

50376
1991
154
N° d'ordre: 752

66753

50376
1991
154

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

Christophe LEGRAND

Ingénieur ENSCL



**HYDROESTERIFICATION D'OLEFINES
PAR LES FORMIATES D'ALKYLE CATALYSEE
PAR DES COMPLEXES DU RUTHENIUM**

Soutenue le 08 Juillet 1991 devant la commission d'examen :

MM. F. PETIT
A. MORTREUX
Ph. KALCK
Y. CASTANET
C. DEMAY

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur

A mes parents

A mon épouse

A ma famille

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Organique Appliquée, U.R.A. C.N.R.S. 402, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur Francis PETIT, Professeur à l'Université de Lille I.

Je lui adresse toute ma reconnaissance pour avoir inspiré et dirigé ce travail.

Monsieur Philippe KALCK, Professeur à l'Université de Toulouse, a bien voulu juger ce travail. Je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur A. MORTREUX, Professeur à l'Université de Lille I, pour son aide efficace. Je le remercie d'avoir accepté de juger ce travail.

Je ne saurais oublier Monsieur Y. CASTANET avec qui j'ai eu le plaisir de travailler pendant ces trois ans. Ses connaissances et son expérience m'ont grandement facilité la tâche.

Je remercie Monsieur C. DEMAY, Conseiller Technique à ATOCHEM, d'avoir accepté de siéger à ce jury.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Messieurs G. HECQUET et S. DELAVARENNE pour avoir guidé ce travail.

Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance Messieurs B. MOUCHEL, G. RICART et P. SOMBRET qui ont assuré avec compétence la réalisation des analyses spectroscopiques du présent travail.

Je remercie Madame N. VANDENBERGHE et Mademoiselle E. BERNARD pour leur participation à la frappe de ce mémoire, Madame C. MELIET pour l'aide matérielle qu'elle m'a apportée, ainsi que le personnel de l'E.N.S.C.L. qui par sa gentillesse m'a toujours permis d'effectuer mes travaux dans de bonnes conditions.

Je ne saurais terminer sans remercier mes camarades de laboratoire pour leur entrain et leur bonne humeur.

S O M M A I R E

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I. Les voies d'accès au formiate de méthyle	3
I. 1. A partir du méthanol	
I. 1. 1. Carbonylation	4
I. 1. 2. Hydrocondensation	4
I. 1. 3. Deshydrogénation	4
I. 1. 4. Oxydation	5
I. 2. Les autres procédés	
I. 2. 1. Dimérisation du formaldéhyde	5
I. 2. 2. A partir du gaz de synthèse	5
II. Réactivité du formiate de méthyle	5
II. 1. Rupture d'une liaison carbone-oxygène	
II. 1. 1. Hydrolyse	6
II. 1. 2. Hydrogénolyse	7
II. 1. 3. Homologation	7
II. 1. 4. Transfert d'un groupement carbonyle	7
II. 2. Rupture de la liaison carbone-hydrogène	
II. 2. 1. Réaction avec un groupement carbonyle	8
II. 2. 2. Halogénéation	8
II. 2. 3. Oxydation	9
II. 3. Isomérisation	9
III. Décarbonylation du formiate de méthyle	9
III. 1. En phase hétérogène	10
III. 2. En phase homogène	
III. 2. 1. Catalyse basique	10
III. 2. 2. Catalyse organométallique	10

IV. Hydroestérification des oléfines

IV. 1. A partir de méthanol/CO	
IV. 1. 1. La réaction de KOCH	13
IV. 1. 2. La réaction de REPPE	13
IV. 2. A partir du formiate de méthyle	14

Conclusion	18
-------------------	----

Références	19
-------------------	----

CHAPITRE II : OPTIMISATION DU SYSTEME CATALYTIQUE

I. Conventions et méthodes de calcul

I. 1. Conventions utilisées	23
I. 2. Méthodes de calcul	
I. 2. 1. Activité catalytique	23
I. 2. 2. Sélectivité	24
I. 2. 3. Taux de transformation global	24
I. 2. 4. Taux de transformation utile	24

II. Hydroestérification de l'éthylène avec du formiate de méthyle

II. 1. Choix du solvant	25
II. 2. Nature du promoteur	28
II. 3. Nature du précurseur catalytique	30
II. 4. Effet de l'hydrogène	35
II. 5. Utilité du monoxyde de carbone	36
II. 6. Influence de l'eau	38
II. 7. Influence des phosphines	40
II. 8. Effet de la température	41
II. 9. Effet de la pression	43
II. 10. Quantité de DMF	44
II. 11. Quantité d'iodure	45
II. 12. Quantité de catalyseur	47
II. 13. Composition optimale	
II. 13. 1. Le catalyseur	48
II. 13. 2. Le promoteur	48
II. 13. 3. Le solvant	48

II. 13. 4. Les poisons	48
II. 13. 5. Les quantités	49
III. Hydroestérification de l'éthylène avec du méthanol et du CO	
III. 1. Utilité du DMF et de l'iodure	50
III. 2. Effet de la température	53
III. 3. Effet de l'hydrogène	53
III. 4. Influence du rapport de pression	55
III. 5. Application au gaz d'acierie	56
IV. Comparaison des systèmes catalytiques au formiate de méthyle et méthanol/CO	
IV. 1. Formiate de méthyle et méthanol	57
V. Conclusion	60
VI. Hydroestérification du propène avec du formiate de méthyle	
VI. 1. Test préliminaire	61
VI. 2. Influence de l'azote	62
VI. 3. Le catalyseur	
VI. 3. 1. Nature	65
VI. 3. 2. Quantité de catalyseur	66
VI. 4. Le sel d'ammonium quaternaire	
VI. 4. 1. Nature	67
VI. 4. 2. Quantité de sel d'ammonium quaternaire	68
VI. 5. Effet de l'hydrogène	69
VI. 5. 1. Quantité d'hydrogène	71
VI. 6. Effet de la température	72
VI. 7. Composition optimale	73
VII. Comparaisons	
VII. 1. Formiate/méthanol	74
VII. 2. Ethylène/propène	74
VII. 3. Conclusion	75
VIII. Extension de l'hydroestérification	

VIII. 1. Aux oléfines et formiates d'alkyle supérieurs	77
VIII. 2. A HCOX, X=CH ₃ ,N(CH ₃) ₂	78
Références	80
CHAPITRE III : ROLE DES CONSTITUANTS	80
I. La période d'induction	83
II. Rôle du solvant	
II. 1. Influence des amines	85
II. 2. Application à d'autres solvants	88
II. 3. Conclusion et hypothèse sur le rôle du DMF dans le système RuCl ₃ /RI	88
III. Rôle du promoteur	91
III. 1. Quaternisation des amines	92
III. 2. Prolongation de l'activité catalytique	
III. 2. 1. Empoisonnement du catalyseur	93
III. 2. 2. Apport d'éthylène	94
III. 2. 3. Nature du sel d'ammonium quaternaire	95
III. 2. 4. Conditions optimales	97
III. 3. Conclusion	97
IV. Catalyse dans la γ-butyrolactone	100
IV. 1. Quantité d'amine	102
IV. 2. Effet d'amidure	104
V. Mode d'activation du formiate de méthyle	105
V. 1. Injection d'une faible quantité de méthanol	106
V. 2. Test sur méthanol deutérié	
V. 2. 1. Les modes d'activation possibles du formiate de méthyle	108
V. 2. 2. Protocole expérimental	108
V. 2. 3. Choix de la méthode d'analyse des produits	109
V. 2. 4. Analyse du blanc et réaction parasite	109
V. 2. 5. Analyse des produits marqués	111
V. 2. 5. 1. Résultats	111

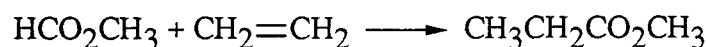
V. 2. 5. 2. Interprétation de la partie du formiate de méthyle transestérifiée	112
V. 2. 5. 3. Interprétation de la partie du formiate de méthyle non transestérifiée	112
V. 2. 5. 4. Interprétation par l'étude des fragments	113
V. 3. Conclusion	113
Références	114
 CHAPITRE IV : ETUDE MECANISTIQUE	
I. L'espèce catalytique active	116
I. 1. Test catalytique	116
I. 2. Analyse RMN du proton	117
I. 3. Analyse centésimale	118
I. 4. Analyse ESCA	118
I. 4. 1. Le ruthénium	119
I. 4. 2. L'azote	119
I. 4. 3. L'iode	120
I. 5. Analyse infra-rouge	120
I. 6. La FAB	
I. 6. 1. Principe	123
I. 6. 2. Analyse de la poudre	123
 II. Espèce catalytique empoisonnée au CO	
II. 1. Analyse infra-rouge	126
 III. Cycle catalytique	
III. 1. Synthèse du catalyseur	128
III. 2. Le cycle catalytique	133
 IV. Critiques	135
 Conclusion	138
 Références	139

CONCLUSION GENERALE	140
PARTIE EXPERIMENTALE	141
ANNEXES	144

INTRODUCTION

Parce que ses voies d'accès et ses applications en synthèse organique sont nombreuses, le formiate de méthyle est une molécule importante dans la chimie des grands intermédiaires.

Si elle est souvent considérée comme un moyen de stocker du monoxyde de carbone en solution dans du méthanol, faisant l'hypothèse implicite de son mode d'activation, il est d'autres réactions où le formiate de méthyle intervient en tant que tel. C'est en particulier, le cas de l'hydroestérification des oléfines.



Suite à une étude bibliographique, nous avons constaté que cette réaction utilisant comme matière première les alcools et le monoxyde de carbone était connue depuis longtemps, et que son application aux formiates d'alkyle venait d'être envisagée. Nous avons alors entrepris d'optimiser cette dernière réaction et d'en comprendre le mécanisme.

CHAPITRE I

ETUDE

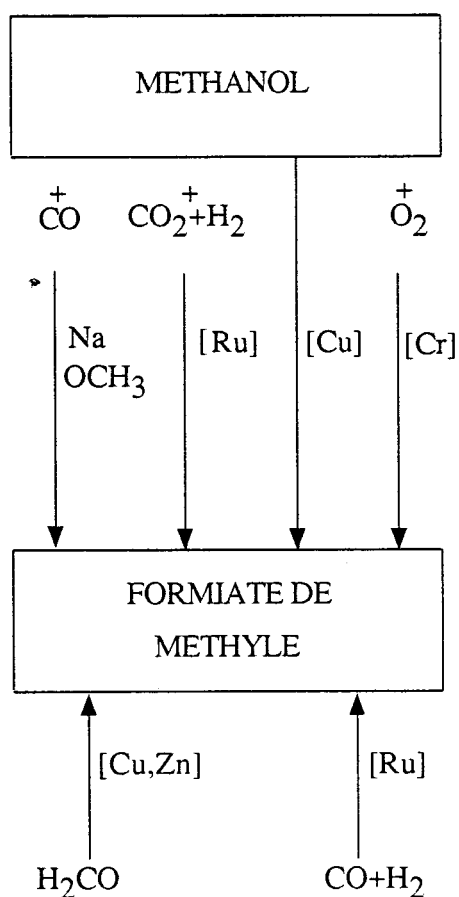
BIBLIOGRAPHIQUE

I. LES VOIES D'ACCES AU FORMIATE DE METHYLE

La première description de la synthèse du formiate de méthyle en phase homogène apparaît dès 1925⁽¹⁾.

Ce composé étant aussi un intermédiaire utilisé en chimie organique, sa synthèse a rapidement pris de l'ampleur. Aujourd'hui, les voies d'accès à ce produit sont nombreuses :

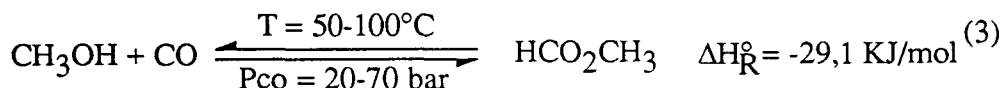
Figure n° 1 : Les voies d'accès au formiate de méthyle



I. 1. A partir du méthanol

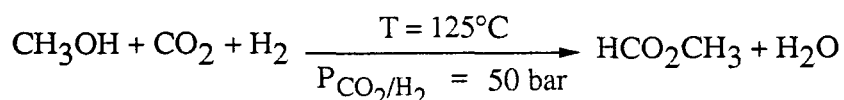
I. 1. 1 Carbonylation

Cette réaction est effectuée en présence d'une base forte $\text{Na}^+\text{OCH}_3^-$ (2% en masse)⁽²⁾



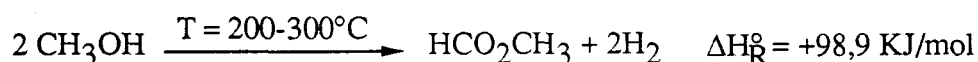
Cette réaction étant réversible, on peut considérer le formiate de méthyle comme un moyen de stocker le monoxyde de carbone. Malheureusement, la grande sensibilité du méthanolate vis à vis du CO_2 ou de l'eau interdit l'utilisation de CO non épuré. C'est pourquoi de nombreuses équipes de chercheurs ont tenté de résoudre ce problème en utilisant d'autres catalyseurs moins sensibles. Ainsi des complexes organométalliques à base de Ruthénium⁽⁴⁾, Platine⁽⁵⁾, Tungstène⁽⁶⁾ ou des systèmes non métalliques (guanidine)⁽⁷⁾ catalysent la carbonylation du méthanol.

I. 1. 2 Hydrocondensation du CO_2



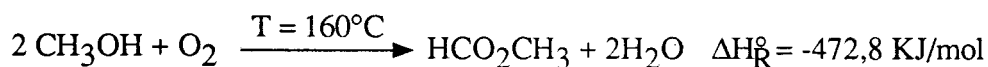
Les catalyseurs les plus couramment utilisés sont à base de Tungstène, Chrome⁽⁸⁾, Palladium⁽⁹⁾, Fer⁽¹⁰⁾, Ruthénium, Iridium, Osmium⁽¹¹⁾.

I. 1. 3 Deshydrogénation



Ce procédé utilise des métaux comme le Cuivre⁽¹³⁾, le Fer⁽¹⁴⁾, le Tungstène, le Titane, le Molybdène⁽¹⁴⁾ ainsi que des mélanges de Cuivre - Chrome - Magnésium⁽¹⁵⁾ ou de Cuivre-Zinc-Aluminium-Zirconium⁽¹⁶⁾. Ce dernier permet de convertir près de 50 % du méthanol avec une sélectivité de 90 %.

I. 1. 4 Oxydation

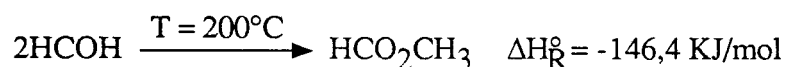


Les catalyseurs rencontrés sont à base de Chrome⁽¹⁷⁾ ou de Ruthénium⁽¹⁸⁾.

I. 2. Les autres procédés

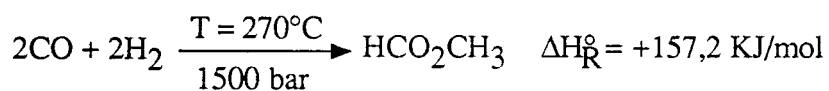
I. 2. 1. Dimérisation du formaldéhyde

Cette réaction dite de TISCHENKO s'écrit :



Cette réaction hétérogène a lieu soit sous pression sur catalyseur Cuivre/Zinc ou Cuivre/Silicium⁽¹⁹⁾, soit à la pression atmosphérique sur Fer/Tungstène⁽²⁰⁾.

I. 2. 2. A partir du gaz de synthèse



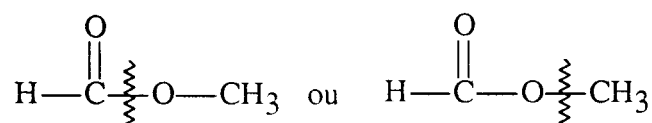
Les catalyseurs homogènes sont à base de Ruthénium⁽²¹⁾, de Cobalt⁽²²⁾ ou d'Iridium⁽²³⁾.

La catalyse hétérogène a lieu sur Cu/Zn/Al⁽²⁴⁾.

II. REACTIVITE DU FORMIATE DE METHYLE

Le formiate de méthyle est un composé très versatile pouvant générer de nombreux produits organiques (figure n°2 P 6). Ceci est sans doute dû au fait qu'il peut réagir de deux façons différentes :

* soit par rupture d'une liaison carbone-oxygène



* soit par rupture de la liaison carbone-hydrogène

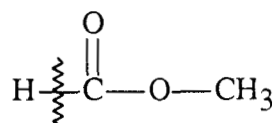
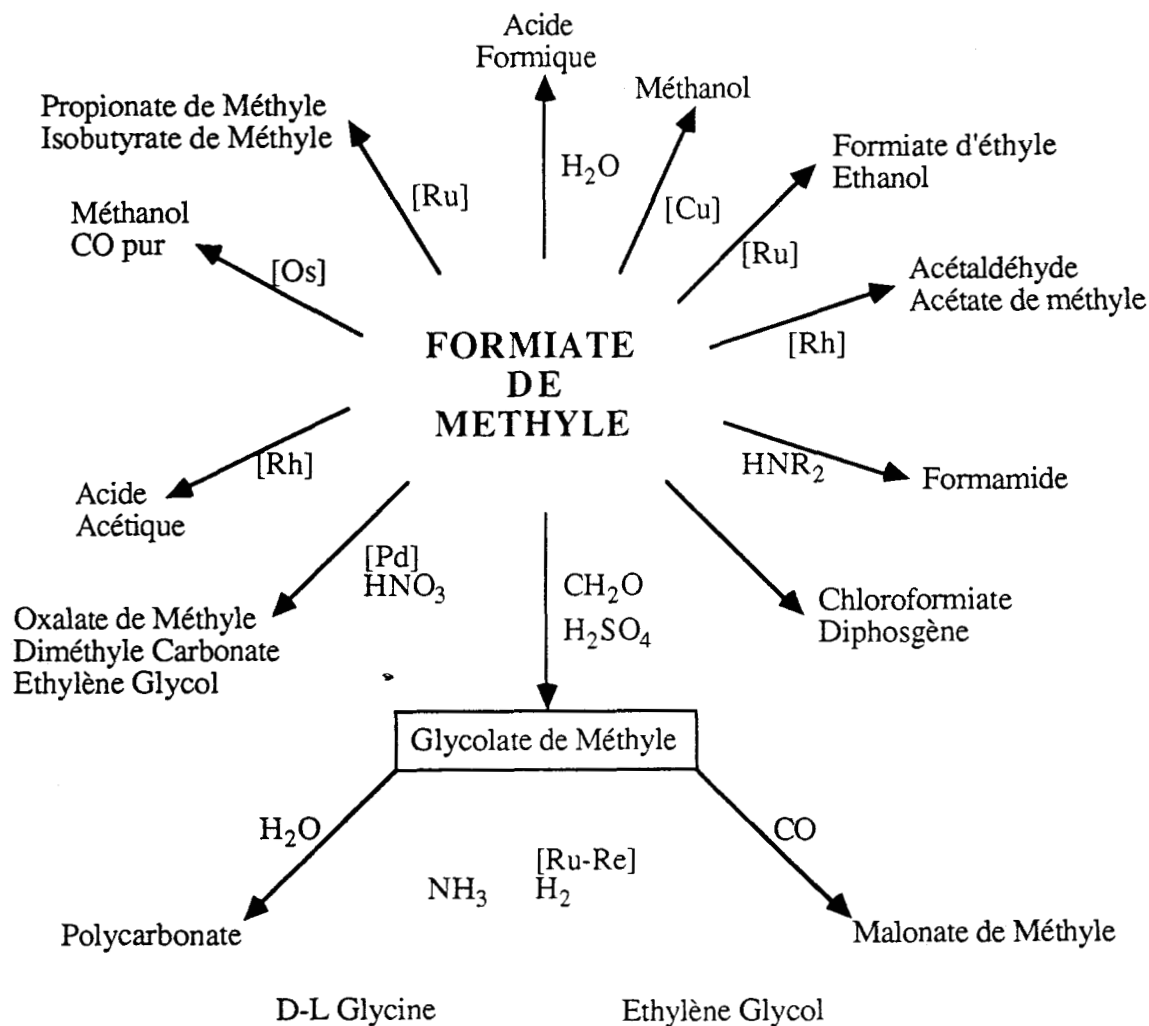


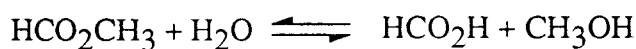
Figure n° 2 : Les réactions du formiate de méthyle



Les réactions d'hydroestérification et de décarbonylation aboutissant respectivement au propionate de méthyle et au méthanol seront détaillées ultérieurement (Chap. I, P 9 et P 13).

II.1. Rupture d'une liaison carbone-oxygène (C-O)

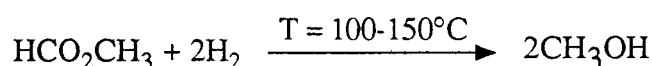
II. 1. 1. Hydrolyse



Cette réaction est un équilibre dont la constante d'action à 85°C est de 0,22⁽²⁵⁾.

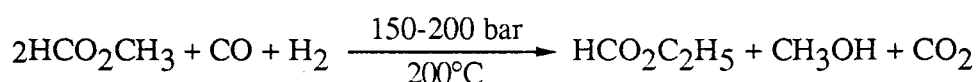
Pour déplacer cet équilibre, on peut ajouter un excès d'eau⁽²⁶⁾ ou une amine tertiaire. Dans ce dernier cas, le sel obtenu après réaction entre l'acide formique et l'amine est éliminé au fur et à mesure de sa formation, l'acide formique étant ensuite régénéré⁽²⁷⁾.

II. 1. 2. Hydrogénolyse



C'est en 1919 que CHRISTIANSEN a découvert cette réaction⁽²⁸⁾ qui a ensuite été améliorée⁽²⁹⁾ à l'aide de catalyseurs à base de Cuivre.

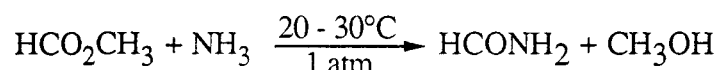
II. 1. 3. Homologation



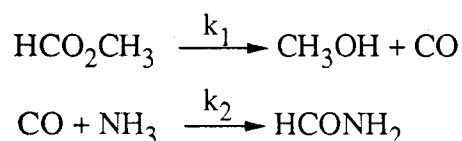
Les catalyseurs les plus fréquemment rencontrés sont à base de Ruthénium⁽³⁰⁾ ou de Ruthénium-Cobalt⁽³¹⁾.

Les formiates d'alkyle ayant tendance à se décarbonyler, cette réaction n'est pas très sélective. Parmi les sous-produits, on peut noter la présence d'éthanol et d'acétaldéhyde, considéré comme produit intermédiaire, dont la synthèse a été optimisée⁽³²⁾ grâce à un système catalytique RhCl₃/LiI/NMP. Pour des faibles taux I/Rh, la synthèse de l'acétaldéhyde est favorisée alors que pour des taux I/Rh supérieurs, la synthèse de l'acétate de méthyle le devient⁽³³⁾.

II. 1. 4. Transfert d'un groupement carbonyle



Cette réaction suppose la décarbonylation du formiate de méthyle qui est l'étape cinétiquement déterminante.

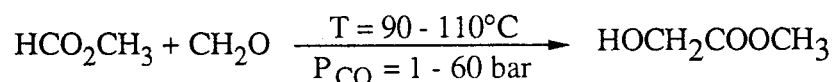


Le monoxyde de carbone en concentration stationnaire réagit immédiatement avec l'ammoniac.

De plus la présence d'un catalyseur n'est pas nécessaire⁽³⁴⁾.

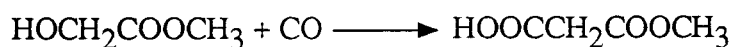
II. 2. Rupture de la liaison carbone-hydrogène (C-H)

II. 2. 1. Réaction avec un groupement carbonyle.

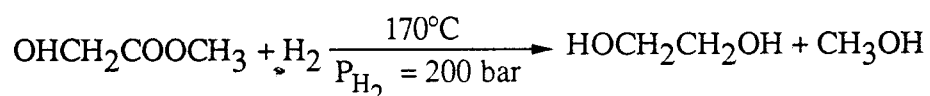


La synthèse du glycolate de méthyle est catalysée par la présence d'acide sulfurique ou sulfonique organique⁽³⁵⁾.

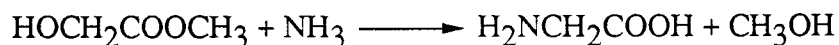
Sa carbonylation conduit au malonate de méthyle.



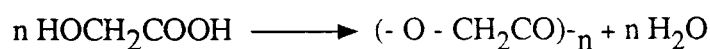
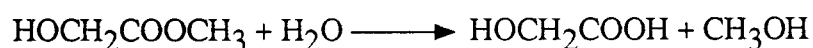
L'hydrogénation catalytique [Ru-Re] du glycolate de méthyle aboutit à l'éthylène glycol.



En présence d'ammoniac, le glycolate de méthyle conduit à l'acide aminé le plus simple : la DL glycine.

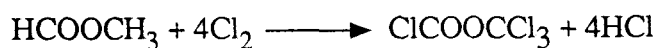
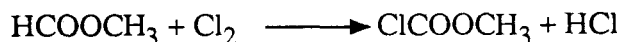


Enfin l'hydrolyse du glycolate de méthyle conduit à l'acide correspondant qui peut s'autocondenser.

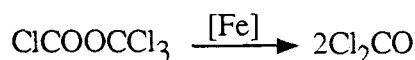


II. 2. 2. Halogénéation

En présence de chlore et d'un catalyseur comme PCl_3 , le formiate de méthyle irradié par un rayonnement UV peut être soit mono-chloré⁽³⁶⁾, soit totalement chloré⁽³⁷⁾.

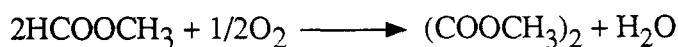


Ce dernier composé, le trichlorométhylchloroformiate (ou diphosgène) peut être transformé thermiquement ou catalytiquement (oxyde de Fer) en phosgène.



Ainsi, au même titre que le formiate de méthyle permet le stockage du CO sous forme liquide, le trichlorométhylchloroformiate permet le stockage du phosgène.

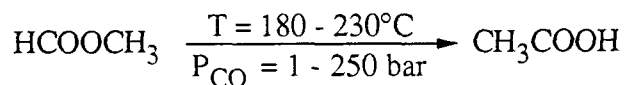
II. 2. 3. Oxydation



Cette réaction catalysée par Pd-HNO_3 ⁽³⁸⁾, forme l'oxalate de méthyle.

En présence de méthanol, de Sélénium comme catalyseur, l'oxydation du formiate de méthyle induit la production de diméthylcarbonate⁽³⁹⁾, pouvant dans certaines réactions se substituer au phosgène et au sulfate de diméthyle.

II. 3. Isomérisation

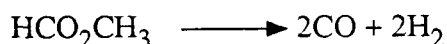
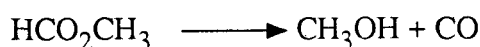
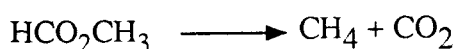


Cette réaction très sélective est catalysée par des complexes à base de Ruthénium⁽⁴⁰⁾, Cobalt⁽⁴¹⁾, Rhodium⁽⁴²⁾, Iridium⁽⁴³⁾, Nickel⁽⁴⁴⁾ ou Palladium⁽⁴⁵⁾.

Dans tous les cas, l'ajout d'un iodure est nécessaire.

III DECARBONYLATION DU FORMIATE DE METHYLE

Par sa dégradation, le formiate de méthyle induit plusieurs réactions :



Cette dernière réaction n'est pas, contrairement à la première, favorisée par la thermodynamique⁽⁴³⁾.

La décarbonylation du formiate de méthyle n'apparaît donc pas comme la réaction la plus facile, mais elle a l'avantage de libérer du CO pur. C'est pourquoi les catalyseurs homogènes ou hétérogènes devront être choisis pour ne permettre que cette réaction.

III. 1. En phase hétérogène :

Le catalyseur est un sel de métaux alcalins comme Na_2SO_4 supporté sur du charbon activé⁽⁴⁶⁾.

Le passage du formiate de méthyle à 200°C permet d'obtenir une conversion de 99,5%. La sélectivité en CO est de 98%. Les autres gaz formés sont H_2 (1 à 2%), CH_4 et CO_2 (0,3 à 1%).

III. 2. En phase homogène :

III. 2. 1. Catalyse basique

Les bases les plus souvent rencontrées sont des alcoolates⁽²⁾ ou font partie du groupe des amidines⁽⁴⁷⁾.

III. 2. 2. Catalyse organométallique

La majeure partie des métaux appartient au groupe VIII A. Les performances de ces différents complexes sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau N° 1 : Décarbonylation des formiates d'alkyle

Catalyseur	Promoteur	HCO ₂ R R=	Tech.	T (°C)	t (h)	TTU (%)	S (%)	A (h ⁻¹)	Réf. n°
Rh ₆ (CO) ₁₆	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH	CH ₃	A	220	8	69	80,2	17	48
IrCl(CO)(PPh ₃) ₂	-	CH ₃	A	180	72	8	100	0,1	49
Ni Raney	-	nC ₆ H ₁₃	R	155	30	30	77	0,1	50
Pd-charbon	-	C ₈ H ₁₇	R	200	-	97	85,5	-	51
Co(acac) ₂	LiI	CH ₃	A	200	2	4	44	20	31
Ru(acac) ₃ +Co(acac) ₂	CH ₃ I	CH ₃	A	200	2	15	92	81	31
Fe(CO) ₅	P(Bu) ₃	CH ₃	A	180	10	11	69	3	52
Co ₂ (CO) ₈	P(Bu) ₃	CH ₃	A	180	10	11	46	3	52
Mo(CO) ₆	P(Bu) ₃	CH ₃	A	180	10	7	41	2	52
Ru(acac) ₃	CH ₃ PPh ₃ Br	CH ₃	A	220	4	24	48	310	53
Ru ₃ (CO) ₁₂	(CH ₃) ₃ NO, 2H ₂ O	CH ₂ Ph	A	150	6	72	78	6	54
Ru ₃ (CO) ₁₂	P(Bu) ₃	CH ₃	A	180	10	79	96	20	52

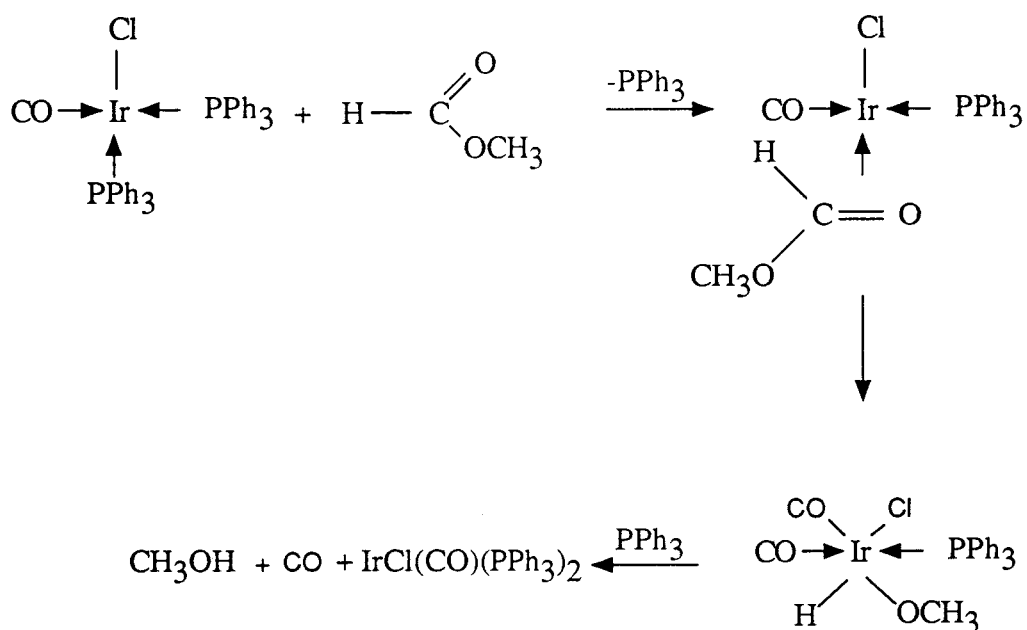
A = Autoclave

R = Reflux

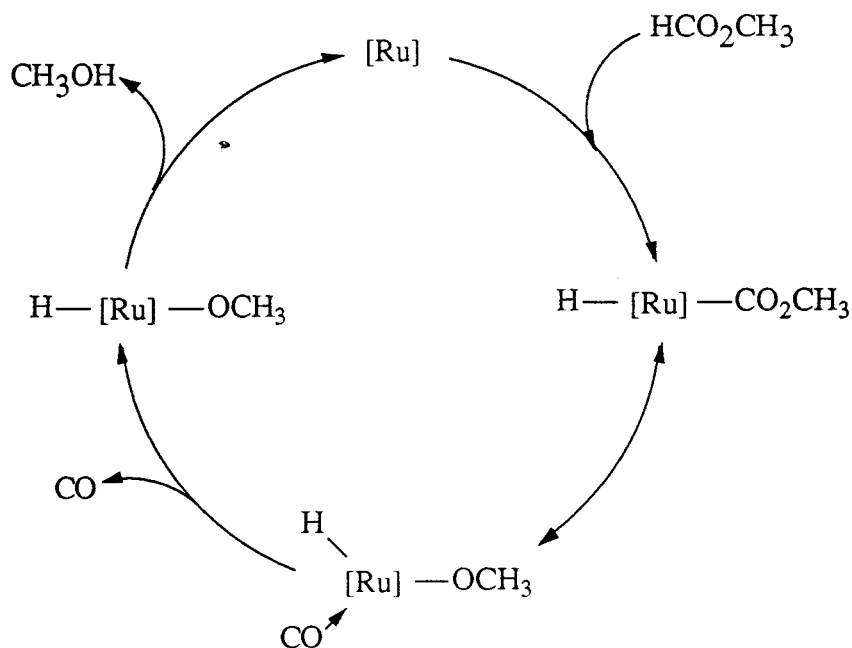
On s'aperçoit qu'une température minimale de 150°C est nécessaire pour activer les formiates d'alkyle. En effet même à 180° - 200°C, les activités sont modestes. De plus l'ajout d'un promoteur est souvent nécessaire.

Ainsi tous les métaux du groupe VIII A ont été testés excepté le Platine et l'Osmium.

Pour ALPER et Coll⁽⁴⁹⁾, le formiate de méthyle est difficilement décarbonylable. Il propose le mécanisme suivant :



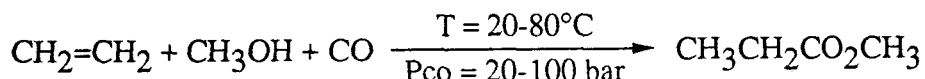
Le mécanisme proposé par JENNER et Coll⁽⁵²⁾ fait appel à l'autre activation du formiate de méthyle; à savoir sa liaison carbone-hydrogène.



IV. HYDROESTERIFICATION DES OLEFINES

IV. 1. A partir de méthanol/CO

IV. 1. 1. La réaction de KOCH

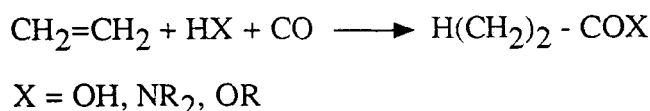


Cette réaction permet de passer d'une oléfine à un ester dans des conditions de pression et de température relativement douces. Elle est catalysée par des acides comme H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF ou BF_3 ⁽⁵⁵⁾.

Ainsi, la plupart des oléfines et un grand nombre de composés tels que les diènes, les esters et les alcools insaturés réagissent.

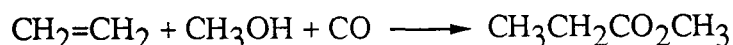
Depuis une vingtaine d'années, ces acides sont remplacés par des catalyseurs à base de métaux du groupe IB, le Cuivre notamment⁽⁵⁶⁾.

IV. 1. 2. La réaction de REPPE



De même que la réaction de KOCH, la réaction découverte par REPPE en 1953⁽⁵⁷⁾ est une carbonylation d'alcène effectuée en présence d'un nucléophile porteur d'un hydrogène mobile.

Dans le cas où ce nucléophile est le méthanol la réaction s'écrit :



Contrairement à la réaction de KOCH, celle-ci est catalysée par des complexes organométalliques. De nombreux métaux ont été testés. Parmi les plus actifs et les plus étudiés, on trouve le Palladium et le Ruthénium :

Tableau n° 2 : Hydroestérification en présence d'alcools

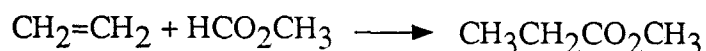
Catalyseur	Promoteur	ROH R=	Oléfine	P _{CO} (bar)	T (°C)	t (h)	TTU (%)	S (%)	A (h ⁻¹)	Ref n°
PtCl ₂ (AsPPh ₃) ₂	SnCl ₂	CH ₃	1-C ₇ H ₁₄	240	80	6	86	93	14	58
PdCl ₂	PPh ₃	CH ₃	1-C ₈ H ₁₆	150	125	2	71	-	59	59
PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	SnCl ₂	CH ₃	1-C ₇ H ₁₄	240	80	6	76	87	13	60
PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	-	CH ₃	C ₃ H ₆	100	90	15	93	52	62	61
Ru ₃ (CO) ₁₂ +Co ₂ (CO) ₈	-	CH ₃	C ₆ H ₁₀	50	150	24	53	96	4	62
RuCl ₃	I ₂	CH ₃	-	450	200	2	42	49	36	63
RuCl ₃	NEt ₃	iC ₃ H ₇	C ₂ H ₄	15	160	24	-	-	-	64
Ru(CO) ₃ (PCy ₃) ₂	-	CH ₃	C ₂ H ₄	400	240	20	81	-	8	65
Ru ₃ (CO) ₁₂	NaI	CH ₃	C ₂ H ₄	65	190	0,3	92	99	1220	66

Le monoxyde de carbone est non seulement un réactif, mais on lui assigne aussi le rôle de stabiliser les catalyseurs.

D'autres complexes à base de Nickel⁽⁶⁷⁾, de Cobalt⁽⁶⁸⁾ ou de Rhodium⁽⁶⁹⁾ ont été testés, donnant des résultats médiocres.

Par rapport au Ruthénium, les activités obtenues avec le Palladium sont plus faibles du fait des conditions plus douces dans lesquelles ce catalyseur travaille. En effet, avec le Ruthénium, une température minimale de 150°C semble être nécessaire.

IV. 2. A partir du formiate de méthyle



Cette réaction d'hydroestérification est une variante de celles définies par KOCH et REPPE dans la mesure où le formiate de méthyle peut être considéré comme un mélange de méthanol et de CO.

Si la réaction de REPPE au méthanol est connue depuis longtemps⁽⁵⁷⁾ et est maintenant performante⁽⁶⁶⁾, au moment où nous commençons nos travaux, seul SNEEDEN et Coll.⁽⁷⁰⁾ en 1983 avaient obtenu des résultats à partir du formiate de méthyle avec des catalyseurs au Ruthénium.

Depuis, un certain nombre de travaux ont été publiés, utilisant différents métaux comme catalyseurs.

Le tableau suivant résume ces résultats :

Tableau n° 3 : Hydroestérification avec des formiates d'alkyle

Catalyseur	Promoteur	HCO ₂ R R=	Oléfine	P (bar)	T (°C)	t (h)	TTU (%)	S (%)	A (h ⁻¹)	Ref (n°)
Re ₂ (CO) ₁₀	-	CH ₃	C ₂ H ₄	90	230	20	7	54	18	24
Co(CO) ₄ PPN	-	CH ₃	C ₂ H ₄	90	230	20	22	75	53	24
Ru ₃ (CO) ₁₂ +Co(acac) ₂	PBu ₃	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₀	-	200	10	70	70	0,6	71
Ru ₃ (CO) ₁₂ +PdCl ₂	PBu ₃	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₀	-	200	10	18	26	0,2	71
Ru ₃ (CO) ₁₂ +RhCl ₃	PBu ₃	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₀	-	200	10	0	-	-	71
IrCl ₃	CH ₃ I+CH ₃ PhSO ₃ H	CH ₃	C ₂ H ₄	27	200	0,5	20	30	61	72
PdCl ₂ +CuCl ₂	HCl+O ₂ +CO ^a	CH ₃	1-C ₈ H ₁₆	1	25	46	60	-	0,2	73
Pd(dba) ₂	dppb	n-C ₄ H ₉	1-C ₁₀ H ₂₀	82 ^b	150	72	50	-	0,2	74
RuH ₂ (PPh ₃) ₄	-	CH ₃	C ₂ H ₄	40	90	23	5	-	0,3	75
RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	-	CH ₃	C ₂ H ₄	20	190	18	3	-	16	70
RuCl ₃	-	CH ₃	C ₂ H ₄	20	190	18	11	-	9	70
Ru ₃ (CO) ₁₂	-	CH ₃	C ₂ H ₄	90	230	20	92	92	77	24
Ru ₃ (CO) ₁₂	P(Bu) ₃	C ₂ H ₅	1-C ₅ H ₁₀	-	200	10	10	12	0,2	71
Ru ₃ (CO) ₁₂	(CH ₃) ₃ NO, 2H ₂ O	CH ₂ Ph	C ₆ H ₁₀	20 ^c	200	6	68	-	4	76

^a 1 atm

^b 82 bar CO

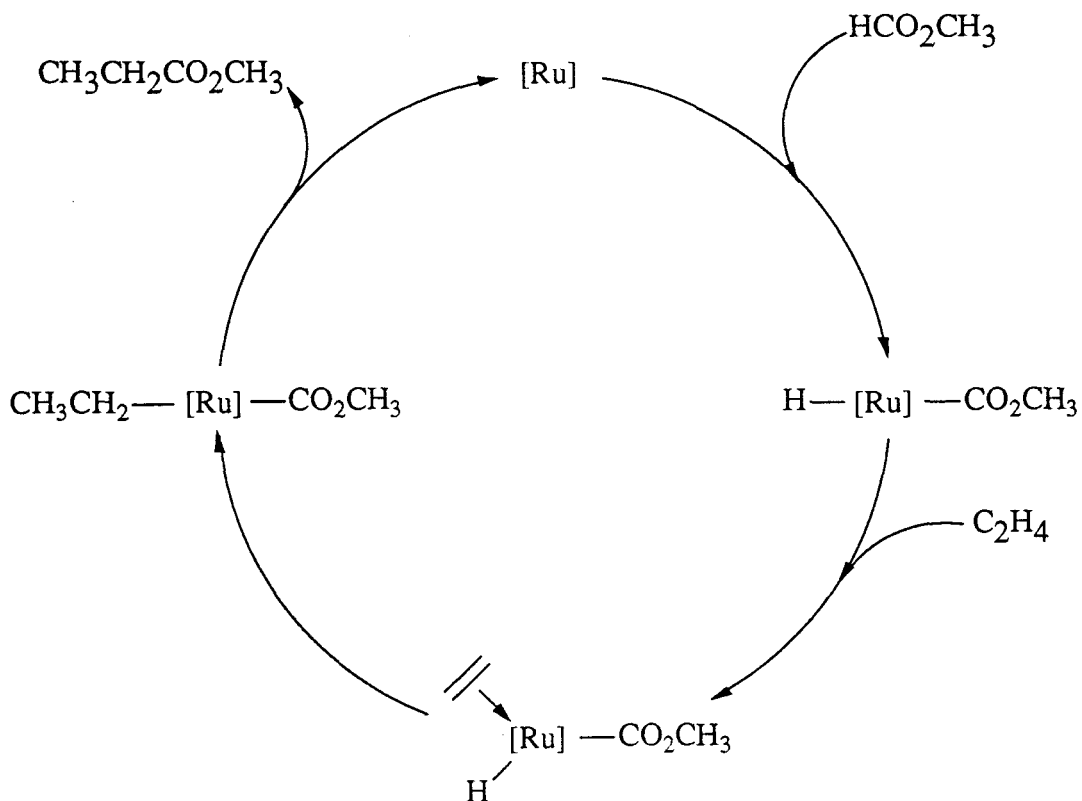
^c 20 bar CO

A la vue de ce tableau, le Ruthénium semble le catalyseur le plus actif des métaux testés, à condition de travailler à des températures d'environ 190°C.

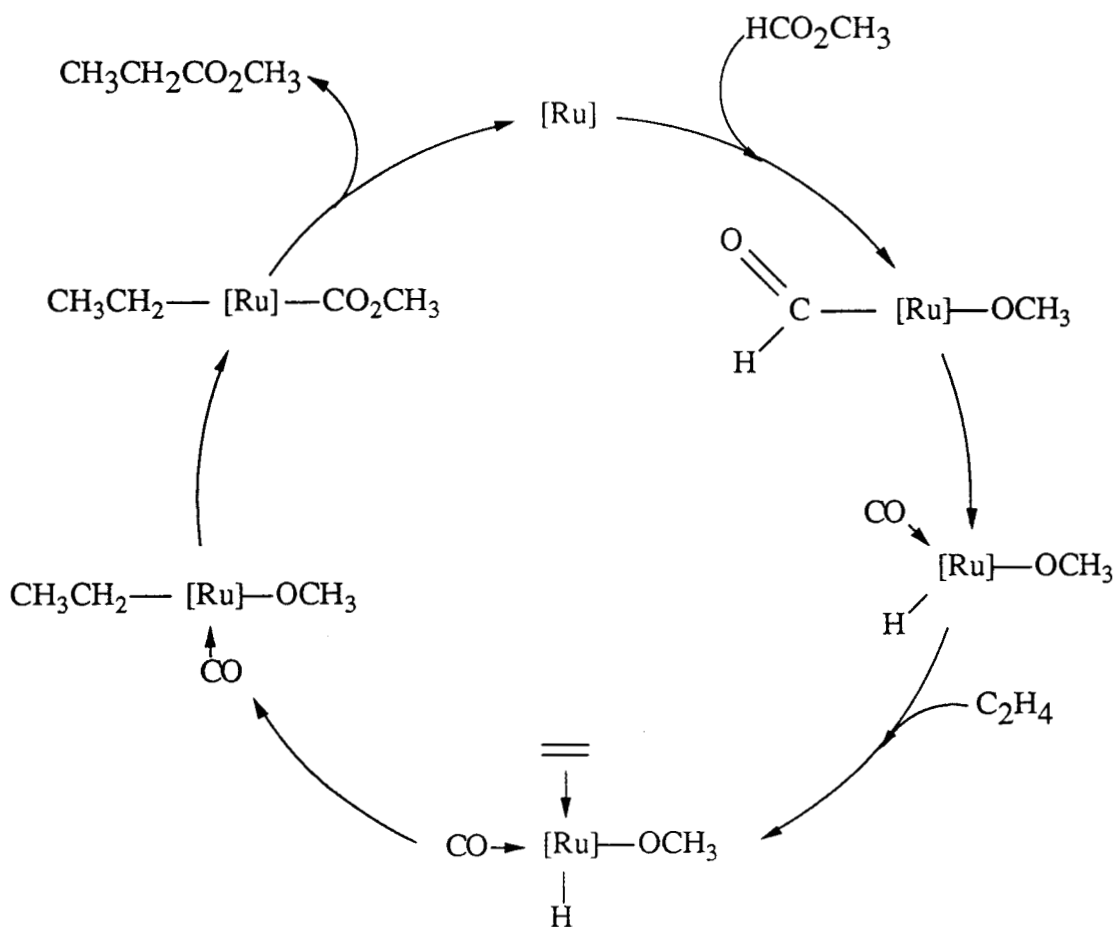
La nature du complexe ruthénié ne semble pas être primordiale. En revanche, l'addition de promoteur (phosphine, oxyde d'amine) améliore considérablement l'activité catalytique. De même, une pression de CO s'avère parfois nécessaire.

Pour rendre compte de la synthèse du propionate de méthyle, deux mécanismes ne faisant intervenir que les étapes essentielles ont été proposés.

Puisque l'apport de CO réduit considérablement l'activité de l'hydroestérification KEIM et Coll.⁽²⁴⁾ supposent une activation de la liaison C-H du formiate de méthyle.



KONDO et Coll.⁽⁷⁶⁾, pour leur part, aboutissent à la conclusion inverse. En effet, une pression de CO est indispensable au formiate de méthyle. De plus, la substitution de ce dernier par un alcool et du CO conduit à une réaction aussi performante.



Il semble que ce soit la nature du précurseur catalytique qui oriente la réaction vers l'un ou l'autre des mécanismes⁽³⁾.

Toutefois, ils restent encore hypothétiques car aucun intermédiaire n'a été isolé.

Avec d'autres métaux comme le Cobalt⁽⁷⁷⁾, l'Iridium⁽⁷⁸⁾, le Platine⁽⁷⁹⁾, le Rhodium⁽⁸⁰⁾ ou le Palladium⁽⁸¹⁾, la synthèse et la caractérisation de $H-[M]-CO_2CH_3$, obtenu par activation directe du formiate de méthyle ou du méthanol et CO a été décrite. Toutefois, il faut signaler qu'aucune espèce $H-[Ru]-CO_2CH_3$ résultant de l'activation directe du formiate de méthyle n'a encore été caractérisée.

Cette analyse bibliographique permet de montrer l'intérêt scientifique et industriel du formiate de méthyle. Cet intérêt est lié aux nombreuses voies d'accès à ce produit, la plus importante étant la carbonylation du méthanol, mais aussi à ses potentialités en synthèse organique.

Parmi celles-ci, nous étudierons plus particulièrement l'hydroestérification des oléfines.

