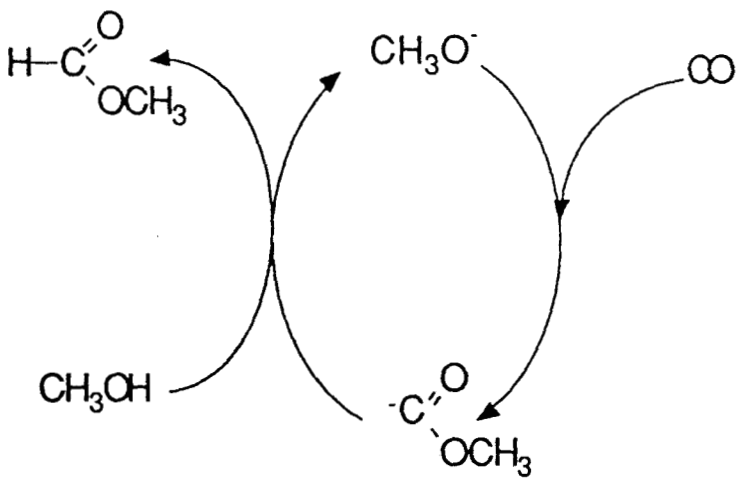
Cette carbonylation est catalysée par une base forte: $NaOCH_3$ (2% en masse)[10]:

$$CH_3OH + CO \longrightarrow HCOOCH_3 \qquad \Delta H° = -29{,}1\ kJ/mole$$

les performances de cette synthèse industrielle sont:

conversion en méthanol: 30%
99% de CO converti à 80°C sous 45 bars
productivité maximale: 800g/h/l.

Le mécanisme s'écrit:



Il est aussi possible de passer par la réaction de gaz à l'eau pour carbonyler le méthanol à 125°C sous 52 bars de CO_2/H_2[11]:

$$CO_2 + H_2 \xrightarrow{Ru_3(CO)_{12}} CO + H_2O$$

$$CH_3OH + CO \longrightarrow HCOOCH_3$$

d'où $$CH_3OH + CO + H_2 \longrightarrow HCOOCH_3 + H_2O$$

Catalyse au platine:

HEAD et TABB ont mis au point un système à base de platine ($PtCl_2(Ph_3)_2$) à 110-180°C, sous 110-230 bars de CO en milieu N-éthylpipéridine[12].

Les réactions à partir du formaldéhyde (TISCHENKO)[13] et de gaz de synthèse[14] sont aussi possibles en phase homogène.

Le formiate de méthyle peut être considéré comme stockage potentiel du monoxyde de carbone pur :

La réaction de carbonylation étant réversible[15]

$$HCOOCH_3 \underset{110°C}{\overset{80°C}{\rightleftharpoons}} CH_3OH + CO$$

Il est simple d'utilisation car liquide dans les conditions normales. Il présente une grande réactivité que nous nous proposons de développer dans cette seconde partie.

B- LES DIVERSES TRANSFORMATIONS DU FORMIATE DE METHYLE

Utilisé industriellement comme intermédiaire de synthèse organique de diméthylformamide[16] ou d'acide formique[17], le formiate de méthyle permet potentiellement d'accéder à d'autres grands intermédiaires organiques: acide acétique, glycolate, propionate de méthyle, diméthylcarbonate, formiate d'éthyle, éthanol... (*schéma N°I,2*)

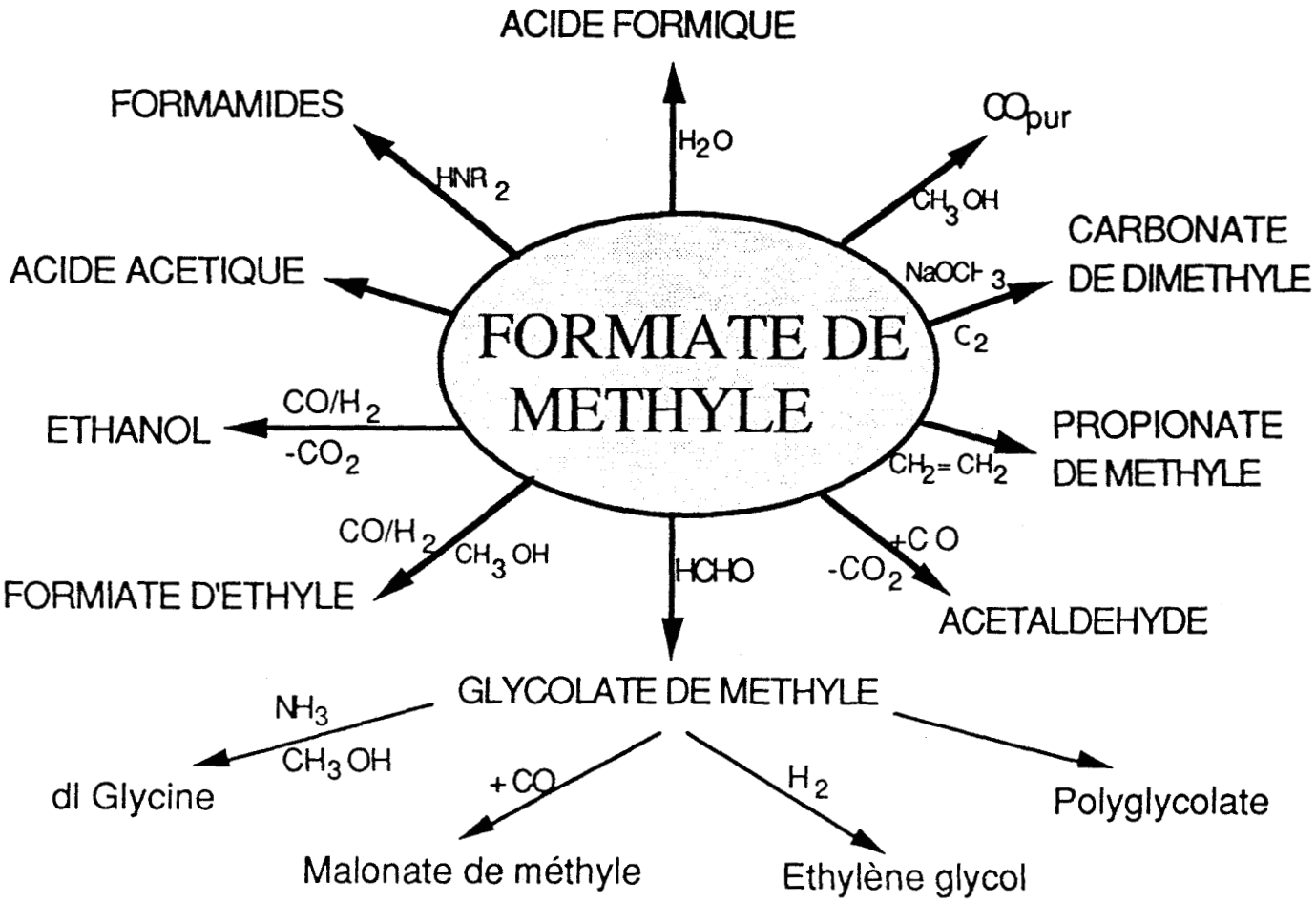


Schéma N°I,2 : **Le formiate : un intermédiaire stratégique en synthèse organique**

La synthèse de certains de ces produits a déjà été rapportée à partir du méthanol dans des conditions similaires ce qui permet de supposer que les transformations en acide acétique, propionate de méthyle et carbonate de diméthyle à partir du formiate pouvaient se faire via le méthanol par exemple :

isomérisation du formiate

$$HCOOCH_3 \longrightarrow CO + CH_3OH$$

$$CO + CH_3OH \longrightarrow CH_3COOH$$

$$\text{d'où} \qquad HCOOCH_3 \longrightarrow CH_3COOH$$

Il paraît ainsi possible de remplacer le système CH_3OH + CO par du formiate de méthyle et éviter ainsi l'utilisation du monoxyde de carbone, mesure qui pourrait avoir un intérêt économique.

Les autres voies de transformation du formiate de méthyle : diphosgène, glycolate, formiate d'éthyle et éthanol font appel à des réactions spécifiques au formiate de méthyle.

B-1 Réaction avec possible décomposition préalable du formiate en méthanol:

B-1-1 Carbonate de diméthyle:

En présence de sélénium métallique et de méthanolate de sodium dans le THF, le formiate conduit au carbonate de diméthyle à la température ambiante[18] :

$$HCOOCH_3 + NaOCH_3 + 1/2\ O_2 \xrightarrow{Se} (CH_3O)_2CO + NaOH$$

Cette voie de transformation est le seul exemple dans lequel le radical méthoxy est ajouté au carbone de "tête" du formiate de méthyle.

Une synthèse similaire de carbonate de diméthyle est réalisée à partir de méthanol[19] :

$$CH_3OH + CO + NaOCH_3 + 1/2\ O_2 \xrightarrow{Cu} (CH_3O)_2CO + NaOH$$

Le carbonate de diméthyle trouve usage comme solvant et comme intermédiaire où il peut remplacer le phosgène dans la synthèse de polycarbonate ou sulfate de diméthyle en chimie fine.

B-1-2 Propionate de méthyle

L'éthylène réagit sur le formiate de méthyle en présence de monoxyde de carbone pour fournir du propionate de méthyle :

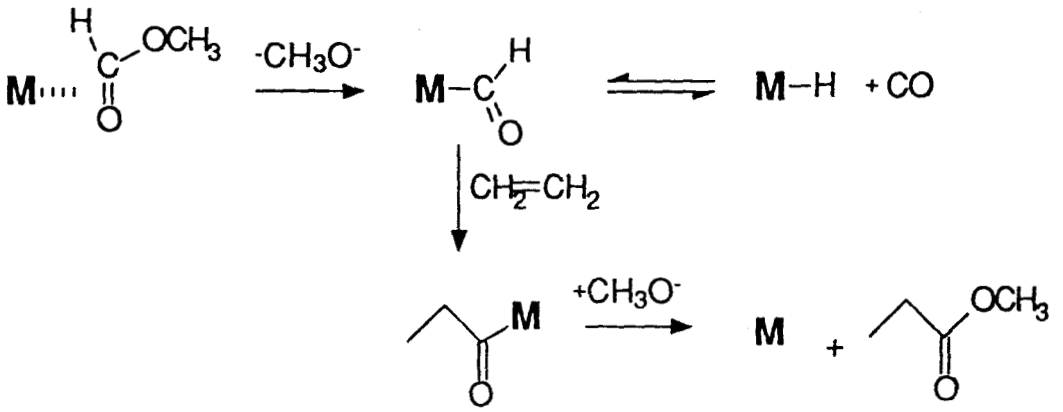
$$CH_2 = CH_2 + HCOOCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2COOCH_3$$

Cette réaction mise en oeuvre à 100-200 °C, à des pressions d'éthylène supérieures à 10 bars dans des solvants polaires, est catalysée par des complexes du ruthénium ou d'iridium en présence de phosphines[20].

Les auteurs postulent que le mécanisme de la catalyse au ruthénium passe par une décomposition du formiate ce qui nous ramènerait à des intermédiaires similaires au cas du méthanol[21]:

$$CH_2 = CH_2 + CO + CH_3OH \longrightarrow CH_3CH_2COOCH_3$$

Mécanisme proposé :



De récents travaux font état de l'extension de cette réaction aux oléfines d'ordre supérieur en utilisant un système catalytique similaire[22]:

$$HCOOCH_3 + RCH = CH_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CHCOOCH_3 \\ \diagup \\ R \end{matrix} + RCH_2CH_2COOCH_3$$

Cette synthèse de propionate de méthyle à partir de formiate est relativement peu réactive. Des récents travaux effectués dans notre laboratoire ont montré qu'il est possible d'en améliorer fortement l'activité[23] par l'utilisation d'un système catalytique plus approprié .

B-1-3 Acide acétique

La réaction d'isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique est connue depuis 30 ans déjà, elle se déroule en présence d'un métal de transition et d'un promoteur iodé sous pression de monoxyde de carbone:

$$HCOOCH_3 \longrightarrow CH_3COOH$$

Le rhodium et l'iridium sont les catalyseurs les plus actifs , l'iodure de méthyle est le promoteur iodé le plus approprié et les solvants les plus courants sont les acides carboxyliques, sous pression de monoxyde de carbone de quelques bars seulement (avec Ir) et une température située entre 190-200°C[24].

Les systèmes catalytiques et les conditions réactionnelles permettant cette isomérisation sont réunis dans le *tableau N°I,1.*

Tableau N°I,1: LES SYSTEMES CATALYTIQUES ACTIFS DANS L'ISOMERISATION DU FORMIATE DE METHYLE EN ACIDE ACETIQUE

Catalyseurs	Solvants	Promoteurs	Pco bar	T°C	t (h)	Conv. molaire	Sélectivités CH_3COOH	Sélectivités CH_3CHO	Product. (tr/h)
$Ru(acac)_3$	CH_3COOH	CH_3I/PPh_3	20	185	1	36%	100	0	173
CoI_2	NMP	LiI	150	230	1	94%	100	0	43
$RhCl(PPh_3)_3$	-	CH_3I	15	200	2	95%	100	0	448
$Ir(COD)Cl$	$CH_3CH_2COOH_3$	CH_3I	1	190	5	76%	100	0	168
$NiCl_2$	$PhCOCH_3$	CH_3I	10	180	2	95%	100	0	14
$Pd(OAc)_2$	-	CH_3I	50	200	3	86%	100	0	42
$IrCl_3$	-	CH_3I	70	235	4	99%	100	0	500
$RhCl(PPh_3)_3$	-	CH_3I	33	200	4	94%	100	0	235
$RuCl_3$	-	CH_3I	250	220	4	86%	67	33	15
$Pd(acac)_2$	-	CH_3I	70	230	24	29%	12	88	5
$Co(OAc)_2$	-	CH_3I	200	200	6	4%	17	83	4

F.J. Bryant[25] suppose une décarbonylation du formiate de méthyle suivi d'une carbonylation du méthanol en acide acétique ; il est vrai que nous sommes dans des conditions semblables à celles de la carbonylation du méthanol :

$$HCOOCH_3 \longrightarrow CO + CH_3OH$$
$$CO + CH_3OH \longrightarrow CH_3COOH$$

Le processus en continu est étudié actuellement par Japan Gas Chemical Co. et les premiers résultats sont prometteurs[26].

On relève aussi dans la littérature l'isomérisation du formiate de méthyle catalysée par des complexes de rhodium ou ruthénium, en présence d'acide iodhydrique comme promoteur, la N-méthylpyrrolidone étant le solvant de carbonylation[27].

B-2 Réactions propres au formiate de méthyle

B-2-1 Diphosgène

La chloration du formiate de méthyle sous radiation U.V. donnant du formiate de trichlorométhyle (diphosgène) :

$$HCOOCH_3 + 4\,Cl_2 \longrightarrow ClCOOCCl_3 + 4\,HCl$$

est rapportée dès 1919 par V. Grignard[28].

Le diphosgène est liquide (27,5°C) et donne facilement, thermiquement et/ou catalytiquement, du phosgène. Ce produit peut être considéré comme un stockage de phosgène qui est difficilement transportable et manipulable.

Il faut rappeler que le phosgène est l'intermédiaire de synthèse des isocyanates.

B-2-2 Glycolate

La réaction du formiate de méthyle avec le formaldéhyde en présence d'acide sulfurique et d'acide organique comme catalyseur entre 70 et 200°C à pression atmosphérique s'écrit[29] :

$$HCOOCH_3 + H_2CO \longrightarrow CH_2OHCOOCH_3$$

Le glycolate peut être alors hydrogéné sur du cuivre avec un très bon rendement (95%) en éthylène glycol :

$$2\,H_2 + CH_2OHCOOCH_3 \longrightarrow CH_2OHCH_2OH + CH_3OH$$

Le procédé industriel de synthèse d'éthylène glycol, à base d'éthylène est tributaire du prix de ce dernier. Les conditions relativement douces de cette synthèse permettent de conférer à ce procédé un intérêt économique.

De plus, le glycolate est un intermédiaire potentiel de malonate de méthyle utilisé pour préparer des pesticides et produits pharmaceutiques par carbonylation :

$$CH_2OHCOOCH_3 + CO \longrightarrow CH_2(COOH)COOCH_3$$

Le glycolate peut aussi mener à l'aminoacide de la dl-glycine

$$CH_2OHCOOCH_3 + NH_3 \longrightarrow CH_2NH_2COOH + CH_3OH$$

B-2-3 Acétaldéhyde et éthanol

Deux brevets japonais font état de synthèse d'éthanol à partir de formiate de méthyle:

$$3\,HCOOCH_3 + CO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH + CH_3CHO + CH_3OH + 2\,CO_2$$

La première synthèse est décrite en présence d'iodure, sous 150 bars de CO/H_2 en milieu N-méthylpipéridinone à 220°C mais l'acide formique est le produit majoritaire (46%). La sélectivité en acétaldéhyde atteint 41%[30].

La seconde synthèse de Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc. se déroule en présence d'amide (N-méthylpyrrolidone) de catalyseurs à base de ruthénium alcalin ou alcalinoterreux et d'halogénures (LiBr) à 180°C sous 250 bars de CO/H_2[31] :

B-2-4 Homologation du formiate de méthyle

L'homologation du formiate de méthyle en formiate d'éthyle est catalysée par du ruthénium en présence de promoteur (iode) et de triphénylphosphine.

Cette réaction se déroule à des pressions en CO/H_2 supérieures à 150 bars et des températures supérieure à 180°C. Il semble d'après les auteurs que le produit primaire de la réaction soit l'éthanol suivi d'une transestérification.

$$HCOOCH_3 + CO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH + CO_2$$

$$HCOOCH_3 + CH_3CH_2OH \longrightarrow HCOOCH_2CH_3 + CH_3OH$$

---

soit $2\,HCOOCH_3 + CO + H_2 \longrightarrow HCOOCH_2CH_3 + CH_3OH + CO_2$

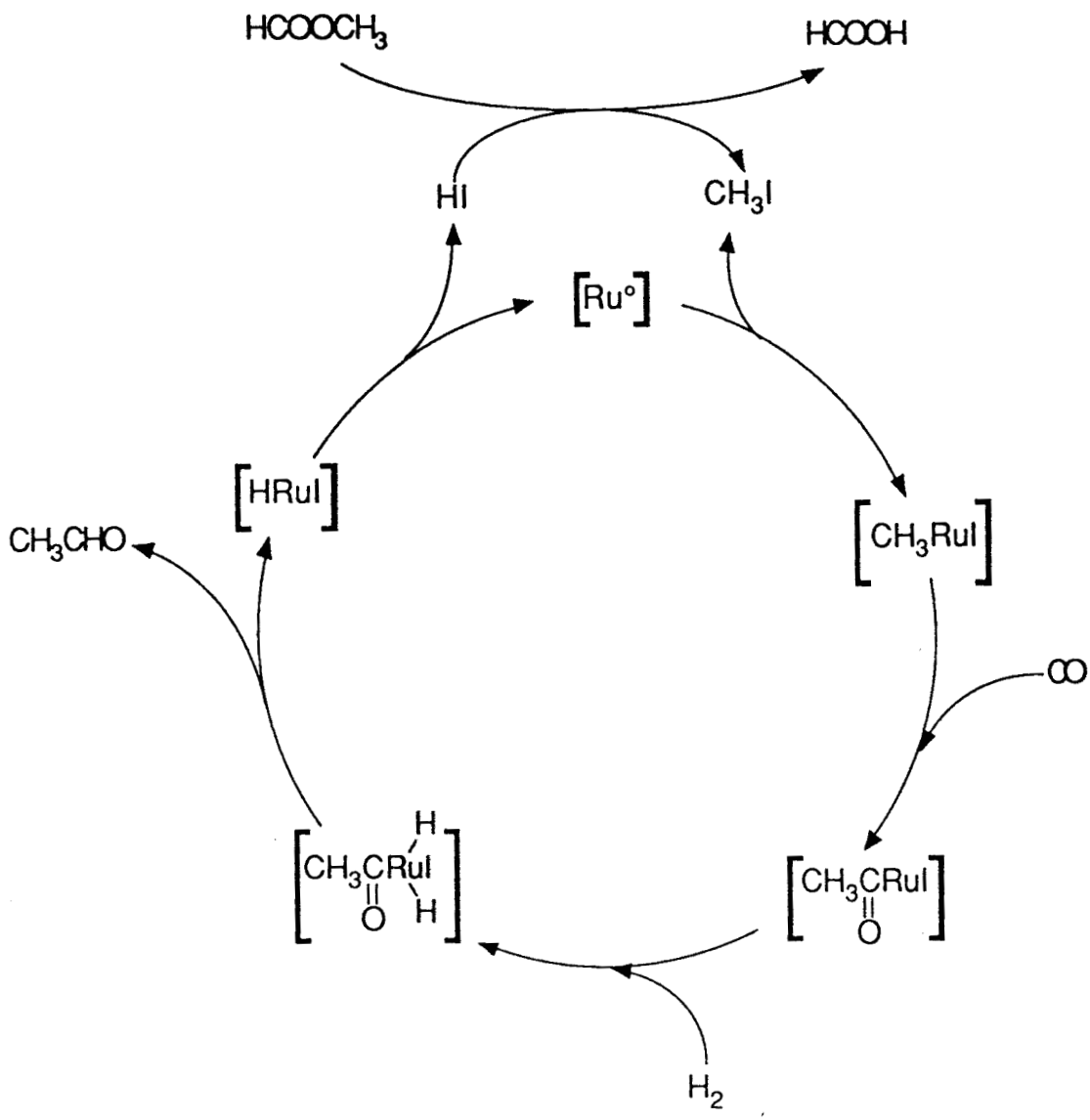
Il existe d'autre part une différence de réactivité entre les réactions d'hydrocarbonylation du méthanol et du formiate[32] :

$$HCOOCH_3 + CO + H_2 \xrightarrow{Ru} CH_3CH_2OH + CO_2$$

$$CH_3OH + 2\,CO + 2\,H_2 \xrightarrow{Co+Ru} CH_3CH_2OH + CO_2$$

Celle à partir du méthanol est moins réactive. De plus les systèmes catalytiques utilisés pour ces deux synthèses sont différents: système au cobalt dans le cas méthanol et au ruthénium pour le formiate. Le cobalt ne joue aucun rôle dans l'homologation du formiate de méthyle.

Le mécanisme proposé est présenté sur le *schéma N°I,4.*



$$HCOOH_3 + CH_3CHO \xrightarrow{Ru} CH_3CH_2OH + CO_2$$

Bilan:

$$HCOOCH_3 + CO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH + CO_2$$

Schéma N° I,4: **Cycle catalytique proposé pour la carbonylation réductrice de formiate de méthyle en éthanol**[32].

La synthèse d'acétaldéhyde à partir de formiate de méthyle n'a jamais été décrite dans la littérature.

Afin d'achever cette approche bibliographique, il a paru intéressant d'étudier les principales voies d'accès à l'acétaldéhyde.

C- SYNTHESES DE L'ACETALDEHYDE

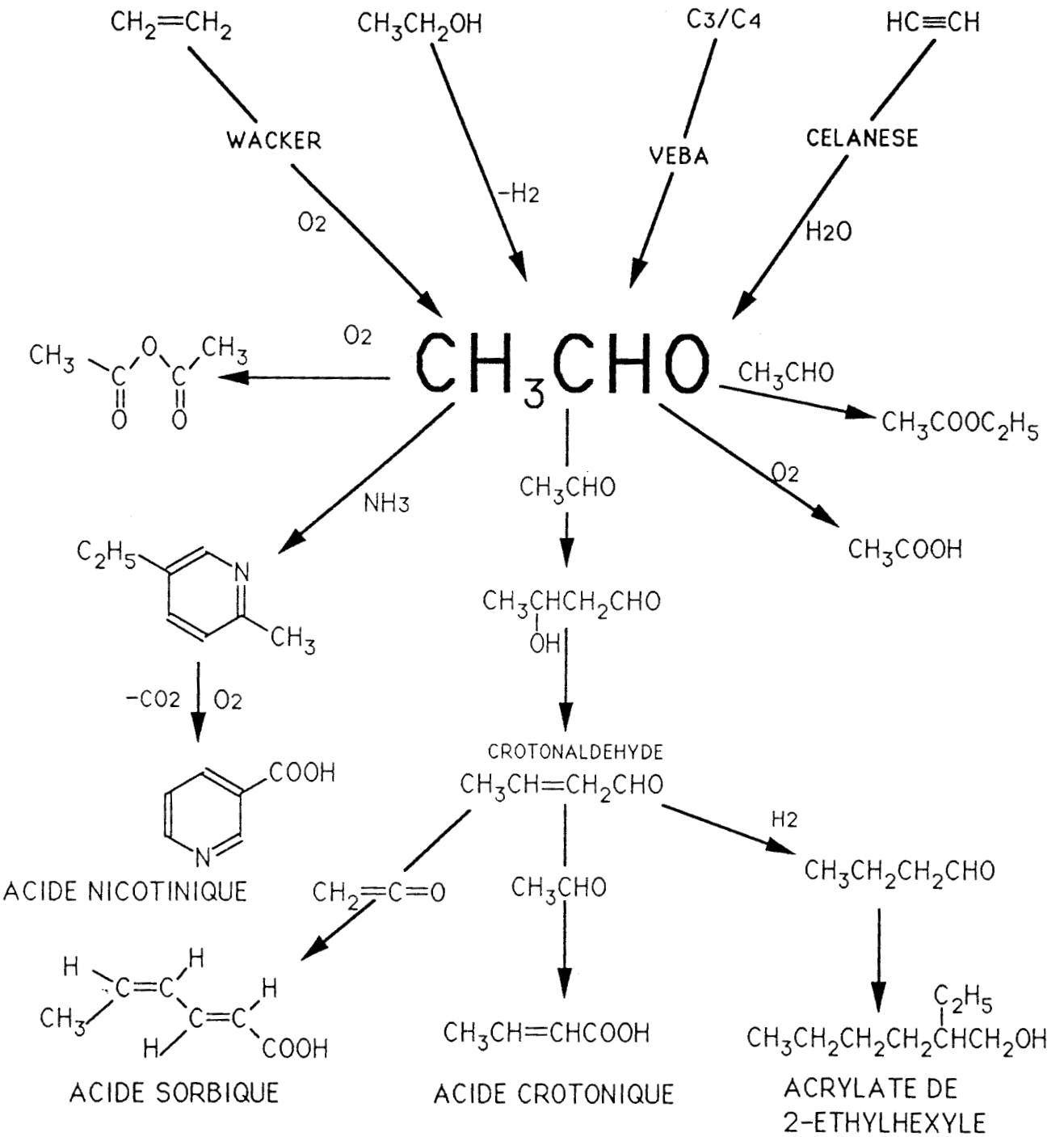


Schéma N°I,5: **Synthèses et potentialités de l'acétaldéhyde**

C-1 Oxydation à base d'éthylène

Le procédé d''oxydation partielle de l'éthylène en acétaldéhyde aujourd'hui exploité dans le monde entier remonte à une observation faite dès 1894 par F.C. Philips suivant laquelle les sels de Platine ou de Palladium permettent d'oxyder sélectivement et stoechiométriquement l'éthylène en acétaldéhyde et sont eux-même réduits à l'état de métal. La découverte décisive par Schmidt pour Wacker Chemie d'un système Redox, permettant de réoxyder le Palladium ainsi que la mise au point par Wacker et Hoechst de la technologie appropriée, permirent l'exploitation industrielle du procédé.

Celui-ci peut être schématisé sous la forme d'une oxydation directe exothermique en présence d'un catalyseur à deux composants :

$$H_2O + CH_2 = CH_2 + PdCl_2 \longrightarrow Pd^\circ + 2\,HCl + CH_3CHO$$

$$Pd^\circ + 2\,CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2\,CuCl$$

$$2\,CuCl + 1/2\,O_2 + 2\,HCl \longrightarrow 2\,CuCl_2 + H_2O$$

Bilan: $CH_2= CH_2 + 1/2\,O_2 \longrightarrow CH_3CHO \quad \Delta H^\circ = -58$ kcal/mole

La réaction se déroule dans un milieu gaz/liquide, à une pression de 3 bars (O_2 et C_2H_4) à 120-130°c en une seule étape.

C-2 Déshydrogénation de l'éthanol

Les procédés industriels font état cependant d'une oxydéshydrogénation sur des complexes d'argent ou de cuivre suivant la réaction :

$$C_2H_5OH + 1/2\,O_2 \longrightarrow CH_3CHO + H_2O \quad \Delta H^\circ = 20 \text{ kcal/mole}$$

La pression d'oxygène est de 3 bars, la température comprise entre 450 et 550°C.

C-3 Procédé à partir d'hydrocarbures C3/C4 :

L'oxydation partielle des coupes propane-butane conduit à des mélanges contenant de l'acétaldéhyde. La réaction est de type radicaire, elle se déroule sans catalyseur, à 425-460°C et sous 7 à 20 bars. Il existe aussi une variante en phase liquide qui utilise l'oxygène comme agent oxydant. Le fractionnement du mélange est réalisé après destruction des péroxydes au moyen d'une succession complexe et par conséquent coûteuse d'extractions et de distillations.

C-4 Homologation du méthanol

La première description de l'hydrocarbonylation du méthanol en acétaldéhyde date de 1919 :

$$CH_3OH + CO + H_2 \longrightarrow CH_3CHO + H_2O$$

La réaction est effectuée par H. Dreyfus en phase vapeur[33].

La réaction est reprise en phase liquide par les chimistes de BASF en 1941. Le méthanol est hydrocarbonylé à 215 °C sous 600 bars de CO/H_2 sur un catalyseur mixte cobalt-nickel[34].

La guerre, puis l'arrivée des produits pétroliers sur les marchés occidentaux dès 1945-47 ôtent tout intérêt économique à ce type de synthèse et provoquent l'arrêt des recherches; il faut attendre la crise pétrolière de 1973 pour que l'industrie s'intéresse de nouveau à la réaction.

La situation a considérablement évolué ces dix dernières années : on relève une dizaine de revues générales et plus de 60 brevets traitent spécifiquement de l'hydrocarbonylation du méthanol entre 1975 et fin 1982.

C-4-1 Catalyseurs

Catalyse au cobalt

L'hydrocarbonylation du méhanol peut être effectuée avec des catalyseurs à base de nickel, de fer, de manganèse, de ruthénium ou de rhodium.

Les réactions catalysées par le cobalt sont cependant, et de très loin, les plus nombreuses et celles qui donnent les meilleurs résultats. Le métal est rarement utilisé seul, on lui adjoint généralement des promoteurs, des ligands et/ou des co-catalyseurs qui augmentent son efficacité c'est-à-dire son activité et sa sélectivité. C'est ainsi que sont successivement apparus dans la littérature les systèmes cobalt-iode, puis les systèmes cobalt/iode/phosphine ou amine et enfin les systèmes cobalt/ruthénium/iode/phosphine.

Utilisé seul, sans promoteur iodé, le cobalt est peu actif et médiocrement sélectif en acétaldéhyde. L'addition d'un promoteur halogène augmente considérablement la vitesse de la réaction.

Autres catalyseurs

Fer - ruthénium

Cette catalyse au fer a permis à F.M. Feder et M.J. Chen de développer récemment une synthèse originale de l'éthanol[35] selon :

$$CH_3OH + 2\,CO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH + CO_2$$

La co-production d'eau qui accompagne généralement l'homologation est ici remplacée par une co-production de CO_2 plus facile à éliminer.

La réaction est effectuée en milieu basique à 200-210°C sous 300 bars. D'autres catalyseurs que le fer ont été essayés dans cette réaction : le rhodium, le ruthénium et le manganèse sont actifs.

Le système à base de ruthénium est composé d'iodure de méthyle et de triphénylphosphine et n'est pas sans rappeler celui utilisé par J.B. Keister et R. Gentile dans la synthèse de l'éthanol à partir de formiate de méthyle, décrit précédemment.

Cependant les productivités restent très faibles par comparaison au système au cobalt.

Rhénium-manganèse-rhodium :

Ces catalyseurs sont actifs en présence de promoteurs iodés à des températures supérieures à 200°C et sous 300 à 400 bars. Mais les productivités demeurent très faibles et non comparables au cobalt.

B-4-2 Nature des promoteurs (cas du cobalt):

La nature du promoteur iodé a une influence déterminante sur l'activité catalytique. Des études menées par Rhône-Poulenc ont montré que l'iodure de méthyle est beaucoup plus actif que les iodures ioniques.

Par regroupement deux à deux et recoupement des différents résultats sur la littérature, on peut classer ainsi au niveau de l'activité:

$$CH_3I \cong HI \cong I_2 > R_4N^+I^- \cong R_4P^+I^- > Ca^+I^- \cong K^+I^- \cong Na^+I^- > Li^+I^-$$

L'utilisation conjointe de deux types d'iodure covalent et ionique, provoque une accélération remarquable de la réaction. Cette synergie est par ailleurs vérifiée quelles que soient la nature de l'iodure ionique et de la concentration de l'iodure de méthyle[36].

Au niveau mécanistique, la synergie observée reflète le double rôle des promoteurs iodés : l'iodure de méthyle active le méthanol et les iodures ioniques servent à synthétiser l'espèce catalytique active.

Nature du ligand

Un grand nombre de ligands organiques ont été ajoutés au cobalt pour améliorer la sélectivité de l'hydrocarbonylation : les triaryl et trialkyl phosphines ou phosphites, arsines et stilbines ou les amines.

Pour expliquer les variations d'activité et/ou de sélectivité observées lors de l'addition d'une phosphine au système Co/CH_3I, il est généralement admis que la phosphine modifie l'environnement électronique et stérique du métal en format des espèces du type $HCo(CO)_n(PR_3)_m$ ou $ICo(CO)_n(PR_3)_m$[37].

Mais les phosphines peuvent aussi se quaternariser en présence d'iodure de méthyle :

$$CH_3I + PR_3 \longrightarrow CH_3PR_3^+ I^-$$

Cette réaction est connue pour être quantitative à 20°C[38].

Il est possible afin d'augmenter l'activité de la réaction d'ajouter un cocatalyseur essentiellement le ruthénium.

C-4-3 Paramètres physiques de la réaction :

Les paramètres physiques de l'hydrocarbonylation sont la température, la pression, le temps de séjour et la nature des solvants. L'augmentation de température se traduit par une augmentation de l'activité catalytique, une baisse de la sélectivité en acétaldéhyde.

L'augmentation de la pression totale a un effet positif sur l'activité et modifie peu les sélectivités.

Le temps de séjour est un paramètre important de la sélectivité ; il détermine notamment les propositions relatives d'aldéhyde et d'alcool.

Une synthèse spécifique de l'alcool ne sera généralement possible que pour des temps de séjour, donc des taux de transformation importants, alors que l'aldéhyde sera favorisé par les faibles durées.

L'étude de l'influence du solvant a montré que le milieu joue un rôle important sur l'activité du catalyseur et la sélectivité en acétaldéhyde.

C-4-4 Mécanisme :

Le mécanisme au cobalt est présenté sur le *schéma N°I,6*[39].

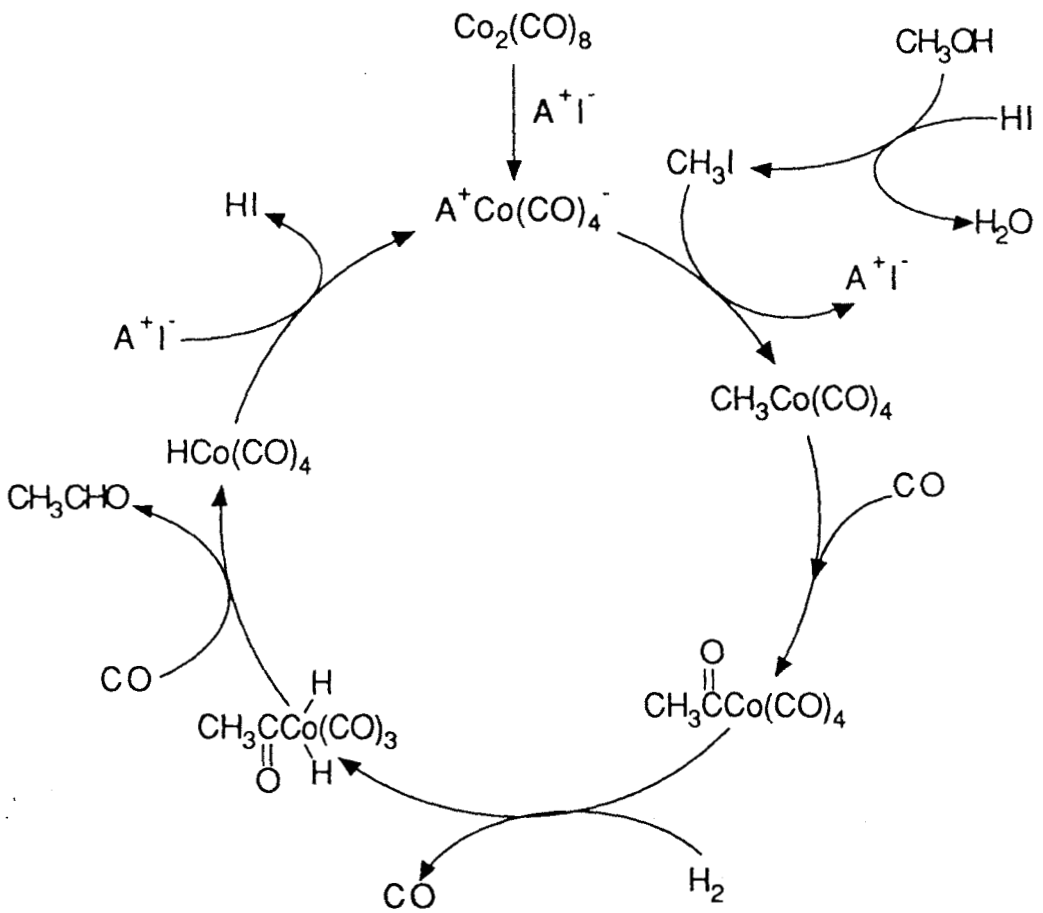


Schéma N°I,6: **Mécanisme réactionnel de l'hydrocarbonylation du méthanol: système au cobalt**

L'espèce catalytique proposée est $Co(CO)_4^-$

Le système amine-fer agit différemment et se rapproche du mécanisme de la réaction :

$$HCO_2CH_3 + CO + H_2 \longrightarrow C_2H_5OH + CO_2$$

Les auteurs supposent de plus que l'intermédiaire est le formiate de méthyle[39] :

$$CH_3OH + CO \longrightarrow HCO_2CH_3$$

$$HCO_2CH_3 + CO \longrightarrow CH_3CHO + CO_2$$

$$CH_3CHO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH$$

Le mécanisme est présenté sur le *schéma N°I,7.*

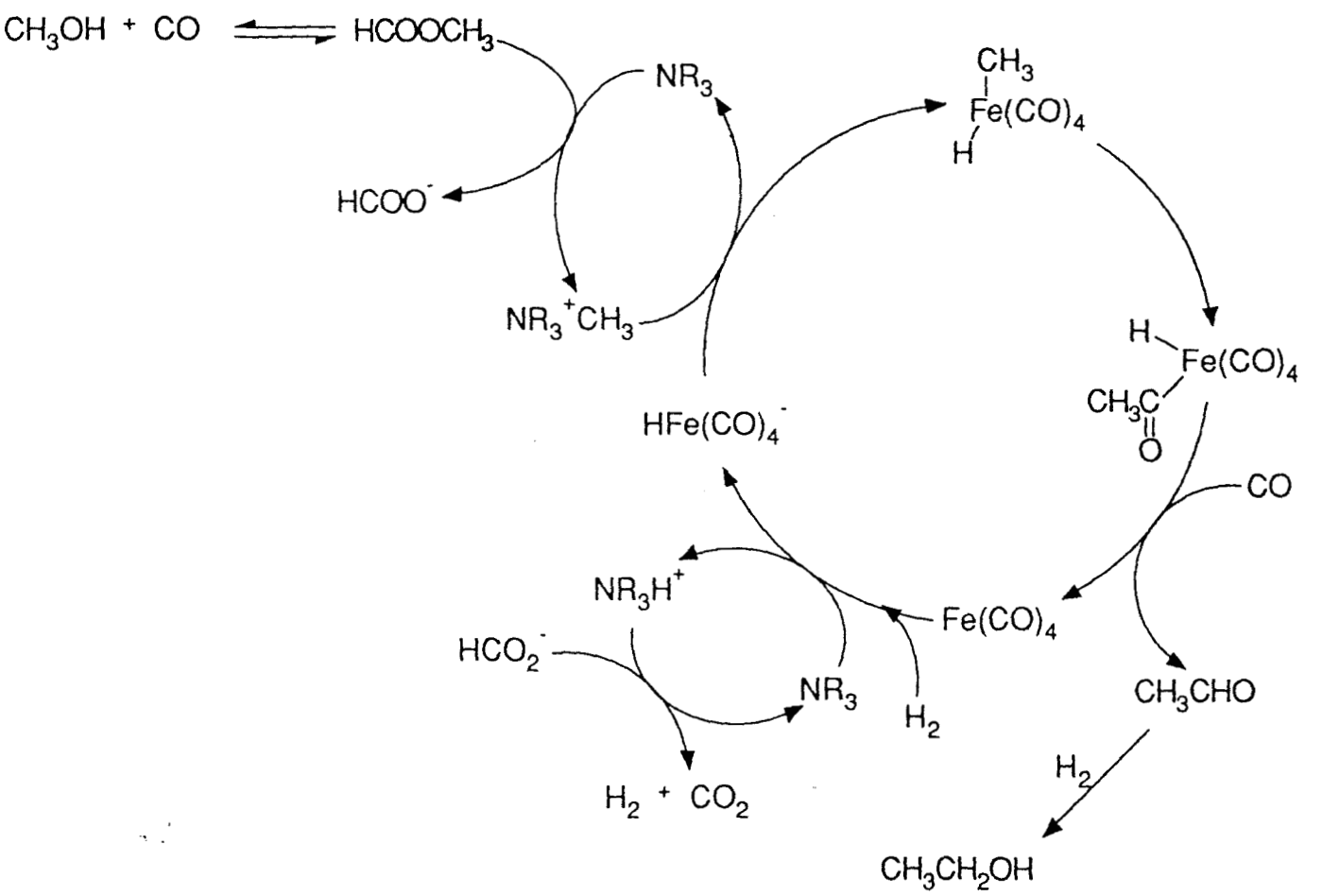


Schéma N°I,7: **Homologation du méthanol avec le système Fer-amine**

Les principaux brevets relatifs à cette réaction sont présentés dans le *tableau N°I,4* [40].

Tableau N°I,2: SYNTHESES D'ACETALDEHYDE A PARTIR DE METHANOL, FORMALDEHYDE, ACETATE DE METHYLE OU FORMIATE DE METHYLE

Procédés	Catalyseurs et Conditions Opératoires	Produits	Sélectivités[a] Rendements Liquide	Liq.+ Gaz	Productivités en tr/h
$CH_3OH + CO + H_2 \longrightarrow CH_3CHO + H_2O$					
RHONE-POULENC	$Ru_3(CO)_{12}$ + $Co_2(CO)_8$ + CH_3I + KI, 200°C et 25 MPa	CH_3CHO divers	83 17	- -	5511
EXXON	$Co_3Fe(CO)_{12}NR_4$ + CH_3I 220°C, 25MPa	CH_3CHO CH_3CH_2OH CH_3COOCH_3 divers	79 4 13 4	- - - -	515
GULF	$Co_2(CO)_6(AsR_3)_2$ 220°C, 28MPa	CH_3CHO CH_3CH_2OH CH_3OCH_3 divers	- - - -	56 15 6 23	32,4
	$Co_2(CO)_6(AsR_3)_2$ + I_2 220°C, 228 MPa	CH_3CHO CH_3CH_2OH CH_3OCH_3 divers	- - - -	53 18 7 22	50
	$Co_2(CO)_6(SbR_3)_2$ + I_2 220°C, 228 MPa	CH_3CHO CH_3CH_2OH CH_3OCH_3 divers	- - - -	29 32 10 29	25
	Co(II)Mésotétraphénylporphyrine + I_2 200°C, 28 MPa	CH_3CHO CH_3CH_2OH CH_3COOCH_3 divers	62,8 11,4 9,3 17	- - - -	50
$HCOOCH_3 + CO \longrightarrow CH_3CHO + CO_2$					
USINOR ACIERS	$RhCl_3.3\,H_2O$ + LiI/ NMP 180°C, 5 MPa	CH_3CHO CH_3OH divers	85 8 7	- - -	250
$HCOOCH_3 + CO + H_2 \longrightarrow CH_3CHO + CH_3CH_2OH + CH_3OH$					
MITSUBISHI GAS CHEMICAL	RuO_2 + LiBr/ NMP 180°C, 10,9MPa CO et 14,4 MPa H_2	CH_3CHO CH_3CH_2OH CH_3OH	34 34 32	- - -	79
$CH_3COOCH_3 + CO + H_2 \longrightarrow CH_3CHO + CH_3COOH$					
HALCON	$Pd(OAc)_2$ + $P(Bu)_3$ + CH_3I 160°C; 4 MPa	CH_3CHO divers	81 19	- -	7
$HCHO + CO + H_2 \longrightarrow CH_3CHO$					
NATIONAL DISTILLERS	(Ru(CO)Cl) 120°C; 24,5 MPa	CH_3CHO CH_3OH	26 9	- -	22

(a) La fraction gazeuse n'est pas toujours analysée, elle contient principalement du méthane.

Cette approche bibliographique nous a permis de mettre en évidence les potentialités connues du formiate de méthyle, les synthèses faisant appel au méthanol comme intermédiaire réactionnel ou faisant intervenir la réactivité intrinsèque de ce produit.

La synthèse sélective d'acétaldéhyde à partir du formiate de méthyle par carbonylation réductrice n'a jamais été décrite dans la littérature brevet.

Les synthèses industrielles d'acétaldéhyde sont rappelées dans cette approche et il semblerait que le procédé Wacker, fortement tributaire du prix de l'éthylène, puisse être un jour économiquement concurrencé par l'homologation du méthanol. Cette réaction a été détaillée longuement car elle a inspiré une grande partie des études qui suivent.

Il sera bon, au cours de l'analyse des résultats, de les comparer à ceux obtenus dans la littérature à partir du méthanol.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

(1) H.F. WILLKIE (U.S. Industrial Alcohol Co.) U.S. Patent: 1,400,195 (3/12/1921)

(2) Mitsubishi Gas Chemical Co, M. YONEOKA, M. OSUGI, Ger. Pat. 2753,634 (1978) .

(3) Daicel K.K., Jap. Pat. J5 3068-716 (1978)

(4) Mitsui Petrochemical Industry K.K., Jap. Pat. J5 3108-916

(5) Mitsubishi Gas Chemical, Brit. Pat. 1.546.004 (1979)

(6) A.Y. BULAKH, Y.G. MEDVEDVSKIKH et S.K. CHUCHMAROV, Vest. L'vov, Polite Khn. Inta, 149, 167 (1981)
M. AI, J. Catal., 77, 279 (1982)

(7) Chem. Techn. (Berlin) 19, 418 (1967)

(8) Appl. Catal. 9, 371 (1984)

(9) Chem. Techn. (Berlin), 17, 418 (1967)

(10) B.A.S.F. Brit. Patent 252.848 (1925)
A. AGUILO et T. HORLENKO, Hydrocarbon Process., 59, 120 (1980)

(11) D.J. DARENSBOURG, C. OVALLES et M. PALA, J. Am. Chem. Soc., 105, 5937 (1983)

(12) R.A. HEAD et M.I. TABB, J. Mol. Catal., 26, 149 (1984)

(13) J.S. BRADLEY, J. Am. Chem. Soc., 101, 7419 (1979)

(14) Coord. Chem. Rev., 43, 17 (1982)

(15) J.W. EVANS, N.W. Cant, D. L. TRIMM, M.S. WAINWRIGHT, Appl. Catal. 6, 355 (1983)

(16) A. AGUILO, T. HORLENKO, Hydrocarbon Process 59(11), 120 (1980)
J.B. LYNN, O.A. HOMBERG, J.A. SINGLETON (Bethleem Steel Corp.) U.S. Pat. 3,907,884 (23/9/75); Chem. Abstr.,84, 30444z (1976)
H. HOHENSCHUTZ, J. SCHMIDT, H. KIEFER (BASF) Ger. Pat. 2,744,313 (12/4/79); Chem. Abstr., 91, 56364t (1979)

(17) H. KIEFER, H. LANG dans "Ullmann's Enzyclopadie des Technichen Chemie" Verlag Chemie, Weinheim, 4th ed., Vol.11, 703 (1976)

(18) K. KONDO, N. SONODA, H.SAKURAI, Tetrahedron Lett., 803 (1974)
U. ROMANO, R. TESEI, M.M. MAURI, P. REBORA, Int. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19, 396 (1980)

(19) M.M. MAURI, U. ROMANO et F. RIVETTI, Quad. Ing. Chim. Ital., 21, 6 (1985)
F. RIVETTI et U. ROMANO, J. Organomet. Chem., 154, 323 (1978)

(20) R.L. PRUETT, P.L. BURK (Exxon Research and Engineering Co.) Eur. Pat. Appl. 92 350 (26/10/83); Chem. Abstr., 100, 51097c (1984)

(20) R.L. PRUETT, P.L. BURK (Exxon Research and Engineering Co.) Eur. Pat. Appl. 92 350 (26/10/83); Chem. Abstr., 100, 51097c (1984)
P. ISNARD, B. DENISE, R.P.A. SNEEDEN, J.M. COGNION, O. DURAL, J. Organomet. Chem., 256, 135 (1983)
(21) J.F. KNIFTON (Texaco Develop. Corp.): D.E. Offen 2,303,118 (2/2/72)
G. JENNER et G. BITSI, J. Mol. Catal., 40, 71-82 (1987)
(22) W. VEDA, T. YOKOYAMA, Y. MORIKAWA, Y. MORO-OKA et T. IKAWA, J. Mol. Catal., 44, 197 (1988)
(23) C. LEGRAND, D.E.A. Lille 1988
(24) W.H. Goombridge (British Celanese) Brit. Pat. 628 161 (23:4/49); Chem. Abstr., 44, 2548h (1950)
(25) F.J. BRYANT, W.R. JOHNSON, T.C. SINGLETON, Am. Chem. Soc., Pepr. Div. Petroleum Chem. 181, 193 (1973)
(26) N. ISOGAI (Japan Gas Chemical Co.): Ger. Pat. 2,026,031 (11/2/1971); Chem. Abstr. 74, 87418s (1971)
(27) M. ROPER, E.O. ELVEVOLL et M. LUTGENDORF, Erdöl und Kohle, Erdgas Petrochemie,38(1), 38 (1985)
(28) V. GRIGNARD, Compte-Rendu, 169, 1143 (1919)
(29) E.I. LEUPOLD, H.J. ARPE (Hoechst): Ger. Pat. 2,652,072 (24/5/1978); Chem. Abstr. 89, 108 182 n (1978)
(30) N. ISOGAI (Mitsubishi Gas Chemical Industry Co. Ltd) J.P. 73,04,003 (5 Feb. 1973) Appl. 70/98,308 (10 Nov. 1970)
(31) (Mitsubishi Gas Chemical Industry Co. Ltd) J.P. 59,104,329 et 84,104,329 (16 Jn. 1984) Appl. 82/213,645 (6 Déc. 1982)
(32) J.B. KEISTER et R. GENTILE, J. Organomet. Chem., 222, 143 (1981)
(33) H. DREYFUS, F.R. 697.726 (1929)
(34) B.A.S.F., D.E. 867849 (1941)
(35) M.J. CHEN, H.M. FEDER, J.W. RATHKE, S.A. ROTH et G. STUCKY, Ann. N. Y. Academ. Sci., 415, 152 (1983)
(36) G. DOYLE, J. Mol. Catal. 13(2), 237 (1981)
M. ROPER, J. Mol. Catal. 17(2-3), 315 (1982)
J. GAUTHIER-LAFAYE, R. PERRON et Y. COLLEUILLE, J. Mol. Catal. 17(2-3), 339 (1982)
(37) H. BAHRMANN et B. CORNILS, React. Struct.: Concepts Org. Chem., ("New Synth. Carbon Monoxide"), 11, 226 (1980)
(38) P. GUYER, H.R. FRIEDLI et A. GUYER, Chimia 13, 331 (1959)
R.F. HECK et D.S. BRESLOW, J. Am. Chem. Soc., 83, 4023 (1961)
R.F. HECK, J. Am. Chem. Soc., 85, 651 (1963)
(39) S.A. ROTH, G.D. STUCKY, H.M. FEDER, M.J.CHEN et J.W. RATHKE, Organometallics, 3, 708 (1984)
(40) P. CHAUMETTE et F. HUGUES, Revue de l'Institut Français du Petrole, Vol. 40, N°1, 91 (1985)

La recherche bibliographique a été fortement inspiré des ouvrages généraux qui suivent:

(41) J. GAUTHIER-LAFAYE et R. PERRON," Méthanol et carbonylation", Ed. Technip. (1986)
(42) M. ROPER," Oxygenated Base Chemical from Synthesis Gas", Erdöl und Kohle, Erdgas, 37(11), 506 (1984)
(43) T. HIRATANI et S. NOZIRI," C1 Chemistry Based on Methyl Formate", Vol. 17, N°6, 21 (1985)
(44) T. IKARASHI," Review on Derivatives of Methyl Formate", Vol. 12, N°8, 31 (1980)
(45) K. WEISSERMEL et H.J. ARPE, " Chimie Organique Industrielle", Ed. Masson (1981)
(46) W. KEIM, " Catalysis in C1 Chemistry", D. Reidel Publishing Co. (1983)
(47) WENDER et PINO, " Organic Synthesis via Metals Carbonyls, Vol. 2, Wiley Interscience (198)

CHAPITRE II

Approche catalytique

CHAPITRE II

A- LES CATALYSEURS:

A-1 Groupes VI B et VII B

A-2 Groupe VIII

A-3 Des complexes du cobalt

A-4 Les catalyseurs actifs

A-5 Complexes rhodiés: $RhClCO(L_2)$

B- LES PROMOTEURS:

B-1 Les halogénures ioniques:

B-1-1 Nature de l'halogène
B-1-2 Nature du contre-ion

B-2 Les halogénures covalents:

B-2-1 Nature de l'alkyle d'iodure
B-2-2 Nature de la phosphine
B-2-3 Les mélanges d'halogénure
B-2-4 Cas de l'iode et de HI

APPROCHE CATALYTIQUE

S'inspirant de l'hydrocarbonylation du méthanol en acétaldéhyde, nous avons cherché à étendre cette réaction au formiate de méthyle, en le considérant comme un condensé liquide de CO et de méthanol.

Dans une étude préliminaire, D. Vanhoye[1] avait montré que la conversion du formiate de méthyle en acétaldéhyde pouvait s'effectuer avec un catalyseur au rhodium, en présence d'iode en milieu N-méthylpyrrolidone[2] :

$$HCOOCH_3 + CO \xrightarrow[I_2/PPh_3/NMP,\ 160°C/100\ bars\ CO,\ 16\ h]{RhClCO(PPh_3)_2} CH_3CHO + CO_2$$

Nous avons donc entrepris une étude systématique des différents paramètres influant le cours de la réaction, dans la mesure où elle s'annonçait différente de l'hydrocarbonylation du méthanol.

La conjugaison des trois éléments : catalyseur (Rh), promoteur halogéné (iodé) et solvant activant (N-alkylpyrrolidone) s'est avérée indispensable à l'activation de cette réaction.

Dans ce premier chapitre, nous nous sommes intéressés à la nature du système catalytique.

A- LES CATALYSEURS

Dans notre approche bibliographique, nous avons passé en revue les différents systèmes catalytiques susceptibles d'activer le formiate de méthyle.

Nous avons repris les composants du système catalytique : promoteur iodé et solvant (la N-méthylpyrrolidone) et changé la nature du métal en essayant des éléments des Groupes VIB, VIIB ou VIII.

A-1 Groupes VIB et VIIB

Quelques métaux carbonyles des groupes VIB et VIIB ont été testés : Cr, W, Mn et Re dans les conditions de catalyse au rhodium. Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau N°II,1: REACTIVITES DE QUELQUES CATALYSEURS DES GROUPES VIB ET VIIB

N° Cond Opér.	Catalyseurs des groupes VIB et VIIB	t (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)			
				CH_3OH	CH_3CHO	CH_3COOCH_3	CH_3CH_2OH
1(a)	$Cr(CO)_6$	1	15	45	0	55	0
		6	28	26	4	70	0
2(a)	$W(CO)_6$	1	7,7	79	21	0	0
		6	32	89	11	0	0
3(b)	$W(CO)_6$	1	6	79	21	0	0
		6	56	51	19	30	0
4(c)	$Mn_2(CO)_{10}$	6	28	48	9	36	7
5(b)	$Re_2(CO)_{10}$	1	12,5	78	22	0	0
6(c)	$Re_2(CO)_{10}$	6	71	80	9	0	11

Conditions Opératoires

$(HCOOCH_3)$= 84 mmoles; (catalyseur)= 0,125 mmole en atome de métal; (NMP)= 50cc et T= 180°C
(a): (LiI)/(catalyseur)= 7 et Pco= 80 bars
(b): (LiI)/(catalyseur)= 7 et P_{CO+H_2}= 100 bars
(c): (LiI)/(catalyseur)= 22 et Pco= 80 bars.

Il ressort de cette comparaison qu'avec aucun de ces métaux, l'acétaldéhyde n'est le produit majoritaire. Le taux d'iodure ou la présence d'hydrogène ont très peu d'influence sur l'activité et la sélectivité de la réaction.

Il est bon de noter que la décomposition du formiate de méthyle en méthanol + CO est la réaction prédominante et que dans le cas du chrome, l'acétate de méthyle est le produit majoritaire.

A-2 Groupe VIII :

Les résultats obtenus précédemment nous ont conduit à élargir le champ d'investigation et à tester des métaux connus pour produire des aldéhydes : fer, cobalt, platine. Les résultats qui sont présentés dans le tableau suivant illustrent les différences de réactivité entre les systèmes :

Tableau N°II,2: REACTIVITES DE QUELQUES CATALYSEURS DU GROUPE VIII

N° Cond Opér.	Catalyseurs du groupe VIII	t (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)			
				CH_3OH	CH_3CHO	CH_3COOCH_3	CH_3COOH
7(a)	$Fe_2(CO)_9$	1	9	69	31	0	0
8(b)	$Fe_2(CO)_9$	5	15	51	18	31	0
9(b)	NiI_2	14	82,5	2	0	20	78
10(b)	$PdCl_2(PPh_3)_2$	6	19	24	20	56	0
11(b)	$PtCl_2(PPh_3)_2$	6	5	80	20	0	0
12(b)	CoI_2	1	40	0	0	2	98
13(a)	$Co_2(CO)_8$	6	46,5	5	0	15	85

Conditions Opératoires

($HCOOCH_3$)= 84 mmoles; (catalyseur)= 0,125 mmole en atome de métal ;
(NMP)= 50cc, T= 180°C et Pco=80 bars
(a): (LiI)/(catalyseur)= 5
(b): (LiI)/(catalyseur)= 15

Dans ces conditions de synthèse, les catalyseurs à base de palladium ou platine (*exp 10 et 11*) sont peu actifs. D'après la littérature, le fer catalyse l'hydrocarbonylation du méthanol en acétaldéhyde via le formiate de méthyle et en présence d'amine (*cf. étude bibliographique*).

Les systèmes catalytiques formés par le cobalt et le nickel produisent de l'acide acétique et de l'acétate de méthyle. On notera la différence de réactivité entre les deux complexes du cobalt et la performance de l'iodure de cobalt (*exp.12*) qui, en milieu N-méthylpyrrolidone, est plus actif que les résultats établis dans la littérature.

Les expériences intéressantes réalisées avec les complexes du cobalt, nous ont conduit à essayer de mieux comprendre le comportement du formiate vis-à-vis de ce métal en testant d'autres complexes. Le but de cette étude complémentaire était d'obtenir dans les conditions de notre synthèse, un système au cobalt actif.

A-3 Complexes du cobalt :

Dans les expériences précédentes, nous avons remarqué les comportements du cobalt à l'état +2 et 0, il a paru intéressant de compléter cette étude par les essais des complexes du cobalt à l'état -1 et +1. Le tableau qui suit présente ces différentes manipulations.

Tableau N°II,3: REACTIVITES DE QUELQUES COMPLEXES DU COBALT

N° Cond Opér.	Catalyseurs AU COBALT	t (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)			
				CH_3OH	CH_3CHO	CH_3COOCH_3	CH_3COOH
14(a)	$CoBr_2$	5	63,5	0	0	8	92
15(a,b)	$CoBr_2$	4	69	2	0	25	73
16(c,d)	$Sn(Co(CO)_4)_4$	6	54	0	0	18	82
17(e)	$CoBr(CO)_2(PMe_3)_2$	6	52	17	7	76	0
18(c)	$CoBr(CO)_2(PMe_3)_2$	6	87,5	0	1	13	86
19(d,e)	$CoBr(CO)_2(PMe_3)_2$	3	21,5	20	9	71	0
20(b,e)	$CoBr(CO)_2(PMe_3)_2$	6	18,5	33	0	62	0
21(f)	$CoBr(CO)_2(PMe_3)_2$	14	98	0	15	4	81

Conditions Opératoires

$(HCOOCH_3)$= 84 mmoles; (catalyseur)= 0,125 mmole; (NMP)= 50cc, T= 180°C et Pco=80 bars
(a): (LiI)/(catalyseur)= 2,5; (b): (PPh_3)/(catalyseur)= 5; (c): (LiI)/(catalyseur)= 1,5 ; (d): P_{CO+H_2}=100 bars; (e): (LiI)/(catalyseur)= 5; (f): (I_2)/(catalyseur)= 45

Il est clair qu'aucun complexe du cobalt testé dans les conditions de la carbonylation réductrice du formiate à base de rhodium n'est sélectif. Le produit majoritaire est toujours l'acide acétique, résultat déjà énoncé dans la littérature.

Nous avons vu dans notre approche bibliographique et lors de l'hydrocarbonylation du méthanol en acétaldéhyde que les phosphines amélioraient l'activité et la sélectivité. L'addition de phosphines, pouvant modifier l'environnement électronique du métal, ne donne, dans notre cas, aucun résultat probant (*exp. 15 et 20*). Il en est de même de l'utilisation de gaz de synthèse pouvant engendrer l'entité réactive $HCo(CO)_4$ (*exp. 16 et 19*).

Il ressort de cette étude des complexes au cobalt, deux expériences intéressantes, l'une produisant avec un système à base d'iode et de phosphines, de l'acétaldéhyde (*exp. 21*).

La seconde expérience inédite est la 17 qui est en fait une synthèse sélective d'acétate de méthyle à partir de formiate de méthyle.

Les autres catalyseurs testés n'ont pas produit, dans les conditions de la réaction qui est notre centre d'intérêt, d'acétaldéhyde de façon sélective. Les deux derniers paragraphes seront réservés aux complexes actifs et nous pourrons ainsi comparer leurs activités catalytiques.

A-4 Les catalyseurs actifs

Les seuls catalyseurs actifs à ce jour dans la carbonylation réductrice du formiate de méthyle en acétaldéhyde se sont révélés être les complexes du rhodium, ruthénium et iridium.

Le tableau qui suit, dresse la liste les différents complexes actifs de ces métaux et donne leurs performances, notamment activités molaire et massique. Il est bon de noter que le système composé de rhodium et d'iodure en milieu N-méthylpyrrolidone est connu dans la littérature pour activer l'isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique[3]. Nous reprendrons plus tard cette remarque en essayant de distinguer les conditions des deux différents systèmes.

Tableau N°II,4: REACTIVITES DE QUELQUES COMPLEXES ACTIFS

N°	Catalyseurs actifs: Ru, Ir et Rh	Conv. molaire (%)	Conv. Inst. (%) (0,1)	Séle. Inst. (%) (0,1)	Sélectivités molaires (%) CH_3OH	CH_3CHO	autres	Productivités molaire et massique tr/h	g/h/l
22	$RuCl_3$	45,7	31	95	15	85	0	342	65
23	RuO_2	19	7,3	50	61	39	0	80	15
24	$IrClCO(PPh_3)_2$	33,5	20	92	30	70	0	220	42
25	$RhCl_3,3H_2O$	35	18,2	88	15	70	15(a)	200	38
26	$Rh_6(CO)_{16}$	33	19,1	88	14	86	0	210	40
27	$Rh_2Cl_2(CO)_4$	41	22,7	87	15	85	0	250	49
28	$RhBr(PPh_3)_3$	39,2	27,7	92	11	83	6	305	59
29	$RhClCO(PPh_3)_2$	46	25	75	17	64	19(b)	275	53

Conditions Opératoires :

($HCOOCH_3$)= 135 mmoles; (catalyseur)= 0,125 mmole; (NMP)= 20cc, T= 180°C
(LiI)/(catalyseur)= 15 et Pco avant chauffage =70 bars
(a): acétone
(b): butanal

Les données exprimées dans le tableau précédent tiennent compte simplement de la phase liquide. La phase gazeuse contient essentiellement du CO_2 et du CH_4. Pour les complexes du rhodium, le rapport molaire CO_2/CH_4 est voisin de 7. Le complexe de ruthénium engendre plus de méthane (CO_2/CH_4 = 5). L'hydrogénation du formiate de méthyle par un système à base de ruthénium et d'iodure a été décrite dans la littérature[4] :

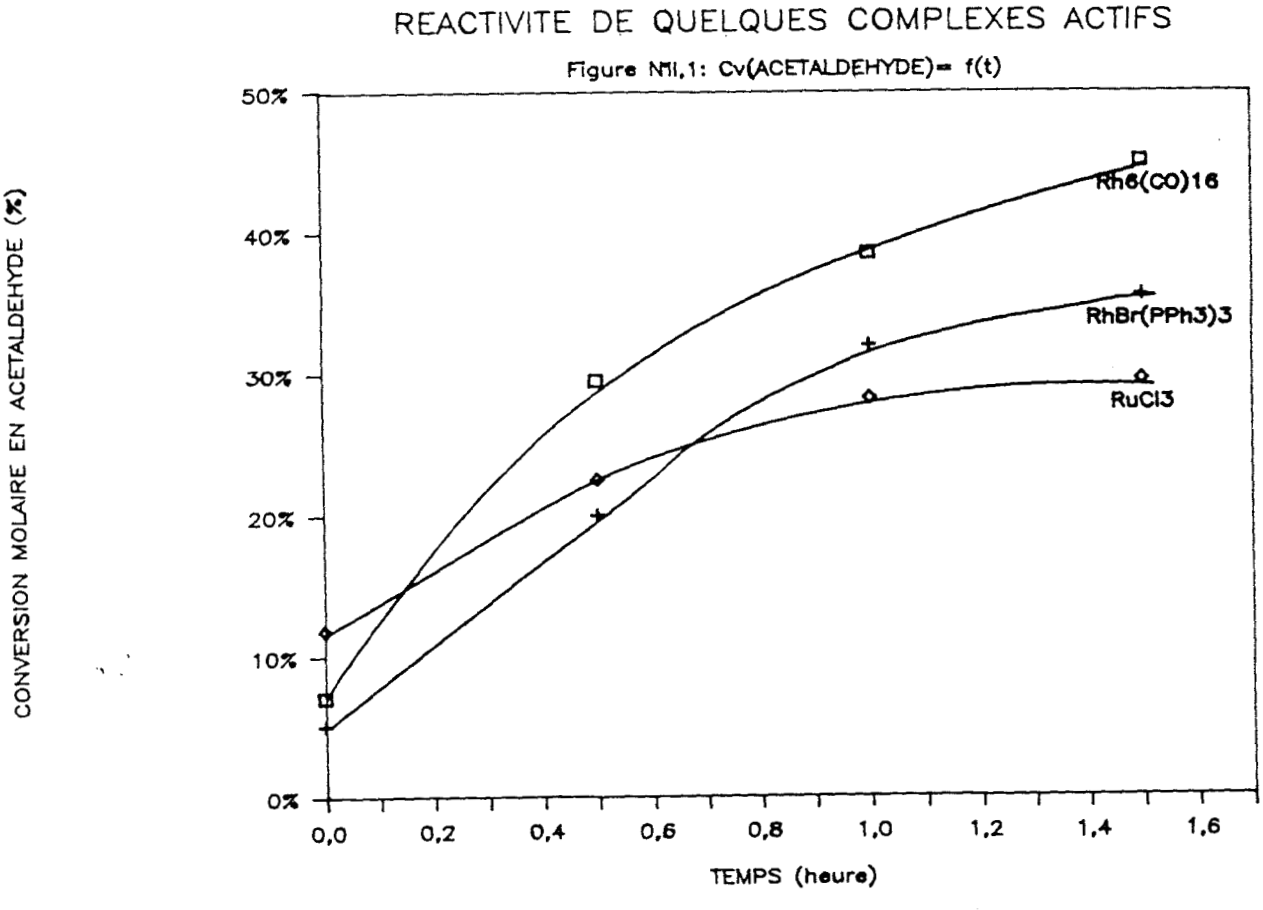
$$HCOOCH_3 \longrightarrow CH_4 + CO_2 \qquad \Delta G\ (400) = -37,8\ \text{kcal/mole}$$

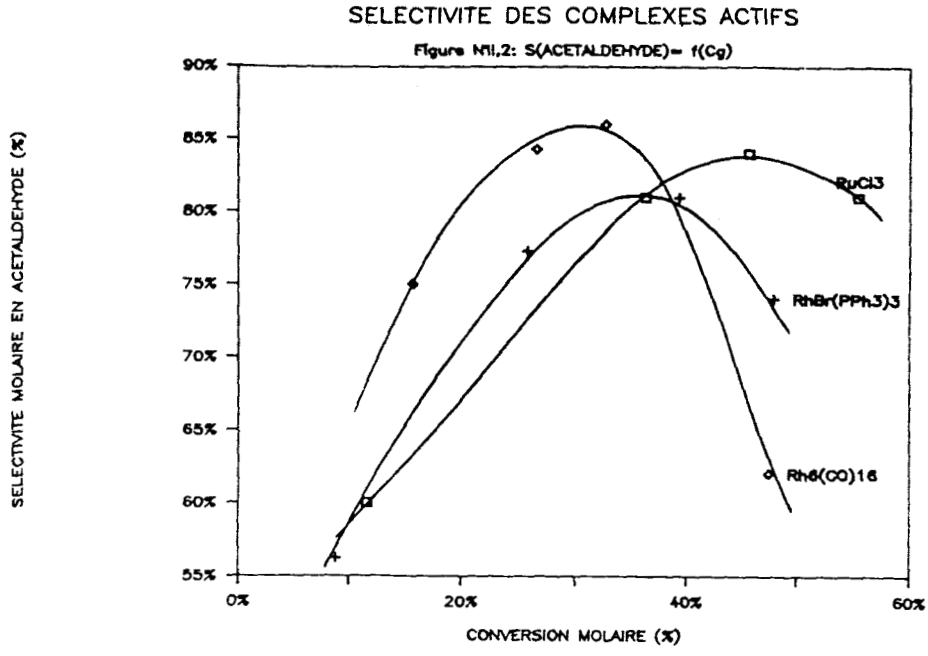
Le méthanol est produit au départ (lors de la phase de chauffage) et son pourcentage molaire évolue très peu au cours du temps. La sélectivité molaire du méthanol décroit donc constamment. Cette particularité est illustrée par l'expression des grandeurs conversion et sélectivité instantanées prises entre le début de la réaction (t=0) correspondant à la fin de la période de chauffage et t=1 heure.

Ces deux notions[5] expriment en fait les dérivés des courbes expérimentales conversion et sélectivité en acétaldéhyde.au cours du temps La conversion instantanée en acétaldéhyde est liée à la productivité molaire. La sélectivité instantanée en acétaldéhyde permet de connaître la part de formiate au cours de la première heure. Il est clair d'après les valeurs de ces grandeurs que la réaction privilégiée est bien la carbonylation réductrice du formiate de méthyle.

Il existe peu de différences significatives de réactivité entre les complexes du rhodium. Le ruthénium semble plus actif mais en tenant compte de la formation plus importante de méthane dans la phase gazeuse, les différences de productivité molaire sont atténuées.

Les courbes de conversion et sélectivité en fonction du temps et de la conversion globale complètent cette étude de catalyseurs (*figures N°II,1 et 2*).





A-5 Complexes rhodiés de type $RhClCOL_2$[6]

Les complexes rhodiés modifiés par des phosphines fonctionnalisées peuvent être utilisés afin d'améliorer l'activité et la sélectivité d'un système catalytique. Nous avons choisi de synthétiser des complexes simples de rhodium de type $RhClCOL_2$ où L est un ligand de type phosphine. Ce ligand pourrait jouer dans l'environnement du métal le rôle du solvant.

Tableau N°II,5: REACTIVITES DE QUELQUES COMPLEXES RHODIES

N°	Complexes rhodiés $RhClCO(L)_2$	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%) CH_3OH	CH_3CHO	autres	Productivités molaire et massique tr/h	g/h/l
30	L= PPh_3	35	11	83	6(a)	275	52
31	L= PCy_3	45,7	18	57	25(b)	154	29
32	L= PBu_3	38	14	77	9(a)	278	53
33	L= $PPh_2Pyro.$	33,6	14	76	10	264	50
34	L_2= o-phénan.	40,8	14	86	0	355	67,5
35	L= $P(Py)_3$	30	25	62	13(a)	160	30
36*	L= $CH_3COCH_2OPPh_2$	29	13	84	3	44	8,5
37*	$RhCl_3$, 3 H_2O	60,7	6	86	8	87	16,5

Conditions Opératoires :

($HCOOCH_3$)= 135 mmoles; (catalyseur)= 0,125 mmole; (NMP)= 20cc, T= 180°C
(LiI)/(catalyseur)= 15 et Pco avant chauffage =70 bars et t= 1 h.
* mêmes conditions sauf: (LiI)/(catalyseur)= 6; T=170°C et t= 6h.
(a) acétone et (b): butanal

L'addition de phosphines au complexe rhodié ne paraît pas indispensable (*exp. 25, 26 et 27*) mais le but de cette étude était, au départ, de greffer sur les ligands (leur structure figure sur le *schéma N°II,1*) un motif susceptible de jouer le rôle du solvant.

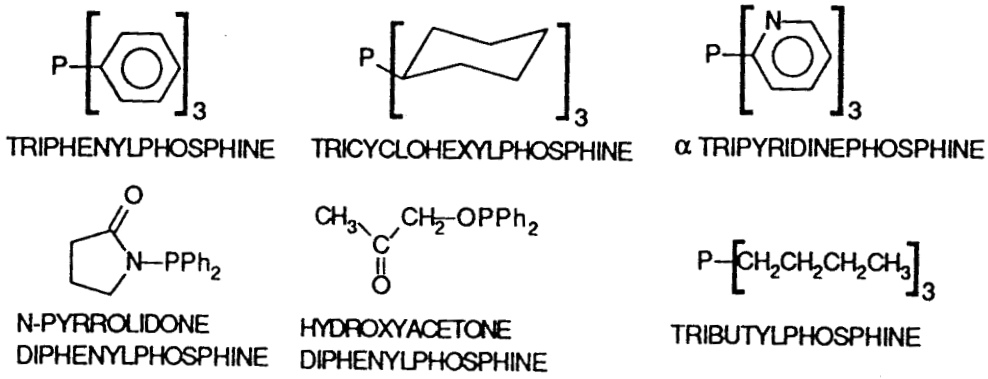
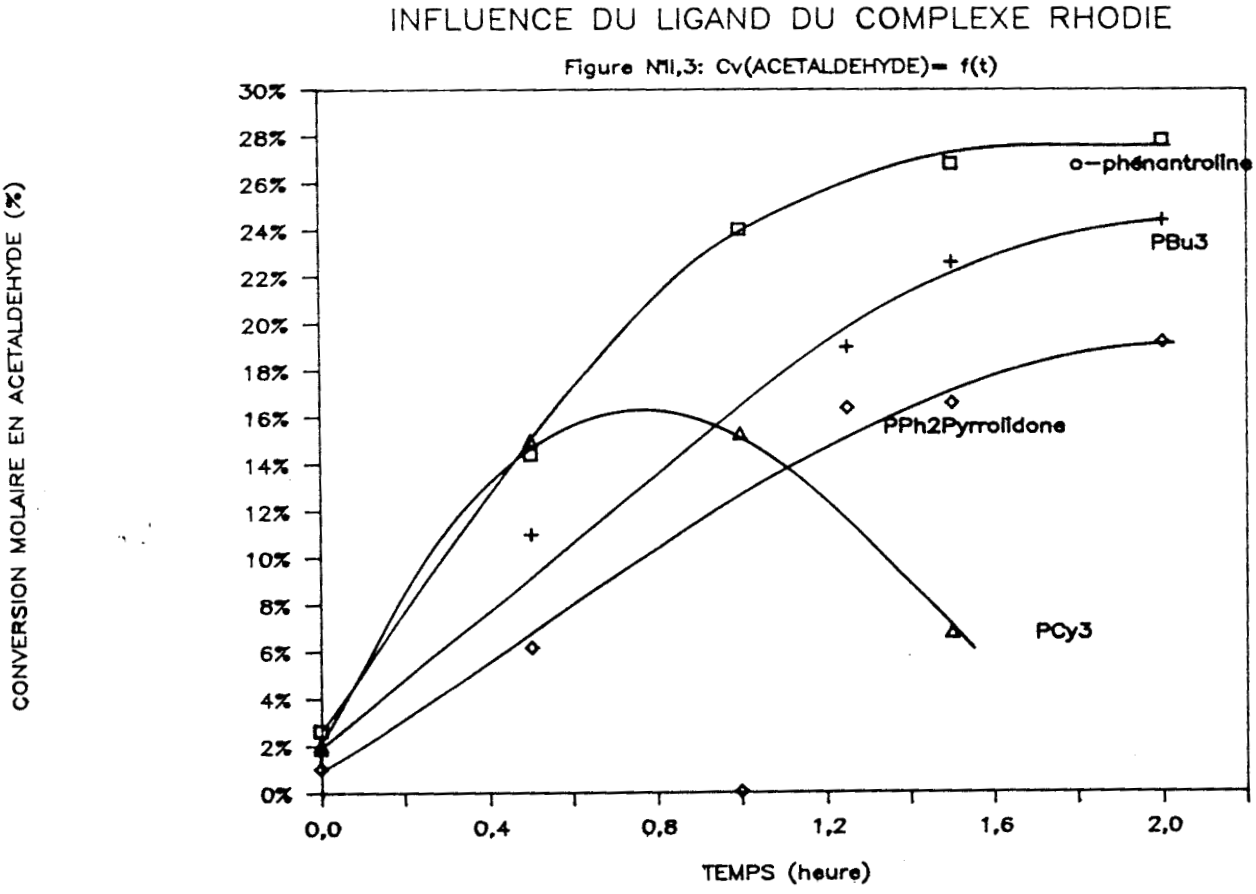
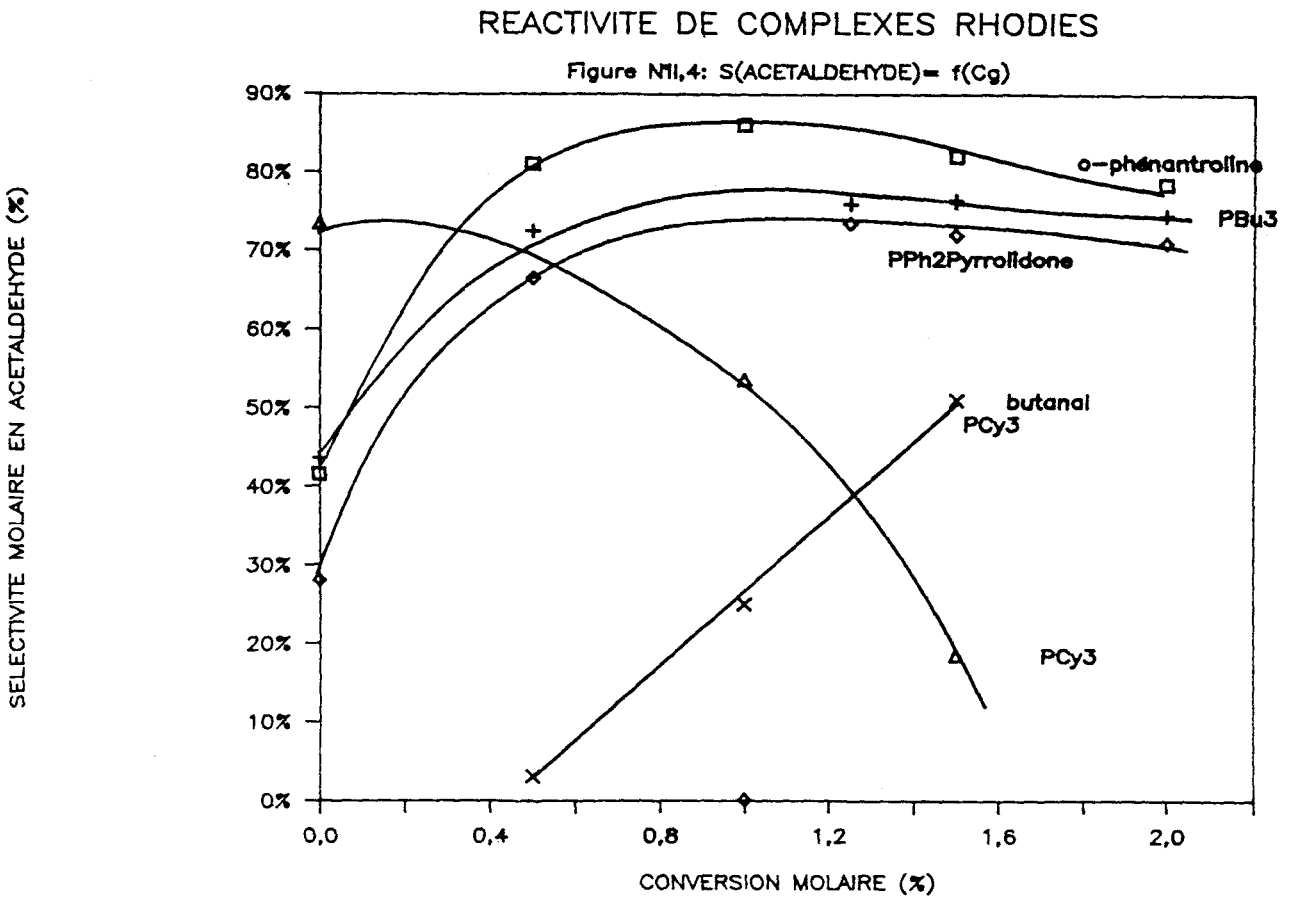


Schéma N°II,1: STRUCTURE DES LIGANDS TESTES

Les résultats sont présentés dans le tableau précédent et illustrés par les *figures N°II,3 et 4* :





La présence de phosphines fonctionnalisées[7] n'améliore pas l'activité et la sélectivité du système catalytique formé. On remarquera, cependant, que PCy_3 favorise la formation de butanal selon la réaction de condensation de l'acétaldéhyde :

$$2\,CH_3CHO \longrightarrow CH_3CH=CHCHO + H_2O$$

$$CH_3CH=CHCHO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CHO$$

Le détail de cette réaction consécutive sera repris ultérieurement.

La faible sélectivité en acétaldéhyde obtenue avec PCy_3 s'explique donc par la formation de butanal et si on tient compte de cette réaction, l'activité est semblable à celles des autres ligands (280 tr/h).

Il est évident alors que le temps de séjour est important pour avoir une bonne sélectivité en acétaldéhyde, grandeur que nous essayerons de maîtriser dans notre prochain chapitre.

En conclusion de cette étude de catalyseurs, il ressort que les seuls systèmes catalytiques actifs pour la carbonylation réductrice du formiate de méthyle sont les complexes de rhodium, ruthénium ou iridium. Le système ainsi formé se rapproche de celui utilisé lors de l'homologation du formiate de méthyle via l'éthanol :

$$HCO_2CH_3 + CO + H_2 \xrightarrow{Ru} CH_3CH_2OH + CO_2$$

$$HCO_2CH_3 + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons HCO_2CH_2CH_3 + CH_3OH$$

Les conditions opératoires sont voisines[4].

Cependant l'activité de notre système est supérieure à celle utilisée dans la réaction d'homologation du fait de l'utilisation d'un solvant activant: la N-méthylpyrrolidone.

La modification des complexes rhodiés par des phosphines n'a pas modifié notablement l'activité et la sélectivité du système.

S. Jacobson a publié récemment des travaux similaires lors de l'hydroformylation du formaldéhyde en éthylène glycol[8] qui a lieu en milieu N-méthylpyrrolidone:

$$H_2CO + CO + 2\,H_2 \xrightarrow[NMP]{Rh} CH_2OCHCH_2OH$$

Il propose différentes phosphines modifiées afin de jouer le rôle du solvant.

Notre étude cependant laisse peu d'espoir à une activation de la réaction par une catalyse intramoléculaire. Il serait intéressant néanmoins de reprendre cette idée à plus basse température.

Il faut retenir que l'acétate de méthyle peut être produit sélectivement avec des catalyseurs au cobalt (*exp. 17,19*) , au chrome (*exp.1*) ou au palladium (*exp.10*). Cette synthèse sélective étant inconnue dans la littérature, nous reprendrons dans le quatrième chapitre ces essais.

B- INFLUENCE DE LA NATURE DU PROMOTEUR

Il s'est avéré indispensable d'additionner au système catalytique un promoteur halogéné, généralement iodé. Ce promoteur peut intervenir sous deux formes différentes :

- halogénure covalent, additionné ou non d'une phosphine

- halogénure ionique seul.

Nous comparerons les halogénures ioniques et les iodures covalents, en conservant les autres composantes du système catalytique : rhodium, N-méthylpyrrolidone.

B-1 Les halogénures ioniques

Pour étudier l'influence des halogénures ioniques, nous avons fait varié d'une part la nature de l'halogénure et celle du contre ion (cation).

B-1-1 Nature de l'halogène

Le tableau qui suit compare la réactivité des sels de lithium

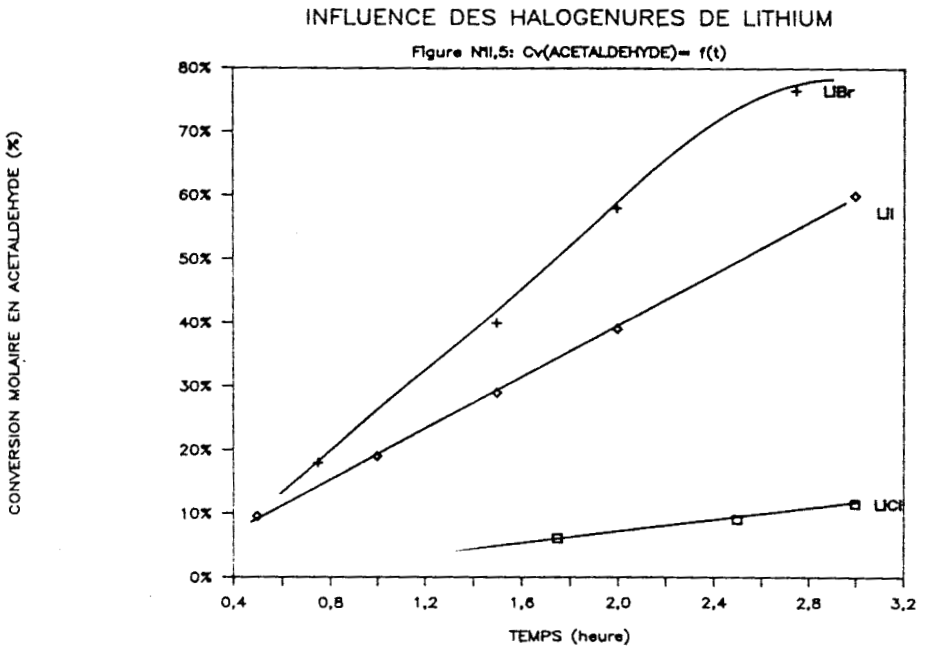
Tableau N°II,6: REACTIVITES DE QUELQUES HALOGENURES DE LITHIUM

N°	Promoteurs halogénures de lithium	t (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)				Prod. mol.
				CH_3OH	CH_3CHO	CH_3COCH_3	autres	t r/h
38	LiCl	3	28,2	60	40	0	0	5
39	LiBr	3	59	20	71	5	4(a)	58
40	LiI	4,5	44	10	70	15	5(b)	43

Conditions Opératoires :

($HCOOCH_3$)= 52 mmoles; ($RhCl_3$, 3 H_2O)= 0,125 mmole; (NMP)= 50cc, T= 180°C
(promoteur)/($RhCl_3$)= 10 et P_{CO} avant chauffage =70 bars
(a): éthanol
(b): acétate

A faible concentration en formiate de méthyle (1 mole/l), le promoteur bromé est le plus actif comme le confirme l'étude en fonction du temps de la conversion en aldéhyde (*fig. N° II,5*).



Par contre à plus forte teneur en formiate (3 moles/l), l'iodure s'avère beaucoup plus actif comme en témoigne le *tableau N°II,7* et l'étude de la conversion en aldéhyde en fonction du temps (*fig N° II,6*).

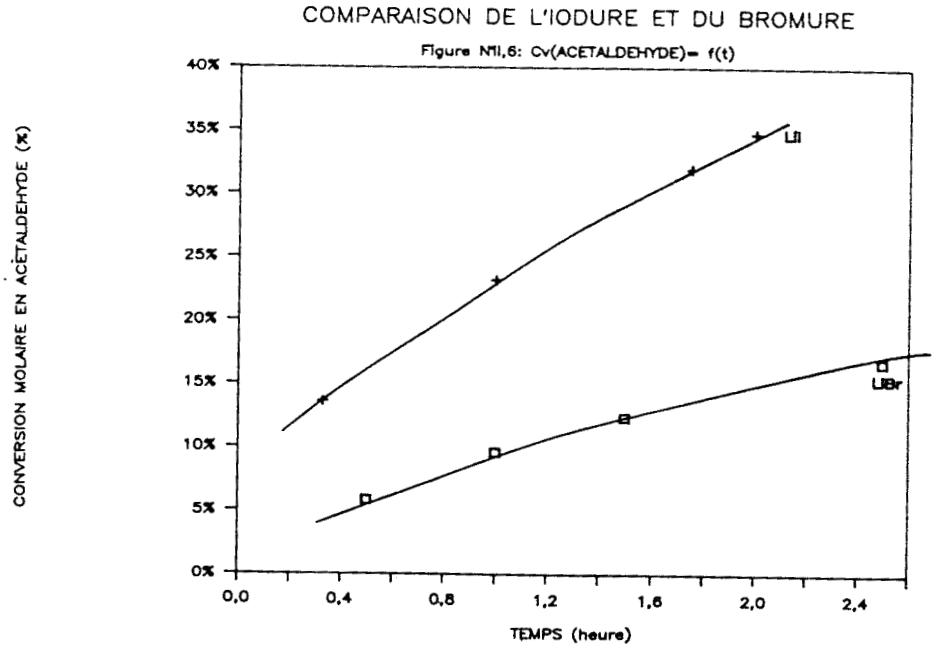


Tableau N°II,7: ETUDE COMPARATIVE DU BROMURE ET DE L'IODURE A FORTE CONCENTRATION EN FORMIATE

N°	Promoteurs halogénures de lithium	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)				Prod. mol.
			CH_3OH	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CH_3COOCH_3	t r/h
41	LiBr	12,5	36	64	0	0	112
42	LiI	21,1	11	84	4	1	196

Conditions Opératoires :

$(HCOOCH_3)$= 180 mmoles; $(RhCl_3, 3\ H_2O)$= 0,065 mmole; (NMP)= 50cc, T= 180°C (promoteur)/$(RhCl_3)$= 10 et P_{CO} avant chauffage =50 bars et t= 2 heures

L'ordre de réactivité s'établit ainsi, à forte productivité molaire de catalyseur :

$$I^- > Br^- >> Cl^-$$

B-1-2 Nature du contre-ion :

Trois types de cations ont été testés : alcalins (Li^+, Na^+, K^+), organiques ($CH_3PPh_3^+$(*méthylphosphonium*), PPN^+(*iminium*)[9]) et métalliques (Cu^+, Fe^{++}, Co^{++}).

Tableau N°II,8: REACTIVITE DE QUELQUES SELS D'IODURE

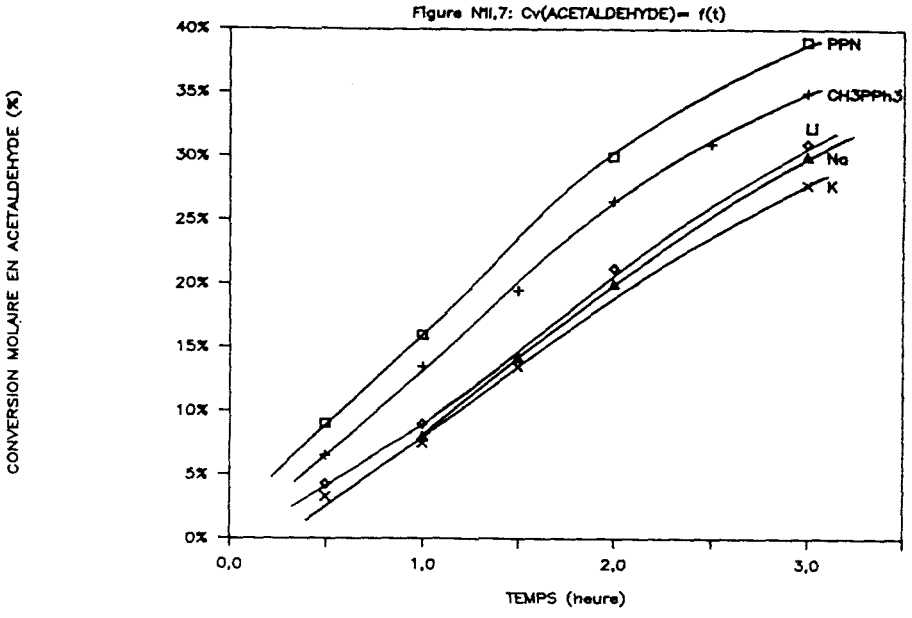
N°	Promoteurs halogénures de lithium	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)				Prod. mol.
			CH_3OH	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CH_3COOCH_3	t r/h
43	Li^+	30,5	20	65	10	5	82
44	Na^+	32	21	59	12	8	78
45	K^+	29	22	65	7	6	78
46	$CH_3PPh_3^+$	41,7	14	60	24	2	104
47	PPN^+	43	14	72	9	5	128

Conditions Opératoires :

$(HCOOCH_3)$= 52 mmoles; $(RhCl_3, 3\ H_2O)$= 0,125 mmole; (NMP)= 50cc, T= 180°C (promoteur)/$(RhCl_3)$= 8 et P_{CO} avant chauffage =50 bars et t= 2 heures

La *figure N°II,7* et le tableau précédent comparent ces différents iodures.

INFLUENCE DE QUELQUES IODURES



Il apparait que les sels organiques sont sensiblement plus réactifs que les alcalins. Il n'existe par ailleurs pratiquement pas de différence de réactivité entre les iodures alcalins, par contre, la réactivité croît légèrement avec la taille du cation dans le cas des iodures organiques.

On peut établir un ordre de réactivité :

$$PPN^+ > CH_3PPh_3^+ > Li^+ \approx Na^+ \approx K^+$$

Les iodures métalliques (FeI_2, CuI, CoI_2) utilisés en tant que promoteurs ne sont pas actifs dans la carbonylation réductrice du formiate de méthyle en acétaldéhyde :

Tableau N°II,9: REACTIVITE DE QUELQUES IODURES METALLIQUES

N°.	Promoteurs iodures métalliques	t (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%) CH_3OH	CH_3CHO	CH_3COOCH_3	CH_3COOH
48(a)	FeI_2	3	18	62	37	1	0
49(b)	CuI	4	99	0	0	26	74
49(c)	CoI_2	2	8	9	0	91	0

Conditions Opératoires :

($RhCl_3$, 3 H_2O)= 0,125 mmole; T= 180°C et P_{CO} avant chauffage =100 bars
(a) ($HCOOCH_3$)= 87 mmoles; (promoteur)/(Rh)=10; (NMP)= 50cc,
(b) ($HCOOCH_3$)= 540 mmoles; (promoteur)/(Rh)=30; (NMP)= 30cc,
(c) ($HCOOCH_3$)= 360 mmoles; (promoteur)/(Rh)=10; (NMP)= 50cc,

B-2 Les halogénures covalents :

Contrairement à l'hydrocarbonylation du méthanol, les iodures covalents seuls sont inactifs dans la carbonylation réductrice du formiate de méthyle. L'addition de phosphines rétablit une bonne activité et nous étudierons dans cette partie l'importance de l'halogénure puis celle de la phosphine.

B-2-1 Nature de l'iodure d'alkyle

Le tableau qui suit présente la réactivité obtenue à l'aide de quelques iodures covalents :

Tableau N°II,10: REACTIVITE DE QUELQUES SYSTEMES COVALENTS

N°.	Promoteurs iodés covalents	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%) CH_3OH	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CH_3COOCH_3	Prod. mol. tr/h
51(a)	CH_3I	28,5	11	78	11	0	186
52(a)	CH_3CH_2I	27	16	72	6	6	192
53(a)	PhI	34	13	75	6	6	201
54(a)	CH_2I_2	7,7	31	9	12	48	9
55(b)	CH_2I_2	20	21	28	17	34	38
56(c)	$CH_3PPh_3^+I^-$	20	17	70	10	3	188

Conditions Opératoires :

$(HCOOCH_3)$= 167 mmoles; $(RhCl_3, 3\ H_2O)$= 0,125 mmole; (NMP)= 50cc, T= 180°C (promoteur)/$(RhCl_3)$= 10 et P_{CO} avant chauffage =70 bars (a) : (PPh_3)/(promoteur)= 1 et t=1 h.; (b) : (PPh_3)/(promoteur)= 2 et t= 2h. et (c) = t= 1 h. sans phosphines

Les iodures covalents semblent équivalents en présence de triphénylphosphine. Une légère augmentation de l'activité est remarquée lorsque l'on augmente la dimension de l'halogénure.

La triphénylphosphine participe à l'activation de la réaction en engendrant un iodure ionique par action sur l'iodure covalent :

$$RI + PPh_3 \longrightarrow RPPh_3^+\ I^-$$

La quaternarisation des phosphines est une réaction connue pour être quantitative à 20°C[10]. Ce phénomène sera vérifié dans la dernière partie par RMN du phosphore 31.

En comparant les iodures covalents à leurs homologues ioniques (*exp. 51 et 56*), on peut remarquer que les activités sont analogues.

On avait remarqué précédemment que l'accroissement de la taille du contre-ion de l'halogénure ionique jouait un rôle bénéfique sur la productivité molaire du catalyseur, il en est de même pour les iodures covalents :

$$PhI/PPh_3 > EtI/PPh_3 > CH_3I/Ph_3 \equiv CH_3PPh_3^+ I^-$$

Le di-iodométhane a un comportement différent de celui des autres iodures covalents (*exp. 54 et 55*). En effet, l'addition de phosphines améliore beaucoup moins l'activité du catalyseur. La réaction de quaternarisation n'est sans doute pas quantitative, la quantité d'iodure libre n'est pas suffisante pour permettre la carbonylation du formiate.

B-2-2 Nature de la phosphine

La phosphine peut jouer un rôle sur l'environnement électronique du complexe rhodié et/ou quaternariser le promoteur covalent et engendrer ainsi un halogénure ionique.

Le tableau qui suit présente l'action d'une série de phosphines et d'une amine tertiaire sur le système catalytique :

Tableau N°II,11: REACTIVITE DE QUELQUES PHOSPHINES DANS LES SYSTEMES COVALENTS

N° .	Promoteurs iodés covalents	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)				Prod. mol. tr/h
			CH_3OH	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CH_3COOCH_3	
57(a)	PPh_3	32,8	10	78	12	0	277
58(a)	OPh_3	17,4	22	28	27	23	66
59(a)	PCy_3	10	28	7	4	61	9
60(a)	PPy_3	30	20	60	20	0	200
61(a)	$P(OPh_3)$	3	100	0	0	0	0
62(a)	$N(Et)_3$	29,5	12	84	4	0	270
63(b)	PPh_3	5	95	5	0	0	3

Conditions Opératoires :

($HCOOCH_3$)= 167 mmoles; ($RhCl_3$, 3 H_2O)= 0,125 mmole; (NMP)= 50cc, (phosphine)/(CH_3I)= 1; T= 184°C et P_{CO} avant chauffage =70 bars
(a) (CH_3I)/($RhCl_3$)= 20; (b)= (LiI)/($RhCl_3$)= 20

On remarque que seules les phosphines susceptibles d'engendrer quantitativement un iodure ionique sont actives. Il en est de même pour la triéthylamine qui, à cette concentration dans la N-méthylpyrrolidone, ne joue aucun rôle sur l'environnement de l'entité catalytique rhodié mais produit un iodure ionique:

$$NEt_3 + CH_3I \longrightarrow CH_3NEt_3^+ \ I^-$$

sans NMP, (*exp. 79, tableau II,15*), l'activité reste très faible.

En conclusion, en présence d'iodure covalent, l'utilisation de phosphines ou amines tertiaires est indispensable. Par contre celles-ci semblent ne jouer aucun rôle sur le métal. D'autant que l'utilisation d'un système à base d'iodure ionique seul suffit pour produire de l'aldéhyde (*exp. 38*) et que dans ce cas l'ajout de phosphines inhibe la réaction (*exp.63*). Cette remarque sera reprise dans l'étude mécanistique.

B-3 Les mélanges d'halogénures (ionique-covalent)

Nous avons vu dans notre approche bibliographique, sur l'hydrocarbonylation du méthanol en acétaldéhyde qu'il existait un effet de synergie bénéfique à l'activité du catalyseur (cobalt) lors de l'utilisation de mélanges iodure ionique-iodure covalent. Le tableau suivant présente quelques manipulations promues par de tels mélanges.

Tableau N°II,12: REACTIVITE DE MELANGES D'IODURES COVALENT ET IONIQUE

N°.	Promoteurs iodés covalents	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%) CH_3OH	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CH_3COOCH_3
64(a)	LiI/CH_3I	6,5	35	19	29	277
65(b)	$LiI/CH_3I/PPh_3$	36,5	11	28	21	66

Conditions Opératoires :

$(HCOOCH_3)$= 167 mmoles; $(RhCl_3, 3\ H_2O)$= 0,125 mmole; (NMP)= 50cc, $(CH_3I)/(RhCl_3)$= 5; (LiI)/$(RhCl_3)$= 5; T= 180°C et P_{CO} avant chauffage =50 bars
(a) t= 1,5 h ; (b)= t= 3h. et $(PPh_3)/(CH_3I)$= 1

Les résultats obtenus en utilisant un promoteur mixte montrent une inhibition de la réaction de carbonylation du formiate. La présence conjointe d'iodométhane et d'iodure alcalin oriente la réaction vers la production d'acétate de méthyle (*cf. Chapitre IV*).

L'ajout de triphénylphosphine à ce système mixte augmente l'activité et la sélectivité de la réaction. Il est vraisemblable alors que l'on tende à revenir à un système totalement ionique du type $Rh/CH_3PPh_3^+I^-$: ce dernier étant beaucoup plus réactif.

B-4 Cas de l'iode moléculaire et de l'iodure d'hydrogène

L'iode moléculaire et l'iodure d'hydrogène ne sont pas à proprement parler ioniques ou covalents. Leurs propriétés chimiques et physiques sont trop différentes pour pouvoir les inclure dans la précédente partie.

B-4-1 Iode moléculaire

L'iode moléculaire seul ou en présence de triphénylphosphine peut être utilisé comme promoteur de l'hydrocarbonylation du méthanol en acétaldéhyde. Mais l'addition de triphénylphosphine s'est révélée indispensable à la synthèse d'acétaldéhyde à partir de formiate de méthyle (*exp. 66 et 67*). La proportion de phosphines par rapport à la quantité d'iode a une influence notable (*exp. 67 et 68*) et a déjà fait l'objet d'une étude[1,11].

Tableau N°II,13: ACTIVITE DE L'IODE MOLECULAIRE

N° .	Promoteurs iodés covalents	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%) CH_3OH	CH_3CHO	CH_3COOCH_3	autres	Prod. mol. tr/h
66	I_2	5	5	0	95	0	0
67(a)	I_2/Ph_3	40	3	92	5	0	10
68(b)	I_2/Ph_3	44	6	75	4	15	9

Conditions Opératoires :

$(HCOOCH_3)$= 52 mmoles; $(RhCl_3, 3\ H_2O)$= 0,125 mmole; (NMP)= 50cc, $(I_2)/(Rh)$= 2; T= 160°C et P_{CO} avant chauffage =100 bars
(a) $(I_2)/(PPh_3)$= 1; (b)= $(I_2)/(PPh_3)$= 2

Le tableau ci-dessus montre que le système à base d'iode et de phosphine peut être utilisé comme promoteur. L'action de l'iode peut se situer au niveau de l'environnement du métal ou du substrat : le formiate de méthyle.

L'action de l'iode moléculaire sur le formiate de méthyle est décrit dans la littérature par R.K. Solly et S.W. Benson[12] suivant la réaction :

$$HCO_2CH_3 + I_2 \longrightarrow CH_3I + CO_2 + HI$$

D'après cette réaction, l'iode est équivalent à l'iodométhane inactif lui aussi. La présence de triphénylphosphine sert à quaternariser l'iodométhane ou/et l'iodure d'hydrogène :

$$CH_3I + PPh_3 \longrightarrow CH_3PPh_3^+ I^-$$

$$HI + PPh_3 \longrightarrow HPPh_3^+ I^-$$

engendrant ainsi un iodure ionique.

B-4-2 L'iodure d'hydrogène

Le système catalytique formé par le rhodium et l'acide iodhydrique est connu pour catalyser l'isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique[13].

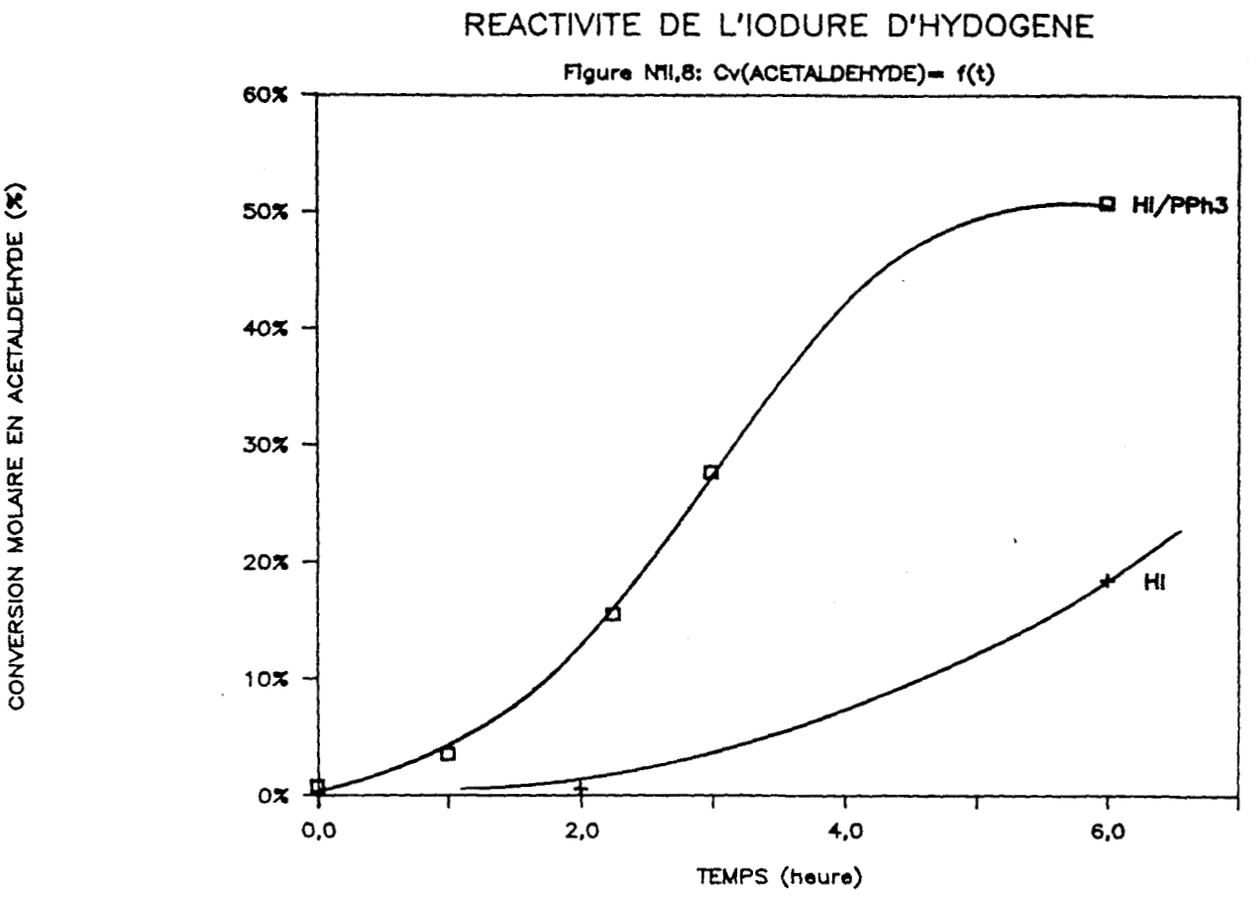
Tableau N°II,14: ACTIVITE DE L'IODURE D'HYDROGENE

N°.	Promoteurs HI aqueux à 57%	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%) CH_3OH	CH_3CHO	CH_3COOCH_3	Prod. mol. tr/h
69	**HI aqueux**	30	26	70	4	14
70(a)	**HI/Ph3**	64	19	81	0	34

Conditions Opératoires :

$(HCOOCH_3)$= 52 mmoles; $(RhCl_3, 3\ H_2O)$= 0,125 mmole; (NMP)= 50cc, (HI)/(Rh)= 10; t= 6 h; T= 160°C et P_{CO} avant chauffage =100 bars
(a) $(HI)/(PPh_3)$= 1

En fait en petites quantités (<0,02 mole/l), l'acide iodhydrique seul induit, contrairement à ce que certains brevets annonçaient[14], la production d'acétaldéhyde (*exp.69*). L'ajout de triphénylphosphine augmente considérablement l'activité du système et le rend comparable aux autres systèmes ioniques (*exp.70*).



C- LES SOLVANTS

La N-méthylpyrrolidone est un solvant couramment utilisé dans l'industrie par exemple dans le Procédé Purisol[18]. Ses propriétés chimiques (solvant aprotique, polaire ou faiblement basique) en font un solvant activant dans de nombreuses réactions de carbonylation, hydrocarbonylation du formaldéhyde, carbonylation du méthanol en acide acétique et isomérisation du formiate. Pour notre étude, nous avons testé quelques solvants ayant des caractéristiques voisines: polarité; basicité, amide, amide cyclique tertiaire.

C-1 Polarité - Basicité

Les valeurs des constantes diélectriques de quelques solvants sont données dans le tableau suivant :

SOLVANTS	ε (25°C)
TOLUENE	2,38
FORMIATE DE METHYLE	8,25
TETRAHYDROFURANNE	7,70
DIMETHYLFORMAMIDE	36,71
N-MEHYLPYRROLIDONE	32,2

Les structures des solvants figurent dans le *schéma N°II,2.*

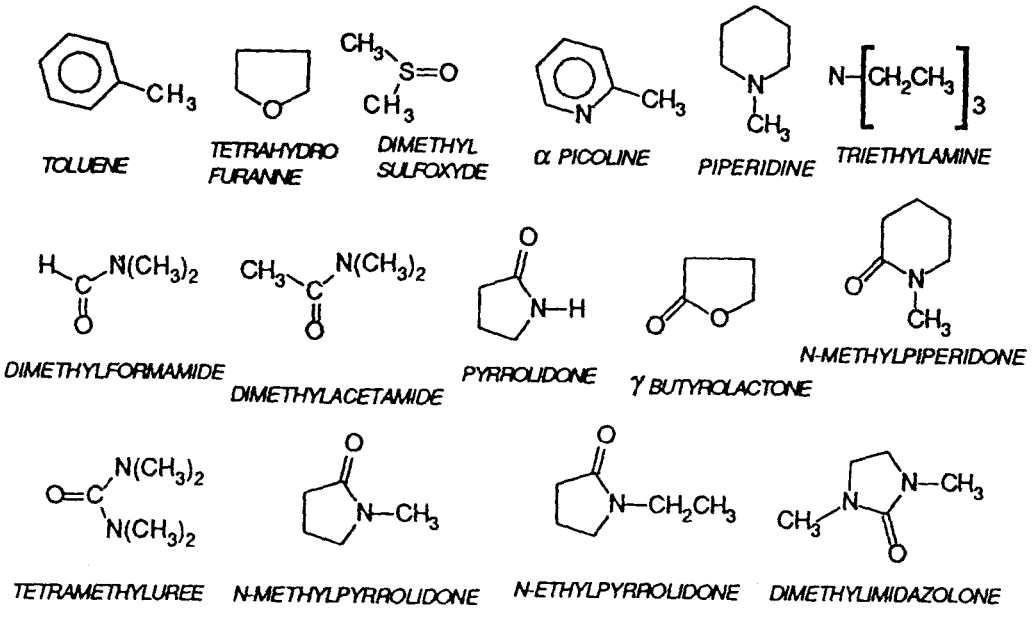


Schéma N°II,2: STRUCTURES DES SOLVANTS TESTES

Les solvants apolaires (*toluène, exp. 73 et 74*) et très polaires (THF, DMSO *exp. 75 et 76*) ont été essayés dans les conditions de synthèse d'acétaldéhyde. Le toluène en présence d'iode et de triphénylphosphine permet la production d'aldéhyde mais le produit largement majoritaire est l'acétate de méthyle (*exp. 72*). Dans le THF et le DMSO, le système catalytique est inactif.

Tableau N°II,15: ETUDE DE SOLVANTS: POLARITE, BASICITE

N°.	Solvants (50cc)	t (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)			
				CH_3OH	CH_3CHO	CH_3COCH_3	CH_3COOCH_3
71	**Formiate**	1,5	9	80	0	0	20
72(a)	**Toluène**	14	40	3	21	0	76
73	**Toluène**	3	5	0	0	0	100
74	**THF**	2	6	91	3	0	6
75	**DMSO**	3	91	45	0	0	55
76	**α Picoline**	6	33	98	0	0	2
77	**N-méthylpipéridine**	3	26	68	4	0	28
78	**Triéthylamine**	6	8	34	40	16	10

Conditions Opératoires :

$(HCOOCH_3)$= 52 mmoles; $(RhCl_3, 3\ H_2O)$= 0,125 mmole; (LiI)/(Rh)= 8; (NMP)= 50cc; T= 180°C et P_{CO} avant chauffage =100 bars
(a) $(I_2)/(Rh)$= 4; et $(PPh_3)/(I_2)$= 3,5

Lorsque l'on utilise des solvants basiques (*exp. 77, 78 et 79*), le produit majoritaire de la réaction est le méthanol :

$$HCO_2CH_3 \longrightarrow CO + CH_3OH$$

Il est en effet connu que les bases favorisent cette décomposition[15].

On remarquera le comportement du système en milieu triéthylamine (exp. 79) qui produit autant de méthanol que d'acétaldéhyde.

C-2 Amides Lactones:

La N-méthylpyrrolidone est un amide. Cette particularité a été développée dans le tableau qui suit :

Tableau N°II,16: ETUDE DE SOLVANTS: AMIDES, LACTONES

N°.	Solvants (50cc)	t (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%) CH_3OH	CH_3CHO	autres
79	DIMETHYLFORMAMIDE	1	49	80	15	5(a)
80	DIMEMHYLACETAMIDE	2	24	42	52	6(a)
81	PYRROLIDONE	6	53	96	0	4(b)
82	N-METHYLPIPERIDONE	3	70	100	0	0
83	γ BUTYROLACTONE	6	57	4	40	56(b)
84	TETRAMETHYLUREE	2	73	17	29	54(c)
85	N-METHYLPYRROLIDONE	2	55	10	75	15(a)

Conditions Opératoires :

$(HCOOCH_3)$= 52 mmoles; $(RhCl_3, 3\ H_2O)$= 0,125 mmole; (LiI)/(Rh)= 8; (NMP)= 50cc; T= 180°C et P_{CO} avant chauffage =50 bars
(a)= acétone; (b)= acétate et (c)= acétone/acétate=2

Des amides simples (diméthylformamide, diméthylacétamide) ont été testés (*exp. 80 et 81*) et produisent de l'acétaldéhyde en petites quantités et nullement comparable à la NMP.