Références

- (1) Brit Patent 252 842 pour BASF.
- (2) KAPLAN L.J. Chem Eng. (1982) 89, 71.
- (3) LEE J.S., KIM J.C., KIM Y.G; Appl Catal. (1990) 57, 1-30.
- (4) JENNER G., BITSIG. J. Mol. Catal. (1988) 45, 235-246.
- (5) HEAD R.A., TABB M.I. J. Mol. Catal. (1984) 26, 149-158.
- (6) DARENSBOURG D.J., GRAY R.L., OVALLES C., PALA M. J. Mol. Catal. (1985) 29, 285-290.
- (7) Eur. Pat. 104 875 (1984) pour B.P.
- (8) DARENSBOURG D.J., OVALLE C. J. Am. Chem. Soc. (1984) 106, 3750-3754.
- (9) INOUE Y. SASAKI Y. HASHIMOTO H. J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1975) 718-9.
- (10) EVANS G.O., NEWELL C.J. Inorganica Chimica Acta. (1972) 31, L387-9.
- (11) KOLOMNIKOV I.S., VOL'PIN M.E., LOBEEVA T.S. Izv Akad Nauk. SSSR Ser Khim (1972) 2329-30.
- (12) MORIKAWA Y., GOTO T., MORO-AKA Y., IKAWA T. Chem. Lett. (1982) 1669.
- (13) US Pat. 4 052 424 (1977).
- (14) MIYAZAKI E., KOJIMA I. ORITA M. J.Chem. Soc. Chem. Comm (1985) 108.
- (15) Jpn Pat. J.S. 3068-716 (1978) DAICEL KK.
- (16) US Pat. 4 149 009 (1979).
- (17) Eur. Pat. Appl. 60 718 (1982), B.P. Chemicals
- (18) SMITH T.A. , ALPIN R.P., MAITLIS P. J. Organomet. Chem. (1985) 291 C13.
- (19) KOTONSKI W. Chem. Tech. (Berlin) (1967) 19, 418.
- (20) AI. M. Appl. Catal. (1984) 9, 371.
- (21) BRADLEY J.S. J. Am. Chem. Soc. (1979) 101, 7419.
- (22) RATHKE J.W., FEDER H.M. J. Am. Chem. Soc. (1978) 100, 3623.
- (23) KEIM W., BERGER M., SCHUPP J. J. Catal. (1980) 61, 359.
- (24) KEIM W., BECKER. J. J. Mol. Catal. (1989) 54, 96.
- (25) LYNN J.B., HOMBERG. O.A., SINGLETON AH. US Pat. 3 907 884 (1975)
- (26) HOHENSCHUTZ H., STROHMEYER M., RAUCH K. Ger. Pat. 2 407 157 (1976)
- (27) HOHENSCHUTZ H., SCHMIDT J., KIEFER H. Ger. Offen 2 744 313 (1979)
- (28) CHRISTANSEN J. US Pat. 1 302 011 (1919)
- (29) EVANS J.W., CANT NW., TRIMM DL., WAINWRIGHT MS. Appl. Catal. (1983) 6, 355.
- (30) BRACA G., GUAINAI G., RASPOLLI A.M., SBRANA G., VALENTINI G. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. (1984) 23, 409.

- (31) KHERADMAND H., KIENNEMANN A., JENNER G.
J. Organometal. Chem. (1983) 251, 339.
- (32) VANHOYE D., MELLOUL S., CASTANET Y., MORTREUX A., PETIT F.
Angew. Chem. Int Ed Eng (1988) 100, 711.
- (33) MELLOUL S., SEUILLET B., CASTANET Y., MORTREUX A. PETIT F.
J. Mol. Catal. (1990) 60(3), L15.
- (34) KIEFER H., LANG H. Ullmann's Enzyklopaedi der Technischen Chemie Vol. 11
4th Ed. Verlag Chemie, Weinheim, P703.
- (35) Jpn Pat 122 321 (1981) Mitsubishi Chemicals Co
- (36) GRIGNARD V., URBAIN E. Compt Rend (1919) 169, 1074.
- (37) GRIGNARD V., URBAIN E. Compt Rend (1919) 163, (1143).
- (38) FENTON D.M., OLIVER K.L. Chemtech. (1972) 4, 221.
- (39) KONDO K., SONODA N., SAKURAI H. Tett. Lett. (1974) 803.
- (40) RÖPER M., ELVEVOLL E.O., LÜTGENDORF M.
Erdel Kohle, Erdgas Petrochem (1985) 38.
- (41) US Pat. 3 839 428 (1970), Japan Gas Chem. Co.
- (42) SCHRECK D.J., BUSBY D.C., WEGMAN R.W. J. Mol. Catal. (1988) 47, 117.
- (43) PRUETT R.L., KACMARCIC R.T., Organometallics (1982) 1, 1693.
- (44) Jpn Pat. 83 439 (1981) Halcon SD Group.
- (45) Ger. Pat. 3 046 899 (1981) Mitsubishi Gas Chem. Co.
- (46) IRARASHI T. Chem. Econ. Eng. Rev., (1980) 12, 31.
- (47) GREEN M.J. Eur. Pat. 115 387 B.P. Chemicals (1987).
- (48) ZAHALKA H.A., ALPER H. Tett. Lett., (1987) 28(20) 2215.
- (49) ZAHALKA H.A., ALPER H., SASSON Y. Organometallics (1986) 5, 2497.
- (50) SANDNER M.R., TRECKER D.J. J. Org. Chem., (1973) 38(22), 3954.
- (51) MATTHEWS J.S., KETTER D.C., HALL R.F. J. Org. Chem., (1970) 35(5) 1694.
- (52) JENNER G., NAHMED E.L., LEISMANN H.
J. Organometal. Chem. (1990) 387, 315.
- (53) KEISTER J.B., GENTILE R. J. Organometal. Chem., (1981) 222, 143.
- (54) KONDO T., TANTAYANON S. TSUJI Y., WATANABE Y.
Tetrahedron. Lett., (1989) 30(31) 4137.
- (55) FALBE, New synthesis with carbon monoxide chap.3.
- (56) RYANG J. Org. Chem., (1973) 38, 62.
- (57) REPPE W. Liebigs Ann. Chem., (1953) 582, 1.
- (58) KNIFTON J.F; J. Org. Chem., (1976) 41(5) 793.
- (59) FENTON D.M; J. Org. Chem. (1973) 38(18) 3192.
- (60) KNIFTON J.F; J. Org. Chem., (1976) 41(17) 2885.
- (61) CAVINATO G., TONIOLO L; J. Mol. Catal. (1979) 6, 111.

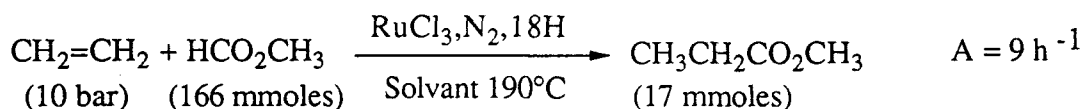
- (62) HIDAI M., FUKUOKA A., KOYASU Y., UCHIDA Y.
J. Mol. Catal. (1986) 35, 29.
- (63) JENNER G., BITSIG G. J. Mol. Catal. (1987) 40, 71.
- (64) ISNARD P., DENISE B., SNEEDEN R.P.A., COGNION J.M., DURVUAL P.
J. Organomet. Chem. (1982) 240, 169.
- (65) BEHR A., KANNE U., KEIM W. J. Mol. Catal. (1986) 35, 19.
- (66) HIDAI M., KOYASU Y., CHIKANARI K., UCHIDA Y.
J. Mol. Catal. (1987) 243.
- (67) ORCHIN M., WENDER J.
Catalysis Vol.5, p1 Reinhold Pat. Corp New York (1957).
- (68) PIACENTI F., BIANCHI M., LAZZARONI R., Chim. Ind. (1968) 50(3) 318.
- (69) KEHOE, J. Org. Chem. (1970) 35, 2846.
- (70) ISNARD P., DENISE B., SNEEDEN R.P.A., COGNION J.M., DURUAL P.
J. Organomet. Chem. (1983) 256, 135.
- (71) NAHMED L.M., JENNER G. J. Mol. Catal. (1990) 59 L15.
- (72) DRURY D.J., Eur. Pat. 0 106 656 BP Chemicals (1986).
- (73) MLEKUZ M., JOO F., ALPER H. Organometallics (1987) 6 (7), 1591.
- (74) LIN I.J.B., ALPER H; J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1989), 248.
- (75) UEDA W., YOKOYAMA T., MORIKAWA Y., MORO-OKA Y. IKAWA T.
J. Mol. Catal. (1988) 44, 197.
- (76) KONDO T., YOSHII S., TSUJI Y., WATANABE Y. J. Mol. Catal. (1989) 50, 31.
- (77) MILSTEIN D., J. Am. Chem. Soc. (1982) 104, 6150.
- (78) LILGA M.A., BERS J.A. J. Organomet. Chem. (1985) 4, 590.
- (79) BRYNDZA H.E. J. Organomet. Chem. (1985) 4, 1686.
- (80) BURK P.L. J. Organomet. Chem. (1984) 3, 493.
- (81) HECK R.F. J. Am. Chem. Soc. (1969) 90, 5518.

CHAPITRE II

HYDROESTERIFICATION DES OLEFINES CATALYSEE PAR DES COMPLEXES DU RUTHENIUM.

MISE AU POINT ET OPTIMISATION DU SYSTEME CATALYTIQUE

Contrairement à l'hydroestérification avec des alcools, celle avec des formiates d'alkyle n'a été décrite qu'en 1983⁽¹⁾.



Il apparaît que le solvant a un rôle essentiel. Alors que dans le toluène la réaction n'a pas lieu, l'adjonction de NMP ou de DMF permet une conversion du formiate de méthyle de 10,6% ou 5,8%.

Puisque cette publication était la seule dont nous disposions au début de nos travaux, nous avons tout d'abord cherché le meilleur solvant de la réaction avant d'en optimiser les autres composants.

Toutefois, avant d'entreprendre ce travail, il nous semble bon de définir les conventions de calcul qui seront utilisées.

I. CONVENTIONS ET METHODES DE CALCUL

I. 1. Conventions utilisées

La température et la pression sont exprimées en degrés Celsius et en bar.

La durée de réaction, exprimée en heures, est initialisée à la température de réaction.

I. 2. Méthodes de calcul

I. 2. 1 Activité catalytique

$$A = \frac{\text{nombre de moles de produit A}}{\text{nombre de moles de catalyseur} \times \text{durée}}$$

Elle s'exprime donc en h^{-1}

I. 2. 2 Sélectivité

$$S = \frac{\text{nombre de moles de produit A}}{\text{nombre de moles de produit total}} \times 100$$

S s'exprime donc en %

Dans le cas d'oléfines dissymétriques, on peut synthétiser plusieurs esters. Nous définirons donc la sélectivité comme :

$$S = \frac{\text{nombre de moles d'ester A}}{\text{nombre de moles total d'ester}} \times 100$$

I. 2. 3 Taux de transformation global

$$\text{TTG} = \frac{(\text{nombre de moles de substrat initial}) - (\text{nombre de moles de substrat final})}{\text{nombre de moles de substrat initial}} \times 100$$

I. 2. 4 Taux de transformation utile

$$\text{TTU} = \frac{\text{nombre de moles de produit A}}{\text{nombre de moles de substrat}} \times 100$$

Le calcul des taux de transformation est basé sur le réactif minoritaire du système (le formiate de méthyle dans notre cas).

Les résultats obtenus dépendent fortement du processus de récupération des produits.

Si on prend le soin de refroidir l'autoclave avant de le dégazer et d'en analyser le contenu, on pourra considérer les résultats comme corrects car l'erreur commise sur un bilan matière n'excède pas 5%.

Si par contre, on analyse le contenu de l'autoclave encore très chaud en utilisant la vanne de prélèvement, les résultats sont éronnés puisqu'une distillation a lieu dans le tuyau de prélèvement exaltant ainsi la quantité de produits légers (formiate de méthyle $E_b=33^\circ\text{C}$) dont la récupération n'est peut être pas parfaite. Si cette méthode ne reflète pas la réalité au coeur de l'autoclave, elle n'en reste pas moins parfaitement reproductible.

D'autre part, le taux de transformation utile est calculé par rapport à la quantité de formiate de méthyle. Lors du premier prélèvement, elle est connue, mais ce n'est plus le cas pour les suivants. Comme il est impossible de connaître la quantité de formiate de méthyle restant dans l'autoclave, nous calculerons les TTU par rapport à sa valeur initiale. De ce fait, les TTU obtenus par cette méthode sont inférieurs à leur valeur réelle.

La méthode des prélèvements donne donc des résultats (TTU) plus faibles que celle du refroidissement et dégazage.

II. HYDROESTERIFICATION DE L'ETHYLENE AVEC DU FORMIATE DE METHYLE

Les conventions de calcul étant définies, nous pouvons nous consacrer à l'optimisation du système catalytique.

II. 1. Choix du solvant

Le tableau suivant résume les solvants testés :

Tableau n° 1 : Influence du solvant (a).

Essai n°	Solvant	Durée (h)	TTU propio (%)	S propio (%)	A propio (h ⁻¹)	TTU MeOH (%)
1	Formiate	2	0	-	-	31,6
2	Acétone	10	0	-	-	-
3	Toluène	10	0	-	-	48,9
4	THF	10	0	-	-	-
5	NMP	10	37,3	56,4	83	4,5
6	DMA	10	42,6	79,1	95	5,8
7	DMF	10	37,6	87,4	84	1,2
8(b)	DMF	2	53,8	88,5	600	1,5
9(b)	NMP	2	18,3	73,2	205	10,4
10(c)	DMF	1	61,4	91,6	1370	1,1
11(c)	NMP	1	8,9	70,1	200	0,7

(a) RuCl₃, 3H₂O (0,11 mmole) I₂ (0,22 mmole) Solvant (30 cc)
HCO₂CH₃ (266 m moles 16 cc) P=55 bar d'Ethylène T=180°C

(b) T=190°C

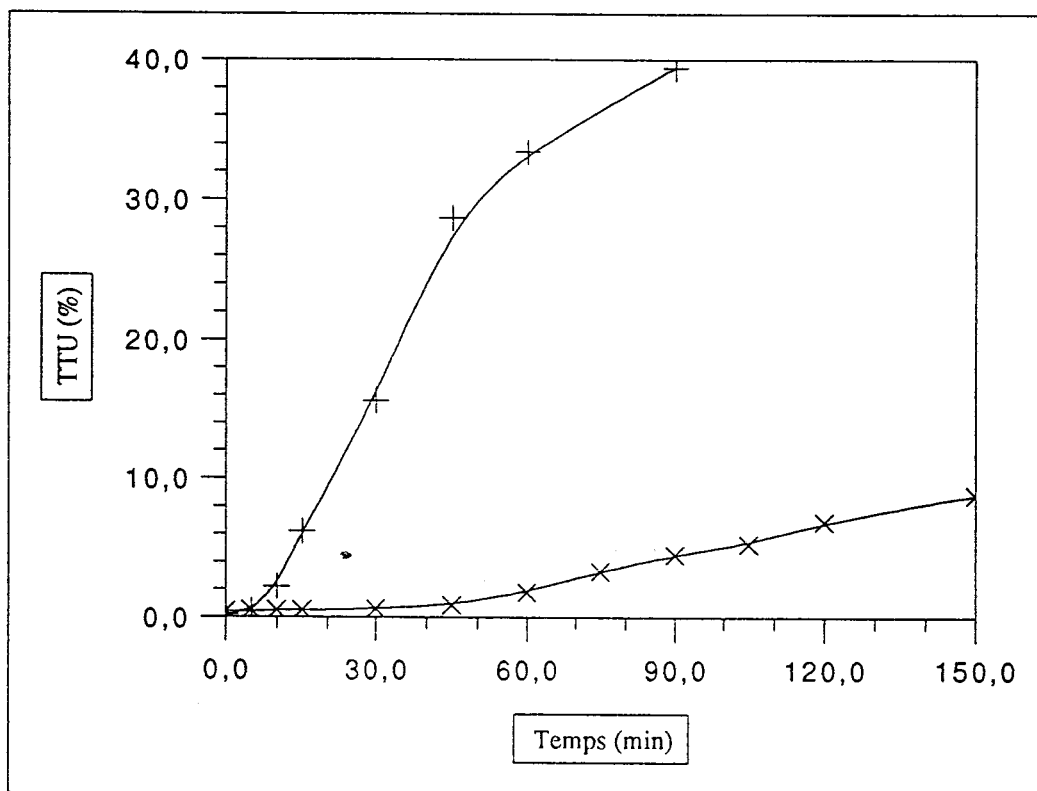
(c) HI (0,22 mmole) ; T=190°C

Il ressort de ce tableau que la présence d'un solvant est indispensable. En effet les tests effectués dans le formiate de méthyle, considéré comme solvant et réactif se sont révélés totalement négatifs (essai n° 1). Il en est de même si le solvant utilisé est le toluène ou l'acétone (essai n° 2,3). Sur ce point, nous rejoignons les observations de SNEEDENI et Coll⁽¹⁾.

En revanche, avec la NMP ou le DMF, l'éthylène est hydroestérifié mais avec des cinétiques différentes. Ainsi, après 10 heures à 180°C la NMP paraît aussi active que le DMF (n° 5,7). En revanche, à 190°C si la durée de la réaction est abaissée à 1 heure, la catalyse dans le DMF devient 7 fois plus actif que la NMP, et la sélectivité est plus élevée dans le DMF (# 85%) que dans la NMP (# 70%) (n° 10,11).

Afin de confirmer ces constatations, nous avons effectué un suivi cinétique de la réaction. Pour cela, nous avons injecté le formiate de méthyle quand l'autoclave a atteint sa température de consigne.

Courbe n°1: Comparaison NMP/DMF



× NMP + DMF

RuCl₃ (0,11 mmole) PhI + N(Et)₃ (0,22 mmole) Solvant (30 cc)
HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) T=180°C P=55 bar d'Éthylène

Comme on peut le constater, la réaction présente une période d'induction d'environ 10 minutes dans le DMF et de 1 heure dans la NMP.

Ces deux courbes expliquent donc bien pourquoi une telle différence d'activité est observée pour des faibles durées réactionnelles et pourquoi cet écart tend à se combler avec le

Le DMF, plus actif et sélectif que les autres solvants, sera donc systématiquement utilisé.

II. 2 Nature du promoteur

Dans de nombreuses réactions, par exemple la carbonylation du méthanol en acide acétique ou de l'acétate de méthyle en anhydride acétique⁽²⁾, la présence de promoteurs halogénés est souvent bénéfique, voire indispensable.

Ne connaissant pas le mécanisme réactionnel exact de l'hydroestérification, il nous a toutefois semblé intéressant de tester quelques promoteurs halogénés, étant donné les similitudes possibles entre ces réactions.

Tableau n°2: Influence du promoteur^(a).

Essai n°	Promoteur	Durée (h)	TTU _{propio} (%)	S _{propio} (%)	A _{propio} (h ⁻¹)	TTU _{MeOH} (%)
12	-	1	6	20	135	22,7
13	LiI	2	14,4	20	160	53,8
14	NaI	2	18,2	21,9	205	62,2
15 ^(b)	NaI + HI	1	38,2	56	850	20,4
10	HI	1	61,3	91,6	1370	1,1
16	HCl	1	8,9	28,7	230	20,1
8	I ₂	2	53,8	88,5	600	1,5
17	CH ₃ I	1	52,5	91,3	1170	1,5
18	"	2	61,5	93,9	685	1,2
19	C ₂ H ₅ I	1	60,7	92,6	1355	1,9
20	1-Iodobutane	1	67,5	93,9	1505	1
21	PhI	1	65	84,3	1450	2,5

(a) RuCl₃, 3H₂O (0,11 mmole) Promoteur (0,22 mmole) DMF (30 cc)
HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) T=190°C P=55 bar d'Ethylène
(b) 0,11 mmole LiI et 0,11 mmole HI

En l'absence de promoteur (n° 12), une catalyse aboutissant à de très médiocres résultats, a lieu. La présence d'un promoteur semble donc être indispensable au bon déroulement de la réaction.

Dans le cas d'un iodure ionique comme LiI ou NaI (n° 13,14), les résultats sont un peu meilleurs mais toujours décevants. La sélectivité, en particulier, est très médiocre, la

majeure partie du formiate de méthyle se transformant en méthanol + CO (TTU # 60% S# 75%).

On note, en revanche une nette amélioration de l'activité en utilisant un mélange équimolaire d'iodure covalent et ionique (n° 15). Avec un iodure covalent seul, la progression est encore plus nette (n° 10, 17, 19, 20, 21).

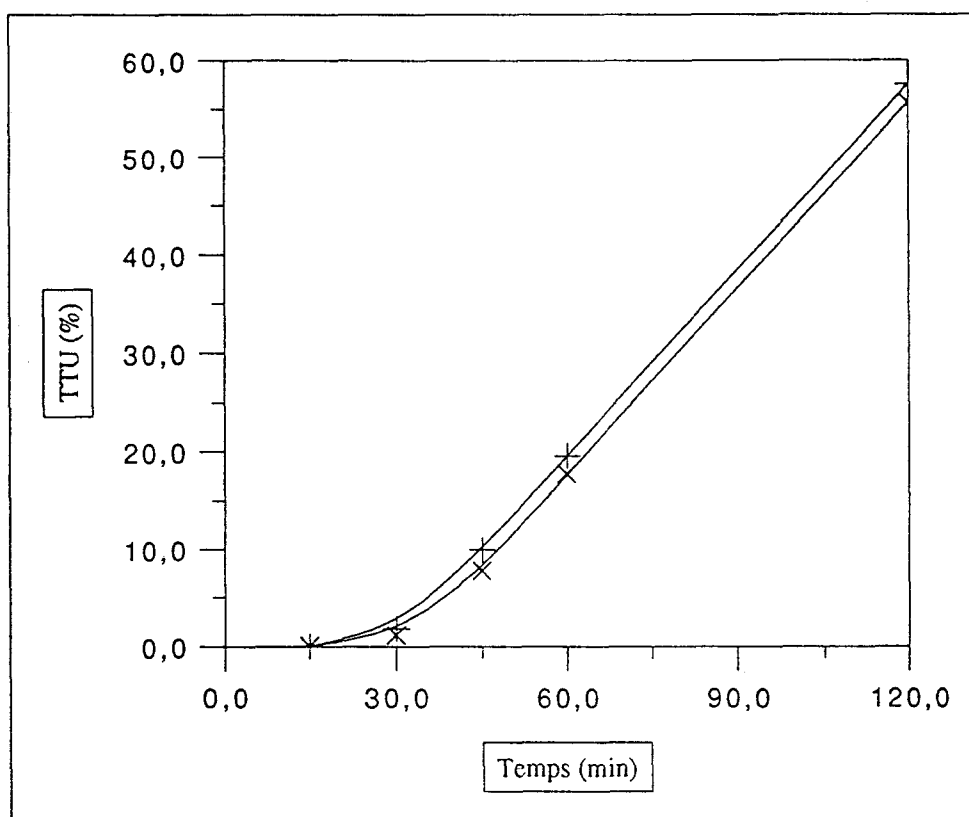
L'activité catalytique est donc décuplée par la simple présence d'un iodure covalent et la sélectivité devient excellente (# 90%). Ces résultats ont été confirmés par la suite⁽³⁾.

De plus, il est possible d'orienter la réaction vers la synthèse du propionate de méthyle ou du méthanol en modifiant le caractère ionique du promoteur.

Si on utilise un chlorure covalent, les résultats sont à nouveaux décevants (n° 16).

Avec RuCl_3 , le promoteur halogéné doit être un iodure covalent de type RI où R est une chaîne carbonée dont la longueur n'a que peu d'importance. Ce fait a été confirmé par une étude cinétique :

Courbe n°3: Comparaison HI/PhI



× PhI + HI

RuCl₃ (0,11 mmole) Promoteur (0,22 mmole) DMF (30 cc)
HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) T=180°C P=55 bar d'Ethylène

II. 3. Nature du précurseur catalytique.

Nous avons testé tous les métaux du groupe VIII A en présence ou en l'absence de promoteurs halogénés. Notre effort a plus particulièrement été orienté vers les complexes du Ruthénium.

Tableau n°3: Les complexes n'activant pas l'hydroestérification(a)

Essai	Catalyseur	Promoteur	Durée (h)	Propionate de Méthyle			Méthanol		
				TTU (%)	S (%)	A (h ⁻¹)	TTU (%)	S (%)	A (h ⁻¹)
22	NiCl ₂	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	1	0	-	-	0	-	-
	"	"	3	0	-	-	14,1	93,4	105
23	"	-	1	0	-	-	2,2	93,8	50
	"	-	3	0	-	-	57,2	96,7	425
24	PdCl ₂	PhI	1	0	-	-	1,9	99,9	40
	"	"	3	0,1	0,5	1	14	68,4	105
25	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	CH ₃ I	1	0,1	-	2	0,4	45,8	10
	"	"	2	0,2	-	2	1,2	64,4	15
	"	"	3	0,2	1,3	2	2	13	15
26	PtCl ₂	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	1	0	-	-	12,3	90,7	275
	"	"	3	0	-	-	43,2	95,9	320
27	"	-	1	0	-	-	2,2	88,7	50
	"	-	3	0	-	-	29,3	97,3	220
28	PtCl ₂ (PPh ₃) ₂	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	1	0	-	-	0,9	72,1	20
	"	"	3	0	-	-	17,3	92,7	130
29	CoCl ₂	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	1	0	-	-	1,1	79,9	25
	"	"	3	0	-	-	3,8	87,3	30
30	"	-	1	0	-	-	3	83,2	65
	"	-	3	0	-	-	9,3	89,1	70
31	Co ₂ (CO) ₈	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	1	0	-	-	1	84,7	20
	"	"	3	0	-	-	16,7	92,9	125
32	"	-	1	0	-	-	2,8	86,3	60
	"	-	3	0	-	-	7,5	90,1	55
33	RhCl ₃	PhI	1	0	-	-	0	-	-
	"	"	3	0,3	2,8	2	5,4	50,8	40
34	RhL ₂ Cl ₂ (CO) ₄	CH ₃ I	1	0,1	-	2	1	41,3	20
	"	"	2	0,2	-	2	49,1	96,6	550
35	IrCl ₃	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	1	0,2	-	2	0	-	-
	"	"	3	0,3	-	2	1	72,7	7
36	IrClCO(PPh ₃) ₂	PhI	1	1,9	31,1	40	3,3	54,5	75

Essai n°	Catalyseur	Promoteur	Durée (h)	Propionate de Méthyle			Méthanol		
				TTU (%)	S (%)	A (h ⁻¹)	TTU (%)	S (%)	A (h ⁻¹)
37	FeCl ₃	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	1	0,1	2,3	2	4,3	90,1	95
	"	"	3	0,1	0,2	1	65,4	98,8	485
38	"	-	1	0	-	-	3,3	99,5	75
	"	-	3	0	-	-	46,2	99,5	345
39	Fe(NO) ₂ Cl	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	1	0	-	-	0,5	97,8	10
	"	-	1	0	-	-	0,3	98,3	5
40	OsCl ₃	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	0	0	-	-	27,7	-	-
	"	"	1	0	-	-	94,3	-	1495
41	"	-	1	0	-	-	80,3	-	2090
	"	-	2	0	-	-	88,4	-	985
42(b)	Os(NH ₄) ₂ Br ₆	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	0,5	0	-	-	67,9	99,9	7275
	"	"	1	0	-	-	93,1	99,9	4760
43(b)	"	-	0,5	0	-	-	34	99,9	3960
	"	-	1	0	-	-	80,5	99,9	4285

(a) Catalyseur (0,11 mmole) Promoteur (0,22 mmole) DMF (30 cc)
HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) T=190°C P=55 bar d'Éthylène
(b) 45 μ moles Os(NH₄)₂Br₆

Tous les métaux ayant 9 ou 10 électrons (colonne du Co ou du Ni) ainsi que le Fer se sont révélés inactifs en hydroestérification et ce, quels que soient les promoteurs ou les ligands utilisés. Par contre, ces catalyseurs permettent, avec des cinétiques différentes la décarbonylation du formiate de méthyle en méthanol et CO. Exception faite de l'osmium, les activités catalytiques dépendent du métal et restent faibles bien qu'elles soient souvent supérieures à celles citées dans la littérature (Chap I, P 9).

En effet le système catalytique à l'osmium active la décarbonylation du formiate de méthyle (7275 h⁻¹). Il devient donc très intéressant d'en affiner les conditions opératoires (Chap. V p 140).

Le ruthénium, semblant être le métal de choix pour cette hydroestérification, nous avons poursuivi notre étude en faisant varier la nature du complexe du ruthénium de départ (Tableau n° 4 p 33).

Tableau n°4: Complexes du ruthénium activant l'hydroestérification(a).

Essai	Catalyseur	Promoteur	Durée (h)	Propionate de Méthyle			Méthanol		
				TTU (%)	S (%)	A (h ⁻¹)	TTU (%)	S (%)	A (h ⁻¹)
44	RuCl ₃ , 3H ₂ O	-	1	6	20	135	0	-	-
45(b)	"	PhI	1	64,5	84,3	1450	2,5	-	55
46	"	"	1	48,4	93,5	1080	1,8	-	40
47	"	HCl	1	8,9	28,7	230	18,6	62,1	480
48(b)	"	PhCl	1	9,6	51,1	205	8,7	46,4	185
49(b)	"	PhBr	1	9,1	68,5	195	3,8	28,7	80
50(b)	RuBr ₃	-	1	9,4	32,2	195	18,1	61,9	380
51(b)	"	PhI	1	42,3	90,7	935	0,8	1,7	17
52(b)	"	PhBr	1	10,7	44,4	240	12,2	50,4	270
53(b)	"	PhCl	1	8,3	31	175	16,8	62,8	350
54	RuI ₃	-	1	2,9	6,5	65	35,7	88,5	795
55	"	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	1	4	13,5	90	23,5	82,7	525
56	"	N(Bu) ₄ ⁺ Cl ⁻	1	46,5	92,1	1040	0	-	-
	"	"	2	56,2	91,5	625	0	-	-
	"	"	3	60,7	91,5	450	0	-	-
57	RuO ₂	CH ₃ I	1	7	24	155	19	65,2	425
	"	"	2	7,2	12,3	80	45,9	78,1	510
58	Ru ₃ (CO) ₁₂	PhI	1	12	80,5	265	1,1	7,2	25
	"	"	2	14,8	28,6	145	31,7	61,3	315
59	"	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	1	33,6	97,3	750	0	-	-
	"	"	2	34	67,6	380	13,9	25,3	155
60	(RuCl ₂ (CO) ₃) ₂	CH ₃ I	1	45,1	86,6	1005	0	-	-
	"	"	2	60,9	90,6	680	0	-	-
	"	"	3	69	89,5	515	0	-	-
61(b)	"	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	1	63,3	96,2	1410	0	-	-
62	(Ru(NH ₃) ₅ Cl)Cl ₂	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	1	33,7	95,9	750	0	-	-
	"	"	2	53,7	95,8	600	0	-	-
	"	"	3	59,7	-	445	0	-	-
63	"	-	1	0,2	-	4	0	-	-
	"	-	2	1,3	50,1	15	1,2	48,2	-
	"	-	3	19,9	90,3	145	1,5	5,5	-

Essai	Catalyseur	Promoteur	Durée (h)	Propionate de méthyle			Méthanol		
				TTU (%)	S (%)	A (h ⁻¹)	TTU (%)	S (%)	A (h ⁻¹)
64	Ru(NH ₃) ₆ Cl ₃	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	0	25,4	-	-	0,4	-	-
	190°C	"	1	27,9	35,6	55	46,3	60,4	1025
	"	"	2	27,9	31,3	30	53,5	63,7	590
65	"	-	1	9,9	10,5	220	69,2	85,5	1545
	"	-	2	9,9	8,8	110	82	88,2	915
66	170°C	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	0,5	23,7	94,5	1060	0,6	3,2	15
	"	"	1	28,3	88	630	2,8	10	60
	"	"	2	30,3	67,1	340	13,6	28,9	150
67	150°C	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	0,5	3,8	96,3	170	0	-	-
	"	"	1	9,8	96,4	220	0	-	-
	"	"	2	29,8	96,2	330	0	-	-
	"	"	3	32,4	95,5	240	0,4	0,9	3
68	RuHCICO(PPh ₃) ₂	-	1	0,4	1,1	10	31,4	90,5	700
69	"	I ₂	1	4,1	27,9	90	8,9	60,9	200
70	"	HI	1	1,8	32,5	40	2,5	44,4	55
71	"	CH ₃ I	1	3,8	60,9	85	1,6	25,6	35
	"	"	2	3,9	22,4	45	10,3	59,3	115
	"	"	3	3,9	9,2	30	32,8	77,7	245

(a) Catalyseur (0,11 mmole) Promoteur (0,22 mmole) DMF (30 cc)
HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) T=190°C P=55 bar d'Éthylène
(b) Analyse après refroidissement et dégazage ; pas de prélèvement

Le seul métal qui catalyse la réaction d'hydroestérification apparaît bien être le ruthénium.

L'influence bénéfique du promoteur halogéné (Chap II p 28 tableau n° 2) est vérifiée quel que soit le sel ou le complexe de Ruthénium utilisé. Cependant, ce dérivé halogéné ne doit pas être choisi au hasard. Ainsi si le catalyseur est RuCl₃, un iodure active la réaction alors qu'un chlorure est sans effet. En revanche, avec RuI₃, un chlorure est plus efficace qu'un iodure et RuBr₃ n'est actif qu'en présence d'un iodure (n° 44 à 56).

On en déduit donc que le système catalytique doit contenir un iodure et un autre halogénure pour être efficace.

Cette condition sur le promoteur étant remplie, la nature du complexe de départ influe sur la réactivité du système. Le meilleur catalyseur est RuCl₃ mais les résultats obtenus avec les autres catalyseurs comme RuI₃, RuBr₃, Ru₃(CO)₁₂, [RuCl₂(CO)₃]₂, [Ru(NH₃)₅Cl]Cl₂ ou

$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ sont assez voisins. On peut donc dire que la quasi-totalité des catalyseurs à base de ruthénium activent la réaction d'hydroestérification à la condition toutefois qu'ils ne contiennent pas de phosphine. En effet, un complexe tel que $\text{RuHClCO}(\text{PPh}_3)_3$ est inerte et ce quel que soit le promoteur.

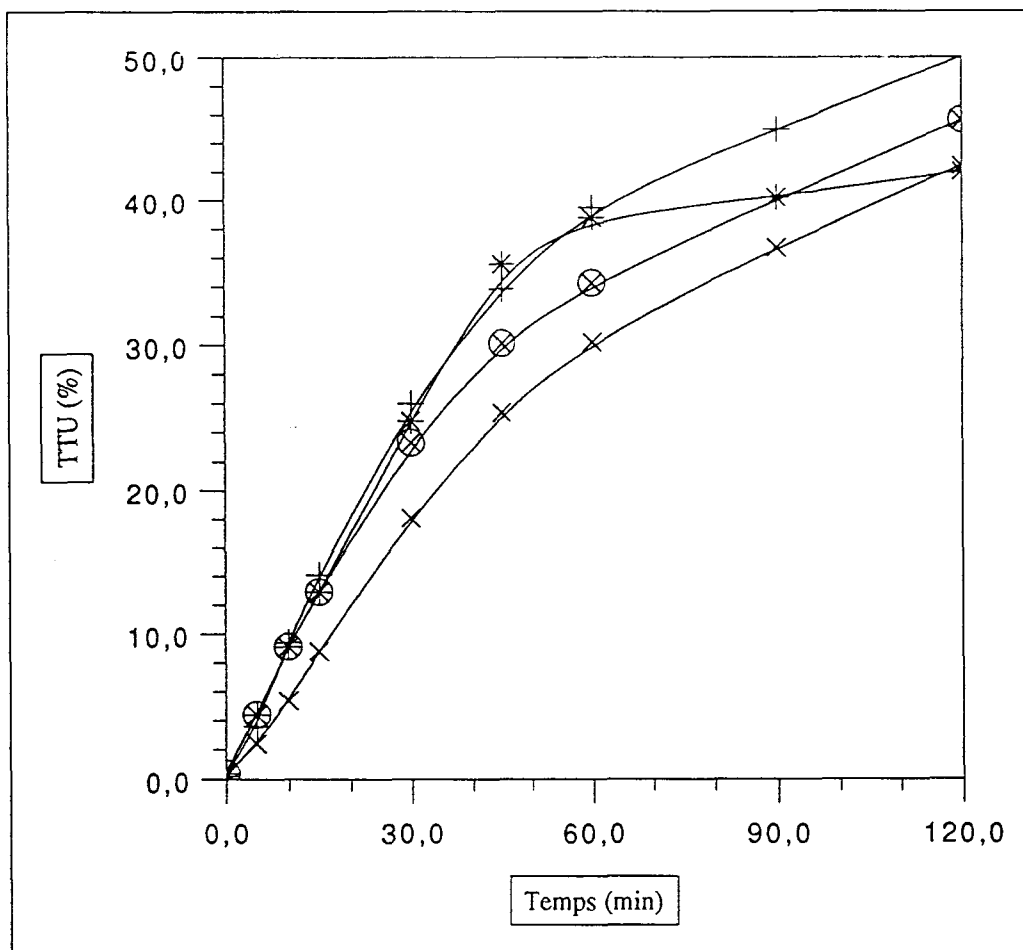
Nous considérons donc les phosphines comme des poisons du catalyseur.

II. 4. Effet de l'hydrogène

Pour que la réaction ait lieu, l'éthylène doit s'additionner sur le métal. Il est donc, probable qu'un hydrure intervienne. Dès lors, on peut concevoir que sa stabilité soit améliorée par l'apport d'hydrogène.

Nous avons donc ajouté à de l'éthylène très pur (99,95%), de l'hydrogène et nous avons suivi l'évolution de la cinétique de la réaction.

Courbe n°4: Influence de l'hydrogène



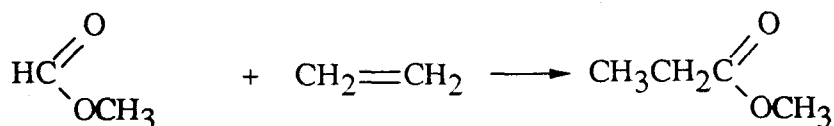
* Ethylène sans H2 * Ethylène normal
 + Ethylène+H2 ⊗ Ethylène normal+H2

RuCl₃ (0,11 mmole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 mmole) DMF (30 cc)
 HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) T=180°C P=55 bar d'Éthylène

L'apport de 2 bar d'hydrogène à l'éthylène pur (99,95%) améliore sensiblement l'activité catalytique. En revanche, l'hydrogène n'a aucun effet sur la réactivité obtenue avec l'éthylène utilisé couramment; ce qui est normal dans le mesure où ce gaz, fourni par la société ATOCHEM, contient un peu d'hydrogène.

II. 5. Utilité du monoxyde de carbone

D'après la stoechiométrie de la réaction, le monoxyde de carbone n'est pas nécessaire:



Pourtant nous avons vu dans l'étude bibliographique sur l'hydroestérification au méthanol (Chap. I p 13), que le rôle assigné au monoxyde de carbone est souvent de stabiliser l'espèce catalytique.

Nous nous sommes donc attachés à vérifier l'utilité de celui-ci dans nos conditions catalytiques, pour différents solvants (DMF, NMP) :

Tableau n°5: Nécessité du monoxyde de carbone

	(1)	(2)
P=60 bar d'Éthylène P=0 bar de CO	TTU=37% S=56% A=90 h ⁻¹	TTU=65% S=84% A=1450 h ⁻¹
P=60 bar d'Éthylène P=3 bar de CO		TTU=31% A=730 h ⁻¹
P=30 bar d'Éthylène P=30 bar de CO	TTU=24% S=55% A=55 h ⁻¹	TTU=5% S=11% A=120 h ⁻¹

(1) RuCl ₃ , 3H ₂ O (0,11 mmole) I ₂ (0,22 mmole) NMP (30 cc) HCO ₂ CH ₃ (266 mmoles 16 cc) T=180°C Durée 10 h
(2) RuCl ₃ , 3H ₂ O (0,11 mmole) PhI (0,22 mmole) DMF (30 cc) HCO ₂ CH ₃ (266 mmoles 16 cc) T=190°C Durée 1 h

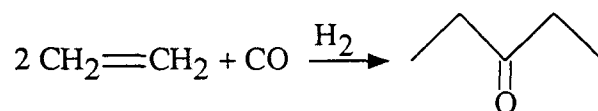
Dans la NMP, l'activité est plus élevée en absence de CO. Mais la différence de réactivité n'est pas très grande ; ceci est vraisemblablement dû à la durée de la réaction (10 heures).

En revanche, dans le DMF, la différence est beaucoup plus significative. En effet, le simple fait d'ajouter 3 bar de CO aux 60 bar d'éthylène déjà présents fait chuter l'activité de moitié. Pour des pressions d'éthylène et de monoxyde de carbone égales, la réactivité devient alors très faible.

Pour notre système catalytique, le CO est donc un gaz indésirable. On pourra le considérer comme poison lorsqu'il sera présent en grande quantité. En effet si le monoxyde de carbone est introduit en quantité catalytique comme c'est le cas avec Ru₃(CO)₁₂, l'activité de l'hydroestérification n'est que peu affectée, bien qu'elle soit légèrement inférieure à celle obtenue avec RuCl₃ (Chap II P 33 Tableau n° 4 Essais n° 58,59).

De plus, on peut remarquer qu'en présence d'une quantité importante de CO, si l'hydroestérification est défavorisée, la réaction de décarbonylation devient prépondérante.

Ce changement d'orientation de la réaction peut être retardé si le CO formé est piégé. A ce titre, l'éthylène peut intervenir. En effet à chaque test, nous notons la formation de 1 à 2% de pentanone-3.



Ainsi que le constataient SNEEDEN et Coll.⁽⁴⁾, l'éthylène peut être considéré comme un piège à CO.

On peut donc en présence ou en absence de CO ou en utilisant un iodure ionique minéral ou covalent orienter la réaction vers la décarbonylation ou vers l'hydroestérification.

II. 6. Influence de l'eau

Le DMF étant un solvant hygroscopique, nous avons voulu vérifier le rôle de l'eau. Nous avons alors séché les réactifs le plus soigneusement possible. Les performances des systèmes anhydres et hydratés ont été comparées.

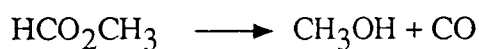
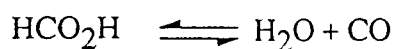
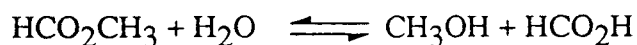
Tableau n°6: Effet de l'eau

Essai		TTU propio (%)	S propio (%)	A propio (h ⁻¹)	TTU _{MeOH}
72	Réactifs déshydratés	67,4	90	1505	2,1
73	Réactifs non déshydratés	62,2	86,8	1385	3,8
74	0,5 mmole H ₂ O ajoutée aux réactifs non déshydratés	43,5	66,6	970	18,8
75	111 mmoles H ₂ O ajoutées aux réactifs non déshydratés	24,2	27	540	61,4

RuCl₃, 3H₂O (0,11 mmole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 mmole) DMF (30 cc)
HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) P=55 bar d'Éthylène T=180°C Durée 1 h

A la vue de ce tableau, il est clair qu'un excès d'eau est néfaste à la réactivité et à la sélectivité de la réaction.

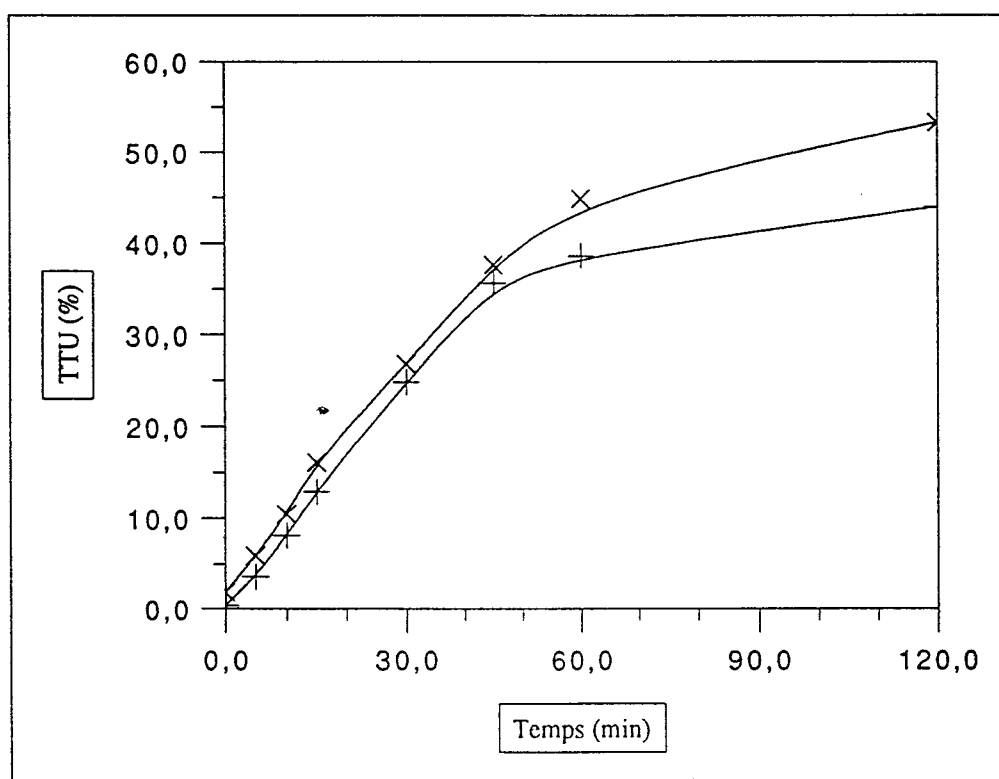
La présence d'eau occasionne l'hydrolyse du formiate de méthyle :



L'eau initie donc la décarbonylation du formiate de méthyle en méthanol + CO qui empoisonne le catalyseur.

D'après le tableau précédent, la différence d'activité entre réactifs déshydratés et non déshydratés n'étant pas très importante, nous avons suivi cinétiquement de la réaction.

Courbe n°5: Effet de l'eau



× Réactifs distillés + Réactifs non distillés

RuCl₃ (0,11 mmole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 mmole) DMF (30 cc)
HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) T=180°C P=55 bar d'Éthylène

L'eau ne semble pas modifier la cinétique de la réaction, mais influe sur sa durée.

Avec des réactifs distillés, la réactivité du complexe est prolongée de 10 minutes par rapport à des réactifs non distillés.

Si d'un point de vue performance pure du système, il est préférable de sécher soigneusement les réactifs, il n'est pas certain que cette opération soit, d'un point de vue industriel, économiquement rentable.

II. 7. Influence des phosphines

Nous avons vu qu'un complexe comme $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ était inactif en hydroestérification et que le CO n'est un poison qu'en grande quantité. L'inactivité de ce complexe semble donc être due à la phosphine qui est pourtant souvent indispensable⁽⁵⁾.

Nous avons donc vérifié sur notre catalyseur (RuCl_3) l'effet de PPh_3 .

Tableau n°7: Effet de PPh_3 sur la réaction

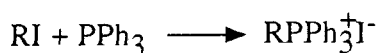
Essai	PPh_3 (mmole)	Promoteur	TTU _{propio} (%)	S _{propio} (%)	A _{propio} (h ⁻¹)	TTU MeOH (%)
21	0	PhI	65	84	1450	2,5
76	0,11	CH_3I	21	59	470	10,5
77	0,22	CH_3I	6	25	135	21,3
78	0	$(\text{CH}_3\text{PPh}_3)^+\text{I}^-$	10	14	225	56,7
79	0,25	I_2	43	85	960	3,2
80	1	I_2	3	46	65	10,7

$\text{RuCl}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ (0,11 mmole)	Promoteur (0,22 mmole)	DMF (30 cc)
HCO_2CH_3 (266 mmoles 16 cc)	$T=190^\circ\text{C}$	$P=55 \text{ bar}$ d'Ethylène
Durée: 1 h		

Si la phosphine est en défaut par rapport au promoteur (n° 21, 76,79), il reste dans le milieu une quantité d'iodure covalent libre qui permet à la réaction de se dérouler de moins en moins bien au fur et à mesure que la quantité de PPh_3 augmente.

Dès que la phosphine devient majoritaire, la réaction est presque inhibée.