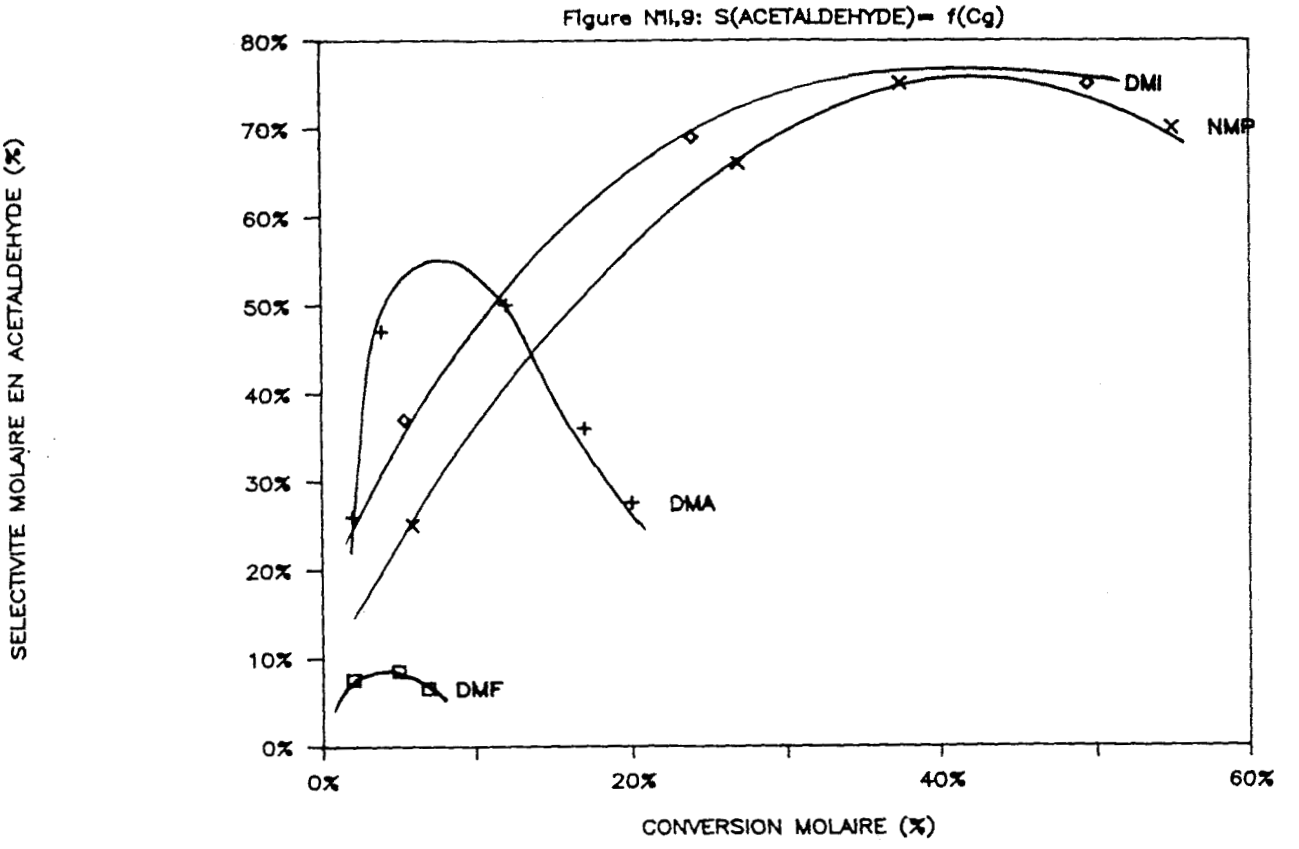
La pyrrolidone, amide secondaire cyclique, plus basique que son homologue N-méthyl substitué, favorise la décomposition du formiate de méthyle en méthanol (*exp.82*).

Un essai à la N-méthylpipéridone n'a donné aucun résultat probant, le solvant se polymérisant (*exp.84*).

L'utilisation de la γ butyrolactone (*exp.85*) et la tétraméthylurée (*exp.86*) favorise la production conjointe d'acétaldéhyde et d'acétate de méthyle.

La *figure N°II,9* donne l'évolution de la sélectivité en acétaldéhyde pour ces différents solvants.

QUELQUES SOLVANTS ACTIVANTS



La γ butyrolactone fournit des résultats intéressants et peut faire l'objet d'une étude plus approfondie.

C-3 Solvants amides activants

Les exemples précédents nous ont montré que l'effet de solvant existant dans la réaction de carbonylation réductrice n'était pas dû à une caractéristique particulière mais à la conjugaison de ces effets. Nous avons donc gardé le motif de la NMP et peu changé la géométrie du composé (ex: N-méthylpyrrolidone (NEP) et diméthylimidazolone (DMI) cf *schéma N°II,2*).

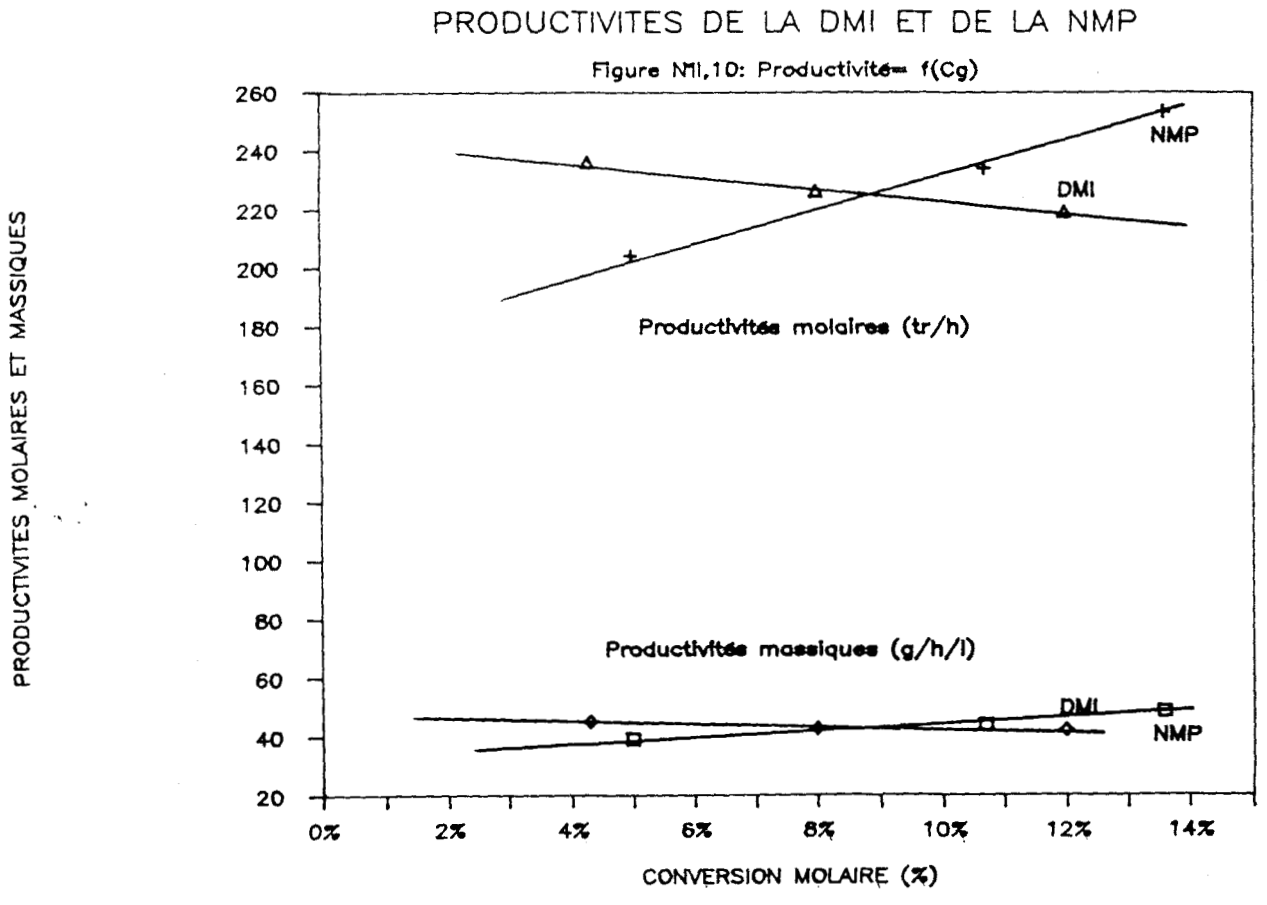
Tableau N°II,17: ETUDE DE SOLVANTS: AMIDES, TERTIAIRES CYCLIQUES

N°.	Solvants Amides cycliques (50cc)	t (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%) CH_3OH	CH_3CHO	autres	Prod. molaire tr/h
85(a)	N-METHYLPYRROLIDONE	2	55	10	75	15	140
86(a)	DIMETHYLIMIDAZOLONE	4	70	22	74	4	90
87(b)	N-METHYLPYRROLIDONE	1	20	50	50	0	254
88(b)	DIMETHYLIMIDAZOLONE	1	20	43	56	1	230
89(b)	N-ETHYPYRROLIDONE	1	26	35	62	3	220

Conditions Opératoires :

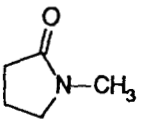
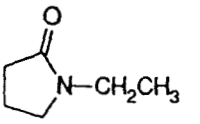
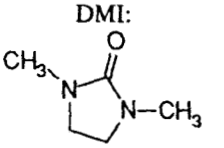
(a): $(HCOOCH_3)$= 52 mmoles; $(RhCl_3, 3\ H_2O)$= 0,125 mmole; (LiI)/(Rh)= 8; (NMP)= 50cc; T= 180°C et P_{CO} avant chauffage =100 bars
(b): $(HCOOCH_3)$= 170 mmoles; $(RhCl_3, 3\ H_2O)$= 0,065 mmole; (LiI)/(Rh)= 8; (NMP)= 50cc; T= 184°C et P_{CO} avant chauffage =100 bars

Comme prévu, les expériences (*87-91*) réaliséees avec ces solvants fournissent sélectivement de l'acétaldéhyde. La *figure N°II,10* compare les activités des solvants les plus activants.



Ce passage en revue des catalyseurs, promoteurs et solvants nous a permis de mettre en évidence les types de systèmes catalytiques actifs dans la synthèse d'acétaldéhyde à partir de formiate de méthyle. Le résumé des principaux résultats sont donnés par le *tableau récapitulatif N°II,18.*

Tableau N°II,18: RECAPITULATIF DES PRINCIPAUX RESULTATS

LES CATALYSEURS	LES PROMOTEURS	LES SOLVANTS
<u>à base de rhodium:</u> $Rh_6(CO)_{16}$, $RhCl_3$, $Rh_2Cl_2(CO)_4$, $RhBr(PPh_3)_3$ et $RhClCOL_2$ où L= PPh_3, PCy_3, PBu_3... <u>à base de ruthénium:</u> $RuCl_3$, RuO_2 <u>à base d'iridium:</u> $IrClCO(PPh_3)_2$, $IrCl_3$ $Ru \approx Rh \geq Ir$ $RhClCO(PPh_3)_2 \geq RhCl_3$	<u>promoteurs ioniques</u>: A^+I^- où A^+= Li, Na, K, CH_3PPh_3, PPN $I^- \geq Br^- >> Cl^-$ $PPN^+ \geq CH_3PPh_3^+ \geq Li^+ \approx Na^+ \approx K^+$ <u>promoteurs covalents</u>: RX où R = alkyle, H ou I, additionné de phosphines $PhI > EtI > CH_3I$ $PPh_3 \approx N(Et)_3 >> OPPh_3$	<u>amides N-substitués cycliques à 5 chaînons :</u> NMP:  NEP:  DMI:  NMP ≈ NEP ≈ DMI

Le parallèle avec les systèmes actifs dans l'hydrocarbonylation du méthanol est difficile : le tableau qui suit, montre des différences fondamentales :

Tableau N°II,19: COMPARAISON DES PARAMETRES DANS L'HYDROCARBONYLATION DU METHANOL ET DANS LA CARBONYLATION REDUCTRICE DU FORMIATE DE METHYLE

PARAMETRES	$CH_3OH + CO + H_2 \longrightarrow CH_3CHO + H_2O$	$HCOOCH_3 + CO \longrightarrow CH_3CHO + CO_2$
CATALYSEURS	$Co(OAc)_2$	$RhCl_3$ ou $RuCl_3$
PROMOTEURS	CH_3I/PPh_3	I_2 ou CH_3I/PPh_3
SOLVANTS	tout solvant polaire	NMP, DMI
TEMPERATURE	190°C	180°C
PRESSION DU GAZ	300 bars	100 bars
PROD. MOLAIRE	281 tr/h	250 tr/h
PROD. MASSIQUE	153 g/h/l	110 g/h/l

Les réactivités cependant sont comparables.

Si la nature des constituants du système catalytique est importante, leurs proportions molaires relatives le sont encore plus.

Nous avons vu précédemment que le rhodium et l'iodure d'hydrogène ou de lithium constituaient un système catalysant l'isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique.

Dans un souci d'optimisation, on a essayé de déterminer les meilleurs rapports en catalyseur, promoteur, solvant, formiate. C'est ce qui fait l'objet du prochain chapitre.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

(1) D. VANHOYE, Thèse, Lille Juin1987

(2) D. VANHOYE, S. MELLOUL, Y. CASTANET, A. MORTREUX et F. PETIT, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 27, N°5, 683 (1988) Cf ANNEXE p.

(3) M. ROPER, Erdöl und Kohle, Erdgas Petrochemie, 38(1), 38 1985)

(4) J.B. KEISTER et R. GENTILE, J. Organomet. Chem., 212, 143 (1981)

(5) Conférer ANNEXE p. 229

(6) La synthèse figure en ANNEXE p. 234

(7) Les modes de synthèse sont décrits en ANNEXE p. 235

(8) S. JACOBSON, J. Mol. Catal., 41, 163 (1987)

(9) Les synthèses de ces promoteurs sont en ANNEXE p.

(10) H. BAHRMANN, B. CARMILO, React. Struct. Concepts Org. Chem., 11, 226 (1980)

((11) S. MELLOUL, D.E.A., Lille Septembre 1986

(12) R.K. SOLLY et S.W. BENSON, International Journal of Chemical Kinetics, Vol.1, 427 (1929)

(13) B.P. Chemicals Ltd, E.P. 60695 (13 mars 1981)

(14) Chevron Research Co., U.S. 4194056 (30 sept. 1970)

(15) M.P. CZAIKOWSKI, A.R. BAINE: Hydrocarbon Process., 59(11), 103 (1980)

D.M. Pond, Chem. Eng. News, 60(37), 43 (1962) et Hydrocarbon Process, 58(11), 176 (1979)

(16) W. KEIM, M. BERGER, J. SCHLUPP, J. Catal. 61, 359 (1980)

(17) Y. OHGOMORI, S. MORI, S. YOSHIDA et Y. WATANABE, J. Mol. Catal., 40, 223 (1987).

CHAPITRE III

Approche cinétique

CHAPITRE III

A- ACTIVITE DU SYSTEME:

A-1 Concentration en rhodium
A-2 Concentration en iodure:

A-2-1 Variation du taux d'iodure
A-2-2 Variation du taux d'iodure à P/C constant

A-3 Concentration en formiate et solvant:

A-3-1 Influence de la concentration en formiate
A-3-2 Etude à volume constant

A-4 Pression en monoxyde de carbone
A-5 Température loi d'Arrhénius

B- OPTIMISATION:

B-1 Concentration en rhodium
B-2 Concentration en iodure:

B-2-1 Variation du taux d'iodure
B-2-2 Variation du taux d'iodure à P/C constant

B-3 Concentration en formiate et solvant:

B-3-1 Influence de la concentration en formiate
B-3-2 Etude à volume constant

B-4 Pression en monoxyde de carbone
B-5 Température

APPROCHE CINETIQUE

Le second chapitre a montré de façon qualitative la nécessité de conjuguer tous les éléments du système catalytique afin de réaliser la carbonylation réductrice du formiate de méthyle en acétaldéhyde.

Cette partie étudie plus quantitativement l'influence des nombreux paramètres de la réaction: concentrations en catalyseur, promoteur et substrat, température et pression en monoxyde de carbone.

Pour évaluer l'action de ces différents facteurs sur l'évolution de la réaction, nous avons choisi un système catalytique simple composé de rhodium ($RhCl_3, 3H_2O$), d'iodure ionique (LiI) et de N-méthylpyrrolidone. Il est évident que les résultats ne pourront être extrapolés à tous les systèmes actifs décrits dans le précédent chapitre.

Cette partie est consacrée à

* la réactivité du système et l'étude des grandeurs caractéristiques: taux de transformation en acétaldéhyde et vitesses initiales
* l'optimisation et les évolutions de la sélectivité molaire en acétaldéhyde et des productivités molaire et massique
* l'application par la mise en pratique des différents résultats des deux chapitres précédents constituant ainsi notre conclusion.

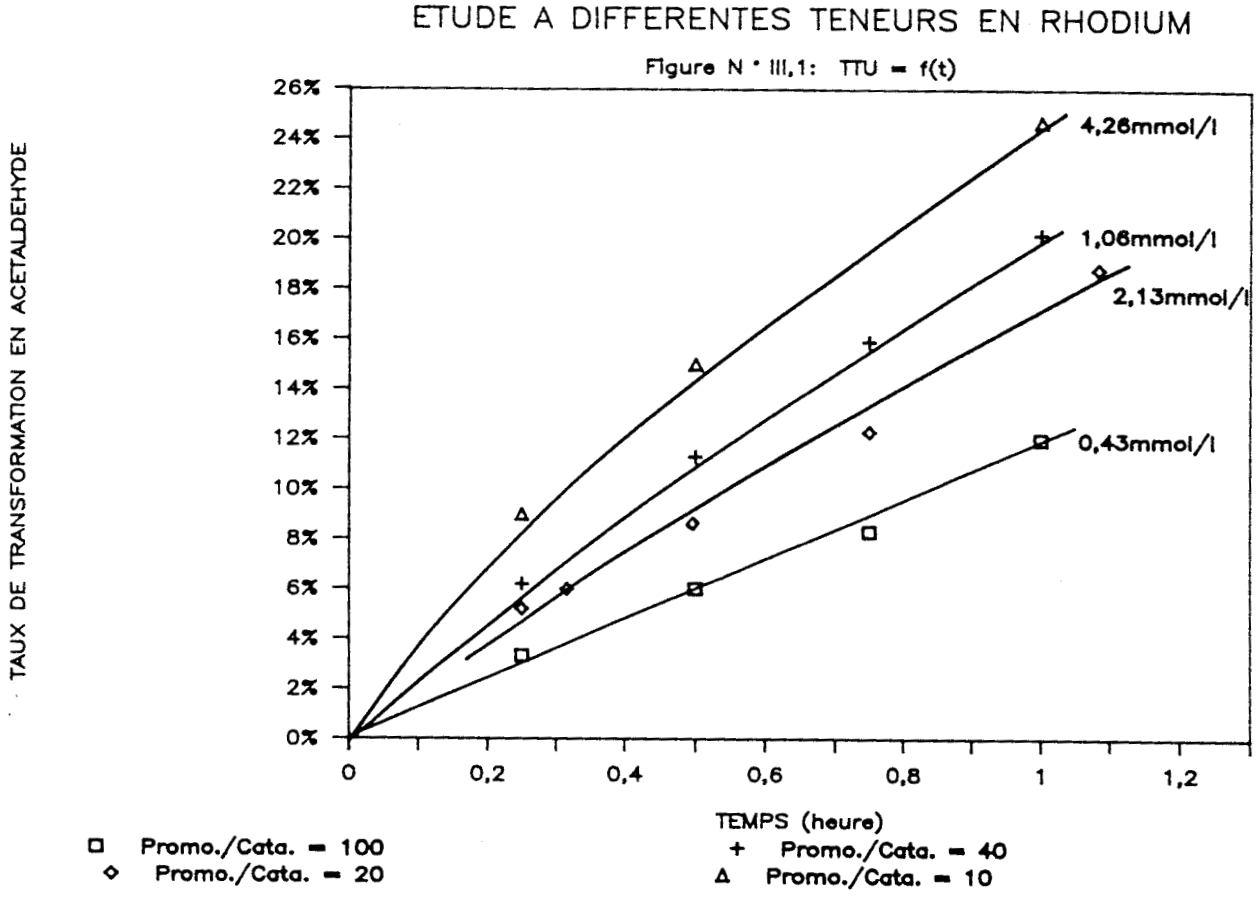
Toutes les grandeurs évoquées dans les études qui suivent sont définies et commentées en *ANNEXE (p.159-165)*.

A- PARAMETRES D'INFLUENCE:

On a observé l'influence des concentrations des divers constituants ainsi que celles de la température et de la pression en monoxyde de carbone sur la réactivité de la réaction. Les évolutions du taux de transformation en acétaldéhyde au cours du temps permettent de déterminer les vitesses initiales, "**v**", de la carbonylation réductrice.

A-1 Concentration en rhodium:

Les autres paramètres (iodure de lithium, NMP et formiate de méthyle) étant maintenus constants, nous avons fait varier la concentration en rhodium ($RhCl_3,3H_2O$). La *figure N°III,1* représente l'évolution, au cours du temps, du taux de transformation en acétaldéhyde.



Les vitesses initiales de transformation horaire en aldéhyde correspondantes sont rapportées dans le *tableau N° III,1*:

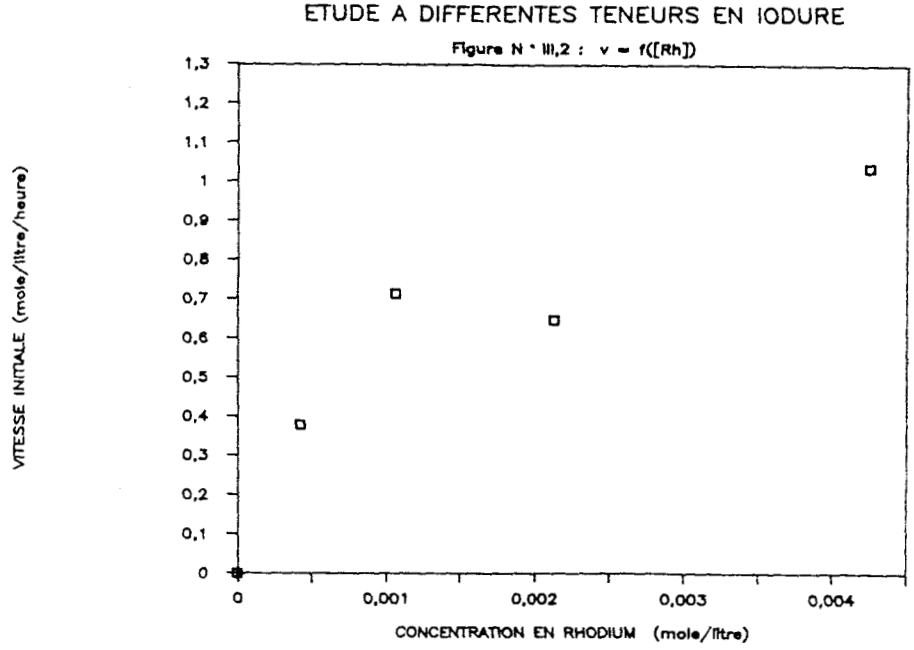
Tableau N°III,1: VITESSES INITIALES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN RHODIUM

N°	100	101	102	103
(Rh) (mmol/l)	0,425	1,063	2,17	4,255
v (mol/l/h)	0,379	0,713	0,648	1,037

Conditions Opératoires :

$(HCOOCH_3)$= 84 mmoles; (LiI)= 1,25 mmole; (NMP)= 25cc;
T= 185°C et P_{CO} après chauffage =100 bars

Dans le domaine de concentration choisi (promoteur, solvant et formiate), la vitesse initiale de la réaction n'est pas une fonction monotone de la concentration en catalyseur (*Figure N°III,2*).



Il semble qu'au delà de 1 millimole par litre de rhodium (ce qui correspond à un rapport promoteur sur catalyseur P/C égal à 20), il y ait un changement d'ordre ou une réaction compétitive qui contribuerait à diminuer la vitesse de formation d'acétaldéhyde. Cette remarque sera reprise lors de l'étude des sélectivités (*Chapitre III-B-1*).

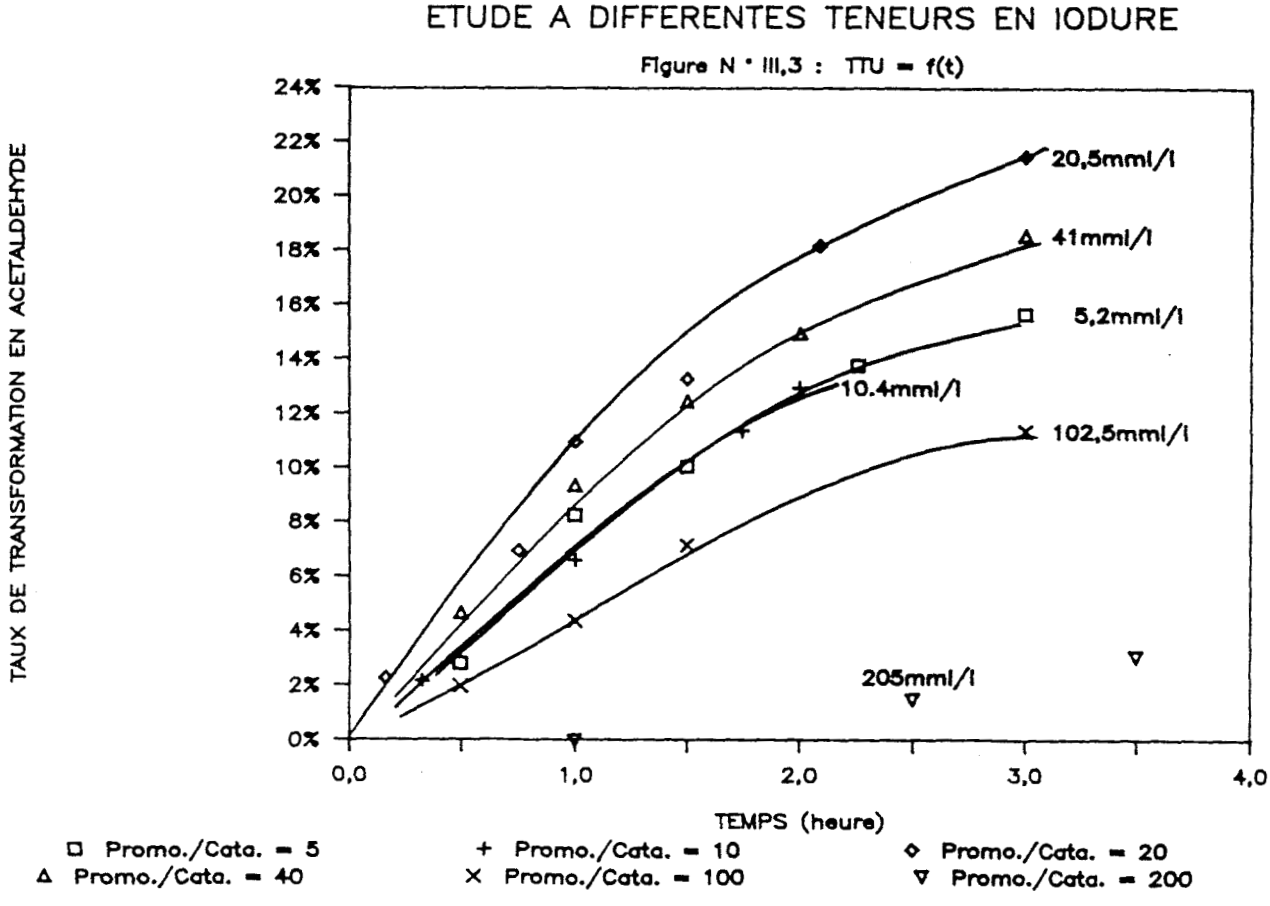
A-2 Concentration en iodure:

Pour simplifier, nous avons utilisé un promoteur ionique (le système covalent I_2/PPh_3 lui étant équivalent). Une étude comparable à la précédente a été menée en faisant varier le taux d'iodure, initialement chargé en maintenant la concentration en rhodium

constante puis en gardant le rapport molaire promoteur sur catalyseur constant et égal à 10.

A-2-1 Variation du taux d'iodure:

Les taux de transformation en acétaldéhyde au cours du temps, à différentes teneurs en iodure, sont représentées sur la *figure N°III,3.*



Les vitesses initiales de transformation horaire en aldéhyde correspondantes sont rapportées dans le *tableau N°III,2*:

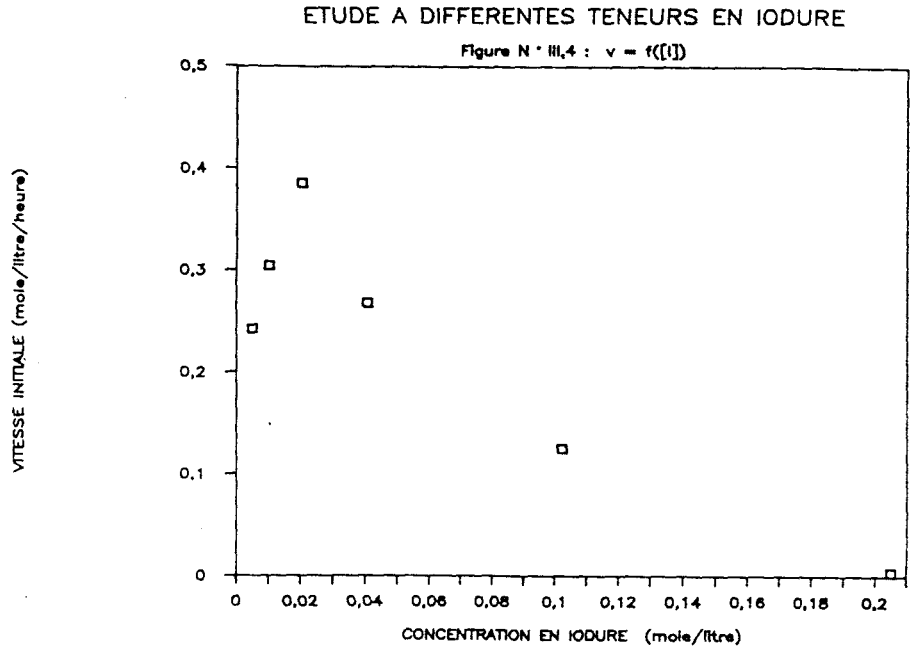
Tableau N°III,2: VITESSES INITIALES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN IODURE

N°	104	105	106	107	108	109
(LiI) (mmol/l)	5,2	10,4	20,5	41	102,5	205
v (mol/l/h)	0,242	0,305	0,385	0,286	0,125	0,004

Conditions Opératoires :

$(HCOOCH_3)$= 150 mmoles; $(RhCl_3, 3\ H_2O)$= 0,075 mmole,; (NMP)= 25cc; T= 184°C et P_{CO} après chauffage =50 bars

L'augmentation de la concentration en iodure a pour effet, au delà de 20 millimoles par litre (rapport P/C égal à 20) de diminuer l'activité de la carbonylation réductrice, ce qui est mis en évidence par la variation des vitesses initiales en fonction de la concentration en promoteur (*Figure N°III,4*).



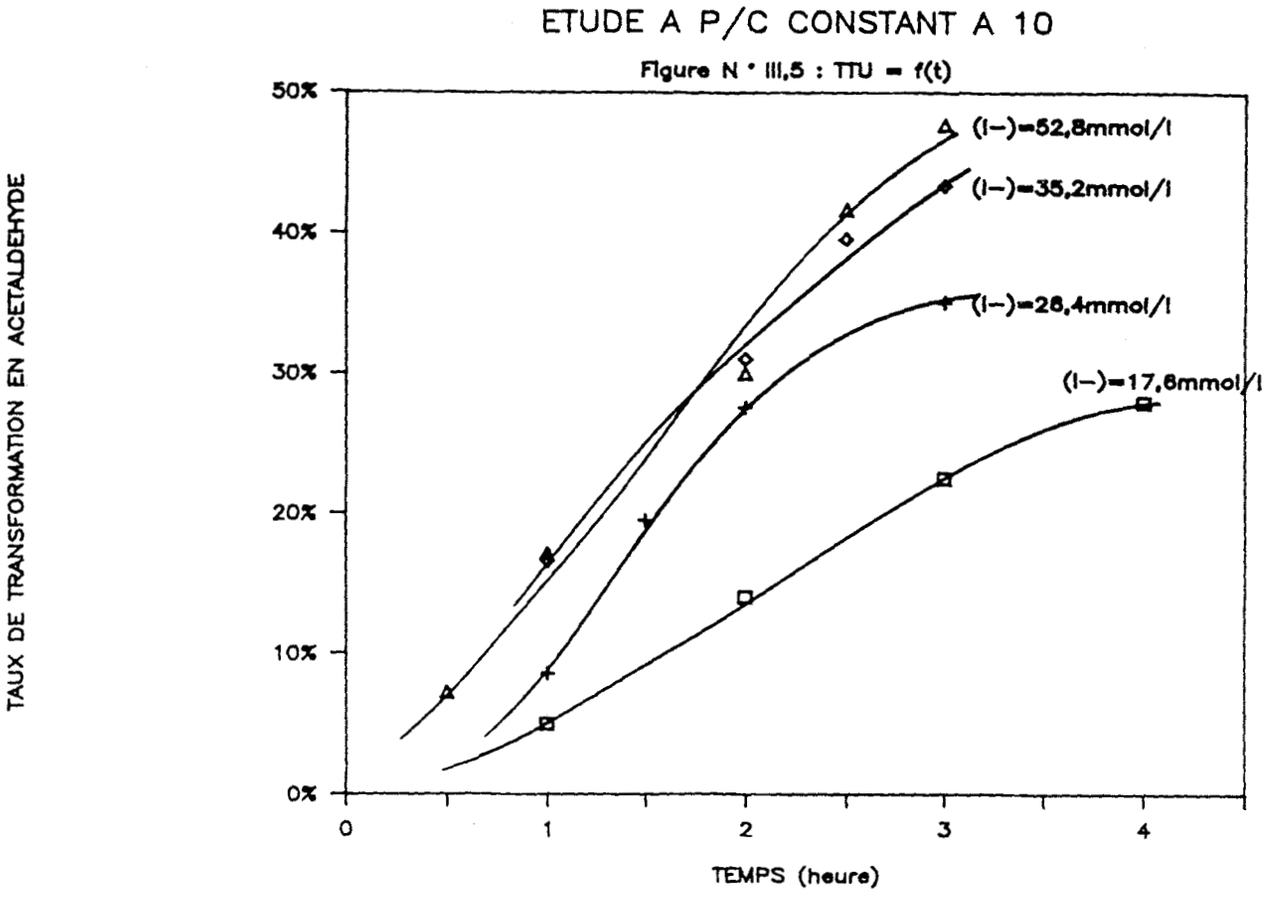
Cette désactivation, à fort taux d'iodure, de la réaction de formation d'aldéhyde peut s'expliquer par la réaction parallèle transformant le substrat, en acétate de méthyle comme le confirmeront les études qui suivent.

Il est clair, dans ces conditions, qu'aucune étude cinétique approfondie ne peut être envisageable dans la plage de concentration choisie.

Cependant, afin de compléter l'influence du promoteur, il a paru intéressant de faire varier le taux diodure en maintenant constant le rapport molaire promoteur sur catalyseur. Cela permettrait d'observer uniquement la réaction de production d'acétaldéhyde.

A-2-2 Variation du taux d'iodure à P/C constant:

Le rapport molaire iodure sur rhodium est maintenu égal à 10 (valeur correspondant au maximum d'activité). On établit alors les variations du taux de transformation en acétaldéhyde au cours du temps à différentes teneurs en iodure (*Figure N°III,5*).



L'augmentation de la concentration en iodure induit une croissance de la réactivité comme l'illustre les valeurs des vitesses initiales:

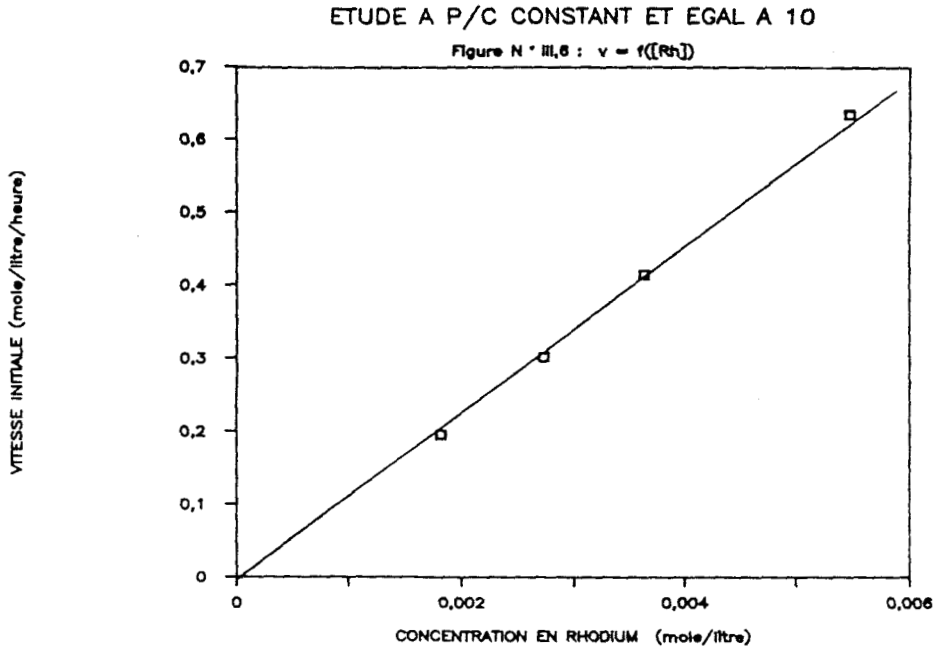
Tableau N°III,3: VITESSES INITIALES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN IODURE ET RHODIUM A P/C CONSTANT ET EGAL A 10

N°	110	111	112	113
(LiI) (mmol/l)	17	26	35	53
($RhCl_3$, $3H_2O$) (mmol/l)	1,7	2,6	3,5	5,3
v (mol/l/h)	0,196	0,303	0,416	0,636

Conditions Opératoires :

($HCOOCH_3$)= 300 mmoles; (LiI)/($RhCl_3$, 3 H_2O)= 10; (NMP)= 50cc; T= 180°C et P_{CO} après chauffage = 100 bars

La vitesse initiale de la réaction s'avère être proportionnelle à la concentration en catalyseur et iodure à P/C constant (*Figure N°III,6*).



L'ordre apparent par rapport à ces deux paramètres est égal à 1. En effet, si on considère que dans les conditions de l'étude, la vitesse de formation d'acétaldéhyde s'écrit en fonction des deux paramètres:

$$v = k \times [I^-]^{p} \times [Rh]^{c}$$

où p et c sont les ordres apparents par rapport au promoteur et au catalyseur

On peut aussi l'exprimer ainsi:

$$v = k \times \frac{[Rh]^{c}}{[I^-]^{c}} \times [I^-]^{p+c}$$

avec (Rh)/(I) constant,dans notre cas: p+c égal à 1.

Donc pour un rapport P/C égal à 10, dans les conditions décrites précédemment, ***l'ordre apparent par rapport à l'ensemble catalyseur + promoteur est 1.***

L'activité de ce système peut aussi dépendre des concentrations en substrat et en solvant; c'est ce qui fait l'objet de l'étude qui suit.

A-3 Concentration en formiate et en solvant:

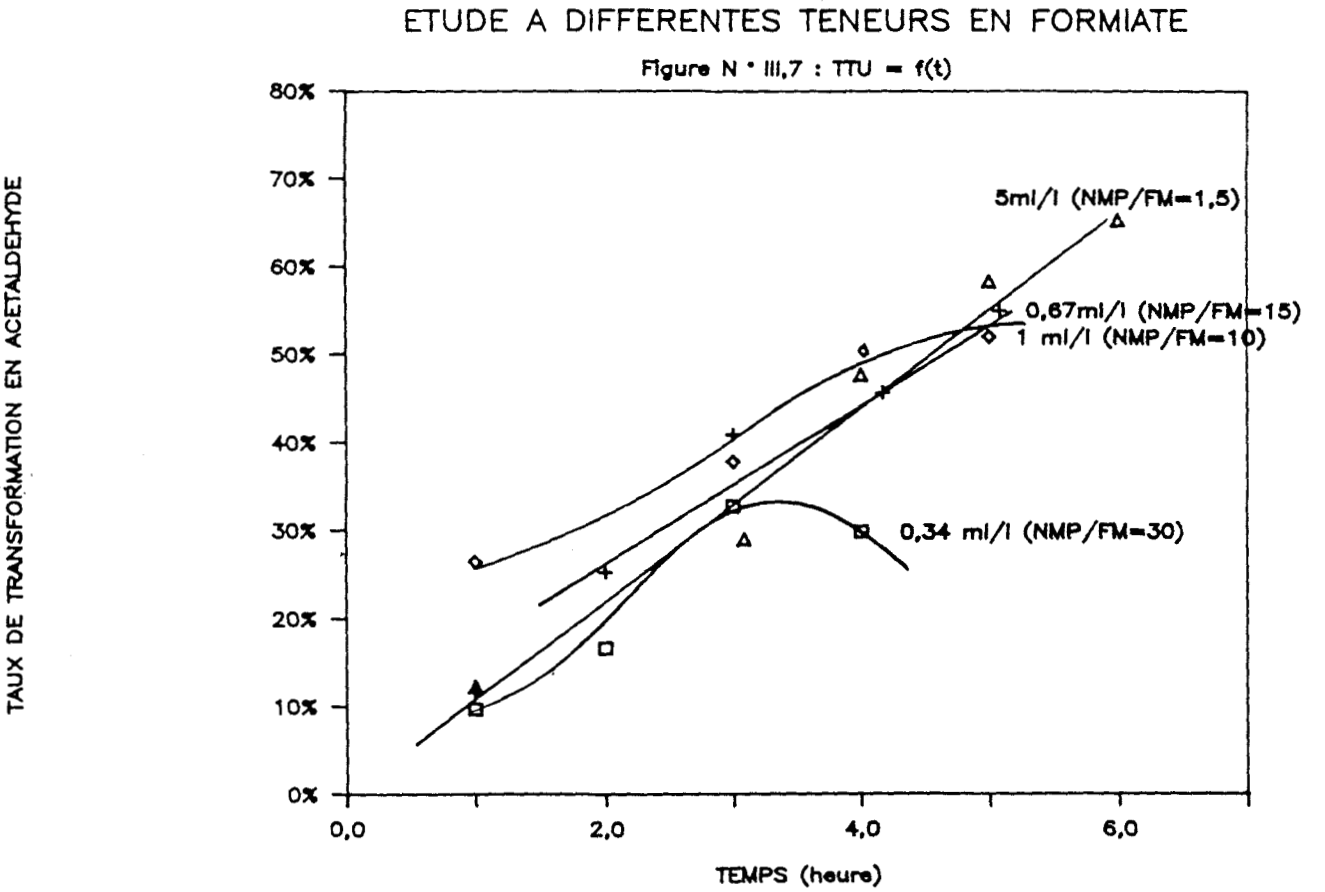
Contrairement à l'iodure et au rhodium, toute variation de volume donc de concentration du formiate ou du solvant change les teneurs des autres constituants. Il n'est donc pas simple d'établir l'influence de ces composés sur la vitesse de réaction sans extrapolation. Deux études ont été réalisées:

* l'une faisant varier le volume de formiate (petits volumes), le volume total ne variant que très légèrement

* l'autre en maintenant le volume total constant, les concentrations en formiate et NMP variant en sens inverse.

A-3-1 Influence de la concentration en formiate:

Pour déterminer l'influence de la concentration en formiate de méthyle, nous avons travaillé à faible teneur en substrat afin de conserver un volume total à peu près constant et donc peu de variations des autres constituants. La *figure N°III,7* montre l'évolution du taux de transformation en aldéhyde au cours du temps à différentes teneurs en formiate.



Les vitesses initiales correspondantes sont rapportées sur le *tableau N°III,4*:

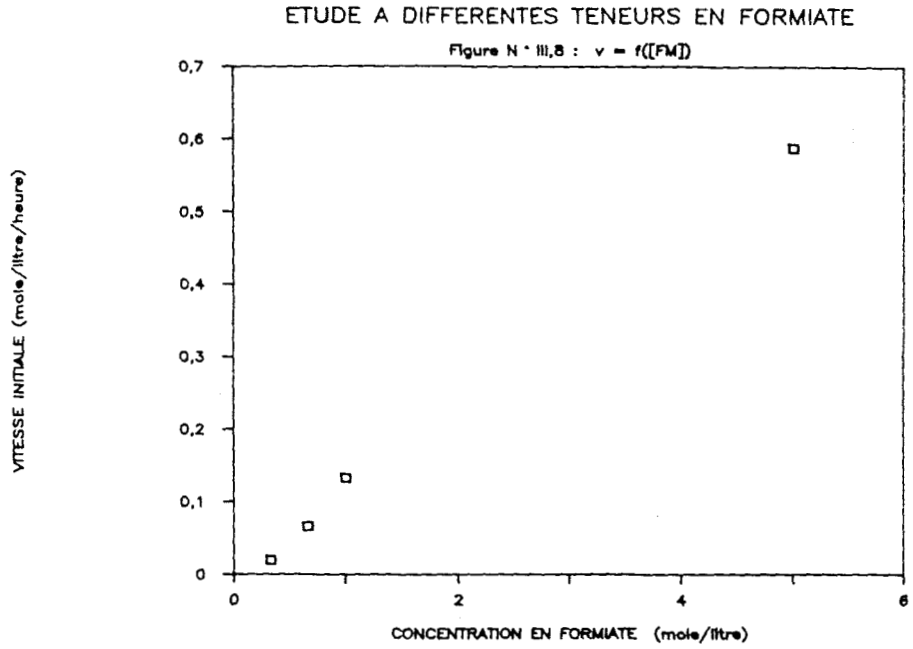
Tableau N°III,4: VITESSES INITIALES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN FORMIATE

N°	114	115	116	117
($HCOOCH_3$) (mol/l)	0,34	0,67	1	5
NMP/ MF volumique	30	15	10	1,5
v (mol/l/h)	0,02	0,067	0,133	0,588

Conditions Opératoires :

(LiI)= 1,25 mmoles; ($RhCl_3$, 3 H_2O)= 0,125 mmole; (NMP)= 50cc; T= 180°C et P_{CO} après chauffage = 100 bars

La vitesse est une fonction croissante de la concentration en formiate (*Figure N°III,8*).



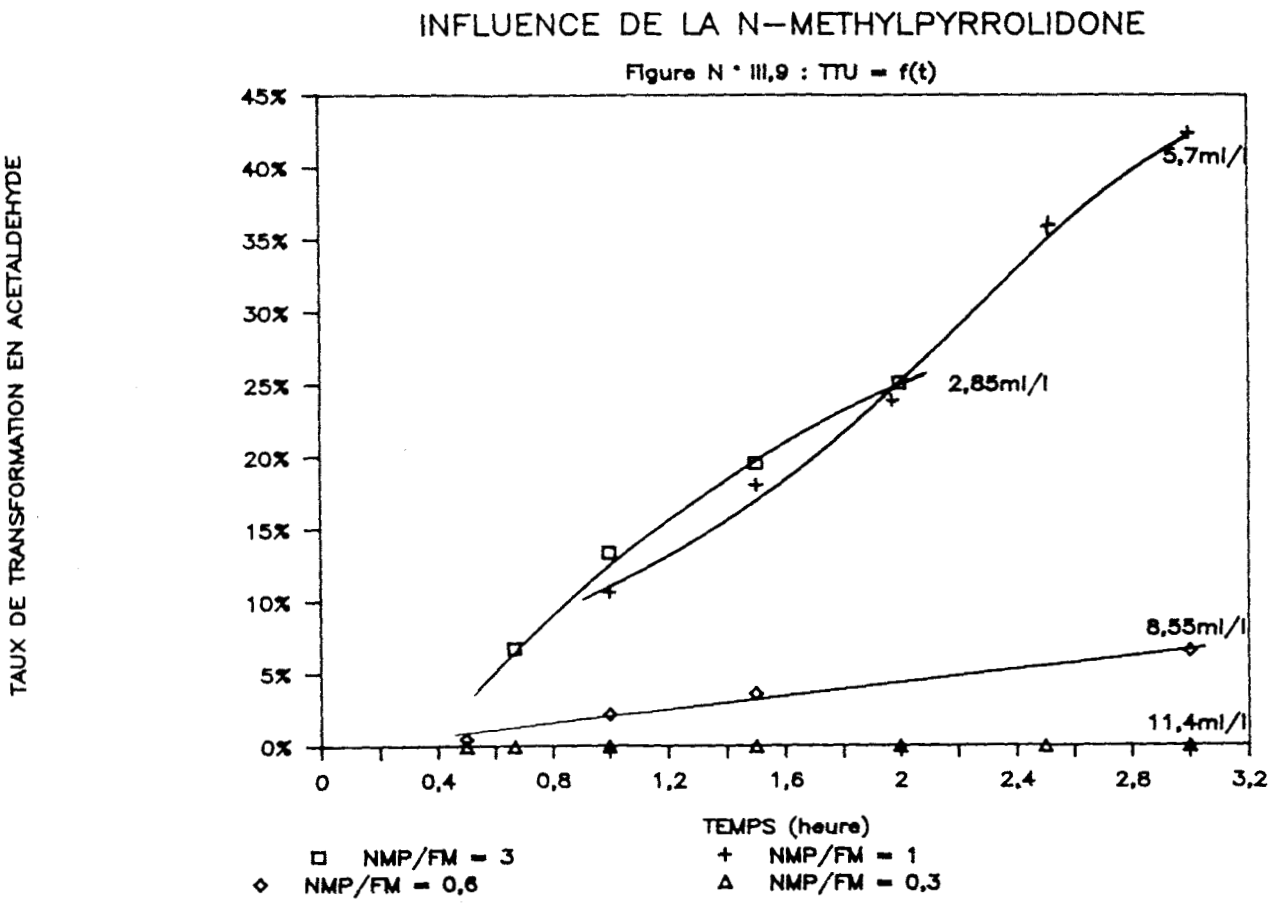
Il semble que ***pour les faibles concentrations*** (inférieures ou égales à 1 mole par litre), ***l'ordre apparent par rapport au formiate soit 1.***

Pour des teneurs supérieures à 1 mole par litre (correspondant à un rapport solvant sur formiate supérieur à 10), on ne peut pas être aussi affirmatif car les concentrations de tous les autres constituants varient beaucoup trop.

A-3-2 Etude à volume total constant:

Dans la deuxième partie de cette étude, nous allons observer le rôle du solvant et travailler à de fortes concentrations en formiate en maintenant un volume total constant.

La *figure N°III,9* illustre l'influence de la N-méthylpyrrolidone dans le milieu. En faible quantité de NMP (rapport molaire NMP sur formiate inférieur à 0,5), la réaction est inhibée pourtant le système catalytique est actif dans une réaction compétitive: la synthèse sélective d'acétate de méthyle (*Chapitre IV-A-3*).



On relève les valeurs des vitesses initiales en fonction des concentrations en formiate de méthyle:

Tableau N°III,5: VITESSES INITIALES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN FORMIATE ET EN NMP A VOLUME TOTAL CONSTANT

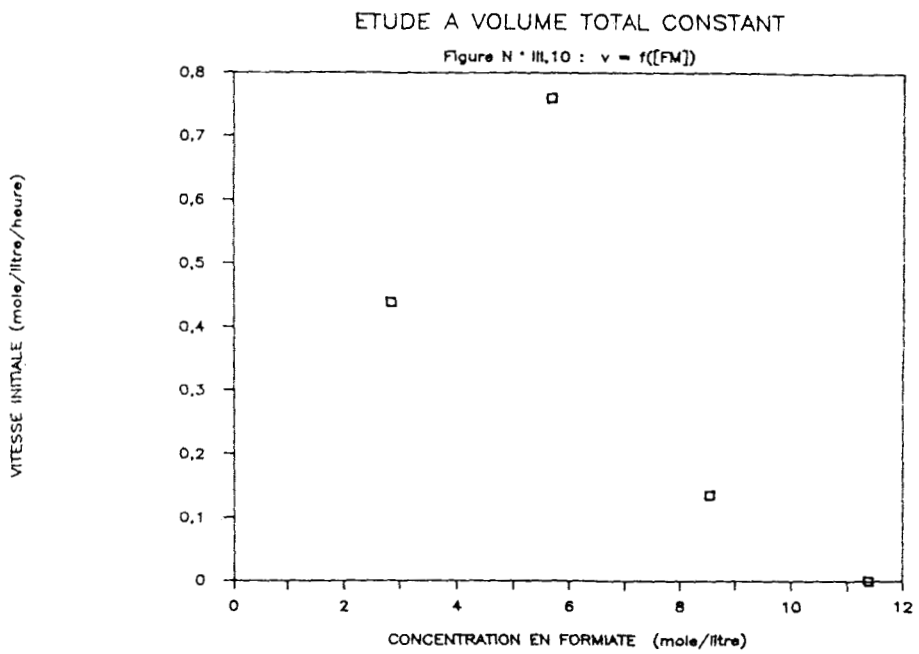
N°	118	119	120	121
$(HCOOCH_3)$ (mol/l)	2,85	5,7	8,55	11,4
NMP/ MF volumique	3	1,2	0,6	0,3
v (mol/l/h)	0,438	0,76	0,135	0

Conditions Opératoires :

(LiI)= 0,65 mmole; $(RhCl_3, 3\ H_2O)$= 0,125 mmole;
Volume total= 60cc ; T= 180°C et P_{CO} après chauffage = 50 bars

La *figure N°III,10* schématise ces résultats. La vitesse n'est pas une fonction monotone de la concentration en formiate (ou en NMP). Il existe ***une plage de travail optimale au voisinage de 5 moles par litre (NMP/FM molaire = 1).***

En l'absence de solvant, la formation d'aldéhyde est inhibée.



Cette synergie solvant-substrat est à rapprocher à celle constatée entre le catalyseur et le promoteur.

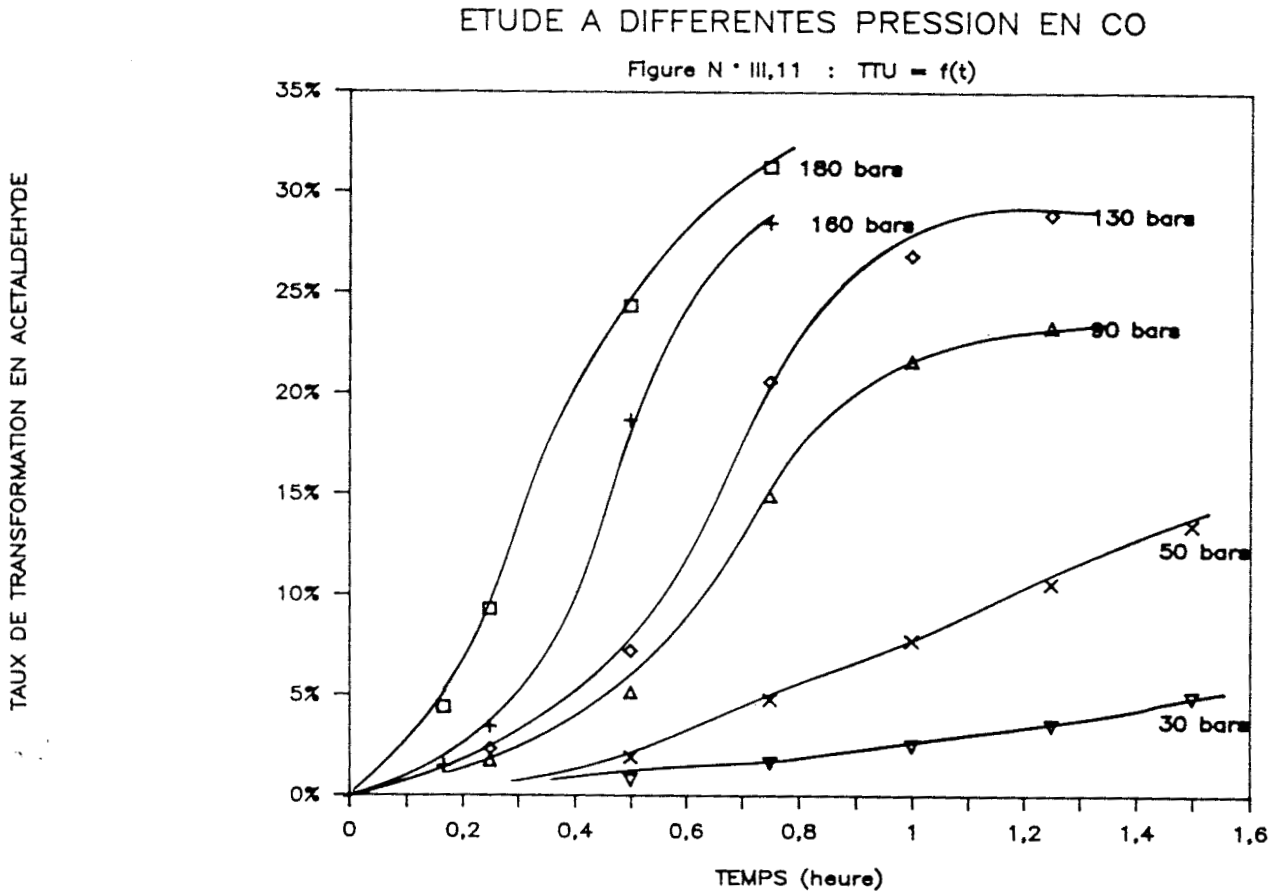
On s'est intéressé jusqu'à présent à étudier l'influence des grandeurs chimiques sur l'activité du système, celle des paramètres physiques est étudiée dans les paragrahes qui suivent.

A-4 Pression en monoxyde de carbone:

Des travaux préliminaires avaient déjà établi de façon succinte les influences de la pression en CO et de la température (1) pour permettre de déterminer des conditions expérimentales optimales. Celle-ci a été complétée récemment à des plages de pression et de température plus étendues (2).

D'après notre réaction, le monoxyde de carbone réagit avec le formiate de méthyle, sa concentration dans la phase liquide (donc la pression en CO) joue un rôle important.

La *figure N°III,11* illustre cette influence par l'évolution du taux de transformation en aldéhyde en fonction du temps.



Les valeurs des vitesses initiales sont relevées dans le *tableau N°III,6*:

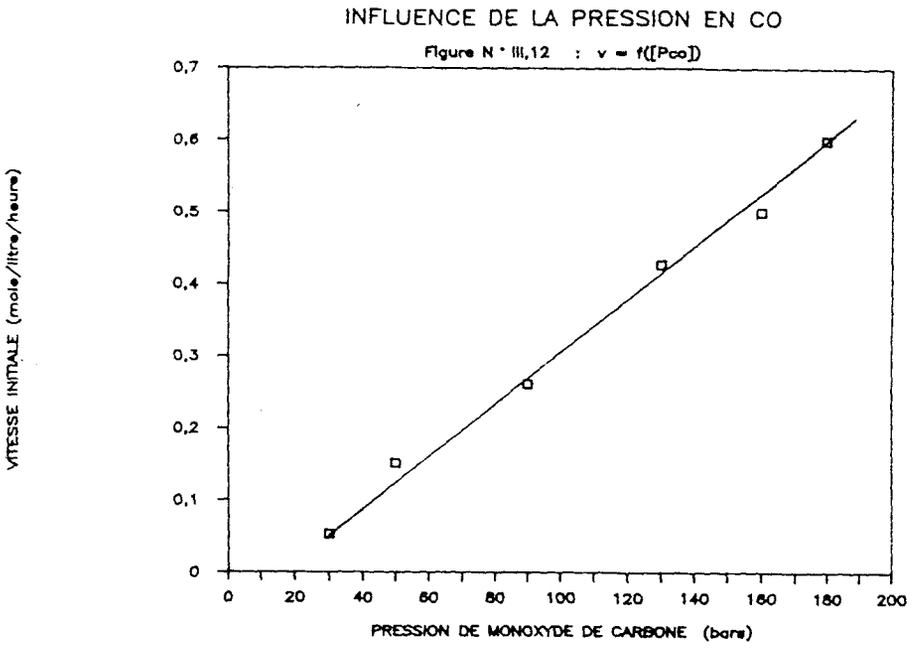
Tableau N°III,6: VITESSES INITIALES EN FONCTION DE LA PRESSION EN CO

N°	122	123	124	125	126	127
P_{co} (bars)	30	50	90	130	160	190
v (mol/l/h)	0,052	0,152	0,262	0,428	0,5	0,6

Conditions Opératoires :

$(HCOOCH_3)$= 210 mmoles; (LiI)= 1 mmole; $(RhCl_3, 3\ H_2O)$= 0,15 mmole; (NMP)= 15cc et T= 184°C

La vitesse est une fonction monotone de la pression en monoxyde de carbone mais n'est pas du premier ordre (*Figure N°III,12*).



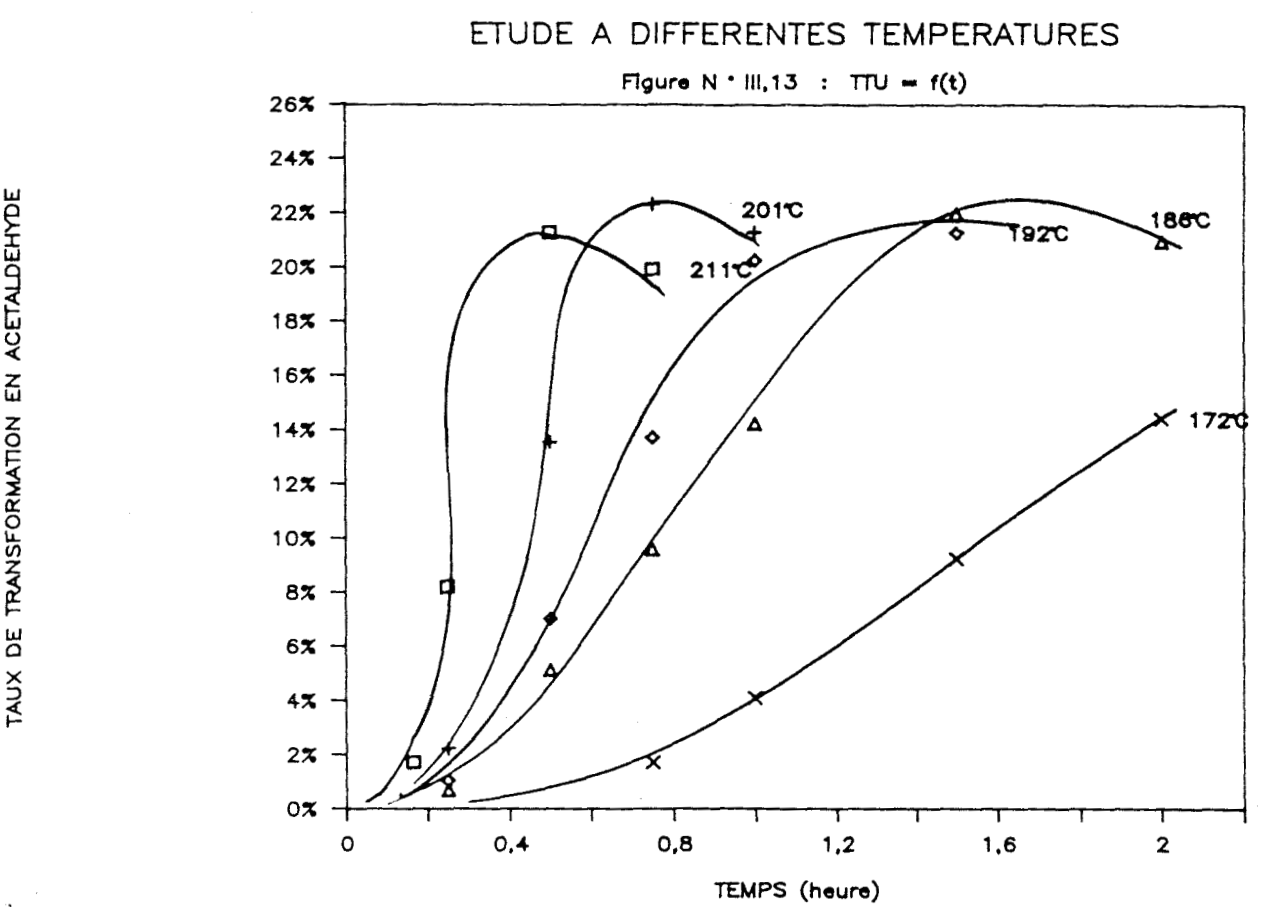
Afin d'achever cette approche cinétique, nous avons observé l'influence de la température sur la réaction.

A-5 Température: Loi d'Arrhénius

Il a déjà été établi qu'au dessous de 160°C, la réaction ne se produit pas et au delà de 200°C, l'acétaldéhyde se transforme rapidement en butanal par aldolisation et crotonisation [1].

L'influence de la température a été étudié plus précisément et dans d'autres conditions expérimentales.

La *figure N°III,13* donne l'allure de la variation du taux de transformation en acétaldéhyde au cours du temps.



La quantification des vitesses initiales permettent d'établir la loi d'Arrhénius et donc de déterminer l'énergie d'activation de la carbonylation réductrice.

Ces résultats sont consignés dans le *tableau N°III,7.*

Tableau N°III,7: VITESSES INITIALES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

N°	128	129	130	131	132
T° (Celsius)	172	186	192	201	211
v (mol/l/h)	0,053	0,212	0,305	0,4	0,557

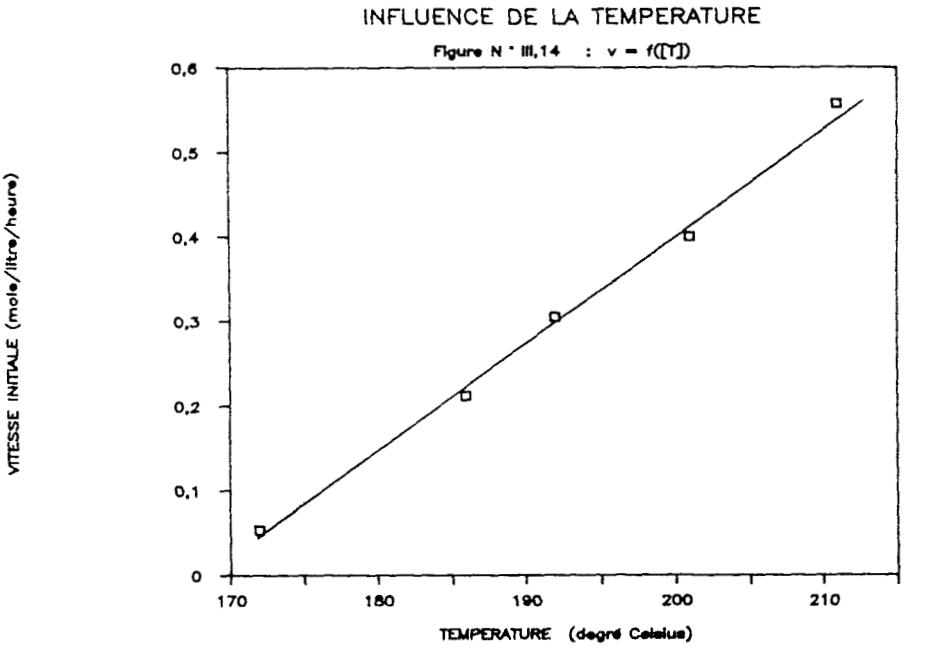
Conditions Opératoires :

$(HCOOCH_3)$= 210 mmoles; (LiI)= 1 mmole; $(RhCl_3, 3\ H_2O)$= 0,15 mmole; (NMP)= 15cc et Pco= 100 bars

Classiquement, la vitesse croît linéairement avec la température (*Figure N°III,14*).

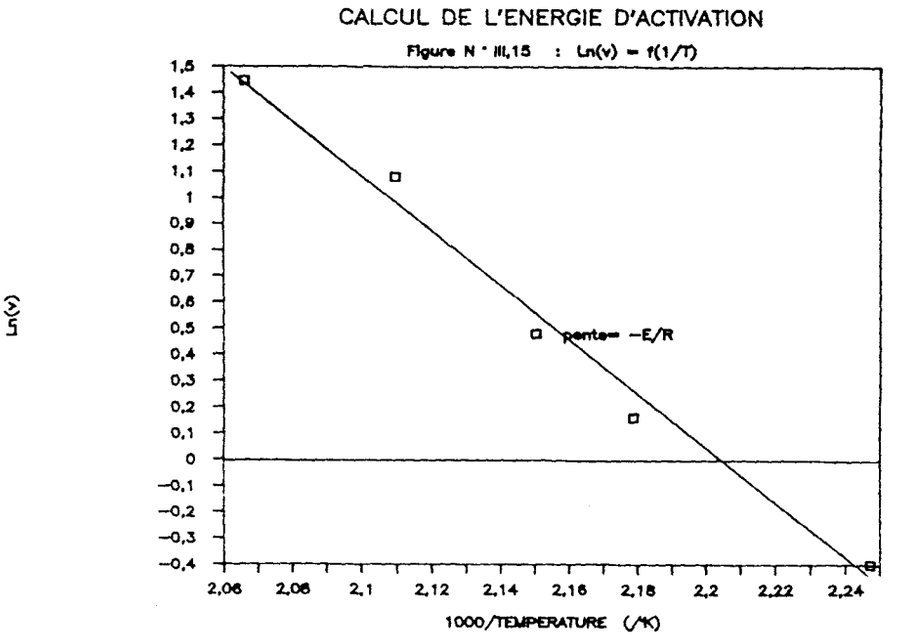
On considère suivant l'équation d'Arrhénius que la constante de vitesse de formation d'aldéhyde s'écrit en fonction de la température:

$$k(T) = A \times \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \qquad \text{et} \quad v = k(T) \times f(Rh, I, MF)$$



L'étude de Log(v) en fonction de 1/T (*Figure N°III,15*) donne une droite de pente -E/R valant -11000 soit l'énergie d'activation:

E = 22 kcal/mole



Cette étude sur les influences des divers constituants du système catalytique a permis de mettre en évidence la complexité et la versatilité du milieu réactionnel. La différence essentielle réside dans l'utilisation indispensable d'un solvant spécifique. Le rôle de l'iodure est aussi très particulier dans la cinétique de réaction tantôt promoteur, tantôt inhibiteur suivant sa concentration relative.

Cette complexité interdit toute extrapolation hâtive à tous les domaines de concentration.

Cette étude de la réactivité de la carbonylation réductrice du formiate de méthyle est complétée par une seconde partie réservée à l'optimisation de cette réaction.

B- OPTIMISATION DU SYSTEME:

L'optimisation du système concerne essentiellement trois grandeurs caractéristiques: la sélectivité molaire en acétaldéhyde et les productivités molaire et massique. Ces variables dans le cas de la carbonylation réductrice du formiate de méthyle sont difficiles à optimiser simultanément.

En effet, la sélectivité molaire en aldéhyde est minorée du fait de la concentration en méthanol (provenant de la décomposition du formiate pendant la phase de chauffage) qui reste au cours du temps de réaction, constante et de la formation de butanal qui consomme l'acétaldéhyde.

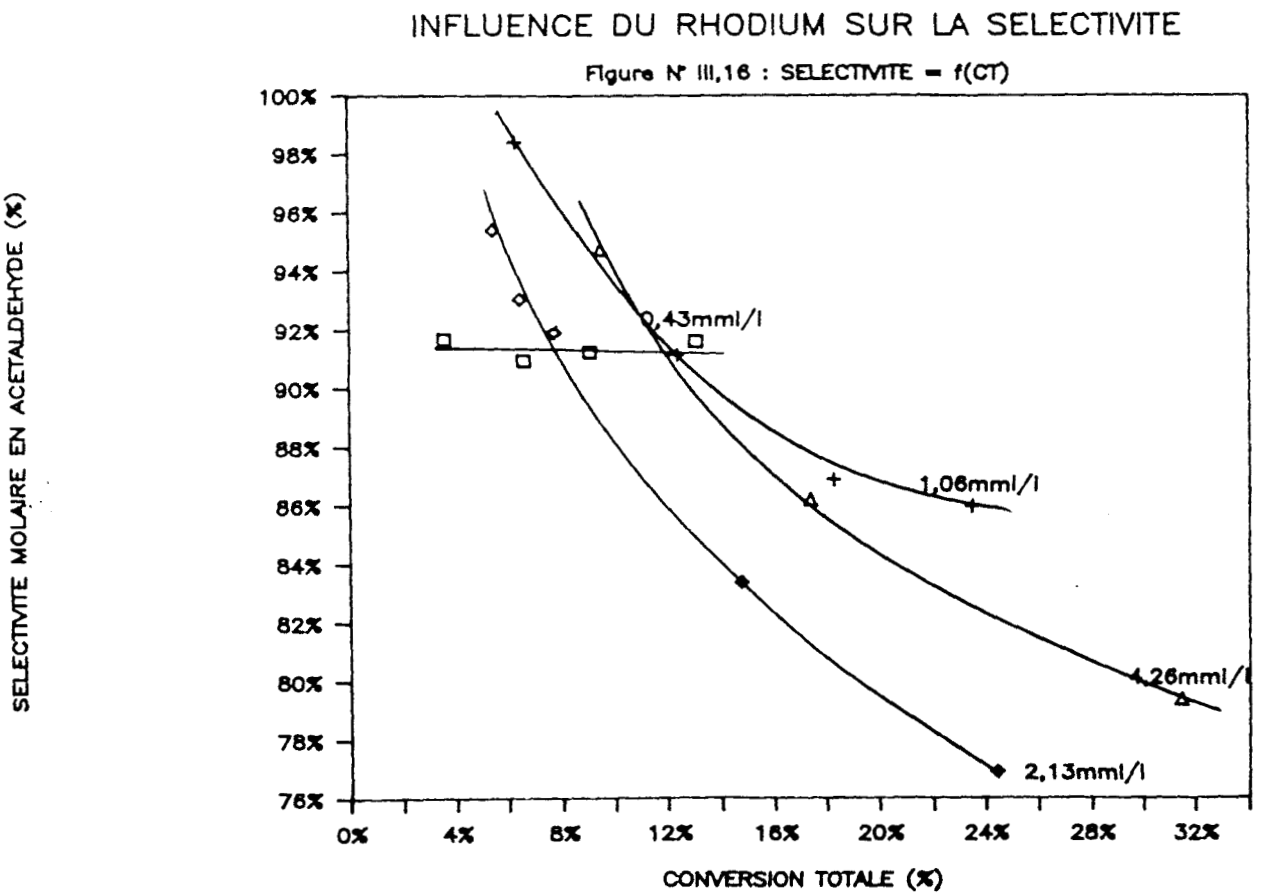
Quand cela s'avèrera intéressant, on considèrera une sélectivité molaire hors méthanol afin de se rapprocher d'un rendement en régime continu.

Les variables seront calculées entre les temps t_1 après induction initiale et t_2 avant la transformation de l'acétaldéhyde en butanal. Pendant cette durée, la conversion en acétaldéhyde est linéairement croissante dans le temps. Les productivités sont alors calculées à partir de ce segment de droite. Un exemple de calcul figure en *ANNEXE (p.164)*.

Comme pour la partie précédente, nous étudierons les évolutions de ces paramètres en fonction des constituants du système catalytique.

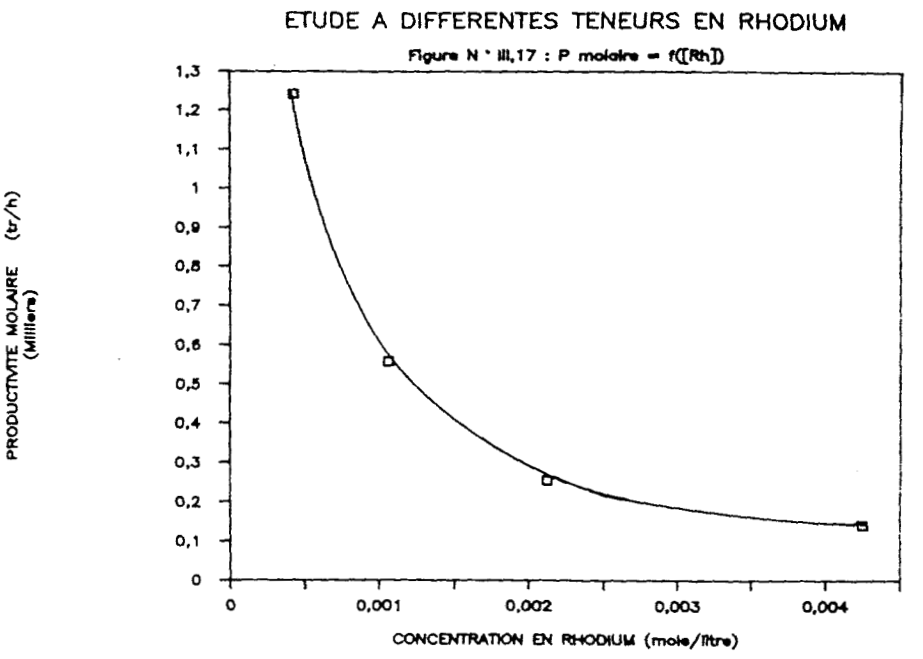
B-1 Concentration en rhodium:

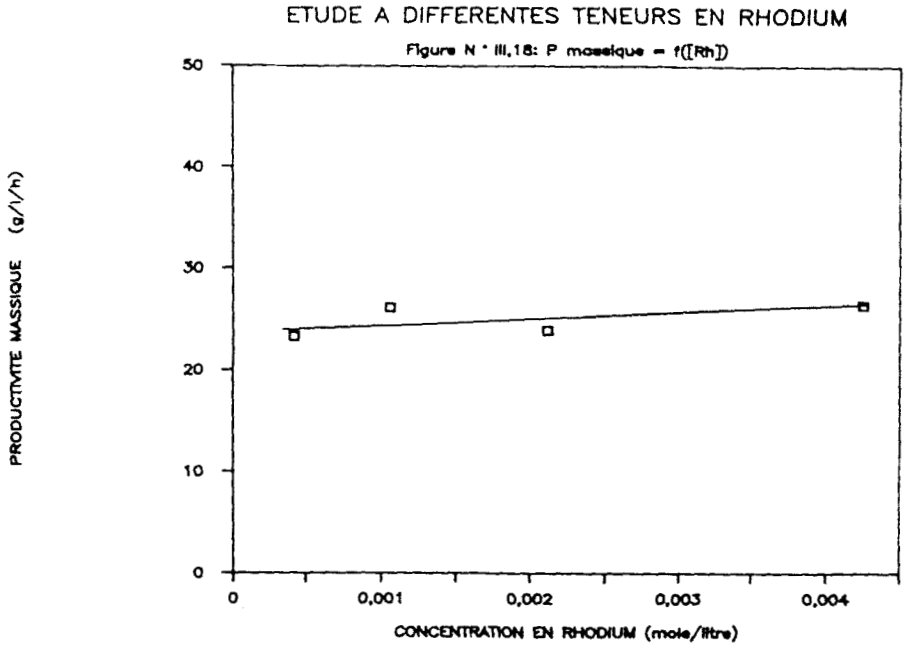
L'évolution de la sélectivité molaire en acétaldéhyde en fonction de la conversion totale a été représenté sur la *figure N°III,16.*



Il est alors aisé de comparer les sélectivités à isoconversion. A bas taux de conversion (inférieur ou égal à 15%), quelle que soit la teneur en rhodium, la sélectivité en aldéhyde est supérieure à 90%. Au delà, elle chute notablement: il sera donc nécessaire de travailler à faible taux de conversion. On remarque aussi qu'il est difficile d'établir des parallèles entre les différentes concentrations.

La productivité molaire varie en fonction de la concentration de rhodium (elle devrait normalement rester constante) selon la *figure N°III,17.*





Il semble que l'ajout de rhodium fasse chuter le rendement en acétaldéhyde. Il sera donc plus intéressant de travailler à faible teneur en catalyseur. La productivité massique exprimée en grammes de produit par litre de solution ne dépend pas de la concentration en rhodium dans le milieu comme le montre la *figure N°III,18.*

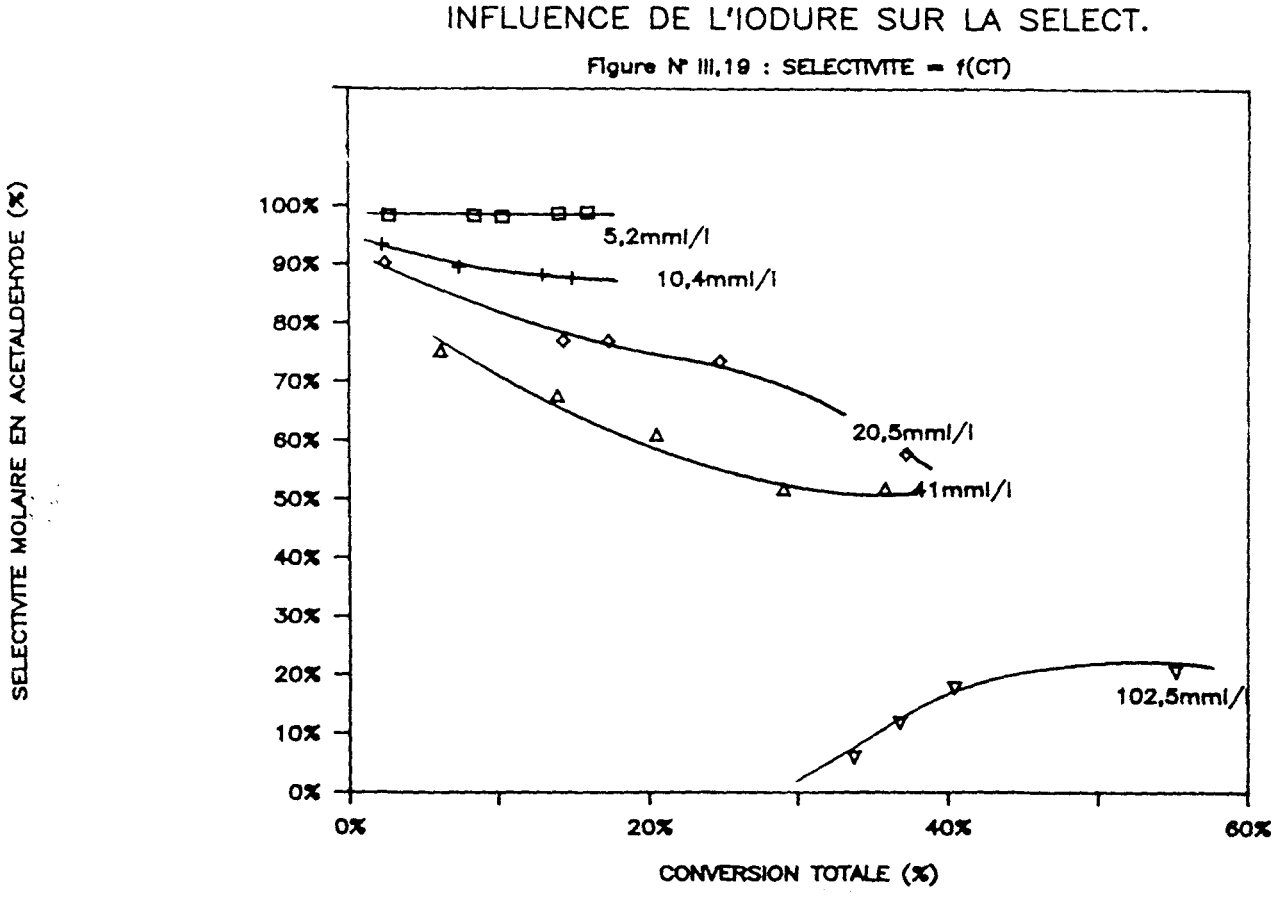
Il ressort de ces travaux qu'à taux d'iodure constant, il est préférable de travailler avec de faibles teneurs en métal et à faibles taux de conversion afin d'optimiser la vitesse de cycle du catalyseur et la sélectivité molaire en acétaldéhyde (supérieure à 90%).

B-2 Concentration en iodure:

L'influence de l'iodure a été étudié comme dans la *partie A.* Dans un premier temps, on a conservé constante la concentration en rhodium puis on a travaillé à I/Rh égal à 10.

B-2-1 Variation du taux d'iodure:

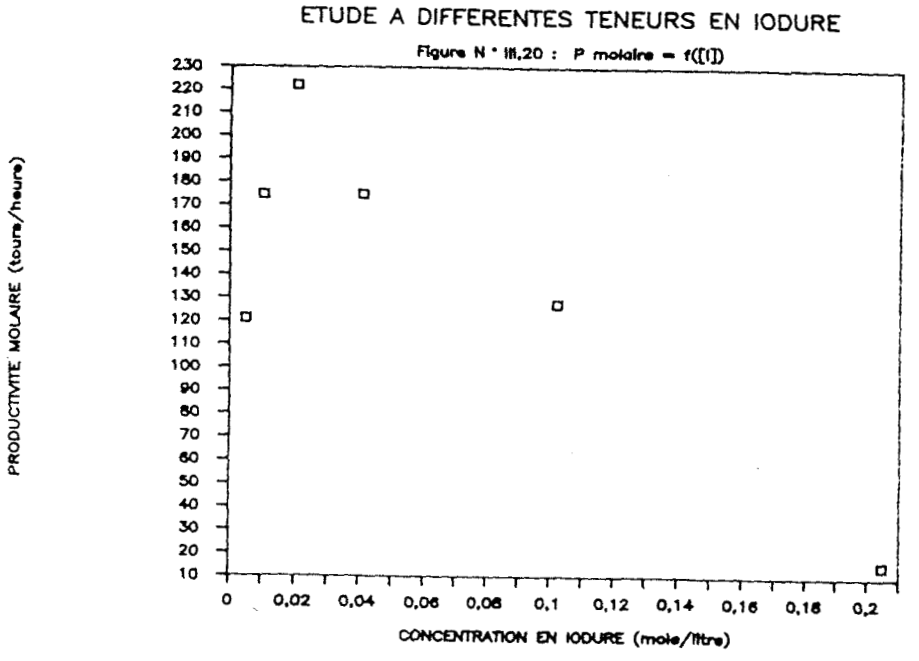
Quand la conversion totale augmente (supérieure à 15%), la sélectivité molaire en acétaldéhyde décroît rapidement (*Figure N°III,19*).

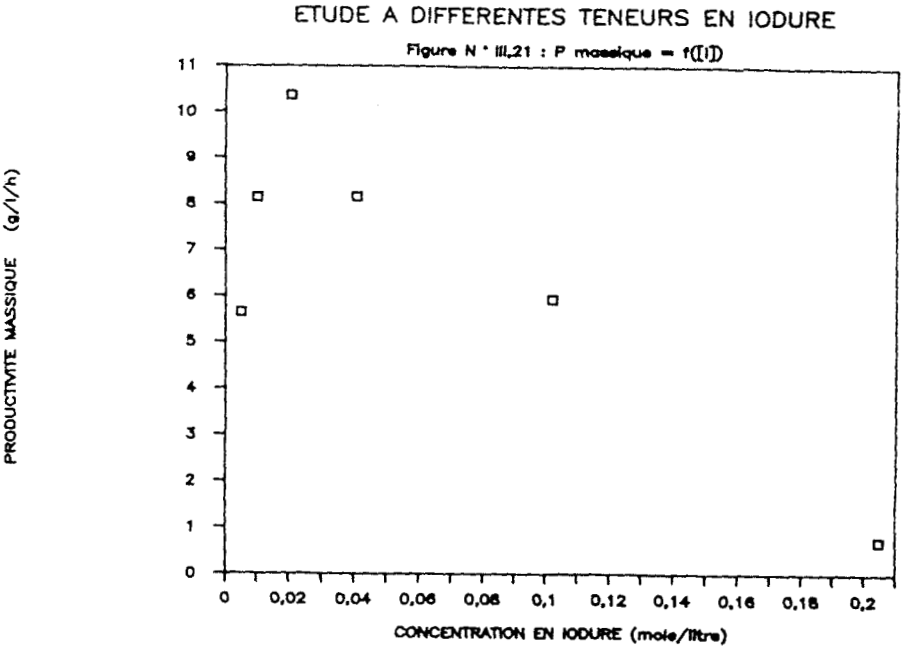


A fort taux d'iodure (supérieur à 100 mmoles par litre), l'aldéhyde n'est plus le produit majoritaire. Sa production est inhibée par une réaction compétitive: la synthèse sélective d'acétate de méthyle.

Nous sommes donc en présence de deux systèmes rhodiés conduisant à partir du formiate de méthyle à deux produits différents: acétaldéhyde et acétate de méthyle.

Cette remarque est vérifiée quand on observe l'évolution de la vitesse de cycle de la carbonylation réductrice en fonction de la quantité d'iodure (*Figure N°III,20*).





La variation de la productivité molaire n'est pas une fonction monotone, il existe deux plages de concentrations pour un taux de catalyseur fixé:

(I^-)< 0,03 mole/l: l'addition d'iodure active la carbonylation, l'optimum est la borne supérieure

(I^-)> 0,03 mole/l: la carbonylation est inhibée, l'acétate de méthyle apparaît alors

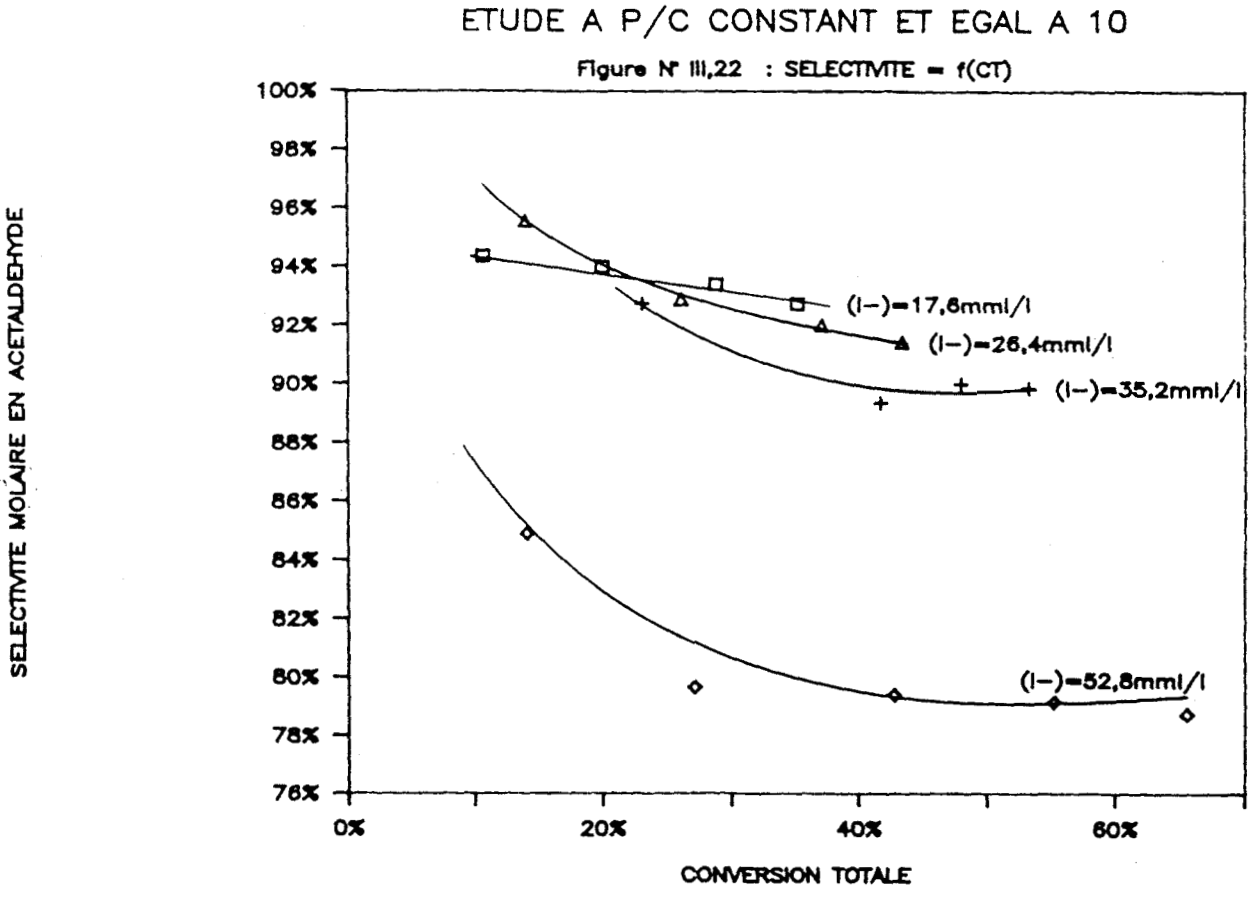
Il en est de même pour la productivité massique (*Figure N°III,21*).

En conclusion, cette étude a montré la nécessité de travailler à faible taux d'iodure (P/C compris entre 10 et 20) afin d'observer une meilleure sélectivité en acétaldéhyde et minimiser la formation d'acétate de méthyle.

Pour envisager une influence de l'iodure sur l'activité du système, il est préférable de se placer dans des conditions propices à la carbonylation réductrice et donc de quantifier le promoteur relativement au catalyseur.

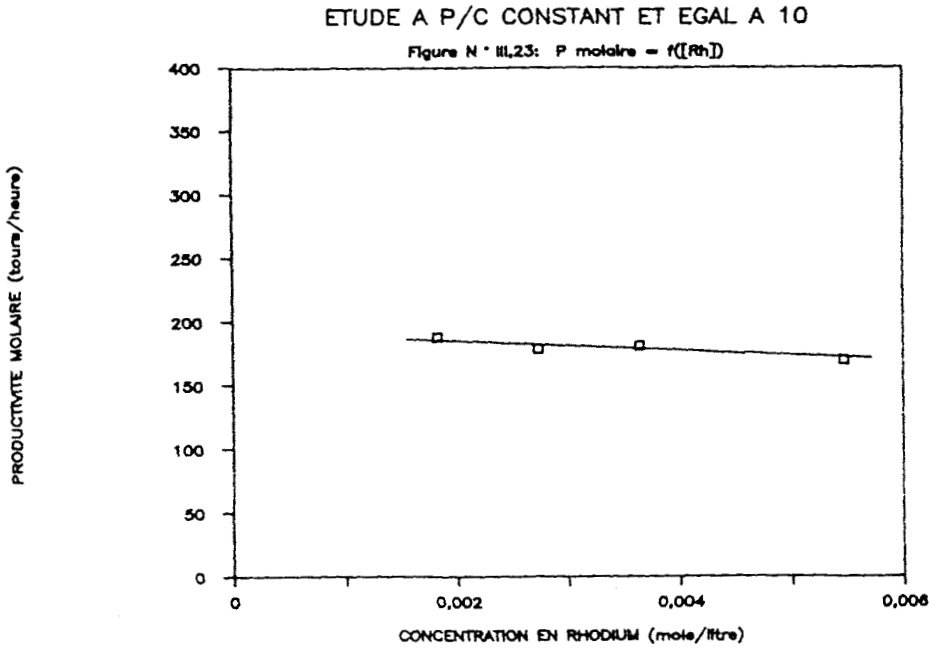
B-2-2 Variation du taux d'iodure à P/C constant et égal à 10:

Contrairement à l'étude précédente, la sélectivité en acétaldéhyde reste supérieure à 90% lorsque le taux de conversion croît (*Figure N°III,22*).

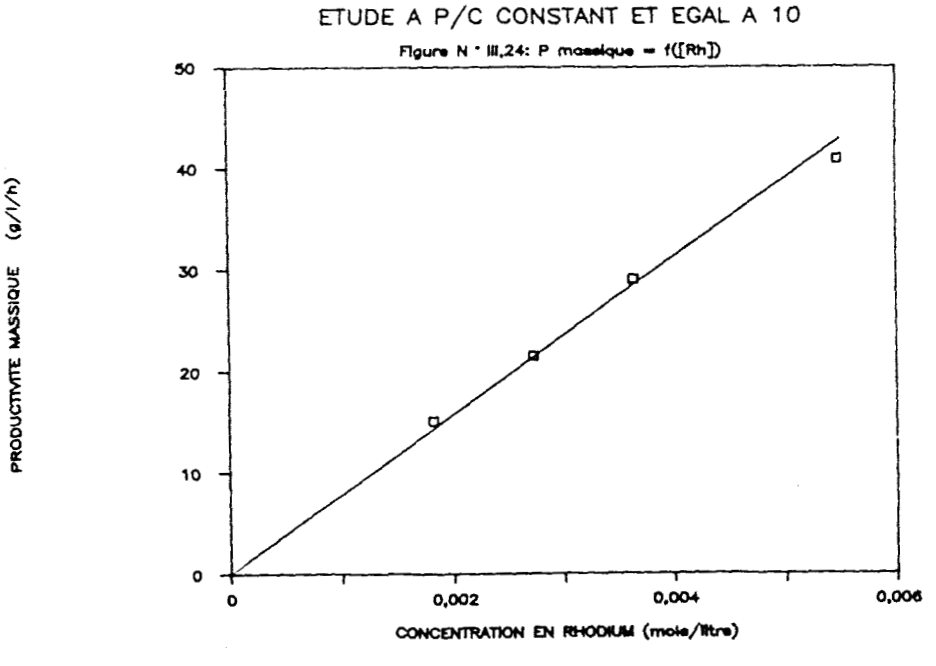


Cependant à très forte concentration en iodure, la sélectivité est affectée (inférieure à 80%). Ceci est dû à la formation d'acétone en début de réaction dont la concentration n'évolue que très peu au cours du temps.

Dans tous les cas, le produit majoritaire est l'aldéhyde et on n'observe pas de production d'acétate de méthyle. Ce phénomène se traduit par la constance de la productivité molaire en fonction du taux de catalyseur, ou de promoteur (*Figure N°III,23*).



La productivité massique se présente comme une fonction linéairement croissante de la concentration en catalyseur (*Figure N°III,24*) comme on pouvait le supposer.



Ces résultats montrent que pour activer la réaction ou obtenir une productivité donnée, il faudra ajuster le rapport promoteur sur catalyseur (compris entre 5 et 20) et faire varier ainsi la concentration en iodure afin de conserver une sélectivité supérieure à 90% .

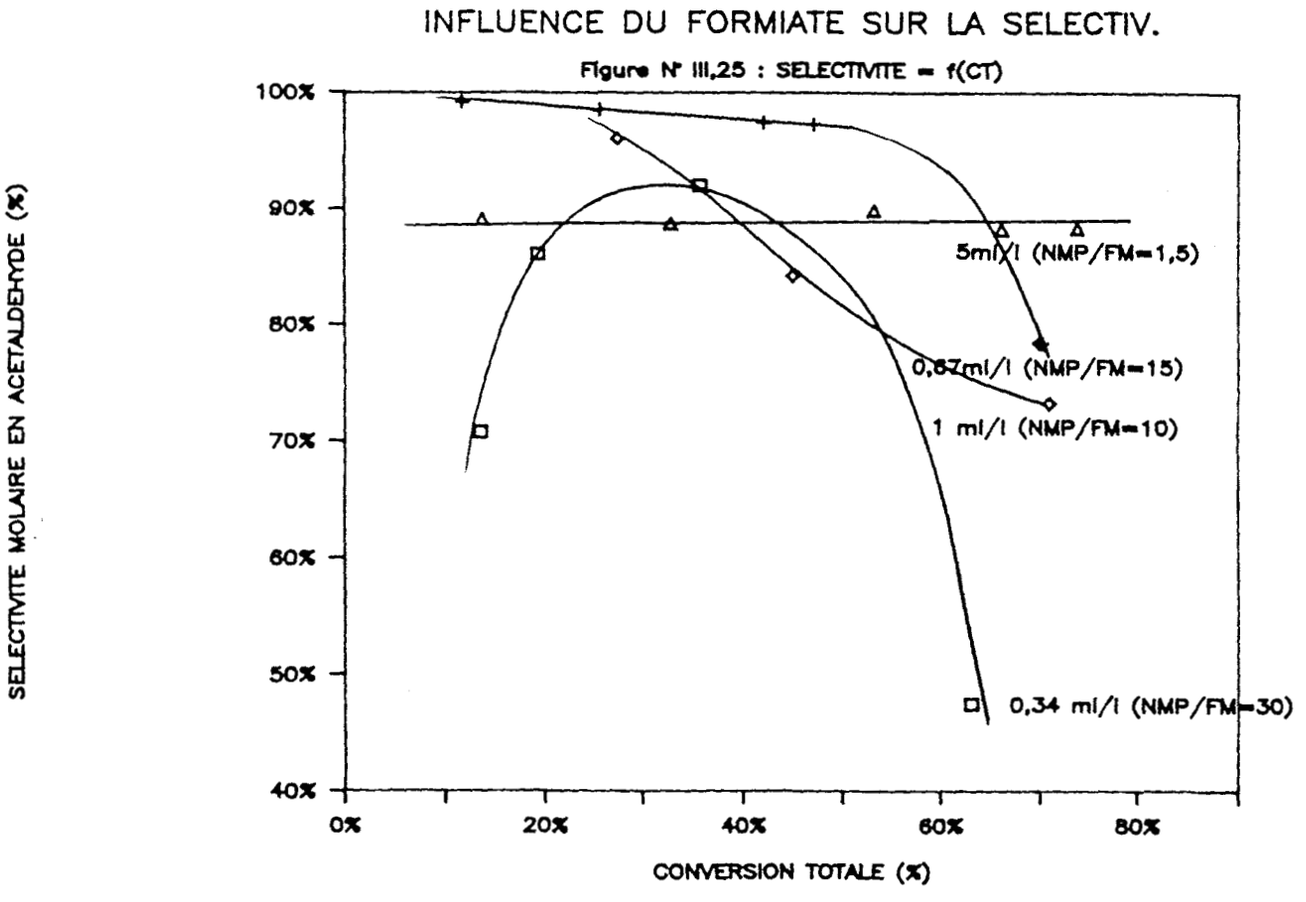
L'optimisation de la productivité massique relève quant à elle du volume réactionnel c'est à dire celui du formiate et de la NMP.

B-3 Concentration en formiate et en NMP:

Nous avons déjà montré que le solvant influençait le système catalytique et était indispensable à la réalisation de la réaction. L'augmentation de la concentration en formiate a un effet bénéfique sur l'activité. Afin d'optimiser ces variables, on a effectué des réactions à volume de solvant constant et à volume total constant.

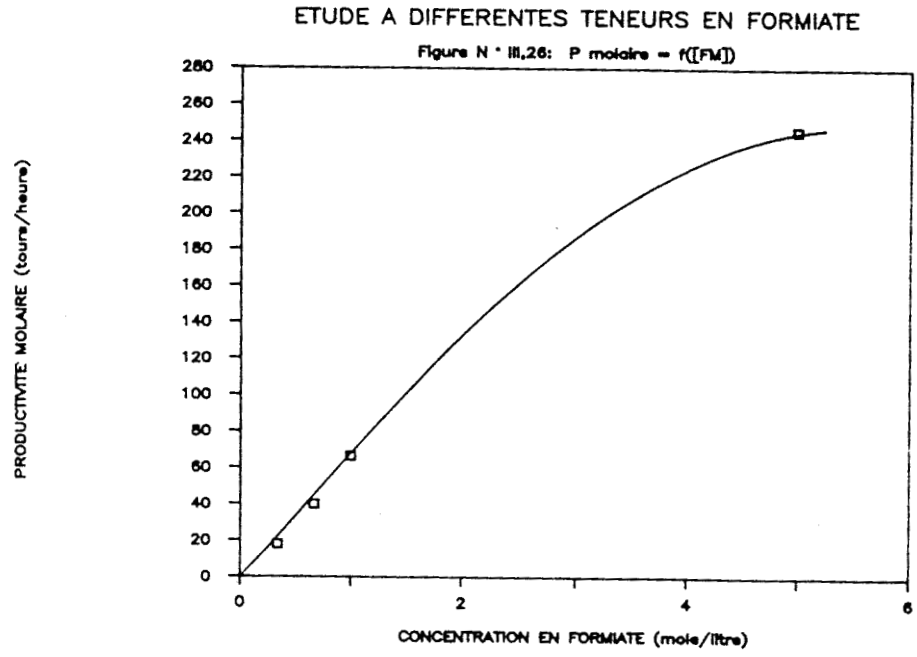
B-3-1 Influence de la concentration en formiate:

La sélectivité en acétaldéhyde croît avec la concentration en formiate de méthyle (*Figure N°III,25*).

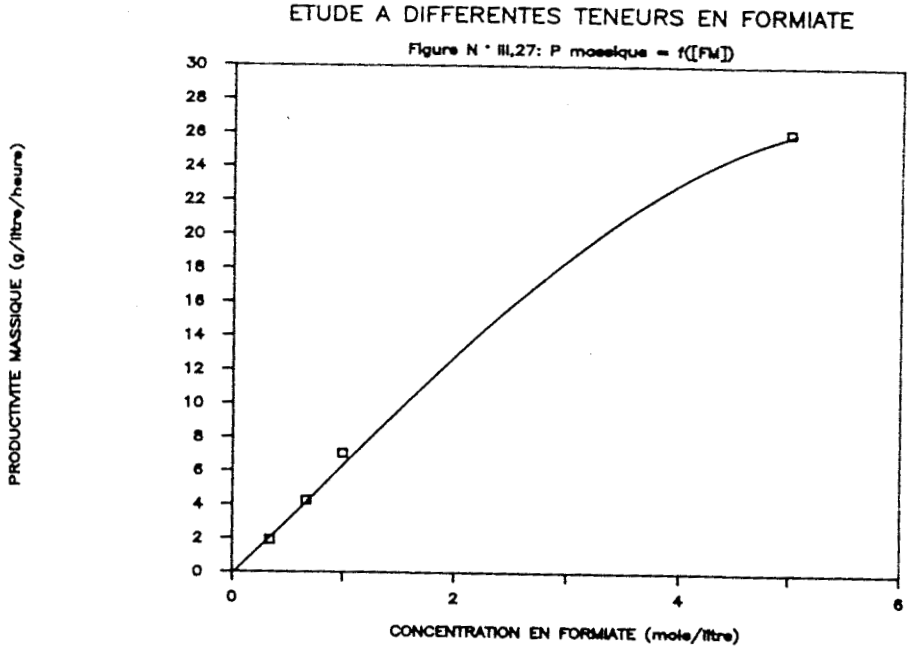


En effet, aux faibles teneurs en substrat, le produit se transforme rapidement en butanal et donc la sélectivité en acétaldéhyde chute sévèrement.

Le catalyseur voit alors sa productivité baisser (*Figure N°III,26*) faute de matière transformable.



Comme la vitesse de cycle, la productivité massique de la solution décroît (*Figure N°III,27*).

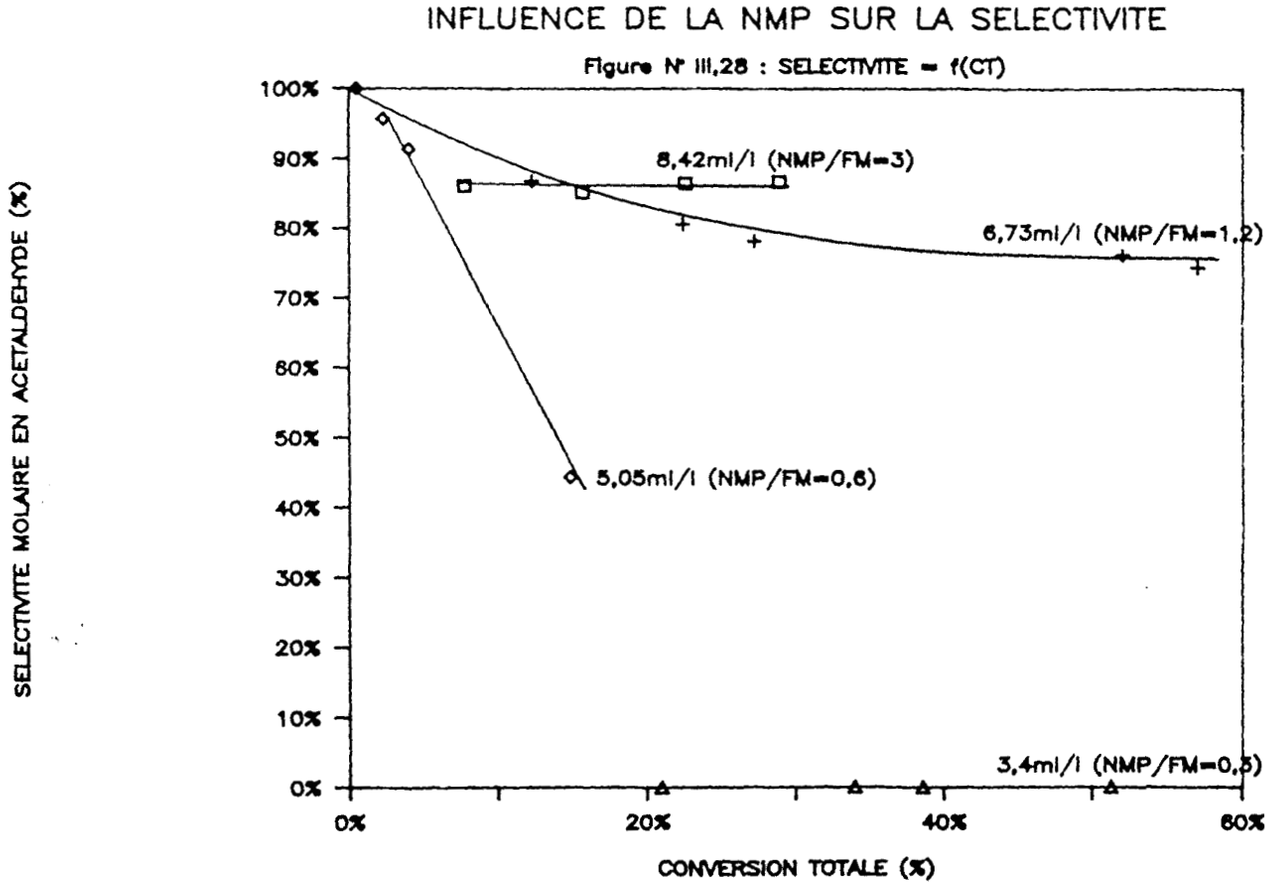


L'ajout de formiate dans le milieu réactionnel augmente la vitesse de cycle du catalyseur, la productivité de la solution et la sélectivité en acétaldéhyde.

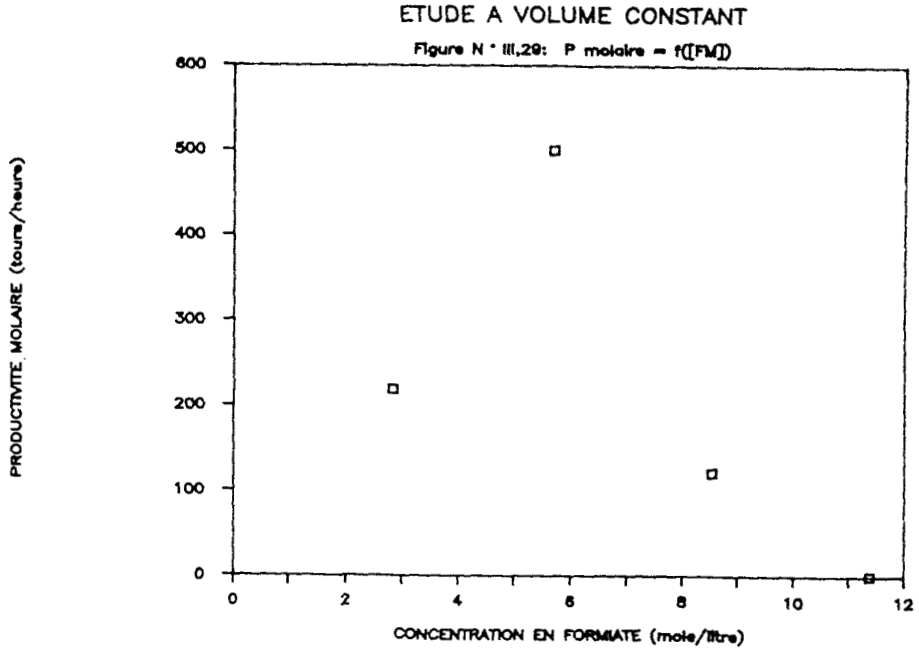
Mais, il est délicat d'extrapoler cette conclusion à tout le domaine de concentration; le solvant est indispensable à la carbonylation réductrice. L'étude qui suit nous permettra de définir la plage de fonctionnement optimale.

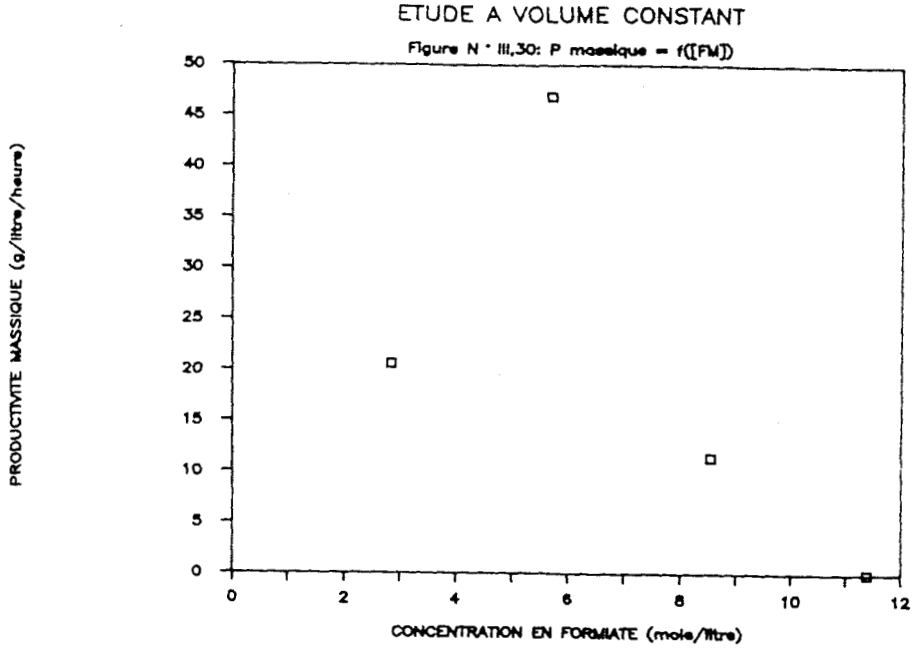
B-3-2 Etude à volume total constant:

La *figure N°III,28* représente les variations des sélectivités en acétaldéhyde en fonction de la conversion totale pour quelques concentrations en formiate. Cette étude complète la précédente et montre qu'au dessous de 3,4 moles par litre de NMP, la carbonylation réductrice est inhibée; l'acétate de méthyle devenant alors le produit majoritaire de la réaction.



La productivité molaire met en évidence l'existence de la zone optimale de fonctionnement (*Figure N°III,29*), de même pour la productivité massique (*Figure N°III,30*).





Il est donc possible en travaillant à faible teneur en rhodium (inférieure à 2 mmoles par litre) d'avoir une ***vitesse de cycle comprise entre 400 et 500 h^{-1}*** et une productivité massique supérieure à 45 grammes par heure et par litre. Une augmentation judicieuse de la quantité de catalyseur, le rapport P/C étant maitenu constant, pourrait permettre d'accéder à une gamme de productivité volumique supérieure.

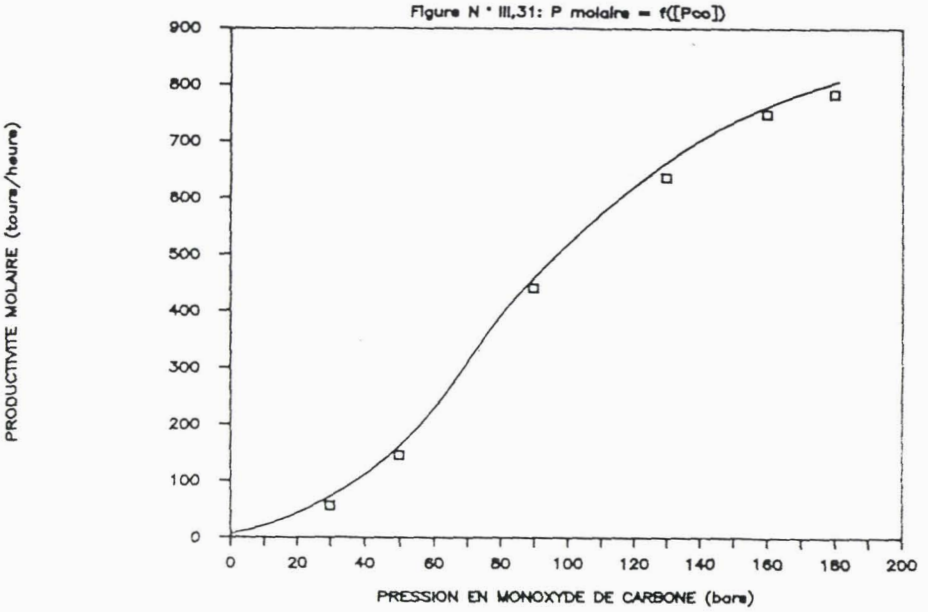
Cette optimisation peut être complétée par celle des grandeurs physiques: pression en monoxyde de carbone et température.

B-4 Pression en monoxyde de carbone:

La pression en CO ne joue pas un rôle essentiel sur la sélectivité en acétaldéhyde mais elle influence les productivités molaire et massique (*Figures N°III,31 et 32*).

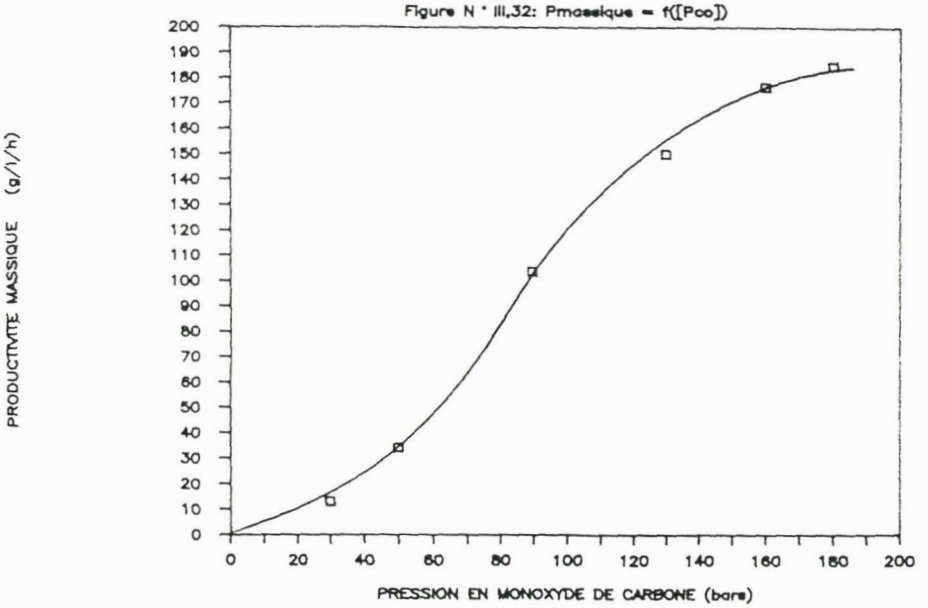
ETUDE A DIFFERENTES PRESSIONS EN CO

Figure N ° III,31: P molaire = f([Pco])



ETUDE A DIFFERENTES PRESSIONS DE CO

Figure N ° III,32: Pmassique = f([Pco])



Après une phase d'induction (P_{co} inférieure à 50 bars), on observe une partie linéairement croissante et un pallier à partir de 180 bars.