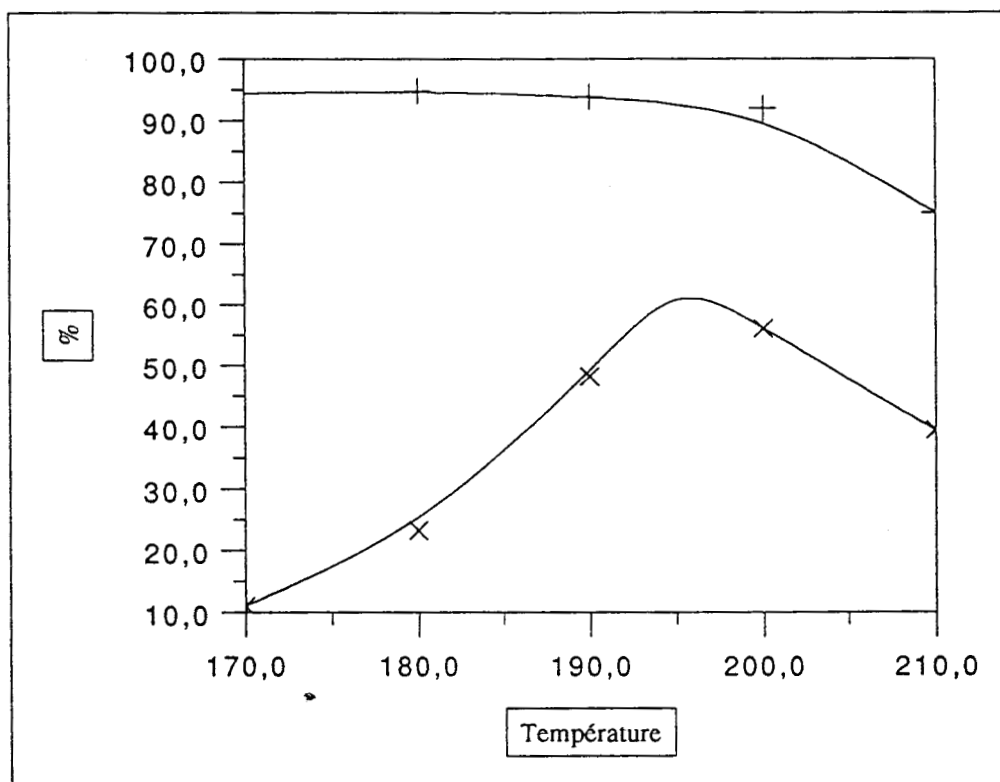
Il est alors très vraisemblable qu'en présence d'iodure covalent, la phosphine se quaternarise :



II. 8. Effet de la température

Nous avons optimisé la température pour les 2 systèmes les plus utilisés à savoir :
 $\text{RuCl}_3 / \text{RI} / \text{DMF}$ et $\text{RuCl}_3 / \text{N}(\text{Et})_4^+ \text{I}^- / \text{DMF}$

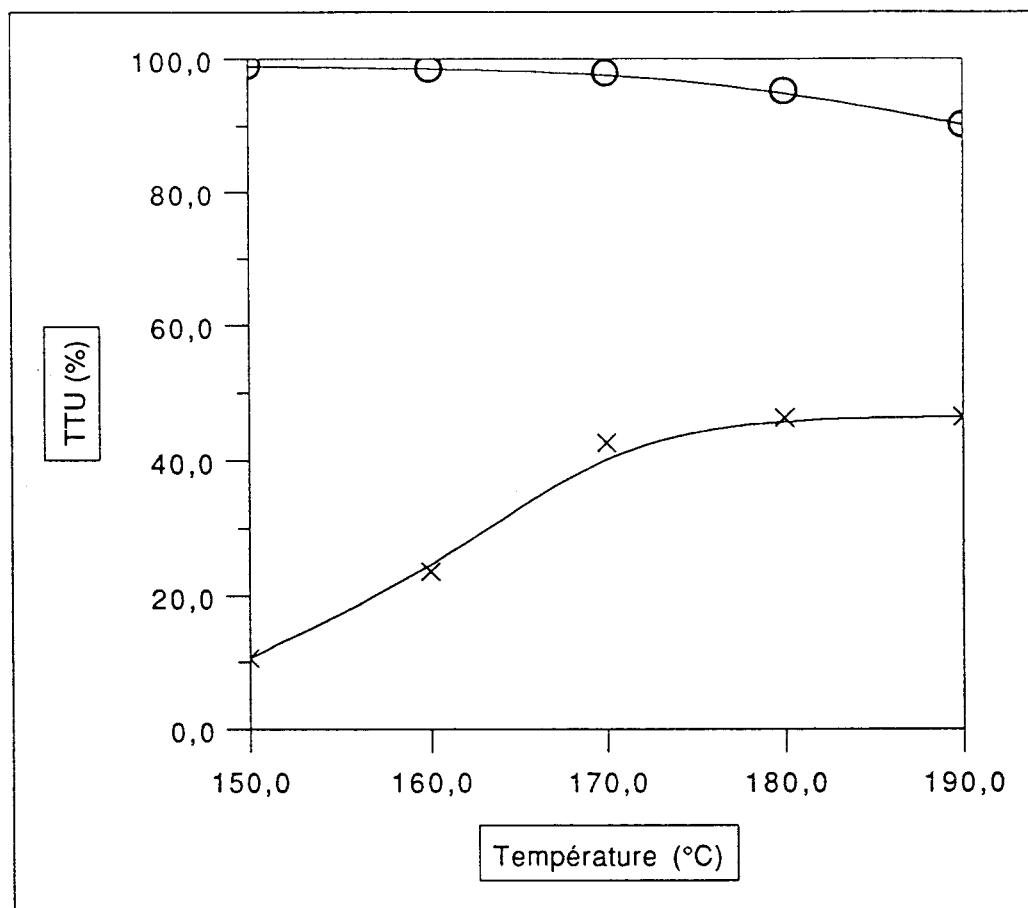
Courbe n°6: Effet de la température sur le système $\text{RuCl}_3 / \text{RI}$



× TTU + Sélectivité

RuCl_3 (0,11 mmole) PhI (0,22 mmole) DMF (30 cc)
 HCO_2CH_3 (266 mmoles 16 cc) Durée 2h $P=55$ bar d'Éthylène

Courbe n°7: Effet de la température sur le système $\text{RuCl}_3 / \text{N}(\text{Et})_4^+\text{I}^-$



* TTU ⊖ Sélectivité

RuCl_3 (0,11 mmole) $\text{N}(\text{Et})_4^+\text{I}^-$ (0,22 mmole) DMF (30 cc)
 HCO_2CH_3 (266 mmoles 16 cc) P=55 bar d'Ethylène

Avec un iodure covalent, l'optimum de température est compris entre 190 et 200°C alors qu'il est situé à 170°C avec un sel d'ammonium quaternaire. La différence entre ces 2 systèmes étant la nature de l'iodure, il est possible qu'une température plus élevée soit nécessaire pour synthétiser rapidement à partir de l'iodure covalent un sel d'ammonium quaternaire.

Ces courbes nous permettent de rencontrer un phénomène surprenant : à partir d'une certaine température il ne sert à rien d'augmenter celle-ci ; l'activité reste la même avec un sel d'ammonium quaternaire, voire même diminue avec un iodure covalent. Ce phénomène n'est pas dû à une limitation de la réaction par la diffusion des réactifs vers le catalyseur puisqu'une agitation plus violente ne change rien à l'activité.

Il ne peut s'agir que d'une dégradation de l'espèce catalytique active qui a déjà été rencontrée dans la littérature ; notamment par SANTACESARIA et Coll.⁽⁶⁾. On peut en effet

concevoir qu'une partie de plus en plus importante du catalyseur se décompose quand la température augmente. Ceci permet alors à la partie de plus en plus faible du catalyseur actif d'être de plus en plus performante avec la température conformément aux lois de la cinétique.

II. 9. Effet de la pression

Le second réactif après le formiate de méthyle étant l'éthylène, nous nous devons d'étudier l'influence de sa pression sur la réactivité du système.

Tableau n°8: Effet de la quantité d'éthylène

Essai	P (bar)	TTU propio (%)	S propio (%)	A propio (h ⁻¹)	TTU MeOH (%)
81	40	24,4	71,6	270	5,3
8	55	53,8	88,5	600	1,5
82	60	53,5	89,9	595	1,4

<p>RuCl₃, 3H₂O (0,11 mmole) I₂ (0,22 mmole) DMF (30 cc) HCO₂CH₃ (266 mmole 16 cc) T=190°C Durée: 2 h</p>
--

Il apparaît évident qu'une pression d'éthylène inférieure à 40 bar n'est pas suffisante. A partir de 50 bar la quantité d'éthylène est suffisante pour que la sélectivité ainsi que l'activité de la réaction restent identiques.

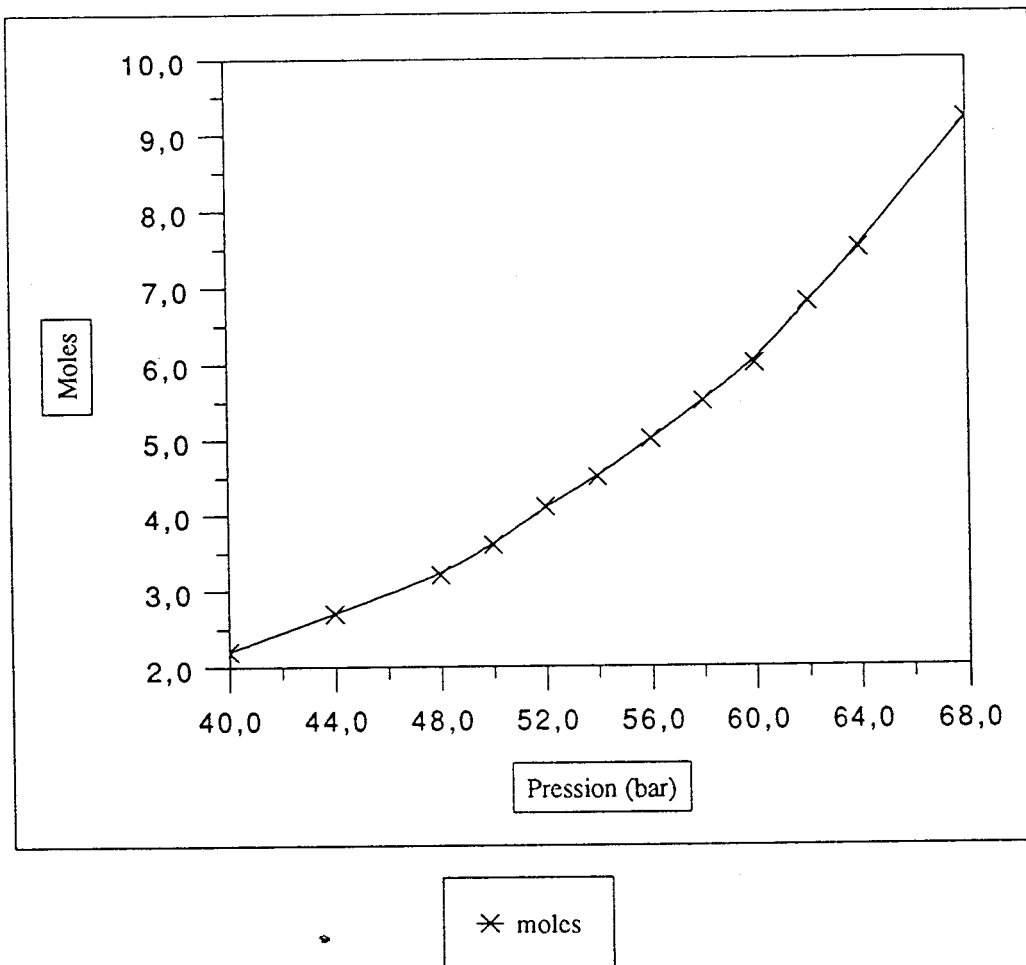
On peut remarquer qu'une faible variation de pression (de 40 à 55 bar) induit une grande augmentation du TTU. Ceci est dû à la variation exponentielle du nombre de mole qui peut être calculé par :

$$PV = Zn RT$$

avec Z : facteur de compressibilité⁽⁷⁾

Pour un volume de 1 litre et une température de 293°K, la courbe n=f(P) a l'allure suivante:

Courbe n°8: Evolution théorique du nombre de moles d'éthylène en fonction de la pression



Compte tenu de cette évolution, une pression de 55 bar mesurée à 20°C correspond à notre optimum, ce qui à 190°C représente une pression de 130 bar environ.

II. 10. Quantité de DMF

La quantité de solvant doit être optimisée de manière à trouver un bon compromis entre le volume de liquide et de gaz.

Pour cette optimisation, la quantité de formiate de méthyle a été fixée à 266 moles soit 16 cc.

Tableau n°9: Optimisation du volume de DMF

Essai	DMF (cc)	TTU _{propio} (%)	S _{propio} (%)	A _{propio} (h ⁻¹)	TTU _{MeOH} (%)
83	20	46,8	88,6	1045	1
84	25	54,4	89,3	1215	0,9
10	30	61,4	91,6	1370	1,1
85	35	48,8	87,6	1090	4,5
86	40	22,4	45,2	500	23

RuCl₃ 3 H₂O (0,11 mmole) HI (0,22 mmole) P=55 bar d'éthylène
HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) T=190°C Durée 1 h

Dès que le volume de liquide devient trop important, la quantité de gaz est minoritaire par rapport à celle en formiate de méthyle. La réactivité diminue alors fortement. C'est pourquoi le volume de DMF devra être compris entre 20 et 35 cc, préférentiellement 30 cc pour 16 cc de formiate de méthyle introduits dans un autoclave de 120 cc.

II. 11. Quantité d'iodure

Puisque la quantité de solvant a été optimisée par rapport à celle en formiate de méthyle (laissée inchangée), il ne reste qu'à faire de même pour le système catalytique. Nous commencerons par affiner la quantité de promoteur que ce soit l'iodure covalent (P 45 Tableau n° 10) ou le sel d'ammonium quaternaire. (P 46 Courbe n° 9)

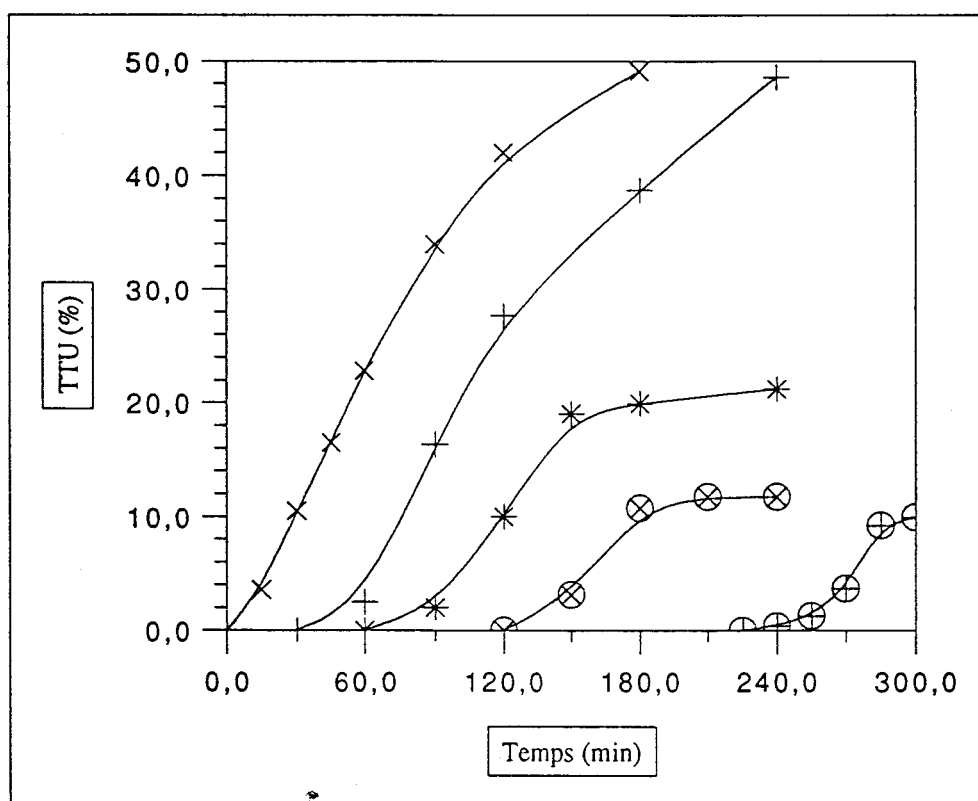
Tableau n°10: Optimisation de la quantité d'iodure covalent

Essai n°	HI _{aq} / Ru	TTU _{propio} (%)	S _{propio} (%)	A _{propio} (h ⁻¹)	TTU _{MeOH} (%)
12	0	6	20	135	22,7
87	0,5	43,8	77,6	975	8,6
88	1	57,9	86,9	1290	2,1
10	2	61,4	91,6	1370	1,1
89	3	58,6	81,7	1305	4,5
90	4	58,9	85,5	1315	4,3
91	5	54,5	78,5	1215	5,5

RuCl₃, 3H₂O (0,11 mmole) DMF (30 cc) P=55 bar d'Éthylène
HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) T=190°C Durée 1 h

Si une quantité d'iode inférieure à 0,11 mmole est à éviter, les performances de la réaction n'évoluent que faiblement dès que l'iode est en excès par rapport au métal.

Courbe n°9: Optimisation de la quantité de sel d'ammonium quaternaire



⊕ I/Ru=0 * I/Ru=0,45 x I/Ru=2
 ⊗ I/Ru=0,22 + I/Ru=1

RuCl₃ (0,11 mmole) DMF (30 cc) Promoteur: N(Et)₄⁺I⁻
 HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) T=190°C P=55 bar d'Éthylène

Pour un rapport I/Ru=2, la réaction démarre après une courte induction de 10 minutes environ. Si ce rapport est baissé à 1, l'induction est alors de 1 heure mais la cinétique de la phase linéaire et la limite en fin de réaction sont les mêmes.

En deçà de ce rapport équimolaire, la période d'induction continue à augmenter et la réaction, dont la cinétique reste inchangée, est limitée par un arrêt net et prématuré.

Si un rapport équimoléculaire permet à la réaction de se dérouler normalement, nous avons préféré travailler avec un excès d'iode (I/Ru = 2) pour limiter la durée de la période d'induction.

L'apport d'un iodure permet donc de décupler l'activité catalytique. Ce résultat a été par la suite confirmé⁽⁸⁾.

II. 12. Quantité de catalyseur

Il ne reste que le deuxième composant du système catalytique à optimiser pour les deux types de promoteurs.

Tableau n° 11: Optimisation de la quantité de catalyseur avec un iodure covalent

Essai n°	RuCl ₃ (mmole)	TTU propio (%)	S propio (%)	A propio (h ⁻¹)	TTU MeOH (%)
92	0	0	-	-	-
93	0,06	55,3	88,3	2030	1,7
10	0,11	61,4	91,6	1370	1,1
94	0,22	59,7	89	665	1,9

HI/RuCl₃, 3H₂O=2 DMF (30 cc) P=55 bar d'Ethylène
HCO₂CH₃ (266 mmole 16 cc) T=190°C Durée 1 h

Il nous faut tout d'abord remarquer qu'en l'absence de ruthénium aucune trace de propionate de méthyle n'a pu être décelée. Ceci montre que l'hydroestérification est catalytique et non thermique.

A partir de 0,11 mmole, voire même une valeur inférieure, que l'on peut considérer comme l'optimum, le TTU du système reste sensiblement la même. Ceci signifie que toutes les molécules de catalyseur ne participent pas à la réaction. La diffusion des réactifs vers le catalyseur limiterait l'activité.

**Tableau n°12: Optimisation de la quantité de catalyseur
avec un sel d'ammonium quaternaire**

Essai n°	Catalyseur (mmole)	TTU Propio (%)	S Propio (%)	A Propio (h ⁻¹)
95	0,11	26,1	89,7	620
96	0,22	48,9	91,9	1150
97	0,44	52	90,1	1230

$N(Et)_4^+I^- / RuCl_3, 3H_2O = 2$ DMF (30 cc) HCO_2CH_3 (266 mmoles 16 cc) $T=190^\circ C$ $P=55$ bar d'Ethylène
--

Lors du passage de 0,11 à 0,22 mmole de ruthénium, l'activité est presque doublée. Au delà de 0,22 mmole, elle reste constante ; toutes les molécules de catalyseur ne sont pas, de nouveau, actives en même temps.

L'optimum est donc ici de 0,22 mmole.

Ainsi, suivant la nature du promoteur, on utilisera jusqu'à 0,11 ou 0,22 mmole de complexe organométallique.

II. 13. Composition optimale

II. 13. 1. Le catalyseur

Tous les complexes à base de ruthénium qui ne contiennent pas de phosphine semblent être actifs en hydroestérification. Nous avons choisi de travailler avec $RuCl_3, 3H_2O$ car c'était le moins cher et le plus stable.

II. 13. 2. le promoteur

Le catalyseur étant chloré, le promoteur doit être iodé. On peut utiliser un iodure covalent RI ou un sel d'ammonium quaternaire $(NEt_4)^+I^-$.

II. 13. 3. Le solvant

Les amides sont recommandés ; le meilleur d'entr'eux étant le DMF. De plus il n'est pas obligatoire de le distiller.

II. 13. 4. Les poisons

Les phosphines sont des inhibiteurs violents, car leur présence en faible quantité désactive le complexe.

Le monoxyde de carbone n'est pas très gênant tant que sa teneur reste très faible et qu'il peut être piégé par l'éthylène.

L'eau peut être aussi considérée comme un poison. Elle initialise l'hydrolyse du formiate de méthyle en méthanol et acide formique lequel se décompose en eau et CO qui empoisonne alors le catalyseur.

II. 13. 5. Essai standard.

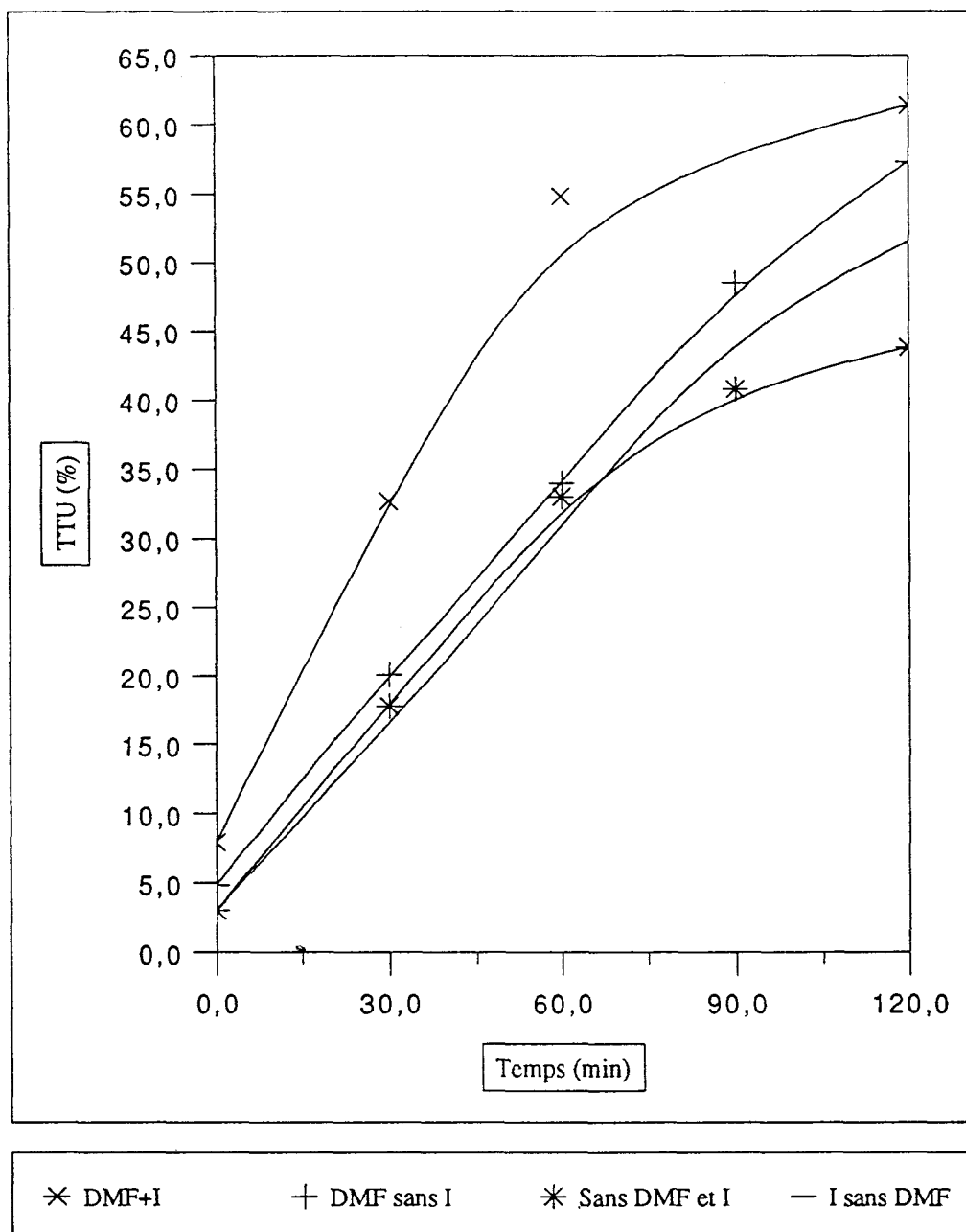
RuCl ₃ , 3H ₂ O	0,11 mmole
N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	0,22 mmole
DMF	30 cc
Formiate	16 cc
P éthylène	55 bar
T = 190°C	
durée 1h	

III HYDROESTERIFICATION DE L'ETHYLENE AVEC DU METHANOL ET DU CO.

Nous avons vu que le formiate de méthyle peut être considéré comme un stockage de CO sous forme liquide dans du méthanol. Dès lors, il devient intéressant d'appliquer notre système catalytique au méthanol.

III. 1. Utilité du DMF et de l'iodure

Courbe n°10: Rôle des constituants

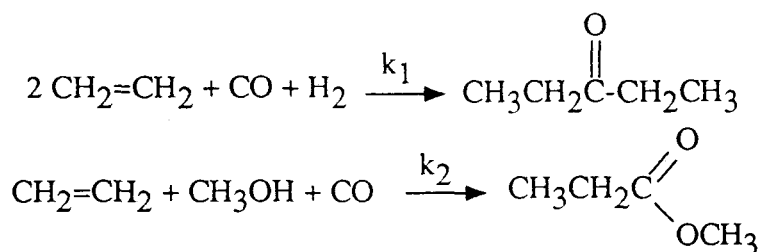


RuCl₃ (0,11 mmole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 mmole) DMF (30 cc)
 CH₃OH (266 mmoles 10,5 cc) T=190°C P=100 bar d'Ethylène / CO (1/1)

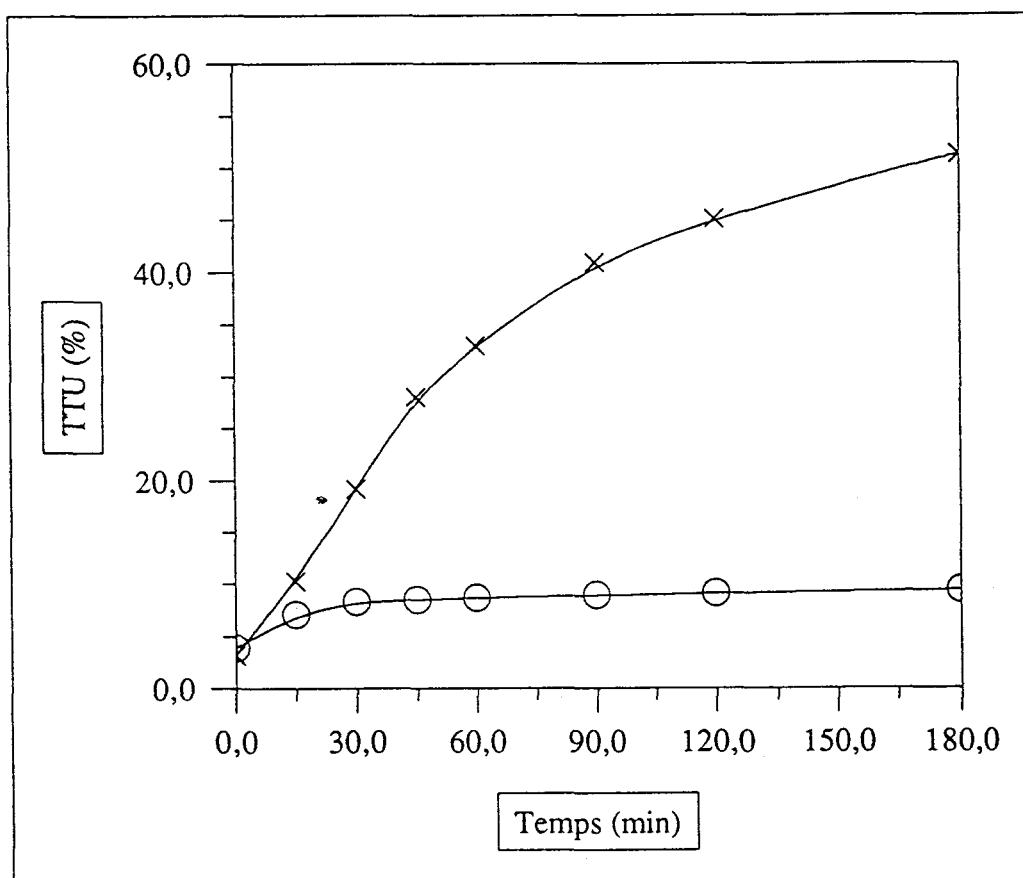
Des tests effectués en absence de DMF ou/et d'iode débouchent invariablement sur une activité de 685 h⁻¹ à 190°C. Par contre, en présence de ces 2 composés, elle passe alors à 1540 h⁻¹. Il y a donc un effet de synergie entre le solvant et le promoteur.

Au premier abord, le système sans solvant et sans iode semble être séduisant. En effet, l'activité est plus faible mais celle-ci est compensée par une diminution de la corrosion liée à l'iode.

Malheureusement, si du point de vue activité, ce système est relativement performant, sa sélectivité ne l'est pas. En effet sans DMF, deux réactions parallèles ont lieu:



Courbe n°11: Cinétiques d'apparition du propionate de méthyle et de la pentanone-3



✱ TTU propio ⊖ TTU pentanone-3

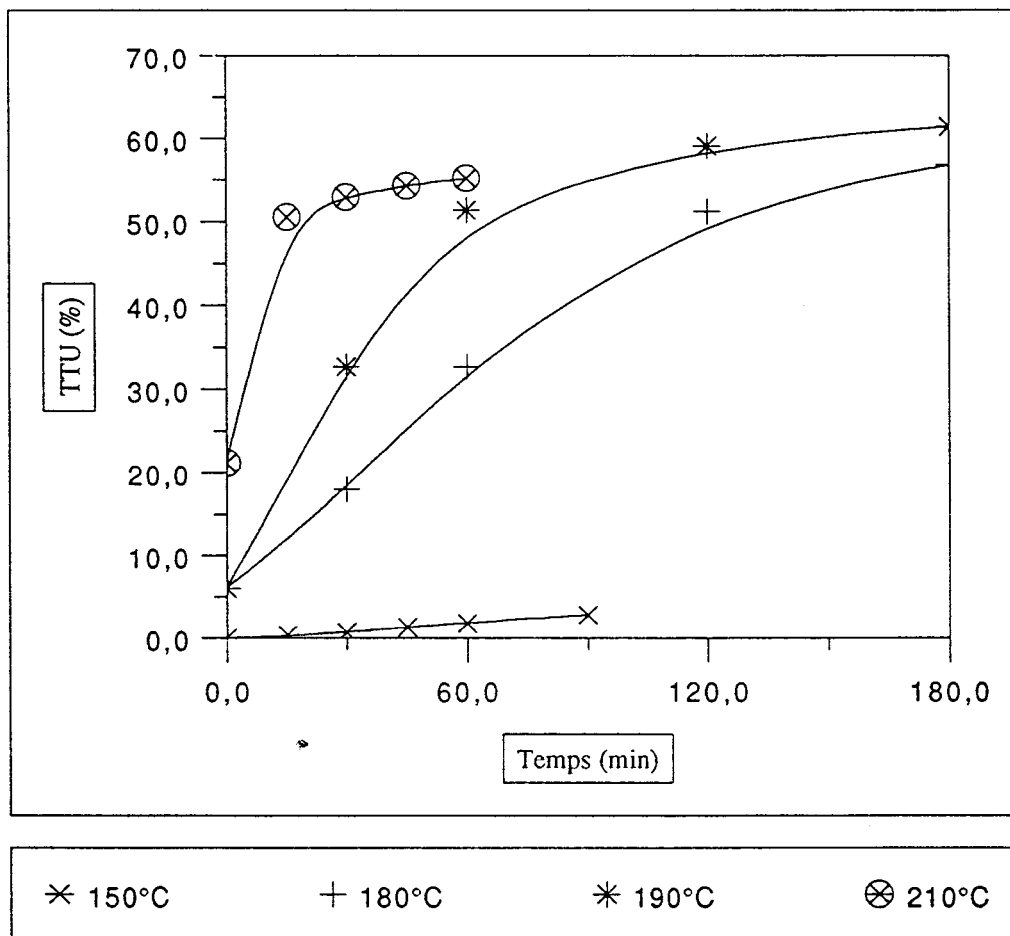
RuCl₃ (0,11 mmole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 mmole) T=180°C
 CH₃OH (266 mmoles 10,5 cc) P=100 bar d'éthylène/CO (1/1) + 2 bar d'hydrogène

La synthèse du propionate de méthyle ayant une meilleure cinétique que celle de la pentanone-3, la sélectivité passe de 40% en début de réaction à 85% après 3h. Avec le DMF, la

sélectivité reste invariablement à 97-98%. Il est donc préférable d'utiliser le système catalytique classique Ru/I-/DMF.

III. 2. Effet de la température

Courbe n°12: Effet de la température sur le système catalytique au méthanol



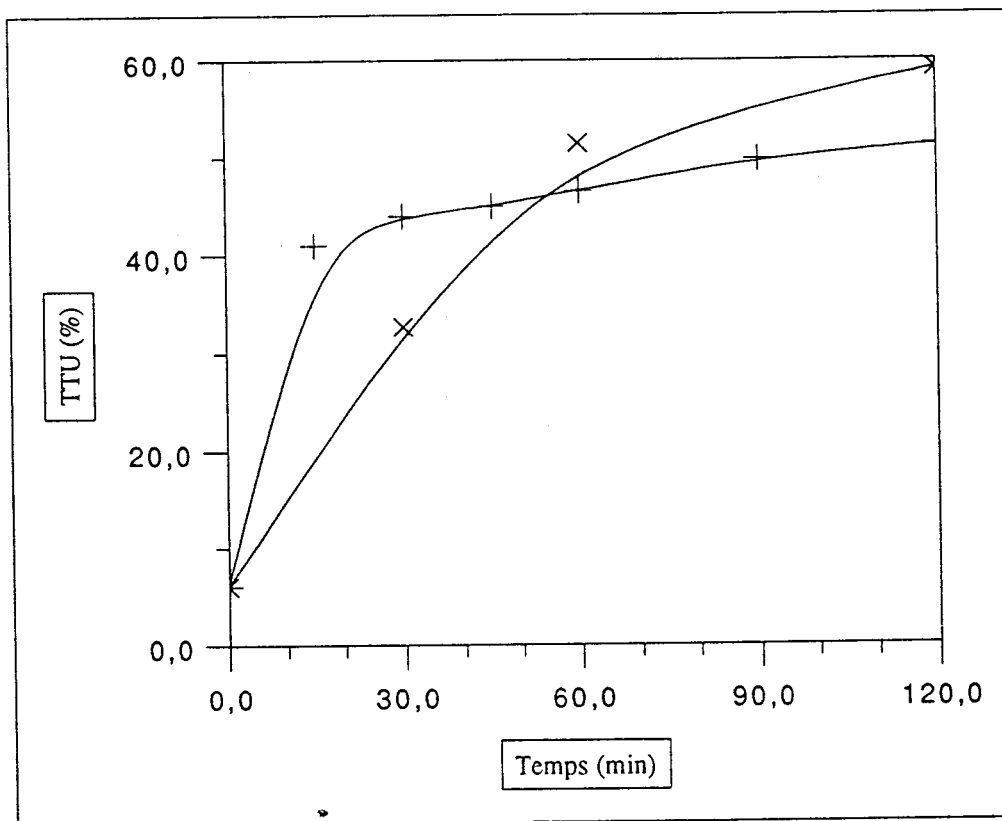
RuCl₃ (0,11 mmole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 mmole) DMF (30 cc)
 CH₃OH (266 mmoles 10,5 cc) P=100 bar d'Éthylène / CO (1/1)

Contrairement aux observations faites avec le formiate de méthyle, la température ne limite pas la réactivité. A 190°C, on mesure une activité de 1540 h⁻¹. Celle-ci peut être améliorée par une augmentation de la température mais dans ces conditions, la réaction devient très rapide et son suivi cinétique imprécis.

III. 3. Effet de l'hydrogène

De la même façon que pour le formiate de méthyle, un hydrure doit intervenir dans le mécanisme au méthanol . C'est pourquoi nous avons vérifié l'influence de l'ajout d'hydrogène sur la réactivité.

Coube n°13: Effet de l'hydrogène

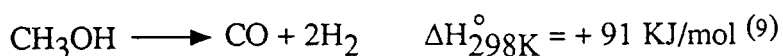


× CO Pur + CO+2 bar d'H2

RuCl₃ (0,11 mmole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 mmole) DMF (30 cc)
 CH₃OH (266 mmoles 10,5 cc) T=190°C P=100 bar d'Ethylène / CO (1/1)

Ce gaz permet donc de faire passer l'activité catalytique de 1540 à 3270 h⁻¹ ce qui représente une augmentation supérieure à celle constatée avec le formiate de méthyle.

Le méthanol est un donneur d'hydrogène :



Cependant, cette réaction n'est pas thermodynamiquement favorisée.

SMITH et Coll⁽¹⁰⁾ ont constaté que le formiate de méthyle était un meilleur donneur d'hydrogène que le méthanol. La réduction de cétones en alcool est plus efficace en présence de formiate de méthyle que de méthanol.

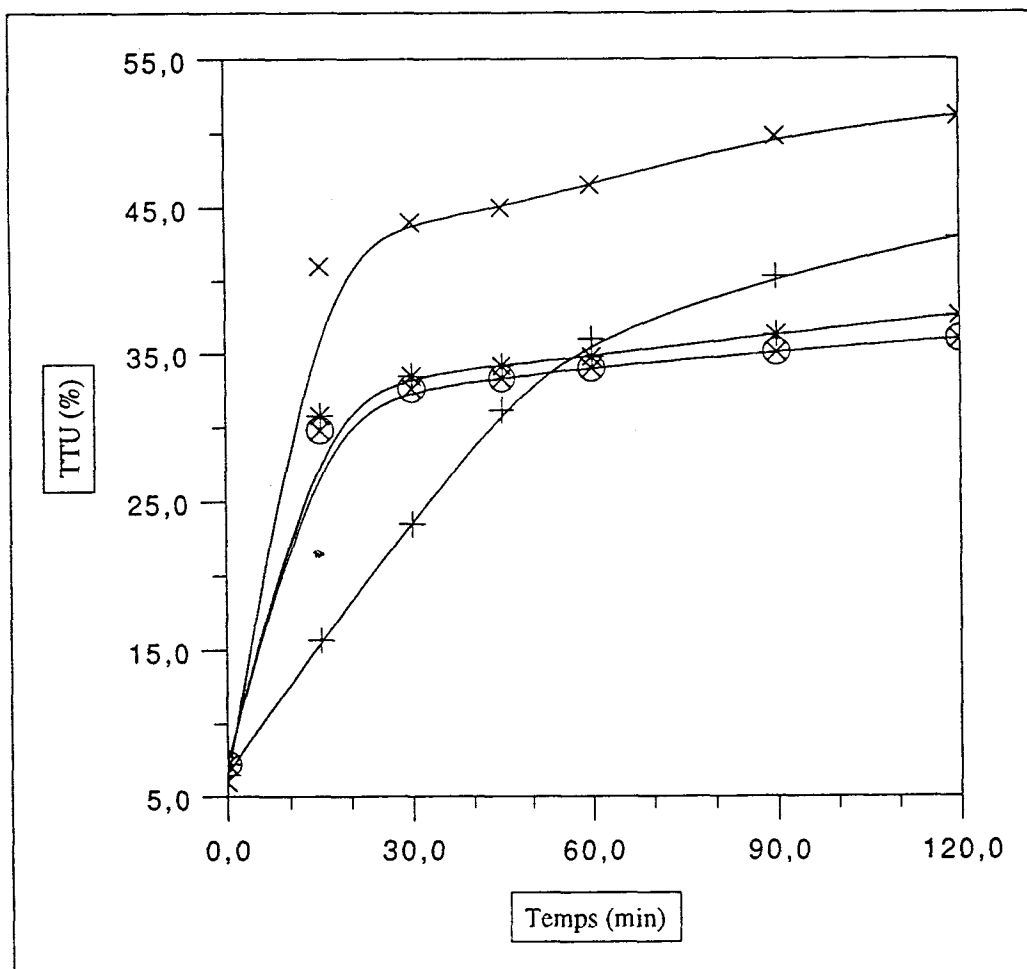
Ceci explique que le supplément d'activité apporté par l'hydrogène soit plus important pour le système au méthanol + CO que pour celui au formiate de méthyle.

III. 4. Influence du rapport de pression

Le mélange gazeux du système au méthanol étant plus compliqué que celui au formiate de méthyle, il convient d'optimiser le rapport $p = P_{\text{éthylène}}/P_{\text{totale}}$.

La pression totale a été maintenue à 100 bar.

Courbe n°14: Optimisation de la quantité d'éthylène et de CO



× p=0,5

+ p=0,41

* p=0,45

⊗ p=0,56

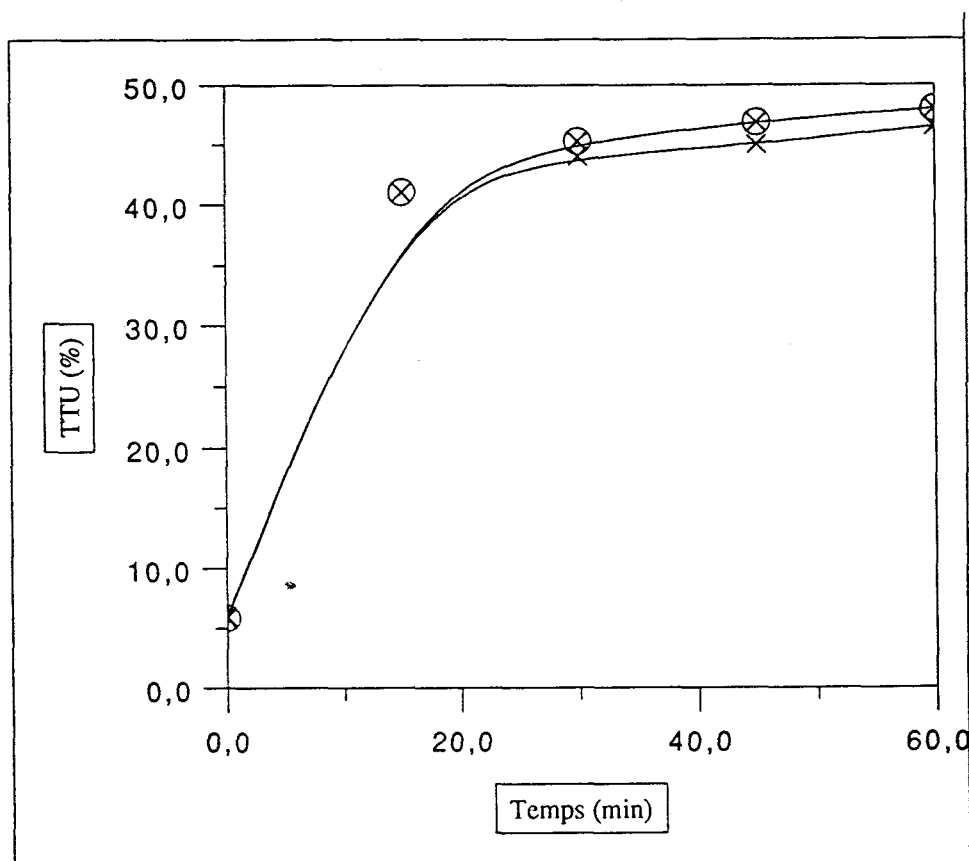
RuCl₃ (0,11 mmole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 mmole) DMF (30 cc)
 CH₃OH (266 mmoles 10,5 cc) T=190°C

L'optimum, déterminé par la mesure des activités catalytiques, correspond à un rapport $p = P_{\text{éthylène}}/P_{\text{totale}} = 0,5$ pour une activité de 3270 h^{-1} .

III. 5. Application au gaz d'aciérie

Dans la mesure où il contient essentiellement du CO et un peu d'hydrogène son application en catalyse apparaît intéressante.

Courbe n°15: Application du système catalytique optimal au gaz d'aciérie



× CO+2 bar d'H₂ ⊗ Gaz d'Acierie

RuCl₃ (0,11 m mole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 m mole) DMF (30 cc)
 CH₃OH (266 m moles 10,5 cc) T=190°C
 * P = 100 bar d'Éthylène / gaz d'aciérie (1/1)
 * P = 100 bar d'éthylène / gaz d'aciérie (1/1) + 2 bar d'hydrogène

Le comportement en catalyse du gaz d'aciérie est identique à celui du mélange CO/H₂. Son utilisation pourrait être envisagée car contrairement à sa réputation (notamment vis à vis des alcoolates), il ne semble pas empoisonner le catalyseur.

IV. COMPARAISON DES SYSTEMES CATALYTIQUES AU FORMIATE DE METHYLE ET METHANOL / CO

Hormis la sélectivité, deux critères nous ont permis de juger des performances du système. Ce sont :

- * L'activité catalytique
- * Le taux de transformation utile

Tableau n° 13: Performances extrêmes du système catalytique au formiate de méthyle

	A_{max}	TTU_{max}	Intermédiaire
RuCl ₃	0,05 mmole	0,11 mmole	0,11 mmole
N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	0,1 mmole	0,22 mmole	0,22 mmole
DMF	30 cc	30 cc	30 cc
Formiate	260 mmoles	120 mmoles	260 mmoles
P _{Ethylène}	55 bar	55 bar	55 bar
T	190°C	190°C	190°C
Durée	30 min	1 h	1 h
TTU	23 %	77,3 %	64,5 %
Activité	2390 h ⁻¹	840 h ⁻¹	1450 h ⁻¹
Sélectivité	98 %	97 %	98 %

La composition intermédiaire constituant un bon compromis, nous allons nous y référer pour comparer les performances avec celles du système au méthanol.

IV. 1. Formiate de méthyle et méthanol

A 190°C, le système au méthanol est plus actif que celui au formiate de méthyle :

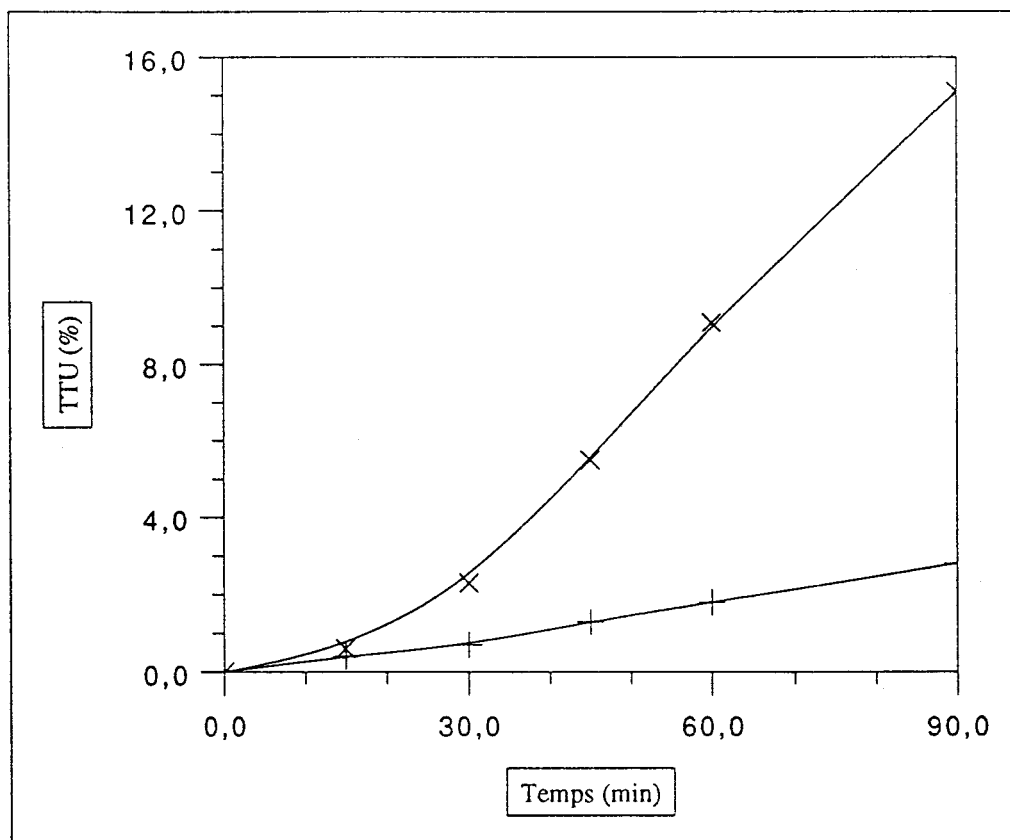
Tableau n° 14: Comparaison formiate de méthyle / méthanol à 190°C.

Essai n°	Réactif	TTU propio (%)	S propio (%)	A propio (h ⁻¹)
98	Formiate	64,5	98	1450
99	Méthanol	46,5	98	3270

RuCl₃, 3H₂O (0,11 mmole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 mmole) DMF (30 cc) T=190°C Durée 1 h
 * HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) P=55 bar d'éthylène
 * CH₃OH (266 mmoles 10,5 cc) P=100 bar d'éthylène/CO (1/1) + 2 bar d'hydrogène

Il ne faut cependant pas oublier que le système au formiate de méthyle est limité par la température (Chap II p 41). Ainsi pour que la comparaison soit valable, il faut baisser la température jusqu'à ce que celle-ci influe sur l'activité de la réaction au formiate de méthyle. Nous avons donc travaillé à 150°C.

Courbe n°16: Comparaison formiate de méthyle / méthanol + CO à 150°C



× Formiate de Méthyle + Méthanol + CO

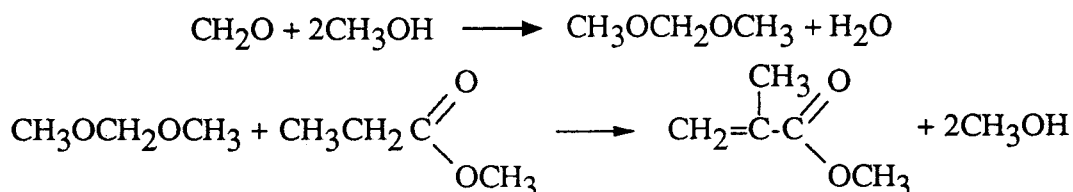
RuCl₃ (0,11 mmole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 mmole) DMF (30 cc)
HCO₂CH₃ ou CH₃OH (266 mmoles)
*P=55 bar d'Éthylène
*P=100 bar d'éthylène/CO (1/1) P=2 bar d'hydrogène

A 150°C, le formiate de méthyle est donc 2,2 fois plus réactif que le méthanol et aussi plus sélectif (97% contre 78%).

Le système au formiate de méthyle étant plus actif dès les basses températures que celui au méthanol, il semble plus attrayant même si la présence de DMF et d'iodure est indispensable.

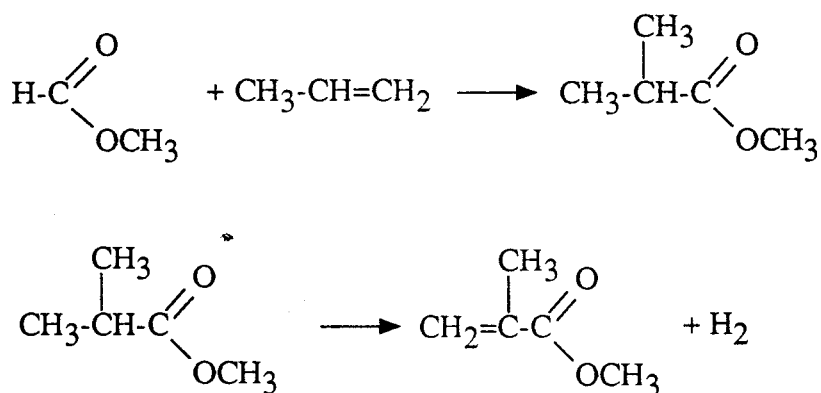
V. CONCLUSION

Nous avons donc optimisé un système catalytique capable de synthétiser le propionate de méthyle de manière sélective et avec une activité inédite. Une des utilisations de cet ester est d'intervenir dans la synthèse du méthacrylate de méthyle :



Cette réaction s'effectue en phase gazeuse à des températures comprises entre 250 et 400°C. Les catalyseurs sont hétérogènes. Parmi ceux-ci, on note Nb₂O₅/SiO₂, Ta₂O₅/SiO₂, WO₃/SiO₂⁽¹¹⁾ ou Mn^{II}/MgO⁽¹²⁾. C'est un procédé similaire qui a été breveté et exploité par BASF en 1978⁽¹³⁾.