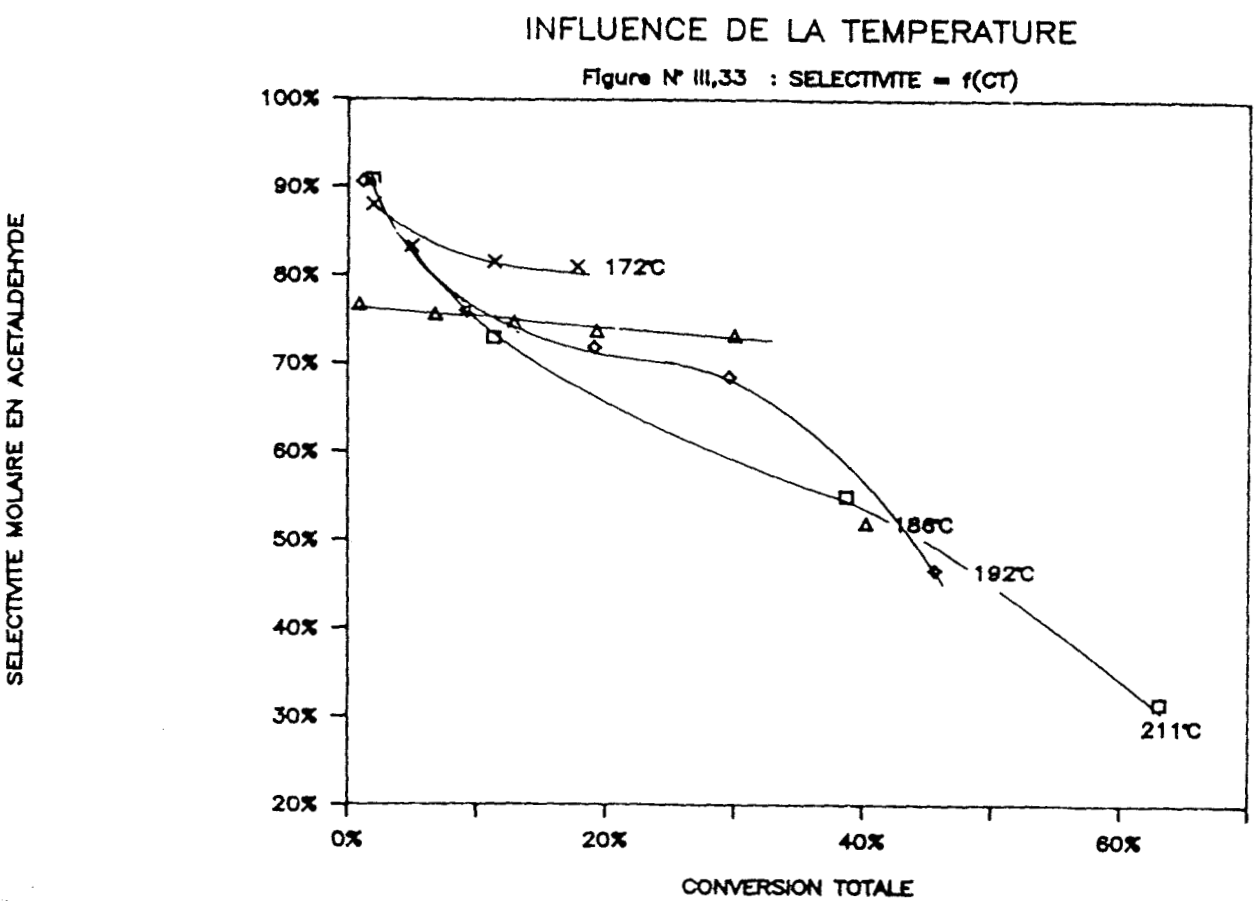
Mais l'extrapolation de cette courbe à tous les mélanges réactionnels est délicate. La pression limite est liée théoriquement aux concentrations de formiate et de NMP ainsi qu'au volume total de la solution.

Il serait intéressant d'étendre cette étude à d'autres teneurs en formiate.

B-5 Température:

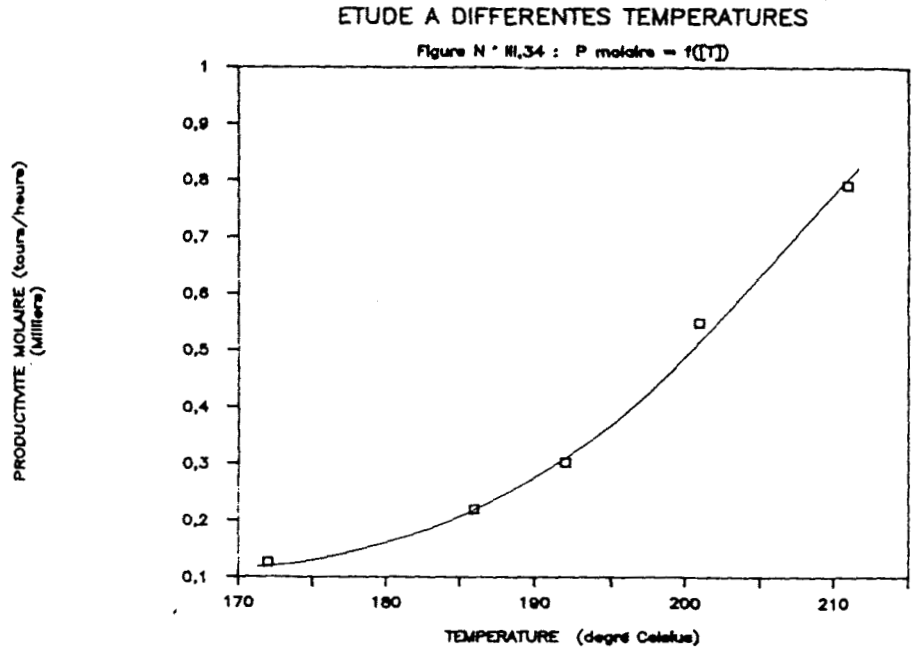
L'augmentation de la température a un effet bénéfique sur la production d'acétaldéhyde mais favorise aussi la condensation de ce produit en butanal.

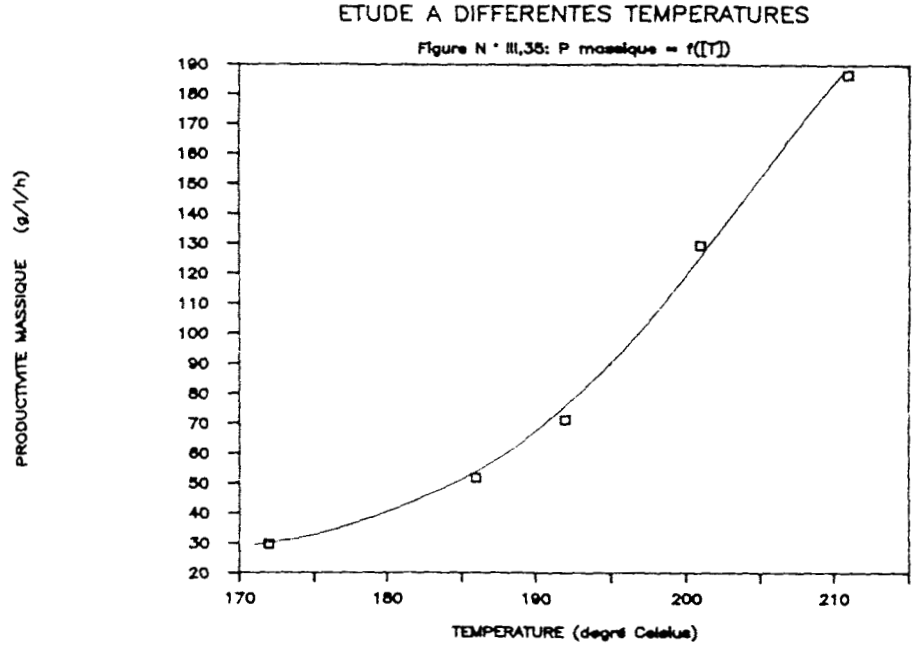
C'est ainsi que pour des températures supérieures à 185°C et des taux de conversion de l'ordre de 25%, la sélectivité en acétaldéhyde décroît sensiblement (*Figure N°III,33*).



On constate aussi une dégradation importante du formiate par décomposition en CO_2 et CH_4 (rapport molaire CO_2/CH_4= 2 à 3 alors que ce rapport était compris entre 7 et 10 pour les manipulations décrites dans ce chapitre).

Les productivités molaire et massique suivent une loi similaire et augmentent avec la température (*Figures N°III,34 et 35*).





Même si l'accroissement de la pression en CO et de la température permet une augmentation significative des productivités, il demeure que cette optimisation doit tenir compte de l'approche économique et énergétique du procédé.

Un compromis entre ces valeurs serait plus en rapport avec la réalité d'une transformation chimique potentiellement industrialisable.

Le second chapitre a montré l'importance de la nature des composantes du système catalytique: la carbonylation résultait de la synergie des trois éléments indispensables: rhodium, iodure et NMP.

L'approche cinétique a permis d'établir les concentrations relatives de ces entités. Elle a mis en évidence des zones d'activité ou d'inhibition de cette réaction et une production sélective d'acétate de méthyle dans différents cas. Fort de ces résultats que l'on peut récapituler, on tentera quelques optimisations.

Nos manipulations ont abouti aux conclusions suivantes:

☞ ***catalyseur***:

des catalyseurs actifs, le rhodium et le ruthénium semblent les métaux les plus appropriés (*Tableau N°II,4 p.34*) mais ce dernier favorise l'hydrogénation de l'acétaldéhyde formé:

$$CH_3CHO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH$$

et la dégradation du formiate en méthane:

$$HCOOCH3 \longrightarrow CO_2 + CH_4$$

Le rhodium peut se trouver sous forme de sel: $RhCl_3,3H_2O$ ou de complexes plus élaborés $RhClCO(PPh_3)_2$, RhClCO(o-phénantroline) (*Tableau N°II,5 p.36*) Il existe somme toute peu de différence de réactivité entre ces composés à température optimale (comprise entre 180 et 190°C). On travaillera à des faibles teneurs en rhodium comprises entre 1 et 2 millimoles par litre (*Chapitre III, A-1 et B-1*).

☞ ***promoteur:***

le promoteur covalent est équivalent après addition de phosphines à son homologue ionique (*Tableau N°II,8 et 10 p.42-44*). L'étude catalytique du premier chapitre a montré qu'il existait des différences entre les halogénures, l'iodure convenait le mieux à l'activation de la réaction notamment

pour des productivités importantes (*Tableau N°II,7 p.41*). Le PPN+ est le cation qui fournit le meilleur rendement (*Tableau N°II,8 p.42*).

Il est préférable d'utiliser de faibles concentrations en iodure et surtout un rapport molaire iodure sur rhodium compris entre 10 et 20 (*CHAPITRE III,A-2 et B-2*).

☞ ***solvant:***

la NMP est le solvant le plus activant pour la carbonylation réductrice du formiate de méthyle (*Tableau N°II,17 p.53*). Le rapport molaire NMP/formiate doit être compris entre 1 et 2 pour être optimal (*CHAPITRE III,B-3-2*).

☞ ***Paramètres physiques***

la pression en CO influence le rendement de la réaction (*CHAPITRE III-B-4*) mais on ne peut pas travailler à des pressions trop importantes afin de rendre compte d'un optimum économiquement acceptable (inférieure à 70 bars). Il est préférable de maintenir une pression de CO initiale comprise entre 50 et 100 bars.
La démarche est similaire pour la température: en dessous de 180°C, l'activité est faible, au dessus de 190°C, l'acétaldéhyde est rapidement transformé en butanal.

Il ressort de ces conclusions des systèmes catalytiques optimaux:
un système simple composé de **$RhCl_3$/LiI/NMP**
un autre plus élaboré composé de **$RhClCOL_2$/PPNI/NMP**

Les performances de ces deux types de systèmes figurent sur le *tableau N°III,8*:

Tableau N°III,8: QUELQUES APPLICATIONS

N°	*SYSTEME CATALYTIQUE* Conditions Opératoires	($HCOOCH_3$) mol/l	P/C molaire	NMP/FM volume	Conv. molaire	Sélect. molaire	Productivités molaire	Productivités massique
133	($RhCl_3$, $3H_2O$)= 5,86 mmol/l (LiI)= 33 mmol/l; Vol. Tot.= 28 cc; T= 180°C, Pco= 100 bars à froid et t=1,5h	7,14	6	0,81	34,6%	85%	380 tr/h	95 g/h/l
134	($RhClCO(PPh_3)_2$)= 4,2 mmol/l (PPNI)= 42 mmol/l; Vol. Tot.= 30 cc; T= 180°C, Pco= 100 bars à froid et t=1,5h	5,55	10	1,21	28%	93%	450 tr/h	80 g/h/l

Ces résultats illustrent l'intérêt des démarches précédentes et une étude en continu pourrait sans doute améliorer encore les rendements.

Ce chapitre nous a montré les limites de validité des concentrations relatives: rhodium, iodure et NMP, formiate. Elles ont aussi surtout permis de mettre en évidence un changement de réaction voire de complexe rhodié; l'augmentation du taux d'iodure ou un défaut de solvant permet la production sélective d'acétate de méthyle à partir de formiate de méthyle.

Cette "homologation" surprenante est indépendante de la carbonylation réductrice et est fonction des concentrations relatives des divers constituants du système catalytique.

Cela montre la réactivité du formiate et la versatilité du milieu. C'est ce qui fera l'objet du prochain chapitre.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *S. MELLOUL*, D.E.A. Lille 1986
(2) *B. SEUILLET*, D.E.A. Lille 1988

CHAPITRE IV

Approche économique

CHAPITRE IV

A- VOIES ACETIQUES:

A-1 Catalyseurs

A-2 Promoteurs

A-3 Solvant

B- AUTRES VOIES DE TRANSFORMATION:

B-1 Décarbonylation

B-2 Ethanol, formiate d'éthyle

B-3 Voie butanal

C- GENERALISATION

APPROCHE ECONOMIQUE

La découverte de la carbonylation réductrice du formiate de méthyle en acétaldéhyde a permis au laboratoire de lancer de nombreuses recherches exploratoires en vue de valoriser ce nouvel intermédiaire.

Le système catalytique utilisé pour activer cette réaction est connu. En effet, la littérature fait état de bon nombre de transformations se déroulant dans des conditions similaires: synthèse de l'acide acétique, de l'éthanol et du formiate d'éthyle. Les travaux entrepris pour se différencier de ces réactions ont mis en évidence d'autres potentialités.

Produire sélectivement, à partir d'un même réactif (le formiate de méthyle), dans des conditions opératoires semblables, une gamme de composés aussi étendue est attrayant:

* scientifiquement du fait des changements d'entités catalytiques, de cinétique et de mécanisme (*Chapitres II, III et V*)
* économiquement car cela pourrait conférer à ce procédé une flexibilité pouvant pallier les fluctuations du marché.

Dans ce quatrième chapitre, nous essaierons de développer les différentes possibilités de ce système (voies acétiques: acide et acétate), de préciser leurs domaines d'application. Ensuite, nous évoquerons certaines autres transformations peu ou pas décrites dans la littérature (méthanol, éthanol, butanal ou acétone). La dernière partie portera sur la généralisation de la carbonylation aux formiates d'alkyle lourds.

A- VOIES ACETIQUES:

Le rhodium, l'iridium ou le cobalt en présence d'un promoteur iodé (HI, CH_3I ou LiI) catalysent l'isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique[1]. C'est en cherchant à distinguer isomérisation et carbonylation réductrice que nous avons découvert la synthèse sélective du formiate de méthyle en actétate de méthyle. Cette partie regroupera les expériences qui ont permis de différencier ces trois types de réaction de par les catalyseurs, promoteurs ou solvants.

A-1 Catalyseurs:

Le second chapitre a montré que le changement de nature du catalyseur pouvait influencer l'une des trois voies. Le tableau suivant reprend quelques manipulations déjà citées et illustre ces remarques:

Tableau N°IV,1: INFLUENCE DE QUELQUES CATALYSEURS

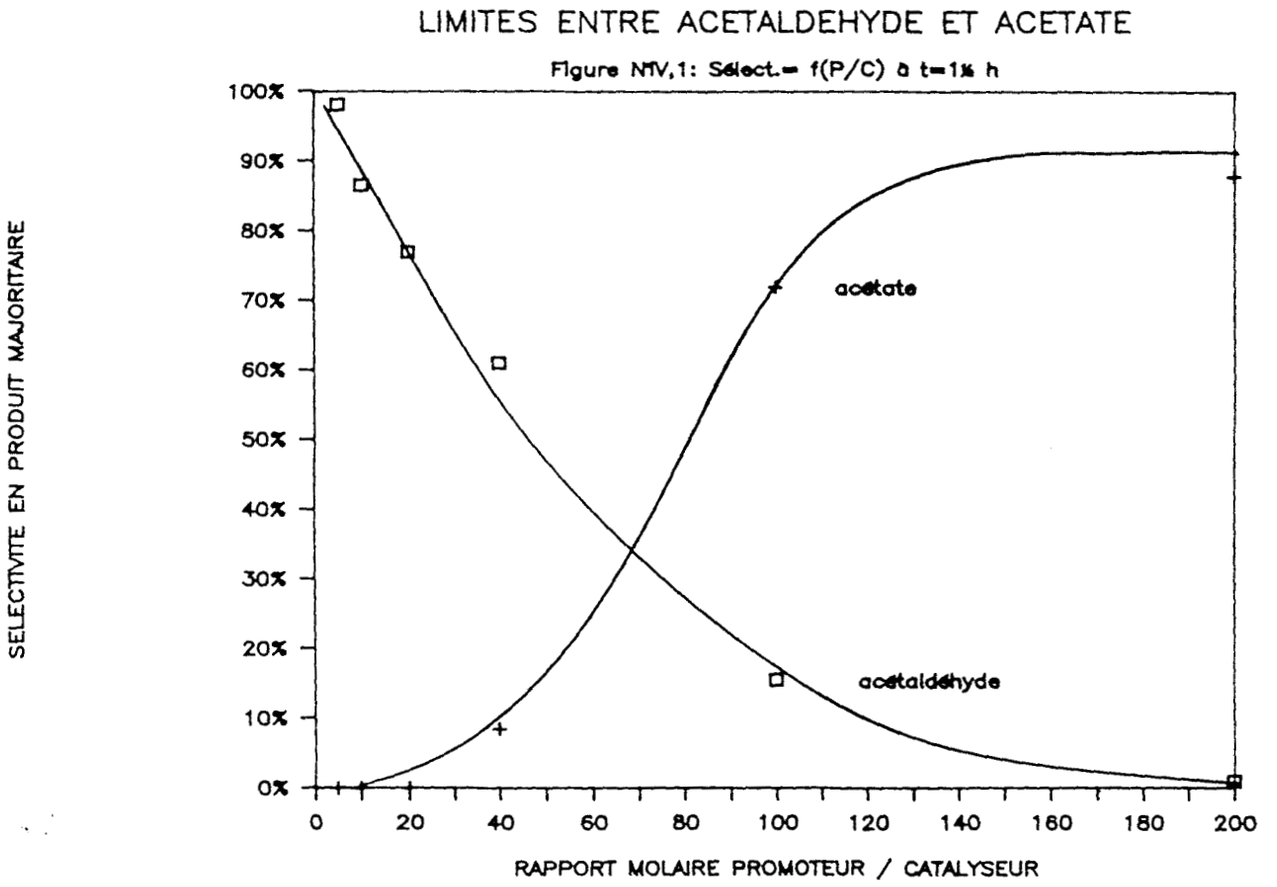
N° Cond Opér.	CATALYSEURS	t (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)			
				CH_3OH	CH_3CHO	CH_3COOCH_3	CH_3COOH
10(a)	$PdCl_2(PPh_3)_2$	6	10	24	20	56	0
14(b)	$CoBr_2$	5	63,5	0	0	8	92
15(c)	$CoBr_2$	4	69	2	0	25	73
17(d)	$CoBr(CO)_2(PMe_3)_2$	6	52	17	7	76	0
18(b)	$CoBr(CO)_2(PMe_3)_2$	6	87,5	0	1	13	86
20(e)	$CoBr(CO)_2(PMe_3)_2$	6	18,5	33	0	62	0
150(x)	$RhCl_3$, 3 H_2O	1,5	60	14	1	85	0

Conditions Opératoires

($HCOOCH_3$)= 84 mmoles; (catalyseur)= 0,125 mmole; (NMP)= 50cc, T= 180°C et Pco=80 bars
(a): (LiI)/(catalyseur)= 15; (b): (LiI)/(catalyseur)= 2,5; (c):(LiI)/(catalyseur)= 2,5 et (PPh_3)/(LiI)= 2; (d): (LiI)/(catalyseur)= 5; (e): (LiI)/(catalyseur)= 5 et (PPh_3)/(LiI)= 1
(x): ($HCOOCH_3$)= 600 mmoles; (catalyseur)= 0,125 mmole; (LiI)= 1,9 mmoles; (NMP)= 10cc, T= 180°C et Pco=0 bar

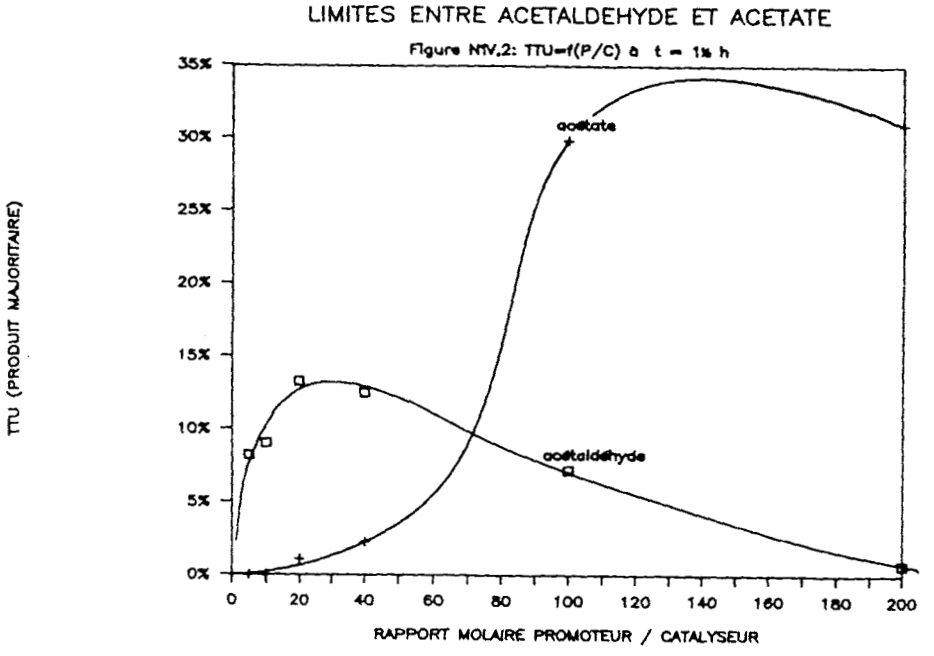
Il apparaît, d'après ces résultats, qu'en milieu N-méthylpyrrolidone et en présence de promoteur iodé (LiI), les deux métaux, rhodium et cobalt peuvent catalyser l'isomérisation, la carbonylation réductrice ou la synthèse d'acétate de méthyle. Le taux d'iodure joue un rôle important dans l'orientation de la réaction vers tel ou tel produit. Nous avons étudié de plus près le système à base de rhodium et d'iodure de lithium.

Il a été établi dans l'approche cinétique que l'augmentation de la concentration en iodure inhibait la carbonylation réductrice. La littérature atteste que pour des très fortes teneurs en promoteur (=1 mole/l), l'isomérisation est privilégiée[2]. Les quantités intermédiaires d'iodure utilisées dans ces manipulations conduisent à la production d'acétate de méthyle. La figure suivante complète l'approche cinétique:



Cette courbe délimite en fonction de la concentration en iodure relative à celle en catalyseur, les domaines de productions d'acétaldéhyde et d'acétate de méthyle.

Le taux de transformation en produit suit la même loi d'évolution, néanmoins l'activité du second système semble différente de la carbonylation réductrice.



Il ressort d'après cette figure que l'augmentation du taux d'iodure correspond à la formation d'un autre système catalytique, formé des mêmes éléments, et plus réactif. Une explication à ce phénomène est proposée dans l'approche mécanistique.

Le monoxyde de carbone n'est pas indispensable à la synthèse d'acétate (*exp. N°150 du tableau N°IV,1*) réaction qui s'écrit:

$$2\ HCOOCH_3 \rightleftharpoons CH_3COOCH_3 + \text{"}HCOOH\text{"}$$

L'acide formique co produit n'a pas été détecté dans la phase liquide, il semblerait qu'il se décompose suivant les réactions:

$$HCOOH \longrightarrow CO + H_2O$$

ou

$$HCOOH \longrightarrow CO_2 + H_2$$

Ces deux décompositions sont favorisées par les présences simultanées du rhodium et d'iodure[3].

Il faut noter qu'à de très fortes teneurs en iodure (>0,2mole/l), on observe à l'ouverture de l'autoclave, un produit minéral insoluble (<0,1g) identifié comme étant $N(CH_3)_4^+ I^-$ (voir identification en ANNEXE).

Le passage de l'ester à l'acide a déjà été décrit dans la littérature[4], mais l'acétate n'est jamais majoritaire. La présence d'eau, notamment, accélère considérablement l'isomérisation directe du formiate en acide acétique (exemple: HI aqueux[3]).

A-2 Promoteurs:

Après avoir envisagé les concentrations relatives d'iodure et de rhodium, il nous a semblé intéressant d'étudier l'influence de la nature des promoteurs.

Le tableau qui suit donne une idée des rôles des promoteurs et de l'influence de la phosphine.

Tableau N°IV,2: INFLUENCE DE QUELQUES PROMOTEURS

N° Cond Opér.	PROMOTEURS IODES (mmole)	t (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)				
				CH_3OH	CH_3CHO	CH_3COOCH_3	CH_3COOH	CH_3COCH_3
151(a)	CH_3I= 1,25	3	25,2	9,3	11,7	72,6	0	6,4
152(a)	CH_3I= 12,5	3	63,4	25,3	0	31,3	43,4	0
153(a)	CH_3I= 4,37 PPh_3= 6,35	3	26,7	10,2	12,1	67,3	0	10,4
154(a)	CH_3I= 6,25 PPh_3= 9,06	3	17,6	13,4	12,2	63	0	11,4
155(a)	LiI= 4,37	3	62	9	12	62	10	7
156(a)	LiI= 0,63 CH_3I= 0,63	1,5	6,4	34,7	17	28,3	0	20
157(a)	LiI= 1,25 CH_3I= 2,5	2	27,2	13,5	0	86,5	0	0
158(a)	LiI= 6,34 CH_3I= 6,3	(*) 1	29,1 57,2	10,7 5,4	0 0	89,3 56,3	0 38,3	0 0
66(b)	I_2= 0,25	15	5	5	0	95	0	0
69(c)	HI= 1,25	6	30	26	70	4	0	0
159(d)	HI= 2,5	7	48	43	26	31	0	0
160(e)	HI= 10	1	77,5	6,2	0	17,8	75,6	0,4

Conditions Opératoires
($RhCl_3$, 3 H_2O)= 0,125 mmole; Pco=100 bars (*) après chauffage
(a): ($HCOOCH_3$)= 150 mmoles; ; (NMP)= 50cc, T= 184°C
(b): ($HCOOCH_3$)= 52 mmoles; (NMP)= 50cc, T= 160°C
(c): ($HCOOCH_3$)= 52 mmoles; (NMP)= 50cc, T= 184°C
(d) ($HCOOCH_3$)= 87 mmoles; (NMP)= 50cc, T= 180°C
(e):($HCOOCH_3$)= 150 mmoles; (NMP)= 20cc, T= 180°C

Promoteur covalent: :

L'iodure de méthyle seul ou accompagné de phosphines n'est pas équivalent en réactivité à l'iodure ionique à même concentration pour la synthèse de l'acétate de méthyle (26,7% pour CH_3I et 62% pour LiI). Nous rappelons qu'au chapitre précédent nous avions montré que le système formé par CH_3I/PPh_3 était semblable à celui formé par l'iodure pour la carbonylation réductrice.

Promoteur ionique :

Comme il a été remarqué précédemment, à faible teneur en iodure (0,02 mole/l), on produit l'acétaldéhyde et à plus forte teneur (entre 0,1 et 0,2 mole/l), on engendre de l'acétate de méthyle. Il existe un effet de synergie des deux sortes d'iodures (*tableau N°IV,2 exp.:158*).

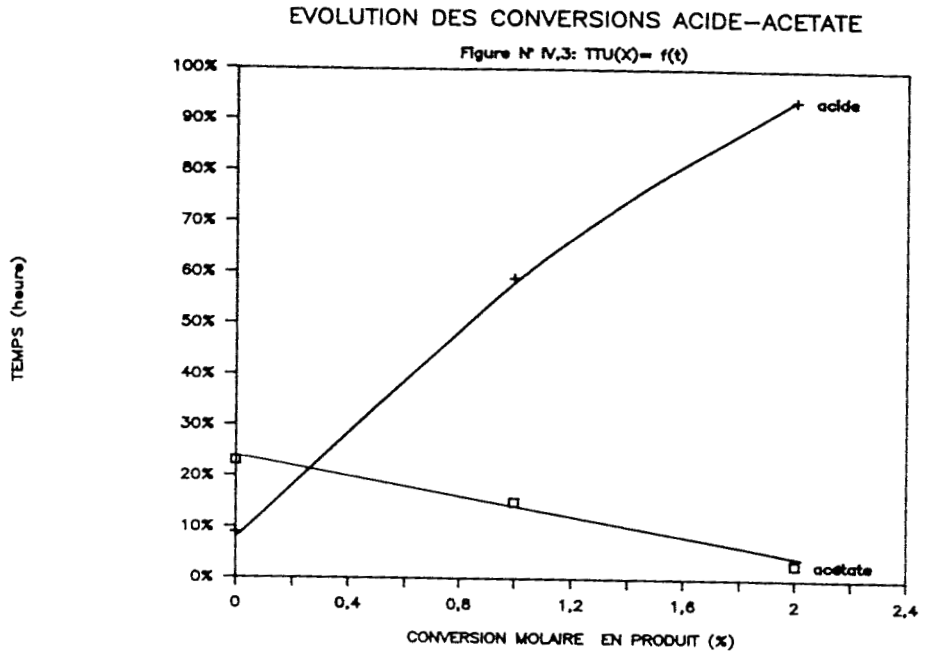
Autres iodures :

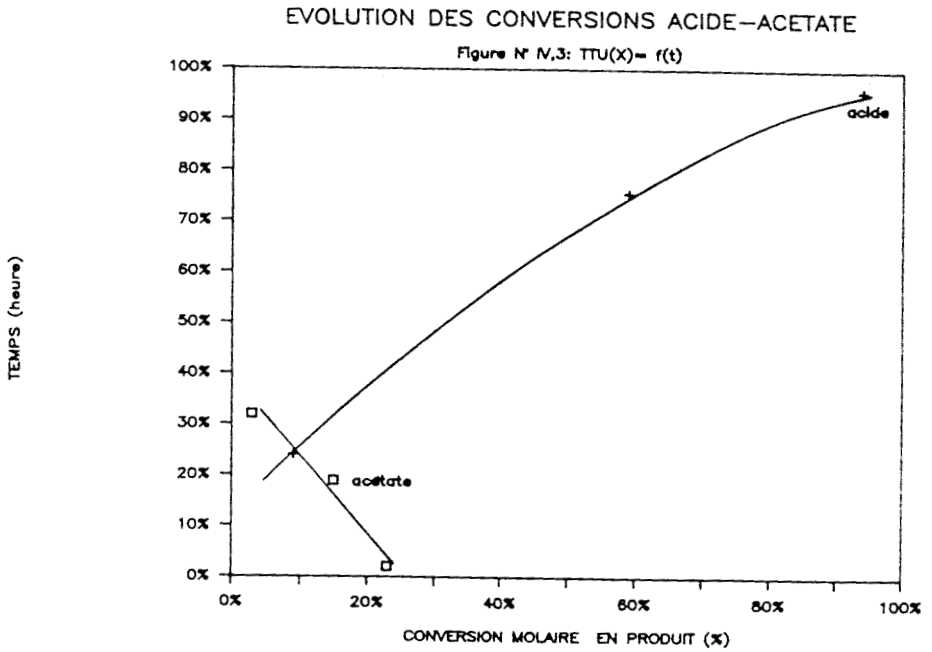
HI est le promoteur privilégié pour l'isomérisation du formiate. Comme pour LiI précédemment, les *expériences N° 69, 159 et 160 du tableau N°IV,2* montrent qu'à différents taux d'acide iodhydrique, il est possible d'avoir accès à l'acétaldéhyde (HI/Rh=10) à un mélange acétaldéhyde-acétate (HI/Rh=20) et à l'acide acétique (HI/Rh=80). Le premier système formé, malgré la présence d'eau est équivalent au système Rh/I^-/NMP favorable à la carbonylation réductrice. A forte concentration en acide iodhydrique (0,33 mole/l), le système est similaire à celui actif dans la carbonylation du méthanol[3].

Les évolutions en fonction du temps et de la conversion totale des taux de transformation et sélectivités en acétate et acide (*Figures N°IV,3 et 4*) montrent que la production d'acide passe, dans ce cas, par l'acétate de méthyle. L'hydrolyse de l'acétate ou du formiate est catalysée par l'eau:

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + CH_3OH$$

$$HCOOCH_3 + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + CH_3OH$$





Les phosphines orientent le système vers la carbonylation réductrice. On retrouve les résultats obtenus dans le cas des iodures covalents.

Toutes ces réactions se sont déroulées en milieu N-méthylpyrrolidone, si ce solvant est indispensable à la réalisation de la carbonylation réductrice, activant mais pas nécessaire à l'isomérisation qu'en est-il pour la synthèse de l'acétate de méthyle?

carbonylation réductrice, activant mais pas nécessaire à l'isomérisation qu'en est-il pour la synthèse de l'acétate de méthyle?

A-3 Solvant:

Le solvant peut orienter la réaction vers un produit différent comme en témoigne le tableau suivant:

Tableau N°IV,3: INFLUENCE DES SOLVANTS

N° Cond Opér.	SOLVANTS (50cc)	t (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)		
				CH_3OH	CH_3CHO	CH_3COOCH_3
71	**Formiate**	1,5	9	80	0	20
72(a)	**Toluène**	14	40	3	21	76
73	**Toluène**	3	5	0	0	100
75	**DMSO**	3	91	45	0	55
83	γ **Butyrolactone**	6	57	4	40	56

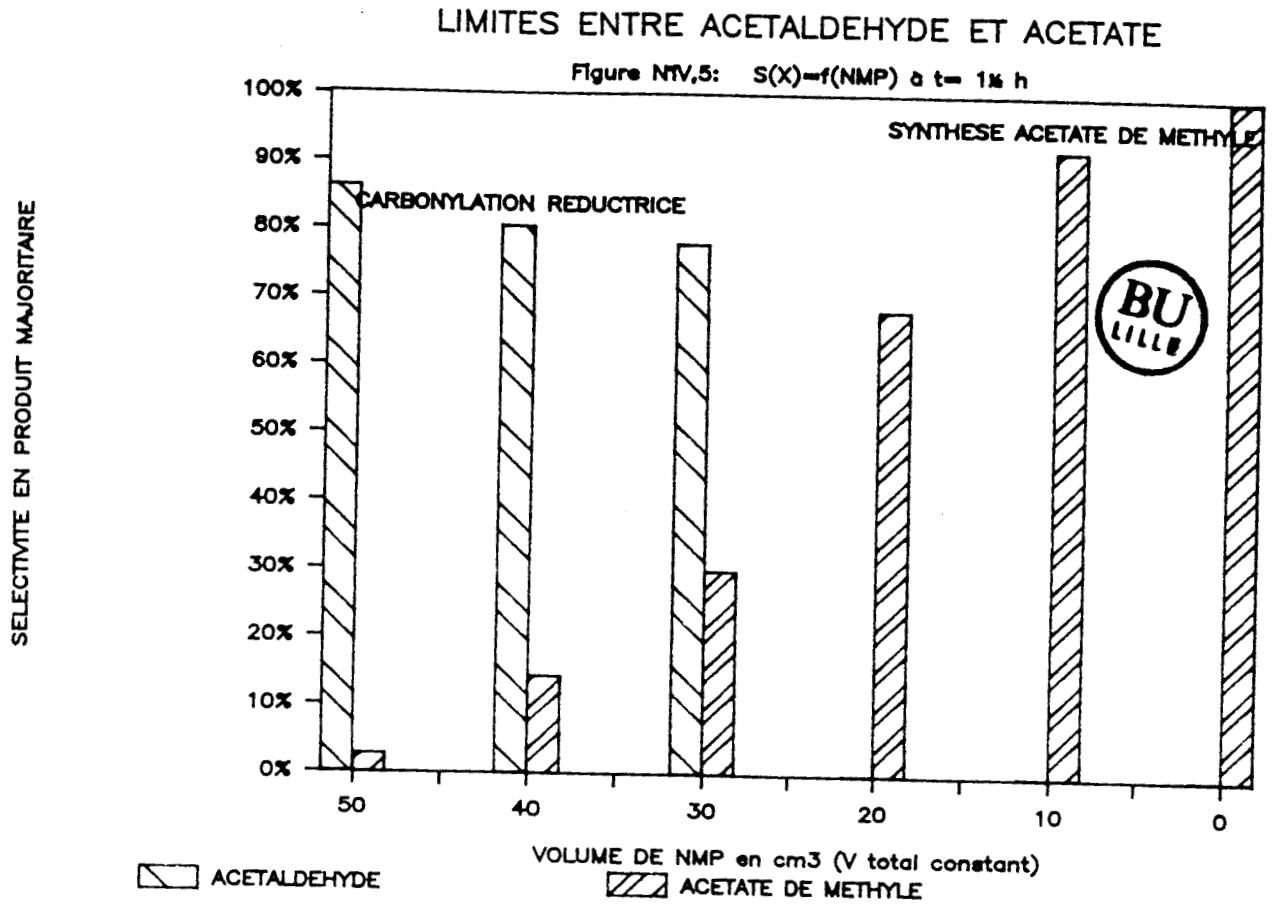
Conditions Opératoires

($HCOOCH_3$)= 52 mmoles; ($RhCl_3$, 3 H_2O)= 0,125 mmole; (LiI)/(Rh)= 8, T= 180°C et Pco=100 bars

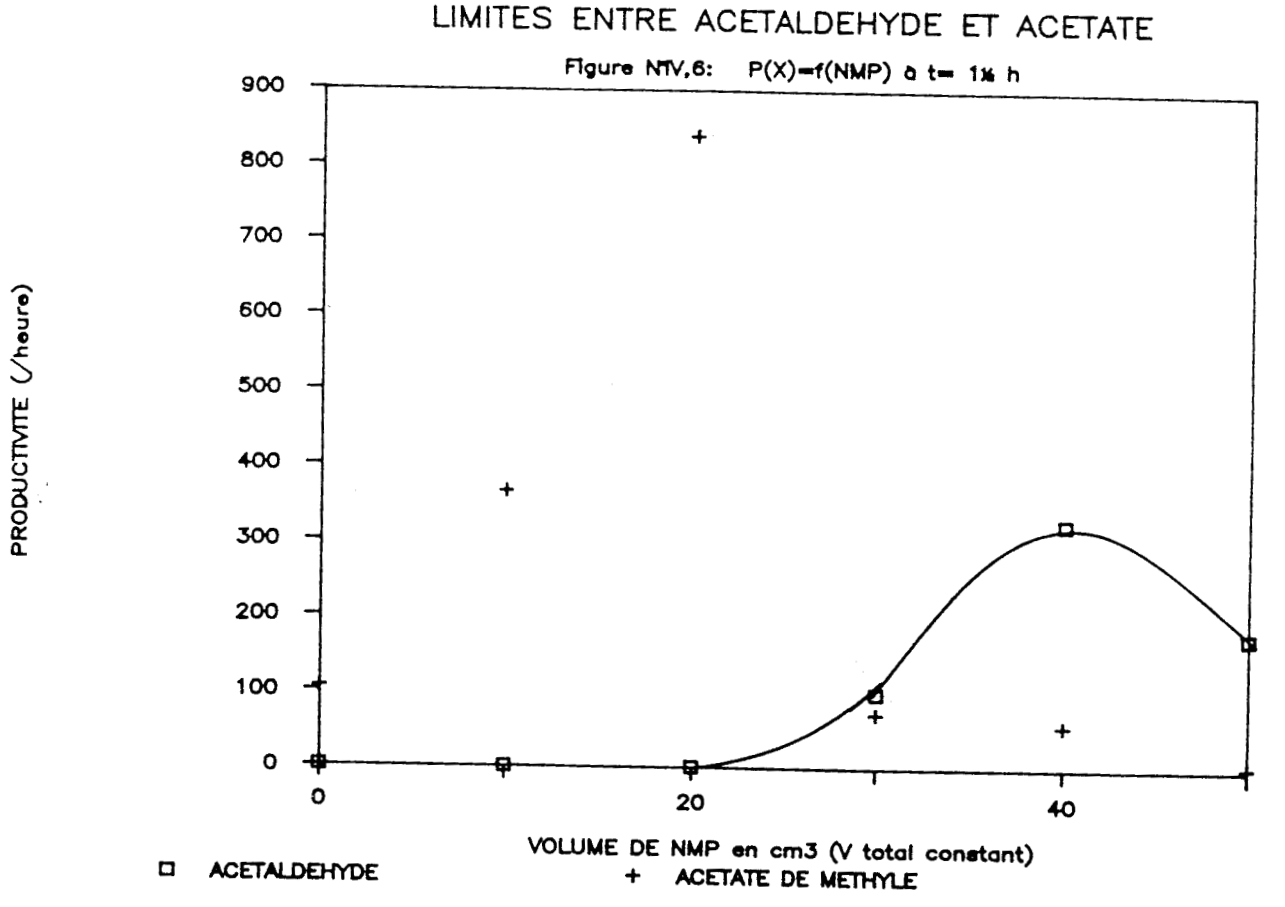
(a): (I_2)/(Rh)= 4 et (PPh_3)/(I_2)= 3,5

La synthèse de l'acétate de méthyle est possible avec d'autres solvants mais à des vitesses plus faibles que celles obtenues dans la NMP. Nous nous sommes proposés alors de déterminer l'importance de la concentration en NMP dans le milieu et ceci à une faible teneur en iodure (0,01 mole/l). Cette étude complète l'approche cinétique du second chapitre.

A faible concentration en solvant (<5 mole/l), la carbonylation réductrice est inhibée; on favorise alors la synthèse d'acétate de méthyle (*figure N°IV,5*).



L'étude de la productivité en fonction de la concentration en NMP explique l'évolution de la concentration en formiate et notamment le changement de cinétique.



Il semblerait que le rapport NMP/I^- soit prépondérant dans l'orientation de la réaction.

Cette étude sur les voies acétiques a permis d'établir quelques "recettes" expérimentales d'orientation de la réaction surtout en ce qui concerne le système formé par le rhodium, l'iodure et la N-méthylpyrrolidone. Le *tableau comparatif N°IV,4* récapitule ces résultats.

Tableau N°IV,4: COMPARATIF

PARAMETRES DU SYSTEME CATALYTIQUE	*CARBONYLATION REDUCTRICE*	*SYNTHESE D'ACETATE*	*ISOMERISATION*
CATALYSEURS	Ru, Rh ou Ir	Rh, Pd ou Co	Rh ou Co
PROMOTEURS	iodure ionique: LiI ou CH_3I/PPh	iodure ionique ou mélange: LiI ou LiI/CH_3I	LiI ou HI en présence d'eau
SOLVANTS	NMP ou DMI	NMP ou Toluène	solvant polaire

B- AUTRES VOIES DE TRANSFORMATION:

Nous avons vu d'après les études précédentes que dans des conditions similaires, le formiate pouvait:

* se décarbonyler en méthanol
* se réduire en éthanol
* s'homologuer en formiate d'éthyle
* ou encore se transformer en butanal via l'acétaldéhyde

Si les premières transformations sont décrites dans la littérature, la dernière est nouvelle et dérive de la carbonylation réductrice.

B-1 Décarbonylation:

De nombreuses publications font état de la décarbonylation des formiates d'alkyle et en particulier du formiate de méthyle[5]. La voie classique se réalise dans les mêmes conditions que la synthèse du formiate:

$$HCOOCH_3 \xrightleftharpoons{NaOCH_3} CO + CH_3OH$$

T=110°C; P<10 bars

Certains solvants permettent cette décomposition comme le montre le *tableau N°IV,5.*

Tableau N°IV,5: DECOMPOSITION DU FORMIATE

N° Cond Opér.	SOLVANTS (50cc)	t (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%) CH_3OH	CH_3CHO	autres
76	α Picoline	6	33	98	0	2
79	DMF	1	49	80	15	5
81	Pyrrolidone	6	53	96	0	4
161(a)	Pyrrolidone	2	63	100	0	0
82	N-méthylpipéridone	3	70	100	0	0

Conditions Opératoires

$(HCOOCH_3)$= 52 mmoles; $(RhCl_3, 3\ H_2O)$= 0,125 mmole; (LiI)/(Rh)= 8, T= 180°C et Pco avant chauffage=100 bars

(a): $(HCOOCH_3)$= 87 mmoles; Pco avant chauffage= 50 bars *sans catalyseur et sans promoteur*

La pyrrolidone semble être un excellent solvant activant de décarbonylation. Ces résultats peuvent être améliorés du fait de la pression défavorable utilisée (>50 bars à froid).

B-2 Ethanol, formiate d'éthyle :

L'approche bibliographique a précisé les conditions d'obtention d'éthanol ou de formiate d'éthyle (via l'éthanol). Notre attention s'est portée sur la synthèse d'éthanol à partir de formiate avec un système à base de ruthénium en présence de bromure de lithium en milieu N-méthylpyrrolidone[6].

En présence de rhodium ou de ruthénium (connu pour ses propriétés hydrogénantes), et d'iodure (ou de bromure) sous pression de CO seul (ou CO + H_2), il a été effectué plusieurs tests consignés dans le *tableau N°IV,6*:

Tableau N°IV,6: ESSAIS DE SYNTHESES D'ETHANOL

N° Cond Opér.	SYSTEMES CATALYTIQUES	t (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)				
				CH_3OH	CH_3CHO	CH_3CH_2OH	$HCOOCH_2CH_3$	autres
162(a)	**Ru/Br/NMP/CO/H_2**	3	98	25,5	12,5	54	8	0
163(a)	**Rh/I/NMP/CO/H_2**	2,5	60,5	29	27	5	38	1
164(b)	**Ru/I/NMP/CO**	1	38,5	24,5	20	20	31	4,5
165(b)	**Rh/Br/NMP/CO**	0,5	17	30	25	10	28	7

Conditions Opératoires

(a): ($HCOOCH_3$)= 150 mmoles; (catalyseur)= 0,4 mmole; (promoteur)= 10,5 mmoles; (NMP)= 20cc, T= 180°C et PCO+H2=80 bars

(b): ($HCOOCH_3$)= 150 mmoles; (catalyseur)= 0,4 mmole; (promoteur)= 4 mmoles; (NMP)= 20cc; T= 180°C et Pco=40 bars

Dans les conditions de ces manipulations, il s'avère que:

☞ le système Rh/I^-/NMP est le plus favorable à la production d'aldéhyde, sous pression de CO

☞ le système Ru/Br^-/NMP favorise la synthèse d'éthanol via l'acétaldéhyde, sous pression de CO + H_2[12]

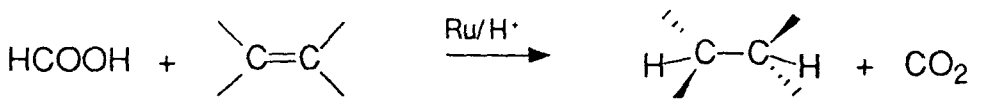
B-3 Voie butanal :

Nous avons déjà remarqué que lorsque la concentration en acétaldéhyde augmentait, la formation de butanal était alors favorisée .

Ce produit résulte de l'aldolisation de l'acétaldéhyde, déshydratation de l'acétaldol et hydrogénation de la crotonaldéhyde. La réaction globale s'écrit:

$$2\,CH_3CHO + 3\,CO \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CHO + 3\,CO_2$$

L'hydrogénation de la crotonaldéhyde se réalise par l'hydrogène contenu en très petites quantités dans la phase gazeuse (produit par réaction de gaz à l'eau) ou par l'acide formique potentiellement présent (produit par hydrolyse du formiate)[7].



L'acétaldéhyde dans le milieu de la carbonylation réductrice sans formiate, se transforme en butanal sans l'ajout d'hydrogène (*tableau N°IV,7*).

Tableau N°IV,7: ESSAIS DE SYNTHESES DE BUTANAL

N° Cond Opér.	SYSTEMES CATALYTIQUES	t (h)	Conv. molaire (%)	Sélectivités molaires (%)				
				CH_3OH	CH_3CHO	CH_3CH_2OH	$CH_3CH_2CH_2CHO$	autres
166(a)	**$Rh/I_2/PPh_3/CO$**	15	88	3,5	67	2,5	16	0
167(b)	**$Rh/I_2/PPh_3/CO$**	14	100	1	77	1	15	6
168(c)	**Rh/LiI/CO**	1	56	0	-	0	97	3

Conditions Opératoires

(a): ($HCOOCH_3$)= 50 mmoles; ($RhClCO(PPh_3)_2$)= 0,125 mmole; (I_2)= 0,24 mmole; (PPh_3)= 0,6 mmole; (NMP)= 50cc, T= 180°C et Pco= 100 bars

(b): ($HCOOCH_3$)= 50 mmoles; ($RhClCO(PPh_3)_2$)= 0,125 mmole; (I_2)= 1 mmole; (PPh_3)= 2,7 mmoles; (NMP)= 50cc, T= 180°C et Pco= 100 bars

(c): **(CH_3CHO)= 50 mmoles**; ($RhClCO(PPh_3)_2$)= 0,125 mmole; (LiI)= 0,24 mmole; (NMP)= 50cc , T= 180°C et Pco= 100 bars

Cette synthèse, si elle est rendue sélective pourrait constituer un atout supplémentaire au formiate de méthyle comme intermédiaire stratégique ($C_2 \longrightarrow C_4$).

C- GENERALISATION :

L'extension d'un certain nombre de transformations à de plus grosses molécules confère des potentialités à la réaction. C'est ainsi que le méthanol a permis un certain nombre de généralisations:

Carbonylation d'alcools lourds en acide [8]:

$$ROH + CO \xrightarrow[P_{CO}= 200 \text{ à } 300 \text{ bars},\ T= 200\text{-}300°C]{Co_2(CO)_8/I_2 \text{ ou } Rh/HI} RCOOH$$

Carbonylation d'alcools lourds en formiate [9]:

$$ROH + CO \rightleftharpoons HCOOR$$

Homologation d'alcool lourds [10]:

$$ROH + CO + 2\,H_2 \xrightarrow{Co_2(CO)_8} RCH_2OH + H_2O$$

Appliquée aux formiates, cette généralisation est décrite pour:

L'isomérisation des formiates en acides [11]:

$$HCOOR \xrightarrow{Rh/HI/CO} RCOOH$$

La carbonylation réductrice des formiates en alcools [12] :

$$HCOOR + CO + H_2 \longrightarrow RCH_2OH + CO_2$$

A ces extensions peut s'ajouter la carbonylation réductrice des formiates d'alkyle lourds en aldéhyde[13]:

$$HCOOR + CO \longrightarrow RCHO + CO_2$$

comme l'illustre le tableau suivant:

Tableau N°IV,8: GENERALISATION AUX FORMIATES D'ALKYLE LOURDS

N°	FORMIATE D'ALKYLE (HCOOR)	t (h)	Conversion molaire (%)	Sélectivités molaires (%) ROH	RCHO	AUTRES
169	$HCOOCH_2CH_3$	5	36	26	72	2
170	$HCOOCH_2CH_2CH_3$	7	46	53	47	0
171	$HCOOCH_2CH_2CH_2CH_3$	10	70	42	42	16

Conditions Opératoires

(a): (HCOOR)= 5 cc; ($RhCl_3$, 3 H_2O)= 0,125 mmole; (LiI)= 3,7 mmoles; (NMP)= 50cc, T= 195°C et Pco=100 bars

Les formiates lourds semblent moins réactifs. Une étude complémentaire est nécessaire pour optimiser ces réactions.

D'autres extensions pourraient être envisagées concernant la transformation des formiates en esters plus lourds:

$$2\ HCOOR \rightleftharpoons RCOOR + \text{"HCOOH"}$$

Ce chapitre a permis d'entrevoir les potentialités d'un système catalytiques et la versatilité du formiate de méthyle.

Les nombreuses études exploratoires ont soulevé des problèmes que nous nous sommes efforcés de poser afin de délimiter les impératifs et les voies principales de recherche.

Elles nous ont enfin aidé à comprendre le mécanisme de la carbonylation réductrice ou du moins quelques articulations que nous tâcherons d'éclaicir dans le dernier chapitre.

La synthèse sélective d'acétate de méthyle est très intéressante car elle donne accès aux grands intermédiaires de la chimie organique que sont: l'anhydride acétique[14] (qui pourrait directement être obtenu en milieu anhydre) ou méthacrylate de vinyle (VAM)[15] synthétisables à partir d'acétate de méthyle dans des conditions semblables à la carbonylation réductrice (système Rh/CH_3I):

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

(1) JAPAN GAS CHEMICAL CO. INC.- FR 204 8952 (30 déc. 1969)

(2) D.J. SCHRECK, D.C. BUSBY et R.W. WEGMAN, J. Mol. Catal., 47, 117-121 (1988)

(3) R.L. PRUETT et R.T. KACMARCIK, Organometallics, 1(12), 1693-9 (1982)

(4) M. ROPER, E.O. ELVEVOLL et M. LUTGENDORDF, Erdöl und Kohle-Petrochemie, Bd38,Heft 1 (Jan.1985)

(5) Conférer ANNEXES p.

(6) J.B. KEISTER et R. GENTILE, J. Organomet. Chem., 222, 143-53 (1981)

(7) M.E. VOL'PIN, V.P. KUKOLOV, V.O. CHERNYSKEV et I.S. KOLOMNIKOV, Tetrahedron Lett. 46, 4435 (1971)

(8) W. REPPE, H. KROPER, N.V. KUTEPORV et H.J. PISTOR, Ann. Chem., 582, 72 (1953)

(9) S.P. TONNER, D.L. TRIMM, M.S. WAINRIGHT et N.W. CANT, J. Mol. Catal., 18, 215-222 (1983)
G. JENNER et G. BITSI, J. Mol. Catal., 45, 235 (1988)

(10) I. WENDER, R. LEVINE et M. ORCHIN, J. Am. Chem. Soc., 71, 4160(1949)

(11) UNION CARBIDE CORP. U.S. 632 837 (20-07-84)
E.P. ANTONIADES (Chevron Research Co.) U.S. 4.196.056 (18-03-80)

(12) MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO. INC. JP59104,329 (16 juin 1984)

(13) J. CORDIER, B. DUSSART, F. PETIT, Y. CASTANET, S. MELLOUL et A. MORTREUX, Sollac: B.F. 87 100 44

(14) M. SCHROD et G. LUFT, J. Mol. Catal., 22, 169 (1983)
Chem. Week, 126(3), 40(16 jan.1980)
HALCON INT. INC.: FR 2 242 362 (4 sept. 1973)

(15) HALCON RES. DEV.- FR 2 439 764 (6 oct. 1978)

CHAPITRE V

Approche mécanistique

CHAPITRE V

A- CARBONYLATION REDUCTRICE:

A-1 Rôle du promoteur:

A-1-1 ionique
A-1-2 covalent
A-1-3 iode moléculaire

A-2 Rôle du solvant:

A-2-1 labilité du groupement méthyle
A-2-2 labilité de l'hydrogène principal

A-1 Rôle du catalyseur:

A-2 Schéma mécanistique:

A-2-1 hypothèse $RhI_2(CO)_2^-$

A-2-2 hypothèse $RhI(NMP)(CO)_3$

A-2-2 hypothèse $Rh(CO)_4^-$

B- HOMOLOGATION ET ISOMERISATION DU FORMIATE:

B-1 Etude spectrale:

B-1-1 acétate de méthyle
B-1-2 acide acétique
B-1-3 N-méthypyrrolidone

B-2 Mécanisme:

B-2-1 homologation
B-2-2 isomérisation

APPROCHE MECANISTIQUE

Les mécanismes de réactions faisant intervenir le formiate de méthyle décrites dans la littérature ont été peu commentés. Les publications scientifiques se réfèrent souvent au système méthanol + monoxyde de carbone dont les mécanismes ont été explorés en détail par D. FORSTER [1] dans le cas de la synthèse d'acide d'acétique.

Dans les différentes études effectuées, il a été mis en évidence le fait que le formiate possède une réactivité propre et ne peut pas être systématiquement assimilé au méthanol. Afin de pouvoir proposer un schéma réactionnel en accord avec les remarques expérimentales établies dans les chapitres précédents, il nous a paru intéressant d'étudier les divers constituants intervenant dans la réalisation de cette réaction.

Cette approche a nécessité l'emploi d'isotopes du formiate:

* formiates deutérés : $DCOOCH_3$ et $HCOOCD_3$

* formiate enrichi au ^{13}C: $H^{13}COOCH_3$

Nous avons suivi lors de l'utilisation de phosphines, les transformations qualitatives des dérivés phosphorés par RMN afin de rendre compte de leur intervention éventuelle.

Les rôles des promoteurs, solvant et catalyseur sont donc détaillés dans ce chapitre.

A- CARBONYLATION REDUCTRICE

A-1 Rôle du promoteur:

Les études expérimentales précédentes ont montré la nécessité d'additionner au milieu réactionnel un promoteur halogéné. Ce promoteur peut être ionique ou covalent additionné alors de phosphines. Son rôle peut se situer au niveau du substrat ou du catalyseur. La réactivité décroît légèrement lorsque l'on passe de l'iodure au bromure et très rapidement au chlorure.

A-1-1 Promoteur ionique:

Nous avons établi que le formiate pouvait réagir avec les iodures alcalins et activer ainsi le substrat suivant l'équilibre:

$$HCOOCH_3 + LiI \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} HCOOLi + CH_3I$$

La constante d'équilibre dépend de la nature du solvant, de l'ester et de l'iodure ionique.

Il s'avère que les ajouts de formiate de sodium ou d'iodure de méthyle inhibent la carbonylation réductrice alors que l'utilisation de ces entités en quantités équivalentes la favorise.

De plus, cette réaction, dite d'halolyse, en milieu N-méthylpyrrolidone est défavorisée[2]:

$$HCOOCH_3 + LiI \longrightarrow HCOOLi + CH_3I$$

Cependant les consommations simultanées d'iodure de méthyle et de sel de formiate favoriseraient le sens de la décomposition (sens 2).

L'iodure pourrait contribuer aussi à une activation du catalyseur par une réaction de ce type:

$$\text{"Rh" (inactif)} + I^- \rightleftharpoons \text{"}RhI^-\text{"} \text{ (actif)}$$

Le cation de l'iodure stabilise ainsi le complexe rhodié ainsi formé.

Ce type de réaction a déjà été proposé par B.D. DOMBECK [3], dans son article sur la synthèse d'éthylène glycol à partir de $CO+H_2$.

Il affirme notamment que les promoteurs iodés se sont révélés être des agents réducteurs du fait de leur affinité protonique. En l'absence de promoteur, le rhodium existe sous forme de cluster carbonyle $Rh_6(CO)_{16}$, alors qu'en présence de ces composés il est reconverti en rhodium (-I).

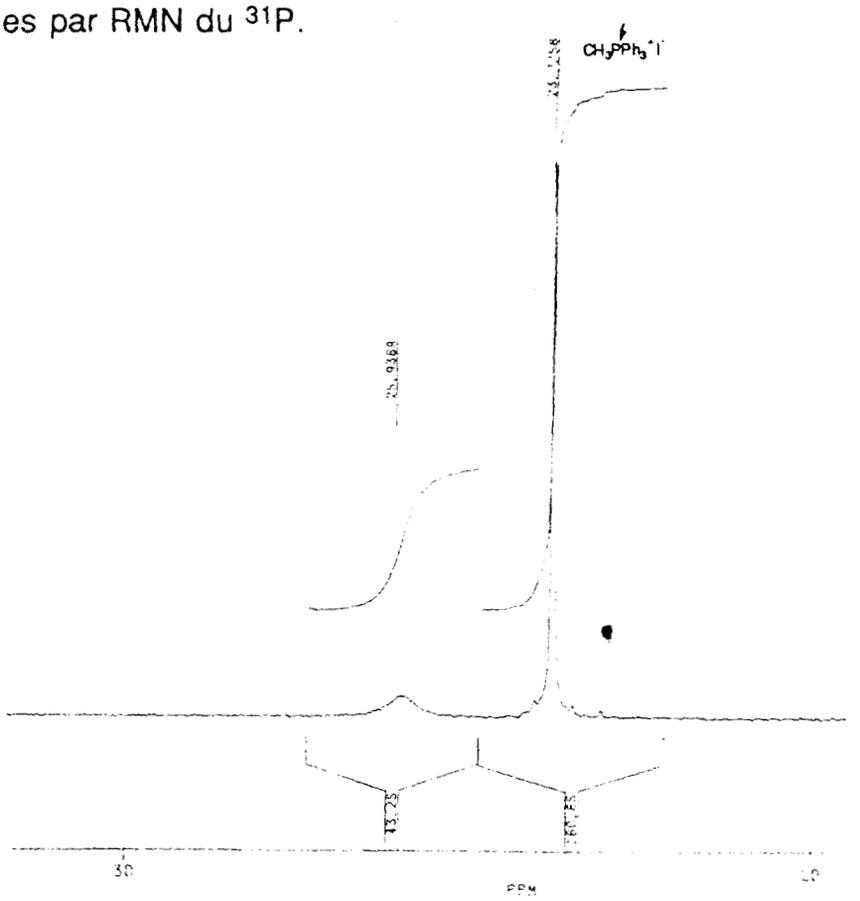
A-1-2 Promoteur covalent:

On a déjà constaté que l'effet promoteur des iodures ioniques est similaire à celui des promoteurs covalents additionnés de phosphines. Les iodures covalents sont de types: I_2, HI ou RI où R est un radical alkyle.

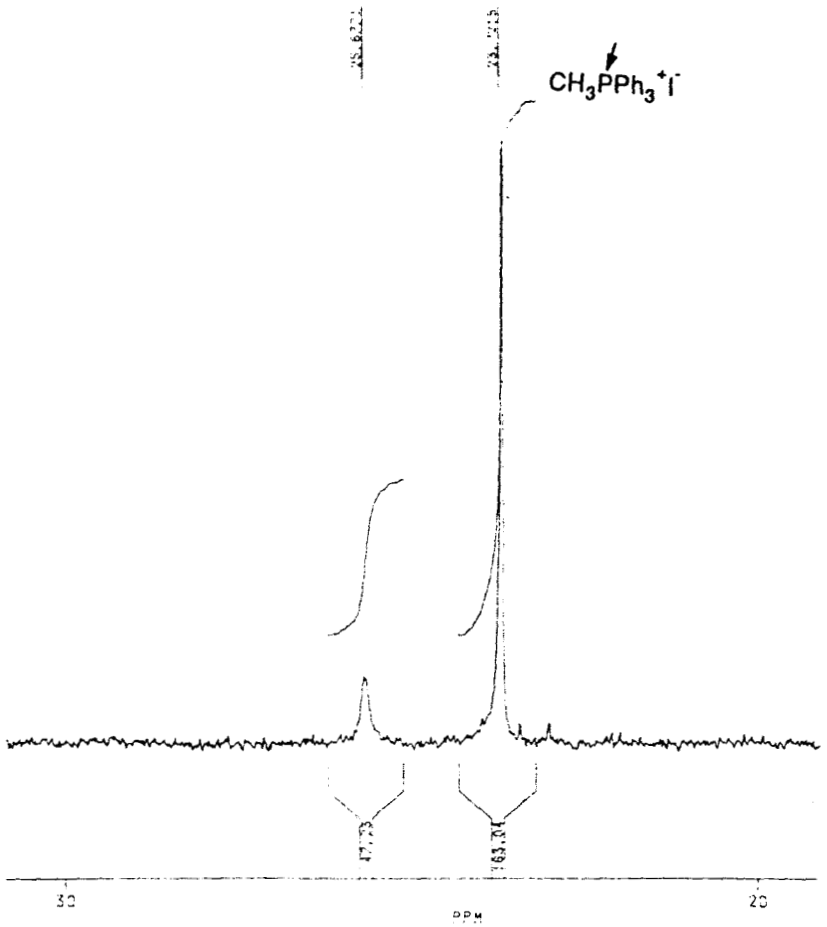
système RI/PPh_3 ou HI/PPh_3

Nous avons montré que le système formé de CH_3I et PPh_3 était aussi réactif que celui formé par l'iodure d'onium: $CH_3PPh_3^+I^-$ (*Chapitre II*).

Il a paru intéressant d'étudier la transformation qualitative des phosphines par RMN du ^{31}P.



Spectre N° P,1: RMN ^{31}P DU SYSTEME $RhCl_3/CH_3PPh_3+I^-$/NMP ACTIF DANS LA CARBONYLATION REDUCTRICE DU FORMIATE



Spectre N° P,2 : RMN ^{31}P DU SYSTEME $RhCl_3/CH_3I/PPh_3/NMP$ ACTIF DANS LA CARBONYLATION REDUCTRICE DU FORMIATE

Les *spectres N° P1 et P2* montrent la présence dans les deux cas d'iodure de phosphonium après réaction du formiate de méthyle en acétaldéhyde. Il est manifeste que les entités phosphorées sont sous la forme $CH_3PPh_3^+I^-$: les deux systèmes sont alors équivalents:

$$\mathbf{RhCl_3/CH_3I/PPh_3/NMP \equiv RhCl_3/CH_3PPh_3^+I^-/NMP}$$

Le pic large pourrait correspondre vraisemblablement à une forme complexée du catalyseur. La largeur est dûe à un phénomène dynamique.

Le système formé par HI/PPh_3 n'a pas fait l'objet de cette étude par RMN, il pourrait être équivalent au système CH_3I/PPh_3 par les réactions:

hydrolyse du formiate: $HCOOCH_3 + HI \rightleftharpoons HCOOH + CH_3I$

quaternarisation des phosphines: $CH_3I + PPh_3 \longrightarrow CH_3PPh_3^+I^-$

ou plus simplement par : $HI + PPh_3 \longrightarrow HPPh_3^+ I^-$

L'action de l'iode est différente des autres composés iodés, c'est ce que nous allons observer dans le paragraphe suivant.

Système I_2/PPh_3:

Le formiate peut réagir avec l'iode suivant la réaction:

$$HCOOCH_3 + I_2 \longrightarrow HI + CH_3I + CO_2$$

D'après R.K. SOLLY et S.W. BENSON [4], ce mécanisme est radicalaire et est initié par un métal:

$$I_2 + M \longrightarrow 2\,I^{\cdot} + M \qquad K_{I_2}$$

Les radicaux ainsi formés sont les centres propagateurs suivant les réactions:

$$HCOOCH_3 + I^{\cdot} \longrightarrow {}^{\cdot}COOCH_3 + HI \qquad k_1$$

$$CH_3^{\cdot} + I_2 \longrightarrow CH_3I + I^{\cdot}$$

$${}^{\cdot}COOCH_3 \longrightarrow CH_3^{\cdot} + CO_2$$

L'étape 1 détermine l'ordre.

D'après ces mêmes auteurs, l'équation cinétique s'écrit:

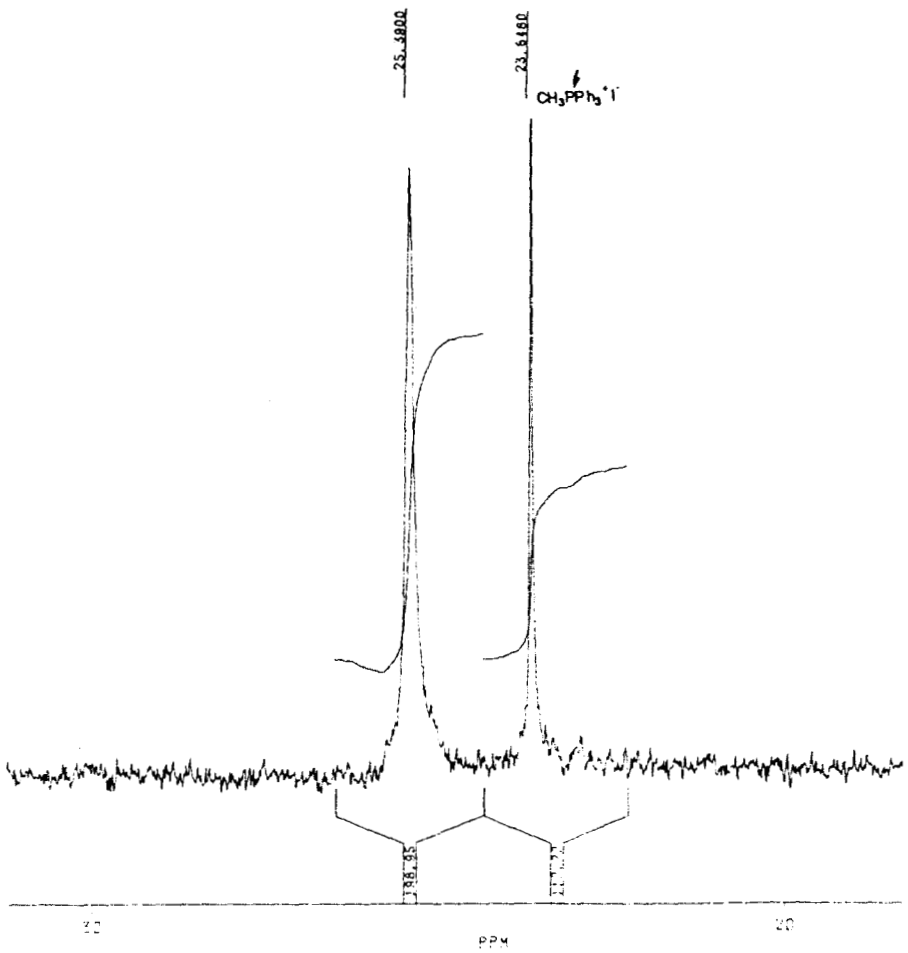
$$\frac{d(HCOOCH_3)}{dt} = k_1 \times (I_2)^{1/2} \times (K_{I_2})^{1/2} \times (HCOOCH_3)$$

Comme dans le cas des autres iodures covalents, l'étude expérimentale a montré la nécessité d'ajouter à l'iode un ligand de type phosphines afin de quaternariser l'iodure de méthyle ou l'iodure d'hydrogène formé. Il libère ainsi un iodure ionique:

$$CH_3I + PPh_3 \longrightarrow CH_3PPh_3^{+}\,I^{-}$$

Cette réaction est quantitative [5].

On a étudié comme pour le système RI/PPh_3 la transformation qualitative des phosphines après réaction (*Spectre N° P,3*) par RMN.

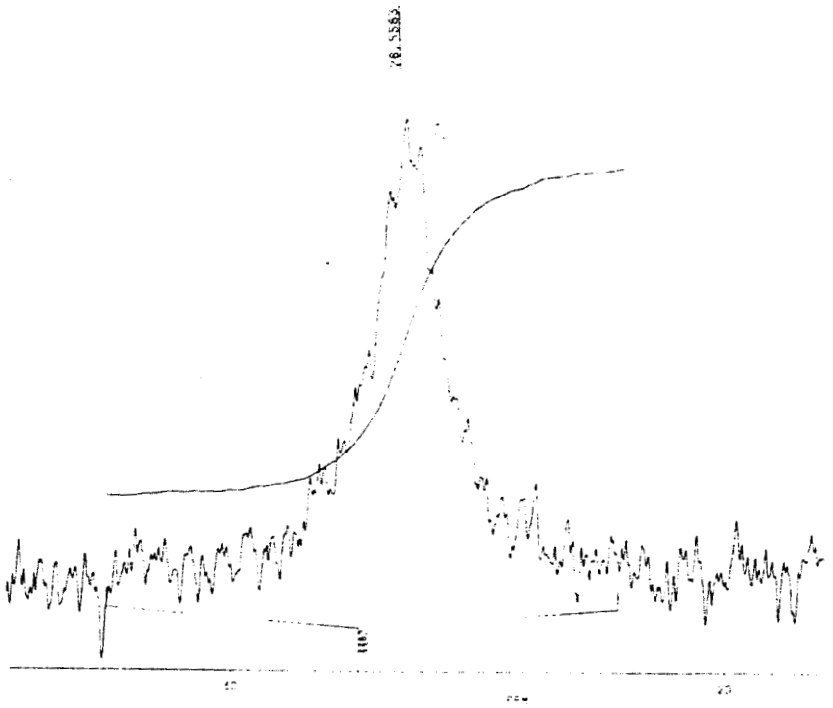


Spectre N° P,3 : RMN ^{31}P DU SYSTEME $RhClCO(PPh_3)_2/I_2/PPh_3$ ACTIF DANS LA CARBONYLATION REDUCTRICE DU FORMIATE

On observe la même allure de spectre que ceux déjà établis et donc la présence de l'iodure de phosphonium qui là encore s'avère être l'intermédiaire des phosphines dans le milieu favorable à la carbonylation réductrice.

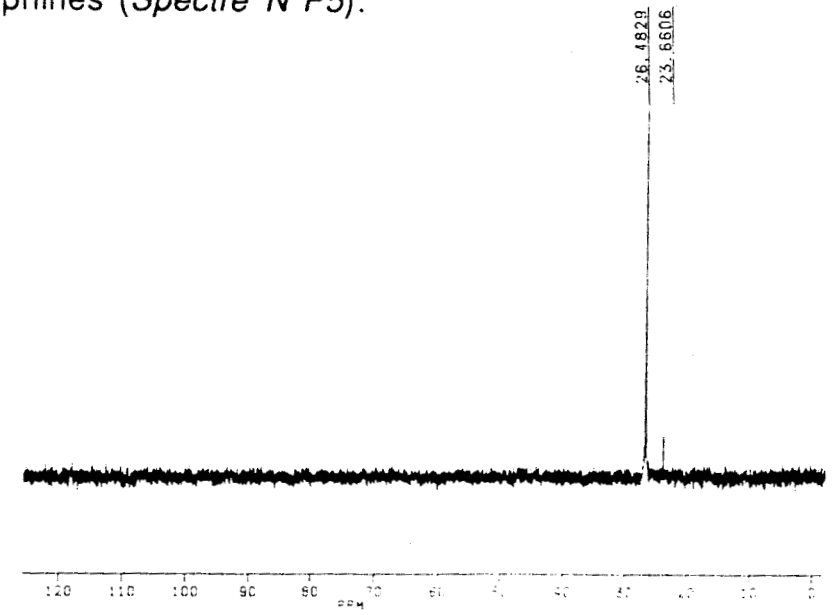
Cette étude confirme les hypothèses mécanistiques décrites dans ce paragraphe et explique la phase d'induction remarquée lors de l'utilisation du système I_2/PPh_3 qui correspondrait à la formation d'iodure de méthyle piégée sous forme ionique par les phosphines.

En ce qui concerne le système I_2/PPh_3, si on utilise du rhodium au degré d'oxydation +III ($RhCl_3$), la réaction n'a pas lieu. Le *spectre N°P4* qui montre que, dans ce cas, il ne se forme pas d'iodure de phosphonium peut expliquer cette remarque.



Spectre N° P,4 : RMN ^{31}P DU SYSTEME $RhCl_3/I_2/PPh_3$ INACTIF DANS LA CARBONYLATION REDUCTRICE DU FORMIATE

Il en est de même si l'on rajoute au système formé par $RhCl_3$ et LiI des phosphines (*Spectre N°P5*).



Spectre N° P,5 : RMN ^{31}P DU SYSTEME $RhCl_3/LiI/PPh_3$ INACTIF DANS LA CARBONYLATION REDUCTRICE DU FORMIATE

Il semblerait donc que les phosphines bloquent la réaction au niveau du catalyseur. Nous reprendrons cette remarque lors de l'élaboration du mécanisme.

A-2 Un solvant activant:

Les précédents chapitres ont montré que les seuls solvants qui favorisent la production d'acétaldéhyde à partir de formiate de méthyle et de monoxyde de carbone, étaient les amides tertiaires.

La N-méthylpyrrolidone (NMP) et la diméthylimidazolidone (DMI) sont les plus appropriées. Le solvant peut jouer un rôle à différents niveaux.

A-2-1 Halolyse: labilité du groupement méthyle

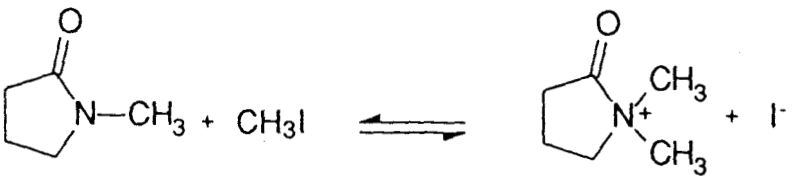
La NMP pourrait favoriser la réaction d'halolyse directement ou indirectement.

Cependant les expériences mettant en oeuvre des mélanges de formiate et d'iodure dans la NMP n'ont pas engendré de CH_3I.

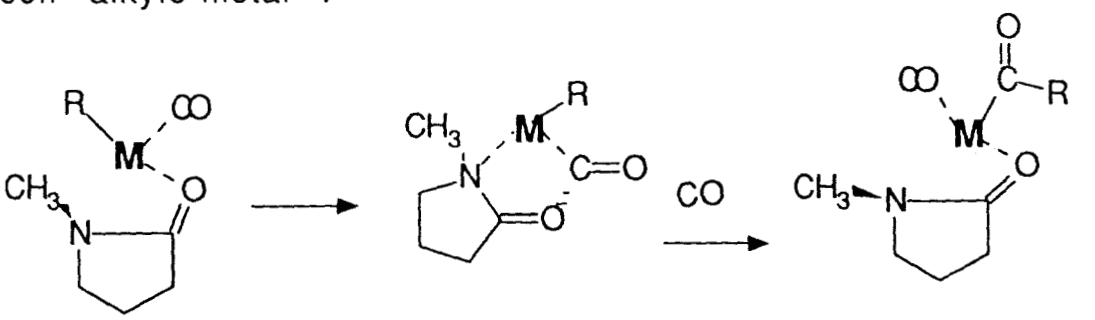
Au contraire, les mélanges de formiate de sodium et d'iodure de méthyle ont conduit dans la NMP à la formation de formiate de méthyle:

$$NaOCHO + CH_3I \xrightarrow{NMP} HCOOCH_3 + NaI$$

Il est donc fort peu probable que le solvant polaire privilégie le sens de la dissociation du formiate. Cependant, la NMP pourrait former avec l'iodure de méthyle un sel et ainsi contribuer à l'addition oxydante de cette entité sur le métal comme le suggère WILKINSON, dans le cas d'un complexe du Nickel [6]:



La N-méthylpyrrolidone, amide tertiaire, se présente comme un ligand de type L de par son oxygène et peut donc complexer le catalyseur. Elle pourrait participer activement à la carbonylation réductrice en favorisant par exemple l'insertion d'un motif C=O dans une liaison alkyle-métal[6]:



Ces effets sont conjugués dans le cycle catalytique qui suit (*schéma N°V,1*).

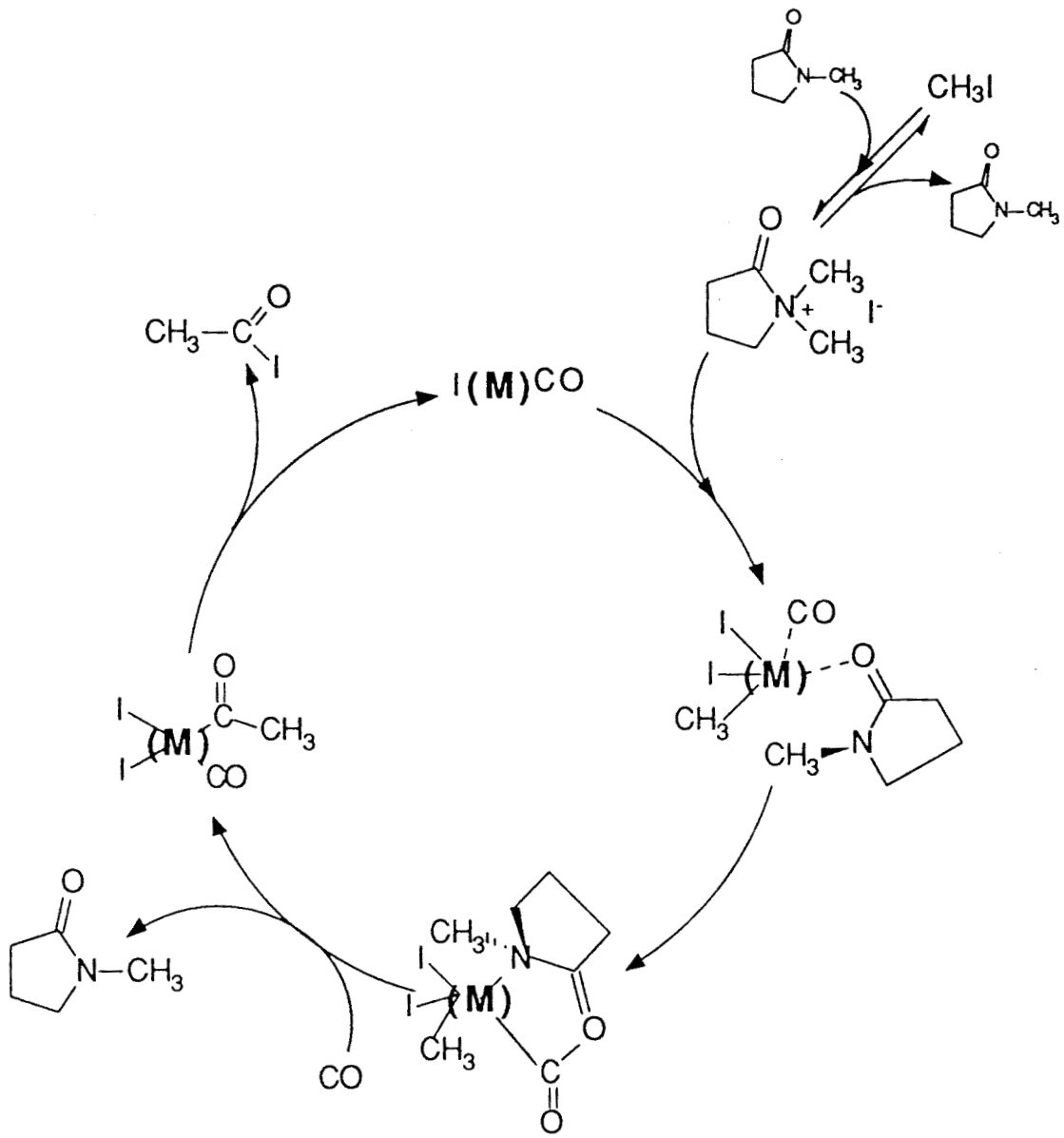
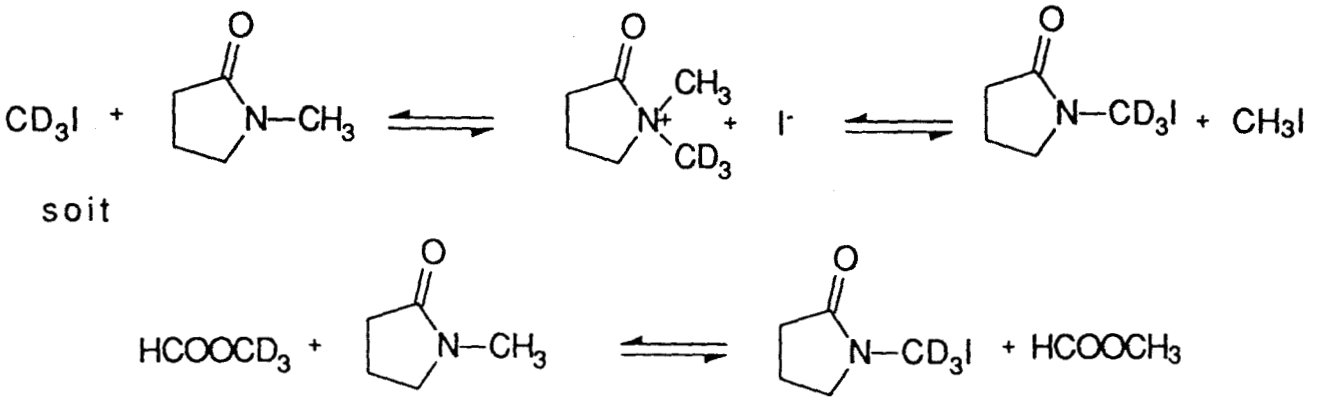


Schéma N° V,1 : INTERVENTION POSSIBLE DE LA N-METHYLPYRROLIDONE SUR UN COMPLEXE METALLIQUE IODE[6]

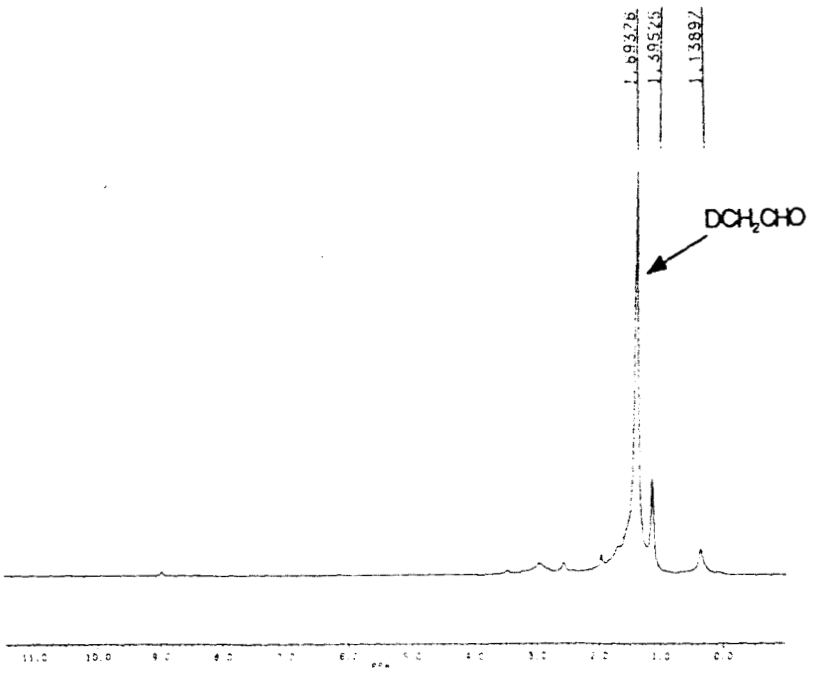
Pour envisager cette possibilité de complexation de la forme activée, nous avons utilisé du formiate deutéré $HCOOCD_3$ dont la synthèse figure en annexe et observé les échanges possibles entre le méthyle de la NMP et celui du formiate:

$$HCOOCD_3 + LiI \rightleftharpoons CD_3I + LiOCHO$$



Le spectre de masse de la NMP résultant de la carbonylation réductrice du formiate (réalisée dans des conditions standards) est semblable à celui de la NMP pure (*Annexe p.149*).

Il semblerait donc qu'il n'y ait pas d'échange entre le solvant et le substrat au niveau du groupement méthyle. L'étude RMN de la NMP (*Spectre N°D,6*) montre très peu de proton deutéré (on détecte cependant de l'acétaldéhyde marqué qui distille avec le solvant).

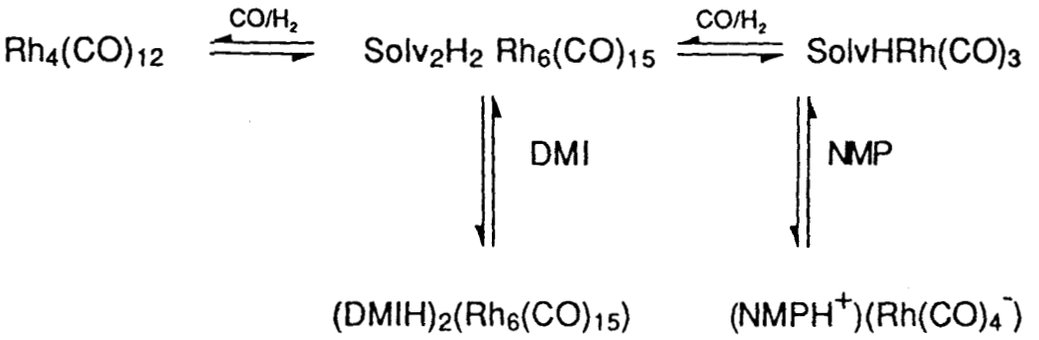


Spectre N° D,6 : RMN ^2H DE LA N-METHYLPYRROLIDONE RESULTANT DE LA CARBONYLATION REDUCTRICE DE $HCOOCD_3$

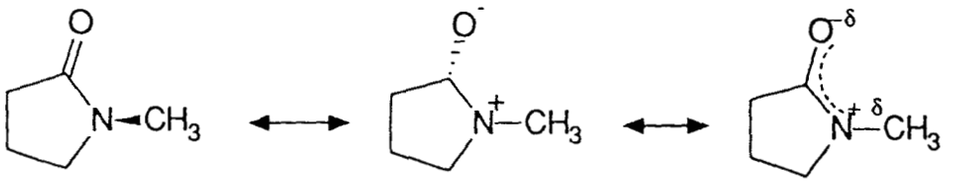
A-2-2 Affinité protonique:

Les amides tertiaires tels que la DMF, la NMP et le DMI sont des solvants polaires aprotiques. Ils sont connus pour leurs propriétés carbonylantes et notamment lors de la formation de l'éthylène glycol à partir de gaz de synthèse (WATANABE [8]).

Les auteurs leur accordaient un rôle de complexant du précurseur catalytique:

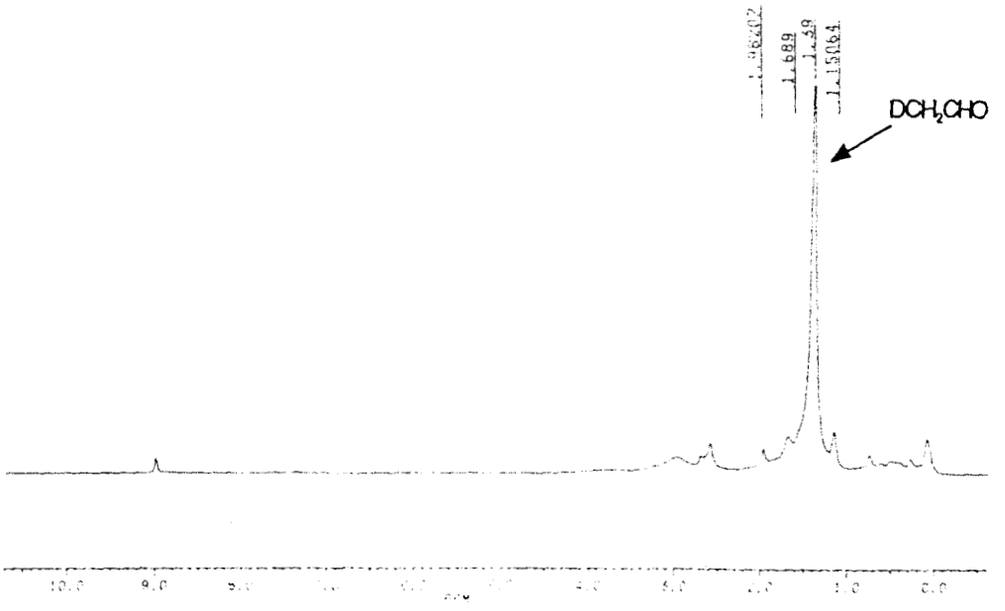


Le solvant ionise l'hydrogène sur le métal et l'extrait ainsi en dehors de la sphère de coordination du rhodium. Cette propriété peut être dûe à la conjugaison de plusieurs caractéristiques: polarité, stéréochimie et effet électronique:



Il nous a paru intéressant d'étudier les migrations de l'hydrogène labile, les échanges possibles avec le solvant et pour cela, nous avons utilisé du formiate deutéré sur le carbone du groupement carboxylique[9]: $DCOOCH_3$.

Les spectres proton et ^{13}C sont identiques à ceux de la NMP pure et cela est confirmé par le spectre du deutérium (*Spectre N°D,7*).

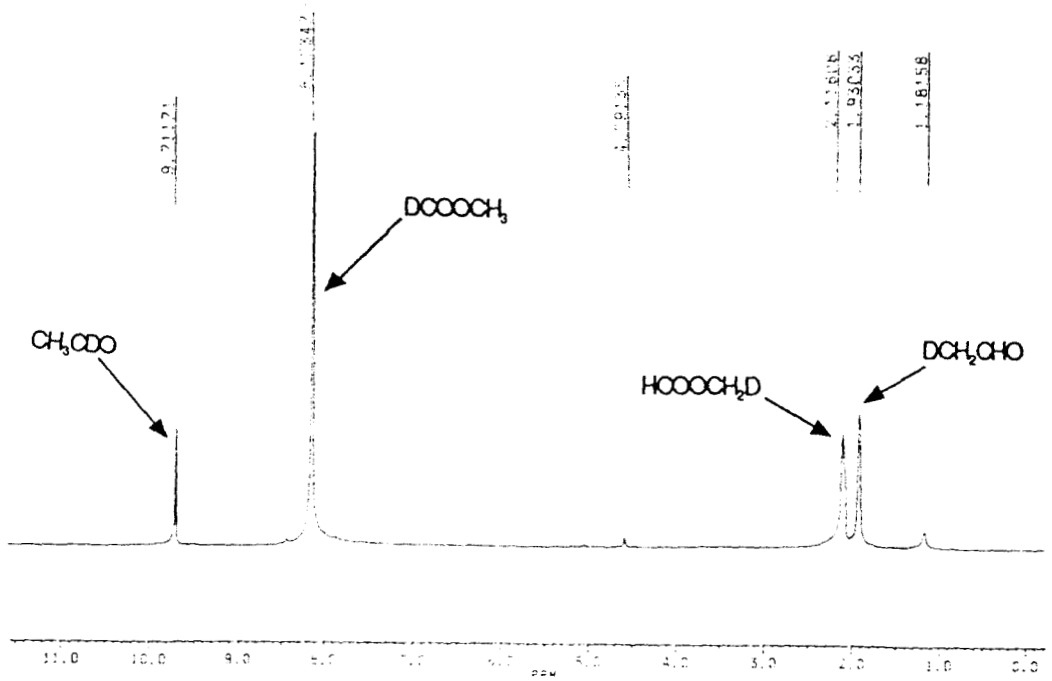


Spectre N° D,7 : RMN ^2H DE LA N-METHYLPYRROLIDONE RESULTANT DE LA CARBONYLATION REDUCTRICE DE $DCOOCH_3$

Le spectre de masse du solvant est similaire à celui de la NMP pure (*Annexe p.149*). Il n'y a donc pas d'échange quantitatif de deutérium entre le solvant et le substrat. Ces deux études isotopiques montrent que la NMP joue bien son rôle d'activant sans intervenir de façon évidente sur la structure des produits de la carbonylation réductrice.

A-2-3 Labilité de l'hydrogène du formiate:

Le *spectre RMN N° D,8* du deutérium montre les isotopes de l'acétaldéhyde produit par carbonylation du formiate deutéré: $DCOOCH_3$.



Spectre N° D,8 : RMN ^2H DE L'ACETALDEHYDE RESULTANT DE LA CARBONYLATION REDUCTRICE DE $DCOOCH_3$

Tableau N° V,1 : DEPLACEMENTS CHIMIQUES (PPM) EN RMN DU PROTON

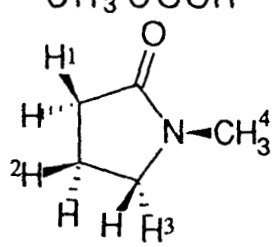
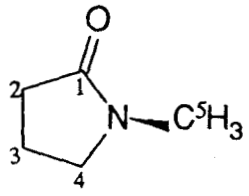
COMPOSES	δH^1	δH^2	δH^3	δH^4
$H^1COOCH^2_3$	8,15	3,72	-	-
$CH^1_3CH^2O$	9,71	2,11	-	-
H^1COOH^2	8,07	9,5	-	-
$CH^1_3COOCH^2_3$	2,09	3,71	-	-
$CH^1_3COOH^2$	2,02	9,5	-	-
	3,35	2,0	2,27	2,78

Tableau N° V,2 : DEPLACEMENTS CHIMIQUES (PPM) EN RMN DU ^{13}C

COMPOSES	δC^1	δC^2	δC^3	δC^4	δC^5
$HC^1OOC^2H_3$	162,5	50,5	-	-	-
$C^2H_3\,C^1HO$	200,8	30,8	-	-	-
HCOOH	165	-	-	-	-
$C^1H_3\,C^2OOC^3H_3$	20,4	171,8	51,3	-	-
$C^1H_3\,C^2OOH$	20,6	178	-	-	-
	174,2	49,5	18	29,5	30,9

L'hydrogène marqué est labile comme l'illustrent les présences simultanées de CH_3CDO, CH_2DCHO, CHD_2CHO et CH_3CHO. L'analyse par spectrométrie de masse de l'acétaldéhyde marqué permet de quantifier les isotopes *(Annexe p.150)*.

Tableau N° V,3 : VALEURS DES ISOTOPES DE L'ACETALDEHYDE RESULTANT DE LA CARBONYLATION REDUCTRICE DE $DCOOCH_3$

ISOTOPES (masse en g.)	acétaldéhyde deutéré (% molaire)	acétaldéhyde naturel (% molaire)
44	28,5	97
45	38,7	2,75
46	24,6	0,25
47	8,6	0

Les échanges entre l'hydrogène du carbonyle et ceux disponibles dans le groupement méthyle sont possibles compte tenu de l'équilibre cétoénolique:

$$CH_3CHO \rightleftharpoons CH_2{=}CHOH$$

A cette température, les échanges isotopiques sont trop rapides pour pouvoir utiliser une étude quantitative de cette transformation.

La présence de CH_2DCHO peut s'expliquer par l'existence d'un proton deutéré stabilisé par le solvant:

$$NMPD^+ + CH_3CHO \rightleftharpoons NMPH^+ + CH_2DCHO$$
$$NMPH^+ + DCOOCH_3 + CO \rightleftharpoons CH_3CHO + NMPD^+$$

soit $$DCOOCH_3 + CO \rightleftharpoons CH_2DCHO + CO_2$$

Ces remarques ont éclairci quelque peu les rôles possibles du solvant et peuvent nous aider à une interprétation mécanistique.

A-3 LA CATALYSE AU RHODIUM

Des métaux de transition testés dans notre approche catalytique (*Chapitre II-A*), seuls le rhodium, le ruthénium et l'iridium sont actifs dans les conditions standards de la transformation du formiate de méthyle en acétaldéhyde. Deux types de mécanismes sont possibles:

Mécanisme 1:

La carbonylation réductrice du formiate de méthyle peut être considérée comme la résultante de deux réactions d'oxydo-réduction :

réduction du formiate :

$$HCOOCH_3 \longrightarrow CH_3CHO + 1/2\ O_2$$

oxydation du CO :

$$CO + 1/2 O_2 \longrightarrow CO_2$$

soit :

$$HCOOCH_3 + CO \longrightarrow CH_3CHO + CO_2$$

Le métal joue alors le rôle d'initiateur.

Mécanisme 2:

D'autre part ces métaux sont connus pour leurs propriétés carbonylantes, le rhodium étant le plus réactif dans la NMP. On a alors formation d'une liaison C-C résultant d'une réelle carbonylation avec insertion d'un C=O dans une liaison métal carbone.

Afin de pouvoir contrôler la validité d'un tel mécanisme, nous avons fait utilisé du formiate marqué au ^{13}C :

Ainsi, si on considère que le mécanisme de cette réaction ne fait pas intervenir les propriétés carbonylantes du catalyseur (*mécanisme 1*) le produit marqué sera alors l'acétaldéhyde :

$$H^{13}COOCH_3 + CO \longrightarrow CH_3{}^{13}CHO + CO_2$$

Au contraire, dans le second cas on récupèrera le carbone marqué dans le dioxyde de carbone (*mécanisme 2*):

$$H^{13}COOCH_3 + CO \longrightarrow CH_3CHO + {}^{13}CO_2$$

Cette étude sur la carbonylation a nécessité la synthèse de $H^{13}COOCH_3$ selon le principe suivant:

Le produit de départ marqué : $NaO^{13}CHO$ réagit avec l'iodure de méthyle pour engendrer du formiate et de l'iodure de sodium suivant la réaction :

$$NaO^{13}CHO + CH_3I \xrightarrow{\Delta} NaI + H^{13}COOCH_3$$

Parmi les très nombreux solvants testés, la NMP a fourni les meilleurs résultats. Un léger excès de formiate de sodium permet de transformer la totalité de l'iodure de méthyle et de distiller ainsi le formiate de méthyle.

Ce produit marqué est ensuite utilisé dans des conditions standards afin d'obtenir de l'acétaldéhyde. Nous appellerons cette voie, la voie indirecte :

$$NaO^{13}CHO + CH_3I \longrightarrow H^{13}COOCH_3 + NaI$$

$$H^{13}COOCH_3 + CO \longrightarrow CH_3{}^{?}CHO + {}^{?}CO_2$$

L'examen plus précis du milieu de synthèse du formiate marqué révèle que les éléments nécessaires à la production d'acétaldéhyde

étaient réunis dès la première étape: présences simultanées de $NaO^{13}CHO$, CH_3I et NMP.

Après avoir ajusté la quantité de catalyseur nécessaire à la réaction, on introduit dans l'autoclave ce mélange. On obtient bien alors de l'acétaldéhyde. C'est ce que nous appellerons la voie directe :

$$NaO^{13}CHO + CH_3I + CO \xrightarrow{Rh} NaI + CH_3{}^{?}CHO + {}^{?}CO_2$$

Cette réaction nécessite à la fois une parfaite stoechiométrie du sel de formiate et de l'iodure de méthyle et le rapport promoteur sur catalyseur adéquat (rapport molaire promoteur sur catalyseur compris entre 10 et 20).

Il a donc été suivi le devenir du carbone marqué dans ces deux modes de synthèse de façon qualitative puis quantitative.

L'étude préliminaire qui figure en *Annexe (p.170)* a permis de poser le déplacement du carbone marqué en première approximation selon:

$$H^{13}COOCH_3 + CO \longrightarrow CH_3CHO + {}^{13}CO_2$$

L'analyse de la phase liquide a été réalisée par RMN ^{13}C et celle de phase gazeuse par spectrométrie Infra-Rouge du CO_2 précipité sous forme de carbonate de baryum.

Après avoir établi le déplacement privilégié du carbone marqué, nous nous sommes intéressés à déterminer l'enrichissement en ^{13}C de l'acétaldéhyde et du dioxyde de carbone. L'étude a été réalisée par spectrométrie de masse[8].

Le formiate et l'acétaldéhyde sont dosés par comparaison à la manipulation étalon. Les spectres obtenus pour ces deux composés par voies directe et indirecte permettent de quantifier l'enrichissement en ^{13}C des différents produits:

Tableau N° V,4 TAUX D'ENRICHISSEMENT DES PRODUITS EN ^{13}C IDENTIFIE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE

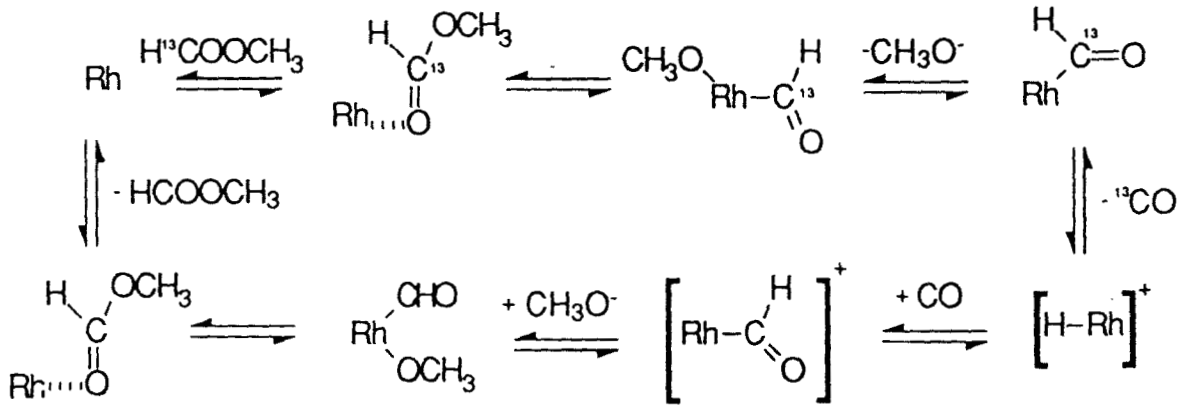
COMPOSES	MANIPULATION ETALON	MANIPULATION VOIE DIRECTE	MANIPULATION VOIE INDIRECTE
CH_3CHO	3,1 %	3,3 %	3,1 %
$HCOOCH_3$	3,2 %	91,3 %	84,1 %
CO_2	1,1 %	75,3 %	63,5 %

Il ressort de ce tableau que l'acétaldéhyde par les deux voies possède une teneur en ^{13}C comparable à celle de l'étalon.

Le formiate est, quant à lui, enrichi différemment suivant les transformations: le formiate provenant de la voie indirecte est relativement moins enrichi. Il semblerait qu'il y ait des échanges isotopiques:

$$H^{13}COOCH_3 + CO \rightleftharpoons HCOOCH_3 + {}^{13}CO$$

Cet échange peut être favorisé par le métal suivant un mécanisme de ce type:



Cette coupure est décrite dans la littérature dans le cas du ruthénium (11).

En conclusion, les études sur cette transformation ont établi la réalité de la carbonylation suivant la réaction:

$$H^{13}COOCH_3 + CO \longrightarrow CH_3CHO + {}^{13}CO_2$$

Elles vont nous permettre de proposer un mécanisme de carbonylation réductrice du formiate de méthyle en acétaldéhyde.

A-4 SCHEMA MECANISTIQUE:

S'appuyant sur les références de la bibliographie, les études spectroscopiques et les remarques expérimentales, il est possible de dégager différents mécanismes. Nous n'évoquerons dans

cette partie que trois types de mécanisme basés sur des complexes intermédiaires connus du rhodium:

⇒ $RhI_2(CO)_2^-$:

identifié dans la carbonylation du méthanol en acide acétique et faisant intervenir les iodures

⇒ $RhI(CO)_3(NMP)$:

complexe précédent stabilisé en milieu NMP

⇒ $Rh(CO)_4^-$:

identifié dans la synthèse d'éthylène glycol à partir de formaldéhyde et de gaz de synthèse.

Nous essaierons alors d'adapter ces mécanismes à la carbonylation réductrice.

A-4-1 Intermédiaire $RhI_2(CO)_2^-$:

Le système composé de rhodium, iodure et monoxyde de carbone engendre selon la littérature un complexe de type $RhI_2(CO)_2^-$ par la réaction [11]:

$$RhCl_3 + 3\,CO + H_2O \longrightarrow Rh(CO)_2I_2^- + CO_2 + 2\,H^+ + 3\,HCl$$

Ce complexe est capable de transformer suivant un mécanisme bien connu, l'iodure de méthyle en iodure d'acétyle intermédiaire très réactif [12]:

$$CH_3I + CO \xrightarrow{RhI_2(CO)_2^-} CH_3COI$$

Il est d'autre part connu que l'halogénure d'acétyle peut réagir sur les formiates de sodium ou de méthyle pour engendrer l'anhydride formique acétique [12]:

$$CH_3COI + NaOCHO \rightleftharpoons HCOOCOCH_3 + NaI$$

ou

$$CH_3COI + HCOOCH_3 \rightleftharpoons HCOOCOCH_3 + CH_3I$$

La dernière étape de ce mécanisme consisterait en une décarboxylation de cet anhydride en acétaldéhyde:

$$HCOOCOCH_3 \longrightarrow CO_2 + CH_3CHO$$

Le *schéma N° V,2* résume ce mécanisme.

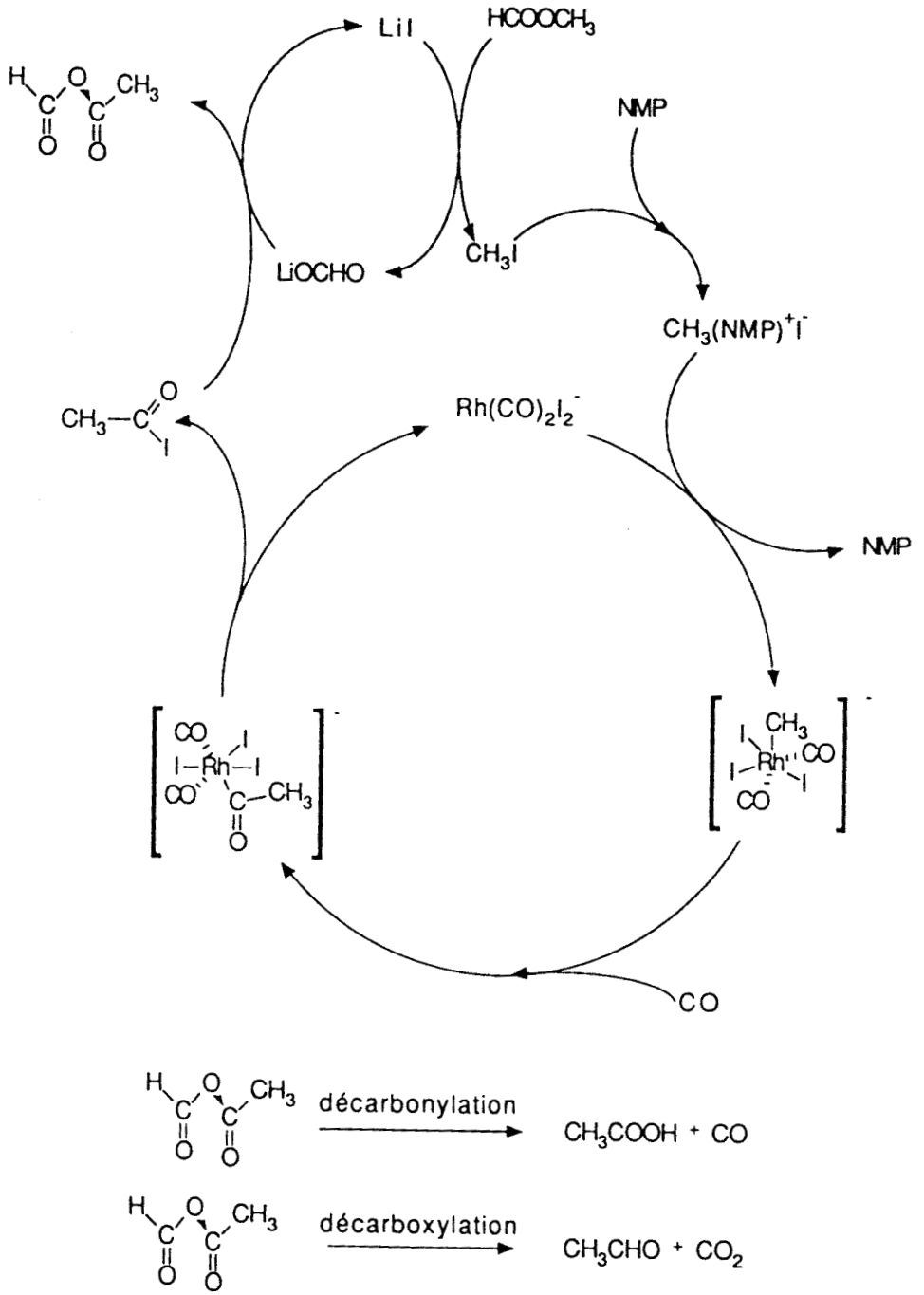


Schéma N° V,2 : CARBONYLATION REDUCTRICE DU FORMIATE FAISANT INTERVENIR $Rh(CO)_2I_2^-$

Influence de l'anhydride mixte:

A partir de l'anhydride mixte, deux réactions sont possibles:

une décarboxylation en présence d'un métal conduisant à l'acétaldéhyde

ou

une décarbonylation par hydrolyse aboutissant à l'acide acétique [13]:

$$HCOOCOCH_3 \longrightarrow CO + CH_3COOH$$

L'introduction à chaud d'anhydride mixte, sous pression de monoxyde de carbone, dans un milieu contenant de l'iodure de lithium et du rhodium en solution dans la NMP, conduit à l'acide acétique. Il a été constaté que des traces d'acide acétique catalysent cette réaction.

Il semblerait que le mécanisme décrit sur le *schéma N°V,2* s'apparente à celui de la réaction d'isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique [14]:

$$HCOOCH_3 \xrightarrow[NMP]{Rh/I^-} CH_3COOH$$

Influence du taux d'iodure:

Le rapport iodure sur catalyseur utilisé pour la voie aldéhyde est dix fois moindre que celui utilisé classiquement dans l'isomérisation du formiate ou la carbonylation du méthanol ou encore celui dans la carbonylation d'acétate de méthyle en anhydride acétique[15].

On a observé expérimentalement que l'augmentation du taux d'iodure conduit, toutes conditions égales par ailleurs, à la formation d'acide acétique via l'acétate de méthyle. Le mécanisme décrit précédemment ne peut pas expliquer le phénomène constaté.

Etude spectroscopique:

D'autre part l'utilisation de formiate marqué au ^{13}C devrait conduire alors à l'anhydride mixte marqué qui pourrait se décomposer de deux façons différentes:

$$H^{13}COOCOCH_3 \longrightarrow CH_3CHO + {}^{13}CO_2$$

ou

$$H^{13}COOCOCH_3 \longrightarrow CH_3{}^{13}CHO + CO_2$$

nous obtiendrions alors un mélange d'isotopes pour l'acétaldéhyde et le

CO_2 ce qui n'est pas le cas de notre précédente étude.

Les références bibliographiques, remarques expérimentales et études spectrales prouvent que le mécanisme exposé ne conviendrait pas à la voie aldéhyde, il serait néanmoins plus approprié à la voie acétique et a d'ailleurs été proposé récemment dans la littérature[16].

Le complexe rhodié monométallique se trouve sous la forme générale:

$RhI_pL_n(CO)_m^{1-p}$ où m+n = 3 (complexe à 16 électrons)
m+n = 4 (complexe à 18 électrons)

p = 0, 1 ou 2 et L= NMP

A-4-2 $RhI(NMP)(CO)_3$:

Le complexe di-iodo du rhodium est en équilibre avec son homologue mono-iodé[17]:

$$RhI_2(CO)_2^- + CO \rightleftharpoons RhI(CO)_3 + I^-$$

Leur concentration dans le milieu dépend du taux d'iodure et son augmentation contribue à former l'espèce précurseur de l'acide acétique.

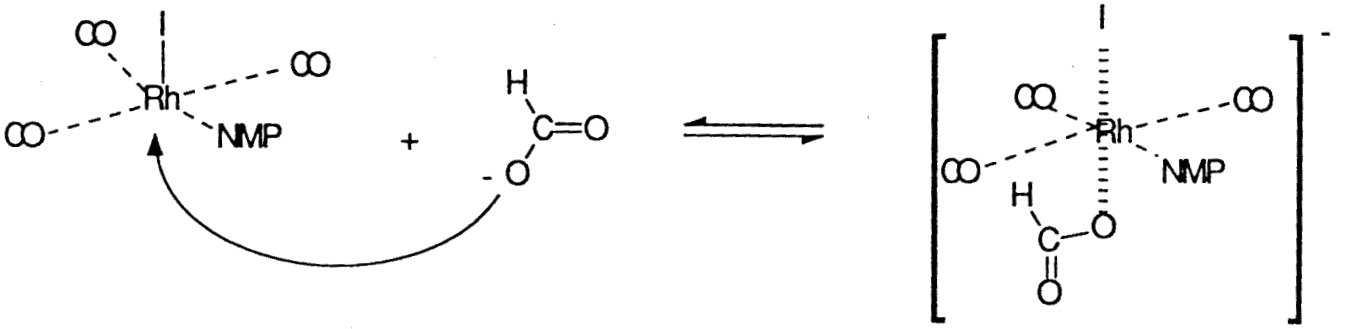
Si on suppose l'existence d'un tel complexe, en présence de N-méthylpyrrolidone (complexant), on a alors un autre équilibre[18]:

$$RhI(CO)_3 + NMP \rightleftharpoons RhI(CO)_3(NMP) + CO$$

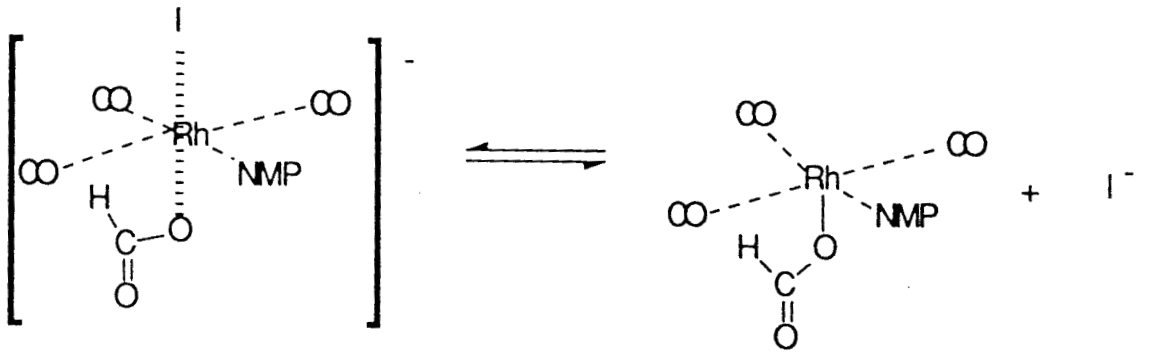
La formation d'une liaison hydrogène-métal est favorisée si l'on opère en présence de solvants types amides[19,20].