Il existe cependant une autre voie d'accès au méthacrylate de méthyle :

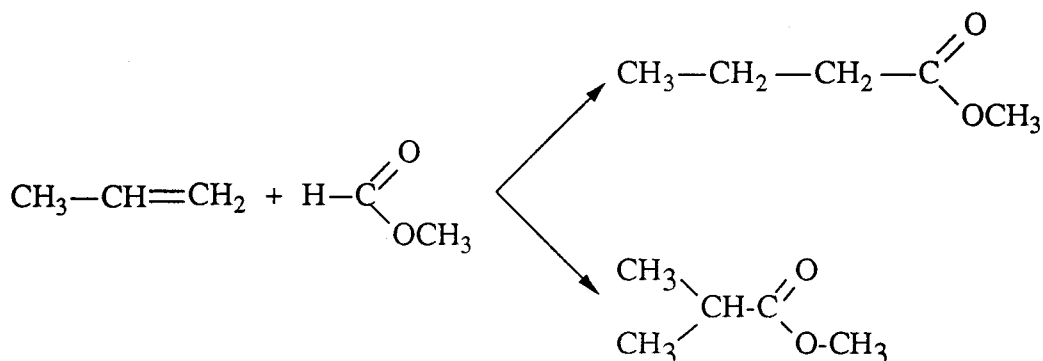


Ce produit est obtenu par déhydrogénation de l'isobutyrate de méthyle, lequel peut être synthétisé par hydroestérification du propène.

C'est donc à cette réaction que nous allons maintenant nous intéresser.

VI. HYDROESTERIFICATION DU PROPENE AVEC DU FORMIATE DE METHYLE.

S'appuyant sur les résultats de l'hydroestérification de l'éthylène avec du formiate de méthyle, nous avons essayé d'étendre cette réaction aux oléfines supérieures et en particulier au propène. Contrairement à l'éthylène, cette oléfine est dissymétrique. Elle conduira donc, selon son addition sur le métal, soit au butyrate de méthyle soit à l'isobutyrate de méthyle.



La déhydrogénation oxydante de l'ester ramifié, devrait permettre d'accéder au méthacrylate de méthyle, produit d'une grande importance industrielle à condition qu'il soit suffisamment pur pour être de qualité polymérisable (99,9% d'ester ramifié). Nous nous efforcerons donc d'optimiser et de rendre sélective la synthèse de ce produit.

VI. 1. Test préliminaire :

Nous avons repris les conditions optimales de la synthèse du propionate de méthyle et substitué le propène à l'éthylène. Le système catalytique était donc composé de :

- * 0,11 mmole $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- * 0,22 mmole $\text{N}(\text{Et})_4^+ \text{I}^-$
- * 30 cc DMF
- * 266 mmoles formiate de méthyle
- * 300 mmoles propène
- * 30 b N_2
- * $T = 190^\circ\text{C}$

La pression de liquéfaction du propène à température ambiante est de 10 bar environ. Nous avons donc introduit une surpression de gaz inerte pour éviter une vaporisation trop importante du formiate de méthyle à chaud.

Aussitôt la température de réaction atteinte, nous avons respectivement observé un TTU de 5% en isobutyrate de méthyle et de 4% en butyrate de méthyle. Ces produits s'étant formés pendant la période de chauffe, par la suite, la quantité d'ester restait stationnaire alors que celle de méthanol et de CO augmentait. Le catalyseur était donc empoisonné très rapidement, ce qui confirme sa sensibilité au CO.

Pour retarder l'apparition du méthanol, nous avons diminué la température à 160°C. Dans ces conditions, 8,9% d'isobutyrate de méthyle et 7,2% de butyrate de méthyle sont détectés après 3 heures de réaction. L'activité est donc beaucoup plus faible, mais la décarbonylation du formiate de méthyle est nettement retardée.

Nous pouvons donc dire qu'une amélioration des performances du système catalytique passera obligatoirement par une stabilisation accrue du système catalytique.

Avant l'apparition du méthanol, les seuls produits issus de la réaction sont les 2 esters. La sélectivité en synthèse d'ester est de 100%. Comme nous cherchons à favoriser la synthèse de l'isobutyrate de méthyle, nous exprimerons la sélectivité comme suit:

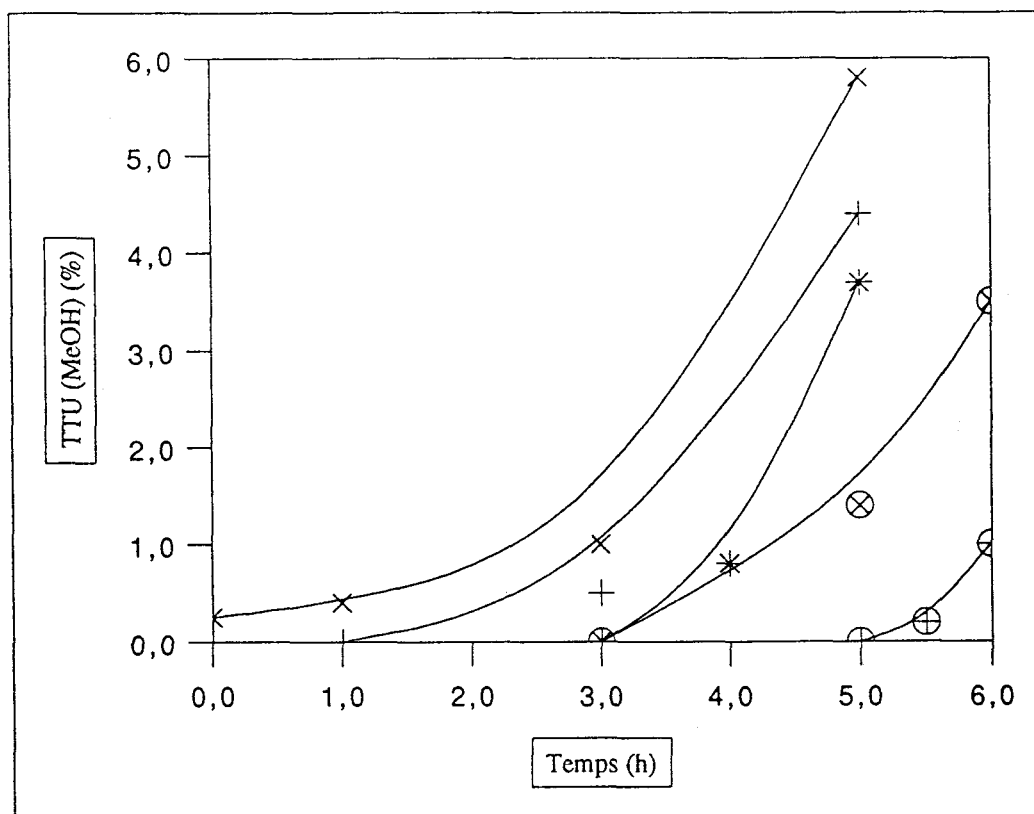
$$S = \frac{\text{nombre de moles d'isobutyrate de méthyle}}{\text{nombre de moles d'ester synthétisé}} \times 100$$

VI. 2. Influence de l'azote

La plage de pression étudiée est comprise entre 30 et 110 bar mesurés à 20°C. La composition du système catalytique reste inchangée, la température de travail est de 160°C.

Il est à signaler que toutes les courbes ci-après représentent la cinétique de formation de l'isobutyrate de méthyle. La sélectivité, définie précédemment, ne variant pratiquement pas au cours du temps, il est alors facile de reconstituer la cinétique d'apparition du butyrate de méthyle. Elle aura la même allure que celle de l'isobutyrate de méthyle et ne nous permettra pas d'en tirer des informations nouvelles.

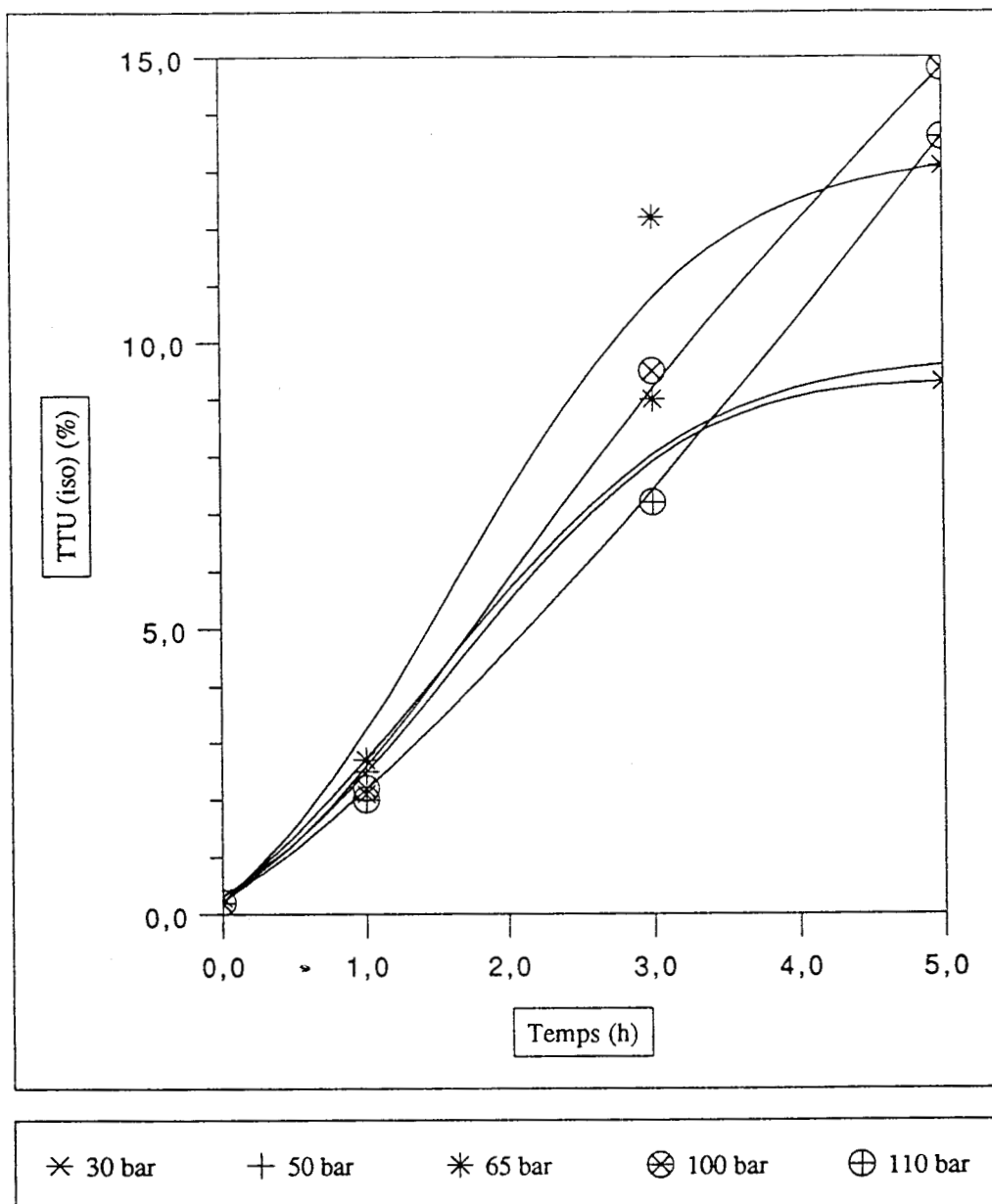
Courbe n°17: Effet de l'azote sur l'apparition du méthanol



× 30 bar + 50 bar * 65 bar ⊗ 100 bar ⊕ 110 bar

RuCl₃ (0,11 mmole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 mmole) DMF (30 cc)
HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) Propène (300 mmoles) T=160°C

Courbe n°18: Effet de l'azote sur la synthèse de l'isobutyrate de méthyle



RuCl₃ (0,11 mmole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 mmole) DMF (30 cc)
 HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) Propène (300 mmoles) T=160°C

Quelle que soit la surpression d'azote, la sélectivité est toujours restée égale à 55%.

De la première courbe, on remarque l'effet positif de la surpression d'azote sur la stabilisation du système catalytique. Ainsi à 110 bar, on ne détecte l'apparition du méthanol qu'après 6 heures de réaction, ce qui prolonge la durée de la catalyse.

Une pression supérieure retarderait encore la décarbonylation du formiate de méthyle mais diminuerait l'activité catalytique. Le choix de 2 options devient alors possible :

* Activité maximale

On limitera la pression à 65 bar et l'arrêt de la catalyse interviendra après 3 heures à 160°C.

* Durée maximale

On choisira une pression la plus élevée possible (dans notre cas nous nous sommes limités à 110 bar pour des raisons de sécurité). Dans ces conditions, bien que l'activité diminue, il est possible d'obtenir un TTU supérieur à celui correspondant au choix de l'option activité maximale. Cette solution est préférable car le catalyseur n'étant pas empoisonné par le CO, on peut espérer mener la réaction à son terme.

VI. 3. Le catalyseur

VI. 3. 1. Nature

D'après l'étude effectuée avec l'éthylène, nous savons que seuls les catalyseurs à base de ruthénium ne contenant pas de phosphine activent l'hydroestérification. Ceci a été vérifié avec le propène. Parmi les complexes testés (RhCl_3 , IrCl_3 , PdCl_2 , PtCl_2 , CoCl_2 , OsCl_3), seul le ruthénium est actif.

Tableau n° 15: Effet du précurseur catalytique sur la production d'isobutyrate de méthyle.

Essai n°	Catalyseur	Promoteur	Durée (h)	TTU iso (%)	S iso (%)
100	RuCl ₃ , 3H ₂ O	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	1	2,2	53,2
"	"	"	3	9,5	54,9
"	"	"	5	14,8	53,5
101	RuBr ₃	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	1	0,6	55,5
"	"	"	3	3,5	55,2
"	"	"	5	8,5	55,7
102	RuI ₃	N(Bu) ₄ ⁺ Cl ⁻	1	1,6	61,2
"	"	"	3	5,1	56,4
103	Ru ₃ (CO) ₁₂	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	1	2,6	55,7
"	"	"	3	2,6	55,3
104	RuO ₂	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	1	1,9	57,5
"	"	"	3	3	55,4
105	(RuCl ₂ (CO) ₃) ₂	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	1	0,7	51,5
"	"	"	3	3,2	51,2
"	"	"	5	7,3	51,5
106	Ru(NH ₃) ₆ Cl ₃	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	1	1,5	56,5
"	"	"	3	7,2	54,7
"	"	"	5	14,2	53,3
107	(Ru(NH ₃) ₅ Cl)Cl ₂	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	1	1,9	55,6
"	"	"	3	8	52,6
"	"	"	5	10,3	53

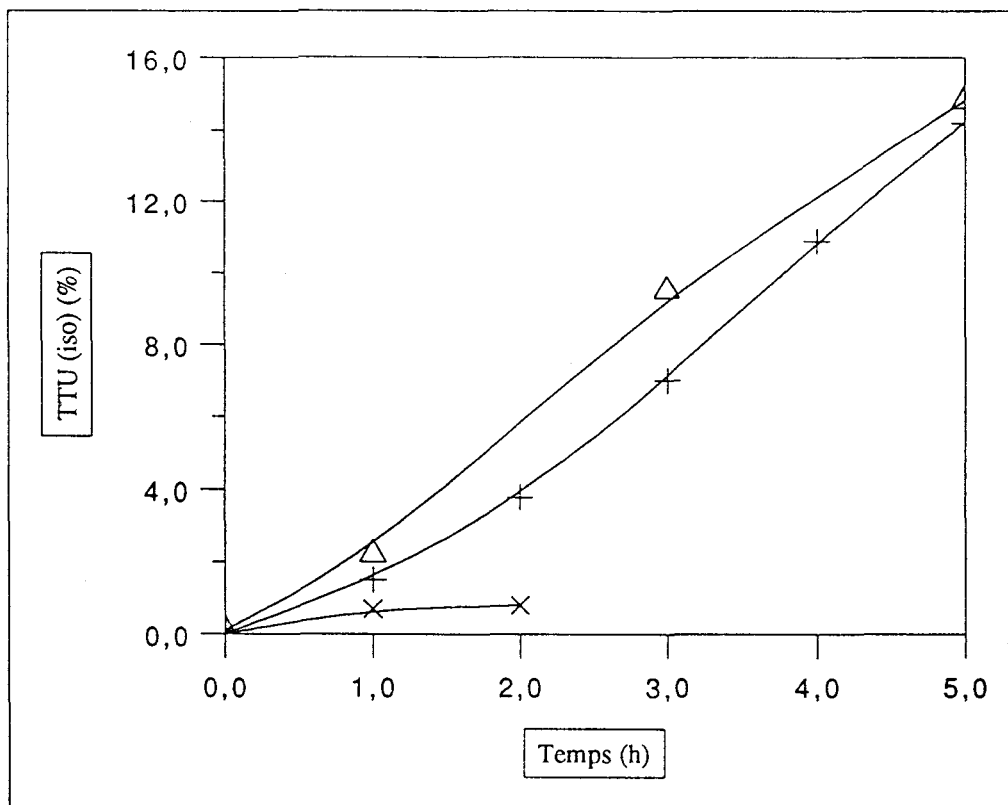
Catalyseur (0,11 mmole) Promoteur (0,22 mmole) DMF (30 cc) HCO ₂ CH ₃ (266 mmoles 16 cc) Propène (300 mmoles) P _{N2} =100 bar T=160°C

La sélectivité étant presque indépendante de la nature du complexe, nous utiliserons le TTU pour le choisir.

RuCl₃ et Ru(NH₃)₆ Cl₃ apparaissent ainsi les meilleurs précurseurs catalytiques.

IV. 3. 2. Quantité de catalyseur

Courbe n°19: Quantité de catalyseur



× 0,05 m mole + 0,11 m mole Δ 0,22 m mole

Ru / I = 2 Promoteur $(N(Et)_4^+I^-)$ DMF (30 cc)
 HCO_2CH_3 (266 mmoles 16 cc) Propène (300 mmoles) $P_{N_2}=100$ bar $T=160^\circ C$

Comme dans le cas de l'éthylène, la quantité optimale est donc 0,11 mmole. Au delà de cette valeur, l'activité ne progresse plus; par contre la phase linéaire de la cinétique dure plus longtemps. En effet comme 0,11 mmole de métal est effectivement active, on peut concevoir que l'excès de ruthénium est un réservoir catalytique. La réaction puiserait dans ce réservoir pour maintenir la cinétique à sa valeur optimale.

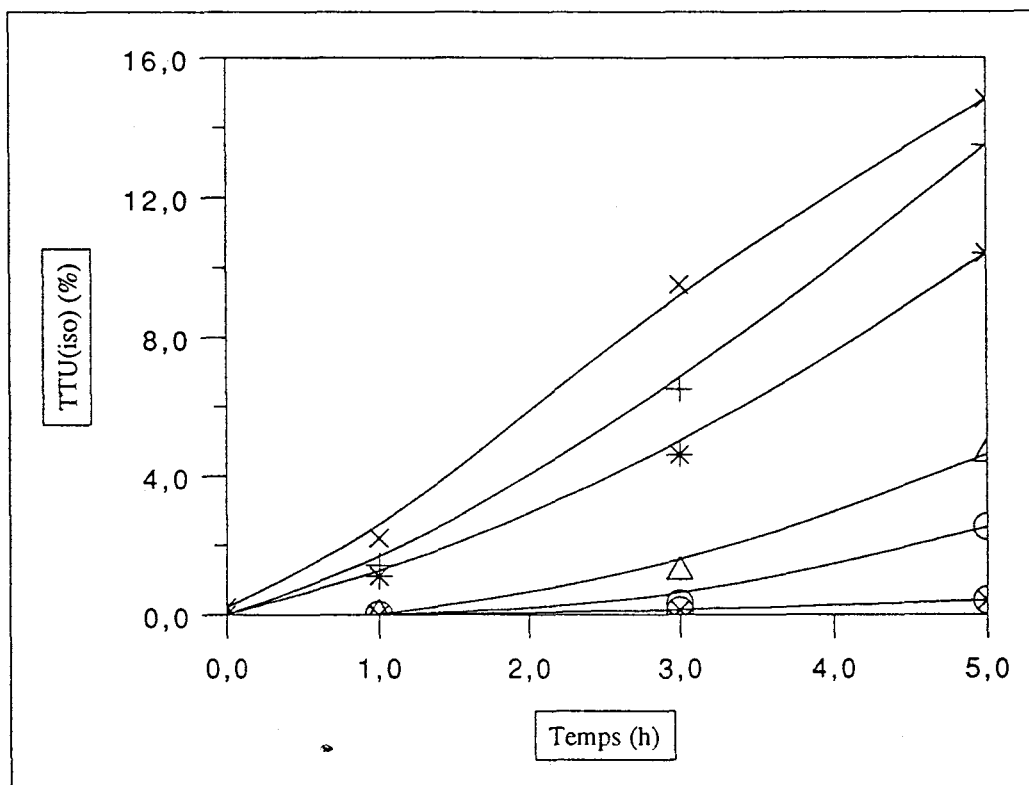
Si nous introduisons 0,05 mmole de catalyseur, la réaction a une activité 2 fois plus faible qu'avec 0,11 mmole mais pendant 1 heure seulement. Au delà, le catalyseur est empoisonné.

VI. 4. Le sel d'ammonium quaternaire

VI. 4. 1. Nature

Etant donné que les ligands de type phosphines se sont révélés être des poisons pour la réaction à l'éthylène, et après avoir vérifié qu'il en était de même avec le propène, pour tenter d'augmenter la sélectivité en isobutyrate de méthyle, nous n'avons pu étudier que les ligands de type ammonium quaternaire. La courbe suivante compare leur effet sur la vitesse de réaction.

Courbe n°20: Nature du sel d'ammonium quaternaire



* N(Et) ₄ ⁺ I ⁻	* N(Me) ₄ ⁺ I ⁻	⊖ (NH ₂ CH ₂) ₂
+ N(Bu) ₄ ⁺ I ⁻	△ (CH ₃ NH ₂ CH ₂) ₂ +I ₂ ⁻	⊗ Phénanthroline

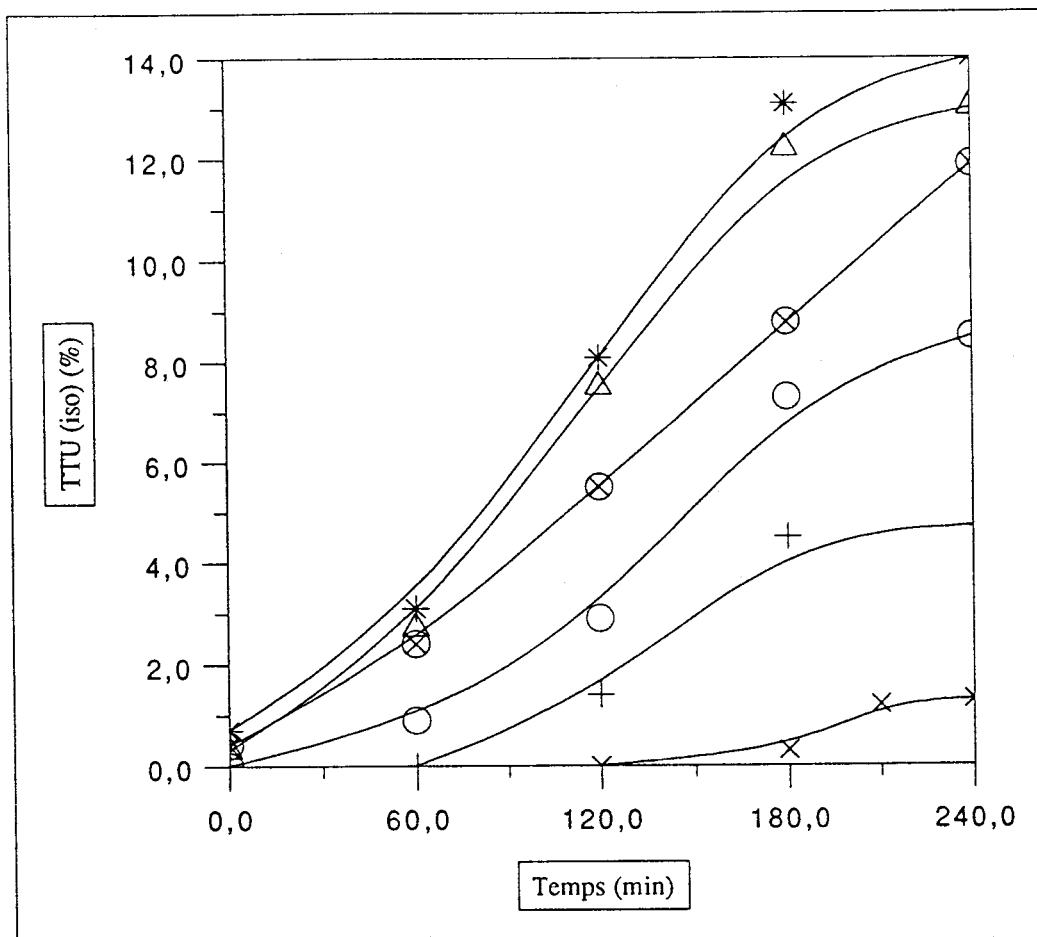
RuCl₃ (0,11 mmole) Promoteur (0,22 mmole) DMF (30 cc)
 HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) Propène (300 mmoles) P_{N₂}=100 bar T=160°C

Malheureusement, la sélectivité reste sensiblement à 55%. Par contre, l'activité catalytique est liée à la nature du sel d'ammonium quaternaire. Elle varie de 3 h⁻¹ avec l'orthophénanthroline à 85 h⁻¹ avec N(Et)₄⁺ I⁻.

Ce dernier sera donc le sel d'ammonium quaternaire systématiquement utilisé.

VI. 4. 2. Quantité de sel d'ammonium quaternaire

Courbe n°21: Quantité de $N(Et)_4^+I^-$



× Sans I	⊙ 0,11 m mole	* 0,5 m mole
+ 0,05 m mole	Δ 0,22 m mole	⊗ 1 m mole

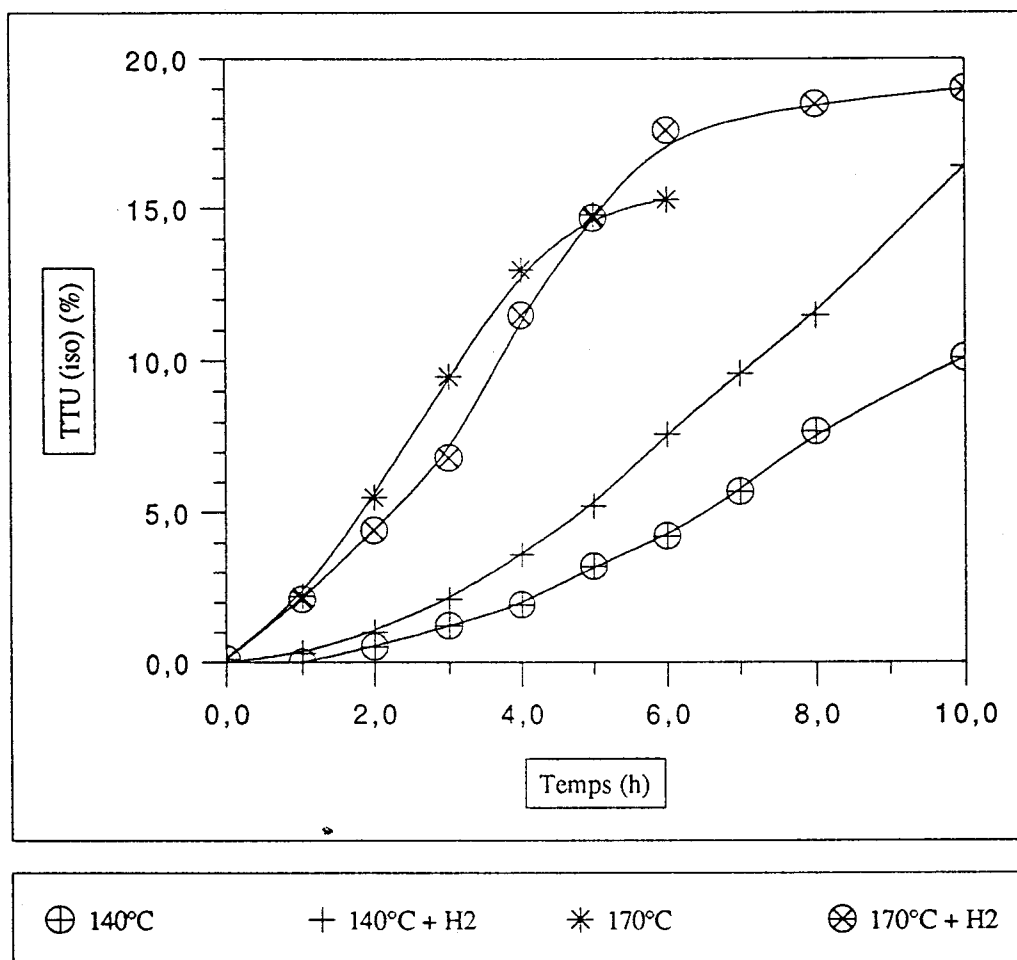
RuCl₃ (0,11 mmole) Promoteur $N(Et)_4^+I^-$ DMF (30 cc)
HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) Propène (300 mmoles) P_{N₂}=100 bar T=160°C

De nouveau, nous pouvons ici établir un parallèle avec les observations faites avec l'éthylène (Chap II P 45). En absence d'iodure, la réaction a une longue période d'induction. Puis elle atteint la même vitesse que celle obtenue en présence d'iodure mais elle s'arrête très vite. La présence d'iodure sert à prolonger la durée de vie du catalyseur. Toutefois, un gros excès d'iodure est préjudiciable à l'activité. C'est pourquoi nous n'introduisons que 0,22 mmole de $N(Et)_4^+I^-$.

VI. 5. Effet de l'hydrogène

Puisque l'hydrogène a un effet positif sur la réactivité de l'hydroestérification de l'éthylène, nous allons voir s'il est de même pour le propène.

Courbe n°22: Effet de l'hydrogène

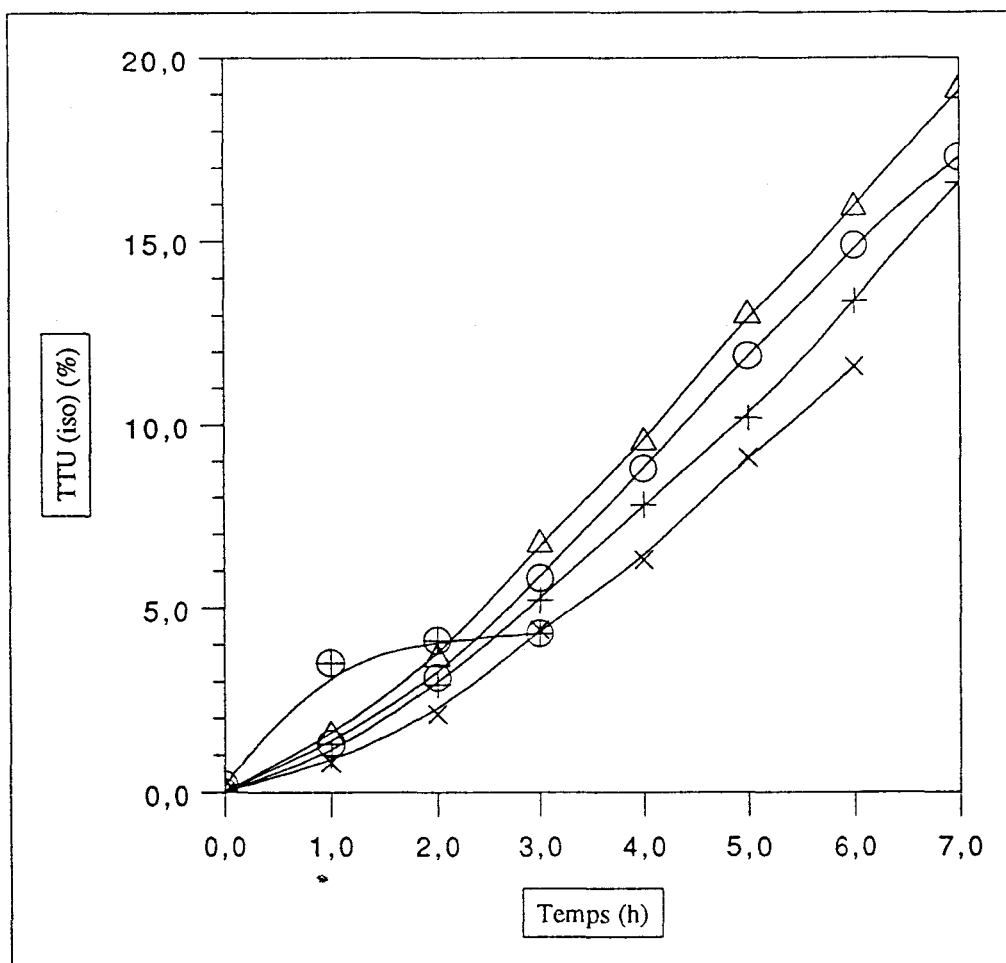


RuCl₃ (0,11 mmole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 mmole) DMF (30 cc)
HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) Propène (300 mmoles) P_{N₂}=100 bar

Ainsi à 140°C, l'apport d'hydrogène fait passer l'activité de 33 h⁻¹ à 55 h⁻¹. Par contre à 170°C, cet apport n'améliore pas l'activité mais prolonge la durée de vie du catalyseur. Ce phénomène est à nouveau dû à la température trop élevée qui limite l'activité catalytique⁽⁶⁾.

VI. 5. 1. Quantité d'hydrogène

Courbe n°23: Optimisation de la quantité d'hydrogène



× Sans H₂ ○ 6 bar d'H₂ ⊕ 20 bar d'H₂
 + 2 bar d'H₂ △ 10 bar d'H₂

RuCl₃ (0,11 mmole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 mmole) DMF (30 cc)
 HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) Propène (300 mmoles) P_{N₂}=100 bar T=160°C

Un apport d'hydrogène compris entre 6 et 10 bar permet d'améliorer l'activité d'un facteur 1,4 (75 h⁻¹ contre 55 h⁻¹). Ce même rapport avait été obtenu avec l'éthylène (Chap. II p.35). Au delà de cette zone de pression, la catalyse ne dure pas longtemps.

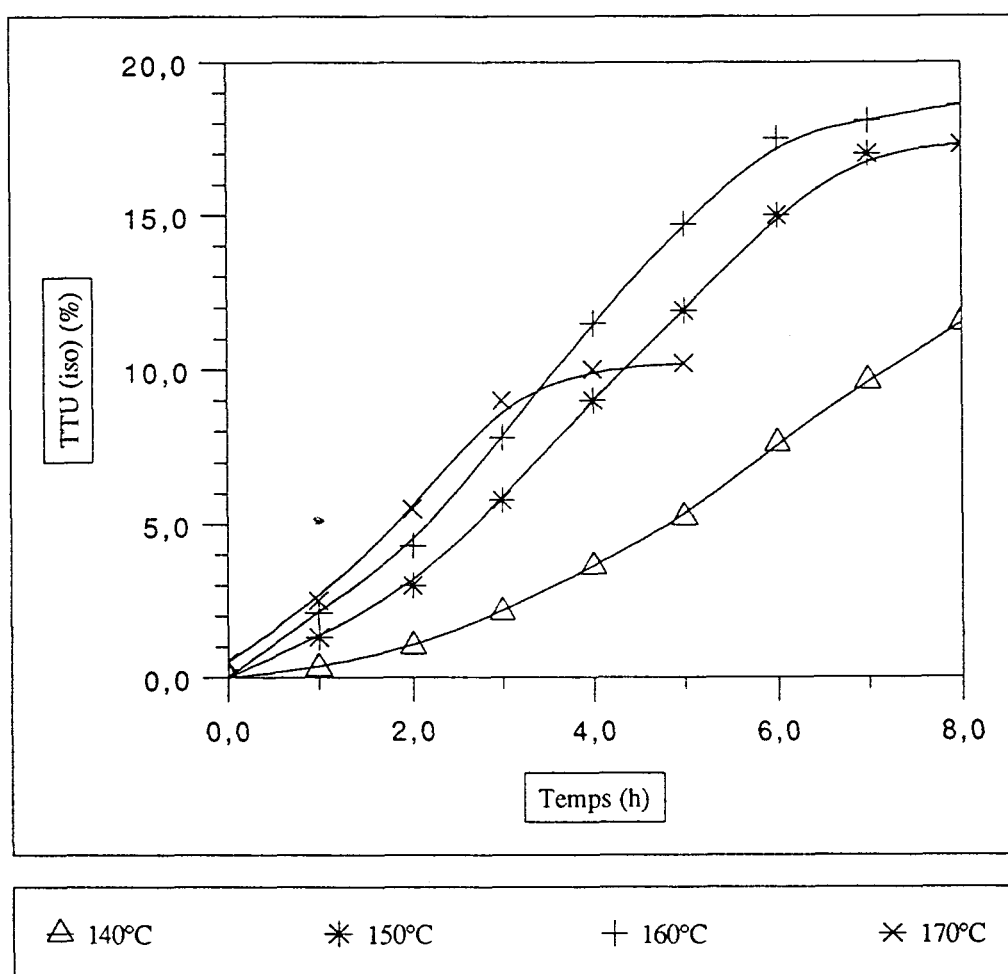
Nous pouvons aussi remarquer que jusque 6 bar d'H₂, plus la pression d'hydrogène augmente plus la conversion après 20 heures est élevée. Dans tous les cas, le catalyseur est empoisonné après 20 heures de réaction. Avec 2 bar d'H₂, on détecte 11% de méthanol et

seulement 4% avec 6 bar. Dans ce dernier cas, la phase linéaire de la cinétique devrait être prolongée de façon notable. Or il n'en est rien.

Ceci doit être vraisemblablement dû à un manque de propène. Ce gaz est introduit en léger excès par rapport au formiate de méthyle qui nous sert de base de calcul. Après un certain nombre de prélèvements, il est tout à fait possible que le réactif minoritaire devienne le propène. Dans ces conditions, les valeurs du TTU sont minorées. Il conviendra donc d'effectuer un test catalytique sur 20 heures sans prélèvement (Chap II P 73).

VI. 6. Effet de la température

Courbe n°24: Effet de la température



RuCl₃ (0,11 mmole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 mmole) DMF (30 cc)
HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) Propène (300 mmoles) P_{N₂}=100 bar P_{H₂}=6 bar

Le phénomène de dégradation thermique du catalyseur rencontré avec l'éthylène (Chap. II p 41) se retrouve avec le propène. Jusque 150°C, l'activité augmente avec la température. Au delà, elle reste la même et la durée de vie du catalyseur diminue.

VI. 7. Composition optimale

Aucune des modifications du système catalytique entreprises dans le but d'améliorer la sélectivité en isobutyrate de méthyle n'a abouti. C'est pourquoi la composition du système catalytique au propène est presque la même que celle à l'éthylène; à savoir :

- * 0,11 mmole $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- * 0,22 mmole $\text{N}(\text{Et})_4^+ \text{I}^-$
- * 0,38 mole DMF
- * 266 mmoles formiate
- * 300 mmoles propène
- * 6 bar H_2
- * 100 bar N_2
- * $T = 150^\circ\text{C}$

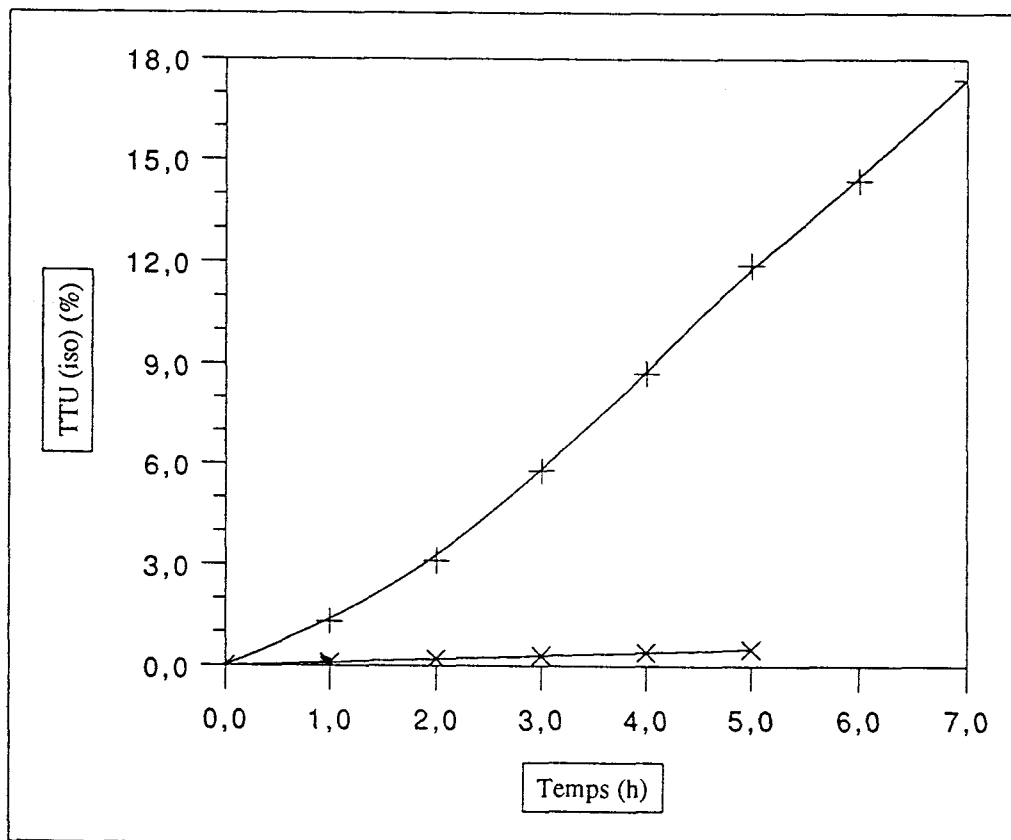
L'activité catalytique de ce système est de 75 h^{-1} ce qui permet en 20 heures d'obtenir 53,3% d'ester (l'isomère branché étant majoritaire $i/n = 1,2$)

VII. COMPARAISONS

VII. 1. Formiate / méthanol

Tant que la température ne limite pas l'activité, le formiate de méthyle est 30 fois plus actif que le méthanol.

Courbe n°25: Comparaison formiate de méthyle / méthanol + CO à 150°C

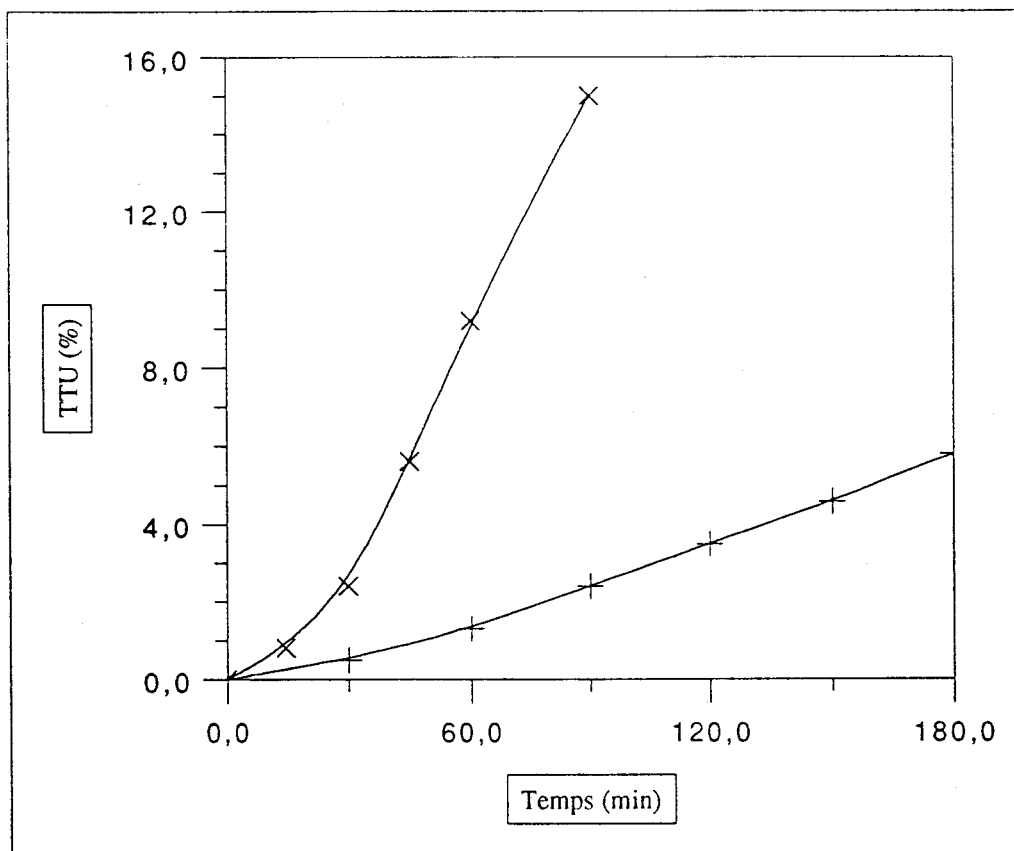


× Méthanol + Formiate

RuCl₃ (0,11 mmole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 mmole) DMF (30 cc) T=150°C
Propène (300 mmoles) P_{N₂}=100 bar P_{H₂}=6 bar
HCO₂CH₃ ou CH₃OH (266 mmoles)

VII. 2. Propène / éthylène

Courbe n° 26: Comparaison éthylène / propène



× Ethylène + Propène

RuCl₃ (0,11 mmole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 mmole) DMF (30 cc)
HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) T=150°C
* P=55 bar d'Ethylène
* Propène (300 mmoles) P_{N2}=100 bar P_{H2}=6 bar

A température égale et non limitatrice de l'activité (150°C), l'éthylène est 4 fois plus actif que le propène.

VII. 3. Conclusion

Le passage de l'éthylène au propène a fait chuter la réactivité. La plus faible réactivité du propène et aussi la baisse de la température de travail de 190 à 150°C en sont responsables. Toutefois, l'activité catalytique en synthèse d'isobutyrate de méthyle (75 h⁻¹) reste nettement supérieure à celles décrites dans la littérature.

Malheureusement la production d'isobutyrate de méthyle s'accompagne toujours de butyrate de méthyle. Les essais effectués pour tenter d'améliorer la sélectivité en isobutyrate de

méthyle n'ayant pas abouti, la séparation de ces deux esters, éventuellement par distillation, devient un préalable nécessaire à la deshydrogénation permettant d'aboutir au méthacrylate de méthyle. Toutefois, il est à noter que notre système catalytique au ruthénium est le seul permettant d'obtenir un excès de l'isomère ramifié.


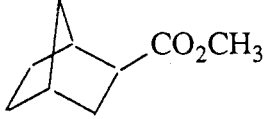
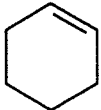
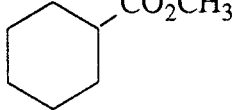
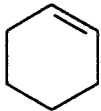
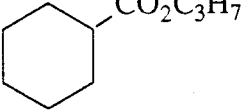

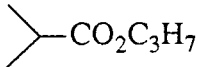

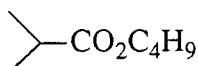
Puisque ce système au propène conserve une bonne activité, nous avons envisagé de l'appliquer à certaines oléfines et formiates d'alkyle supérieurs.

VIII. EXTENSION DE L'HYDROESTERIFICATION

VIII. 1. Aux oléfines et formiates d'alkyle supérieurs

Les réactions envisagées sont résumées dans le tableau ci-dessous:

Tableau n° 16: Extension de l'hydroestérification aux alcènes et formiates d'alkyle supérieurs.

Oléfine	Formiate	Produit	Durée (h)	TTU (%)
 (a)	HCO ₂ CH ₃		4	6,4
 (b)	HCO ₂ CH ₃		20	13,1
 (b)	HCO ₂ C ₃ H ₇		20	6,5
 (c)	HCO ₂ C ₃ H ₇		20	1
 (c)	HCO ₂ C ₄ H ₉		20	1,1

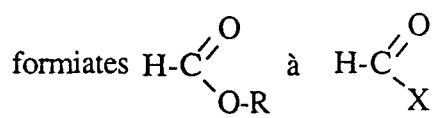
RuCl ₃ , 3H ₂ O (0,11 mmole)	N(Et) ₄ ⁺ I ⁻ (0,22 mmole)	DMF (30 cc)	T=190°C
(a) Formiate (160 mmoles)	Oléfine (70 mmoles)		
(b) Formiate (160 mmoles)	Oléfine (500 mmoles)		
(c) Formiate (260 mmoles)	Oléfine (300 mmoles)		

Même avec des oléfines encombrées et des formiates d'alkyle lourds, un taux de transformation utile non négligeable est obtenu.

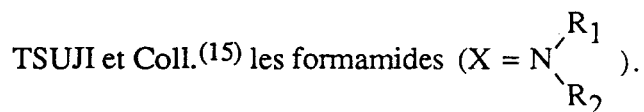
Ce système catalytique semble donc convenir à toutes les oléfines et tous les formiates d'alkyle.

VIII. 2. A des dérivés du formiate de type HCOX avec X=CH₃ ou N(CH₃)₂

Nous avons trouvé dans la littérature des équipes de chercheurs qui généralisaient les



En particulier, KONDO. et Coll.⁽¹⁴⁾ activaient des aldéhydes (X=Alkyle, Aryle) et



Nous avons donc testé notre système catalytique pour ce genre de réaction:

Tableau n°17: Extension à HCOX.

HCOX X=	Oléfine	Produit	T (°C)	Durée (h)	TTU (%)
CH ₃ ^(a)	C ₂ H ₄	CH ₃ CH ₂ COCH ₃	190	1	6,6
N(CH ₃) ₂ ^(b)	C ₂ H ₄	CH ₃ CH ₂ CON(CH ₃) ₂	250	15	7,8

RuCl₃, 3H₂O (0,11 mmole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 mmole) P=55 bar d'Éthylène
 (a) DMF (30 cc) Acétaldéhyde (260 mmoles)
 (b) DMF (46 cc) *

Bien que les résultats obtenus soient inférieurs à ceux de la littérature, ils n'en restent pas moins prometteurs car les conditions n'ont pas été optimisées.

Toutefois, ces résultats démontrent que cette extrapolation est un axe de recherche potentiel.