On peut supposer la formation de cet intermédiaire selon les étapes développées ci-dessous:

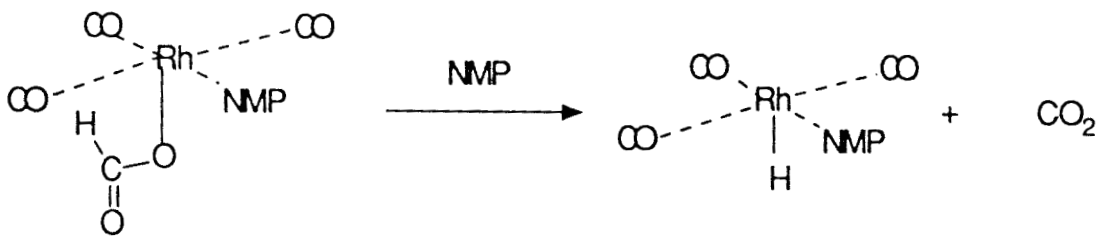
Substitution nucléophile:



Formation d'un formiate de rhodium:



Décarboxylation et formation d'une liaison hydrogène-rhodium[21]***:***



Les étapes qui suivent sont simples:

addition de l'entité réactive: l'iodure de méthyle
insertion de monxyde de carbone
élimination d'acétaldéhyde.

Les étapes sont exposées dans le cycle catalytique qui suit.

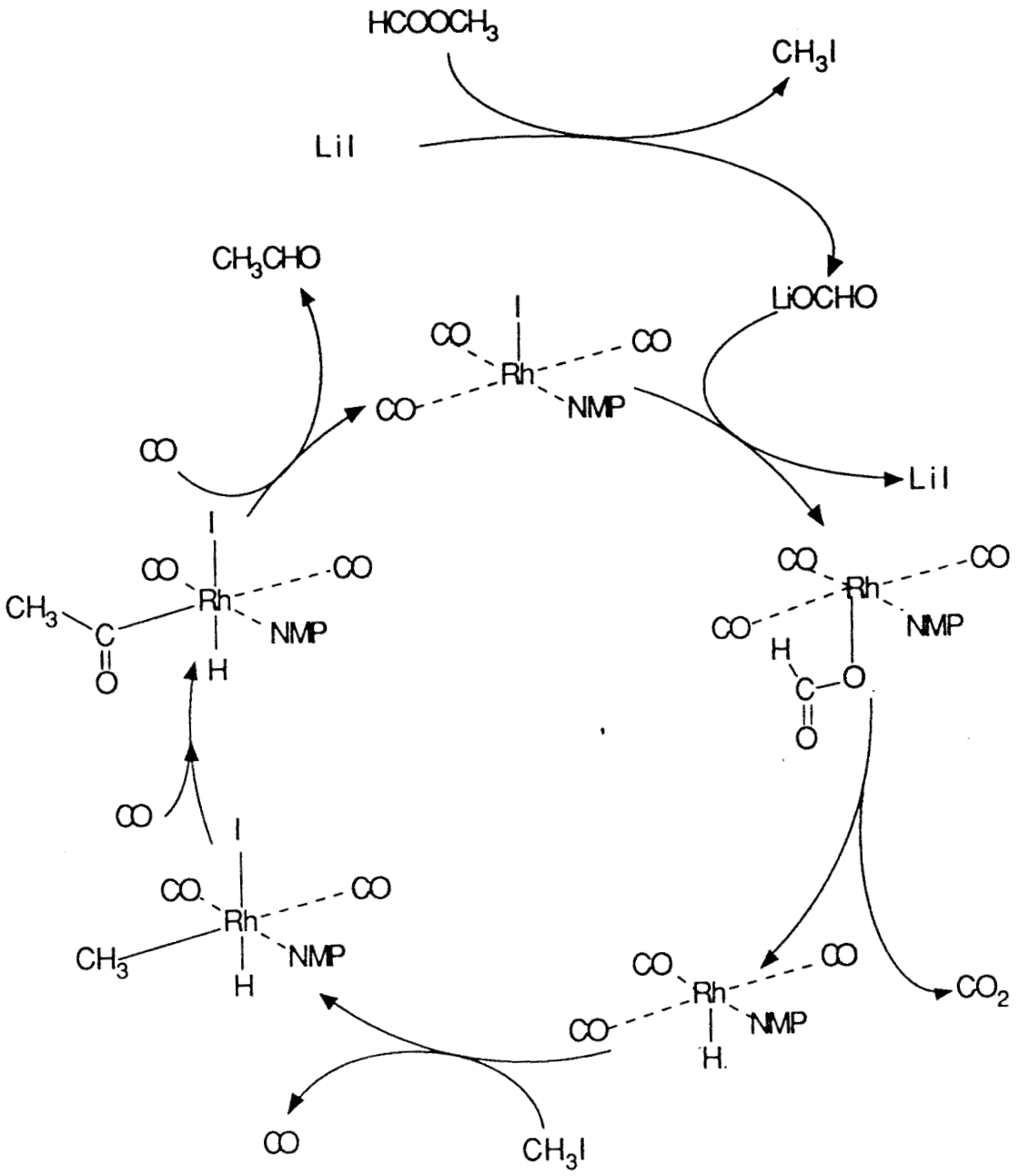


Schéma N° V,3 : CARBONYLATION REDUCTRICE DU FORMIATE FAISANT INTERVENIR $RhI(CO)_3(NMP)$

A-4-3 $Rh(CO)_4^-$:

Nous essaierons de présenter dans cette partie un mécanisme faisant intervenir toutes les entités indispensables à la réalisation de la carbonylation réductrice: solvant, promoteur et catalyseur.

Solvant:

La littérature souligne le rôle des amides tertiaires telles que la NMP ou la DMI dans la formation de l'anion carbonyl rhodié notamment en présence d'hydrogène [19]:

$$1/2\ Rh_4(CO)_{12} + 2\ CO + H2 \overset{200°C}{\rightleftharpoons} 2\ RhH(CO)_4$$

puis passage à un complexe ionique en solution dans la NMP:

$$NMP + RhH(CO)_4 \rightleftharpoons NMPH^+\ Rh(CO)_4^-$$

Nous prendrons dorénavant cet anion comme précurseur catalytique proposé par WATANABE dans la synthèse d'éthylène glycol à partir de formaldéhyde et de gaz de synthèse[20].

L'étude spectrale des produits marqués au deutérium à partir de $DCOOCH_3$ a montré la labilité de ce proton.

Promoteur:

Il s'est avéré indispensable d'utiliser un iodure ionique. Son rôle peut se situer comme activateur du formiate. Mais, divers essais dans la NMP, à différentes concentrations en iodure ont montré que l'halolyse du formiate est défavorisée.

Nous considèrerons donc que cette réaction n'est pas l'étape clé du mécanisme et que le promoteur active uniquement le catalyseur pour former le précurseur catalytique.

Sans promoteur, le rhodium existe sous forme de cluster carbonyle $Rh_4(CO)_{12}$ ou $Rh_6(CO)_{16}$. En présence d'iodure, le rhodium est réduit en rhodium -I par la réaction:

$$1/2\ Rh_4(CO)_{12} + LiI + 2\ CO \longrightarrow RhI(CO)_4 + LiRh(CO)_4$$

puis activation de $RhI(CO)_4$ par réaction avec l'acide formique potentiel (résultant d'une hydrolyse du formiate) en milieu NMP:

$$HCOOCH_3 + H_2O \longrightarrow HCOOH + CH_3OH$$

$$RhI(CO)_4 + HCOOH \longrightarrow RhH(CO)_4 + HI + CO_2$$

$$RhH(CO)_4 + NMP \rightleftharpoons NMPH^+ Rh(CO)_4^-$$

Le rôle du solvant est donc fondamental d'une part parce qu'il engendre un complexe ionique et d'autre part un proton qui est indispensable à l'activation du formiate de méthyle. Sans iodure covalent et en présence d'iodure ionique les phosphines gènent cet équilibre. En effet, elles bloquent le complexe rhodié sous une forme covalent:

$$RhH(CO)_4 + 2\,PPh_3 \rightleftharpoons RhH(PPh_3)_2(CO)_2 \text{ stable en milieu NMP}$$

$$2\,RhH(PPh_3)_2(CO)_2 \longrightarrow H_2 + (Rh(CO)_2(PPh_3)_2)_2$$

Sa réaction avec le formiate est alors difficile cela pourrait expliquer les résultats de l'*expérience N°63 du tableau N°II,11.* Le solvant ne peut plus alors jouer son rôle dissociant et ionisant.

En présence d'iodure covalent, la totalité des phosphines est quaternarisée comme l'a montré l'étude RMN du ^{31}P.

Catalyseur:

L'entité réactive rhodié ainsi formée va réagir avec le formiate de méthyle selon:

$$NMPH^+ Rh(CO)_4^- + HCOOCH_3 \longrightarrow CH_3Rh(CO)_4 + HCOOH + NMP$$

Le rhodium est à l'état +I.

carbonylation:

$$CH_3Rh(CO)_4 + CO \longrightarrow CH_3CORh(CO)_4$$

puis hydrogénation de ce complexe par l'acide formique et production d'acétaldéhyde:

$$CH_3CORh(CO)_4 + HCOOH \longrightarrow RhH(CO)_4 + CH_3CHO + CO_2$$

en effet, l'acide formique constitue une source potentielle d'hydrogène ce qui pourrait expliquer les produits hydrogénés (éthanol, butanal) et le méthane produit par hydrogénation d'un complexe rhodié:

$$CH_3Rh(CO)_4 + HCOOH \longrightarrow RhH(CO)_4 + CH_4 + CO_2$$

l'hydrogène ainsi formé est additionné sur le métal:

Ces réactions sont présentées sur le *schéma N°V,4.*

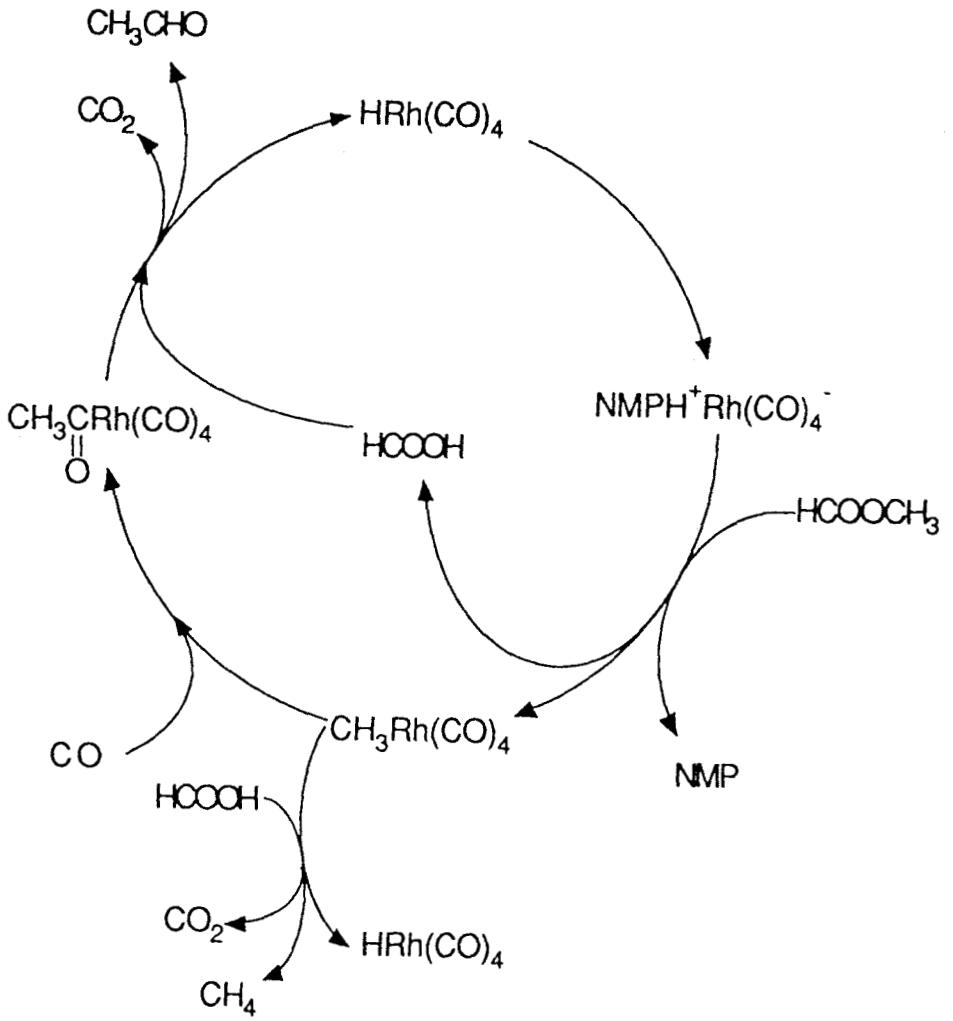


Schéma N° V,4 : CARBONYLATION REDUCTRICE DU FORMIATE FAISANT INTERVENIR $Rh(CO)_4^-$

B- HOMOLOGATION ET ISOMERISATION DU FORMIATE

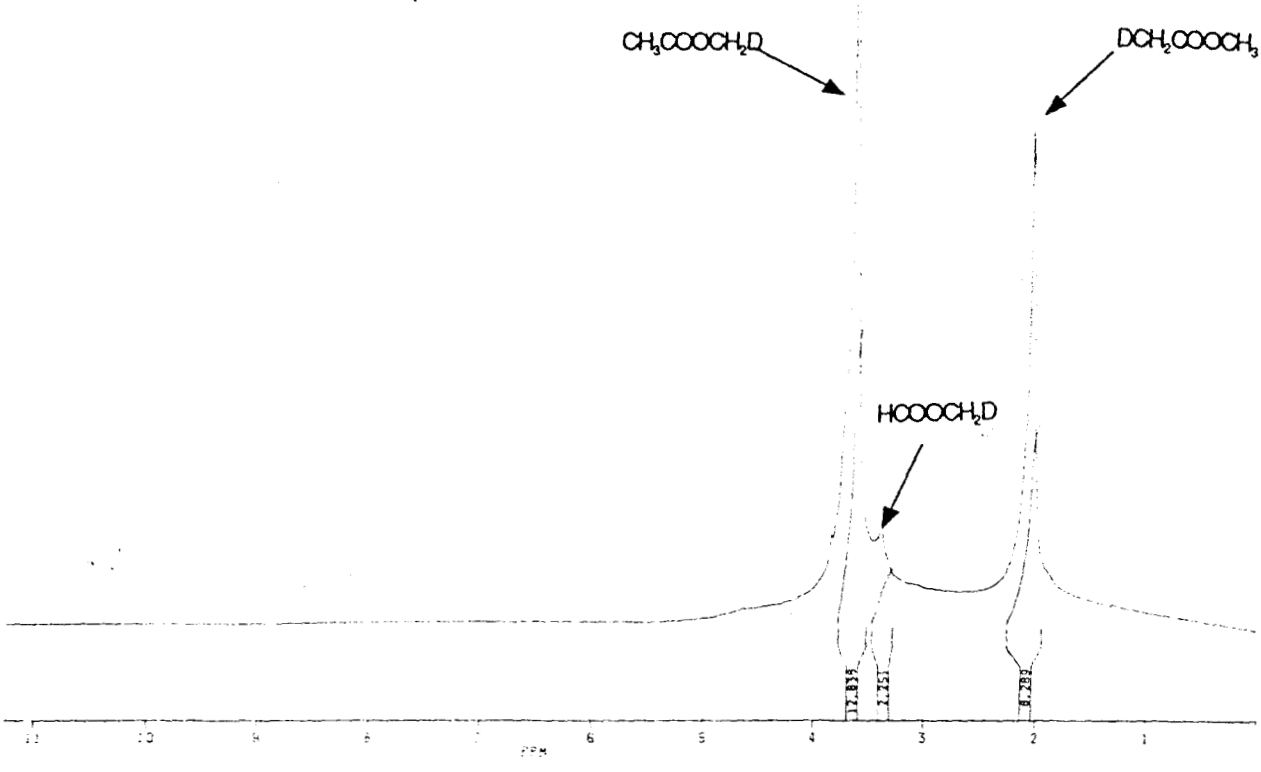
Dans cette seconde approche mécanistique, nous étudierons la synthèse d'acétate de méthyle à partir de formiate de méthyle deutéré. Une étude spectrale similaire à celle réalisée précédemment permettra en s'aidant des remarques expérimentales de proposer un mécanisme cohérent.

B-1 Etude spectrale:

L'augmentation de la concentration en iodure et plus particulièrement du rapport molaire promoteur sur catalyseur induit la production d'acétate de méthyle ou d'acide acétique. Pour observer la labilité de certains hydrogènes et les échanges du groupement méthyle, nous avons utilisé du formiate marqué: $HCOOCD_3$. L'étude a porté sur les deux produits de réaction et sur le solvant après purification.

B-1-1 Acétate de méthyle:

Le *spectre RMN du deutérium D,9* présente l'acétate deutéré après distillation.



Spectre N°D,9: RMN DU ^2H DE L'ACETATE PRODUIT A PARTIR DE $HCOOCD_3$

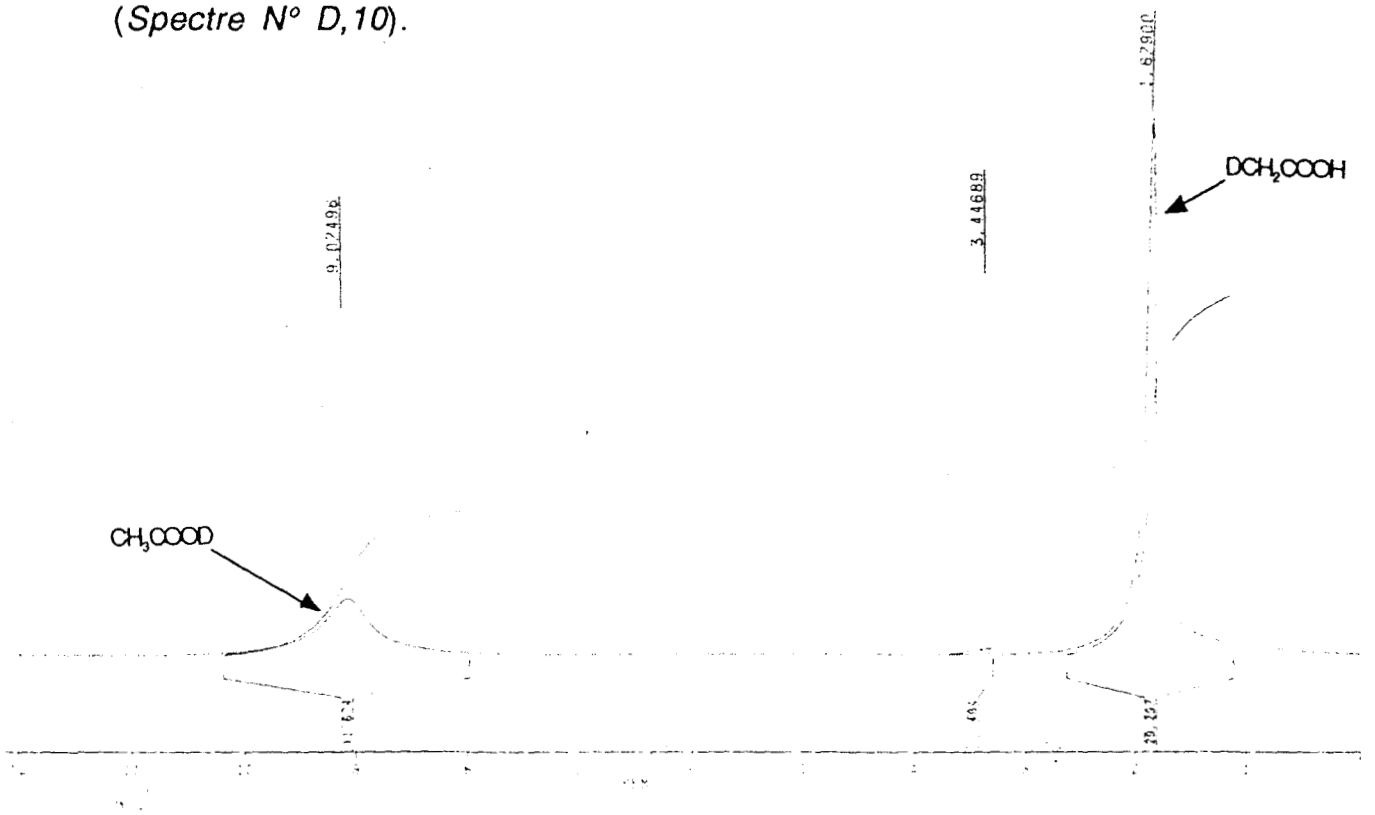
A l'aide des différentes analyses (spectrométrie de masse *Annexe p.150*) l'analyse qualitative de ce spectre révèle que le produit majoritaire semble être CHD_2COOCD_3. Cela confirme la labilité de l'hydrogène du carbone de tête du formiate qui s'échange avec les hydrogènes placés en alpha du carbonyle acétate:

$$NMPH^+ + CD_3COOCD_3 \rightleftharpoons CHD_2COOCD_3 + NMPD^+$$

Ces échanges isotopiques sont trop importants pour permettre une analyse quantitative précise. On remarquera néanmoins que le second méthyle est peu hydrogéné sans doute du fait de la relative stabilité de ce groupement.

B-1-2 Acide acétique:

Après purification, l'acide est analysé par RMN (*Spectre N° D,10*).



Spectre N°D,10 : RMN DU ^2H DE L'ACIDE PRODUIT A PARTIR DE $HCOOCD_3$

Comme pour l'acétate de méthyle le produit majoritaire est CHD_2COOD. Le spectre de masse figure en annexe (*p.150*). On détecte très peu de CH_3COOD et de CD_3COOH.

L'hypothèse de l'hydrolyse de l'acétate de méthyle en acide acétique n'est pas contredite par cette étude. On pourrait envisager une transestérification entre ce même acétate et l'acide formique présent en solution (détecté en RMN ^{13}C):

$$CD_2HCOOCD_3 + HCOOD \rightleftharpoons CD_2HCOOD + HCOOCD_3$$

Cela peut constituer une explication à l'isomérisation du formiate en acide acétique via l'acétate de méthyle, dans les conditions particulières utilisées.

D'autre part, cette étude est intéressante car elle révèle dans le milieu l'acide formique que l'on ne détecte pas ou très peu en solution durant la réaction. Ce produit est vraisemblablement décomposé en eau:

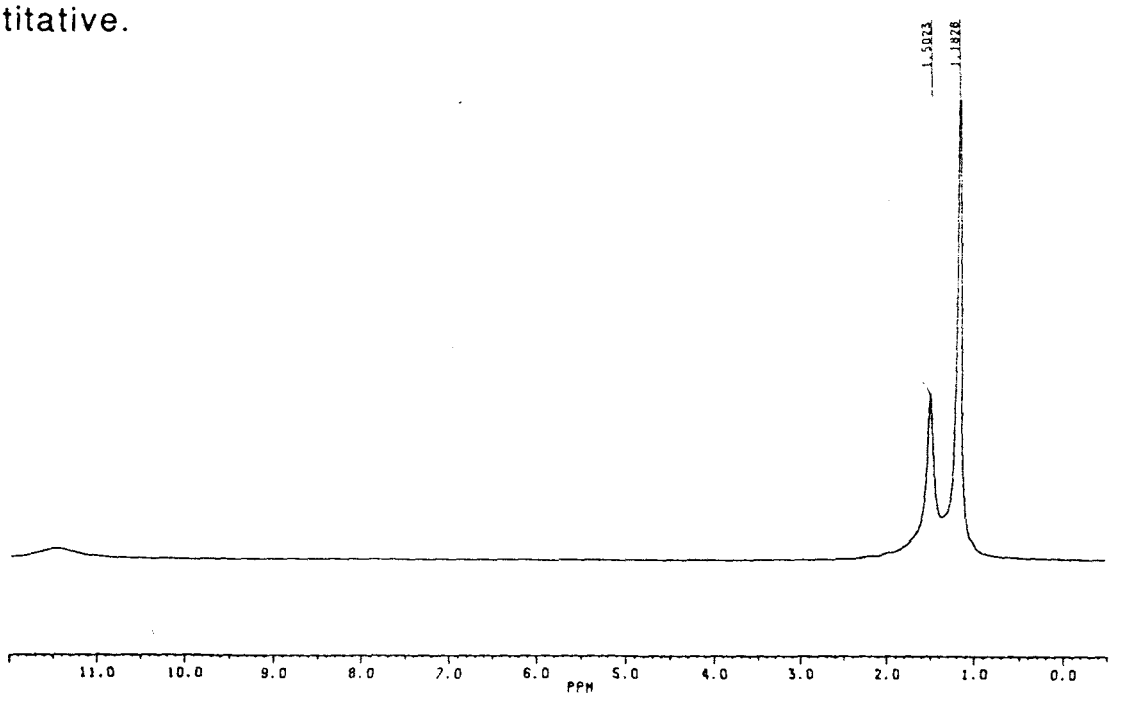
$$HCOOH \longrightarrow H_2O + CO$$

catalytiquement favorisée par la présence d'acide iodhydrique (21).

Après avoir observé les transformations possibles, nous avons alors envisagé le rôle du solvant et son intervention dans le mécanisme.

B-3-1 Solvant:

Le *spectres D,10* laissent apparaître des "deutérations". Il semble qu'il y ait un échange avec la NMP comme nous l'avons noté précédemment (présence de $CD_2HCOOCH_3$) mais pas de façon quantitative.



Spectre N°D,11 : RMN DU ^2H DE LA N-METHYLPYRROLIDONE RESULTANT DE L'ISOMERISATION DE $HCOOCD_3$

Le solvant ne subit pas d'importants bouleversements dans sa structure interne. Le spectre de masse de la NMP deutérée (*Annexe spectre N° SM10 p.151*) permet de quantifier la proportion de produit deutéré.

B-2 Mécanisme

Les remarques expérimentales ont montré que la production d'acétate de méthyle était réalisée à faible concentration en solvant et quand le rapport molaire iodure sur rhodium est supérieur à 40.

Il est fort probable que le rhodium soit complexé par l'iodure suivant un équilibre de ce type [17]:

$$RhI_2(CO)_2^- \rightleftharpoons RhI(CO)_3 + I^-$$

L'iodure peut réagir aussi sur le formiate pour engendrer l'iodure de méthyle, intermédiaire réactif:

$$LiI + HCOOCH_3 \rightleftharpoons HCOOLi + CH_3I$$

Cette hypothèse est confortée parce que l'on détecte contrairement à la carbonylation réductrice, la présence d'iodure de méthyle et d'autre part par le fait que les mélanges LiI/CH_3I ont également montré un effet de synergie (*expérience 154 tableau N°IV,2 p.95*).

Le co-produit de la réaction, l'acide formique, n'a jamais été détecté dans la phase mais on a constaté une certaine concentration en eau pouvant provenir d'une décomposition de l'acide formique, d'autant plus que cette réaction est catalysée par le rhodium en présence d'acide et d'iodure [22]:

$$HCOOH \xrightarrow{Rh/HI} H_2O + CO$$

Compte tenu de ces remarques, il est possible de proposer un schéma mécanistique mettant en jeu les diverses composantes du système catalytique.

B-2-1 Mécanisme de l'homologation

S'inspirant de la réaction du formiate de méthyle avec l'éthylène, il est possible de proposer un mécanisme dont les principales étapes s'articulent ainsi:

formation du complexe rhodié:

$$RhCl_3 + H_2O + 4\,CO + I^- \longrightarrow RhI(CO)_3 + CO_2 + 2\,H^+ + 3\,Cl^-$$

complexation dans la NMP:

$$RhI(CO)_3 + NMP \rightleftharpoons RhI(CO)_2(NMP) + CO$$

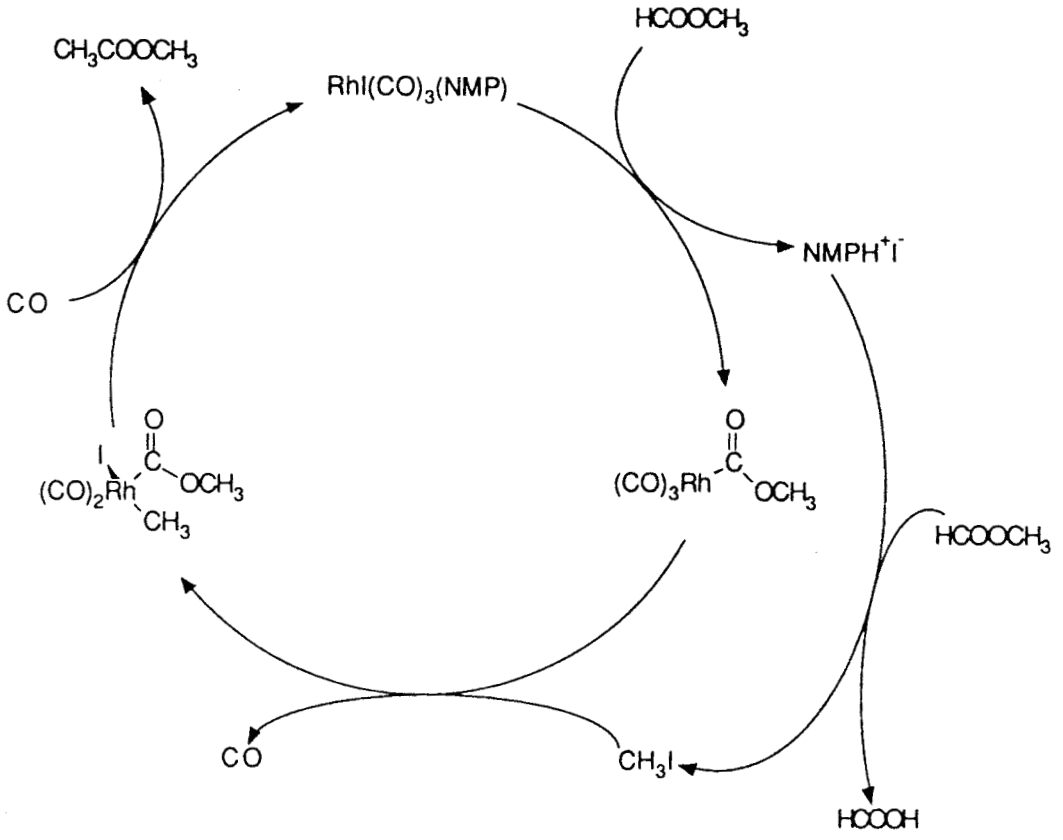
addition de formiate et élimination de HI:

$$RhI(CO)_2NMP + HCOOCH_3 \rightleftharpoons NMPH^+ I^- + RhCOOCH_3(CO)_2$$

addition d'iodure de méthyle et élimination réductrice:

$$RhCOOCH_3(CO)_2 + CH_3I + NMP \longrightarrow CH_3COOCH_3 + Rh(CO)_2NMPI$$

Cela est résumé sur le *schéma N°V,5.*



Production d'acide acétique via l'acétate de méthyle

TRANSESTERIFICATION

$$CH_3COOCH_3 + HCOOH \rightleftharpoons HCOOCH_3 + CH_3COOH$$

HYDROLYSE

$$CH_3COOCH_3 + HI \rightleftharpoons CH_3I + CH_3COOH$$

Schéma N° V,5 : HOMOLOGATION DU FORMIATE FAISANT INTERVENIR $RhI(CO)_3(NMP)$

B-2-2 Mécanisme de l'isomérisation:

La synthèse d'acide à partir du formiate peut se faire via l'acétate de méthyle par transestérification de l'acide formique ou hydrolyse par HI ou encore par l'eau potentiellement présente en solution:

$$CH_3COOCH_3 + HCOOH \rightleftharpoons CH_3COOH + HCOOCH_3$$

ou

$$CH_3COOCH_3 + HI \rightleftharpoons CH_3COOH + CH_3I$$

Cette isomérisation peut être directe comme nous l'avons décrit sur le *schéma N°V,2* (décarbonylation de l'anhydride formique-acétique).

Cette dernière partie a permis d'éclaicir quelque peu les rôles des divers constituants du système catalytique.

Les frontières acétaldéhyde-acétate et acétate-acide sont subtiles et cette approche mériterait d'être complétée.

La difficulté dans l'établissement d'un tel mécanisme réside dans la mise au point d'une méthode d'analyse permettant d'identifier les intermédiaires décrits précédemment ($Rh(CO)_4^-$, $RhI(CO)_3^-$ ou $RhI_2(CO)_2^-$).

La réactivité de ces précurseurs est illustrée par certains spectres RMN (*notamment ceux du proton et du* ^{13}C) et les nombreux échanges possibles.

Dans ces conditions les schémas mécanistiques présentés ne peuvent qu'être des propositions que d'autres manipulations pourront un jour confirmer ou contredire.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

(1) MONSANTO-FR 1.573.130 (1967); FR 2022110 (1968)
D. FORSTER et T.C. SINGLETON; J. Mol. Catal. 17(2-3) 299-314 (1982)

(2) ANNEXES p. 237: Synthèse du formiate à partir d'iodure de méthyle

(3) B.D. DOMBECK, J. Am. Chem. Soc.,102,6855 (1980)
B.D. DOMBECK, J. of Chem. Educ. Vol.63, Number 3, March1986

(4) R.K. SOLLY et S.W. BENSON, International Journal of Chemical Kinetics, Vol.1,427 (1969)

(5) H. BAHRMANN et B. CARMILO, React. Struct. Concepts Org. Chem., 11,226 (1980)

(6) J.R. BLACKBOROW, R.J. DARODA et G. WILKINSON, Coordination Chemistry Reviews, 43, 17-38 (1982)

(7) Y. OHGOMORI, S. MORI, S. YOSHIDA et Y. WATANABE, J. Mol. Catal., 40, 223 (1987)

(8) les synthèses et spectres de ces produits figurent en annexe p.238

(9) P. ISNARD, B. DENISE, R.P.A. SNEEDEN, J.M. COGNION et O. DURAL, J. Organomet. Chem., 256, 135 (1983)
R.L. PRUETT, P.L. BURK (EXXON Research and Engineering Co.), Eur. Pat. Appl. 92 350 (26/10/83)

(10) D. FORSTER, Inorg. Chem., 8, 2556 (1969)

(11) D. FORSTER, J. Am. Chem. Soc., 98(3), 846-8(1976)

(12) I. MURAMATSU, M.MURAKAMI, T. YONEDA et A. HAGITANI, J. Org. Chem. 38(2), 244 (1965)

(13) Organic Syntheses Vol.50, p.1

(14) R.L. PRUETT et R.T. KACMARCIK, Organometallics, 1(12), 1693-9 (1982)

(15) Chem. Week, 126(3),40 (16 jan. 1980)
HALCON Int. Inc.- FR 224 2362 (4 sept. 1973)

(16) D.J. SCHRECK, D.C. BURBY et R.W. WEGMAN, J. Mol. Catal. 47, 117-21 (1988)

(17) D; FORSTER, J. Am. Chem. Soc., 97, 952 (1975)

(18) J.N. GANGULI et T. BORA, Indian Journal of Chemistry, Vol. 25A, 1050 (1986)

(19) E. WATANABE, K. MURAYANA, Y. HARA et T. ONODA, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 227 (1986)

(20) E. WATANABE, J. Mol. Catal., 40, 223-28 (1987)

(21) E.C. BAKER, D.E. HENDRIKSEN et R. EINSENBERG, J. Am. Chem. Soc., 102, 1020 (1980)

(22) W. HAAF, Chem. Ber., 99, 1149 (1966)
R.S. COFFEY, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 923 (1967).

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a permis d'optimiser les conditions de synthèse d'acétaldéhyde à partir de formiate de méthyle sous pression de monoxyde de carbone. Nous avons durant cette recherche:

⇒ déterminé la nature des composants du système catalytique (*Chapitre II*)

⇒ défini les concentrations relatives des catalyseur, promoteur, solvant et substrat propice à la synthèse sélective d'acétaldéhyde (*Chapitre III*)

⇒ entrevu les potentialités du système rhodié (synthèse sélective d'acétate de méthyle) et la réactivité du formiate de méthyle (*Chapitre IV*)

⇒ fourni quelques éléments mécanistiques: rôle carbonylant du catalyseur (étude ^{13}C), pas d'échange de méthyle entre substrat et solvant (*Chapitre V*).

La productivité de la carbonylation réductrice du formiate est semblable à celle de la synthèse d'acétaldéhyde à partir de méthanol.

Les études systématiques, sans aucune méthodologie d'extrapolation, ont établi la synthèse sélective d'acétate de méthyle à

partir de formiate de méthyle. Mais, l'acide formique, co-produit n'a pas été encore détecté.

Le sytème catalytique, réactif et sélectif, formé par le rhodium, l'iodure et la N-méthylpyrrolidone en présence de formiate de méthyle mérite d'être étudié de façon plus approfondie. Il serait intéressant de maîtriser la frontière entre les différents produits de réaction acétaldéhyde, acétate de méthyle et acide acétique.

Le mécanisme de ces réactions pourrait être étoffé par l'utilisation de méthodes plus appropriées: I.R. haute pression, haute température (ou alors sous CO), RMN du rhodium...

Le formiate de méthyle fait l'objet depuis quelques années d'une attention accrue de la part des laboratoires de recherche et des industriels. Mais, son marché est aujourd'hui le monopole de la B.A.S.F. qui contrôle les sociétés utilisatrices.

Une croissance de la demande européenne de formiate de méthyle ne pourrait être contentée que par la construction d'une nouvelle unité de production.

ANNEXES

ANNEXES

ANNEXE A- SPECTROMETRIE:

A-1 Constantes physiques et références

A-2 Spectres des produits analysés

ANNEXE B- ANALYSES:

B-1 Protocole opératoire

B-2 Techniques analytiques

B-3 Expression des résultats

ANNEXE C- LES SYNTHESES:

C-1 Ligands, complexes et promoteurs

C-2 Synthèses de produits marqués

C-3 Manipulations marquées

ANNEXE A- SPECTROMETRIE

I- Des constantes sur le formiate:

Tableau N° A,1 : DES CONSTANTES DU FORMIATE DE METHYLE

FORMIATE DE METHYLE	$HCOOCH_3$
Poids Moléculaire (g)	60,05
Point d'ébullition à 760 mmHg (°C)	31,5
Point de cristallisation (°C)	-99
Densité	0,9742
Indice de réfraction	1,3433
Tension de surface à 20°C (dgn/cm)	25,08
Chaleur de combustion du liquide à 25°C (kj/mole)	-979,5
Chaleur de formation du liquide à 25°C	-378,2
Point Flash	-20
Température d'ignition (°C)	450
Limite d'inflammation dans l'air (% ester/ vol.)	5 à 2,3
Moment d'inertie (g/cm^2)	$5,73.10^{-40}$
Mode de vibration (cm^{-1})	3045, 3012, 2969, 2943, 1754,(1476), 1465, 1445, 1371, 1207, 1168,(1150), (1033),925,767,341,325
Barrière de potentiel (kJ/mole)	5
Enthalpie de formation (kJ/mole)	-138

II Spectrométrie:

II-1 Spectrométrie de masse:

Les spectres présentés dans cette annexe sont ceux des produits deutériés et marqués au ^{13}C que l'on a mentionnés au Chapitre V lors des différentes manipulations marquées:

Produits purs:

CH_3CHO, CH_3COOCH_3, CH_3COOH, NMP

Produits résultant de: $HCOOCD_3$ ⟶ ***ACETALDEHYDE:***

NMP

Produits résultant de: $DCOOCH_3$ ⟶ ***ACETALDEHYDE:***

ACETALDEHYDE, NMP

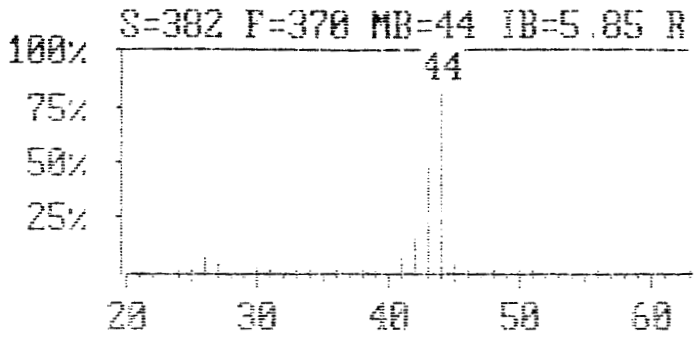
Produits résultant de:

$HCOOCD_3$ ⟶ ***ACETATE DE METHYLE*** ⟶ ***ACIDE ACETIQUE:***

ACETATE DE METHYLE, ACIDE ACETIQUE, NMP

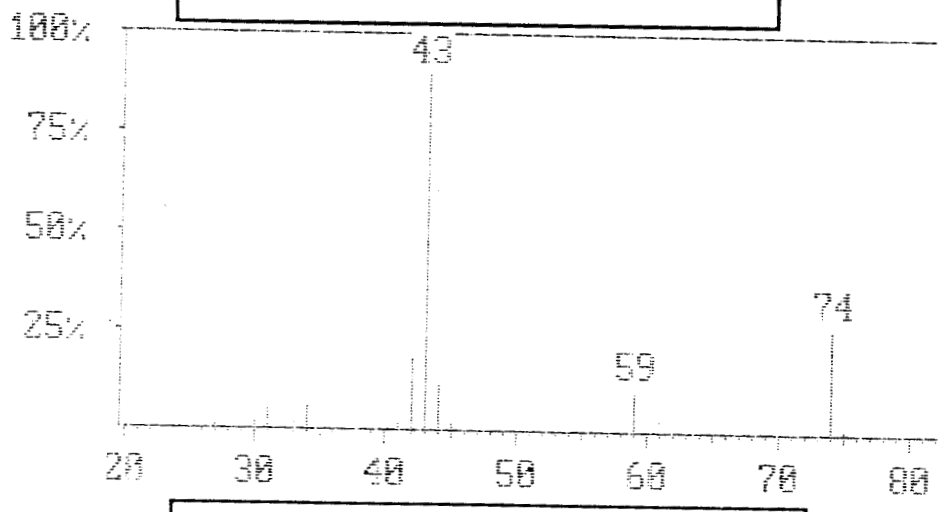
Produits résultant de la carbonylation réductrice de $HCOOCH_3$:

ACETALDEHYDE, DIOXYDE DE CARBONE marqués et étalons

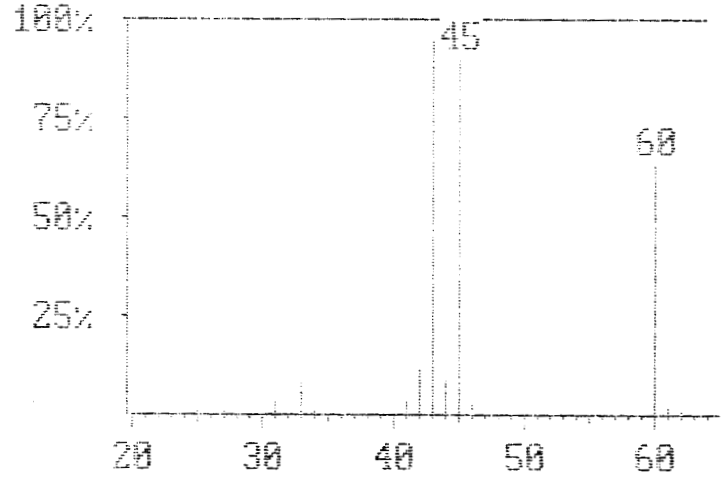


Masse	Int(%)	Masse	Int(%)	Masse	Int(%)	Masse	Int(%)
22	0.02	24	0.71	25	2.38	26	6.38
27	3.83	30	2.75	31	0.76	33	0.17
34	0.30	35	0.02	36	0.10	37	0.01
38	0.12	39	0.32	41	6.18	42	15.33
43	54.63	44	100.00	45	3.00	46	0.26

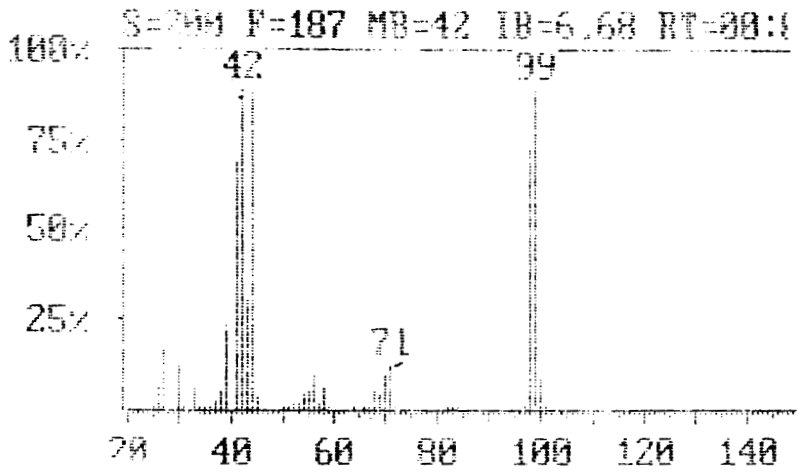
Spectre N° SM,1 : CH_3CHO pur



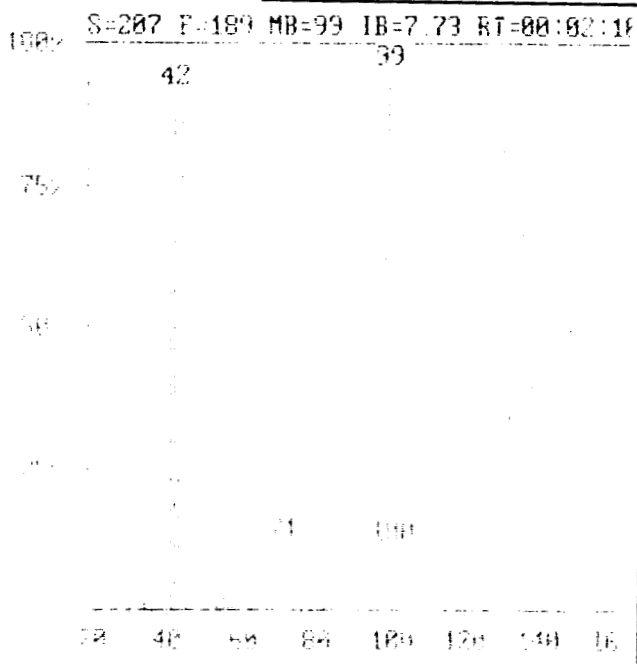
Spectre N° SM,2 : CH_3COOCH_3 pur



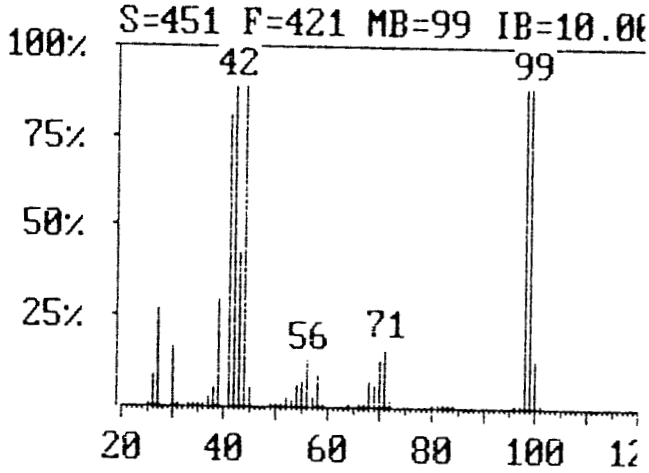
Spectre N° SM,3: CH_3COOH pur



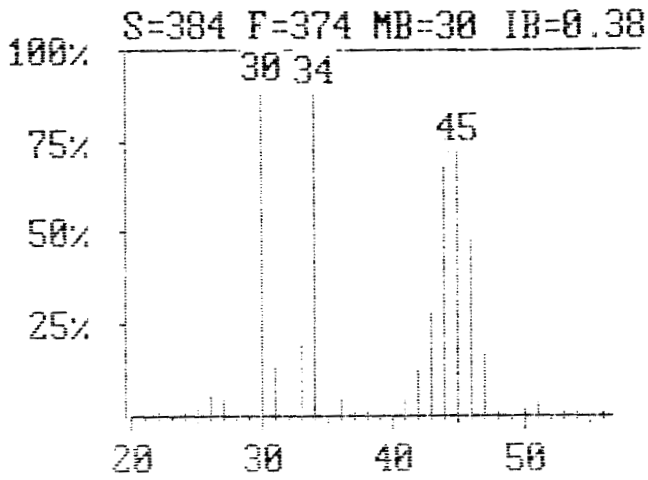
Spectre N° SM,4 : NMP pure



Spectre N° SM,5 : NMP résultant de la carbonylation réductrice de $HCOOCD_3$

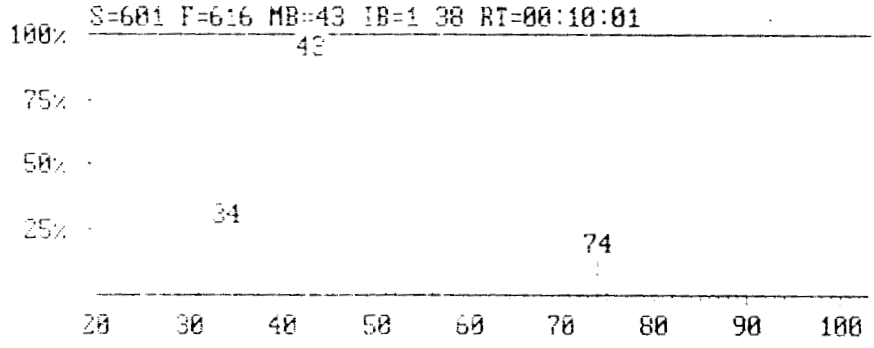


Spectre N° SM,6: NMP résultant de la carbonylation réductrice de $DCOOCH_3$

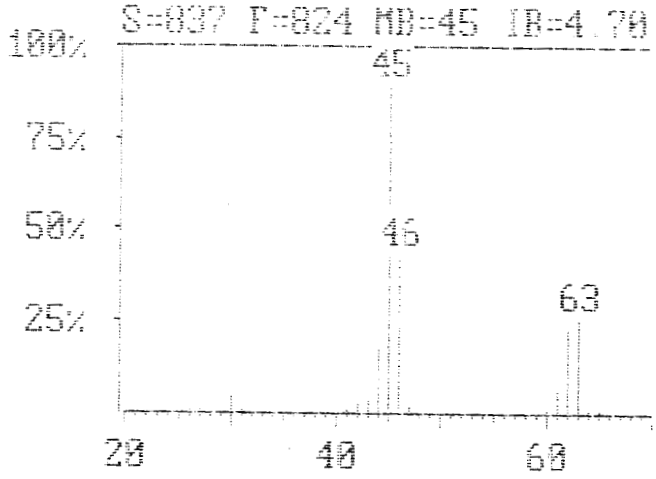


Fragt	PicNo	Relative
44.0	1	100.000
45.0	2	135.949
46.0	3	85.169
47.0	4	30.326

Spectre N° SM,7: Acétaldéhyde résultant de la carbonylation réductrice de $DCOOCH_3$

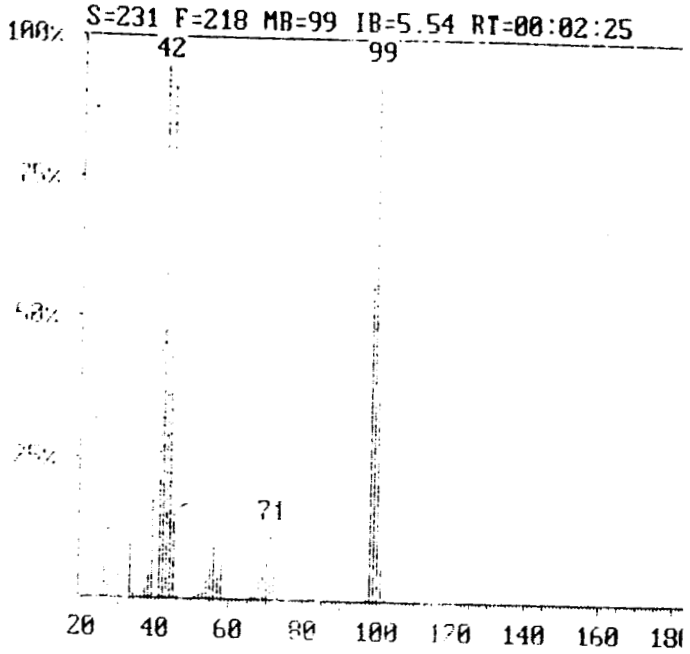


Spectre N° SM,8 : Acétate résultant de l'homologation de $HCOOCD_3$

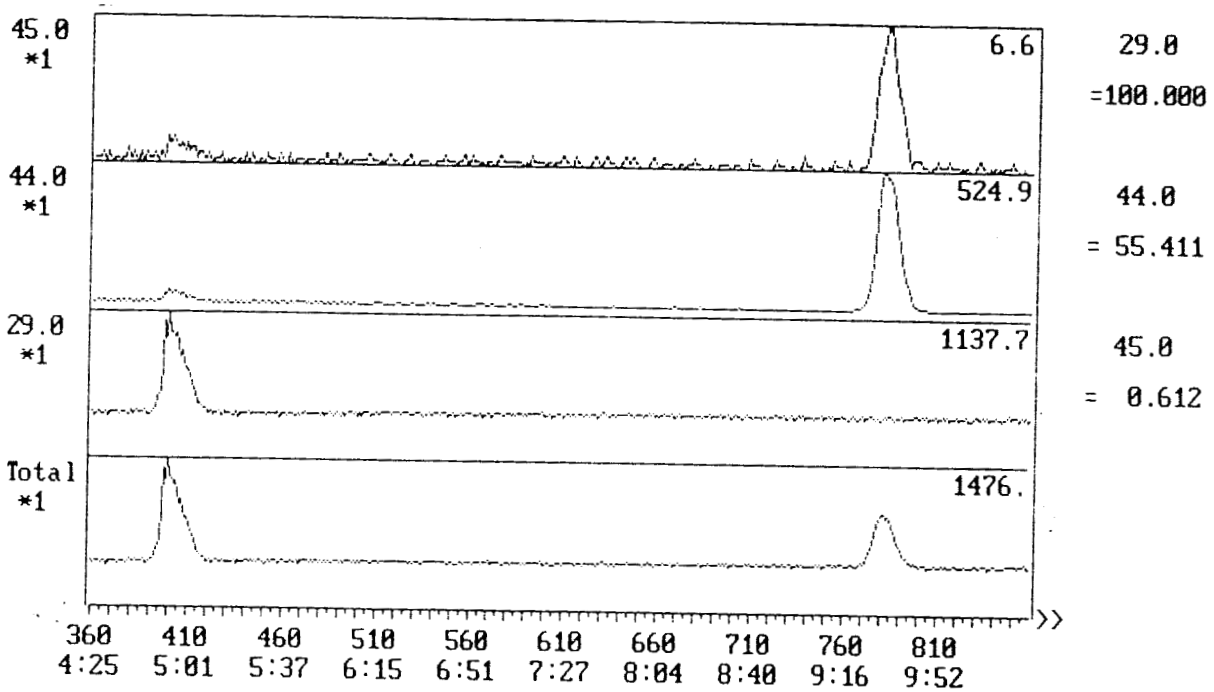


Fragt	PicNo	Relative
Total	1	100.000
63.0	2	8.326
61.0	3	4.391
62.0	4	9.689

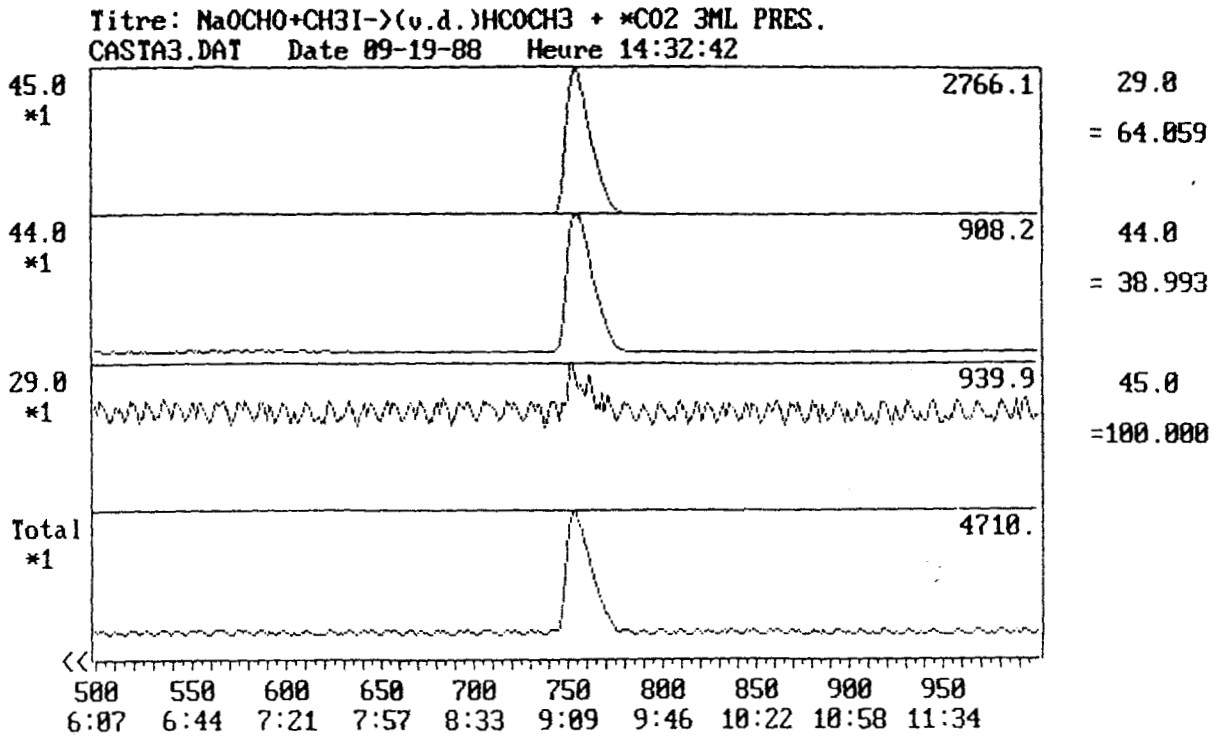
Spectre N° SM,9: Acide résultant de l'isomérisation de $HCOOCD_3$



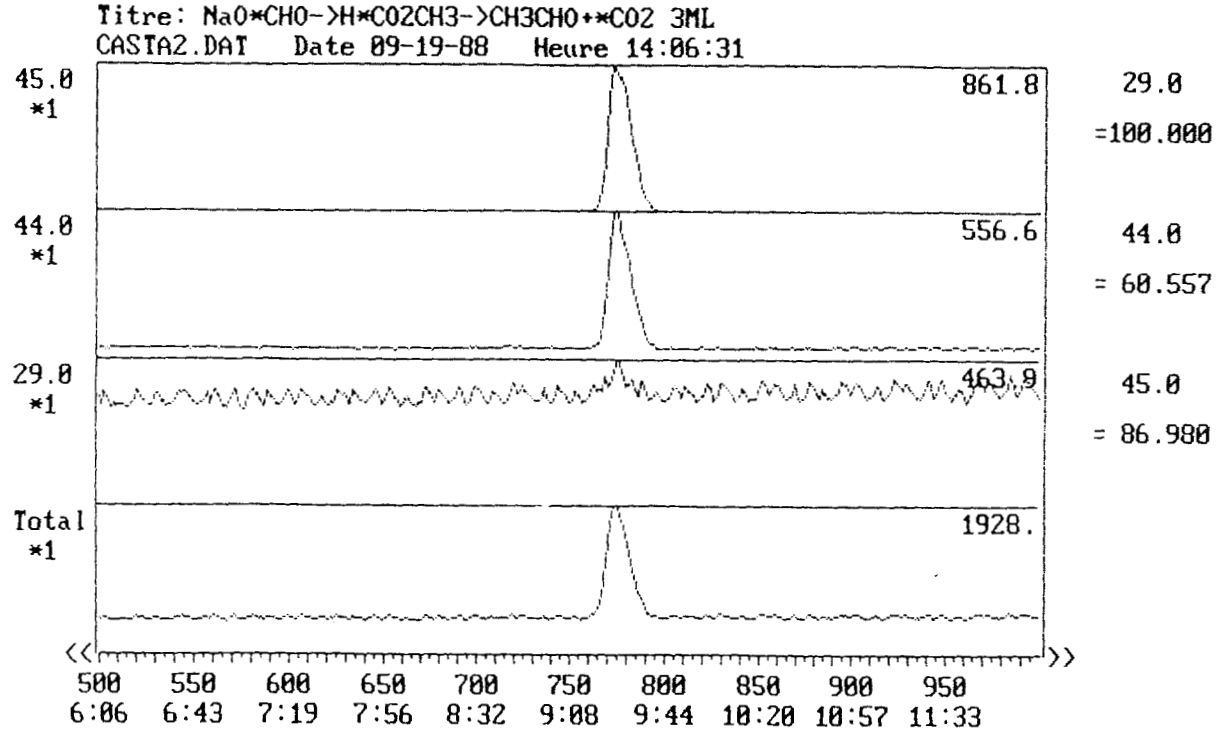
Spectre N° SM,10 : NMP résultant de l'homologation de $HCOOCD_3$