Références :

- (1) ISNARD P., DENISE B., SNEEDEN R.P.A., COGNION J.M., DURUAL P.,
J. Organomet. Chem. (1983), 256, 135.
- (2) METHANOL ET CARBONYLATION,
GAUTHIER-LAFAYE J., PERRON R.,
Rhône-Poulenc Recherches (1986), Ed Technip.
- (3) JENNER G., BITSIS G., J. Mol. Catal. (1987), 40, 71.
- (4) ISNARD P., DENISE B., SNEEDEN R.P.A., COGNION J.M., DURUAL P.,
J. Organomet. Chem. (1982), 240, 169.
- (5) BEHR A., KANNE U., KEIM W., J. Mol. Catal. (1986), 35, 19.
- (6) SANTACESARIA E., DI SERIO GELOSA D., CARRA S.,
J. Mol. Catal. (1990), 58, 27.
- (7) ENCYCLOPÉDIE DES GAZ Elsevier / L'Air Liquide 1976
- (8) HIDAI M., CHIKANARI K., UCHIDA Y., J. Mol. Catal. (1987), 40, 243.
- (9) THE CHEMICAL THERMODYNAMICS OF ORGANIC COMPOUNDS,
STULL DR., WESTRUM E.F., SINKE G.C., J. WILEY, New York (1969).
- (10) SMITH T.A., MAITLIS P.M., J. Organomet. Chem. (1985), 289, 385.
- (11) ALBANESI G., MOGGI P., La chimia e l'Industria (1981), 63 (9), 572.
- (12) UEDA W., KUROKAWA H., MORO-OKA Y., IKAWA T., Chem. Lett. (1985), 819.
- (13) Ger Offen, 2, 615, 887, BASF (1978).
- (14) KONDO T., TSUJI Y., WATANABE Y., Tetrahedron Lett. (1987), 28 (49), 6229-30.
- (15) TSUJI Y., YUSCHII S., OSHIMI T., KONDO T., WATANABE Y.,
J. Organomet. Chem. (1987), 331, 379.

CHAPITRE III

HYDROESTERIFICATION DES OLEFINES

CATALYSEE PAR DES COMPLEXES

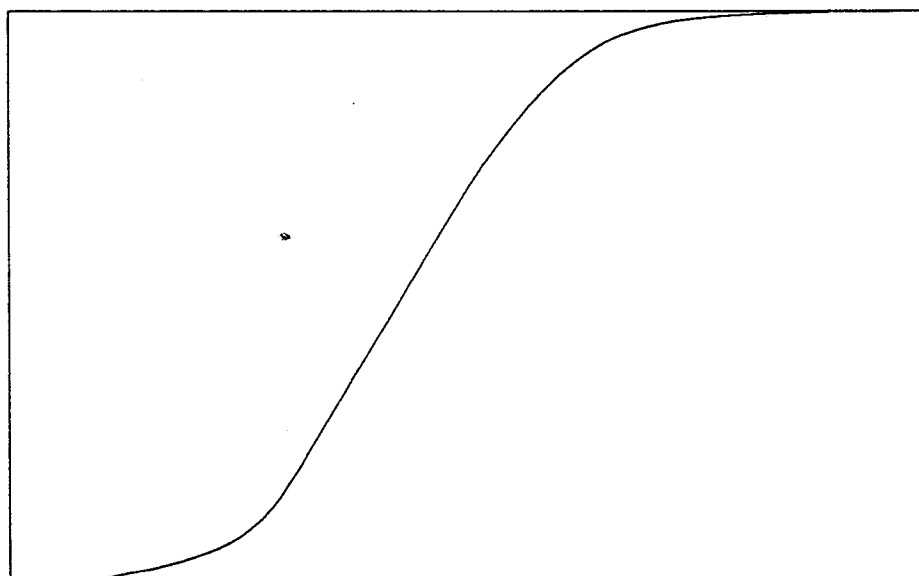
DU RUTHENIUM

ROLE DES CONSTITUANTS

Après avoir optimisé et étendu la réaction d'hydroestérification nous allons en examiner le mécanisme.

Pour parvenir à nos fins, nous avons effectué des tests en autoclave dont les résultats ont été interprétés essentiellement d'un point de vue cinétique chimique. Dans un deuxième temps, nous avons essayé d'isoler un complexe organométallique dont la caractérisation permettrait de confirmer les conclusions tirées des études précédentes.

L'étude mécanistique est essentiellement basée sur l'observation du comportement cinétique de la réaction. Pour effectuer ces études, nous introduisons dans l'autoclave tous les composants à l'exception du formiate de méthyle ou du méthanol. Lorsque la température de réaction est atteinte, le réactif manquant est injecté grâce à une pompe doseuse haute pression. Cet instant est choisi comme début de la réaction et nous suivons la cinétique par de fréquents prélèvements.



Le tracé de la courbe obtenue peut faire apparaître 4 parties différentes :

- * Une période d'induction pendant laquelle le complexe est synthétisé.
- * Une partie linéaire pendant laquelle le catalyseur est pleinement actif.
- * Une partie de décroissance de la réactivité.

Cette désactivation peut être due à une diminution de la concentration en réactif ou à un début d'empoisonnement du catalyseur.

- * Un arrêt de la réaction

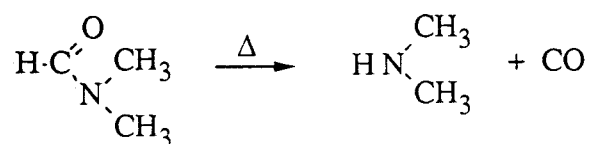
Cet arrêt peut être dû à une consommation totale de l'un des réactifs ou à un empoisonnement du catalyseur.

arrêt coïncidant avec l'apparition de méthanol et de CO dans le milieu. Or le CO est un poison (Chap II P 36). Nous pouvons supposer qu'une compétition s'engage entre l'éthylène et le CO pour l'occupation des sites de coordination du métal. L'éthylène étant un ligand moins bon σ donneur et moins bon π accepteur que le CO, celui-ci parvient à occuper tous les sites de coordination et à empoisonner le catalyseur.

II. ROLE DU SOLVANT

Nous avons tout d'abord voulu savoir si le DMF était consommé par la réaction. Pour ce faire, nous avons effectué un bilan matière sur le solvant. Nous avons constaté un déficit de l'ordre de 3,5 mmoles (1%). Compte tenu de la précision des différents dosages, nous pouvons en conclure que la réaction ne consomme pas de DMF de façon notable.

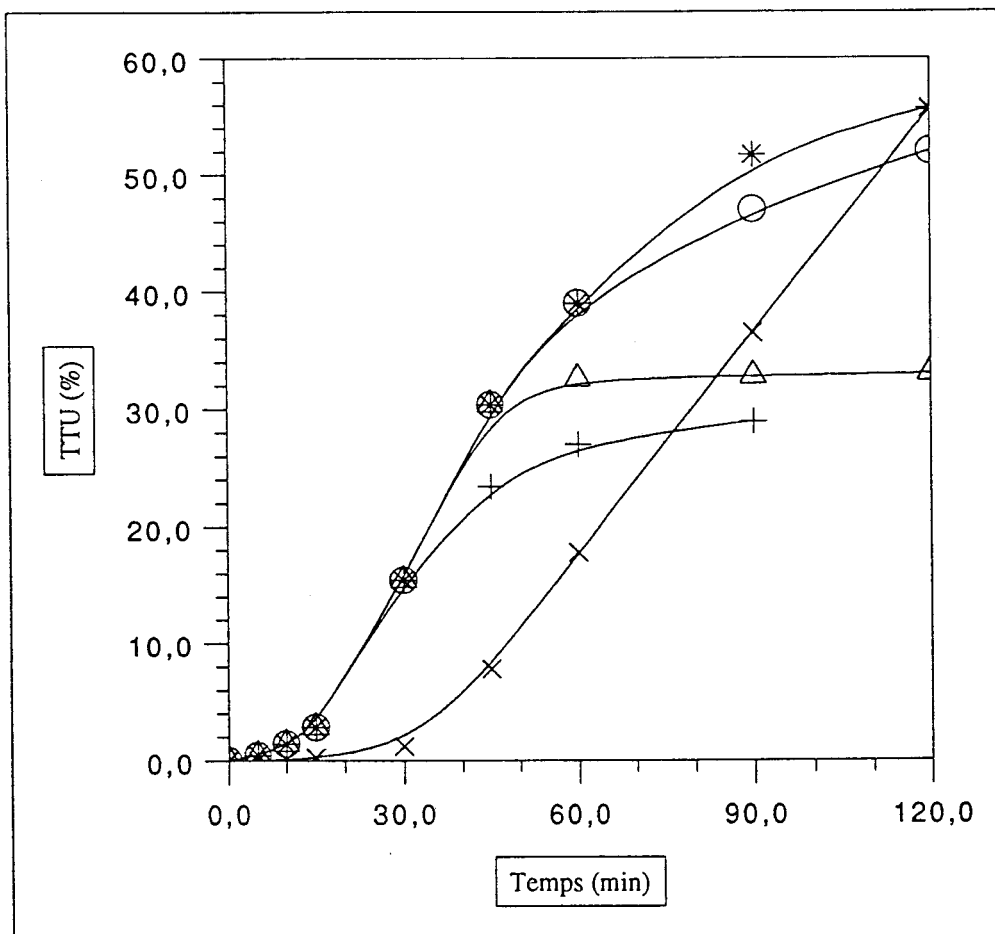
Cependant, étant donné que le DMF est en très grand excès devant le ruthénium, il est possible qu'une très faible partie réagisse avec le catalyseur sans que ceci n'apparaisse de manière significative dans le bilan matière. Cette interaction DMF / catalyseur peut se faire après dégradation ou non du solvant pour générer l'espèce catalytique active. Si le solvant est dégradé, il ne peut l'être qu'en amine et CO :



I.1. Influence des amines

Pour rendre compte d'une action éventuelle d'une amine obtenue par la dégradation du solvant, nous avons ajouté 10 équivalents d'une amine par rapport au métal. Nous avons d'autre part fait varier la nature de celle-ci et du solvant. L'injection du formiate de méthyle débute dès que l'autoclave atteint la température de réaction, le préchauffage étant supprimé. Les résultats correspondants sont décrits par les courbes n°2 et 3 P 86 et 87.

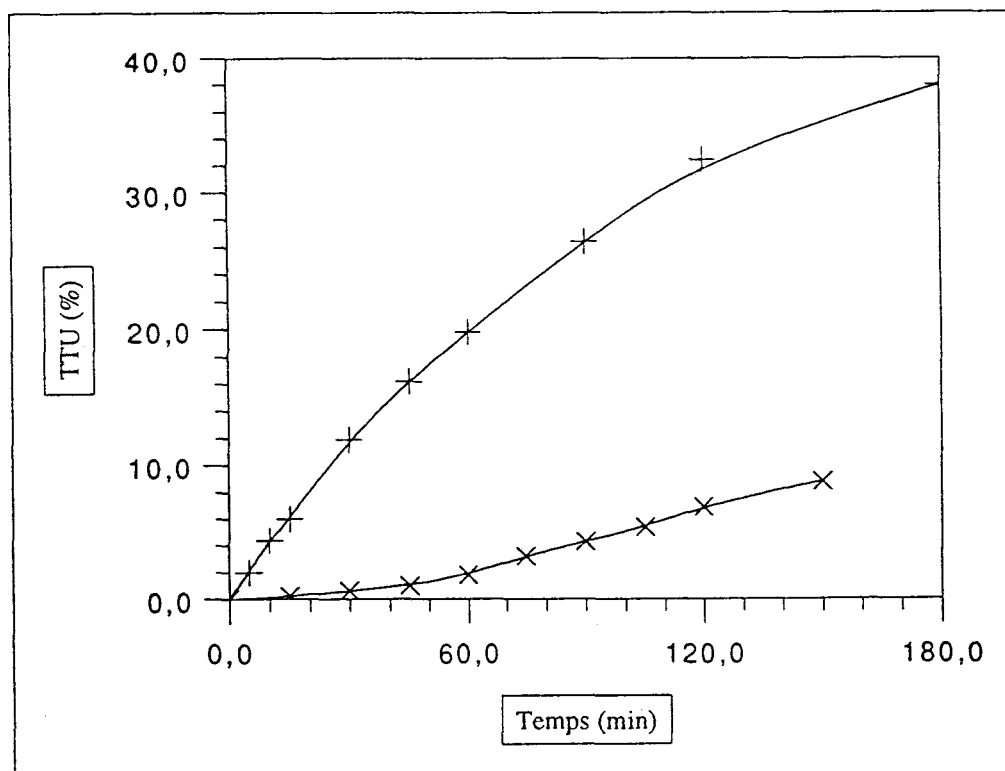
Courbe n°2: Effet de la nature des amines



× Sans	△ (CH ₃) ₃ NO,2H ₂ O	* NH ₂ Pr
+ N(Et) ₃	⊖ NH(Et) ₂	

RuCl₃ (0,11 mmole) PhI (0,22 mmole) Amine (1,1 mmoles) DMF (30 cc)
HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) P=55 bar d'éthylène T=180°C

Courbe n°3: Effet des amines dans la NMP

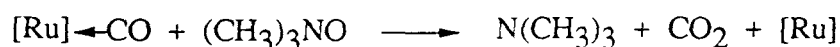


* Sans + N(Et)3

RuCl₃ (0,11 mmole) • PhI (0,22 mmole) Amine (1,1 mmoles) NMP (30 cc)
 HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) P=55 bar d'éthylène T=180°C

Quelle que soit la nature de l'amine utilisée en solution dans le DMF, la durée de la période d'induction est nettement réduite. Dans la NMP, elle est même inexistante, la phase linéaire de conversion en fonction du temps démarre immédiatement. Malgré l'amélioration due à l'apport d'amine, la réaction dans le DMF est toujours environ 1,5 fois plus rapide que dans la NMP. Cette réduction de l'induction confirme donc l'hypothèse avancée précédemment selon laquelle le DMF pourrait participer à la synthèse d'un complexe actif.

Ceci rejoint les observations de KONDO et Coll.⁽¹⁾ qui ont remarqué l'influence sur la réaction d'un oxyde d'amine (CH₃)₃NO, 2H₂O. Au contact du catalyseur Ru₃(CO)₁₂ une amine était libérée, ce qui occasionnait un doublement du rendement.



Dans notre cas, la nature de l'amine utilisée a une influence non pas sur la durée de l'induction ou sur l'activité catalytique mais sur celle de la phase linéaire de la cinétique. Ainsi

avec une amine tertiaire relativement encombrée, comme $N(Et)_3$, la décroissance de l'activité apparaît après 45 minutes de réaction alors qu'avec une amine primaire peu encombrée comme NH_2Pr , elle n'apparaît qu'après 1h15.

Ceci explique donc pourquoi des solvants comme l'acétone, le THF, le toluène ou même le formiate de méthyle ne peuvent pas activer l'hydroestérification puisqu'ils ne peuvent pas libérer d'amines.

En revanche, un apport d'amines à un système catalytique solubilisé dans de tels solvants devrait donner lieu à réaction.

II.2. Application à d'autres solvants

Seule la nature du solvant a été modifiée. Ces tests se sont avérés inefficaces. Ceci prouve donc que la présence d'amine dans le milieu est une condition nécessaire mais non suffisante.

Pour tenter d'expliquer ceci, on peut faire l'hypothèse suivante :

En se dégradant, le DMF libère simultanément des amines qui se coordinent au métal mais aussi du CO. Ce gaz libéré en faible quantité au sein même de la solution peut jouer un rôle important comme agent de réduction ou comme coordinat.

Nous avons donc tenté d'effectuer la réaction en présence d'amines diluées dans de l'acétone ou de THF. Mais au lieu de purger l'autoclave avec de l'azote, nous l'avons fait avec du CO. La réaction n'a de nouveau pas démarré. Le monoxyde de carbone ne semble donc pas intervenir dans le mécanisme.

Même l'ajout de 100 équivalents de DMF par rapport au métal à un système catalytique solubilisé dans l'acétone ou le THF ne donne pas lieu à réaction.

II.3. Conclusion et hypothèse sur le rôle du DMF dans le système $RuCl_3/RI$

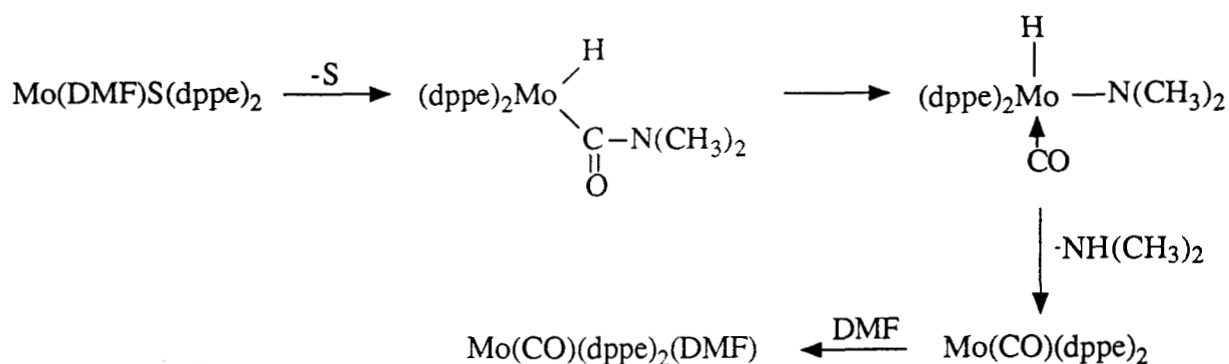
La présence du DMF semble donc être indispensable. Il doit donc être utilisé comme seul solvant ou, au moins comme solvant majoritaire.

En facilitant la synthèse du catalyseur et en améliorant sa durée de vie, nous venons de démontrer le rôle important des amines issues de la dégradation du DMF sur la réaction.

Cette activation du DMF a été décrite dans la littérature sur des complexes de métaux de transition. Elle a lieu à partir de $80^\circ C$ avec des vitesses qui sont liées à la nature de catalyseur.

Ainsi avec le molybdène⁽²⁾, elle est très rapide. Le mécanisme proposé est le suivant :

Schéma n°1: Activation du DMF par des complexes du Molybdène

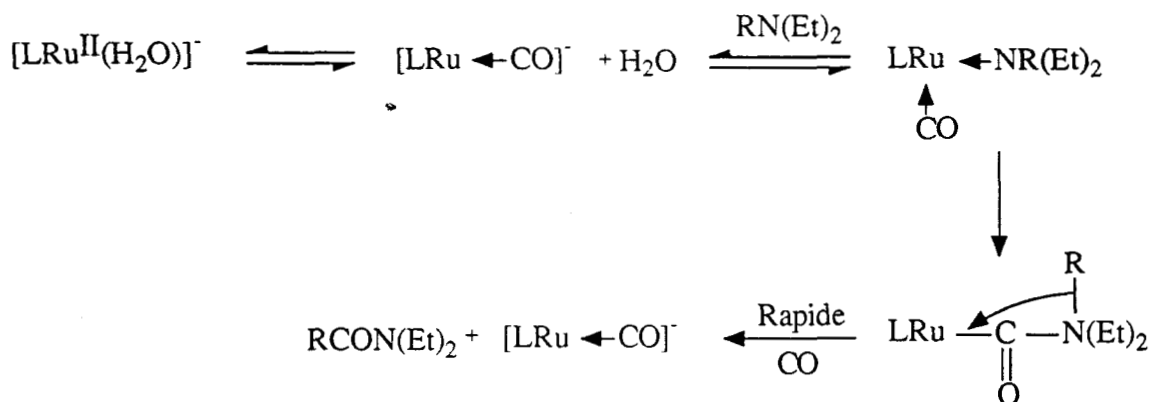


S=Solvant ou N₂

Il a été observé la même décomposition avec des complexes du rhodium⁽³⁾ ou du ruthénium⁽⁴⁾ mais l'activité est bien plus faible.

Dans le cas du molybdène, nous pouvons remarquer que l'azote est liée au métal par une liaison σ faisant de celle-ci un ligand amido de type X. De même, TAQUI KHAN⁽⁵⁾ a remarqué que l'ammoniac se coordinaient au ruthénium d'une façon différente des autres amines:

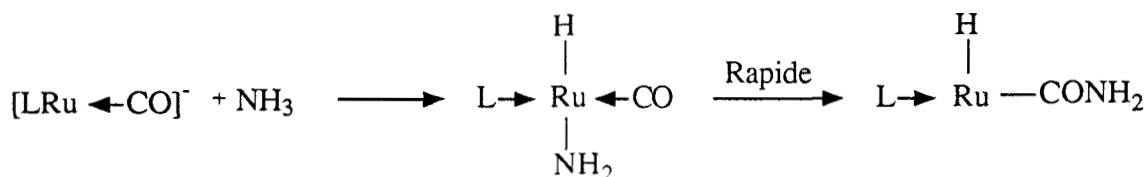
Schéma n°2: Les différents types de ligands azotés du Ruthénium



L=EDTA

L'amine est ici un ligand amino de type L.

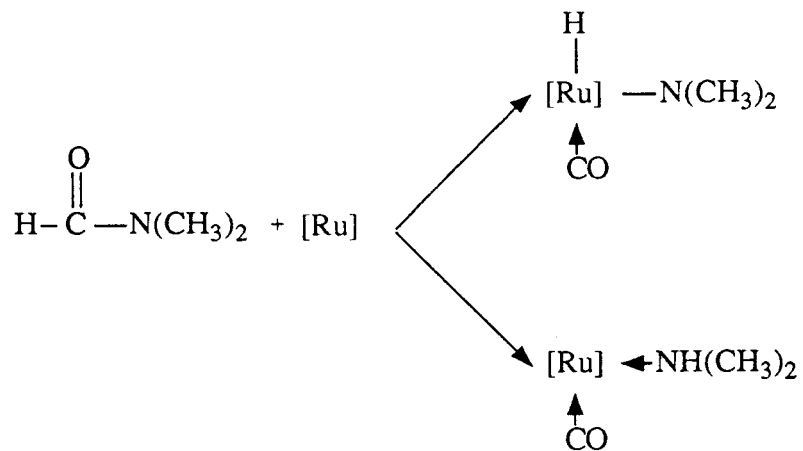
Pour l'ammoniac, le mécanisme se déroule différemment :



L=EDTA

Dans ces conditions l'ammoniac conduit à un ligand amido.

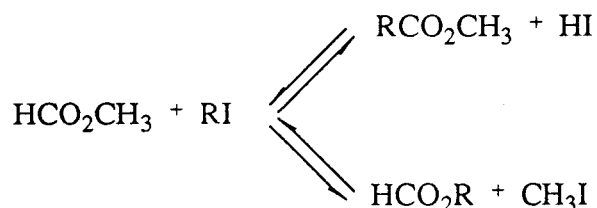
Il est donc dès à présent possible d'envisager deux modes d'activation du DMF:



Quoi qu'il en soit, il semble donc que ce soit le DMF par sa dégradation qui soit à l'origine de la catalyse.

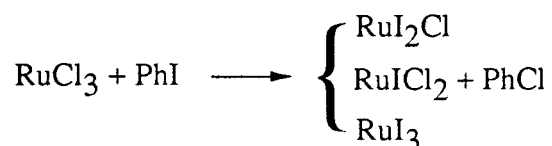
III. ROLE DU PROMOTEUR

Le premier mode d'action du promoteur que nous ayons envisagé a été sa réaction avec le formiate de méthyle. Dans ce cas, deux équilibres sont possibles :



Suite à un test catalytique réalisé avec PhI comme promoteur, nous n'avons détecté aucune trace de HCO_2Ph ou de PhCO_2CH_3 .

L'iodure covalent ne semble donc pas réagir sur le formiate de méthyle. Par contre, il peut réagir sur le précurseur RuCl_3 . On pourrait imaginer qu'il y ait une substitution progressive des chlores coordonnés sur le métal par des atomes d'iode, ce qui donnerait un système plus réactif :



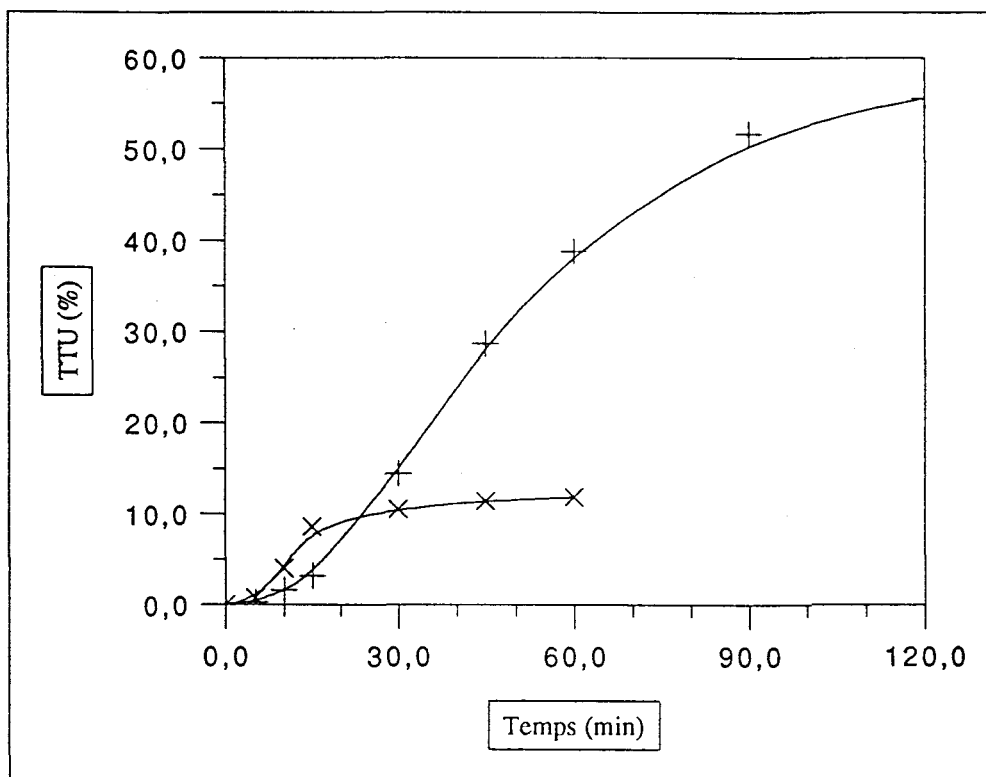
Dans ces conditions, un catalyseur comme RuI_3 , devrait permettre à lui seul la catalyse et être au moins aussi performant que RuCl_3 . Or il n'en est rien. Nous avons en effet observé lors de l'étude sur la nature du catalyseur (Chap II P 33 n° 58, 59), qu'un complexe comme RuI_3 n'était actif qu'en présence de chlorure.

L'iodure covalent (RI) ne réagit donc pas directement sur le métal.

Lors de l'étude sur la nature du promoteur, (Chap II P 28 n° 12), nous avons obtenu un taux de transformation utile de 6% en 1 heure sans promoteur.

Nous avons donc refait ce test mais en suivant sa cinétique.

Courbe n°4: Influence d'un iodure covalent (PhI)



× Sans + Avec

RuCl₃ (0,11 mmole) DMF (30 cc) T=180°C
HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) P=55 bar d'éthylène

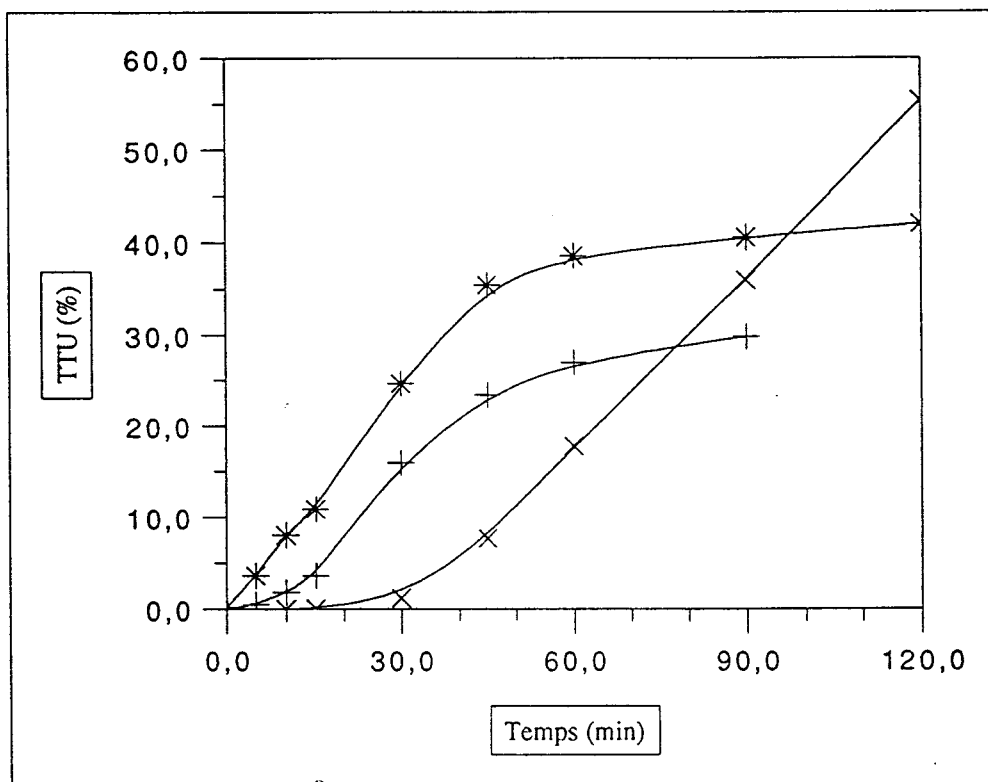
Qu'un iodure covalent soit présent ou non, la réaction commence après une période d'induction de 5 à 10 minutes. De plus, l'activité catalytique, caractérisée par la pente de la partie linéaire, est dans les deux cas sensiblement la même. La seule différence est qu'en absence d'iodure, la réaction s'arrête prématurément après 15 minutes.

Nous pouvons donc dire que non seulement l'iodure covalent n'intervient pas dans la synthèse du catalyseur puisque la réaction a lieu en son absence mais qu'il ne participe pas au cycle catalytique proprement dit. En effet, un taux de transformation utile d'environ 10% après 15 minutes n'a pu être obtenu qu'après 200 tours de cycles qui se sont déroulés sans iodure et avec la même vitesse.

III.1. Quaternisation des amines

Comme nous l'avons vu dans la partie consacrée au rôle du solvant, la présence d'une amine réduit considérablement la durée de la période d'induction. L'iodure covalent pourrait donc réagir avec l'amine pour la quaterniser.

Courbe n°5: Effet de la quaternisation des amines



* Phi + N(Et)3+Phi * N(Et)4+I-

RuCl₃ (0,11 mmole) Promoteur (0,22 mmole) Amine (1,1 mmoles) DMF (30 cc)
HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) P=55 bar d'éthylène T=180°C

La période d'induction est donc due à la quaternisation de l'amine libérée par le DMF puisque l'introduction d'une amine préalablement quaternarisée comme N(Et)₄⁺I⁻ autorise un démarrage immédiat de la réaction.

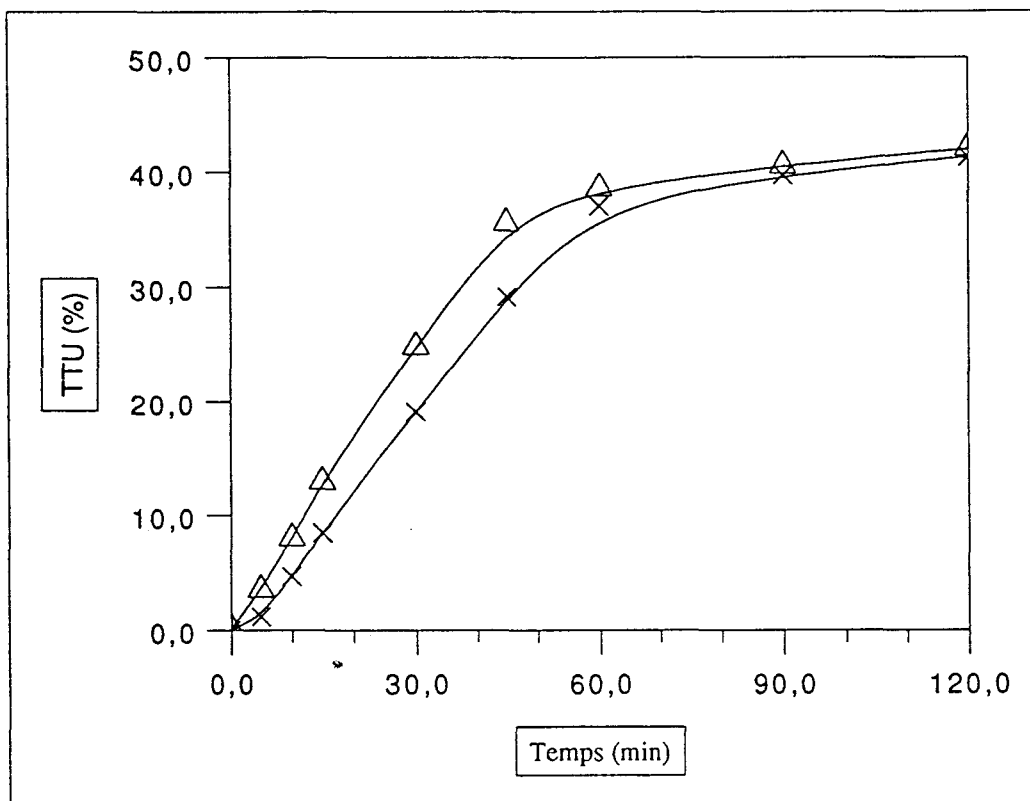
Si ce sel annule l'induction et ne modifie pas l'activité de la réaction, celle-ci s'arrête plus rapidement qu'en absence d'amine.

III.2. Prolongation de l'activité catalytique

III.2.1. Empoisonnement du catalyseur

Pour expliquer cet arrêt de la réaction, nous avons tout d'abord pensé à un empoisonnement du catalyseur. La solution ne contenant pas de phosphine, seul le monoxyde de carbone provenant de la décomposition du formiate de méthyle peut empoisonner le catalyseur. Cette réaction de décarbonylation étant un équilibre, si l'origine de la désactivation est effectivement un empoisonnement au CO, l'introduction d'un excès de méthanol devrait retarder la dégradation du formiate de méthyle et ainsi prolonger l'activité catalytique.

Courbe n°6: Apport de méthanol



× Sans Méthanol △ 2 cc de Méthanol

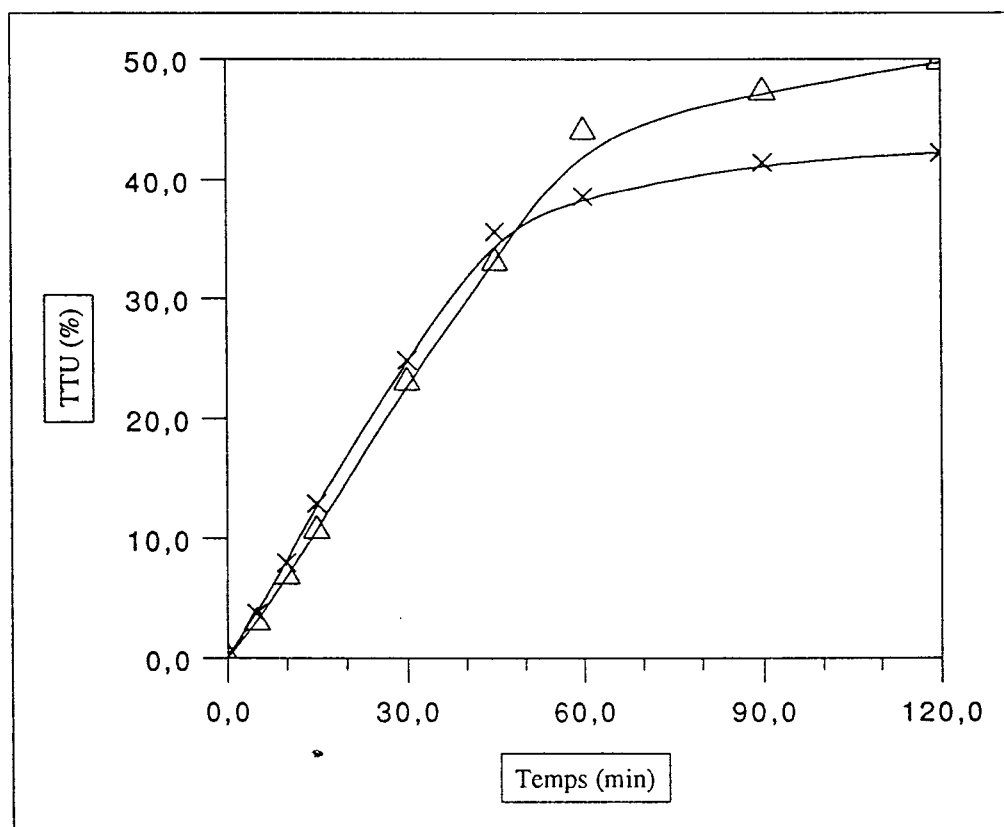
RuCl₃ (0,11 mmole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 mmole) DMF (30 cc)
HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) P=55 bar d'éthylène T=180°C

L'ajout de 2 cc de méthanol aux 16 cc de formiate de méthyle ne modifie ni l'activité catalytique ni la conversion finale. La désactivation de la réaction ne semble pas être due à un empoisonnement au monoxyde de carbone. Cette conclusion est en accord avec le fait qu'après 2 heures de chauffage à 180°C, aucune trace de méthanol ni de CO n'est détectée.

III.2.2. Appoint d'éthylène

De l'examen des cinétiques, on remarque que l'écart à la linéarité intervient lorsqu'environ 60% du formiate de méthyle ont été consommés. Il ne peut s'agir d'un manque de formiate de méthyle, le TTU étant calculé par rapport à ce réactif. Nous avons donc étudié le comportement de la réaction lorsque la pression initiale d'éthylène augmente.

Courbe n°7: Supplément d'éthylène



× 55 bar Δ 65 bar

RuCl₃ (0,11 mmole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 mmole) DMF (30 cc)
HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) T=180°C

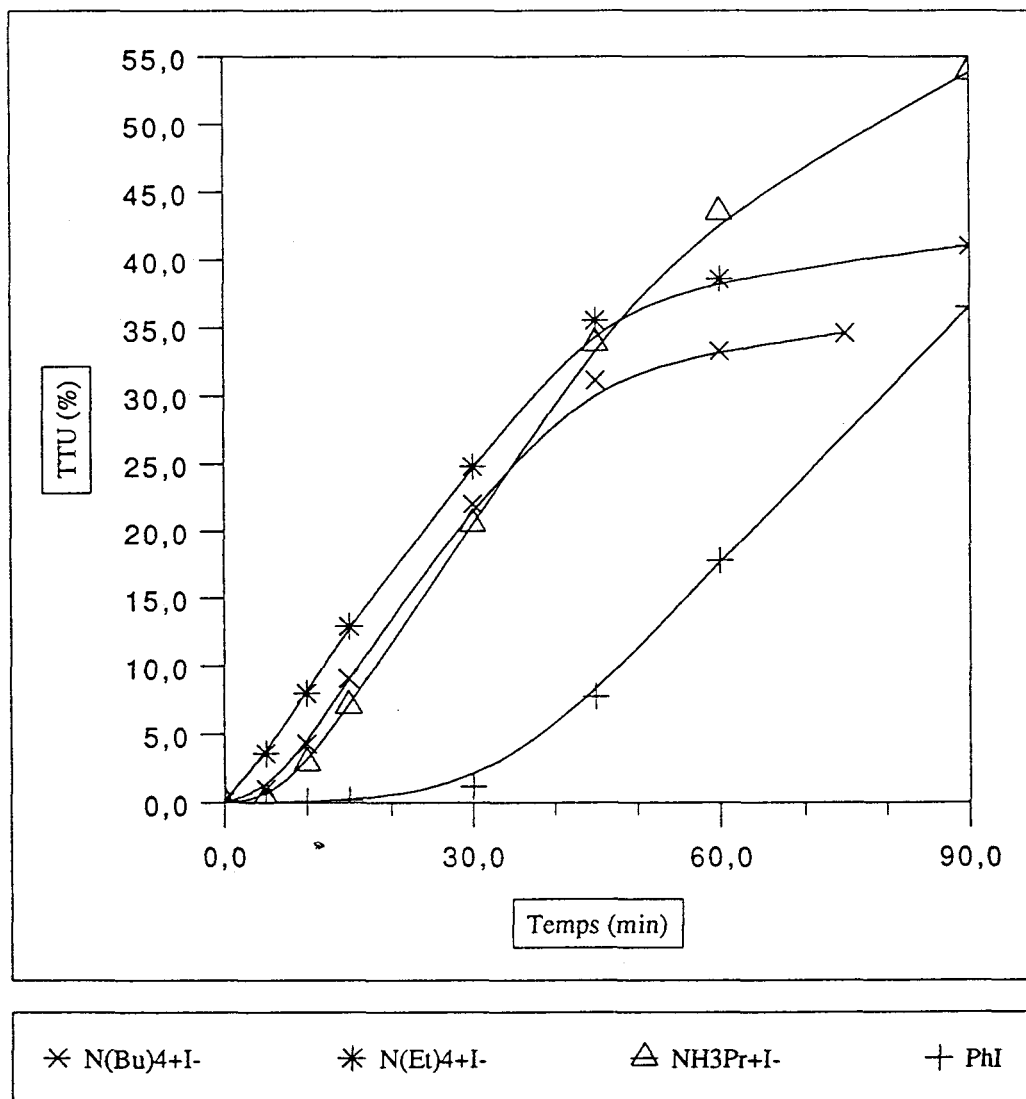
Conformément aux résultats déjà énoncés (Chap II P 43), cet accroissement de pression de l'éthylène ne modifie pas l'activité catalytique de la partie linéaire. En revanche, la phase linéaire est prolongée de 15 minutes.

La cinétique dépend nettement de la pression partielle d'éthylène. Lorsque celle-ci diminue trop, l'activité décroît fortement .

III.2.3. Nature du sel d'ammonium quaternaire

A taux de conversion élevé, si la pression partielle d'éthylène est un facteur limitant de la cinétique, la nature du sel d'ammonium en est un autre.

Courbe n°8: Nature du sel d'ammonium quaternaire



RuCl₃ (0,11 mmole) Promoteur (0,22 mmole) DMF (30 cc)
 HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) P=55 bar d'éthylène T=180°C

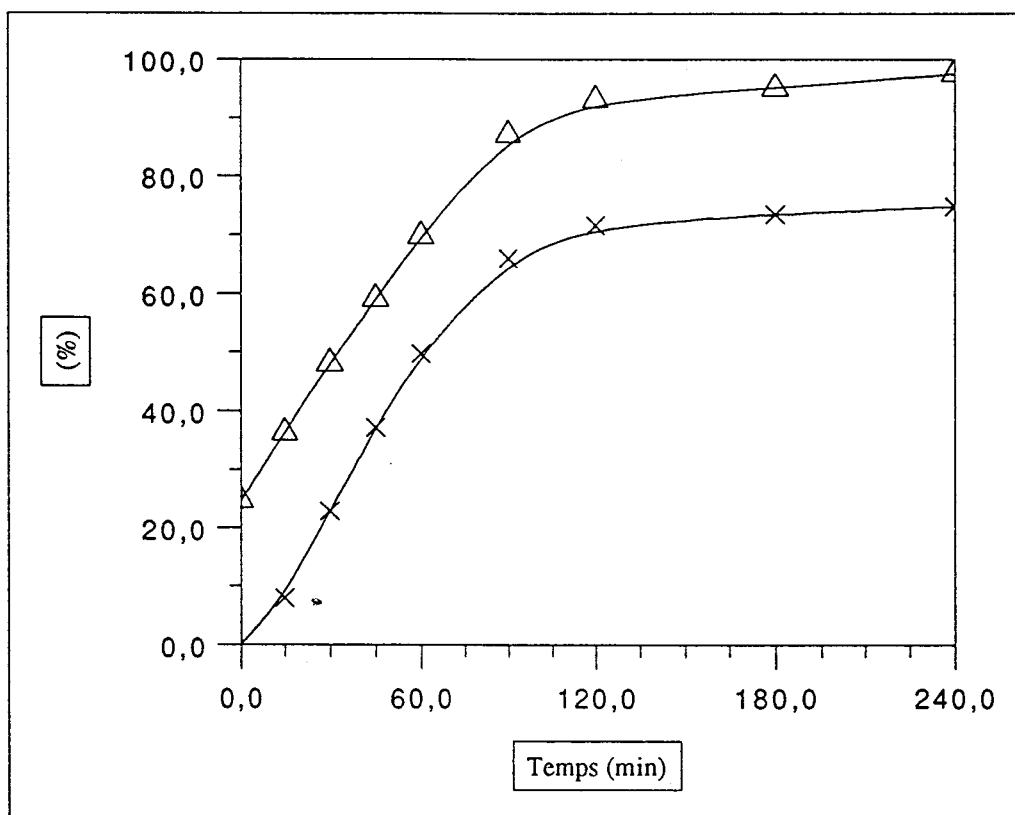
Un sel d'ammonium quaternaire peu encombré comme NH₃Pr⁺I⁻ permet d'obtenir un taux de transformation utile supérieur à celui obtenu sans amine.

Par rapport à N(Et)₄⁺I⁻, l'amélioration due à NH₃Pr⁺I⁻ est nulle pour des durées réactionnelles inférieures à 1 heure, mais au delà, ce n'est plus le cas. En 1h30, ce sel peu encombré permet de gagner plus de 15% en taux de transformation utile ; ceci grâce à une approche plus durable des réactifs vers les sites catalytiques. De la même façon, un sel d'ammonium quaternaire encombré comme N(Bu)₄⁺I⁻ limite rapidement la conversion.

III.2.4. Conditions optimales

Une pression élevée d'éthylène permettant de prolonger de 15 minutes la phase linéaire de la cinétique et un sel d'ammonium quaternaire peu encombré permettant de gagner plus de 15% en TTU, nous avons assemblé ces deux éléments. Dans ces conditions, la rupture de la phase linéaire apparaît après que plus de 80% du formiate de méthyle aient été consommés.

Courbe n°9: Prolongation de l'activité catalytique



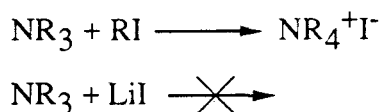
× TTU △ TTG

RuCl₃ (0,11 mmole) NH₃Pr⁺I⁻ (0,22 mmole) DMF (30 cc)
HCO₂CH₃ (266 mmole 16 cc) P=65 bar d'éthylène T=190°C

Dans ces conditions, le ralentissement de la catalyse est alors dû à un manque de réactif.

III.3. Conclusion

Il est donc évident qu'un sel d'ammonium quaternaire est très favorable à la réaction. Ce composé est ionique au même titre que LiI. Les très faibles résultats obtenus avec ce dernier composé sont sans doute dûs au fait qu'une amine peut se quaterniser avec un iodure covalent et pas avec un iodure minéral:



Si la synthèse de ce sel est maintenant démontrée, nous ne connaissons toujours pas son rôle.

Pour nous résumer, nous savons que cet iodure ne sert :

- * ni à fragmenter le formiate de méthyle avant la réaction
- * ni à la synthèse du complexe actif
- * ni au cycle catalytique proprement dit.

De même que JENNER et Coll⁽⁶⁾, pour expliquer l'effet positif de l'iodure sur la réactivité, supposaient l'intervention d'une espèce catalytique très active du type $\text{Ru}(\text{CO})_x\text{I}_y$, nous avons donc examiné la possible interaction entre le complexe et le sel d'ammonium quaternaire. Pour cela, revenons sur la courbe n°9 présentée au chapitre II page 46.

En absence d'iodure, la réaction n'a lieu qu'après une période d'induction de 4 heures, avec une cinétique qui n'est pas modifiée par l'ajout d'iodure. L'espèce catalytique responsable de la réaction ne peut donc pas être iodée.

L'apport d'une faible quantité d'iodure ($\text{Ru}/\text{I}=4,4$) réduit la période d'induction. La durée de celle-ci est ensuite inversement proportionnelle à la quantité d'iodure jusqu'à un rapport $\text{Ru}/\text{I}=1$; le catalyseur étant quant à lui de plus en plus stable. L'excès d'iodure réduit uniquement la période d'induction.

Puisque l'apport d'iodure améliore considérablement la durée de vie du catalyseur nous pouvons conclure à une interaction entre le complexe et le sel d'ammonium quaternaire. La nature de cette réaction sera précisée lors de la caractérisation de l'espèce catalytique (Chap IV P 115). Nous pouvons toutefois supposer que le catalyseur est du type $[\text{Ru}]-\text{I}^- \text{N}(\text{Et})_4^+$.

De telles espèces ont d'ailleurs été évoquées dans la littérature. Par exemple, HIDAI et Coll.⁽⁷⁾ ont montré que $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^- \text{N}(\text{Et})_4^+$ étant plus actif que le système $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{RI}$, devait être l'espèce catalytique active de l'hydroestérification des oléfines au méthanol.

C'est la taille du contre-anion qui contrôle l'approche plus ou moins durable des réactifs vers les sites catalytiques.

Ainsi en présence ou en absence d'iodure, il serait possible de synthétiser deux espèces catalytiques vraisemblablement voisines dont les activités mesurées en phase linéaire sont équivalentes.



L'une est :

- * non iodée
- * difficilement synthétisable (induction de 4 heures)
- * peu stable

L'autre, au contraire, est :

- * certainement iodée
- * facilement synthétisable
- * beaucoup plus stable
- * vraisemblablement anionique, le contre-anion étant l'ammonium quaternaire.

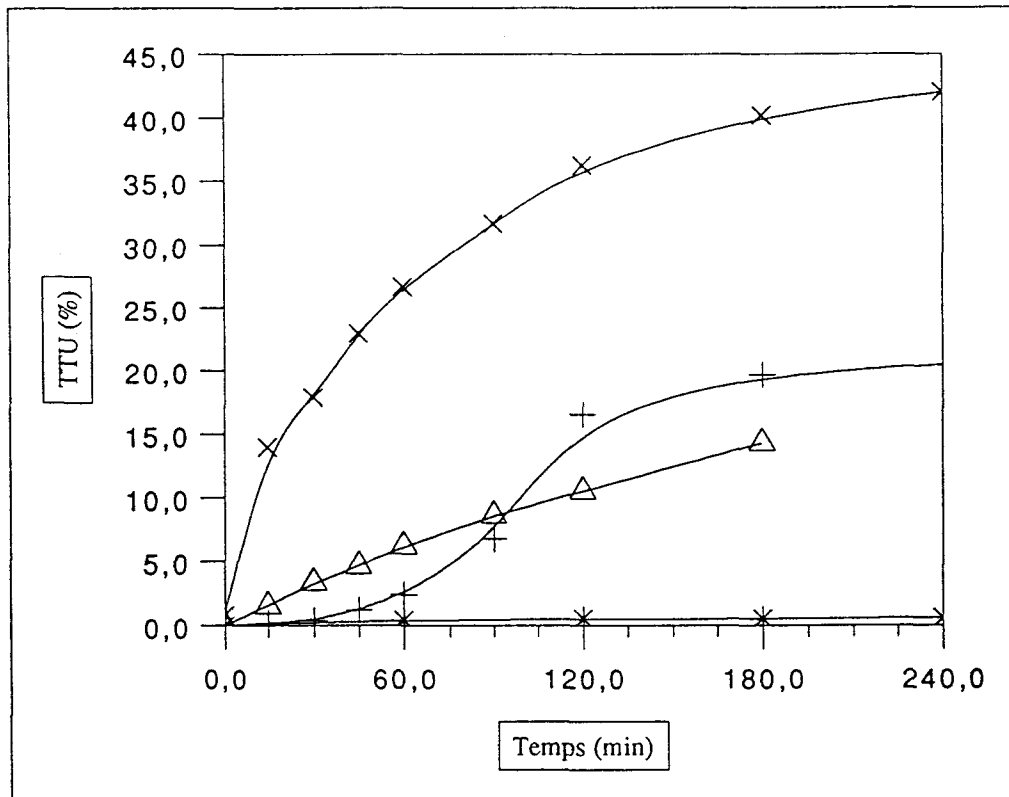
IV. CATALYSE DANS LA γ BUTYROLACTONE

La dégradation du solvant (DMF) en amine est suivi de la quaternisation de celle-ci par un iodure covalent. Ce sel d'ammonium quaternaire réagit ensuite vraisemblablement avec le ruthénium pour générer l'espèce active dont la formule pourrait être du type $[\text{Ru}]\text{-I}^-\text{N}(\text{Et})_4^+$.

Il y a donc au moins 2 éléments qui participent directement à la catalyse. Il s'agit de RuCl_3 et du sel d'ammonium quaternaire. A ce couple, peut venir s'ajouter un excès d'amine libérée par le DMF.

Nous avons alors voulu vérifier chacun de ces points en choisissant un solvant qui ne pouvait libérer d'amines. Mais contrairement aux essais négatifs effectués dans des solvants tels que l'acétone, le THF ou le toluène (Chap III P 88), il faut qu'il soit polaire pour pouvoir dissoudre un complexe ionique tel que supposé ci-dessus. Nous avons donc opté pour la γ butyrolactone dont la constante diélectrique est légèrement supérieure à celle du DMF.

Courbe n°10: Tests dans la butyrolactone



* RuCl₃ seul
+ RuCl₃+3 eq N(Et)₃
△ RuCl₃+2 eq N(Et)₄+I⁻
× RuCl₃+ 3eq N(Et)₃+ 2 eq N(Et)₄+I⁻

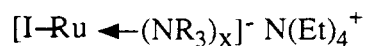
RuCl₃ (0,11 mmole) γ-Butyrolactone (30 cc)
HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) P=55 bar d'éthylène T=190°C

Conformément à ce que nous venons de dire, il est tout à fait logique qu'un tel solvant ne permette pas à RuCl₃ seul de catalyser la réaction. Pour cela, il faut lui ajouter un sel d'ammonium quaternaire. Mais l'activité obtenue de 145 h⁻¹ est encore très éloignée de celle obtenue avec le DMF (1450 h⁻¹). Néanmoins, nous sommes parvenus à obtenir une catalyse. Il faut donc que le solvant soit polaire pour solubiliser un complexe qui doit être vraisemblablement ionique.

Si cette activité reste faible, c'est que tous les éléments ne sont pas présents. Nous avons alors ajouté une amine libre au catalyseur. Sans le sel d'ammonium quaternaire, une catalyse plus rapide a lieu après une période d'induction de 30 minutes ; mais elle s'arrête rapidement. Sur ce point, nous pouvons tirer les mêmes conclusions que celles exposées P 91. Un iodure facilite la synthèse du catalyseur et le stabilise.

Si nous mettons en présence ces trois éléments (RuCl₃, N(Et)₃, N(Et)₄+I⁻), une catalyse rapide et immédiate a lieu. L'apport d'une amine libre au système RuCl₃, N(Et)₄+I⁻ fait

passer l'activité de 145 h⁻¹ à 630 h⁻¹. Il ne fait donc aucun doute que cette amine intervienne au niveau du catalyseur. La formule du complexe proposé précédemment pourrait se compléter par:



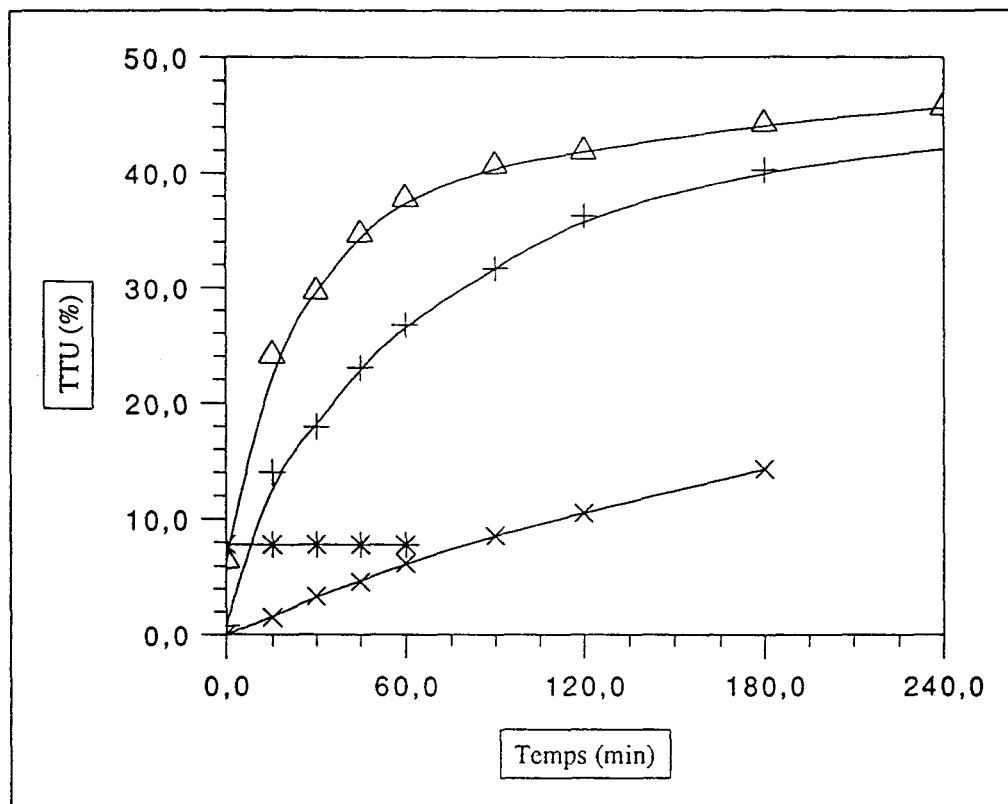
Le rôle des amines libérées par de DMF serait donc double :

- * Une partie est quaternisée par l'iodure covalent
- * L'autre est coordonnée sur le ruthénium.

IV.1. Quantité d'amine

Nous avons alors cherché à savoir combien de motifs amines pouvaient se lier au métal.

Courbe n°11 Quantité de N(Et)3



× Sans

+ 3 eq

Δ 6 eq

* 15 eq

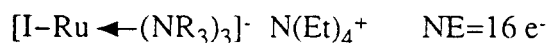
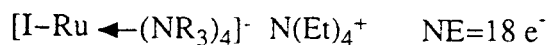
RuCl₃ (0,11 mmole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 mmole) γ-Butyrolactone (30 cc)
 HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) P=55 bar d'éthylène T=190°C

Un optimum n'apparaît pas clairement à la vue de ces résultats. Toutefois, nous pouvons dire que 3 à 6 amines par métal permettent une bonne catalyse.

D'après TAQUI KAHN⁽⁵⁾, les amines tertiaires seraient plutôt des ligands amino de type L.

Pour préciser davantage cet optimum, faisons appel au formalisme de GREEN.

Deux formules restent possibles :

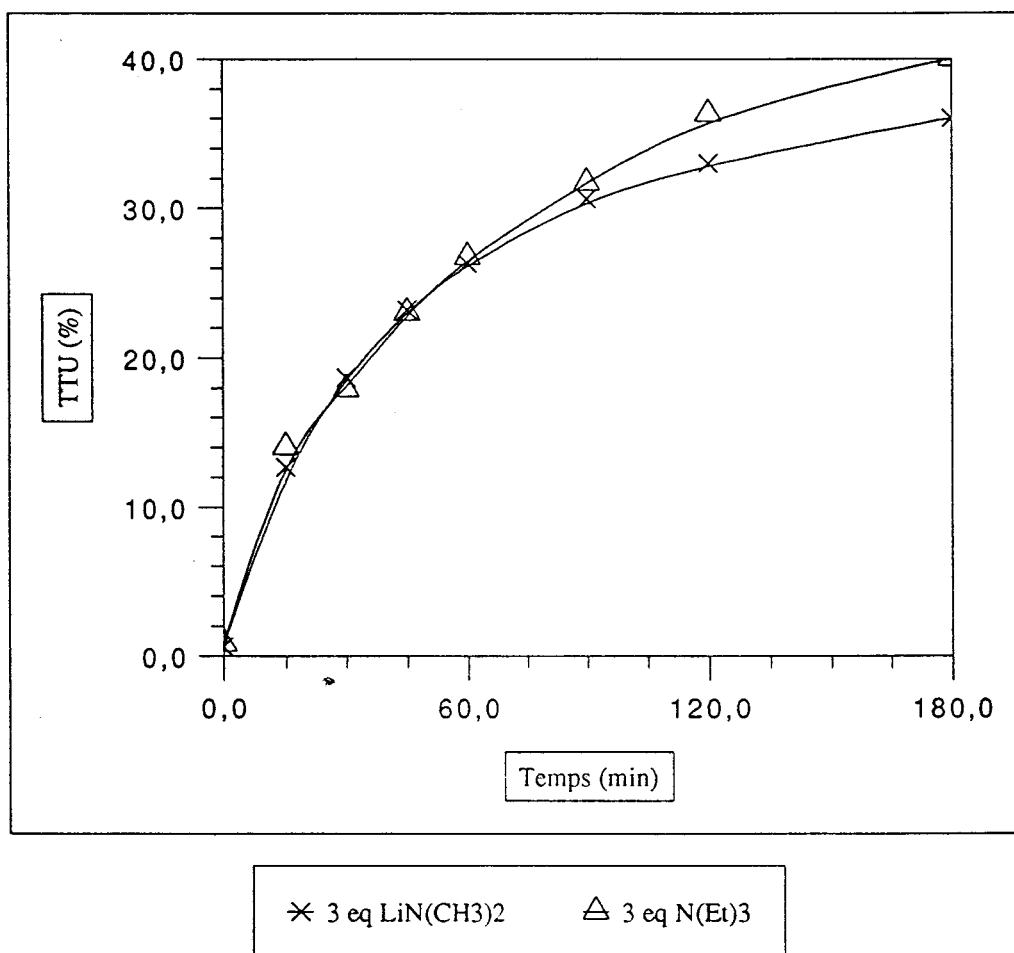


Dans chacun des cas, les complexes devront perdre respectivement 1 et 2 amines pour permettre au formiate de méthyle et à l'éthylène de réagir.

IV.2. Effet d'un amidure

Néanmoins, certaines amines peuvent engendrer des ligands amido de type X⁽⁵⁾. Pour obtenir de tels ligands, il suffit de remplacer les amines par un amidure⁽⁹⁾. Nous avons choisi LiN(CH₃)₂.

Courbe n°12: Comparaison des ligands amino et amido



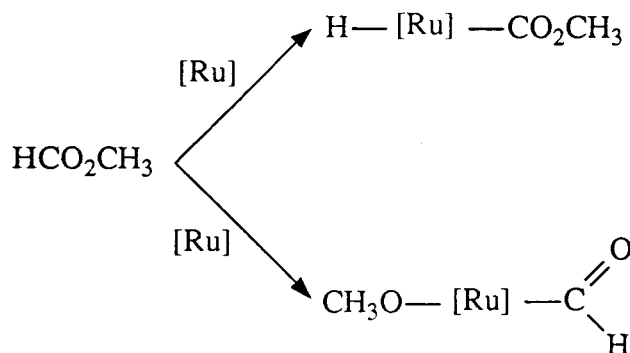
RuCl₃ (0,11 mmole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 mmole) γ-Butyrolactone (30 cc)
HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) P=55 bar d'éthylène T=190°C

La courbe obtenue est exactement celle obtenue avec 3 équivalents de N(Et)₃.

Cette étude nous a permis de confirmer le rôle du DMF, de l'iodure et de démontrer l'existence d'une famille de catalyseur activant l'hydroestérification. Elle est impérativement composée de ruthénium, de sel d'ammonium quaternaire et d'amines ligands X ou L. Ce système catalytique fonctionne alors dans des solvants polaires qui ne sont plus forcément des amides. Ainsi, le système catalytique (Ru(NH₃)₅Cl)Cl₂, N(Et)₄⁺I⁻, γ-butyrolactone produit 52,7% de propionate de méthyle en 3 heures.

V. MODE D'ACTIVATION DU FORMIATE DE METHYLE

Pour permettre l'hydroestérification, le formiate de méthyle peut soit se décomposer en méthanol + CO soit s'additionner au métal par activation de la liaison H-C ou C-OCH₃.



A priori, il y a peu de chance que la coupure en méthanol + CO s'opère puisque le CO est justement un poison du catalyseur, à moins que cette coupure ne soit l'étape limitante de la réaction, auquel cas la quantité de CO libérée est aussitôt utilisée et ne peut donc empoisonner le catalyseur.

V.1. Injection d'une faible quantité de méthanol

Un test simple qui permet de préciser le mode d'action du formiate de méthyle, est d'injecter en cours de réaction une faible quantité de méthanol et de surveiller son éventuelle disparition.

Nous avons choisi d'injecter le méthanol 5 minutes après le formiate de méthyle.

Tableau n°1: Devenir du méthanol

t (min) après injection Formiate	25 mmoles de méthanol injectés sans CO	25 mmoles de méthanol injectés avec 3 bar de CO
10 mn	25 mmoles de méthanol	24 mmoles de méthanol
20 mn		23 mmoles de méthanol
60 mn	21 mmoles de méthanol TTU=63,4%	37 mmoles de méthanol TTU=31,5%

RuCl₃, 3H₂O (0,11 mmole) PhI (0,22 mmole) DMF (30 cc)
HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) P=55 bar d'Ethylène T=190°C

En absence de CO, le taux de transformation utile n'a pas été modifié par la présence de 25 mmoles de méthanol que l'on retrouve presque intégralement à la fin.

Si le formiate de méthyle réagit via le méthanol, une petite quantité de CO devient nécessaire. Nous avons donc ajouté 3 bar de CO. Dans ces conditions, le taux de transformation utile chute et la quantité de méthanol qui était restée constante à 25 mmoles pendant les 20 premières minutes passe à 37 mmoles après une heure. Ceci est dû à un début d'empoisonnement du catalyseur.

KEIM et Coll.⁽⁸⁾ ont également remarqué que le formiate de méthyle était, toutes conditions étant égales par ailleurs, 3 fois plus actif que le couple méthanol/CO. De plus l'ajout de CO au formiate de méthyle diminue le rendement en ester.

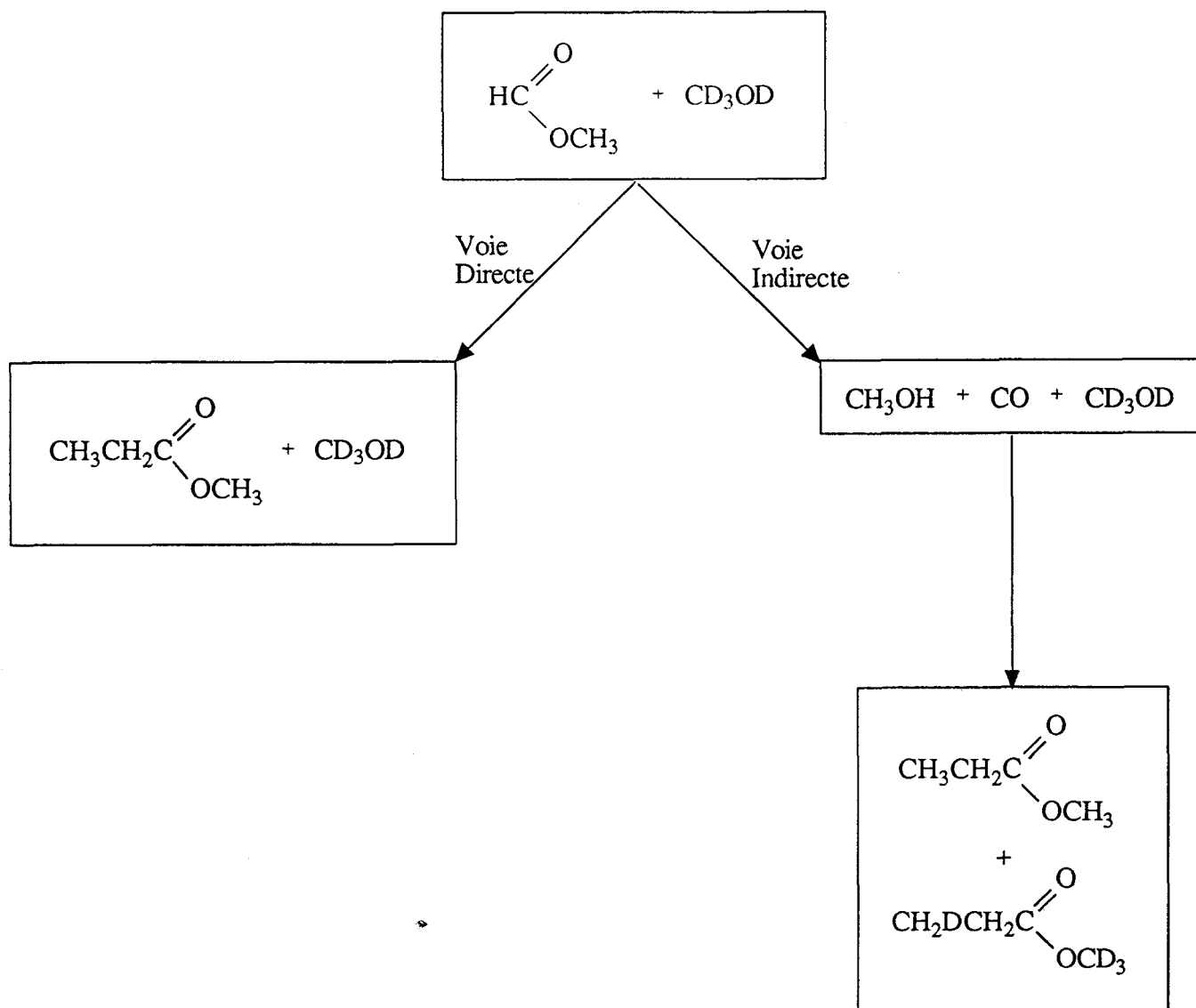
Puisque dans notre cas, le méthanol n'est pas consommé avec ou sans CO, le formiate de méthyle a donc de bonnes chances de réagir par la coupure de sa liaison H-C.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons effectué un test avec des réactifs marqués.

V.2 Test au méthanol deutérié

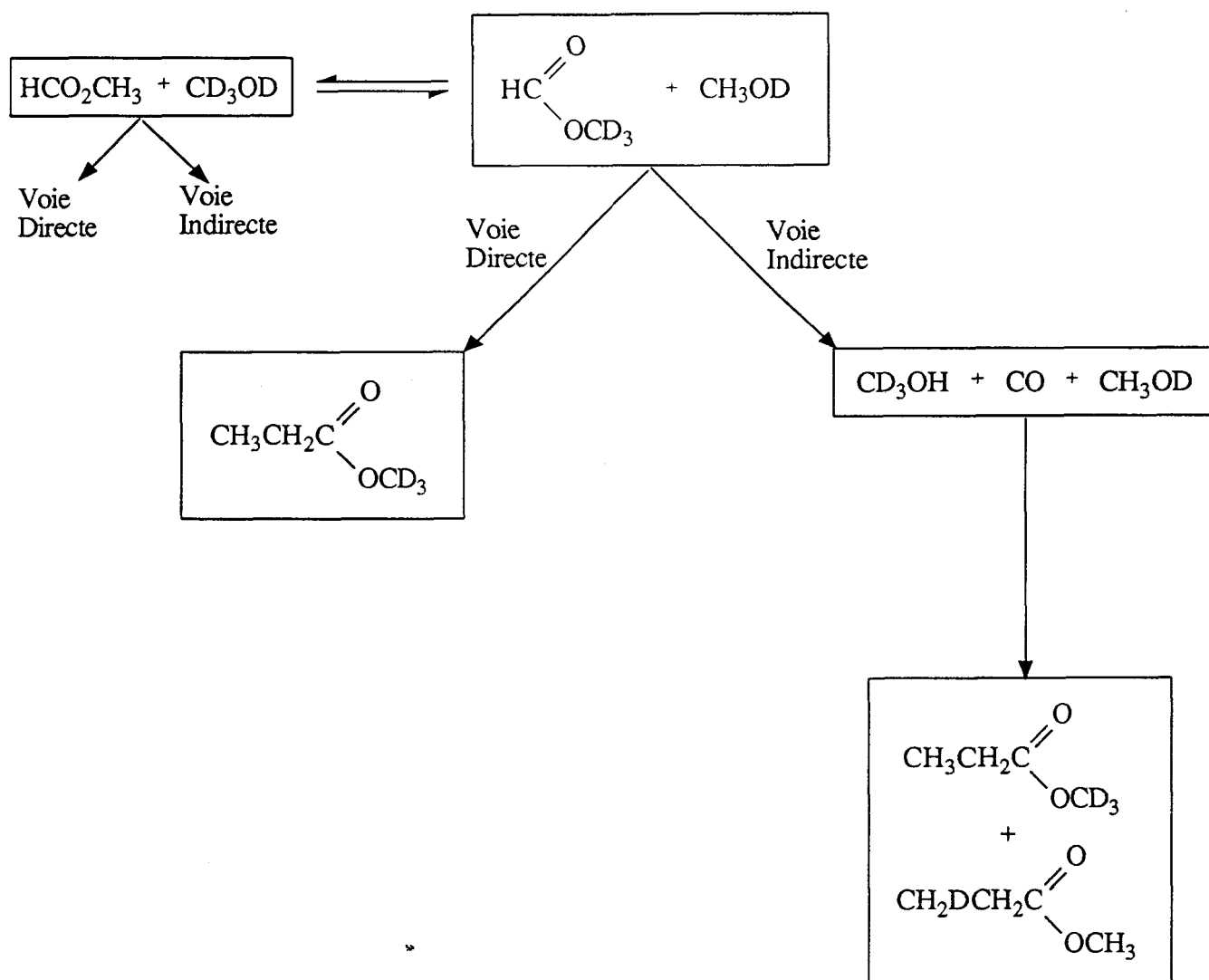
Nous avons recommencé le test précédent mais cette fois en utilisant du méthanol totalement deutérié. Le produit issu de la réaction sera deutérié ou non suivant la voie empruntée.

V.2.1. Les modes d'activation possibles du formiate de méthyle



Si le formiate de méthyle réagit selon la voie directe c'est à dire après rupture de sa liaison H-C, le propionate de méthyle ne sera pas deutérié. Si par contre, il réagit par la voie indirecte, le formiate de méthyle se transforme en méthanol et CO. Dans ces conditions, il ne devrait y avoir aucune raison pour que le méthanol non marqué (venant du formiate) réagisse préférentiellement au méthanol deutérié introduit dans la solution. Dans ce cas, on devrait obtenir un mélange de propionate de méthyle marqué et non marqué.

Nous avons été obligés de ne pas prolonger la réaction trop longtemps pour éviter la transestérification qui compliquerait l'interprétation des résultats.



L'arrêt rapide de la réaction, tout en minimisant la transestérification, doit aussi permettre de déceler un pourcentage important de propionate de méthyle marqué si le mécanisme emprunte la voie indirecte puisque en début de réaction la teneur en CD_3OD sera importante devant celle en méthanol non deutérié provenant du formiate de méthyle.

V.2.2. Protocole expérimental

Nous avons donc mis en oeuvre le système catalytique le plus performant ($\text{RuCl}_3/\text{N}(\text{Et})_4^+\text{I}^-/\text{DMF}$). Quand la température de l'autoclave atteint 185°C sont injectées :

- * 266 mmoles de formiate de méthyle
- * puis immédiatement après 15 mmoles de CD_3OD .

Des prélèvements sont alors effectués à t=0, 5 et 10 minutes après l'injection du méthanol deutérié. En procédant ainsi, nous évitons un contact prolongé entre molécules marquées et non marquées qui serait à l'origine de la transestérification.

V.2.3. Choix de la méthode d'analyse des produits

Les produits susceptibles de se former ayant des masses différentes, nous avons choisi la spectrométrie de masse comme méthode d'analyse. La théorie liée à cette technique permet de prévoir l'intensité des pics M+1 et M+2, M étant la masse du produit ramenée à 100%.

$$\frac{M+1}{M} \% = 1,1\% \times n_C + 0,36\% \times n_H$$

$$\frac{M+2}{M} \% = \frac{(1,1\% \times n_C)^2}{200} \times 0,2\% \times n_O$$

D'après ceci, nous pouvons calculer l'intensité attendue des pics correspondants au formiate de méthyle et au propionate de méthyle.

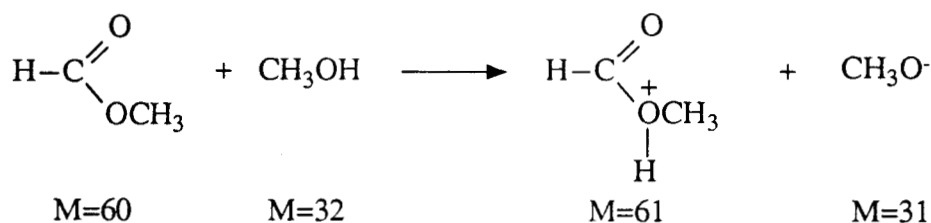
Tableau n°2: Intensités théoriques

	Formiate de méthyle			Propionate de méthyle		
M	60	61	62	88	89	90
%	100	2,2	0,4	100	4,4	0,5

V.2.4. Analyse du blanc et réaction parasite

Lors de l'analyse du blanc dont la composition était très voisine de l'échantillon contenant le méthanol deutérié, nous avons constaté un écart par rapport à la théorie pour le formiate de méthyle.

La colonne montée sur le chromatographe en phase gazeuse, permettant de séparer les produits avant qu'ils ne pénètrent dans la source du spectromètre de masse, ne pouvait pas séparer correctement le méthanol du formiate de méthyle. Ces deux produits sont donc rentrés dans le spectromètre de masse presque en même temps et sous l'impact électronique, s'est produit à la source la réaction suivante :



A la sortie de la colonne de la CPG, le méthanol précède légèrement le formiate de méthyle. Au pied du pic chromatographique, la quantité de formiate de méthyle est faible et la réaction parasite ci-dessus est minime. L'intensité des pics est alors proche de la théorie. Par contre, au sommet du pic chromatographique, elle est plus importante, la réaction parasite prend alors de l'ampleur et l'écart par rapport à la théorie se creuse.

Cette réaction parasite n'affecte que l'intensité du pic M+1, le pic M+2 étant comme on peut le voir sur le tableau ci-après conforme à la théorie:

Tableau n°3: Evolution de la réaction parasite en fonction de la concentration en formiate de méthyle

M	Pied du pic (%)	Sommet du pic (%)	moyenne (%)	Théorie (%)
60	100	100	100	100
61	4,59	12,37	9,78	2,2
62	0,4	0,59	0,51	0,4

En ce qui concerne le propionate de méthyle, il est parfaitement séparé des autres produits. Il ne peut se produire aucune réaction parasite et la théorie est vérifiée:

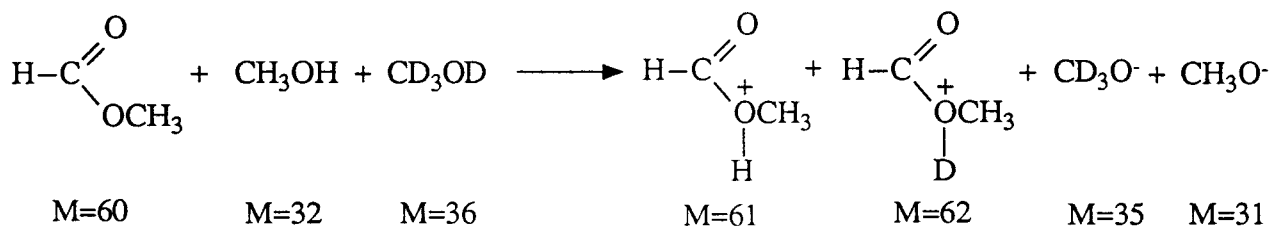
Tableau n°4 : Comparaison des intensités théoriques et expérimentales pour le propionate de méthyle

M	Mesuré (%)	Théorie (%)
88	100	100
89	4,1	4,4
90	0,26	0,5

L'appareil étant étalonné, nous pouvons examiner le test catalytique avec le méthanol deutérié.

V.2.5. Analyse des produits marqués

La réaction parasite va à nouveau avoir lieu, mais cette fois-ci les intensités des pics M+1 et M+2 du formiate de méthyle seront altérées à cause du méthanol deutérié.



Par comparaison des masses entre le blanc et le test catalytique, nous pouvons déterminer les éventuelles marques portées par les molécules.

V.2.5.1. Résultats

**Tableau n°5 : Enrichissement en deutérium
du formiate de méthyle**

M	Blanc (%)	Test (%)	Enrichissement (%)
60	100	100	-
61	9,78	11,12	1,34
62	0,51	0,72	0,21
63	0,01	2,46	2,45
64	0	0,25	0,25

Du fait de la réaction parasite, l'enrichissement correspondant aux pics M=61 et 62 ne peut-être exploité. Par contre, l'enrichissement de 2,45% du pic M=63 est lui fiable, il correspond à la réaction de transestérification. La proportion de formiate de méthyle transestérifié reste faible (2,45%) et ne devrait pas poser de problème pour l'interprétation du spectre du propionate de méthyle.

Sur les schémas (Chap III P 107 et 108); nous avons vu que abstraction faite de la transestérification, si le formiate de méthyle emprunte la voie directe, le propionate de méthyle ne doit pas être marqué. S'il emprunte la voie indirecte alors nous obtiendrons un mélange de propionate de méthyle non marqué et marqué M+4.

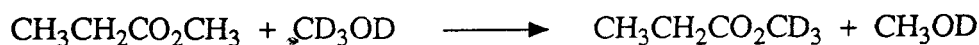
En tenant compte de la transestérification, la voie directe, conduira à un propionate de méthyle marqué M+3. La voie indirecte aboutira à un mélange de propionate de méthyle marqué M+3 mais aussi marqué M+1. Cette dernière marque sera un deuxième moyen de vérifier le mode d'action du formiate de méthyle.

**Tableau n°6 Enrichissement en deutérium
du propionate de méthyle**

M	Blanc (%)	Test (%)	Enrichissement (%)
88	100	100	-
89	4,1	3,37	0
90	0,26	0,26	0
91	0	1,18	1,18
92	0	0,03	0,03

V.2.5.2. Interprétation de la partie du formiate de méthyle transestérifiée

Nous constatons pour le pic M+3 un enrichissement de 1,18% correspondant à un propionate de méthyle soit issu de la transestérification:



soit issu d'un formiate de méthyle lui même marqué à 2,45% et ayant emprunté la voie directe ou indirecte. Si ce formiate de méthyle (HCO_2CD_3) avait réagi selon la voie indirecte, nous aurions obtenu parmi le mélange un propionate de méthyle marqué $\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$. Or l'enrichissement correspondant au pic M+1 est nul.

Nous pouvons donc conclure que la faible partie (2,45%) du formiate transestérifié a réagi avec l'éthylène en empruntant la voie directe. Il y a donc rupture de la liaison H-C du formiate de méthyle.

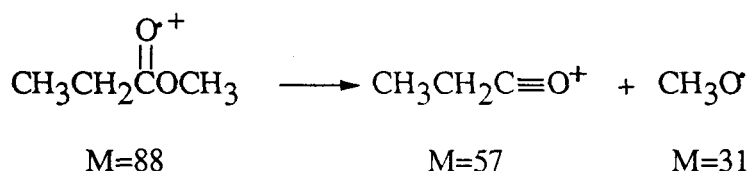
V.2.5.3. Interprétation de la partie du formiate de méthyle non transestérifiée

Nous allons maintenant examiner comment a réagi la majorité du formiate de méthyle (97,55%) non transestérifié.

L'enrichissement mesuré du pic M+4 correspondant à un propionate de méthyle issu de la voie indirecte est de 0,03%. Puisque cet enrichissement est quasiment nul, nous pouvons conclure que le formiate de méthyle non transestérifié a lui aussi réagi selon la voie directe.

V.2.5.4. Interprétation par l'étude des fragments

Cette étude axée sur l'ion moléculaire peut être complétée par un examen des fragments du propionate de méthyle. Ils sont issus de cette réaction :



Compte tenu du processus de fragmentation, l'examen du fragment CH_3O^+ est inutile. On retrouve en effet une marque OCD_3 issue de la réaction par la voie directe ou indirecte du formiate de méthyle transestérifié.

En revanche, l'autre fragment va pouvoir être étudié. Que le formiate de méthyle soit transestérifié ou non, ce fragment issu de la voie directe a une masse de 57 alors que celui issu de la voie indirecte doit avoir une masse de 58.

La comparaison des intensités relatives des pics 57 et 58 ne fait apparaître aucune différence entre le propionate de méthyle non marqué et celui issu de la catalyse.

Le formiate de méthyle réagit donc bien en empruntant la voie directe.

V.3. Conclusion

Puisque le propionate de méthyle n'est pas marqué $\text{M}+4$ et que les rapports d'intensité des pics 57 et 58 ne sont pas modifiés, nous pouvons donc dire que dans le mécanisme qui nous intéresse, le formiate de méthyle se fixe sur le ruthénium après avoir rompu sa liaison H-C. Il réagit donc en tant que formiate et non en tant que méthanol.

De plus ce test a été doublé. Les taux de transformation utiles se chiffraient à 8 et 16%. Dans les deux cas de figure, les résultats étaient semblables et aboutissaient donc à la même conclusion.

Références :

- (1) KONDO T., YOSHIL.S., TSUJI Y., WATANABE Y.,
J. Mol. Catal. (1989), 50, 31
- (2) TATSUMI T., TOMINAGA H., HIDAI M., UCHIDA Y.,
J. Organomet. Chem. (1981), 215, 67.
- (3) RUSINA A., VLCEK A.A., Nature (1965), 206, 295.
- (4) JAMES .R., MARKHAM L.D., HUI BC., REMPEL G.L.,
J. Chem. Soc. Dalton trans (1973), 2247.
- (5) TAQUI KHAN M.M., Proc. Indian. Natn. Sci. Acad. (1989), 552(2), 459.
- (6) JENNER G., BITSIG., J. Mol. Catal. (1987), 40, 71.
- (7) HIDAI M., KOYASU Y., CHIKANARI K., UCHIDA Y.,
J. Mol. Catal. (1987), 40, 243.
- (8) KEIM W., BECKER J., J. Mol. Catal. (1987), 54, 95.
- (9) DIAMOND S.E., MARES F., J. Organomet. Chem. (1971), 142, C55.

CHAPITRE IV

HYDROESTERIFICATION DES OLEFINES

CATALYSEE PAR DES COMPLEXES

DU RUTHENIUM

ETUDE MECANISTIQUE

I L'ESPECE CATALYTIQUE ACTIVE

Nous avons essayé de récupérer le catalyseur afin de vérifier à nouveau les hypothèses précédemment émises et de compléter la formule du catalyseur. Même si celui-ci ne semble pas sensible à l'air, une réaction menée dans un autoclave non purgé à l'azote conduisant aux mêmes résultats, nous avons préféré travailler sous atmosphère contrôlée.

Les réactifs utilisés sont de qualité HPLC. Nous avons préféré $N(CH_3)_4^+I^-$ à $N(C_2H_5)_4^+I^-$ afin d'éviter d'éventuels échanges entre les groupements éthyliques du sel et méthyliques des réactifs.

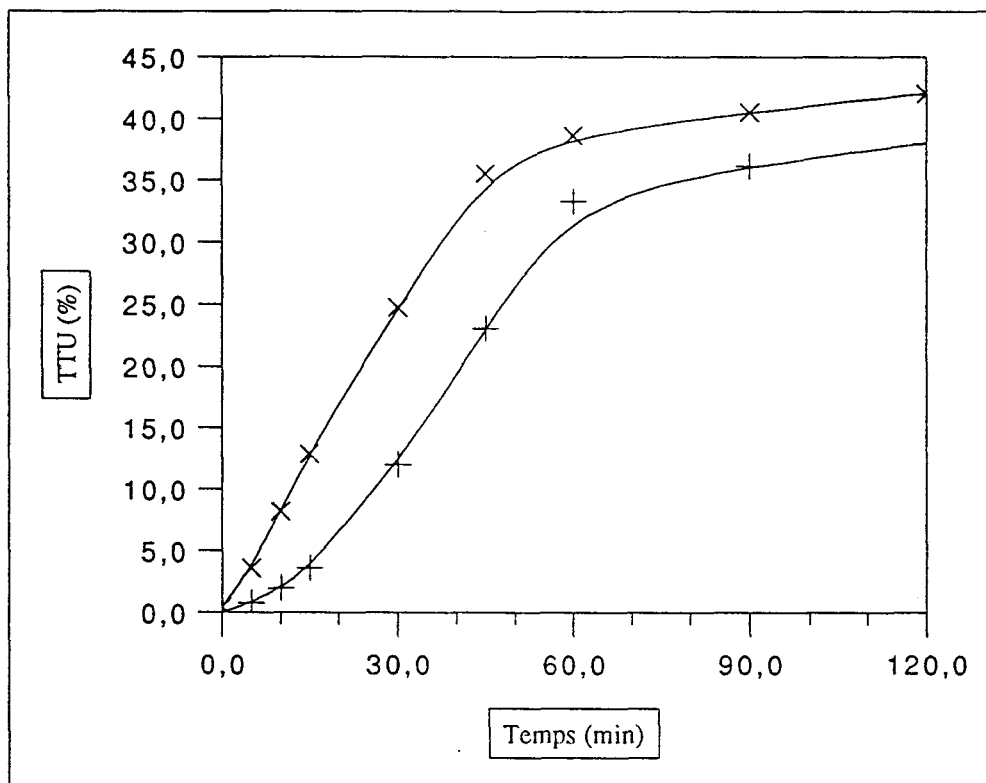
La réaction a été arrêtée alors que la cinétique était dans sa phase linéaire, nous assurant la présence d'une quantité maximale de catalyseur. Après concentration, nous avons fait précipiter le catalyseur ainsi que le sel d'ammonium que nous n'avons pas pu séparer sans détruire le complexe.

Même si nous avons pris la précaution de ne pas introduire un excès de catalyseur (chap.II,P 47), il ne faut pas oublier qu'une partie de celui-ci est détruite par la température (chap.II,P 41). Si ce phénomène n'est visible qu'à partir de $170^\circ C$, il est vraisemblablement présent dans de plus faibles proportions à des températures inférieures. C'est pourquoi celle-ci a été ramenée à $160^\circ C$. Nous pouvons donc d'ores et déjà dire que le solide récupéré contient outre le sel d'ammonium quaternaire, un complexe actif et un autre inactif.

I. 1. Test catalytique

Avant d'analyser le solide obtenu, nous devons vérifier que celui-ci présentait des propriétés catalytiques. Nous en avons donc réintroduit une partie dans l'autoclave et suivi la cinétique.

Courbe n°1 : Test catalytique de la poudre



× Catalyseur "neuf" + Poudre récupérée

* RuCl₃ (0,11 mmole) N(Et)₄⁺I⁻ (0,22 mmole)
* Poudre (# 0,1 mmole)
DMF (30 cc) HCO₂CH₃ (266 mmoles 16 cc) P=55 bar d'Éthylène T=180°C

Après une période d'induction de 10 minutes, la réaction se déroule sensiblement avec la même vitesse que celle obtenue avec le système catalytique classique.

Puisque nous sommes effectivement en présence d'une poudre catalytique, nous pouvons en commencer les analyses.

I. 2. Analyse RMN du proton

Si on compare le spectre RMN du sel d'ammonium et de la poudre, on ne constate que quelques petites différences (Annexe A P 145).

Les seules différences correspondent au singulet à 7,97 ppm et au doublet à 2,91 et 2,83 ppm. Ces pics sont caractéristiques du DMF libre. En effet, si le DMF était lié au Ruthénium pour former un complexe neutre, nous aurions observé un déplacement des raies à 8,01 3,01 et 2,90 ppm⁽¹⁾. Or nous démontrerons plus loin que notre complexe est anionique. Il n'est donc pas impossible que ce singulet à 7,97 ppm et ce doublet à 2,91 ppm puissent être attribués à du DMF lié au ruthénium. Parmi les autres différences, on note 3 signaux à 2,97, 2,88 et 2,8 ppm que l'on peut attribuer au complexe actif. Etant donné la très forte ressemblance entre ces 2 spectres, l'interprétation de ces quelques différences devient difficile.

Au sein de la poudre catalytique la résonance du sel d'ammonium quaternaire masque presque totalement celle du complexe. Or initialement, nous avons introduit autant d'iodure que de métal conformément aux constatations Chap.II,P.45. Ceci démontre donc que la majorité du solide est inactif. De plus, puisque les deux spectres sont identiques, nous pouvons dire que ce complexe inactif ne contient aucun hydrogène. Il doit donc s'agir de ruthénium dépourvu de tout ligand hydrocarboné. Cette remarque importante permet de simplifier le problème. Nous savons que la poudre contient majoritairement du ruthénium nu et le sel d'ammonium. Ainsi chaque élément étranger à ces 2 constituants, mis en évidence par d'autres techniques d'analyse, pourra être attribué au complexe actif.

I. 3. Analyse centésimale

Les résultats de cette analyse (Annexe B P 146) ne nous ont pas permis d'attribuer une formule pour le catalyseur car nous ne connaissons pas la composition du mélange.

Nous pouvons malgré tout noter que le solide catalytique ne contient pas de chlore. Le complexe actif ne peut donc pas en contenir.

Les atomes de chlore du précurseur catalytique $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ont donc été soit éliminés soit substitués.

I. 4. Analyse ESCA

Cette méthode permet de mesurer l'énergie des liaisons atomiques. Pour ce faire, une référence est nécessaire. Nous avons choisi le sel d'ammonium $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+\text{I}^-$.

Lors de l'analyse du complexe, nous nous sommes intéressé aux énergies de liaison du ruthénium, de l'azote et de l'iode.

Tableau n°1 : Résultats de l'ESCA

	Energies de liaison (eV)	
	N(CH ₃) ₄ ⁺ I ⁻ pur	Poudre
Ruthénium	-	280,1 281
Azote	401,2	401,4 398,4
Iode	617,3	617,1 618

I. 4. 1. Le ruthénium

Une des conclusions à laquelle permet d'aboutir ce type d'analyse est de trouver le degré d'oxydation d'un métal. En effet, un changement de degré d'oxydation provoque un déplacement énergétique caractéristique. Malheureusement dans le cas du ruthénium, des variations énergétiques semblables peuvent être observés en modifiant l'environnement du métal et sans changer son degré d'oxydation. Il n'est donc pas possible de déterminer le degré d'oxydation du métal. En revanche nous pouvons connaître le nombre de types de ruthénium et donc le nombre de complexes à base de ruthénium présents dans le solide récupéré.

Le tracé du spectre fait apparaître 2 pics:

Le premier est le plus intense et correspond à une énergie de liaison de 280,1 eV. Cette énergie est caractéristique d'un ruthénium au degré d'oxydation zéro, donnée à 280 eV dans les tables. La conclusion de l'étude RMN est donc vérifiée (Chap.IV,P 118).

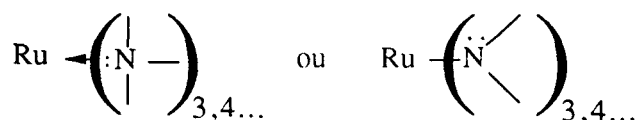
Le deuxième pic, beaucoup plus petit et correspondant à une énergie de liaison de 281 eV, est attribuable à un ruthénium vraisemblablement entouré de ligands.

I. 4. 2. L'azote

Lors de l'étalonnage de l'appareil avec le sel d'ammonium, nous avons déterminé l'énergie de liaison de l'azote quaternaire à 401.2 eV.

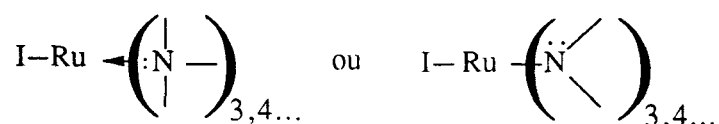
En ce qui concerne le catalyseur, une énergie de 401,4 eV attribuable à N(CH₃)₄⁺I⁻, a été observée, ainsi qu'une autre à 398,4 eV correspondant à un azote non quaternaire (certainement une amine). Pour être présente, cette amine doit être liée au métal car le solide a longuement été séché sous vide. De plus, nous avons pu doser 3 atomes d'azote par atome de ruthénium. Cette méthode étant destructrice, l'échantillon placé sous vide secondaire étant bombardé par un faisceau électronique, cette valeur de 3 équivalents d'azote par ruthénium apparaît être une valeur minimale.

Cette liaison peut être du type donneur - accepteur si le doublet électronique de l'azote est engagé auquel cas il s'agit d'un ligand L donneur de 2 électrons ou de type covalent si le doublet n'est pas engagé correspondant à un ligand X donneur d'un électron.



I. 4. 3. L'iode

L'énergie de la liaison de l'iode mesurée pour la référence est de 617,3 eV. Pour le catalyseur deux pics sont décelables. L'un correspond à une énergie de 617,1 eV attribuable à l'iode du sel d'ammonium. L'autre correspond à une énergie de 618 eV que l'on pourrait attribuer à un iode lié au métal et présent en quantité équimoléculaire. La formule du catalyseur peut se compléter par:



Il ne faut pas oublier que ces complexes peuvent éventuellement être stabilisé par le solvant.

Cette technique d'analyse a permis de démontrer qu'il y a une interaction entre le métal et l'iode confirmant ainsi les hypothèses précédemment émises.

I. 5. Analyse infra-rouge

Nous avons examiné le complexe ainsi que le sel d'ammonium quaternaire de 4000 à 150 cm^{-1} (Annexe C P 147 à 152).

Nous avons remarqué que toutes les bandes du sel d'ammonium se retrouvaient sur le spectre du catalyseur :

Tableau n°2 : Attribution des raies du sel d'ammonium quaternaire dans le spectre du complexe

N(CH ₃) ₄ ⁺ I ⁻ (cm ⁻¹)	Complexe (cm ⁻¹)
3008	3010
1480	1484
1398	1396
944	945
454	455

Il ne fait donc aucun doute qu'un excès de N(CH₃)₄⁺I⁻ libre se trouve avec le complexe bien qu'initialement, on ait introduit autant de sel d'ammonium quaternaire que de ruthénium. Le sel est donc en excès par rapport au complexe actif conformément aux conclusions de l'ESCA (Chap.IV,P 120).

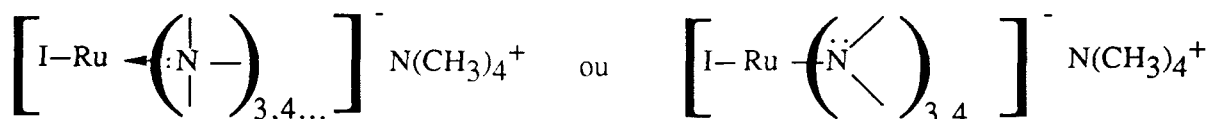
Sur le spectre du complexe, toutes les raies citées ci-dessus sont dédoublées sauf celle à 1484 cm⁻¹ attribuée à ν C-N. On trouve en effet une deuxième raie décalée d'environ 5 cm⁻¹ vers les hautes fréquences.

Tableau n°3 : Dédoublément des raies du complexe

N(CH ₃) ₄ ⁺ I ⁻ Complexe (cm ⁻¹)	Raie dédoublée (cm ⁻¹)
3010	3014
1484	1484
1396	1403
945	952

Cette série de raies est caractéristique d'un ammonium quaternaire. Il y aurait donc 2 sels d'ammonium quaternaires. Or seul N(CH₃)₄⁺ se trouve dans la poudre. Ce serait alors la nature de l'anion qui serait à l'origine du dédoublément des raies. On constate en effet un décalage de 10 cm⁻¹ vers les hautes fréquences de toutes les raies lorsque l'on passe de N(CH₃)₄⁺ Br⁻ à N(CH₃)₄⁺ PF₆⁻⁽²⁾.

Puisque nous observons un décalage dans le même sens, nous pouvons supposer qu'il est dû à l'anion du catalyseur plus volumineux que celui du sel d'ammonium quaternaire. La formule pourrait se compléter par:



Nous remarquons de plus l'apparition de 2 bandes à 2018 et 1948 cm^{-1} attribuables à la vibration d'une liaison métal-carbonyle. Dans la littérature, un complexe comme $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ fait apparaître 2 raies à 2040 et 1965 cm^{-1} dues aux groupements carbonyle⁽¹⁾. La position différente de vibration Ru-CO peut venir du fait que nous comparons un complexe neutre à un complexe anionique. La différence de nombre d'onde étant de 70 cm^{-1} pour notre catalyseur et de 75 cm^{-1} pour $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$, nous pouvons supposer qu'il s'agit d'une liaison métal-carbonyle. De plus, ces raies carbonyle du complexe sont peu intenses par rapport aux autres et à celles observées pour $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$. L'attribution de ces raies à une vibration Ru-H semble peu probable dans la mesure où la RMN n'a pu détecter la présence d'hydrure.

Dans la région des basses fréquences ($<600 \text{ cm}^{-1}$), hormis la raie à 455 cm^{-1} que l'on retrouve aussi avec $\text{N(CH}_3\text{)}_4^+\text{I}^-$ (Annexe C P 150), il ne reste que deux vibrations à interpréter (284 et $<150 \text{ cm}^{-1}$).

Sachant que le ruthénium est entouré d'azote et d'iode, nous avons analysé RuI_3 (Annexe C P 151) et $\text{Ru(NH}_3\text{)}_6\text{Cl}_3$ (Annexe C P 152), produits commerciaux.

Pour $\text{Ru(NH}_3\text{)}_6\text{Cl}_3$, nous remarquons 2 bandes. La première apparaît à un nombre d'onde $<150 \text{ cm}^{-1}$ due à Ru-N. Or sur notre catalyseur nous retrouvons aussi une raie à un nombre d'onde inférieur à 150 cm^{-1} ce qui confirme donc bien la présence d'une liaison Ru-N.

Il ne reste qu'à interpréter la raie à 284 cm^{-1} . Il ne peut s'agir de chlore car aucune trace n'a été décelée en analyse centésimale.

La liaison Ru-Cl de RuCl_3 vibre à 300 cm^{-1} et celle de $\text{Ru(NH}_3\text{)}_6\text{Cl}_3$ à 262 cm^{-1} . L'écart de 38 cm^{-1} est dû à la présence de l'azote sur le métal. La liaison Ru-I de RuI_3 vibre à 313 cm^{-1} et la raie à interpréter est à 284 cm^{-1} . L'écart est de 29 cm^{-1} .

La liaison Ru-Cl de RuCl_3 vibre donc à une fréquence plus haute en absence de ligand qu'en présence de ligand azoté. La même évolution étant observée à des fréquences différentes pour l'iode, nous pouvons attribuer la raie à 284 cm^{-1} à la vibration de la liaison Ru-I du complexe.

Cette technique nous a donc permis de confirmer la formule proposée Chap. IV p 120, ce complexe pouvant être stabilisé par des ligands carbonyle, et la réaction entre le sel d'ammonium quaternaire et le ruthénium.

I. 6. La F A B

I. 6. 1. Principe

La FAB est une méthode d'analyse de spectrométrie de masse mais elle est beaucoup plus douce car moins énergétique que la spectrométrie de masse classique, à impact électronique. De ce fait, elle est particulièrement recommandée pour l'analyse de substances peu stables et des complexes organométalliques. Dans ces conditions, l'ion moléculaire ainsi que ses fragments deviennent visibles.

L'échantillon doit être solubilisé dans une matrice dont la réponse doit être négligeable. On obtient ainsi le spectre de masse du produit, celui de la matrice étant noyé dans le bruit de fond. Suivant la nature du composé, les matrices diffèrent. Il n'existe pour le moment aucune règle permettant de choisir la matrice par rapport au produit à analyser.

Cet appareil peut aussi travailler en mode positif ou négatif. Supposons que l'échantillon à analyser soit ionique, ce qui est notre cas, le mode positif n'examinera que le cation et ignorera l'anion. Ce mode positif est aussi couramment utilisé pour l'analyse des produits non ioniques.

I. 6. 2. Analyse de la poudre

Nous l'avons tout d'abord solubilisée dans l'acétone et analysée en mode positif (Annexe D P 153).

Nous remarquons un massif de masses comprises entre 96 et 104. Ce massif est caractéristique de la répartition isotopique du ruthénium qui d'après les tables est la suivante⁽³⁾ :

Tableau n°4 : Répartition isotopique théorique du ruthénium

Isotope	Répartition (%)
^{96}Ru	5,52
^{98}Ru	1,88
^{99}Ru	12,7
^{100}Ru	12,6
^{101}Ru	17
^{102}Ru	31,6
^{104}Ru	18,7

Si nous regardons vers les masses supérieures à 100, il faut multiplier l'intensité des pics par 50 pour qu'ils deviennent visibles. Parmi ces pics, nous ne retrouvons pas le massif isotopique du ruthénium. Le massif observé correspond donc au ruthénium au degré d'oxydation zéro dont nous parlions en ESCA.

Pour des masses inférieures à 100, nous remarquons un certain nombre de pics qui seront exaltés après l'ajout de 15µl d'un mélange d'alcool méta-nitrobenzylique (NBA) / acide trifluoroacétique (TFA1) (99/1) (Annexe D P 154). Nous obtenons le spectre de masse de $N(CH_3)_4^+$ alors que le massif isotopique du ruthénium est absent. Les autres pics sont négligeables.

Parmi les fragments de cet ammonium nous retrouvons :

M = 74	$N(CH_3)_4^+$ (ion moléculaire)
M = 58	$CH_2 = N^+(CH_3)_2$
M = 44	$N(CH_3)_2$

Ce dernier fragment sera de nouveau rencontré dans le cas du catalyseur.

Ainsi en mode positif, nous avons mis en évidence le ruthénium au degré d'oxydation zéro ainsi que $N(CH_3)_4^+$ comme seul ammonium quaternaire.

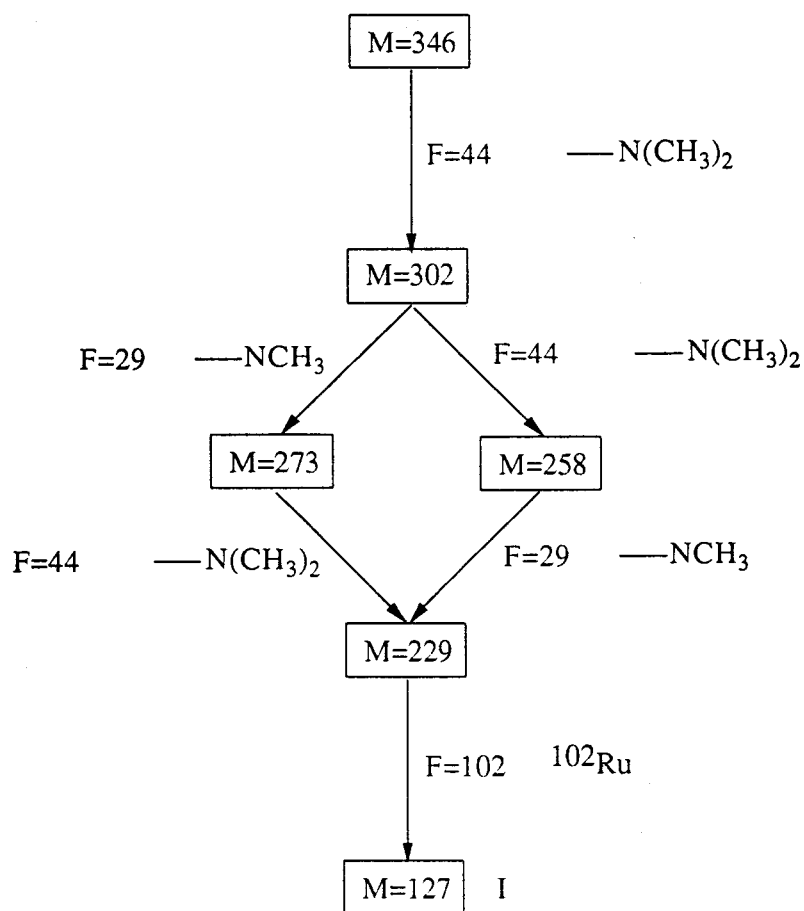
Puisque le ruthénium au degré d'oxydation zéro et l'ammonium quaternaire, composants majeurs de la poudre, sont visibles en mode positif, ils ne seront pas détectés en mode négatif.

Ainsi les produits qui en masquant le complexe actif, rendaient l'interprétation de la RMN impossible, ne seront pas une gêne pour la FAB. Malheureusement, nous n'avons pas été en mesure de trouver une matrice dont la réponse soit négligeable par rapport à celle du produit. Pour obtenir un spectre correct, nous avons dû soustraire le spectre de la matrice à celui de l'échantillon. Cette opération supprimant un peu de la précision de cette technique, il est normal de ne pas retrouver entièrement les massifs isotopiques du ruthénium (Annexe D P 155).

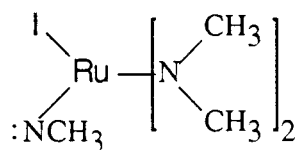
Il faut tout d'abord remarquer le massif isotopique du ruthénium pour une masse de 302. Nous sommes donc en présence d'un complexe à base de ruthénium entouré par un certain nombre de ligands.

Tous les calculs ci-après seront rapportés à l'isotope le plus abondant du ruthénium (^{102}Ru).

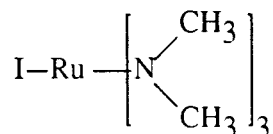
Figure n°1 : Processus de fragmentation du complexe



Ainsi la formule correspondant à $M = 346$ serait :

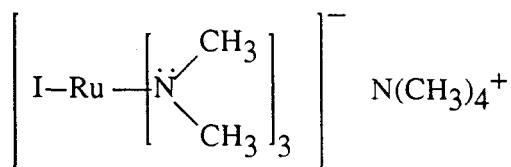


Cette molécule étant un fragment, il est fort possible qu'elle soit issue de l'ion moléculaire:



L'étude des fragments nous a permis de déduire la nature des ligands azotés. Ils sont donc de type X donneur de 1 électron et au nombre de 3 par atomes de métal. De plus nous avons vu qu'un seul atome d'iode était lié au ruthénium, confirmant ainsi l'optimum déduit Chap. II p 45. Puisque ce complexe n'est visible qu'en mode négatif, il est donc anionique. Le contre-anion est $N(CH_3)_4^+$ car c'est le seul qui ait été détecté en mode positif. Enfin nous avons vu une grande quantité de ruthénium au degré d'oxydation zéro.

La formule du complexe serait donc :



Il s'agit d'une espèce à 13 électrons très instable. C'est pourquoi il est possible qu'elle soit stabilisée par des ligands très mobiles (DMF ou CO par exemples) que nous n'avons pas pu mettre en évidence étant donné les sévères conditions d'analyse (ESCA, FAB).

II ESPECE CATALYTIQUE EMPOISONNEE AU CO

Pour récupérer ce complexe nous avons procédé de la même façon que précédemment. La seule modification a été l'introduction du CO. Nous avons suivi la cinétique de la réaction. Pendant sa phase linéaire, nous avons introduit 30 bar de CO et maintenu la température de 160°C pendant 4 heures. Quelques minutes après l'ajout de CO, la pression totale augmentait ainsi que la quantité de méthanol. Ce phénomène de décarbonylation du formiate de méthyle traduit donc bien un empoisonnement du catalyseur.

II. 1. Analyse infra-rouge

Nous avons analysé le complexe (Annexe E P 156 et 157) sur le même appareil et de 4000 à 150 cm^{-1} . Nous avons reporté dans le tableau suivant les raies d'absorption du complexe empoisonné, du complexe non empoisonné et du sel d'ammonium quaternaire.

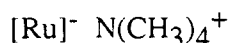
Tableau n° 5 : Les raies du complexe carbonylé

Complexe empoisonné (cm ⁻¹)	Complexe non empoisonné (cm ⁻¹)	(CH ₃) ₄ ⁺ I ⁻ (cm ⁻¹)
3019	3014	-
3015	3010	3008
2025	2018	-
1975	1948	-
1488	1488	1480
1404	1403	-
1397	1396	1398
958	952	-
948	945	944
-	284	-
-	<150	-

Toutes les raies du complexe empoisonné se retrouvent dans le spectre du complexe actif mais avec un décalage de 4 cm⁻¹ environ.

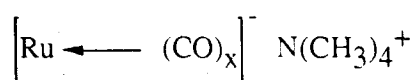
Sur le complexe carbonylé, nous retrouvons les 4 raies caractérisant un excès de sel d'ammonium. Nous observons à nouveau le dédoublement de certaines bandes que nous avons attribué à un autre sel d'ammonium.

On peut alors penser qu'il s'agit à nouveau d'une espèce ionique:



Il faut aussi remarquer que dans la région des basses fréquences, les raies attribuables aux liaisons Ru-Cl, Ru-I et Ru-N ont totalement disparu. Comme précédemment, le ruthénium a perdu ses chlores, ce qui est normal puisque nous avons attendu la synthèse du complexe d'hydroestérification (exempt de Cl) avant d'introduire le CO. Par contre, la raie caractérisant la liaison métal-carbonyle (Ru-CO, 1975 cm⁻¹) qui était négligeable pour le complexe actif devient dans le cas du complexe empoisonné très intense.

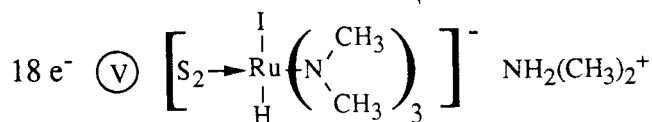
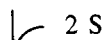
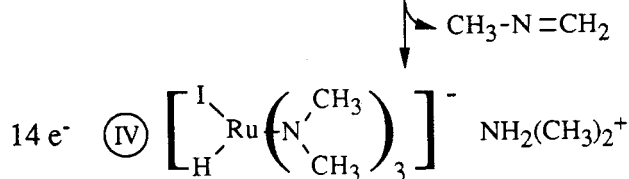
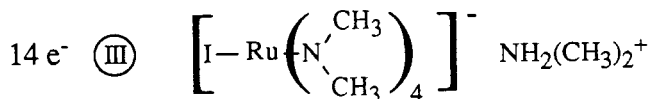
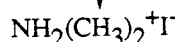
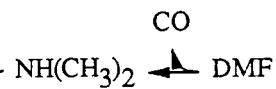
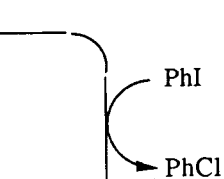
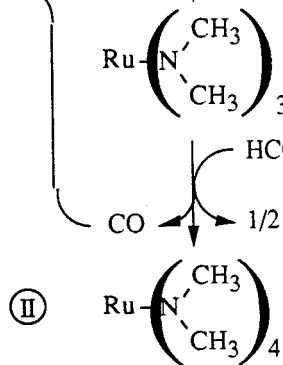
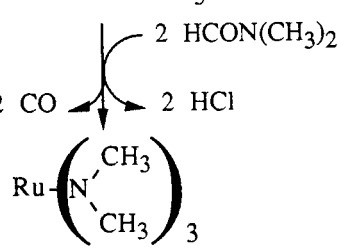
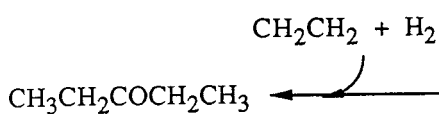
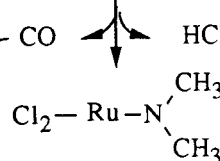
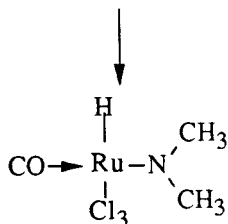
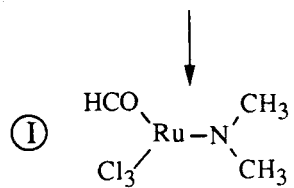
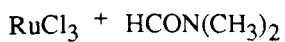
Nous pouvons donc supposer qu'à partir du catalyseur d'hydroestérification, le monoxyde de carbone se soit substitué aux ligands en conservant le caractère ionique. Nous serions donc en présence d'une espèce:



III CYCLE CATALYTIQUE

Le rôle de chaque constituant étant maintenant connu, nous pouvons proposer un cycle catalytique qui résumera au mieux toutes les observations faites précédemment.

III. 1. Synthèse du catalyseur



S = DMF, CO, Amines

Comme nous l'avons montré (Chap. IV p 125), il existe une liaison ruthénium-azote de type covalente. Pour ce faire, seul le DMF peut la réaliser en procédant selon un mécanisme décrit par TAQUI KHAN⁽⁴⁾. Le DMF s'additionne progressivement sur le métal et la liaison métal azote de l'espèce (I) se forme.

Nous savons grâce notamment à l'infra-rouge que le complexe actif ne possède pas de chlore. L'espèce (I) doit donc perdre cet élément. Ceci peut se traduire par l'élimination de HCl et de CO qu'il est impossible de mettre en évidence. Ce mécanisme d'addition de DMF et d'élimination de HCl et de CO se répète jusqu'à ce que 4 ligands amido-N-(CH₃)₂ soient présents.

Des traces de PhCl ont été détectées en CPG et spectrométrie de masse, après un test catalytique classique, réalisé avec PhI comme iodure covalent et après concentration de la solution. Il y a eu vraisemblablement un échange d'halogène aboutissant à HI non décelable. Cet échange justifierait la présence indispensable d'un iodure et d'un autre halogène.

Nous voyons donc que quelque soit la nature de l'iodure covalent introduit initialement, on aboutit toujours après l'échange des halogènes à la formation de HI. Ceci justifie la remarque selon laquelle l'iodure covalent doit être du type RI ou R une chaîne carbonée dont la longueur n'a que peu d'importance (Chap. II p 29).

Cette libération de HCl s'accompagne toujours de production de CO, poison du catalyseur à forte dose (Chap. II p 36). Ce CO peut être piégé par l'éthylène qui avec de l'hydrogène synthétise la pentanone-3⁽⁵⁾. (Chap. II p 38).

Comme nous le montrions (Chap. III p 87), une amine soit volontairement ajoutée soit issue de la dégradation du DMF, peut alors se quaterniser avec un iodure covalent RI. Dans le mécanisme, l'iodure est HI et l'amine vient du DMF. Le sel d'ammonium doit donc être NH₂(CH₃)₂⁺I⁻.

Pour démontrer la validité de cette étape, nous avons introduit dans l'autoclave :

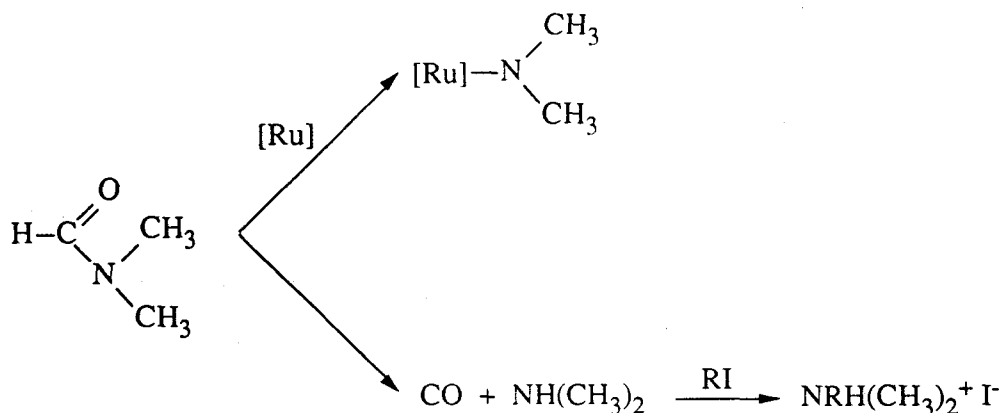
- * 0,22 mmole de RuCl₃
- * 25 cc de DMF
- * 40 bar de N₂

La solution a été portée à 180°C puis évaporée à sec. La poudre obtenue contenant le catalyseur et le sel d'ammonium quaternaire a été analysée par IRFT.

Une série de raies à # 2950, # 2930 et # 2880 cm⁻¹ est attribuable à ν N-H.

Puisqu'une bande N-H a été mise en évidence et que dans le mélange ci-dessus, la seule source de proton est le DMF, il devient évident que celui-ci par sa dégradation, libère une amine. De plus le seul halogène susceptible de quaterniser cette amine étant le chlore, initialement sur le ruthénium, nous avons une preuve supplémentaire de son départ.

Le double rôle du DMF (Chap.III, P 88) est vérifié. Il libère donc deux sortes d'amines: un ligand X et une amine pour la quaternisation :



Après addition du DMF et élimination de HCl et de CO, nous aboutissons à l'espèce (II). Cette espèce n'est pas stable car non iodée mais une courte hydroestérification est toutefois possible après une longue période d'induction (Chap.II,P 46).

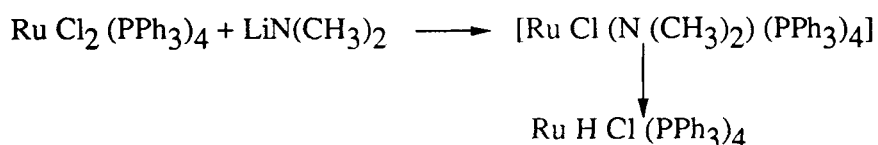
Pour que le complexe initial perde ses trois atomes de chlore, 3 équivalents au moins de DMF doivent intervenir. Etant donné qu'un équivalent d'iodure est nécessaire (Chap.II,P 45), on ne formera qu'un équivalent de sel d'ammonium quaternaire. Celui-ci réagit alors avec l'espèce (II) pour former l'espèce (III) iodée, beaucoup plus stable et ionique conformément aux conclusions déduites de l'analyse du complexe actif (Chap.IV,p.126).

Nous pouvons remarquer que la synthèse de cette espèce (III) peut se réaliser sans CO (Chap.III,P 88) et sans formiate de méthyle. Ceci avait été pressenti lors de l'étude de la période d'induction (Chap.III,P 85). On pouvait en effet synthétiser des quantités de catalyseur de plus en plus importantes en augmentant la durée du préchauffage. Pour vérifier ceci, nous avons récupéré un catalyseur qui par manque de formiate de méthyle, ne pouvait pas hydroestérifier.

Le spectre est exactement celui du catalyseur empoisonné au CO (Annexe F P 158 et 159 à comparer avec Annexe C P 147). Puisque le formiate de méthyle n'était pas dans l'autoclave, il était impossible de suivre l'évolution d'une quelconque réaction permettant de savoir si le catalyseur était synthétisé. Toutefois, nous savons que le mécanisme d'empoisonnement passe au préalable par la synthèse d'un complexe actif (Chap.IV,P 126). Ceci nous permet de penser qu'un catalyseur actif a été synthétisé et ce sans formiate de méthyle.

Un des ligands de l'espèce (III) permet par β -élimination la synthèse de l'hydrure de ruthénium (IV) partiellement caractérisé par la FAB (Chap.IV P 126).

De tels hydrures ont déjà été décrits⁽⁶⁾.



Comme dans notre cas, l'apport d'un ligand $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ provoque le départ d'un chlore.

Pour vérifier cette étape du mécanisme, nous avons effectué un test catalytique classique sans formiate de méthyle et avec de l'éthylène de pureté 99,95%. Nous avons suivi la possible production d'éthane.

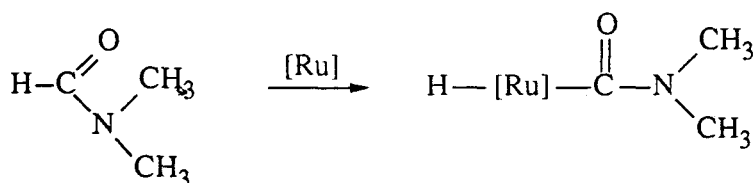
Tous les éléments sont présents pour synthétiser le catalyseur:

- * Si celui-ci n'est pas un hydruure, l'éthylène ne pourra pas générer d'éthane.
- * Si le précurseur est un hydruure, l'éthylène pourra alors être hydrogéné en éthane.

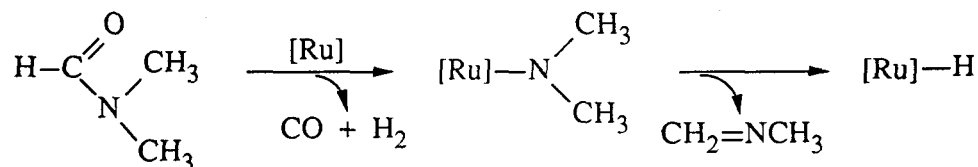
Nous avons observé la formation de 0,6% d'éthane en 5 heures.

Si nous ajoutons du formiate de méthyle, la production d'éthane passe alors à 2,6% en 2 heures. Ceci confirme donc que le formiate de méthyle est un donneur d'hydrogène (7) (Chap.II,P 35 et 54).

Le précurseur catalytique (IV) est donc un hydruure. Il est issu du DMF et il peut emprunter 2 mécanismes :



comme nous l'avons vu (Chap.II,P 78) cette activation demande une température élevée (250°C).

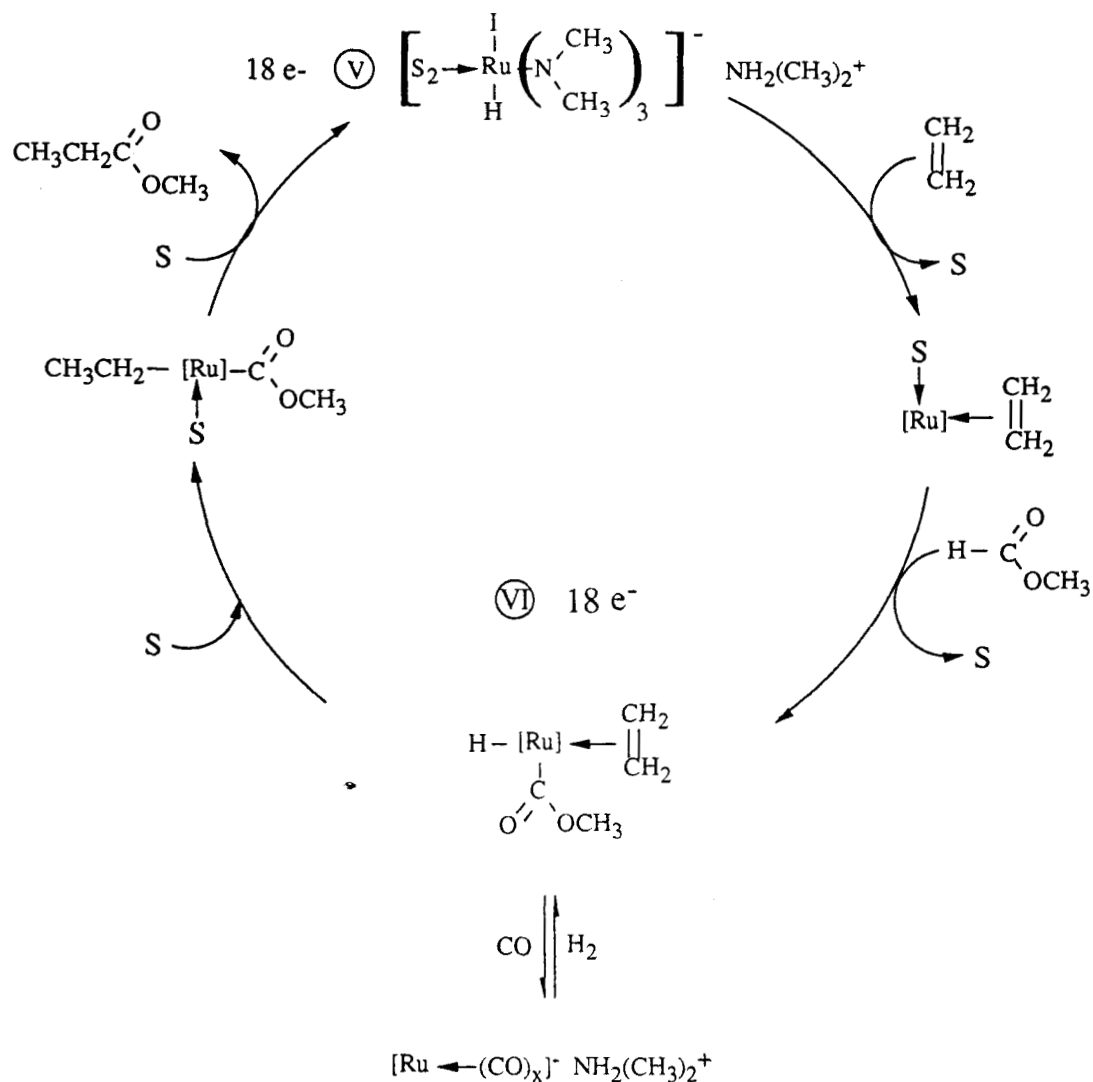


Cette voie est plus facile⁽⁶⁾. Quand la réaction est initiée, la β -élimination a lieu à 0°C.

Nous pensons donc que l'hydruure de ruthénium (IV) est obtenu par le 2^{ème} mécanisme. Cette espèce est à 14 électrons et est donc peu stable. Il est donc possible que d'autres ligands viennent stabiliser l'espèce catalytique qui compte alors 18 électrons. Ces

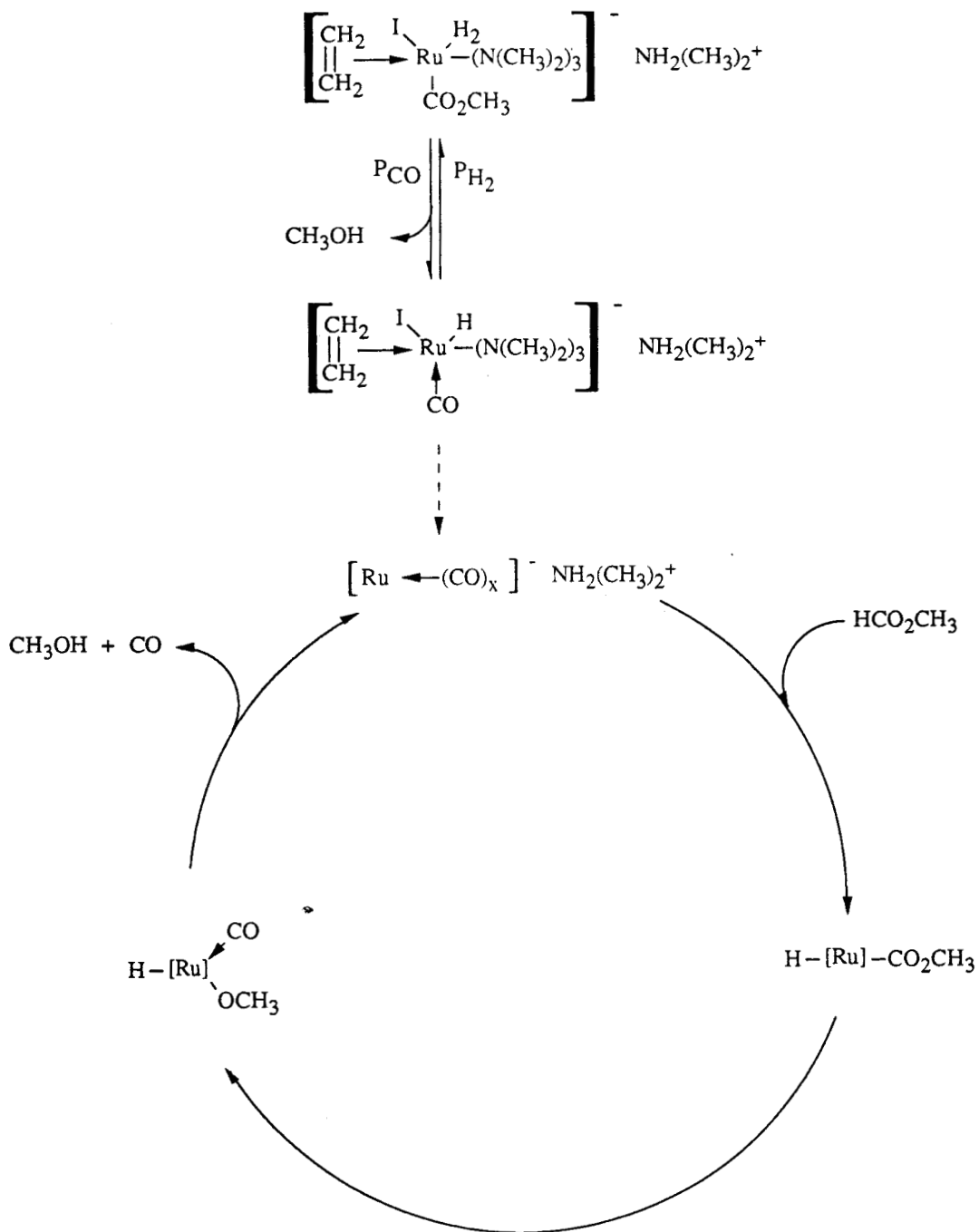
ligands peuvent être le DMF lui-même, le CO ou une amine issue par exemple de la dégradation du solvant.

III. 2. Le cycle catalytique



Sur cet hydrure (V), viennent s'ajouter tour à tour l'éthylène et le formiate de méthyle par activation de sa liaison (Chap.III,P 105) accompagnée par le départ des ligands S.

Nous aboutissons à l'espèce (VI) à 18 électrons qui est stabilisée par l'apport d'hydrogène (Chap.II,p 35 et 71). L'effet de l'hydrogène peut s'interpréter selon SBRANA et Coll⁽⁸⁾, non seulement en terme de formation d'hydrure actif mais aussi par déplacement d'un équilibre entre un hydrure et une espèce carbonylée. L'excès d'hydrogène éviterait à ce catalyseur (VI) d'évoluer vers une espèce décarbonylante :



L'espèce décarbonylante serait alors fortement carbonylée conformément à l'analyse infra-rouge (Chap.IV,P 127).

Toutefois, le rôle stabilisateur de l'hydrogène ne peut pas se substituer à celui de l'iodure. En présence d'hydrogène et en absence d'iodure, la réaction n'a pas lieu avant 4 heures d'induction.

Cette espèce (VI) stabilisée par l'hydrogène peut alors après insertion de l'éthylène, produire par élimination réductrice, le propionate de méthyle, le précurseur (IV) étant régénéré après le retour des ligands S.

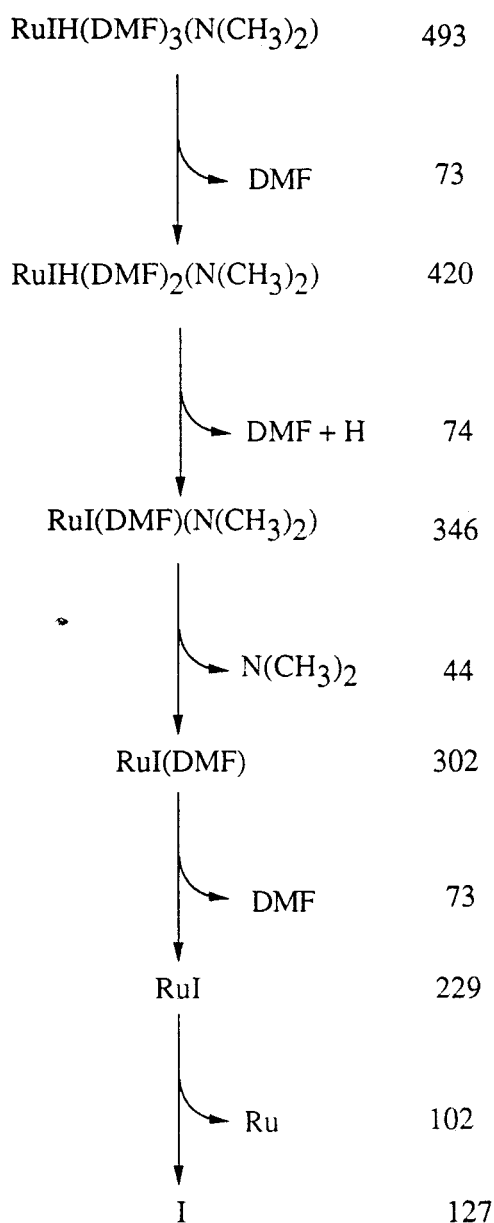
IV. CRITIQUES

Le mécanisme de synthèse du catalyseur résume correctement toutes les observations qui ont pu être faites tout au long de cette thèse. Pendant le cycle catalytique de production du propionate de méthyle, le degré d'oxydation du ruthénium varie de +IV à +VI qui n'est pas très courante. Les degrés d'oxydation les plus stables sont +II et +IV⁽⁹⁾. C'est d'ailleurs sur ce modèle que TAQUI-KAHN et Coll.⁽⁴⁾ font réagir leurs complexes au ruthénium.

C'est pourquoi, nous proposons une variante au mécanisme de synthèse du catalyseur présenté précédemment.

Ce mécanisme de synthèse du catalyseur est très voisin du précédent. Nous avons donc remplacé 2 ligands amido de type X par un autre de type L. Nous aboutissons à une espèce à 18 électrons et au degré d'oxydation +II. Pendant le cycle catalytique celui-ci variera de +II à +IV ; ce qui est préférable à +IV et +VI dans la mesure où le milieu est rendu réducteur par la présence d'hydrogène et aussi de CO.

La structure que nous proposons est en accord avec les analyses spectroscopiques y compris la FAB (Chap.IV, p 123). Dans le cas où le ligand S est le DMF, nous pouvons expliquer le processus de fragmentation du complexe.



Ce mécanisme serait donc parfait si nous avions pu justifier le départ de chlore sous forme Cl_2 .

Suite à l'optimisation du système catalytique et à l'examen du rôle de chaque constituant, cette étude spectroscopique a permis de déterminer la formule de 2 catalyseurs d'hydroestérification. Cette formule n'est pas totalement fiable car elle résulte de l'assemblage de nombreux indices. Elle ne pourra être considérée comme sûre que lorsque le catalyseur aura été isolé et lorsque certaines étapes conduisant à ce complexe auront été démontrées. Quoi qu'il en soit, si la formule exacte n'est pas une de celles que nous proposons, elle ne devrait pas en être éloignée.

Références

- (1) RAJAGPAL S., VANCHEESAN S., RAJARAM J., KURIAKOSE J.C.,
J. Mol. Catal. (1983), 22, 131.
- (2) THE ALDRICH LIBRARY OF INFRARED SPECTRA
Charles J POUCHERT (1981) Ed III
- (3) SPEKTROSKOPISCHE METHODEN IN DER ORGANISCHEN CHEMIE
HESSE M., MEIER H., ZEEH B., 1987, Georg. Thieme Verlag, Stuttgart New York
- (4) TAQUI-KHAN M.M., HALLIGUDI S.B., ABDI S.H.R., SHUKLA S.,
J. Mol. Catal., (1988), 42, 25.
- (5) ISNARD P., DENISE B., SNEEDEN R.P.A., COGNION J.M., DURUAL P.,
J. Organomet. Chem. (1982), 240, 169.
- (6) DIAMOND S.E., MARES F., J. Organomet. Chem. (1977), 142, C55.
- (7) SMITH T.A., MAITLIS P.M., J. Organomet. Chem. (1985), 289, 385.
- (8) SBRANA G., BRACA G., PIACENTI F., MARZANO G., BIANCHI M.,
La Chimia e l'Industria (1972), 54(2), 117.
- (9) ADVANCED INORGANIC CHEMISTRY, 3ed COTTON/WILKINSON
Interscience, P1001.

CONCLUSION

Ce travail a permis d'optimiser les conditions de synthèse du propionate de méthyle à partir de formiate de méthyle et d'éthylène.

Le système catalytique obtenu (Chapitre II) était, dans certaines conditions, plus performant que son homologue au méthanol.

Nous avons alors cherché à comprendre le rôle de chaque constituant (Chapitre III) avant de proposer un mécanisme réactionnel (Chapitre IV). Si nous pouvons considérer le premier objectif atteint, ce n'est pas tout à fait le cas du deuxième. En effet, le mécanisme que nous proposons résulte de la combinaison des conclusions tirées des tests catalytiques et des résultats des études spectroscopiques. Nous n'avons malheureusement pas été en mesure de démontrer toutes les étapes du mécanisme ni de caractériser de façon formelle le catalyseur. Ce pourrait être possible par le biais de l'IRFT haute pression, haute température.

PARTIE
EXPERIMENTALE

I. LE PROTOCOLE EXPERIMENTAL

I. 1. La rampe

Lors 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 obtenu par l'intermédiaire d'une pompe à palettes.

I. 2. Le réacteur

Les réactions sont effectuées dans un réacteur SOTELEM de 120 cc pouvant supporter des pressions de 250 bar et des températures de 300°C. Il est équipé de deux pastilles d'éclatement calibrées à 200 bar. L'agitation est mécanique ou magnétique. Le chauffage est assuré par un four électrique équipé d'un disjoncteur en cas de surchauffe.

I. 3. Les réactifs et solvants

Ils ne subissent généralement aucun traitement de purification. Les solvants et les formiates d'alkyle sont uniquement dégazés avant d'être introduits dans le réacteur.

I. 4. Le système catalytique

Les complexes organométalliques et les sels d'ammonium quaternaires sont pesés à l'air et dégazés dans le solvant.

I. 5. Mise en oeuvre d'une réaction catalytique

Les introductions de réactifs sont effectuées sous atmosphère inerte dans l'autoclave suivant le protocole suivant :

- 0,11 mmole de catalyseur ($\text{RuCl}_3, 3\text{H}_2\text{O}$).
- 0,22 mmole de sel d'ammonium quaternaire $\text{N}(\text{Et})_4^+\text{I}^-$.
- 30 cc DMF dégazé.
- 55 bar d'éthylène mesuré à 20°C.

On porte l'autoclave jusqu'à sa température de consigne (180°C) et on injecte 266 mmoles de formiate de méthyle par l'intermédiaire d'une pompe doseuse haute pression. La réaction démarre alors. Elle est suivie par de nombreux prélèvements.

II. LES TECHNIQUES D'ANALYSE

II. 1. Les produits de réaction

Ils sont analysés par injection de 0,15 µl dans un chromatographe en phase gazeuse de type DELSI série 330 à détecteur à ionisation de flamme (FID) équipé d'une colonne capillaire type CP Sil 5 CB fournie par CHROMPACK dont les caractéristiques sont:

- * Longueur: 25 mètres
- * Température: 30°C isotherme
- * P=0,2 bar

II. 2. Les gaz de réaction

Ils sont prélevés de l'autoclave froid et injectés (150 µl) dans un chromatographe INTERSMAT IGC 10 C à catharomètre. Les conditions d'analyse sont:

- * Gaz vecteur: Hélium débit 15 cc/min
- * Température: 20 °C isotherme
- * Colonne de 2 mètres, 1/8 pouce, en inox, remplie de PRORAPACK R permettant le dosage de CO, CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₅.

II. 3. La RMN

Les études spectroscopiques du catalyseur ont été réalisées sur un appareil BRUKER WP 400.

II. 4. La FAB

Le spectromètre utilisé est un MS 50 RF KRATOS.

II. 5. L'infra-rouge

Les analyses ont été réalisées sur un appareil à transformée de Fourier BRUKER IFS 113 V permettant une fenêtre spectrale allant du moyen infra-rouge à l'infra-rouge lointain (4000 cm⁻¹ à 50 cm⁻¹). La résolution est constante sur le domaine et est de l'ordre de 2 cm⁻¹.

III. LA RECUPERATION DU CATALYSEUR

L'autoclave est du même type que le précédent mais sa contenance est de 350 cc. Le système catalytique est donc modifié en conséquence.

- 0,33 mmole $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
- 0,66 mmole $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+\text{I}^-$.
- 90 cc DMF de qualité HPLC fraîchement distillé sur BaO/CuSO_4 anhydre.
- 48 cc de formiate de méthyle de qualité HPLC fraîchement distillé sur CaH_2 .
- 55 bar d'éthylène.

L'autoclave est porté à 160°C . Quand la cinétique de la réaction est dans sa phase linéaire, celle-ci est gelée.

Le dégazage de l'autoclave est terminé dans la rampe elle-même alimentée en azote. La phase liquide est récupérée dans un tube de Schlenck préalablement purgé par de l'azote.

La solution est évaporée à sec par l'intermédiaire d'un évaporateur rotatif préalablement purgé par de l'azote.

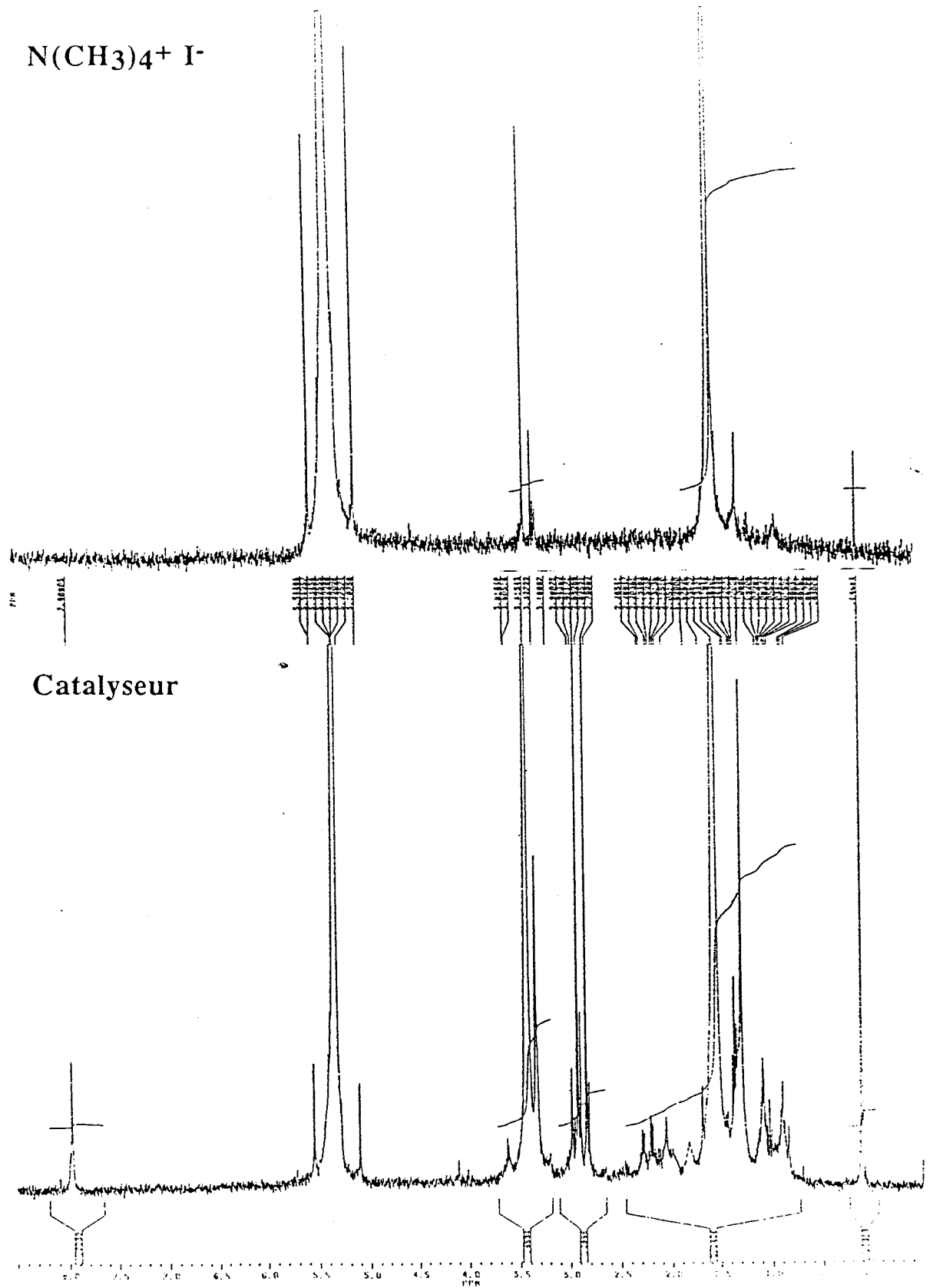
On introduit ensuite 20 cc de dichlorométhane de qualité HPLC fraîchement distillé. Quand le complexe est dissout, on récupère la solution dans un tube de schlenck que l'on concentre jusqu'à quelques cm^3 . On ajoute alors du pentane de qualité HLPC fraîchement distillé sur CaH_2 (environ 1 cc) jusqu'à formation d'un précipité marron.

Le précipité est filtré sous azote sur un fritté de porosité n° 5. La poudre est alors récupérée, séchée sous vide et analysée.

ANNEXES

ANNEXE A

RMN proton du complexe actif.



ANNEXE B

Analyse centésimale du complexe actif.



DIVISION INDUSTRIE-ENVIRONNEMENT

15, rue Charles Paradinas F 92110 CLICHY - Tél: (1) 47 30 04 40 - Téléc: 610 867 F - Télécopieur: (1) 47 30 40 96

IDENTIFICATION:
12/90 (LEGRAND)

E.N.S.C.L.
Monseigneur le Professeur PETIT
Bâtiment C7
B.P. 108
F 59652 VILLENEUVE D'ASCO

CACHET:

Clichy le 31/05/90

NATURE: 1 ANALYSE CHNO/CL/I/RU

ANALYSE: 10/04/90-0122-CL

SERVICE MICROANALYSES A.T.X.

Analyses élémentaires C,H,N,O,S
Analyses des halogènes
Analyses éléments métalliques

Service Industrie

CELLULE SAVONS / DETERGENTS
CELLULE PRODUITS PETROLIERS ET CHIMIQUES
- DECHETS INDUSTRIELS
CELLULE POLYMERES
CELLULE JOUETS
DELEGATION EN FRANCHE-COMTE

Laboratoire Central de l'Eau

Prélèvements, analyses chimiques et bactériologiques d'eaux propres et d'eaux usées

Laboratoire Central de l'Air

Service Instrumental

Chromatographies (C.P.G., C.L.H.P.)
Spectrométrie de masse (C.G./S.M.)
Spectrophotométries (I.R., U.V./Visible)
Spectrophotométries d'absorption et d'émission
Fluorescence X
Microscopie optique et électronique à balayage
Essais physico-mécaniques
Analyse thermique Différentielle

DIVISION AGRICOLE

DIVISION SANTÉ

DIVISION AGRO - ALIMENTAIRE

SERVICE RECHERCHE & DEVELOPPEMENT

ORGANISATION DE LABORATOIRES
Equiptement et système de gestion "clés en main"
ACTIONS DE FORMATION
Stages, séminaires ...

Agréments de la division:

- Laboratoires agréés pour délivrer des attestations "CE de type" sur les jouets
- Laboratoires agréés 1/3/4/6 (1989-90) pour les eaux par le Ministère chargé de l'Environnement
- Laboratoires agréés "Benzène" pour l'air des lieux de travail par le Ministère chargé du Travail
- Laboratoire Central du réseau MERA (Mesure des Retombées Atmosphériques)

	12/90
CARBONE	28.64
HYDROGENE	7.09
AZOTE	6.83
OXYGENE	5.84
CHLORE	< 0.30
IODE	39.52
RUTHENIUM	5.88 5.92

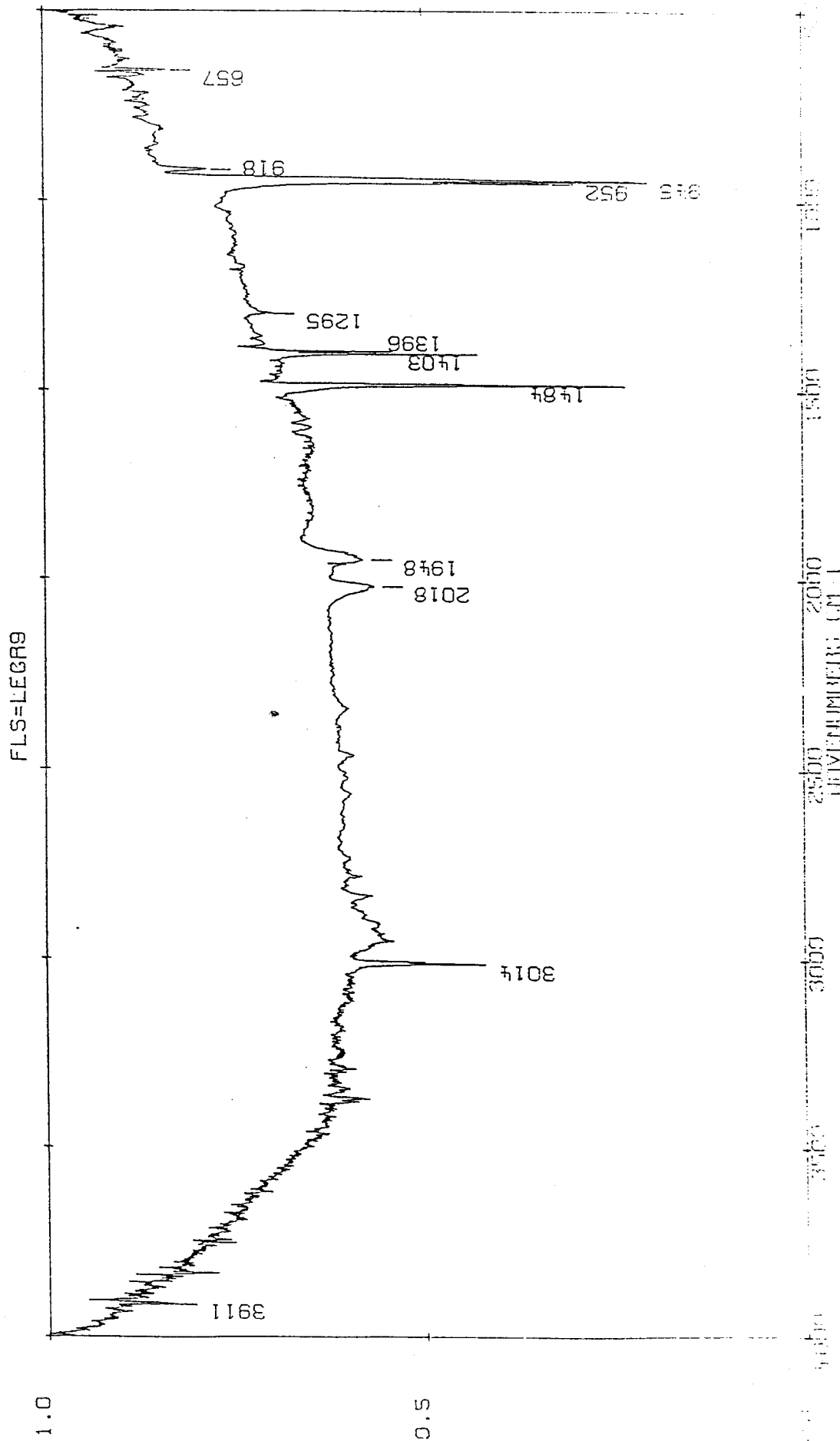
Lionel JARRY
Responsable du Service Micro-analyses A.T.X.

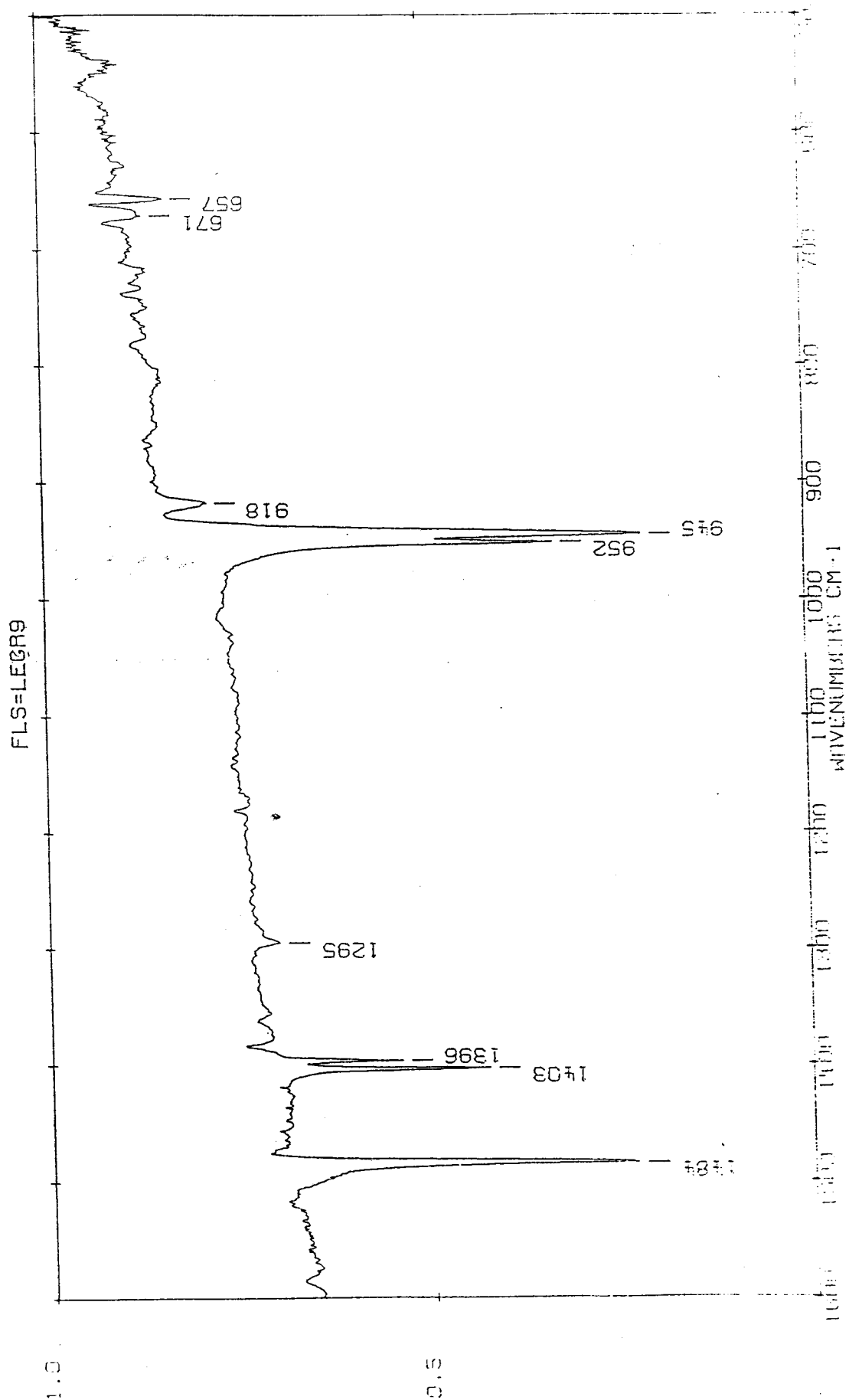
Christian DEMANZE
Chef de la Division

LES ECHANTILLONS SONT CONSERVES 3 MOIS EXCEPTIONS FAITES DES ECHANTILLONS INFLAMMABLES OU PERISSABLES DETRUIITS 15 JOURS APRES L'ANALYSE

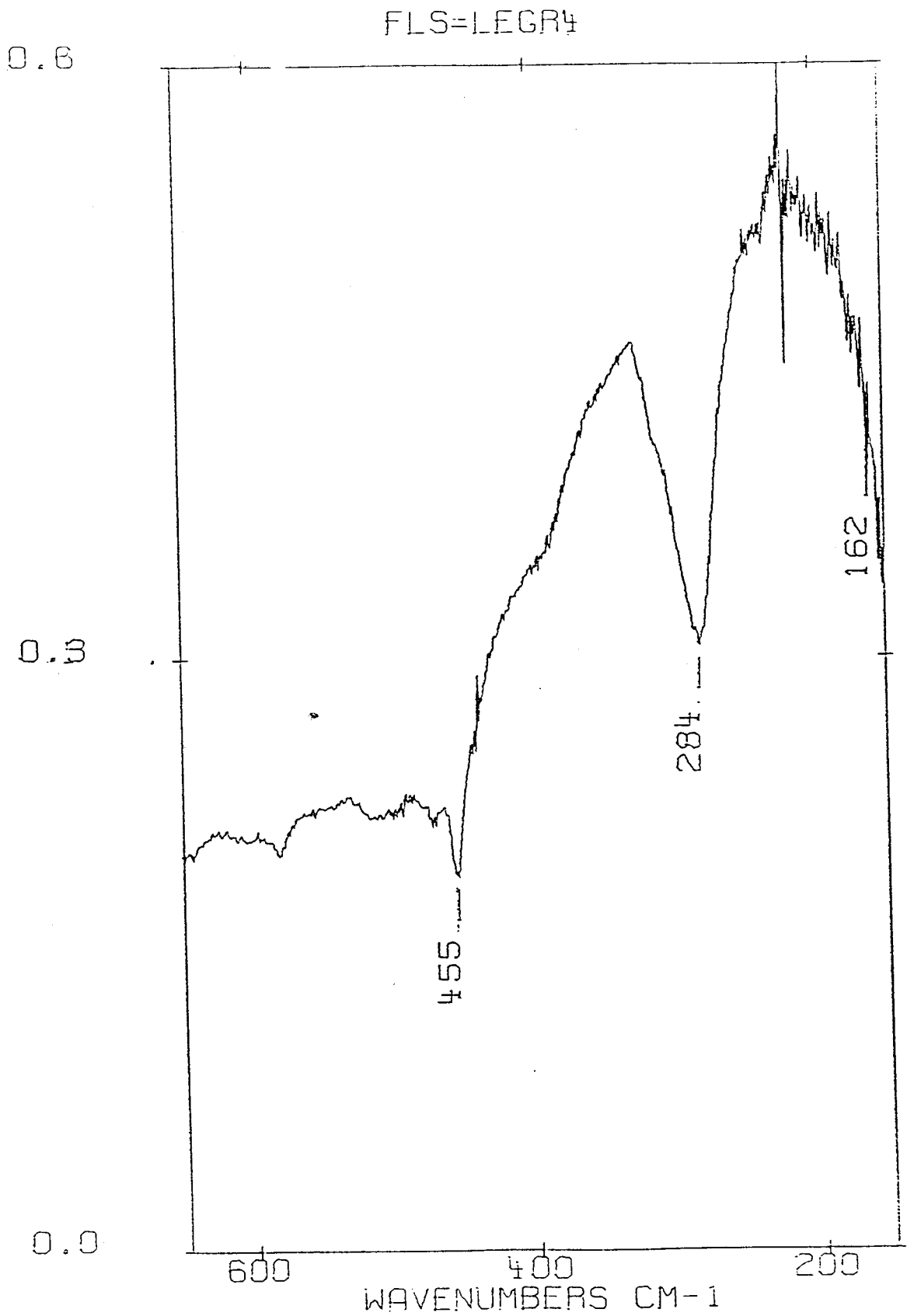
ANNEXE C

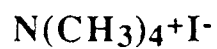
Analyse infra-rouge du complexe actif.



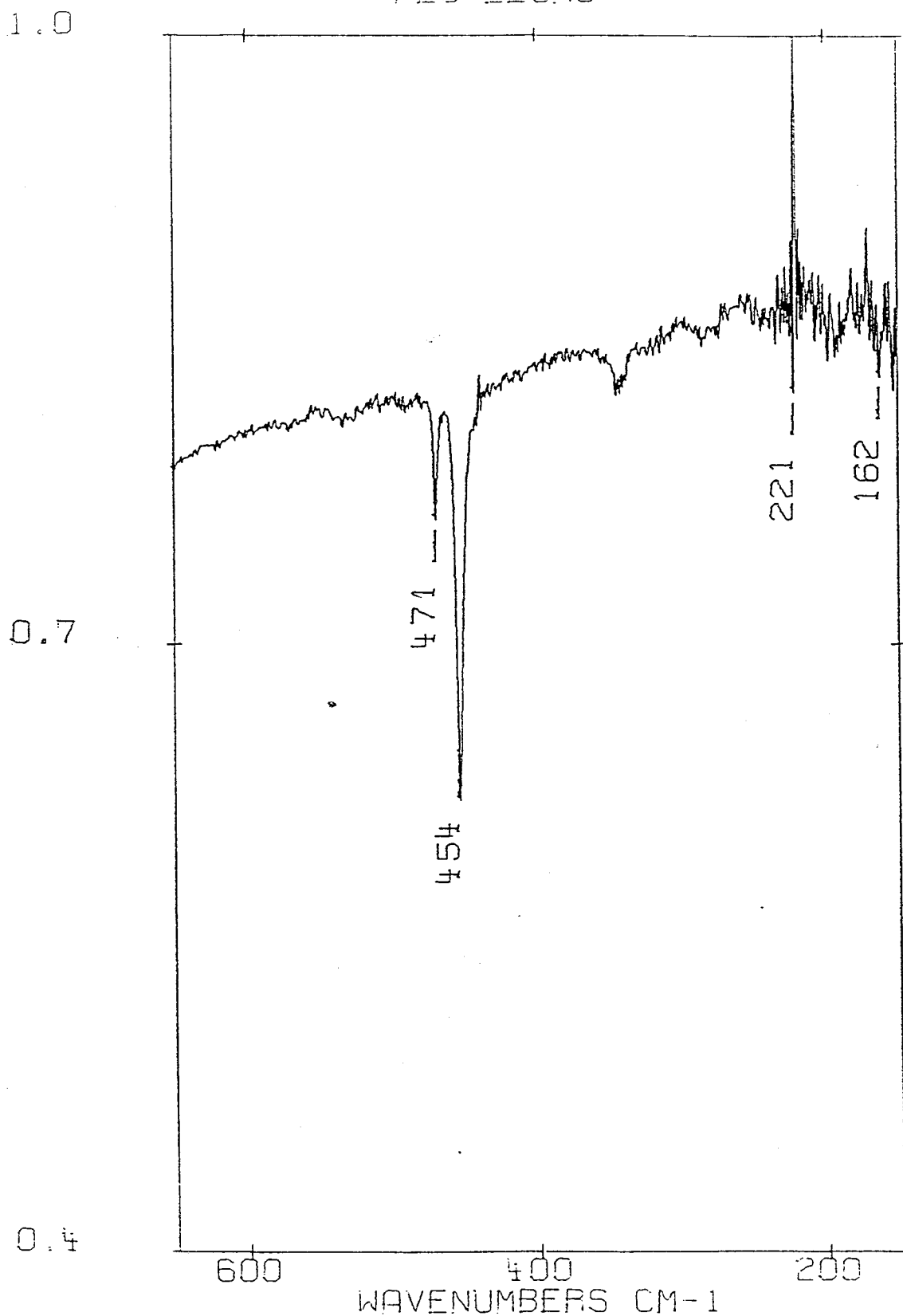


Catalyseur



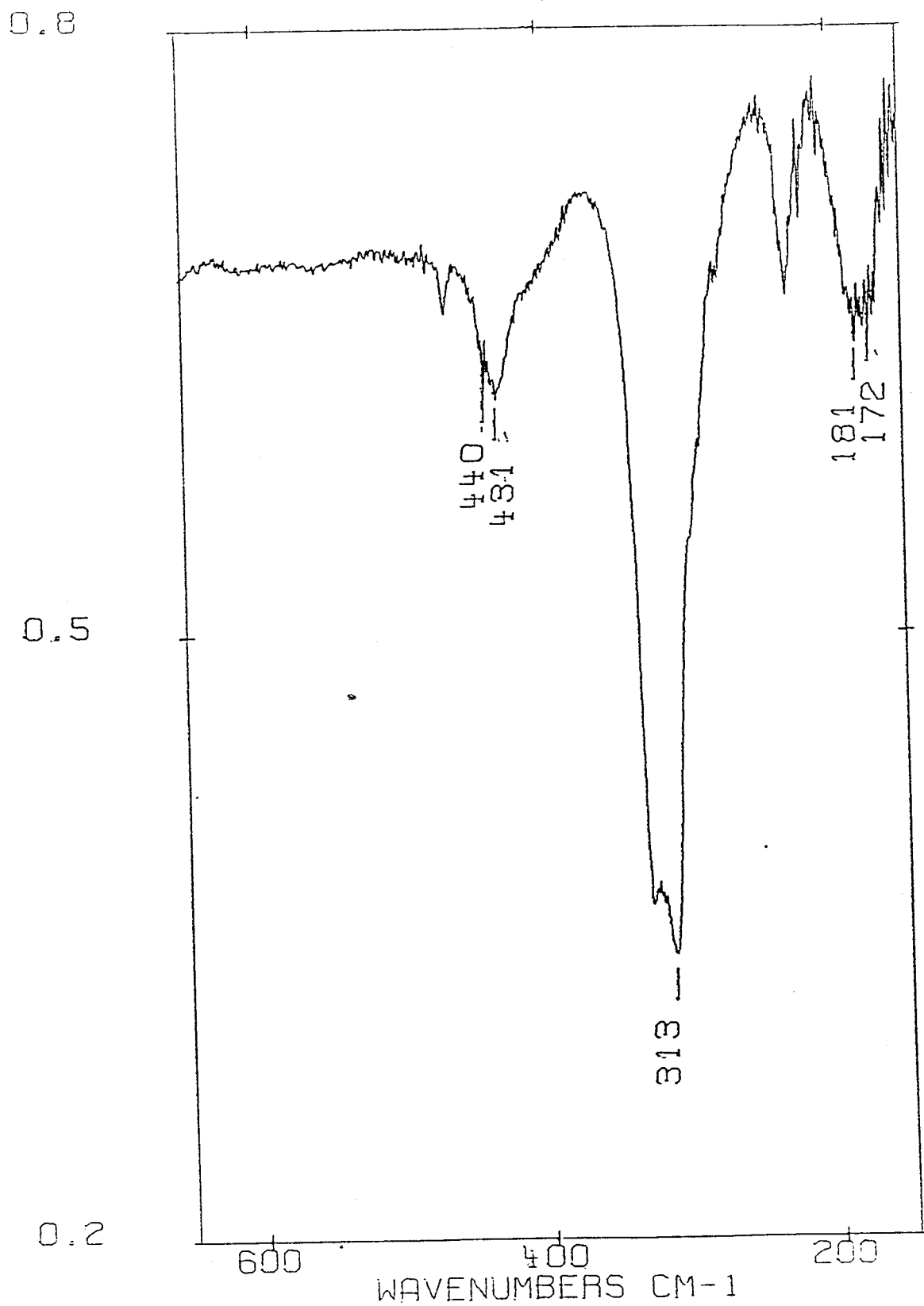


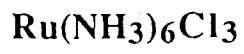
FLS=LEGR3



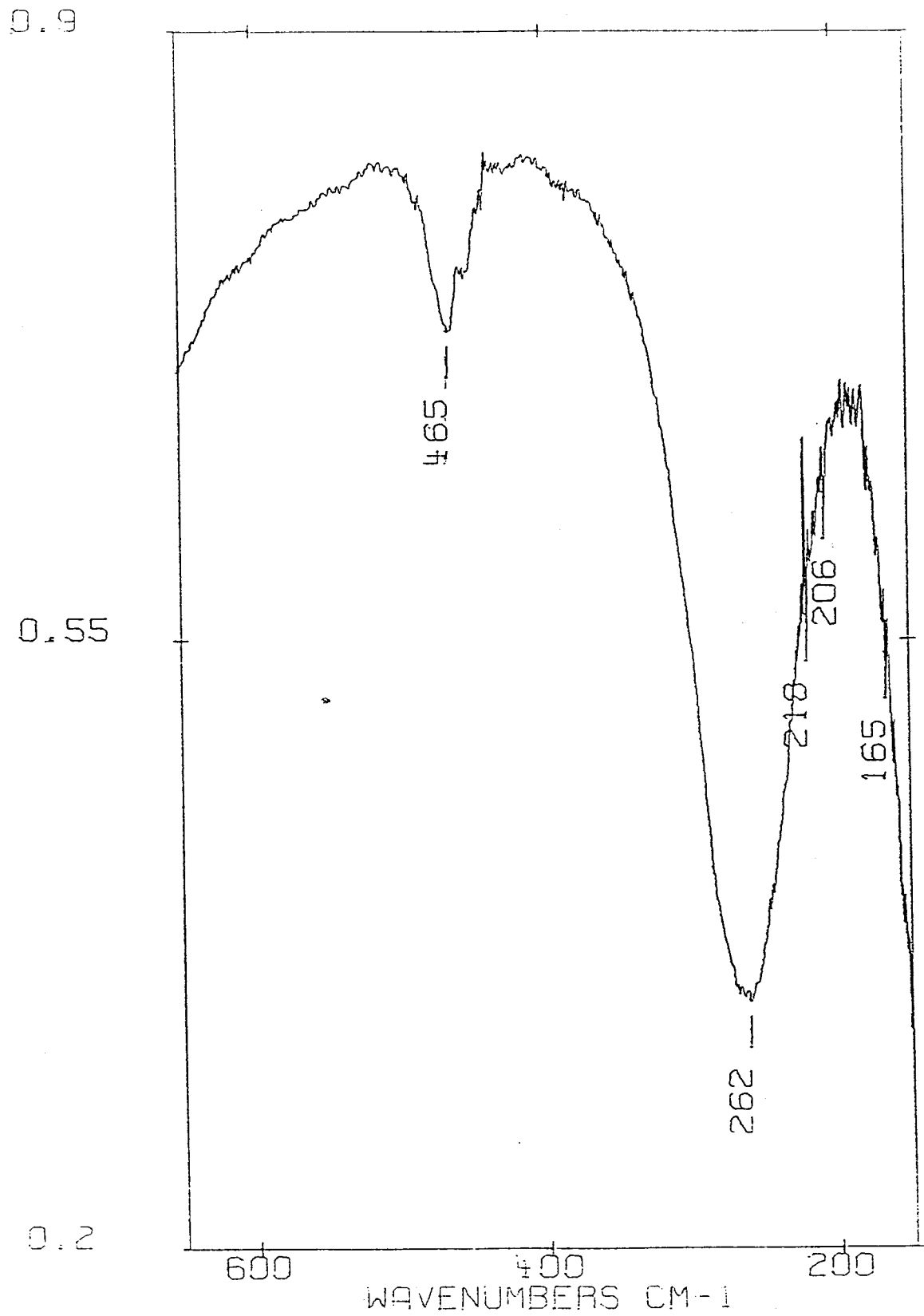
RuI₃

FLS=LEGR1





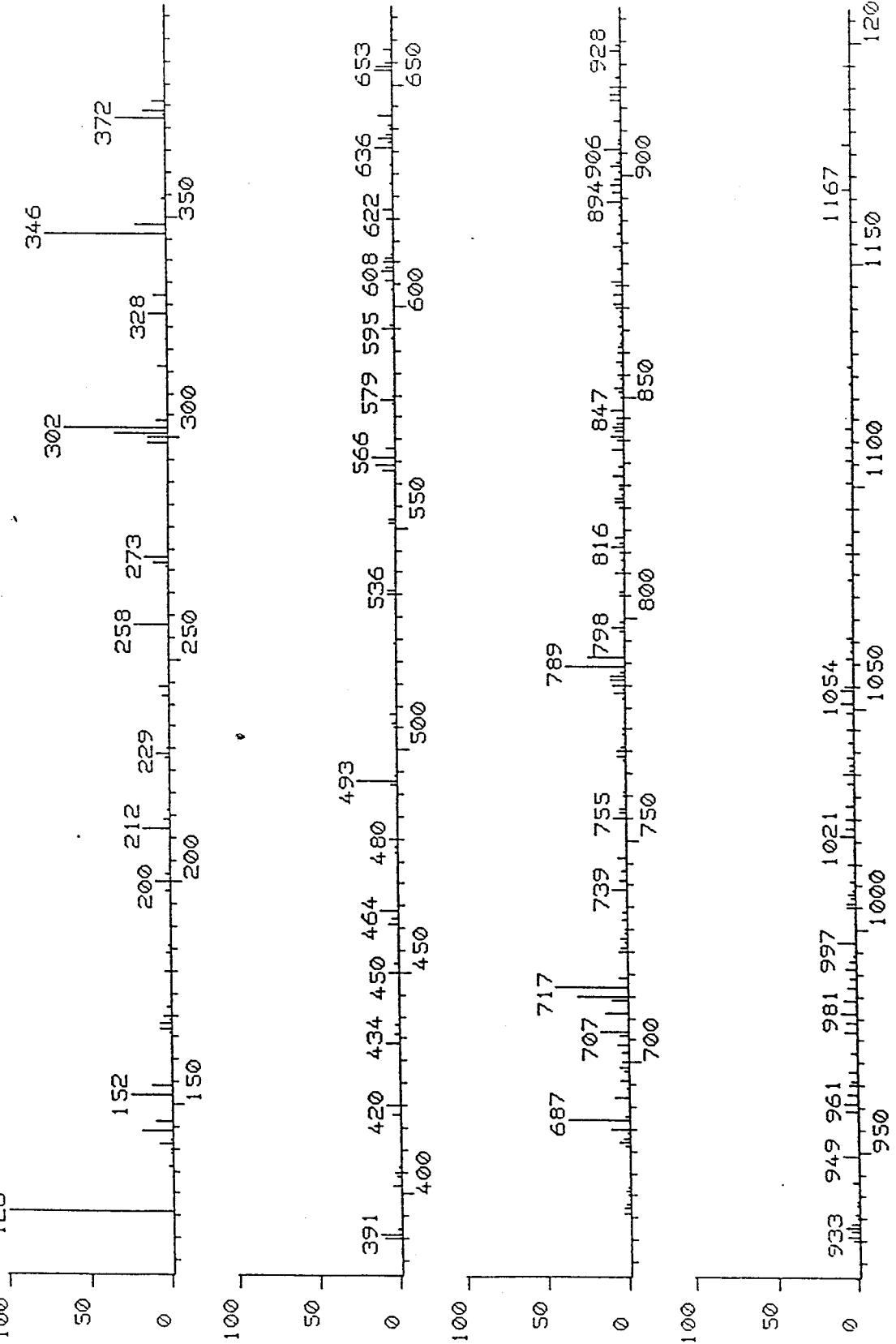
FLS=LEGR2



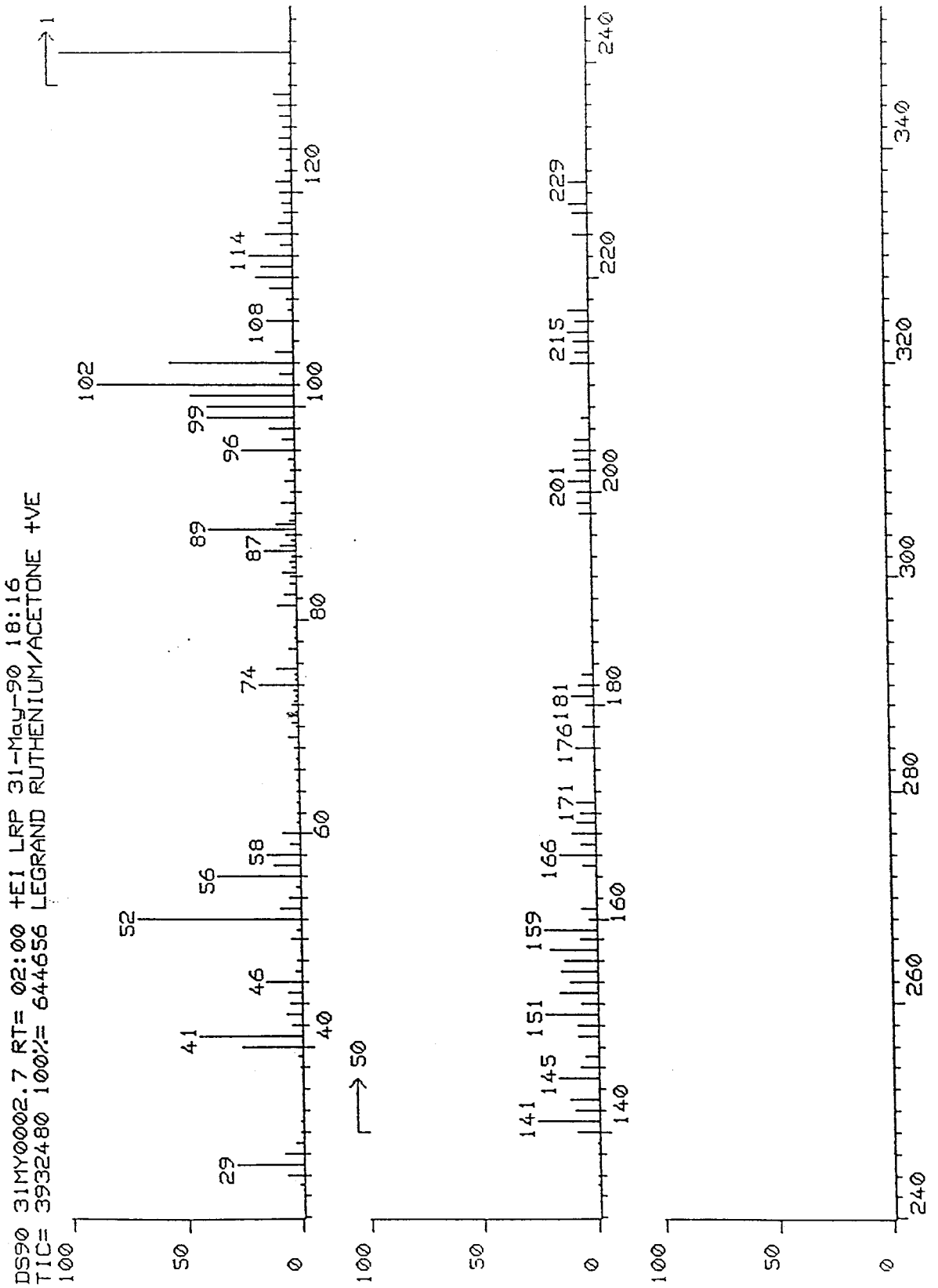
ANNEXE D

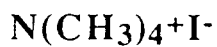
Analyse F A B du complexe actif.

DS90 LEG3.8 RT= 01:35 +FAB LRP 24-Jul-90 13:14 Sub
 TIC= 271792 100%: 50594 LEGRAND 18-CROWN-6/TETRAGLYME 90:10 DMF/COMPLEXE RU -VE fab 70°C

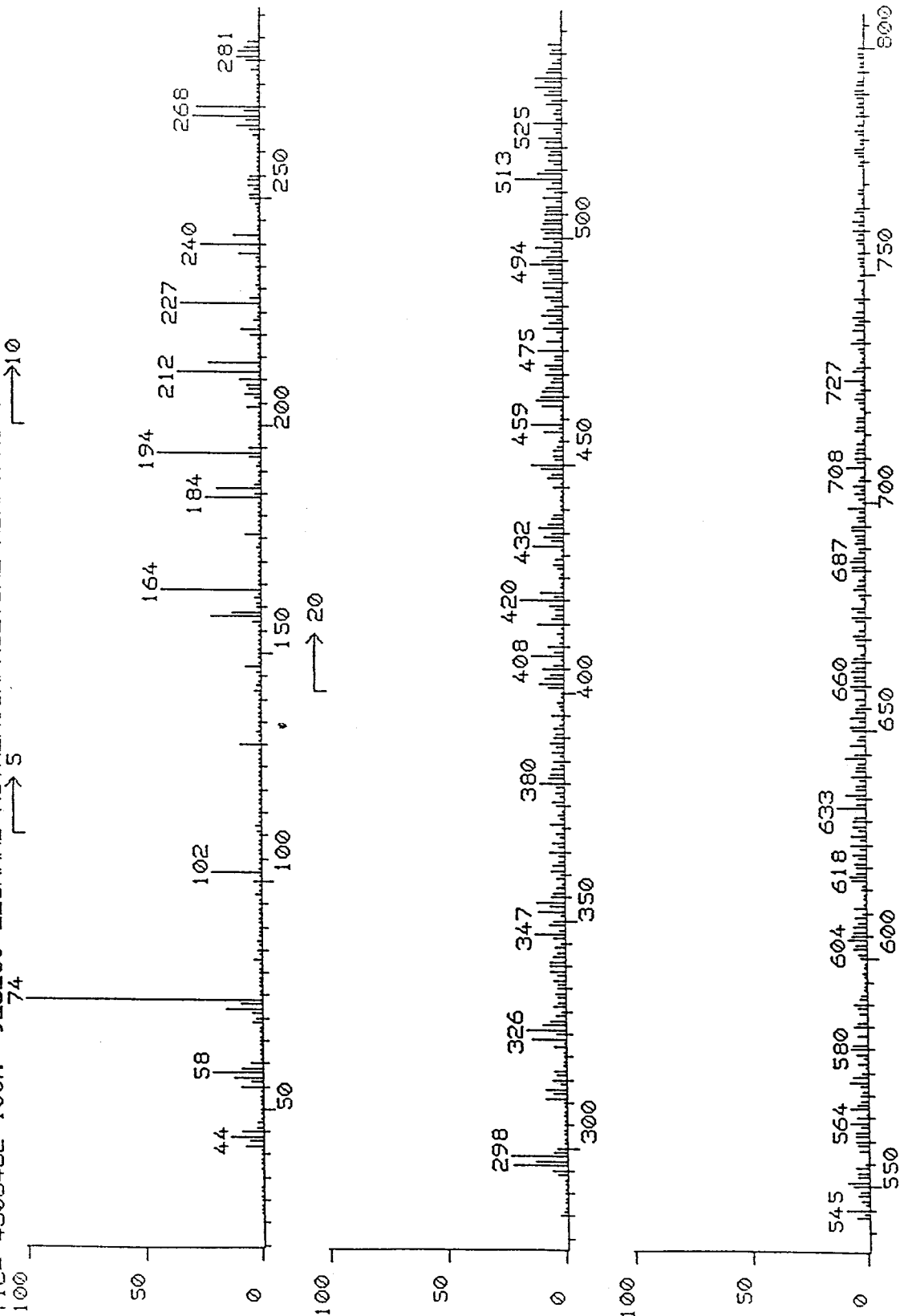


Ruthénium métallique



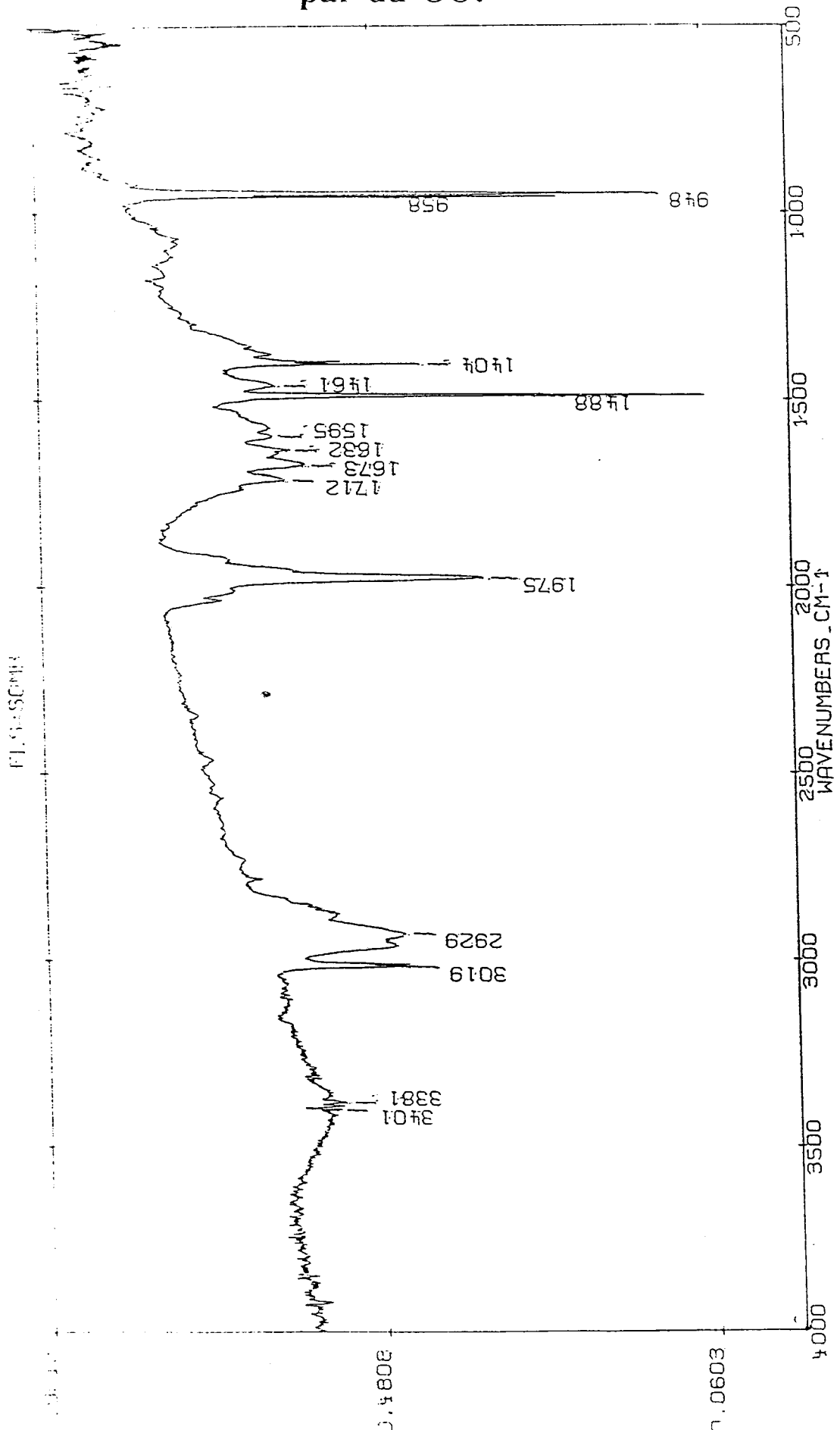


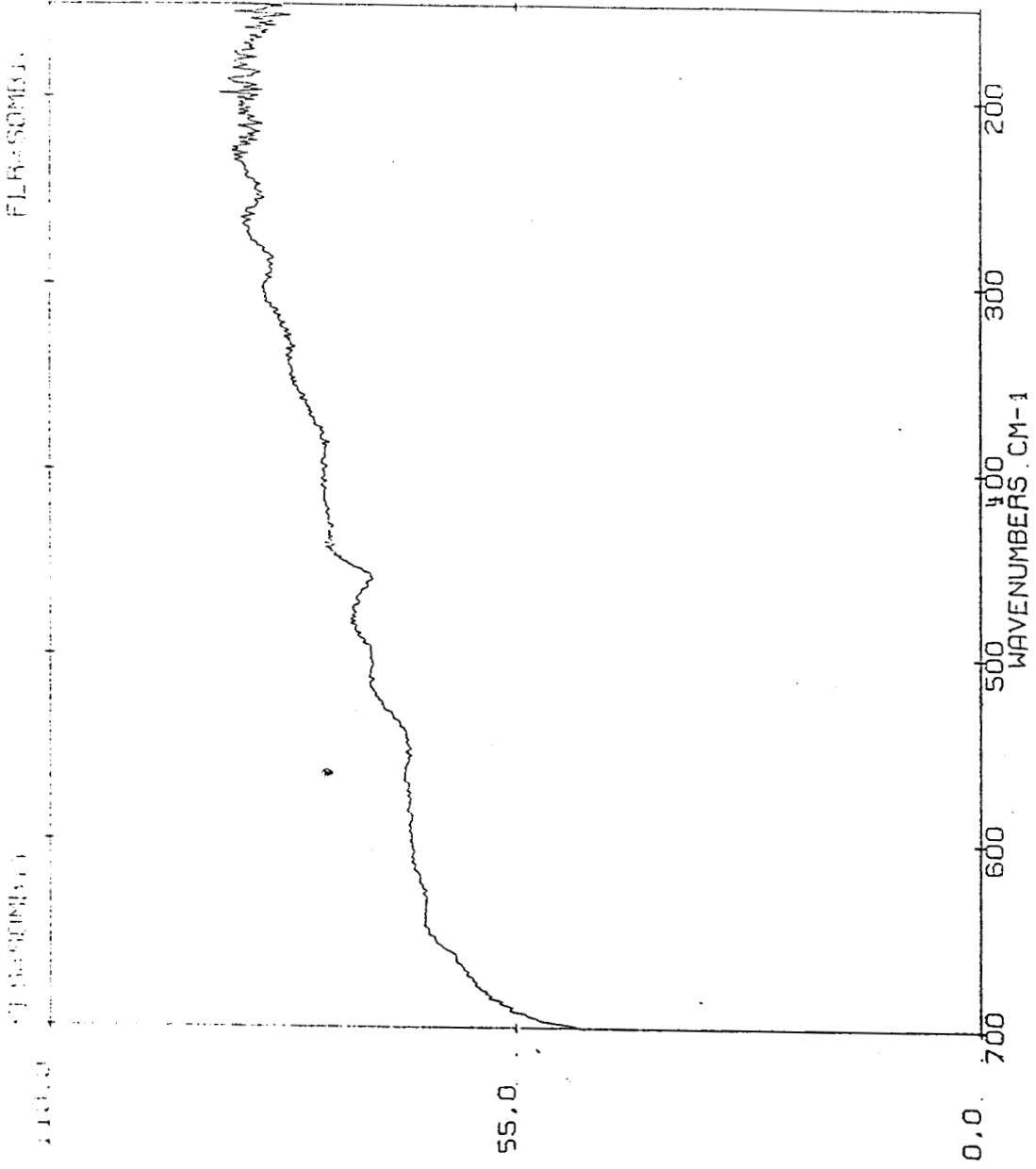
DS90 LEG.4 RT= 01:00 +FAB LRP 31-May-90 19:19 Sub
TIC= 4306432 100% = 923280 LEGRAND RUTHENIUM/ACETONE NBA/TFA1 +VE



ANNEXE E

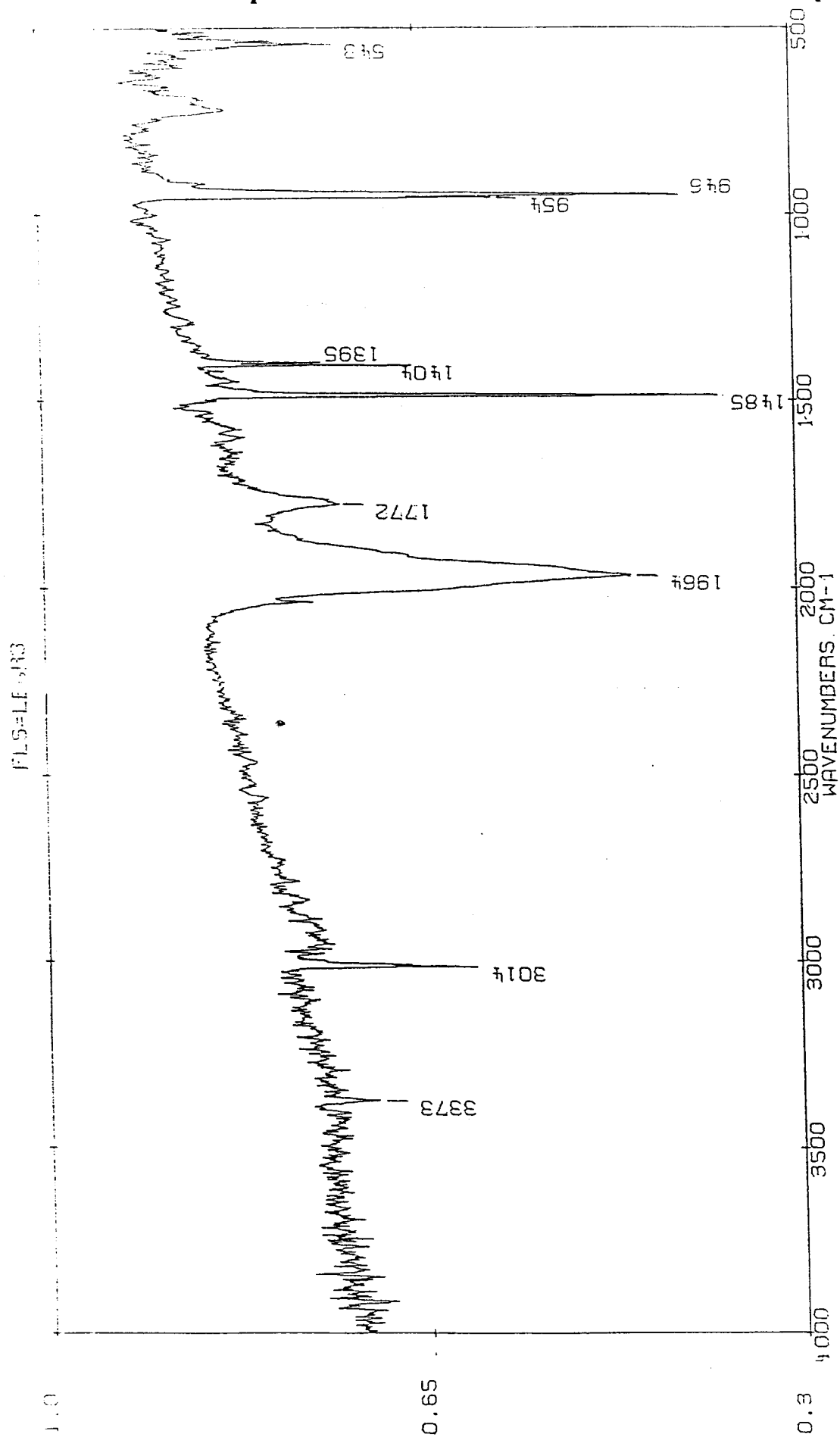
Analyse infra-rouge du complexe empoisonné par du CO.



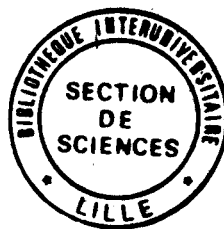
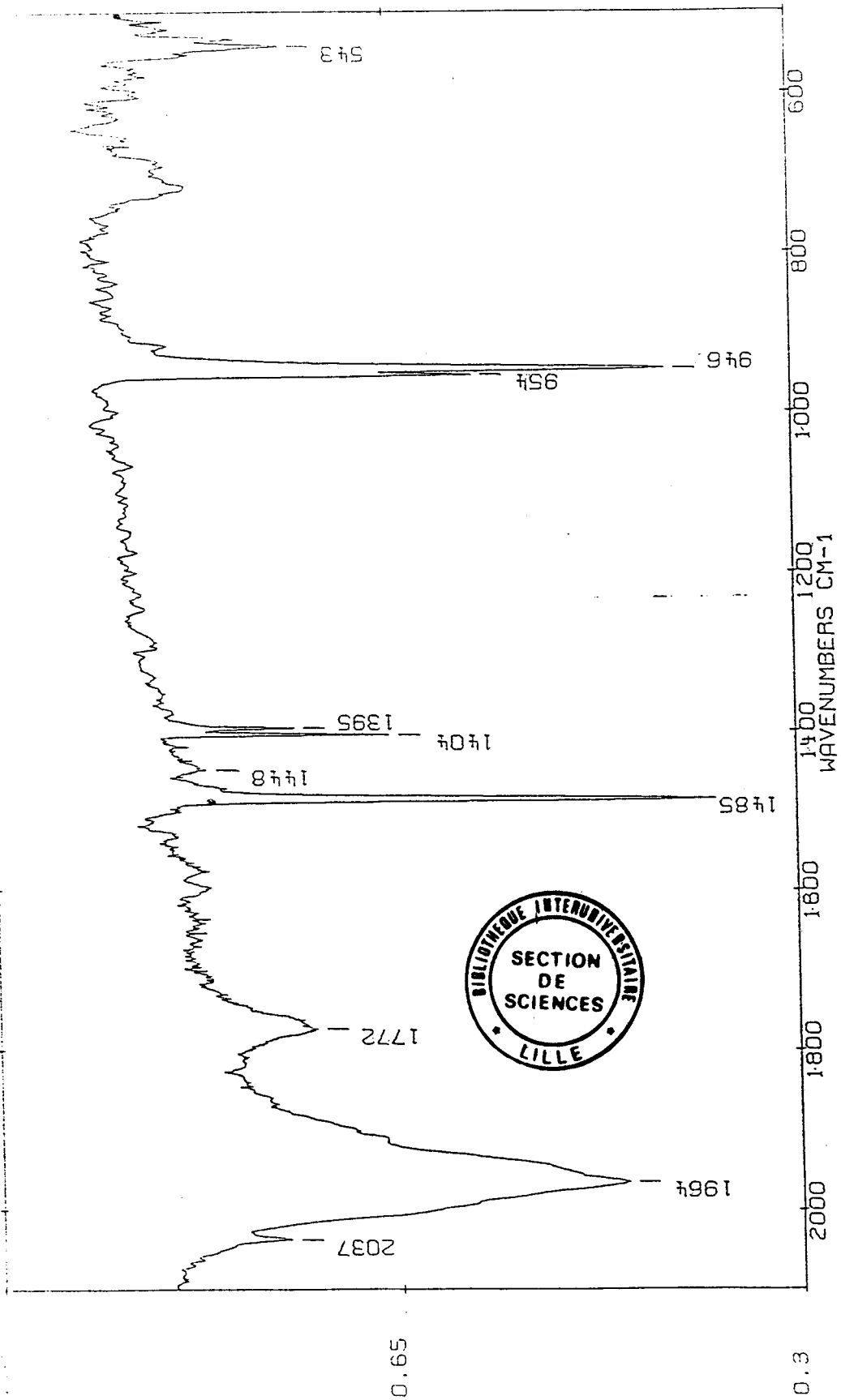


ANNEXE F

Synthèse du complexe actif sans formiate de méthyle.



PLS-11EGR3



Résumé

La réaction d'hydroestérification de l'éthylène par le formiate de méthyle a été étudiée en utilisant des catalyseurs au ruthénium.



Le système catalytique composé de RuCl_3 , $\text{N}(\text{Et})_4^+\text{I}^-$, DMF permettrait au formiate de méthyle par activation de sa liaison C-H de s'additionner à l'éthylène. On obtient en une heure à 190°C , 65 % de propionate de méthyle avec une sélectivité de 98 % et une activité catalytique de 1450 h^{-1} .

C'est le choix judicieux du solvant et du promoteur iodé qui a permis d'obtenir une telle activité. La dégradation du diméthylformamide (DMF) initierait la synthèse du catalyseur et autoriserait la quaternisation des amines. Le sel d'ammonium quaternaire ainsi obtenu réagirait avec le complexe et le stabiliserait. Plusieurs mécanismes plausibles faisant intervenir les degrés d'oxydation II ou IV du ruthénium sont proposés.

L'extension aux oléfines supérieures notamment le propène et aux formiates d'alkyle lourds a été réalisée.

Mots-clés

HYDROESTERIFICATION
FORMIATE DE METHYLE
SEL D'AMMONIUM QUATERNAIRE
ETUDE SPECTROSCOPIQUE

ETHYLENE
DIMETHYLFORMAMIDE
CATALYSEUR AU RUTHENIUM