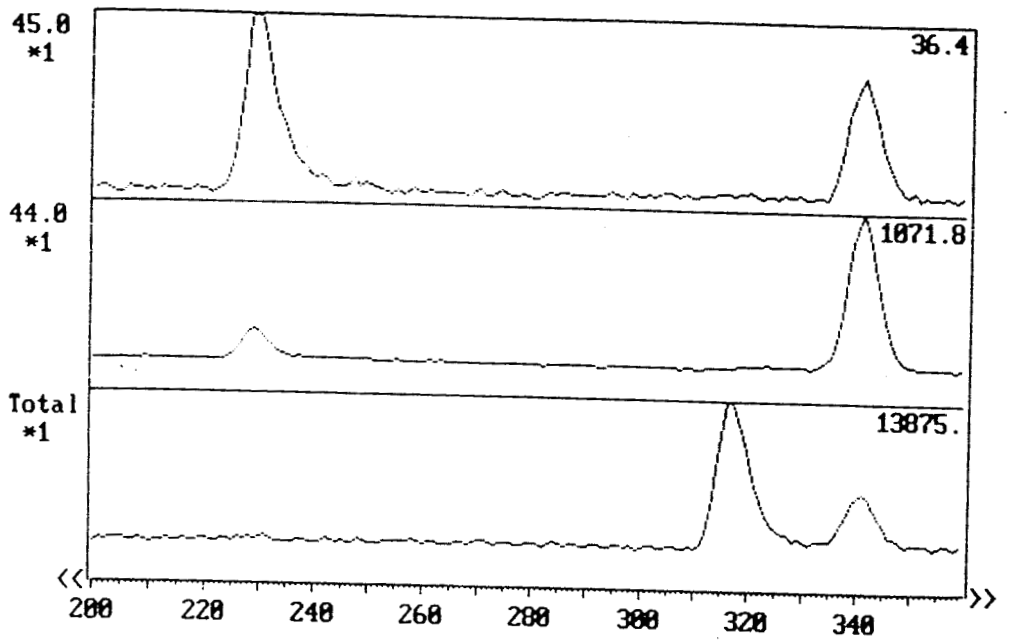
Spectre N° SM,11 : Dioxyde de carbone étalon



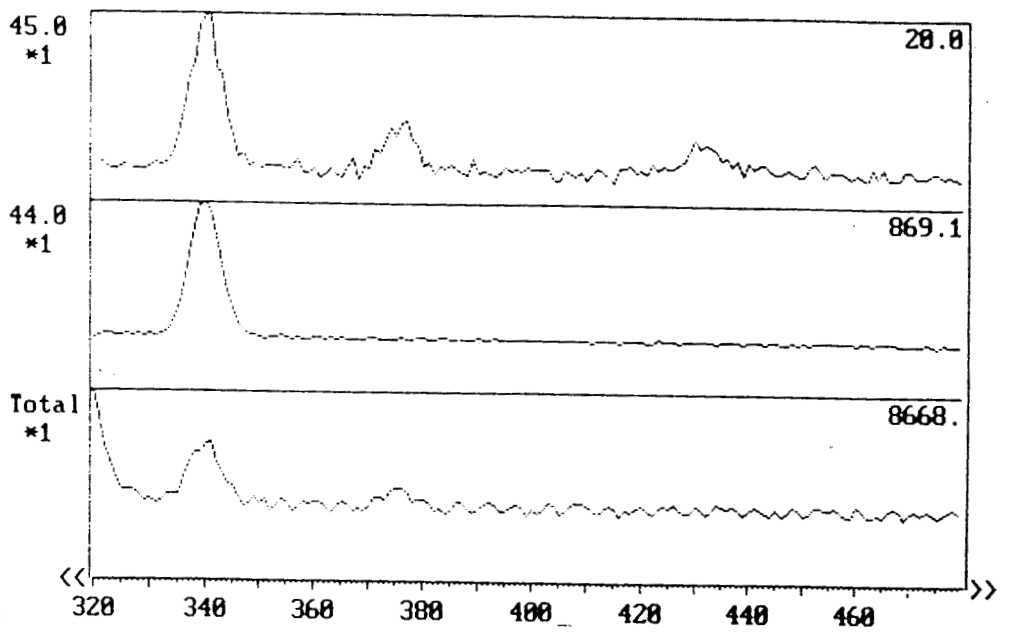
Spectre N° SM,12: Voie directe: dioxyde de carbone résultant de la carbonylation réductrice de $H^{13}COOCH_3$



Spectre N° SM,13 : Voie indirecte: dioxyde de carbone résultant de la carbonylation réductrice de $H^{13}COOCH_3$



Spectre N° SM,14 : Voie directe: acétaldéhyde résultant de la carbonylation réductrice de $H^{13}COOCH_3$

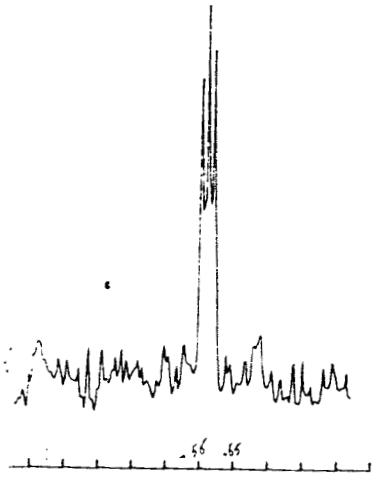


Spectre N° SM,15 : Voie indirecte: acétaldéhyde résultant de la carbonylation réductrice de $H^{13}COOCH_3$

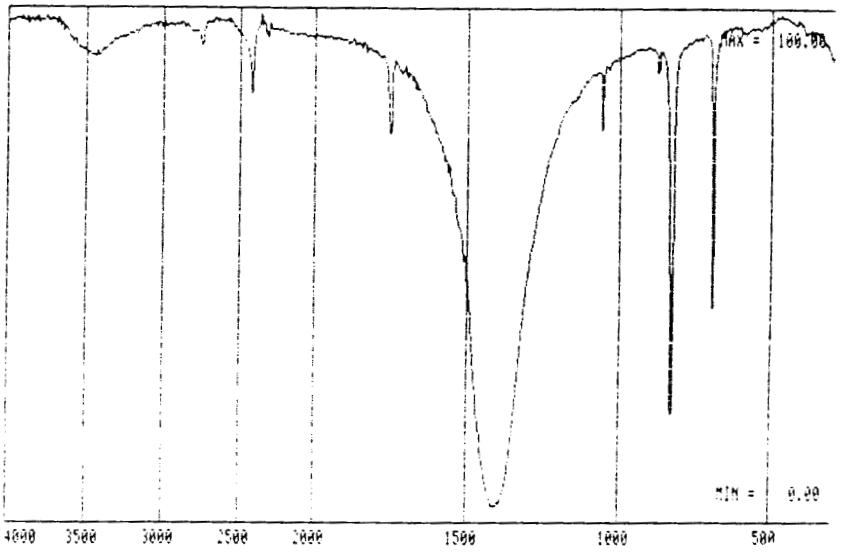
II-2 Analyse de $N(CH_3)^+I^-$:

A fort taux d'iodure (LiI> 1g), lors de la carbonylation réductrice du formiate de méthyle, on avait observé un produit cristallisé minéral qui s'est avéré être $N(CH_3)^+I^-$. Les analyses qui ont servi à établir sa structure sont présentées ci dessous:

RMN du 13C:



Infra-Rouge:



Z: 3701 4000- 300 1.00 3.37 80.01 T M 1DB MEL05
REF. VALUES : 4000 67.9 2000 71.9 PAGE 1

3440.	64.8	2746.	68.4	2415.	62.6	1751.	57.6	1661.	65.2
1565.	54.1	1406.	3.1	1156.	65.0	1061.	57.8	876.	68.1
831.	14.9	693.	32.3	670.	73.8	306.	73.3		

Analyse centésimale:

n réf	C	H	N	O
2908	5.02 4,84	1,16 1,07	0,80 * 0,75 *	24,46
2950	24,25 24,25	6,24 6,33	7,08 6,90	558

ANNEXE B- ANALYSES:

I- Protocole opératoire

I-1 Rampe :

Lors de la préparation du catalyseur ou de la mise en oeuvre d'une réaction, toutes les opérations sont réalisées sous atmosphère inerte à l'aide d'une rampe composée d'une ligne à vide lequel est effectué par l'intermédiaire d'une pompe à palettes.

I-2 Réacteur :

Les réactions ont été effectuées dans un réacteur SOTELEM de 100 cc de capacité pouvant supporter des pressions de 200 bars et des températures de 300 °C. L'agitation est assurée magnétiquement ou mécaniquement, le chauffage par un four électrique.

I-3 Réactifs et solvants :

Les solvants

Séchés sur tamis moléculaire 3Å pendant un semaine, le benzène pour la préparation du catalyseur et la N-méthylpyrrolidone (NMP) pour la réaction sont préalablement dépéroxydés par passage sur alumine basique WOELM superactivée puis distillés et conservés sous azote.

Les réactifs

Le formiate de méthyle est purifié comme les solvants. L'iode, l'iodure de méthyle ou les halogénures alcalins sont utilisés anhydres et conservés sous azote sans purification préalable.

Les complexes du rhodium sont pesés à l'air et dégazés dans la N-méthylpyrrolidone.

I-4 Mise en oeuvre d'une réaction catalytique :

Les introductions de réactifs sont effectuées sous atmosphère inerte dans l'autoclave suivant le protocole indiqué ci-dessous :

solution contenant :

0,93 mmole d'iodure de lithium
0,125 mmole de catalyseur ($RhCl_3$, $3H_2O$)
50 cm^3 de NMP dégazée
puis dans le réacteur directement :
87 mmoles de formiate de méthyle

La montée en pression en monoxyde de carbone (Air Liquide) dans le réacteur est effectuée quand la température du milieu réactionnel est atteinte (180°C).

Il est à noter que les précautions décrites dans ce chapitre sont respectées pour toutes les manipulations même si il a déjà été montré que l'utilisation de produits non distillés et de gaz contenant au moins 60 % de monoxyde de carbone n' influençait pas ou très peu la réactivité du système.

Des comparaisons seront faites afin de témoigner de ce fait expérimental.

II-Techniques d'analyses

II-1 Analyse des produits de la réaction de carbonylation :

II-1-1 Récupération des produits

Les gaz sont analysés par simple prélèvement en sortie du réacteur refroidi ce qui évite le problème de solubilité du CO_2 dans la solution saturée de $CaCl_2$ contenu dans le vase de Mariotte habituellement utilisé.

Les prélèvements de la phase liquide se fond par l'intermédiaire d'un tube plongeant dans le milieu réactionnel à l'intérieur et muni d'une vanne à l'extérieur du réacteur.

II-1-2 Dosage du CO et CO_2

Les dosages du CO et CO_2 sont effectués à l'aide d'un chromatographe INTERSMAT 16C équipé de deux colonnes en parallèle dans les conditions d'analyse suivantes :

- gaz vecteur hélium débit = 15 cm^3/mn
- température du four : 25°C
- une colonne de 3m, 1/8 pouce, inox H.M.P.A. à 10% sur chromosorb 80-100 MESH = colonne de réference
- une colonne de 2m, 1/8 pouce, inox, remplie de PORAPACK R permettant le dosage du CO, CH_4 et CO_2
- un détecteur à catharomètre

II-1-3 Dosage des produits oxygénés

Les produits oxygénés sont analysés par injection d'un échantillon liquide (0,5 µl) dans un chromatographe de type Delsi, série 30, équipé d'une colonne Porapack Q dans les conditions suivantes :

- colonne 3m, 1/8 pouce, inox
- température colonne = 180°C
- détecteur F.I.D.
- gaz vecteur azote débit = 8,4 cm^3/mn

L'analyse s'effectue après étalonnages qui ont permis de déterminer à différentes concentrations les coefficients de correction molaire, celui du formiate de méthyle étant pris égal à 1 (*tableau N° A,2*).

Tableau N° A,2 : FACTEURS DE CORRECTION MOLAIRE

α_i	Produits (P_i)	Coefficients stoechiométriques de la réaction α_i	Facteurs de correction molaire F_i (détecteur)
0	$HCOOCH_3$	1	1
1	CH_3OH	1	1,3
2	CH_3CHO	1	0,8
3	CH_3CH_2OH	2	0,63
4	CH_3COCH_3	2	0,5
5	CH_3COOCH_3	2	0,54
6	CH_3COOH	1	2,5
7	$CH_3CH_2CH_2CHO$	2	0,3

II-3 Les spectres infra-rouge :

Les spectres IR des solides ont été enregistrés par échantillonage sous forme de pastille dans le KBr.

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

II-3 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 Delsi série 30.

II-4 Résonance Magnétique Nucléaire :

Les études spectroscopiques de RMN ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, ^{2}H des produits de réaction ont été réalisés sur un appareil Brucker WP40.

III-Expression des résultats

Considérons la réaction générale de transformation du formiate de méthyle en produits $(P_i)_{0<i<7}$

soit :

$$P_0 \xrightarrow{CO} \sum_{i=1}^{7} \alpha_i P_i$$

Po	est le formiate de méthyle
(α_i)	les coefficients stoechiométriques
i	les indices utilisés dans le *tableau N°A,2*
F_i	les coefficients de correction molaires qui dépendent du détecteur du chromatographe.

soient :

No le nombre initial de moles de formiate de méthyle
no le nombre de moles de catalyseur
Vo le volume total de liquide initial

Le chromatogramme fournit des surfaces $S_i(t)$ représentant le produit P_i au temps t.

On admettra que quelquesoit t :

$\sum_{i=0}^{7} \alpha_i x F_i x S_i(t)$ est proportionnel à N_0, c'est à dire que le formiate de méthyle se transforme uniquement en produits P_i, dans la phase liquide.

Nous avons donc défini les données nécessaires à l'établissement des expressions des grandeurs caractéristiques de la réaction.

III-1 Conversion ou rendement :

III-1-1 Conversion en produit P_i de formiate de méthyle

On appelera conversion du formiate de méthyle ou rendement en produits P_i au temps t: $C_i(t)$ (exprimée en pourcentage), le

rapport du nombre de moles de formiate transformé en produit Pi au nombre initial de moles de formiate

$$\text{soit} \qquad C_i(t) = \frac{\alpha_i x F_i x S_i(t)}{\sum_{i=0}^{7} \alpha_i x F_i x S_i(t)} x 100$$

III-1-2 Conversion globale

On appellera conversion globale ou totale de formiate de méthyle, au temps t : $C_g(t)$ (exprimée en pourcentage)

le rapport du nombre de moles de formiate ayant réagi en produits P_1,.....P_7 sur le nombre de moles de formiate introduit initialement

$$C_g(t) = 100 \; x \; \frac{\sum_{i=1}^{7} \alpha_i x F_i x S_i(t)}{\sum_{i=0}^{7} \alpha_i x F_i x S_i(t)}$$

soit

$$= 100 \; x \; \frac{1 - \alpha_0 x F_0 x S_0(t)}{\sum_{i=0}^{7} \alpha_i x F_i x S_i(t)}$$

$$\text{soit} \qquad C_g(t) = 100 - C_o(t)$$

III-1-3 Conversions instantanées

On appellera conversion instantanée entre t_1 et t_2 en produit P_i ou conversion horaire : $C_i(t_1,t_2)$ (exprimée en mole/h)

le nombre de moles de substrat transformé en produit Pi entre les temps t_1 et t_2

soit

$$C_i\,(t_1,t_2) = \frac{C_i(t_2) - C_i(t_1)}{t_2 - t_1}$$

On peut aussi définir une conversion totale instantanée :

$$C_g\,(t_1,t_2) = \frac{C_g(t_2) - C_g(t_1)}{t_2 - t_1}$$

III-2 Concentrations molaire, massique :

On appellera concentration molaire du produit Pi dans la solution au temps t, $C_{Mi}(t)$ (exprimée en mole/l) :
le nombre de moles de produit Pi par litre de milieu réactionnel

soit

$$C_{Mi}(t) = \frac{No}{Vo} \times \frac{F_i x S_i(t)}{\sum_{i=0}^{7} \alpha_i x F_i x S_i(t)}$$

$$C_{Mi}(t) = \frac{No}{Vo} \times \frac{C_i(t)}{100 \times \alpha_i}$$

On appellera concentration massique du produit Pi au temps t, $C_{mi}(t)$ (exprimée en g/l) :
la masse de produit Pi contenu dans un litre de solution au temps t

soit

$$C_{mi}(t) = M_i \times \frac{FiSi(t)}{\sum_{i=0}^{7} \alpha_i x F_i x S_i(t)} \times \frac{No}{Vo}$$

$$C_{mi}(t) = M_i \times C_{Mi}(t)$$

où M_i représente la masse molaire du produit P_i(en g)

III-3 Sélectivités :

On appellera sélectivité du produit P_i au temps t, $S_i(t)$ (exprimée en pourcentage molaire) :

le pourcentage molaire de substrat transformé en produit P_i au temps t que divise la conversion globale

soit

$$S_i(t) = 100 \times \frac{C_i(t)}{Cg(t)}$$

On appellera sélectivité instantanée du produit P_i entre les temps t_1 et t2, S_i (t_1 , t2) :

le pourcentage molaire de produit P_i entre t_1 et t2

soit

$$S_i(t_1 , t_2) = 100 \times \frac{C_i (t_1 , t_2)}{Cg (t_1 , t_2)} = 100 \times \frac{Ci(t_1) - Ci(t_2)}{Cg(t_2) - Cg(t_1)}$$

Cela représente la dérivée de $C_i(t)$ par rapport à $Cg(t)$

III-4 Productivités :

III-4-1 Productivité molaire

On appellera productivité molaire en produit P_i, $P_{Mi}(t)$ (exprimée en mole/h) :

le nombre de cycle effectué par le catalyseur par heure de réaction :

$$P_{Mi}(t) = \frac{No}{Vo} \times \frac{Ci(t)}{100 \times \alpha_i \times t}$$

on pourra alors définir une productivité instantanée entre t_1 et t_2 :

$$P_{Mi}(t_1 , t_2) = \frac{No}{Vo} \times \frac{C_i(t_1)}{100 \times \alpha_i \times (t_2 - t_1)}$$

Au voisinage de t=0 l'expression de cette productivité représente l'activité initiale du catalyseur et permet d'établir une loi cinétique. La vitesse initiale est égale à la pente à t=0 de $C_i(t)$, conversion en produit P_{Mi}.

III-4-2 Productivité massique

On appellera productivité massique en produit P_i, $P_{Vi}(t)$ (exprimée en g/h/l) :

la masse de produit P_i obtenue par litre de solution et par heure de réaction :

$$P_{Vi}(t) = \frac{C_{Mi}(t)}{t} = \frac{M_i \times No}{Vo \times 100 \times \alpha_i} \times \frac{C_i(t)}{t}$$

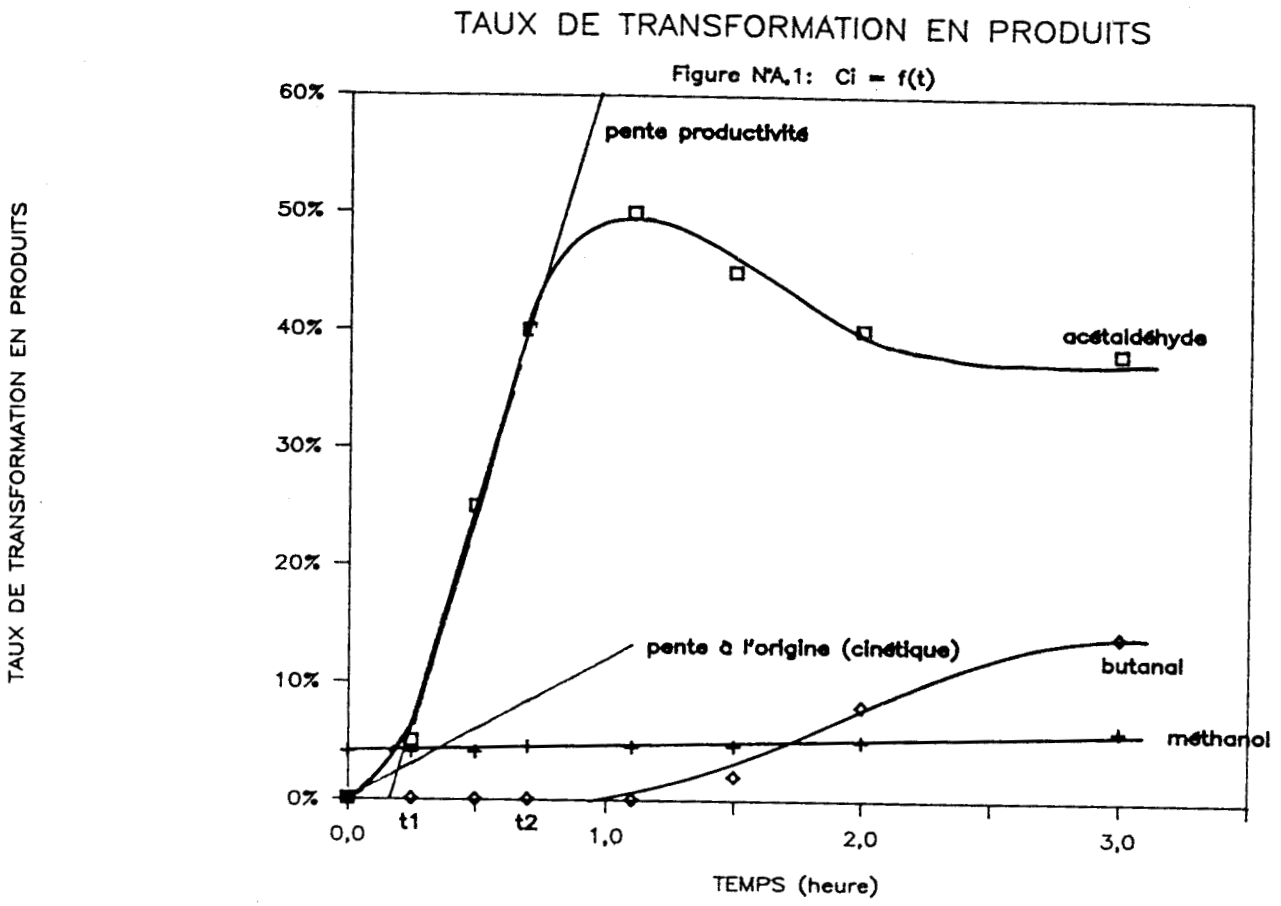
III-5 Application :

Un exemple type de calcul expliquera sans doute mieux la signification de ces grandeurs. Le *tableau N° A,3* donne les résultats d'une manipulation.

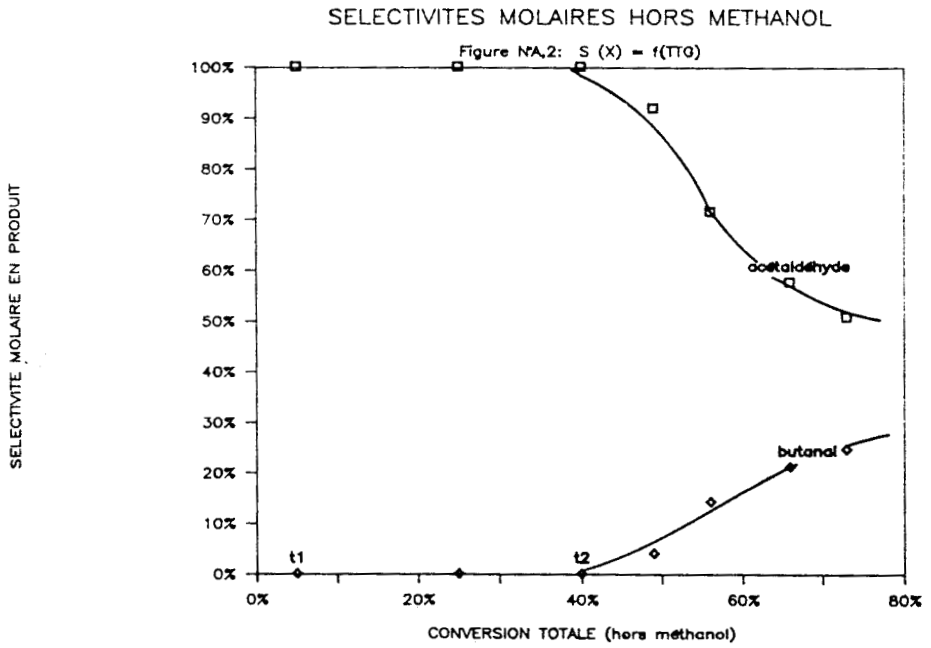
Tableau N° A,3 : RESULTATS BRUTS D'UNE MANIPULATION TYPE

temps (h)	Conversion globale (%)	METHANOL		ACETALDEHYDE		BUTANAL	
		Conv.	Sélect.	Conv.	Sélect.	Conv.	Sélect.
0	4	4	100	0	0	0	0
0,25	9	4	44,4	5	55,6	0	0`
0,5	29	4	13,8	25	86,2	0	0
0,7	44,5	4,5	10,1	40	89,9	0	0
1,1	54,5	4,5	8,3	50	91,7	0	0
1,5	53,6	4,6	8,6	45	83,9	2	3,5
2	61	5	8,2	40	65,6	8	13,1
3	72	6	8,3	38	52,8	14	19,4
4	80	7	8,7	37	46,2	18	22,5

La *figure N°A,1* représente les courbes de conversion en produit dans la phase liquide au cours du temps. Le taux en méthanol est constant dans le temps.



Il serait intéressant de faire abstraction de cette production et, définir des sélectivités hors méthanol (*figure N°A,2*).



Entre t_1 et t_2 la sélectivité instantanée en acétaldéhyde est maximale après t_2, l'acétaldéhyde se transforme en butanal ce qui fait chuter la sélectivité. On mesure alors l'importance du temps de réaction dans l'optimisation d'un tel système comme nous l'avons déjà souligné, *la figure N°A,1* permet de déterminer la vitesse initiale au voisinage de 0 ce que nous avons appliqué au *Chapitre III,A*. Entre t_1 et t_2 la partie linéaire de la courbe acétaldéhyde donne la valeur de la productivité molaire ou massique, plus proche d'un régime continu.

Nous avons ainsi défini toutes les grandeurs pouvant intéresser d'un côté l'optimisation au stade laboratoire et d'un autre celle au stade industriel.

Il est évident que de telles variables seraient plus significatives au niveau industriel si nous pouvions réaliser ces études en continu. Il est possible d'extrapoler quelques résultats mais l'étude complète relève d'une réaction pilote.

ANNEXE C- LES SYNTHESES

Nous décrivons ici la synthèse d'un certain nombre de composés qui ont été utilisés dans les études précédentes.

I- Ligands- Complexes- Promoteurs:

I-1 Complexes du rhodium de type $RhClCOL_2$:

Principe $Rh_2Cl_2(CO)_4 + 4\,L \longrightarrow 2\,RhClCOL_2 + 2\,CO$

Dans un tube de Schlenk à fond plat, sous agitation magnétique et sous flux de gaz inerte, azote U, on additionne à un sel de rhodium $RhCl_2(CO)_4$ (0,123 mmole) dissous dans 10cc de benzène, une solution contenant 4 x 0,125 mmol. de L dissous dans 10cc de ce même solvant. Un dégazement gazeux de monoxyde de carbone se produit imédiatement puis une précipitation a lieu au bout de quelques minutes.

Après 15 minutes, la solution est évaporée à la moitié du volume initial et de l'éthanol est ajouté. Le précipité est filtré sous atmosphère inerte, lavé à l'ether et séché sous vide. Les complexes sont conservés en tube de Schlenk sous azote.

Rendement = 80%. Identification par IR et RMN ^{31}P.

L = PPh_3, PCy_3, PBu_3, o-phénantroline (L_2), $P(Py)_3$, PPh_2 Pyrrolidone et $PPh_2OCH_2COCH_3$

I-2 Ligands de type PPh_2R :

Principe $PPh_2Cl + RNuH \xrightarrow[\text{Benzène}]{\text{TEA}} PPh_2NuR + HCl$

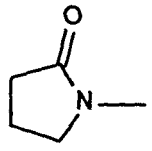
Nu = O ou N

A une solution de 0,44 mole de PPh_2Cl dissous dans 150cm^3 de benzène, on ajoute lentement, sous azote, une solution contenant 0,44 mole de RNuH et 0,44 mole de TEA (triéthylamine) dans 150cm^3 de benzène. La température est maintenue à 5°C pendant l'addition. L'agitation est ensuite maintenue pendant 12 heures à température ambiante.

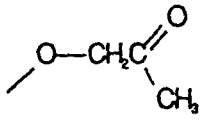
La solution est filtrée et le chlorhydrate lavé à l'éther. Les solutions éthérées sont réunies et le solvant éliminé sous vide.

Rendement = 95%. Identification par RMN ^{31}P

-R =

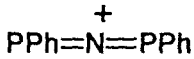


et

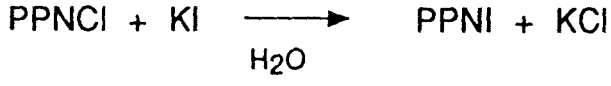


I-3 Promoteurs:

I-3-1 PPNI :



Principe



A une solution aqueuse à 60°C contenant le chlorure d'iminium (PPNCl), on ajoute lentement l'iodure de potassium en solution dans l'eau froide. Le PPNI précipite (sel blanc).

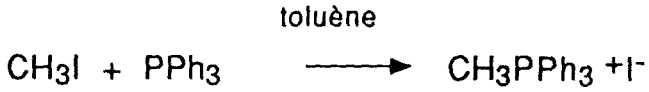
L'iodure est mis alors en présence d'un mélange CH_3CN + C_6H_6 puis évaporé pour entraîner l'eau. On recristallise ensuite le produit obtenu dans l'acétone.

Rendement : 90%

Inorg. Synth., Vol.15 p.184

I-3-2 CH_3PPh_3 $^+I^-$

Principe



A 100cm^3 de toluène contenant 0,1 mole de CH_3I, on ajoute la triphénylphosphine (0,11mole) dans 20cc de toluène. Le sel précipite (précipité blanc) puis il est filtré et lavé par du benzène (10cm^3) et de l'acétone (10cm^3).

Le sel d'onium est recristallisé dans l'acétone.

Rendement = 95%

II- Synthèses des produits marqués:

II-1 Produit marqué au ^{13}C :

Pour étudier la carbonylation du formiate, nous disposions de deux alternatives:

⇒ utilisation directe du ^{13}CO marqué (produit à partir du $^{13}CO_2$):

$$HCOOCH_3 + {}^{13}CO \longrightarrow CH_3{}^{13}CHO + CO_2$$

⇒ utilisation du formiate marqué: $H^{13}COOCH_3$

$$H^{13}COOCH_3 + CO \longrightarrow CH_3CHO + {}^{13}CO_2$$

La première solution étant plus délicate à mettre en oeuvre (nécessité d'un compresseur et d'un microréacteur), nous avons opté pour la seconde.

Le formiate de méthyle marqué est commercialisable mais son prix est prohibitif et son délai de livraison très long. Par contre le sel de formiate ($Na^{13}CHO$), commode d'utilisation semblait constituer le vecteur de molécule marquée:

$$NaO^{13}CHO + CH_3I \rightleftharpoons H^{13}COOCH_3 + NaI$$

Le formiate de sodium n'est pas très soluble dans les solvants classiques. Seule la NMP permet après chauffage une solubilisation partielle. La synthèse du formiate marqué s'effectue ainsi:

> dans 20cc de NMP au préalable distillée et séchée, on introduit 0,08 mole de $NaO^{13}CHO$ puis 0,08 mole de CH_3I sous atmosphère inerte. Le mélange est chauffée à 60°C à reflux pendant une heure. On refroidit alors le ballon (le sel s'étant totalement solubilisé) et on dose par chromatographie en phase gazeuse, le formiate marqué formé. On réitère l'opération jusquà faire disparaître tout l'iodure de méthyle (mettre un léger excès de sel de formiate). Le produit marqué est alors identifié par spectrométrie de masse.

Le formiate de méthyle ainsi synthétisé peut être extrait du milieu réactionnel par distillation sous vide partiel.

II-2 Formiate deutéré en C_1:

$DCOOCH_3$ a été produit par carbonylation du méthanol deutéré:

$$CH_3OD + CO \xrightarrow[NaOCH_3]{80°C} DCOOCH_3$$

purifié par distillation, identifié par RMN et spectrométrie de masse.

II-3 Formiate deutéré en C_2:

$HCOOCD_3$ a été synthétisé par estérification de l'acide formique par du méthanol totalement deutéré:

$$HCOOH + CD_3OD \rightleftharpoons HCOOCD_3 + HDO$$

purifié par distillation et identifié par RMN et spectrométrie de masse.

III- Carbonylation réductrice du formiate marqué:

A partir de formiate marqué, on peut procéder à la carbonylation réductrice en acétaldéhyde dans des conditions standards.

On remarque toutefois que les conditions d'obtention d'acétaldéhyde sont réunies avant purification du formiate et avant même sa synthèse. C'est pour simplifier ces carbonylations marquées que nous avons mis au point deux modes de synthèse: une voie directe et une indirecte.

III-1 Voie indirecte:

Le formiate marqué avant distillation se trouve en présence d'iodure de sodium en milieu N-méthylpyrrolidone. L'ajout de rhodium permettrait de réaliser dans des conditions adéquates la manipulation marquée. Cette manipulation a été testée avec succès sur du formiate non marqué et est décrit ci-dessous:

A 0,08 mole de formiate marqué (issu du sel), dans le milieu de sa synthèse (0,08 mole de NaI et 20cm^3 de NMP) est additionné 1,3 millimoles de $Rh_6(CO)_{16}$ (I/Rh=10). Le mélange est introduit dans un réacteur mis sous 70 bars de CO et chauffé à 180°C pendant une heure.

Les produits obtenus sont analysés par spectrométrie de masse.

III-2 Voie directe:

Cette carbonylation marquée peut aussi se dérouler en une seule étape (sans passer par l'intermédiaire formiate):

dans un bécher en téflon sont introduits 1,3 millimoles de rhodium ($Rh_6(CO)_{16}$) et 0,08 mole de formiate de sodium marqué ($NaO^{13}CHO$) et 20cm^3 de N-méthylpyrrolidone.
Le bécher est alors adapté dans l'autoclave, dans lequel après fermeture, on introduit 0,08 mole de CH_3I. Le mélange ainsi constitué est mis sous 70 bars de CO et chauffé pendant une heure à 180°C.

L'étude qualitative des produits marqués suit.

Cette étude préliminaire a porté sur les produits de réaction notamment l'acétaldéhyde et le CO_2 obtenus par les deux voies. L'étude qualitative pour la phase liquide a été réalisée par RMN du carbone 13 du milieu réactionnel et celle de la phase gazeuse par IR du CO_2 piégé sous forme de sel de baryum dans une solution de baryte:

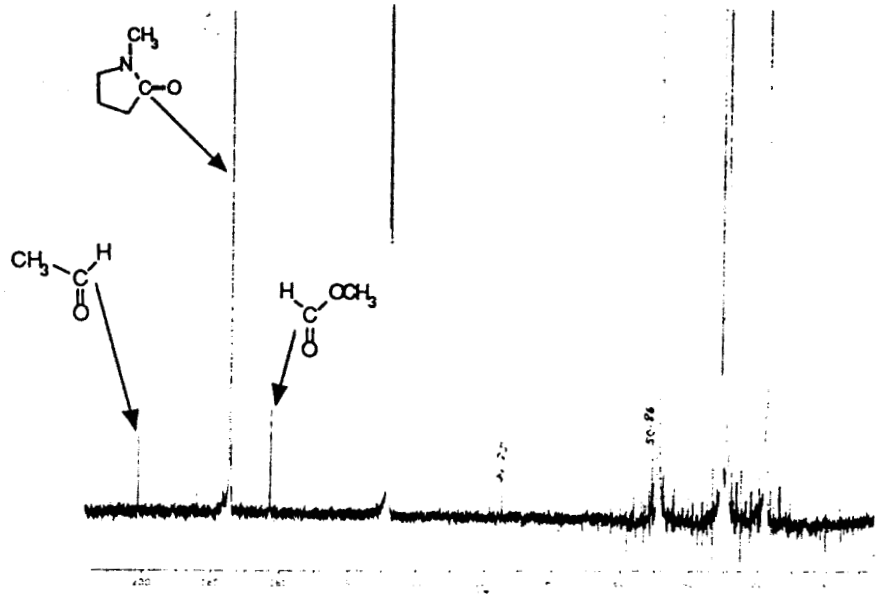
$$Ba(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow \underset{\downarrow}{BaCO_3} + H_2O$$

Etude RMN:

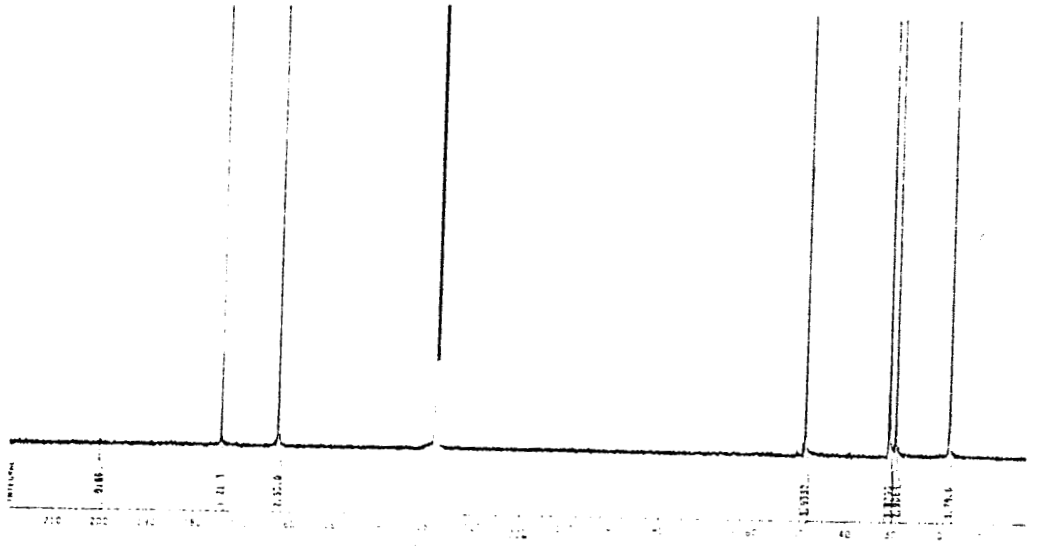
Après réaction, les mélanges réactionnels obtenus (voies directe et indirecte) sont identifiés par RMN sans purification préalable. Les références du *tableau N° V,4* donnent les concentrations des principaux constituants du milieu.

Tableau N° A,4 : REACTIONS DE CARBONYLATION REALISEES DANS DES CONDITIONS STANDARDS: COMPOSITION DES SOLUTIONS OBTENUES

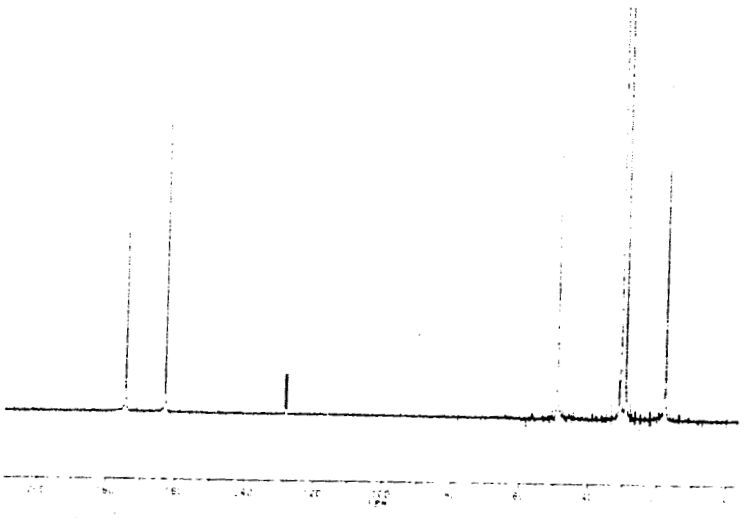
COMPOSES	MANIPULATION ETALON	MANIPULATION VOIE DIRECTE	MANIPULATION VOIE INDIRECTE
CH_3OH	2,7 %	12,1 %	12,2 %
CH_3CHO	23,8 %	46,1 %	65,1 %
$HCOOCH_3$	13,3 %	15,4 %	10,0 %
CH_3I	58,3 %	21,5 %	7,8 %
AUTRES	1,9 %	4,9 %	4,9 %



Spectre N° C,1: RMN du ^{13}C du milieu de la solution étalon



Spectre N° C,2: RMN du ^{13}C du milieu de la solution voie directe



Spectre N° C,3: RMN du ^{13}C du milieu de la solution voie indirecte

Le *spectre N° C,1* présente les différentes intensités des carbones du milieu de référence d'une réaction réalisée dans des conditions standards (intitulée manipulation étalon).

On s'intéresse à la zone des carbonyles et on observe alors trois pics appartenant aux carbonyles du formiate, solvant et acétaldéhyde.

Les études RMN des milieux réactionnels marqués: voies directe et indirecte (*Spectres N°C,2 et C,3*) se caractérisent par une très forte intensité du carbonyle du formiate (évidemment enrichi) et une très faible du carbonyle aldéhydique. Du fait des concentrations des deux milieux et de l'étalon réalisé, il est clair que le produit engendré par la réaction est très peu enrichi.

Nous disposons ici d'une étude qualitative de la phase liquide permettant de mettre en évidence le fait que le formiate se transforme en acétaldéhyde non marqué après réaction avec le CO. Il est également possible d'analyser qualitativement le dioxyde de carbone co-produit par la réaction dans les conditions de la synthèse.

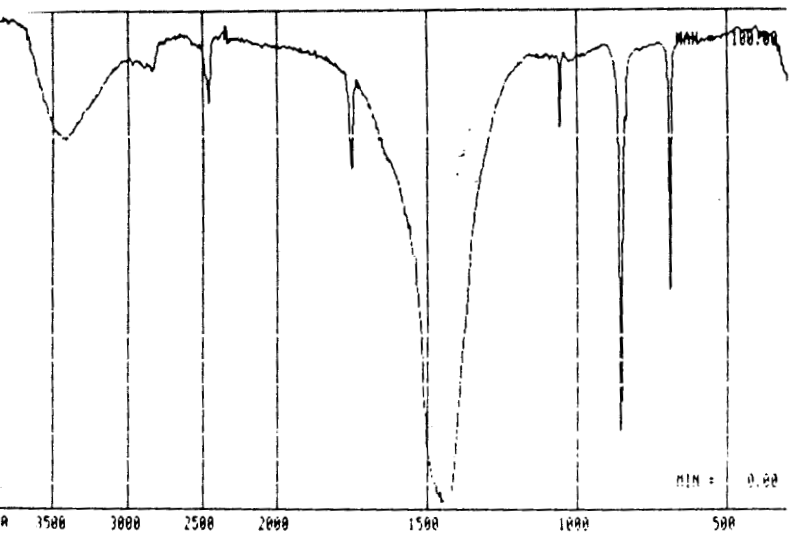
Etude IR:

Le CO_2 résultant de la réaction piégé dans la solution de baryte sous forme de $BaCO_3$ est analysé par IR (les spectres IR se trouvent en annexe page 220) par rapport à un $BaCO_3$ issu de la manipulation de référence (*Spectre N° IR,1*) et d'un $Ba^{13}CO_3$ totalement marqué (*Spectre N° IR2*).

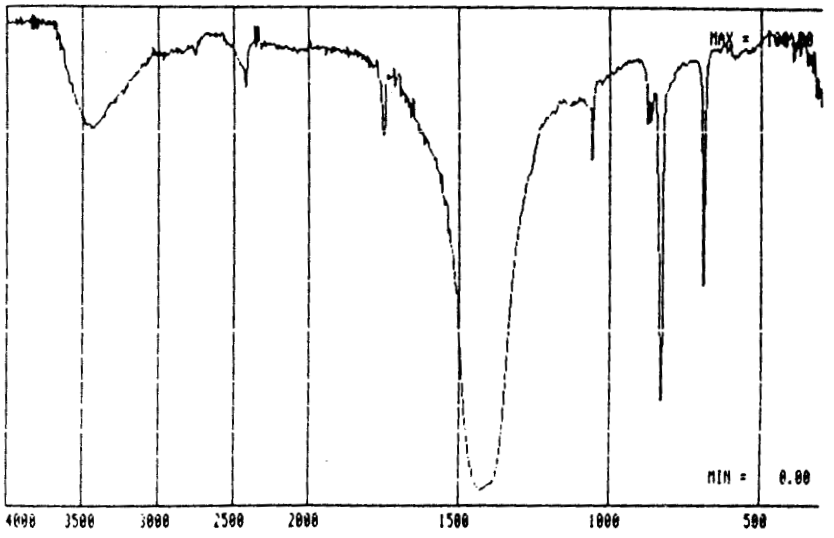
Les spectres IR des voies directe (*Spectre N°IR,3*) et indirecte (*Spectre N° IR,4*) issus des manipulations marquées diffèrent au niveau des bandes les plus intenses relevées sur le *tableau N°V,5*. Comme attendu, le $BaCO_3$ des manipulations marquées semble majoritairement marqué et nous chiffrerons dans la partie qui suit cet enrichissement.

Tableau N° V,5 : RAIES I.R. DU CARBONATE DE BARYUM DES MANIPULATIONS MARQUEES (PLAGE C=O)

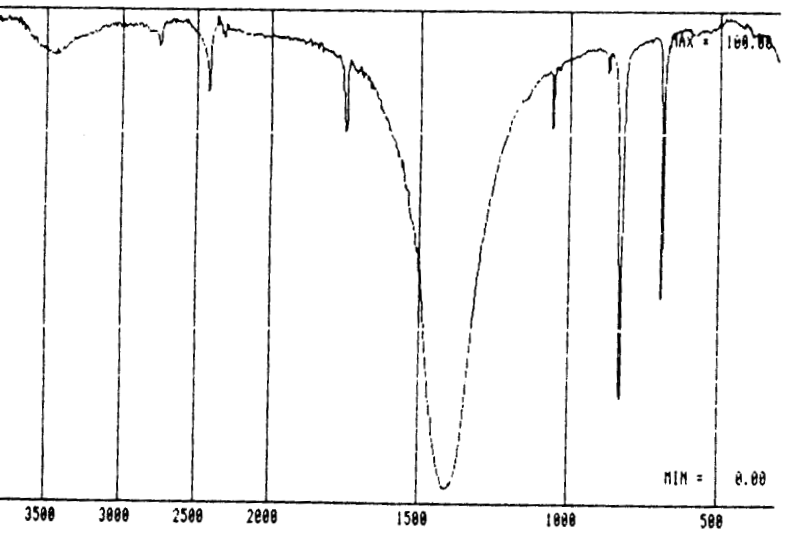
MANIPULATION ETALON	ECHANTILLON MARQUE	MANIPULATION VOIE DIRECTE	MANIPULATION VOIE INDIRECTE
2454 cm^{-1}	2415 cm^{-1}	2418 cm^{-1}	2417 cm^{-1}
1755 cm^{-1}	1751 cm^{-1}	1751 cm^{-1}	1751 cm^{-1}
- -	1661 cm^{-1}	1661 cm^{-1}	1653 cm^{-1}
1435 cm^{-1}	1406 cm^{-1}	1401 cm^{-1}	1401 cm^{-1}



Spectre IR,1: CARBONATE DE BARYUM ISSU DE LA CARBONYLATION REDUCTRICE ETALON

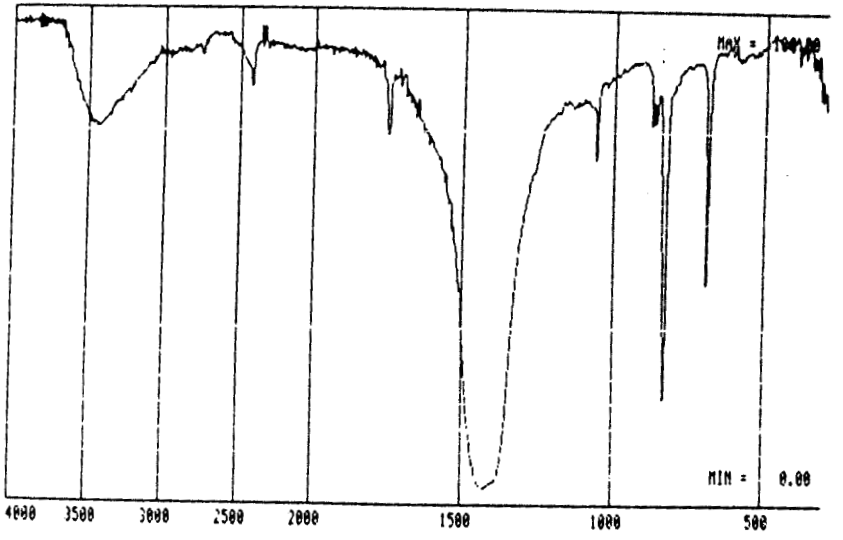


Spectre IR,3: CARBONATE DE BARYUM ISSU DE LA CARBONYLATION REDUCTRICE VOIE DIRECTE



Spectre IR,2: CARBONATE DE BARYUM DE REFERENCE MARQUE (>99%) EN ^{13}C

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE



Spectre IR,4: CARBONATE DE BARYUM ISSU DE LA CARBONYLATION REDUCTRICE VOIE INDIRECTE

ANGEWANDTE
CHEMIE
Volume 27 · Number 5
May 1988
Pages 683–684

International Edition in English

Reprint

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim/Bergstr. 1988

Registered names, trademarks, etc. used in this journal, even without specific indication thereof, are not to be considered unprotected by law. Printed in Germany

Rhodium-Catalyzed Reductive Carbonylation of Methyl Formate to Acetaldehyde**

By *Didier Vanhoye, Serge Melloul, Yves Castanet, André Mortreux,* and *Francis Petit**

The reductive carbonylation of methanol by syngas (CO/H_2) to yield acetaldehyde has been extensively studied.[1] This reaction is catalyzed, at least to some extent, by most Group VIII metals in conjunction with a halogen promoter, the most active system being cobalt salts with an iodide promoter.[2] However, the overall selectivity varies in most cases between 50 and 80% according to the experimental conditions. The main by-products are ethanol, methyl acetate, acetic acid, and 1,1-dimethoxyethane.

In the same way, methyl acetate carbonylation to acetic anhydride[3] (Rh catalysis) or acetaldehyde and acetic acid[4] (Co catalysis) is well known. On the other hand, these systems have been observed to isomerize methyl formate to acetic acid[5] and, upon ruthenium-catalyzed hydrocarbonylation of methyl formate, the nonselective production of acetaldehyde, together with methanol and ethanol, has been reported in the patent literature.[6]

We report here a selective route to acetaldehyde via the reaction of methyl formate with carbon monoxide catalyzed by rhodium complexes.

In a typical reaction, a solution of methyl formate in *N*-methylpyrrolidone (NMP) reacts in an autoclave with CO at 180 °C and 80 bar in the presence of $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ and LiI to give acetaldehyde and CO_2 in accordance with Equation (1).

$$HCOOCH_3 + CO \xrightarrow[NMP]{RhCl_3 \cdot 3H_2O,\ LiI} CH_3CHO + CO_2 \qquad (1)$$

Table 1, which lists some typical results obtained under various conditions, shows that different rhodium salts or complexes can be used as catalyst precursor without appreciable change of activity and selectivity for acetaldehyde formation (up to 80% in each case). On the other hand, the presence of an iodide salt $A^{\oplus}I^{\ominus}$ ($A^{\oplus}$ = alkali-metal ion or $[CH_3PPh_3]^{\oplus}$[7]) is absolutely necessary, since in the absence of iodide or in the presence of either I_2 (run 5) or CH_3I (run 6), the activity is very low. In these cases, the addition of triphenylphosphane (runs 4 and 7), which is able to generate a phosphonium iodide salt, results in rate enhancement to give activities which are comparable with those observed in the LiI systems. The addition of PPh_3 also enhances the rates of reactions carried out in the presence of HI. The production of the iodide salt from I_2 is explained according to Equation (3) via CH_3I formation [Eq. (2)], a process which has been already described elsewhere.[8]

$$HCOOCH_3 + I_2 \longrightarrow CH_3I + HI + CO_2 \qquad (2)$$

$$CH_3I + PPh_3 \longrightarrow [CH_3PPh_3]^{\oplus} + I^{\ominus} \qquad (3)$$

The activity increases with the iodide concentration, in which case however the selectivity for acetaldehyde formation tends to decrease.

The nature of the solvent is also very important, since the use of either pyrrolidone or toluene, instead of *N*-methylpyrrolidone, affects both the reaction rate (which is very low) and again the acetaldehyde selectivity (runs 8 and 9).

A mechanism similar to that envisaged for acetic acid synthesis from methanol and CO might be postulated for this reaction as most probable; the initial step is the cleav-

Table 1. Acetaldehyde production from methyl formate on rhodium catalysts.

No.	Catalyst [a]	*t* [h]	Conversion [mol-%]	Product selectivity [b] [mol-%] MeCHO	MeOH	$MeCO_2Me$	[c]
1	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$	1	29.3	72.9	20.0	—	7.1
	LiI (1.86 mmol)	3	60.5	81.3	11.1	—	7.6
2	$[Rh(CO)Cl(PPh_3)_2]$	1	33.4	82.6	15.6	—	1.8
	LiI (1.86 mmol)	3	58.8	77.0	12.2	—	10.8
3	$[RhCl(CO)_2]_2$	1	33.5	82.7	14.0	—	3.3
	LiI (1.86 mmol)	3	61.5	81.6	8.8	—	9.6
4	$[Rh(CO)Cl(PPh_3)_2]$ I_2 (0.25 mmol) PPh_3 (0.6 mmol)	2	37.9	84.4	1.6	—	14.0
5	$[Rh(CO)Cl(PPh_3)_2]$ I_2 (0.25 mmol)	15	26.0	15.4	76.9	—	7.7
6	$[Rh(CO)Cl(PPh_3)_2]$ CH_3I (0.3 mmol)	15	19.6	17.3	63.8	11.2	7.7
7	$[Rh(CO)Cl(PPh_3)_2]$	1	16.5	66.1	24.8	—	9.1
	CH_3I (0.5 mmol)	3	37.1	81.4	10.2	—	8.4
	PPh_3 (0.6 mmol)						
8	$[Rh(CO)Cl(PPh_3)_2]$ I_2 (0.25 mmol) PPh_3 (0.6 mmol) toluene (50 mL)	15	40	21	3	75	1
9	$[Rh(CO)Cl(PPh_3)_2]$ LiI (1.86 mmol) pyrrolidone (50 mL)	2	75	—	100	—	—
10	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ LiI (1.86 mmol) H_2O (85 mmol)	2	49.6	49.6	48.6	—	1.8

[a] All reactions were conducted with 5 mL (81.2 mmol) of methyl formate in *N*-methylpyrrolidone (50 mL) unless otherwise specified (runs 8 and 9) in the presence of 0.125 mmol of rhodium; $p_{CO} = 80$ bar, $T = 180$ °C. [b] In liquid phase. The gas phase contains CO, CO_2, and CH_4; typical $CH_4:CO_2$ ratios were in the range 1:10 to 1:5. [c] Formic acid, methyl iodide, acetone, ethanol, butyraldehyde.

[*] Prof. Dr. F. Petit, Dr. D. Vanhoye, S. Melloul,
Dr. Y. Castanet, Prof. Dr. A. Mortreux
Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, UA CNRS 402
Ecole Nationale Superieure de Chimie de Lille
USTL Flandres Artois, BP 108
F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex (France)

[**] This work was supported by USINOR Steel and the Agence Française pour la Maitrise de l'Energie.

age of methyl formate by LiI,[9] producing the same intermediate CH_3I [Eq. (4)].

$$HCOOCH_3 + LiI \longrightarrow CH_3I + HCOOLi \quad (4)$$

However, the observation that the same reaction conducted in the presence of water (run 10) does not yield any acetic acid excludes CH_3COI as an intermediate. Further work is in progress to elucidate the mechanism of this reaction.

Received: November 20, 1987 [Z 2506 IE]
German version: *Angew. Chem. 100* (1988) 711

CAS Registry numbers:
$RhCl_3$, 10049-07-7; $Rh(CO)Cl(PPh_3)_2$, 13938-94-8; $[RhCl(CO)_2]_2$, 14523-22-9; LiI, 10377-51-2; I_2, 7553-56-2; PPh_3, 603-35-0; H_2O, 7732-18-5; MeOH, 67-56-1; CO, 630-08-0; acetaldehyde, 75-07-0; methyl formate, 107-31-3; pyrrolidone, 616-45-5.

[1] M. Röper, H. Loevenich, J. Korff, *J. Mol. Catal. 17* (1982) 315; G. R. Steinmetz, T. H. Larkins, *Organometallics 2* (1983) 1879.
[2] J. Gauthier-Lafaye, R. Perron: *Methanol et Carbonylation*, Rhône-Poulenc Recherches, Paris 1986, p. 39.
[3] M. Schrod, G. Luft, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20* (1981) 649.
[4] R. Wegman, D. Busby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986*, 332; *J. Mol. Catal. 39* (1987) 261.
[5] N. Isogai, DBP 2026031 (1971), Japon Gas Chemical Co.; E. P. Antoniades, US Pat. 4196056 (1980), Chevron Research Co.
[6] Jap. Pat. 59104329 (1982), Mitsubishi Gas Chemical Co.; *Chem. Abstr. 101* (1984) 191141h.
[7] The activity decreases in the following order: $[CH_3PPh_3]^{\oplus} > Li^{\oplus} \approx Na^{\oplus} \approx K^{\oplus}$.
[8] R. Solly, S. Benson, *Int. J. Chem. Kinet. 1* (1969) 427.
[9] M. Shiina, T. Hashimoto, *Yukagaku 29* (1980) 901.

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE