

50376
1991
276



50376
1991
276

N° d'ordre: 843

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

François MATHE

Ingénieur E.N.S.C.L.

**SYNTHESE DE CETONES
A PARTIR DE FORMIATES D'ALKYLE
ET D'OLEFINES CATALYSEE
PAR DES COMPLEXES RHODIUM-IODE**

Soutenue le 19 Décembre 1991 devant la commission d'examen:

| | |
|--------------|-------------|
| MM. F. PETIT | Président |
| Y. CASTANET | Rapporteur |
| G. JENNER | Rapporteur |
| A. MORTREUX | Examinateur |
| M. SIMON | Examinateur |

SCD LILLE 1



D 030 322341 3

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

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

Monsieur G. JENNER, Directeur de Recherches au C.N.R.S., a bien voulu juger ce travail. Je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Je tiens à remercier Monsieur A. MORTREUX, Professeur à l'Université de Lille I, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler pendant ces trois ans. Je le remercie d'avoir accepté de juger ce travail.

Je ne saurais oublier Y.CASTANET, pour l'aide permanente et les nombreux conseils et suggestions qu'il a su me prodiguer tout au long de cette thèse. Ses connaissances et son expérience m'ont particulièrement facilité la tâche.

Je remercie Monsieur M. SIMON, Ingénieur Recherches à ATOCHEM, d'avoir accepté de siéger à ce jury.

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.

A mes joyeux amis chercheurs du Laboratoire, j'adresse ici le témoignage de mon amitié pour l'ambiance enjouée et bon enfant qui a toujours régné au sein de notre groupe de recherches.

Je remercie vivement la Société C.d.F. CHIMIE-NORSOLOR-ORKEM-ATOCHEM, qui a assuré le financement de cette thèse.

S O M M A I R E

| | Page |
|---|------|
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE | 3 |
| I.1.: SYNTHÈSE DU FORMIATE DE METHYLE | 4 |
| I.1.1 : CATALYSE HOMOGENE: | |
| a) Carbonylation du Méthanol | 5 |
| b) Hydrocondensation du CO ₂ avec le Méthanol | 5 |
| c) Hydrogénation du CO | 6 |
| I.1.2 : CATALYSE HETEROGENE: | 6 |
| a) Hydrogénation du Méthanol | 6 |
| b) Dimérisation du Formaldéhyde | 7 |
| c) A partir du gaz de synthèse | 7 |
| I.2 : POTENTIALITES DU FORMIATE DE METHYLE | 7 |
| I.2.1 : REACTIONS IMPLIQUANT LA FONCTION ALDEHYDE: | |
| a) Oxydation | 9 |
| b) Chloration | 10 |
| c) Réaction avec le Formaldéhyde | 10 |
| d) Réactions avec les Oléfines | 10 |
| I.2.2 : REACTIONS IMPLIQUANT LA FONCTION ESTER: | |
| a) Homologation | 11 |
| b) Hydrolyse | 12 |
| c) Hydrogénolyse | 13 |
| d) Réactions avec les Amines | 13 |
| I.2.3 : SYNTHÈSE DE L'ACIDE ACETIQUE | 13 |

| | |
|--|--------|
| I.3 : OXYDATION, HYDROFORMYLATION ET CARBONYLATION DES OLEFINES | 15 |
| I.3.1 : OXYDATION | 15 |
| I.3.2 : HYDROFORMYLATION | 16 |
| I.3.3 : CARBONYLATION: | 18 |
| a) Carbonylation Oléfine-Alcool | 18 |
| b) Carbonylation Oléfine-Formiate | 19 |
| c) Formation de Cétones | 20 |
| CHAPITRE II : DETERMINATION DES PARAMETRES DE LA SYNTHESE DE 2-BUTANONE A PARTIR DE HCOOCH₃ ET DE C₂H₄ | 23 |
| II.1 : LE CATALYSEUR: | |
| II.1.1 : INTRODUCTION | 24 |
| II.1.2 : METAUX DU GROUPE VIII: | 25 |
| a) Le Palladium | 26 |
| b) Le Ruthénium | 26 |
| c) Le Rhodium | 27 |
| d) Complexes rhodiés du type RhClCOL ₂ | 31 |
| II.2 : LE PROMOTEUR: | |
| II.2.1 : LES HALOGENURES IONIQUES: | 32 |
| a) Nature de l'halogène | 32 |
| b) Nature du cation | 35 |
| II.2.2 : LES HALOGENURES COVALENTS: | 37 |
| a) Nature de l'iodure d'alkyle | 37 |
| b) Nature de l'agent de quaternisation | 38 |
| c) Cas de l'iode moléculaire et de l'iodure d'hydrogène | 39 |
| α: iode moléculaire | 39 |
| β: iodure d'hydrogène | 40 |

| | |
|---|----|
| II.3 : LE SOLVANT | 41 |
| II.4 : GAZ DE REACTION | 44 |
| II.5 : CONCLUSION | 45 |
| CHAPITRE III : OPTIMISATION | 46 |
| III.1 : ETUDES DES PARAMETRES: | 47 |
| III.1.1 : CONCENTRATION EN CATALYSEUR | 47 |
| III.1.2 : CONCENTRATION EN PROMOTEUR | 49 |
| III.1.3 : CONCENTRATION EN SUBSTRAT ET QUANTITE DE SOLVANT: | 53 |
| a) Concentration en Formiate | 53 |
| b) Quantité de Solvant | 56 |
| III.1.4 : PRESSIONS PARTIELLES: | 58 |
| a) $PC_2H_4 = 40$ Bar fixes, agitation mécanique | 58 |
| b) $PC_2H_4 = 20$ Bar fixes, agitation magnétique | 61 |
| c) $PCO = 40$ Bar fixes, agitation magnétique | 63 |
| d) $PCO = 20$ Bar fixes, agitation mécanique | 66 |
| e) Conclusion | 68 |
| III.1.5 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE | 71 |
| III.2 : AMELIORATION DE LA SELECTIVITE: | 74 |
| III.2.1 : MODIFICATION DU CATALYSEUR | 74 |
| III.2.2 : MODIFICATION DU PROMOTEUR: | 81 |
| a) Modification directe | 81 |
| b) Modification indirecte | 82 |
| III.2.3 : GAZ DE REACTION | 84 |
| CHAPITRE IV : GENERALISATION | 90 |
| IV.1 : EXTENSION AUX FORMIATES D'ALKYLE | 92 |

| | |
|--|-----|
| IV.2 : EXTENSION AUX OLEFINES SUPERIEURES | 94 |
| CHAPITRE V : HYPOTHESES MECANISTIQUES | 99 |
| V.1 : REMARQUES PRELIMINAIRES | 99 |
| V.2 : ROLE DU PROMOTEUR | 100 |
| V.3 : ROLE DU SOLVANT | 104 |
| V.4 : ROLE DU METAL | 106 |
| V.5 : ROLE DU SUBSTRAT | 107 |
| V.5.1 : UTILISATION DE MOLECULES MARQUEES: | 107 |
| a) Formiate de méthyle DCOOCH ₃ | 108 |
| b) Formiate de méthyle HCOOCD ₃ | 109 |
| c) Formiate de méthyle H ¹³ COOCH ₃ | 110 |
| V.5.2 : ACTIVATION DIRECTE DU FORMIATE DE METHYLE | 112 |
| V.5.3 : ACTIVATION INDIRECTE DU FORMIATE DE METHYLE | 113 |
| V.5.4 : SCHEMA MECANISTIQUE: | 116 |
| a) 1 ^{ère} Hypothèse | 116 |
| b) 2 ^{ème} Hypothèse | 120 |
| V.5.5 : CONCLUSION | 121 |
| CONCLUSION GENERALE | 122 |
| ANNEXES | 124 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 136 |

INTRODUCTION

Depuis les chocs pétroliers de ces 20 dernières années, la production industrielle mondiale basée sur l'utilisation du monoxyde de carbone s'est développée d'une manière significative. La synthèse du Méthanol et des hydrocarbures liquides à partir de CO + H₂ (le gaz de synthèse via la réaction de Fischer-Tropsch), l'hydroformylation des oléfines et la synthèse d'acide acétique par carbonylation du méthanol (1) sont des procédés vitaux dans la chimie organique actuelle.

Le développement de ces réactions basées sur le CO est dû à plusieurs facteurs dont le principal est la nécessité d'utiliser de nouvelles sources de matière première.

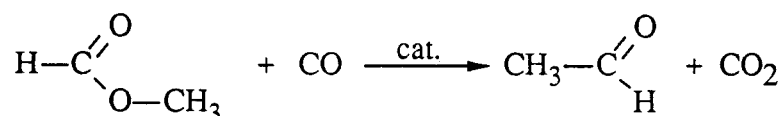
Depuis les années 40, le pétrole a été la principale source de matière première pour l'industrie chimique (d'où la création de la pétrochimie). Cependant l'épuisement des réserves au niveau mondial et la recherche de nouveaux gisements ont augmenté le coût de prospection, d'extraction et de transport de "l'or noir" et cela a favorisé la recherche de produits de remplacement ; le monoxyde de carbone pouvant être obtenu de sources très diverses (charbon, schiste bitumeux, gaz naturel, biomasse...), l'intensification de son traitement chimique afin d'obtenir des composés organiques de valeur (produits actuellement à base de pétrole) est extrêmement prometteuse.

Ainsi, acides carboxyliques, hydroxyacides, anhydrides, lactones, alcools, éthers, esters, aldéhydes et cétones peuvent être obtenus via la carbonylation, pour la majeure partie en présence de catalyseurs à base de métaux de transition du groupe VIII.

Depuis plusieurs années, le Laboratoire de Chimie Organique Appliquée de Villeneuve d'Ascq a développé une chimie centrée sur le Formiate de méthyle.

Cet ester méthylique de l'acide formique actuellement utilisé en industrie comme intermédiaire dans la synthèse de HCOOH et de formamides pourrait servir de vecteur de CO et CH₃OH et supplanter ce dernier en tant que plaque tournante de la chimie des C₁, grands intermédiaires en synthèse organique.

Notre laboratoire a ainsi élaboré une nouvelle voie de synthèse catalytique de l'acétaldéhyde à partir du Formiate de méthyle (1bis) suivant la réaction :



En nous inspirant de cette voie de transformation et de la carbonylation d'oléfines à partir de CO et de composés hydroxydés, nous nous sommes intéressés à la réaction du Formiate de méthyle mis en présence d'éthylène et de monoxyde de carbone.

Après une approche bibliographique, nous avons cherché à cerner les différents paramètres du système catalytique, à les optimiser pour enfin généraliser cette réaction à des formiates d'alkyle plus lourds d'une part, à des oléfines supérieures d'autre part.

Des possibilités mécanistiques ont été envisagées à partir de réactions effectuées à l'aide de molécules marquées.

CHAPITRE I
BIBLIOGRAPHIE

I. 1. SYNTHÈSE DU FORMIATE DE METHYLE:

Le Formiate de méthyle est un liquide incolore légèrement toxique, à bas point d'ébullition (31,5°C sous 1 atm) et de densité 0,974. Il est accessible par une grande variété de procédés catalytiques (aussi bien hétérogènes qu'homogènes) dont le premier date des années 20 (cf. figure I.1):

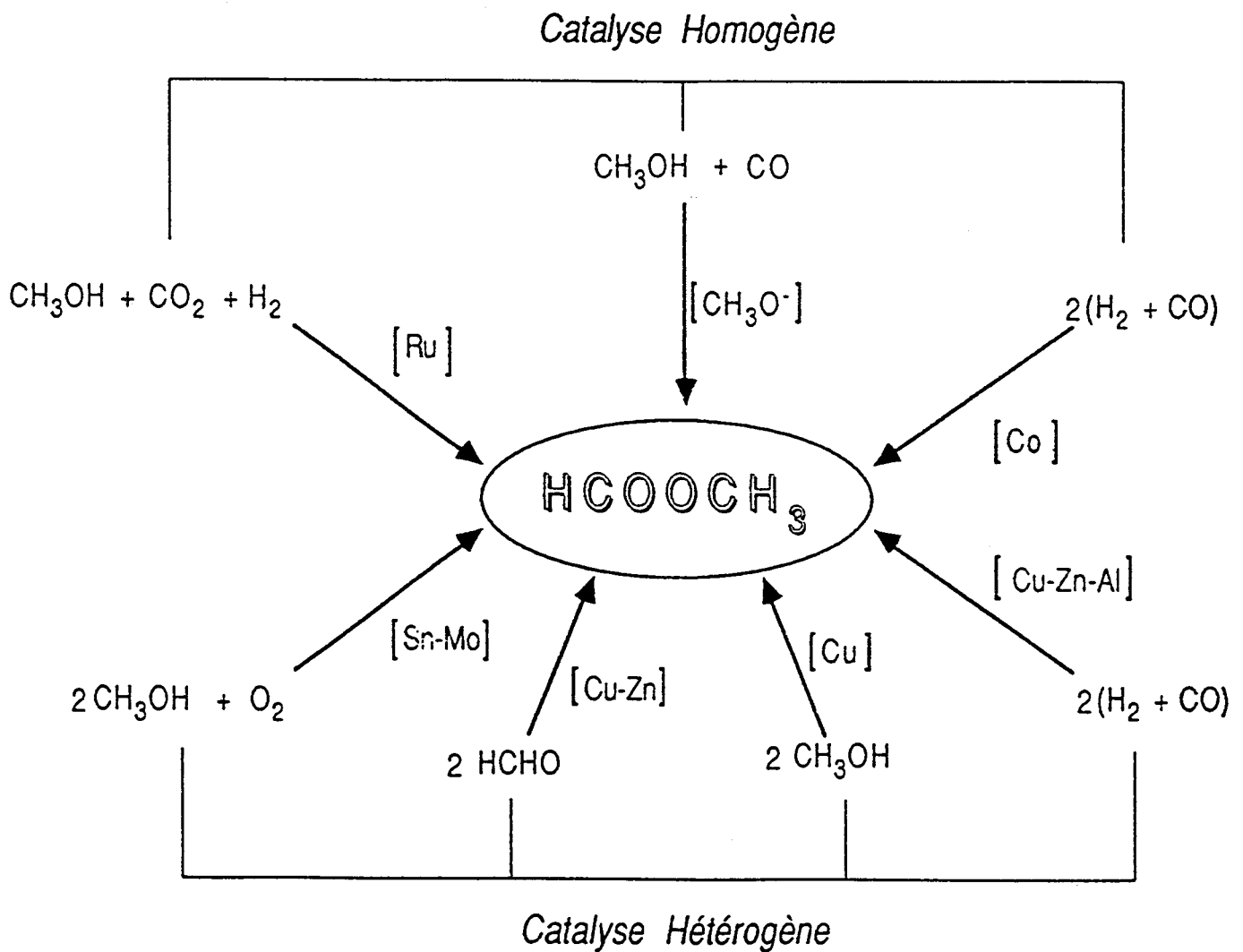
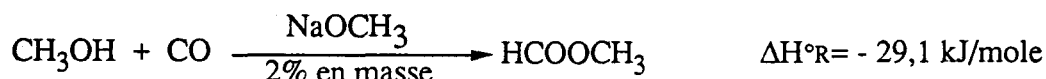


Figure I.1 : Voies d'accès au Formiate de méthyle

I. 1. 1. Catalyse homogène:

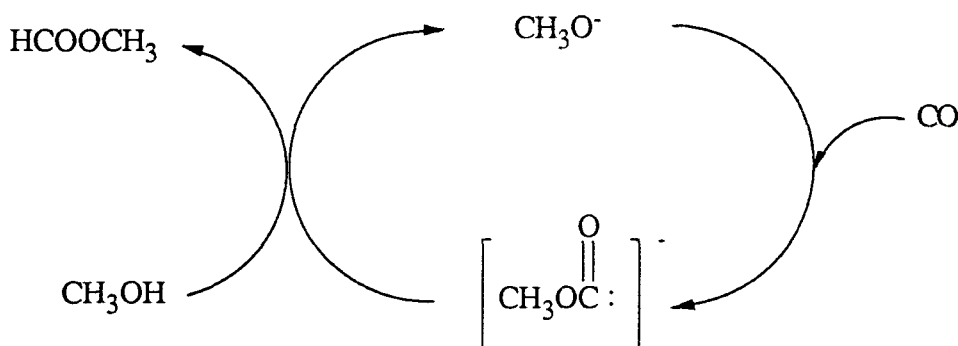
a) Carbonylation du Méthanol:

C'est la méthode industrielle la plus usitée. Le procédé par catalyse basique n'a guère changé depuis le brevet de BASF en 1925 (2), le catalyseur demeurant le méthoxylate de sodium:



conversion en CH_3OH 30%
(3) conversion en CO 99%
T = 80°C P = 45 bars

Le mécanisme supposé est le suivant (4):



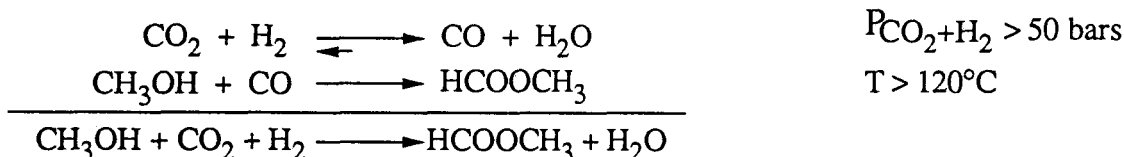
Le problème majeur réside dans la sensibilité du catalyseur vis à vis de "poisons" tels que H_2O ou CO_2 .

Des catalyseurs à base de Ru (5) donnent des résultats sensiblement identiques à ceux du brevet BASF, mais à des conditions beaucoup plus drastiques. De même, un système à base de platine ($\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) a été mis au point et agit à 110-180°C sous 110-130 bars de CO en milieu N-éthylpipéridine (6).

Enfin, des catalyseurs non métalliques (guanidines) sont sensés produire des formiates d'alkyle en haut rendement lors de la carbonylation d'alcools de faible poids moléculaire (7).

b) Hydrocondensation du CO_2 avec le Méthanol:

C'est la combinaison de la réaction du gaz à l'eau (WGS) avec la carbonylation du Méthanol :



Elle utilise des catalyseurs tels que $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (8), $\text{Ru}(\text{acac})_3$ (9), $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (10) ou $\text{Pd}(\text{diphos})_2$ / amine tertiaire (11) qui s'avèrent peu performants.

c) Hydrogénation du Monoxyde de Carbone:

En présence de catalyseurs homogènes à base de Ru (12), Ir (13) ou Co (14), le gaz de synthèse donne accès au Formiate de méthyle :

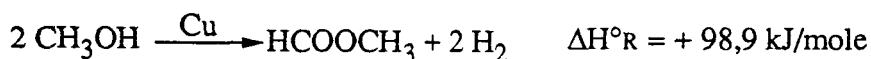


Les conditions sont rudes (250°C , 2000 bars) et la productivité est faible.

I. 1. 2. Catalyse Hétérogène:

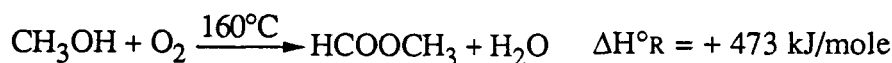
a) Déshydrogénation du Méthanol:

Ce procédé récemment développé à l'échelle industrielle au Japon s'effectue en phase vapeur où le méthanol est passé sur un lit catalytique à base de Cu à $210^\circ\text{-}280^\circ\text{C}$ (15):



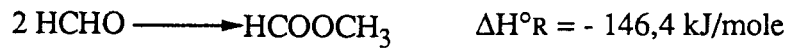
D'autres procédés analogues permettent d'atteindre des sélectivités en Formiate proche de 100% : on peut citer les systèmes Cu/Zr/Zn (16), Cu/Cr/Mn ou Mg (17), et Cu/Zn sur silice (18).

Combinée à une oxydation sur catalyseur $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ (19), la déshydrogénation de CH_3OH donne également le Formiate mais avec un rendement moins bon.



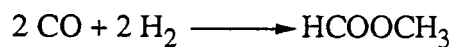
b) Dimérisation du Formaldéhyde:

C'est une réaction de Tischenko effectuée en phase vapeur, à hautes pression et température sur des catalyseurs Cu/Zn (20) ou Cu/Si (21):



c) à partir du gaz de synthèse :

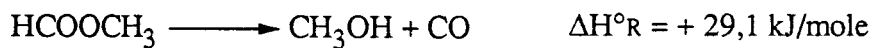
Le catalyseur est un système Cu/ZnO déposé sur alumine Al₂O₃.(22)



Dans cette voie, le Formiate de méthyle est en fait un sous produit de la synthèse du Méthanol.

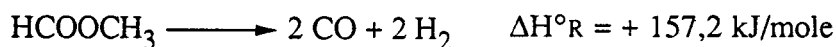
I. 2. POTENTIALITES DU FORMIATE DE METHYLE:

Le Formiate est d'abord considéré comme un élément de stockage de monoxyde de carbone pur et de méthanol : en effet, la réaction la plus simple des formiates d'alkyle est la décarbonylation ; ainsi :



Elle peut être obtenue thermiquement à partir de 140°C (23) catalysée par voie hétérogène (24-25) ou par voie homogène par des métaux de transition (26-30) ou un acide fort (ex: procédé Mitsubishi utilisant HF (87)).

Pour une température de l'ordre de 300°C, sur des catalyseurs supportés basiques, une décomposition directe du Formiate de méthyle en gaz de synthèse est obtenue (31) :



Le Formiate de méthyle peut donc trouver des applications en tant que condensé de CH₃OH + CO ou comme vecteur de CO + H₂.

Cependant, ayant une haute réactivité intrinsèque, il peut être à la base de nombreux procédés de chimie organique (cf figure I.2) tels que la synthèse de l'acide formique (32) ou du DMF (33).

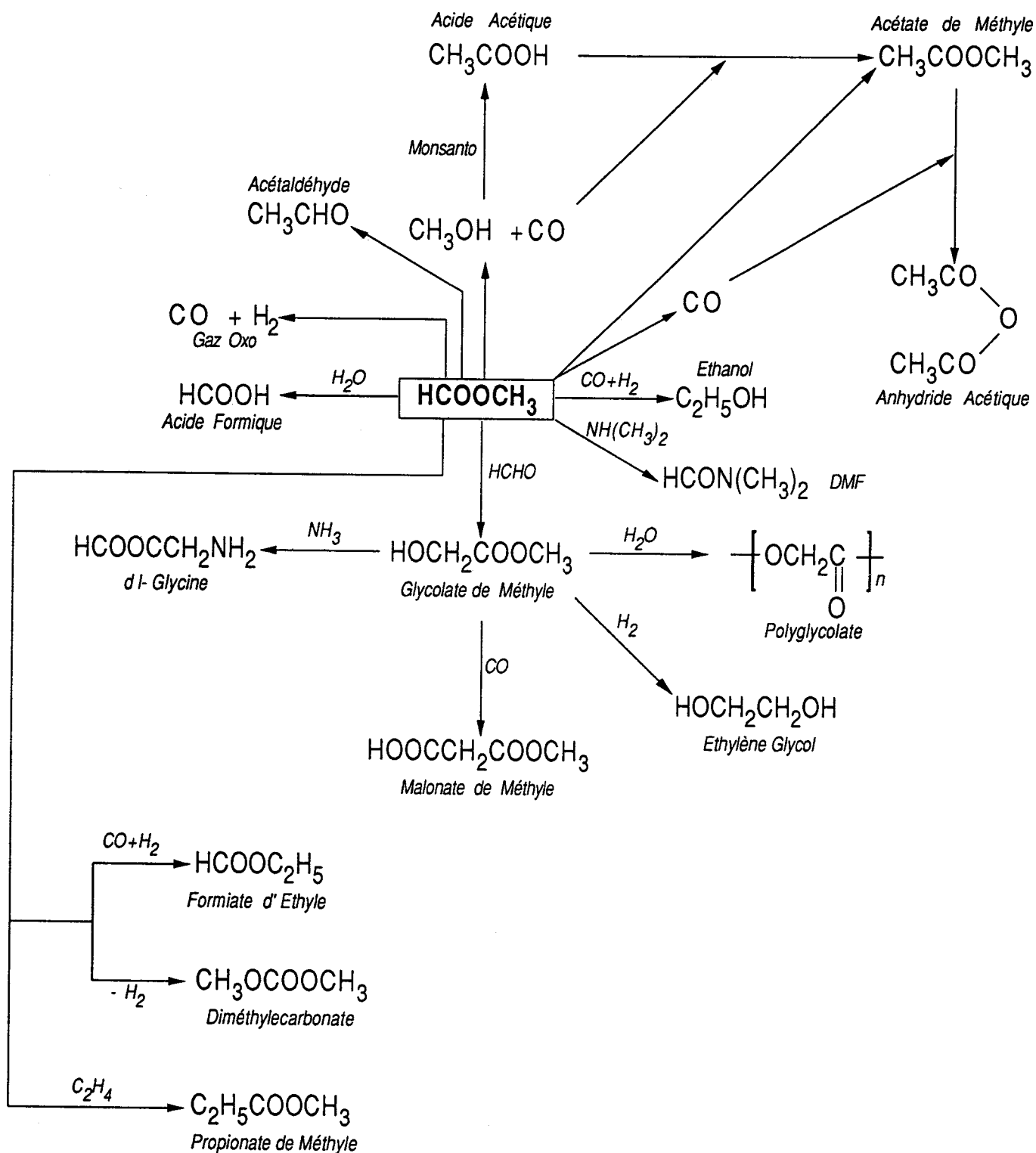
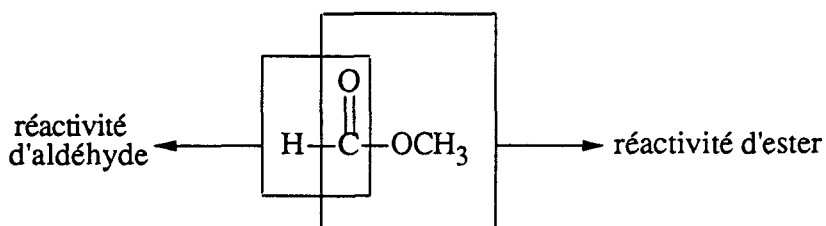


FIG.A2: Le Formiate de Méthyle comme nouvelle base de la chimie des C1 ?

Le Formiate de méthyle est en effet une molécule bifonctionnelle : c'est un ester d'acide carboxylique possédant un hydrogène aldéhydique dont la réactivité est modifiée par la présence du groupement méthoxy :



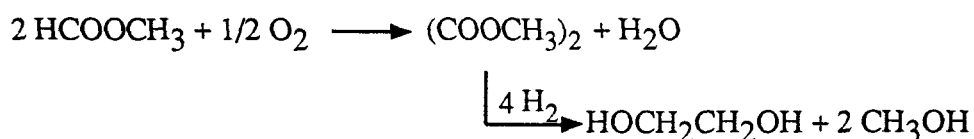
Mise à part l'isomérisation en acide acétique, 2 types de réactions sont donc à considérer, faisant intervenir l'une ou l'autre des 2 fonctions :

I. 2. 1. Réactions impliquant la fonction $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array} :$

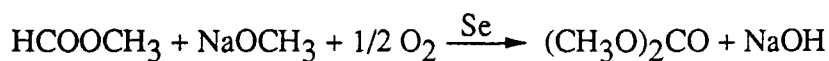
Elles entraînent la rupture de la liaison C-H aldéhydique avec conservation du reste de la molécule du Formiate.

a) Oxydation:

Elle permet d'obtenir l'ester méthylique de l'acide oxalique pouvant ensuite être réduit en éthylène glycol (34):



Une oxydation ménagée en milieu THF catalysée par du sélénium métallique et du méthoxylate de sodium permet d'obtenir le diméthylcarbonate (35):



Ce type de réactions a un rendement faible mais recèle un enjeu économique important, le carbonate de diméthyle s'avérant un intermédiaire de synthèse plus pratique que le phosgène ou le sulfate de diméthyle.

b) Chloration :

Cette synthèse du dichlorure de méthyle (ou chloroformiate de trichloro méthyle) s'effectue par chloration totale sous radiations U.V.:



Le phosgène est alors aisément accessible, offrant ainsi une ouverture sur la chimie des isocyanates.

c) Réaction avec le Formaldéhyde :

Sous des conditions douces, avec des catalyseurs acides (37) ou des résines échangeuses d'ions (38), le Formiate de méthyle réagit sur le formaldéhyde pour donner le glycolate de méthyle :

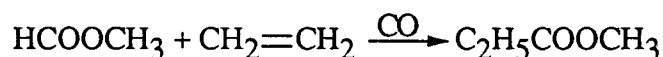


Le glycolate a de nombreuses applications :

- hydrogénation en éthylène glycol (procédé plus compétitif que l'onéreuse oxydation-hydrolyse de l'éthylène).
- carbonylation en malonate de méthyle (utilisé dans les pesticides et les produits pharmaceutiques).
- ammonolyse menant à l'acide aminé de la d-l glycine.
- hydrolyse-saponification en acide glycolique donnant le polyglycolate par selfpolycondensation.

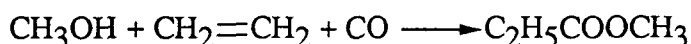
d) Réaction avec les oléfines:

Cette voie d'accès aux esters méthyliques supérieurs sera développée ultérieurement. A titre d'exemple, nous pouvons citer la réaction du Formiate de méthyle avec l'éthylène en présence de CO :

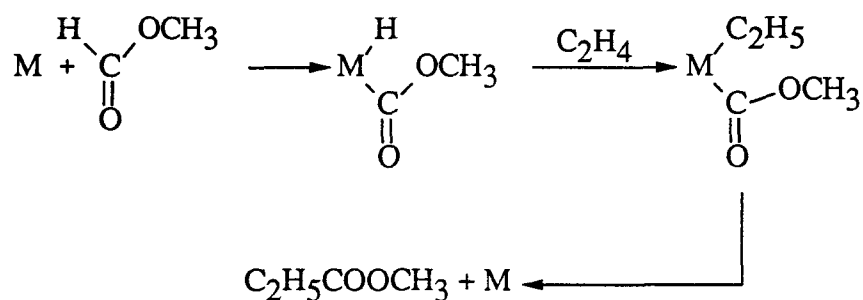


Elle est catalysée par des complexes du Ru ou Ir en présence de phosphines à 100-200°C pour des pressions en éthylène supérieures à 10 bars et dans des solvants polaires (39).

La décarbonylation du Formiate est envisagée et ramène à la réaction classique avec le méthanol (40) :



Toutefois, de récentes publications (41-42) et des travaux menés dans notre laboratoire (43) ont montré que l'activité pouvait être accrue en l'absence de CO et que le Formiate réagissait en tant qu'entité chimique propre et non via sa décarbonylation. Le mécanisme passerait par l'addition oxydante C-H sur le complexe organométallique :

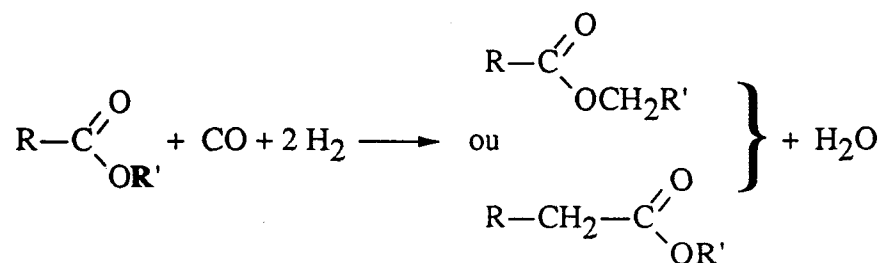


I. 2. 2. Réactions impliquant la fonction $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{OCH}_3 \end{array}$:

Hormis la décarbonylation et la décarboxylation, ce sont les réactions classiques des esters d'acides carboxyliques.

a) Homologation :

Elle consiste en la réaction suivante :

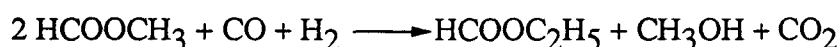
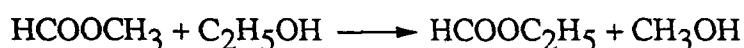
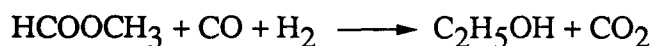


Cependant l'application du procédé HALCON (44) au Formiate de méthyle pose quelques difficultés.

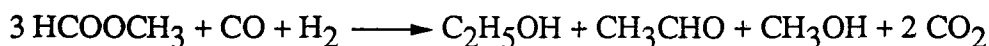
La réaction devient difficilement maîtrisable, le Formiate dans ces conditions ayant tendance à se décarbonyler (45), se décarboxyler (46) ou à avoir une réactivité différente

(carbonylation, hydrogénation) (47). La littérature cite cependant la synthèse de Formiate d'éthyle dans des conditions drastiques ($P_{CO} + H_2 > 150$ bars $T > 180^\circ C$) catalysée par du Ruthénium et la triphénylphosphine, avec (48) ou sans (49) promoteur halogéné.

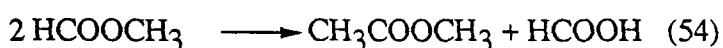
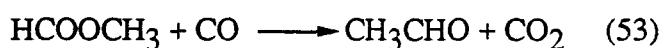
La formation d'éthanol suivie d'une trans-estérification est postulée :



L'hydrocarbonylation du Formiate donnant l'éthanol est catalysée par du Ruthénium ($180^\circ C$, 250 bars) (50) ou du Fer ($220^\circ C$, 300 bars) (51):

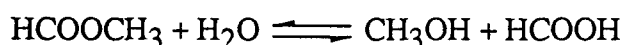


L'acétaldéhyde y est un produit secondaire non négligeable ce qui laisse supposer qu'il constitue un intermédiaire réactionnel (52) ; la synthèse directe d'acétaldéhyde à partir de Formiate a alors été envisagée. Ainsi, durant ces 5 dernières années, notre laboratoire a mis au point les synthèses sélectives d'acétaldéhyde et d'acétate de méthyle à partir de Formiate de méthyle et de CO catalysées par un système homogène à base de composés du Rhodium modifiés par des iodures alcalins en milieu N-méthylpyrrolidone:

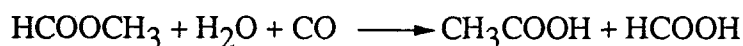


b) Hydrolyse :

C'est la réaction inverse de l'estérification :

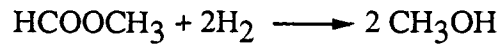


Elle peut être menée en milieu acide (55) ou basique (56) sous des conditions douces avec de bonnes sélectivité et conversion. Sous monoxyde de carbone, elle donne accès à l'acide acétique (57) :



c) Hydrogénolyse:

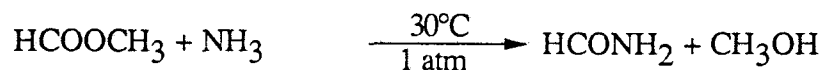
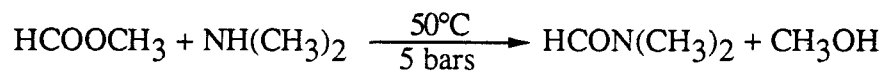
C'est la réaction inverse de la déshydrogénation du méthanol:



Elle s'effectue en phase gaz par catalyse supportée à base de Cuivre sous des conditions douces (58).

d) Réaction avec les amines (33):

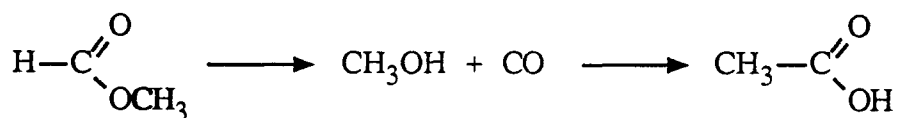
Cette synthèse d'amides utilise le Formiate de méthyle comme agent de carbonylation ; elle ne nécessite pas de catalyseur et s'effectue à des conditions douces :



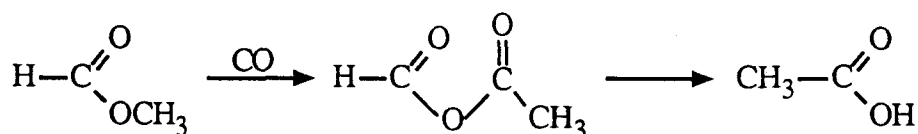
I. 2. 3: Synthèse d'acide acétique:

Cette isomérisation apparente est connue depuis 1929 (59). Elle est catalysée par les métaux des transition du groupe VIII associés à un promoteur iodé, dans la majeure partie des cas l'iodure de méthyle (cf Tableau I.1) ; deux possibilités mécanistiques sont envisagées :

- Le Formiate peut se décarbonyler en Méthanol qui se carbonyle alors aisément en acide acétique étant donné les conditions favorables dans le cas d'un iodure covalent (60):



- Le Formiate peut réagir directement dans le cas d'un iodure ionique pour finalement donner un anhydride mixte se décomposant en acide acétique (61):

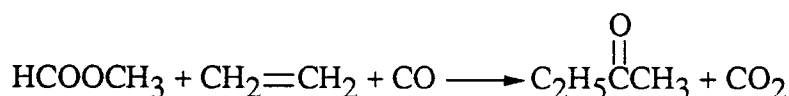


Cette réaction montre donc que le comportement du Formiate est très dépendant de la nature du système catalytique:

| Catalyseur | Solvant | Promoteur | PCO (bar) | T (°C) | Conv. mol. CH ₃ COOH | Vitesse de cycle (h ⁻¹) |
|--------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------|-----------|------------------------------------|--|
| Co(OAc) ₂ | CH ₃ COOH | CH ₃ I | 200 | 200 | 4 | 4 |
| Pd(acac) ₂ | CH ₃ COOH | CH ₃ I | 70 | 230 | 29 | 5 |
| Ru(acac) ₂ | CH ₃ COOH | CH ₃ I+PPh ₃ | 20 | 185 | 36 | 173 |
| [Ir(COD)Cl] ₂ | C ₂ H ₅ COOH | CH ₃ I | 1 | 190 | 76 | 168 |
| RuCl ₃ | CH ₃ COOH | CH ₃ I | 250 | 220 | 86 | 15 |
| Pd(OAc) ₂ | — | CH ₃ I+PPh ₃ | 50 | 200 | 86 | 42 |
| CoI ₂ | NMP | LiI | 150 | 230 | 94 | 43 |
| RhCl(PPh ₃) ₂ | CH ₃ COOH | CH ₃ I | 33 | 200 | 94 | 235 |
| RhCl(PPh ₃) ₂ | — | CH ₃ I | 15 | 200 | 95 | 448 |
| IrCl ₃ | CH ₃ COOH | CH ₃ I | 70 | 235 | 100 | 500 |

Tableau I.1. : Systèmes catalytiques actifs pour la synthèse de CH₃COOH à partir de HCOOCH₃ (62)

En conclusion, étant donné la réactivité du Formiate de méthyle, nous avons émis l'hypothèse que l'association de la synthèse de l'acétaldéhyde avec l'action de l'éthylène sur le Formiate permettrait l'insertion de l'oléfine entre l'hydrogène aldéhydique et le carbone du groupe carbonyle selon la réaction :



La Méthyléthylcétone (MEC) est alors le produit final. La MEC est très utilisée en chimie organique, que ce soit en tant que solvant, intermédiaire de synthèse ou générateur d'azéotrope avec l'eau ou les liquides organiques pour la distillation extractive.

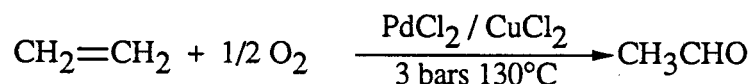
Elle constitue un excellent solvant des colles au néoprène.

La synthèse de cette cétone à partir de Formiate de méthyle n'étant pas décrite dans la littérature, nous nous sommes alors intéressés au comportement des oléfines dans des conditions de carbonylation et d'oxydation.

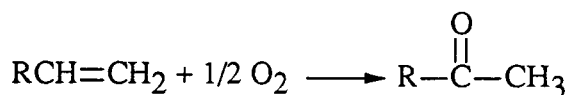
I. 3. OXYDATION, HYDROFORMYLATION ET CARBONYLATION DES OLEFINES:

I. 3. 1. Oxydation:

Le principe de base est le procédé WACKER de synthèse de l'acétaldéhyde:



Par extension, il a donné naissance à la chimie WACKER, l'oxydation des α -oléfines en méthylcétones (63):



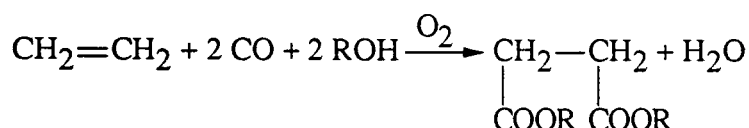
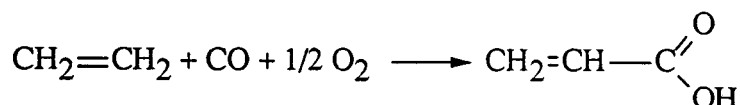
Ainsi, la méthyléthylcétone est synthétisée industriellement par oxydation des butènes (64). De nombreux brevets existent. Nous retiendrons plus particulièrement :

- le système trimétallique $\text{MnCl}_2 / \text{RhCl}_3 / \text{MoCl}_3$ sur lequel est passé un courant gazeux butène-1 / oxygène / azote / vapeur d'eau à 180°C offrant une sélectivité molaire en cétone de 75% (65).

- le catalyseur mixte à base de Rhénium / Palladium / Molybdène sur support alumine donnant une sélectivité supérieure à 97% (66).

Des conditions plus douces sont utilisées dans la catalyse de transfert de phase (vers 80°C à pression atmosphérique) ; des catalyseurs homogènes à base de Rh, Ru ou Pd utilisant des promoteurs du type sels d'ammonium quaternaire (67-68) ou polyéthylèneglycol (69) permettent d'atteindre des sélectivités en cétone de 70 à 100%.

Pour terminer, nous noterons que les catalyseurs de type WACKER sont utilisés dans les réactions de carbonylation sous des conditions oxydantes (70-71):

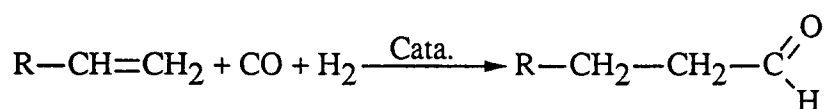


Ceci est une voie d'accès à l'acide acrylique.

Donc, l'accès à la MEC par oxydation des butènes est une voie bien établie dans la chimie organique. Par contre, son accès par carbonylation d' α -oléfines semble moins évident.

I. 3. 2. Hydroformylation:

Découverte dans les années 30 par Otto ROELEN de Ruhrchemie (72), l'hydroformylation représente actuellement une des plus grandes applications de la catalyse basée sur les métaux de transition. Rappelons qu'elle consiste à convertir les alcènes en aldéhydes par leur réaction avec CO + H₂ en présence de catalyseurs homogènes à base de métaux du groupe VIII en majorité, le plus souvent du Cobalt (73), du Rhodium (74) voire du Ruthénium (75).



Le complexe actif engagé est un hydruure métallique M-H souvent formé in situ.

Dans le cas particulier d'un catalyseur rhodié modifié par des phosphines, un cycle catalytique a été proposé (cf figure I.3). L'intervention d'une espèce catalytique à 16 e⁻ (RhHPPPh₃(CO)₂) est également envisagée.

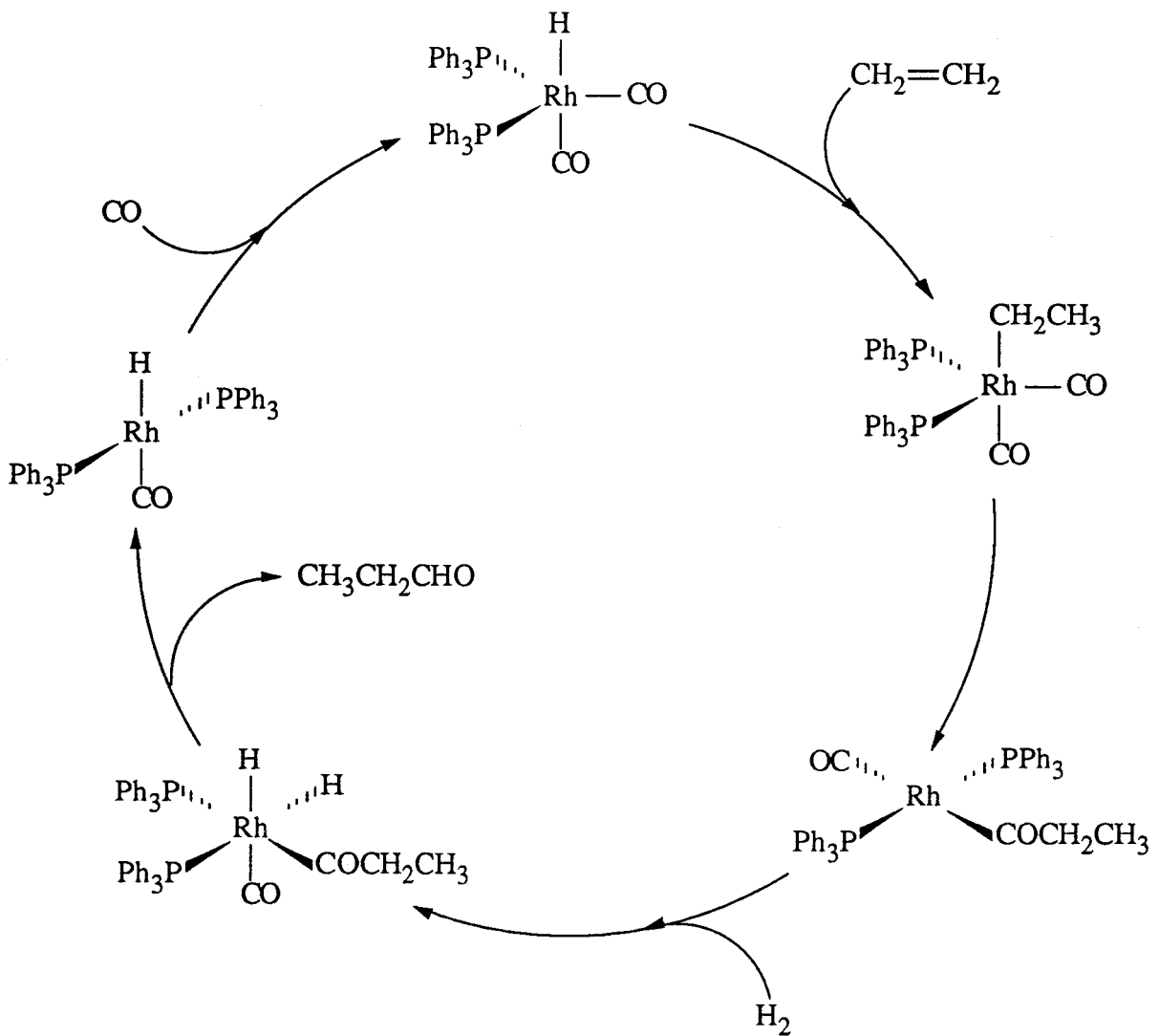


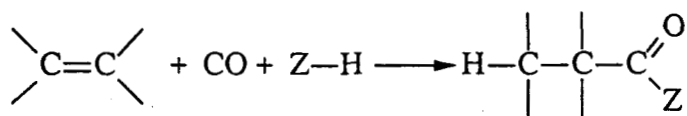
Figure I.3: Cycle catalytique de l'hydroformylation de C_2H_4 catalysée par $\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$

De récentes études sur la formylation d'halogénures aromatiques ont montré que l'hydrogène pouvait être remplacé par un donneur d'hydrogène tel qu'un hydruure silylé (76) ou un sel de formiate (77).

Dans notre cas, le Formiate de méthyle devient une source potentielle d'hydrogène et l'hydroformylation risque d'être une réaction secondaire non négligeable, sans compter les éventuelles réactions de carbonylation de l'oléfine.

I. 3. 3. Carbonylation des oléfines:

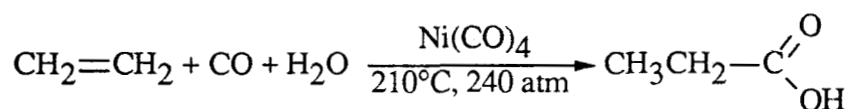
Nous nous intéresserons plus particulièrement à la chimie de REPPE ou hydroestérification (78) qui consiste en la réaction d'un composé insaturé sur le monoxyde de carbone combinée à l'action d'un agent détenant un atome mobile d'hydrogène pour donner un acide carboxylique ou l'un de ses dérivés :



Z = OH , OAlkyl, N(Alkyl)₂, etc...

Les catalyseurs utilisés sont à base de métaux de groupe VIII

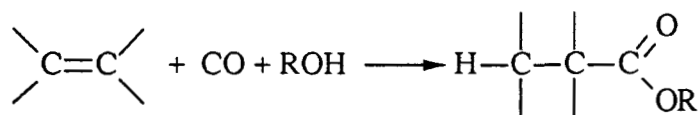
ex : synthèse d'acide propionique (procédé BASF):



Lorsque l'eau est remplacée par un alcool, l'ester d'acide est obtenu.

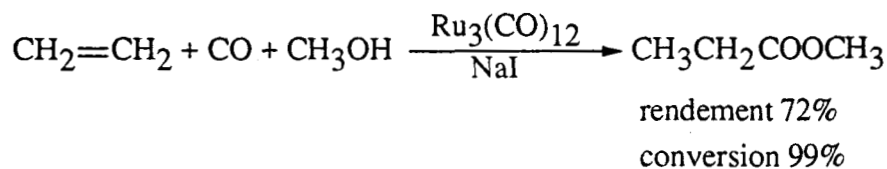
a) Carbonylation Oléfine-Alcool :

C'est une voie de synthèse d'esters :



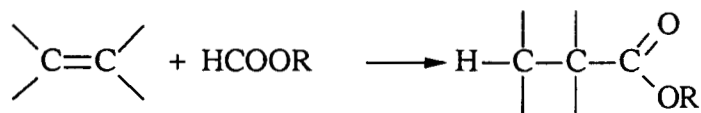
De nombreux travaux ont montré que les alcools étaient actifs lors de la carbonylation des oléfines, principalement en présence de catalyseurs à base de Ru (79-80) parfois accompagnés de promoteur halogéné (81) :

ex:



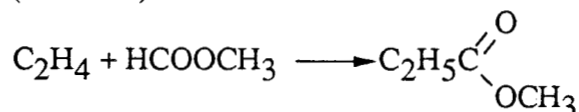
Cependant, les formiates d'alkyle semblent plus attractifs étant donné qu'ils sont générateurs simultanés de monoxyde de carbone et d'alcool.

b) Carbonylation Oléfine-Formiate :

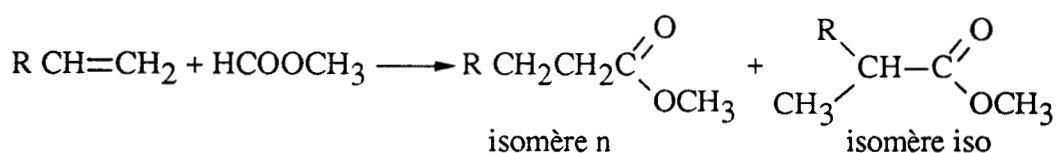


Depuis quelques années, la méthoxycarbonylation des oléfines par le Formiate de méthyle fait l'objet d'études particulières.

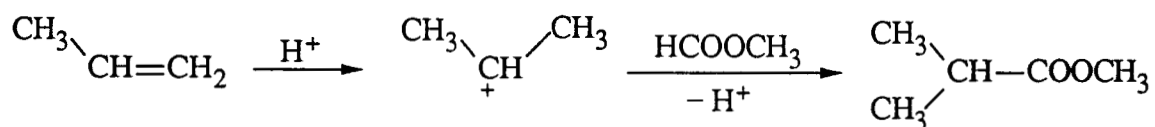
Pour l'éthylène, les catalyseurs les plus utilisés sont à base de Ru (82), Ir (83-39) ou Pd (84). Selon les cas, l'utilisation du monoxyde de carbone (entre 20 et 80 bars) est un facteur-clé de la réaction (85-86-42).



Pour les α -oléfines supérieures (propène, 1-butène), deux isomères sont possibles selon le système catalytique utilisé:

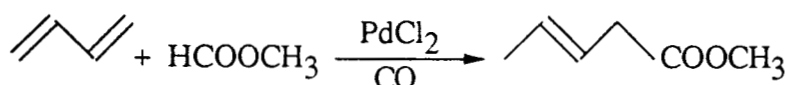


Ainsi, pour le propène, un catalyseur à base de Ru donne de préférence l'isomère n (41) alors que l'isomère iso est prédominant dans le cas d'un catalyseur acide fort (HF) (87):



Le mécanisme passe en fait par la décarbonylation du formiate en méthanol et CO.

Des tests ont été effectués avec le butadiène et ont montré la formation d'esters méthyliques de l'acide penténoïque (88):

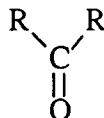


En conclusion, que ce soit avec le Formiate ou le Méthanol obtenu par décarbonylation, l'hydroestérification de l'éthylène est une réaction secondaire potentielle dans notre cas.

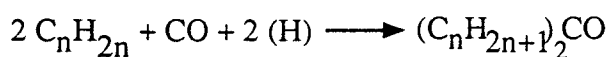
c) Formation de cétones :

Les cétones peuvent être obtenues à partir de monoxyde de carbone et d'oléfine. Il

s'agit cependant essentiellement de cétones symétriques



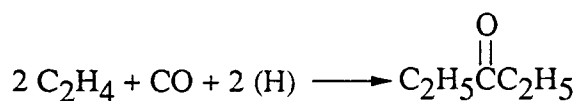
Ainsi la carbonylation catalytique d'une oléfine C_nH_{2n} en une cétone symétrique à $2n+1$ carbones :



est une réaction bien connue après les nombreux travaux qui ont succédé à la mise en évidence de diéthylcétone coproduite avec le propionaldéhyde lors de l'hydroformylation de l'éthylène (89).

Cette réaction peut être réalisée en phase liquide ou vapeur, en présence d'un catalyseur à base de métal de groupe VIII à des températures allant jusqu'à 500°C, et des pressions pouvant atteindre 1000 bars. L'hydrogène nécessaire peut être de l'hydrogène moléculaire (90) mais dans la plupart des cas, pour augmenter la sélectivité en cétone, on fait appel à un produit donneur d'hydrogène comme l'eau (91-92) les alcools de préférence secondaires (93-95) ou même des hydrocarbures comme la décaline, le tétraline ou le méthylcyclohexane (96).

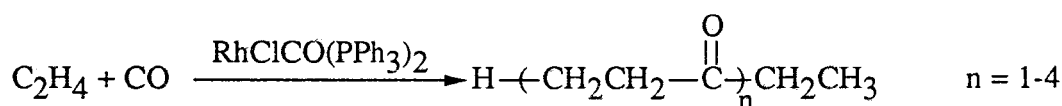
Le tableau suivant résume les meilleurs résultats obtenus lors de la synthèse de diéthylcétone (DEC):



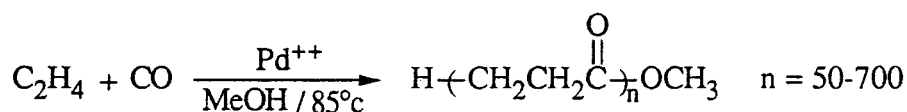
| Métal du catalyseur | Conversion en C ₂ H ₄ | Sélectivité mol. en DEC | Solvant | Réf. |
|---------------------|---|-------------------------|-----------------------------|------|
| Rh | 98% | 90% | isopropanol | 97 |
| Co/Fe/Ni | 85 | 80 | phase vapeur | 98 |
| Rh | 71 | 95 | méthanol / eau | 99 |
| Ru | 80 | 98 | eau | 100 |
| Co | 81 | 95 | isopropanol cyclohexanol | 101 |

le Cobalt et le Rhodium sont les métaux les plus prisés (Co₂(CO)₈, Rh₆(CO)₁₆, [Rh(CH₃COO)₂]₂).

Comme pour l'hydroformylation, le complexe actif est vraisemblablement un hydrure métallique formé in situ. Des insertions successives de C₂H₄ et de CO sur un tel hydrure préformé sont d'ailleurs possibles et donnent des cétones oligomériques (102), cette cooligomérisation est catalysée par du Rh(I) à 110°C dans un mélange acétone-eau :



Sur le même principe, des polycétoesters à haut poids moléculaire sont obtenus par réaction du monoxyde de carbone avec l'éthylène catalysée par du Pd(II) dans le méthanol (103):



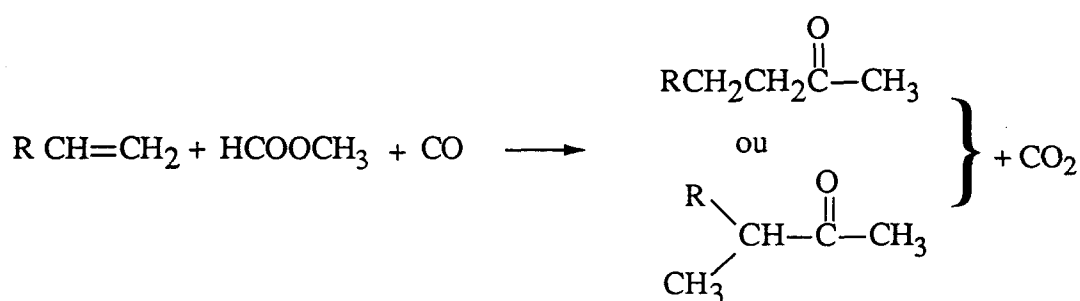
Donc, dans des conditions de carbonylation, la synthèse de diéthylcétone peut se réaliser avec un rendement et une sélectivité élevés.

Il est à noter que l'emploi de Formiate de méthyle en tant que donneur d'hydrogène dans ce type de réaction n'est pas cité dans la littérature.

Lors de la carbonylation réductrice du Formiate de méthyle en acétaldéhyde, l'existence d'un hydrure de Rhodium en tant qu'espèce catalytique a été postulée. L'insertion d'une oléfine sur cet hydrure nous a alors paru envisageable.

Ainsi, à partir du Formiate de méthyle et quelle que soit l'oléfine, nous obtenons une

voie de synthèse des Méthylcétones de formule générale $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ dans des conditions de carbonylation:



A partir d'éthylène et quel que soit le Formiate d'alkyle, nous avons alors un accès aux éthylcétones (qui ne sont généralement accessibles que par synthèse organique délicate en laboratoire (104)):



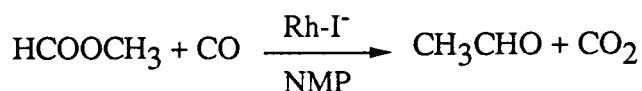
Nos travaux s'intéresseront plus particulièrement à l'association éthylène-Formiate de méthyle donnant la 2-butanone.

Cette réaction nouvelle représente donc une valorisation supplémentaire des Formiates d'alkyle et du Formiate de méthyle en particulier. Elle ajouterait les cétones à la liste des grands intermédiaires de synthèse accessibles par cet ester de l'acide formique.

CHAPITRE II

DETERMINATION DES PARAMETRES DE LA SYNTHÈSE DE 2-BUTANONE A PARTIR DE HCOOCH₃ ET DE C₂H₄

Les travaux de D. VANHOYE (105) et S. MELLOUL (106) ont mis en évidence la possibilité d'obtenir l'acétaldéhyde par carbonylation réductrice du Formiate de méthyle ; le système catalytique est à base de Rhodium en présence d'un halogène (iode préférentiellement) en milieu N-Méthylpyrrolidone:



Dans ce cas, la combinaison catalyseur-promoteur halogéné-solvant activant est indispensable pour l'activité et la sélectivité de la réaction.

Nous avons donc essayé de déterminer les différents paramètres du système catalytique ayant une influence sur la synthèse de la MEC en se basant sur les résultats pour l'acétaldéhyde.

II. 1: LE CATALYSEUR

II. 1. 1: Introduction

La bibliographie montre que l'activation du Formiate de méthyle et la carbonylation de l'éthylène sont en majeure partie catalysées par les métaux du groupe VIII. Nous avons d'abord effectué une comparaison entre un test-type de la synthèse de l'acétaldéhyde et sa transposition à la synthèse de 2-butanone. La conversion molaire est calculée en fonction du formiate. Le tableau suivant donne les résultats :

| Test N° | Conversion molaire (%) | Sélectivité molaire par rapport à HCOOCH ₃ en produit formé (%) | | | | | | |
|----------------------|---------------------------|--|------|-------|----------------------|-----|----------------------|-----|
| | | MeCHO | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC |
| 1 (a) | 37,1 | 81,4 | 10,2 | - | - | - | - | - |
| 2 (b) | 81,7 | - | 8,7 | 28,3 | 44,5 | 6,6 | 7,6 | 4,2 |
| 2 ^{bis} (c) | 25 | - | - | 73,4 | 4 | 6,3 | 2 | 14 |

Conditions opératoires :

(a) (RhClCO(PPh₃)₂) = 0,125 mmole; (HCOOCH₃) = 5 ml
(CH₃I) = (PPh₃) = 0,5 mmol

PCO = 80 bars ; (NMP) = 50 cc ; T = 180°C ; t = 3 h

(b) identiques sauf PC₂H₄ = PCO = 40 bars; absence de CH₄ en phase gaz; C₂H₄/CO₂ = 3

(c) (RhCl₃.3H₂O) = 0,143mmol; (MeOH) = 5,2ml; (LiI) = 3 mmol.

PCO = PC₂H₄ = 40bars; (NMP) = 30cc; t = 4h

Tableau II.1: Influence de l'introduction d'éthylène lors de la synthèse de l'acétaldéhyde

Ces résultats appellent 4 remarques :

- Notre hypothèse de travail s'avère raisonnable dans la mesure où il y a formation de 2-butanone.

- Le Formiate de méthyle a une réactivité qui lui est propre et le couple CH₃OH/CO ne semble pas lui être équivalent.

- Une transposition directe de la synthèse d'acétaldéhyde à notre réaction est inenvisageable, les propriétés du système catalytique semblant totalement modifiées par l'introduction d'éthylène dans le milieu. La possibilité de systèmes différents est plausible.

- Le problème majeur va consister en la maîtrise, la diminution voire la suppression des réactions secondaires qui accompagnent la synthèse de la MEC c'est à dire l'hydroformylation et l'hydroestérification de l'oléfine, la formation d'acétate de méthyle et de DEC, la décarbonylation du Formiate.

Notre investigation a donc débuté par la nature du métal constituant le catalyseur.

II. 1. 2: Métaux du groupe VIII

Le tableau suivant montre l'activité de divers métaux du groupe VIII.

Le TTG exprime la conversion en substrat.

| Test N° | Catalyseur | TTG (%) | Sélectivité molaire en phase liquide (%) | | | | | |
|---------|--|---------|--|-------|----------------------|------|----------------------|------|
| | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC |
| 3 | Ni(acac) ₂ | 33 | 51,1 | 10,3 | 25,7 | 6,4 | 4,3 | 2,1 |
| 4 | Pd(OAc) ₂ | 46 | 12,4 | 3 | 50,3 | 21 | 7,4 | 5,8 |
| 5 | PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ | 57 | 4,2 | 3,1 | 15,6 | 29,8 | 15,7 | 31,5 |
| 6 | CoI ₂ | 45,6 | 5,9 | 1,2 | 89,2 | 2,7 | 1 | - |
| 7(a) | CoI ₂ | 97 | - | 0,5 | 23,5 | 2,3 | 2,4 | - |
| 8(b) | Co ₂ (CO) ₈ | 92,1 | 2,3 | 1,9 | 59,1 | 1,6 | 1,5 | 0,1 |
| 9(c) | IrClCO(PPh ₃) ₂ | 87 | 10,5 | 61 | 8,3 | 17,3 | 1,2 | 2,2 |
| 2(d) | RhClCO(PPh ₃) ₂ | 81,7 | 8,7 | 28,3 | 44,5 | 6,6 | 7,6 | 4,2 |

Conditions opératoires :

(catalyseur) = 0,115 mmole; (CH₃PPh₃⁺I⁻) = 3 mmoles; (HCO₂CH₃) = 130 mmoles
 (NMP) = 30 cc ; T = 180°C ; P_{CO} = P_{C₂H₄} = 40 bars sauf (a) P_{CO} = 70 bars
 P_{C₂H₄} = 10 bars ; S_{AcOH} = (a) 70 ; (b) 33,3 ; présence de CH₄ pour (a) et (c)
 (d) voir tableau II 1 ; t = 4h

Tableau II.2: Réactivité de divers métaux du groupe VIII

Dans ces conditions de réaction, aucun complexe n'est sélectif pour la synthèse de cétone : l'Ir favorise l'hydroformylation et le Co à l'état 0 ou II oriente vers l'isomérisation en acide acétique

(résultats cités en littérature (107-26). Le Pd (en particulier PdCl₂(PPh₃)₂) est intéressant dans la mesure où les réactions secondaires sont moins importantes.

a) Le Palladium

Le tableau suivant rassemble les résultats les plus significatifs obtenus avec PdCl₂(PPh₃)₂.

Il est confirmé que le Pd(II) active la formation de DEC à partir du mélange C₂H₄/CO/Source d'hydrogène (90). De plus, pour un catalyseur donné, les pressions partielles en gaz vont s'avérer être un paramètre primordial pour l'orientation de la réaction.

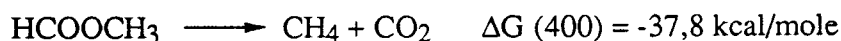
| Test N° | P _{CO} (bar) | P _{C₂H₄} (bar) | TTG (%) | Sélectivité molaire des produits de formation (%) | | | | | | | phase gaz | |
|---------|-----------------------|---|---------|---|-------|----------------------|------|----------------------|------|-----------------|--|--|
| | | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | C ₂ H ₄ /CO ₂ | |
| 10 | 15 | 65 | 28 | 0 | 3,8 | 6,1 | 17,7 | 10,7 | 46,9 | 13,8 | 19 | |
| 11 (a) | 15 | 65 | 34 | 8,4 | 4,9 | 8,8 | 17,7 | 9,8 | 33,5 | 16,7 | 21 | |
| 12 | 20 | 40 | 27 | 7,4 | 11,8 | 14,7 | 21 | 12,9 | 24,3 | 7 | 6 | |
| 13 | 25 | 55 | 24 | 0,4 | 5,8 | 11,6 | 26,2 | 15 | 37,9 | 2,5 | 10,4 | |
| 14 | 30 | 30 | 69,3 | 5,8 | 1,9 | 42,5 | 17,2 | 21,5 | 11 | - | 5,5 | |
| 15 (b) | 70 | 10 | 90 | 0,4 | - | 18,5 | 4,5 | 6,6 | 1,1 | - | 6 | |

Conditions opératoires :

(PdCl₂(PPh₃)₂) = 0,115 mmole ; (CH₃P⁺Ph₃I⁻) = 3 mmoles ;
 (HCO₂CH₃) = 130 mmoles ; (NMP) = 30 cc ; T=180°C ;
 t = 4 h sauf (a) 16 h ; (b) S_{AcOH} = 64

Tableau II.3: Réactivité de PdCl₂(PPh₃)₂ à différentes pressions partielles

Enfin, la décarboxylation du Formiate de méthyle en CO₂ et CH₄ apparaît :



Elle est comparable à celle de son isomère l'acide acétique (108).

b) Le Ruthénium

Il a nécessité une étude à part car c'est un métal de choix pour l'hydroestérification de l'éthylène par le Formiate de méthyle.

Divers complexes au Ruthénium ont été testés. Ils montrent une grande activité.

A un bas degré d'oxydation (0 ou I), le Ruthénium semble orienter vers la décarbonylation. A des degrés supérieurs, il montre une plus grande versatilité (la décarboxylation restant limitée). Les tests

n°16, 20 (présence d'acide acétique) et 21 (absence d'acide acétique pour une concentration moindre en halogène) montrent que la nature de l'halogène fixé au métal donc à fortiori la nature et la quantité de promoteur halogéné seront des facteurs essentiels de la réaction.

Tableau II.4: Réactivité de divers complexes du Ruthénium

| Test N° | Catalyseur | TTG (%) | Sélectivité molaire (%) | | | | | | | phase gaz C ₂ H ₄ /CO ₂ |
|---------|---|---------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|------|-----------------|---|
| | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | |
| 16 | RuCl ₃ | 82,4 | 9,2 | 22,2 | 29 | 19,3 | 11,9 | 6,6 | 1,5 | 1 |
| 17 | Ru ₂ Cl ₂ (CO) ₄ | 91 | 13,4 | 12,3 | 33,6 | 15,6 | 13,2 | 10,6 | 1,2 | 2 |
| 18 | RuO ₂ | 78,4 | 71,2 | 11,5 | 11 | 1,5 | 3,5 | 0,2 | 1 | 1,2 |
| 19 | RuHCO(PPh ₃) ₂ | 75,8 | 75,4 | 11,7 | 6,6 | 1,3 | 4,2 | 0,5 | 0,5 | 1,1 |
| 20 (a) | RuI ₃ | 95 | 1 | 2,8 | 27,7 | 7 | 4,2 | 0,8 | - | 5 |
| 21 (b) | RuI ₃ | 75,6 | 22,2 | 21,8 | 47,4 | 3,7 | 3 | 1 | 0,9 | 1,4 |

Conditions opératoires :
(catalyseur) = 0,115 mmole en atome de Ru ;
(CH₃P⁺Ph₃I⁻) = 3 mmoles
sauf (b) 0,575 mmole ; (HCO₂CH₃) = 130 mmoles ; NMP = 30 cc
T = 180°C ; P_{CO} = P_{C₂H₄} = 40 bars ; t=4 h (a) S_{AcOH} = 56

c) Le Rhodium

Le Formiate de méthyle est particulièrement activé lorsque le système catalytique est composé de Rhodium et d'halogénure en milieu amide (61), surtout lors de sa carbonylation réductrice en acétaldéhyde. Cependant, dans le domaine de la réaction Oléfine-Formiate, l'utilisation du Rh est moins citée que celle du Ru (88) ou de l'Ir (39) en littérature.

Les principaux catalyseurs rhodiés actifs ont donné les résultats suivants:

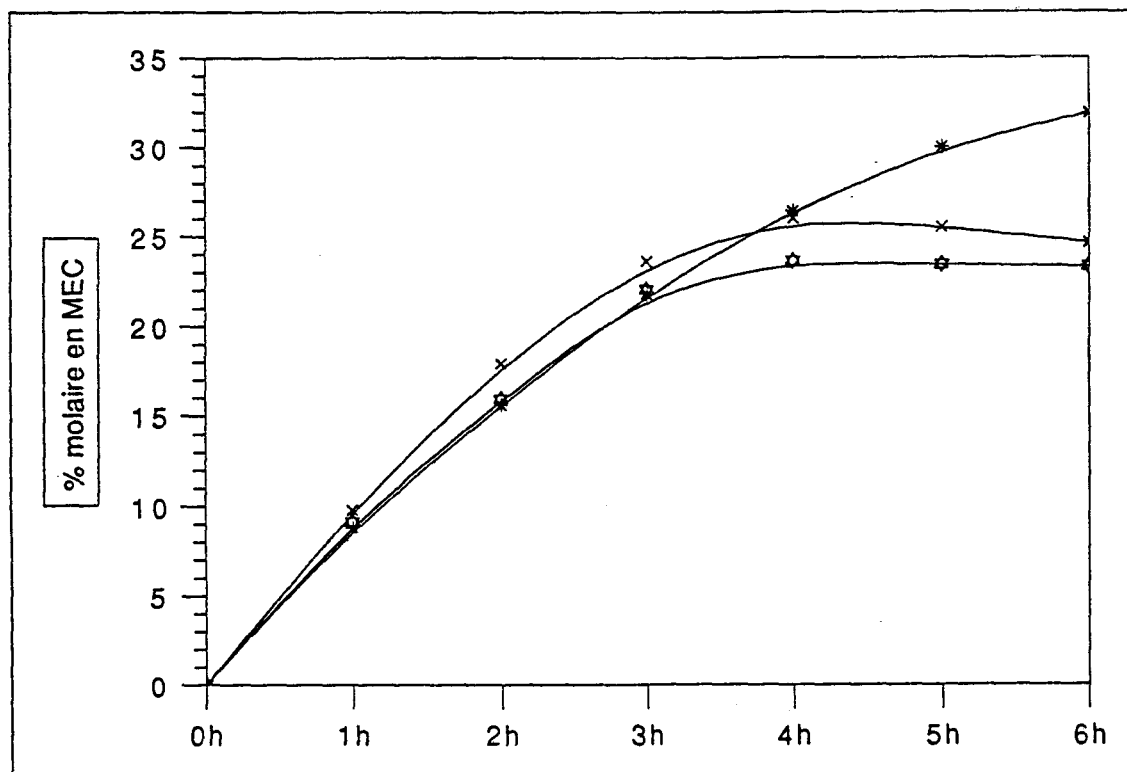
Tableau II 5: Réactivité des principaux complexes rhodiés

| Test N° | Catalyseur | TTG (%) | Sélectivité molaire (%) | | | | | | | phase gaz | |
|---------|---|---------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|------|-----------------|--|--|
| | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | C ₂ H ₄ /CO ₂ | |
| 22 | RhCl ₃ , 3H ₂ O | 55 | 5,3 | 30,9 | 12,2 | 42,5 | 2,9 | 5 | 1,2 | 2,1 | |
| 23 | Rh ₂ Cl ₂ (CO) ₄ | 69 | 7,2 | 30,8 | 27 | 20,2 | 7,8 | 5,9 | 1 | 5,3 | |
| 24 (a) | Rh ₄ (CO) ₁₂ | 70,9 | 6,8 | 14,6 | 20 | 43,7 | 3,8 | 10 | 1,1 | 2 | |
| 25 | Rh ₆ (CO) ₁₆ | 58 | 7 | 16,8 | 15,1 | 45 | 4 | 11,1 | 1 | 1,9 | |
| 26 | Rh(acac) ₃ | 82,3 | 4,3 | 30 | 48,1 | 8,6 | 5,5 | 3,3 | - | 3,9 | |
| 27 | RhBr(PPh ₃) ₃ | 48,2 | 8,2 | 31,7 | 23,9 | 21,8 | 7,8 | 5,4 | 1 | 6,1 | |

Conditions opératoires :

(catalyseur) = 0,115 mmole en atome de Rh ; (CH₃P⁺Ph₃I⁻) = 3 mmoles
 (HCO₂CH₃) = 130 mmoles ; NMP = 30 cc ; T=180°C ;
 P_{co}=P_{C₂H₄} = 40 bars ; t=4 h sauf (a) 6h

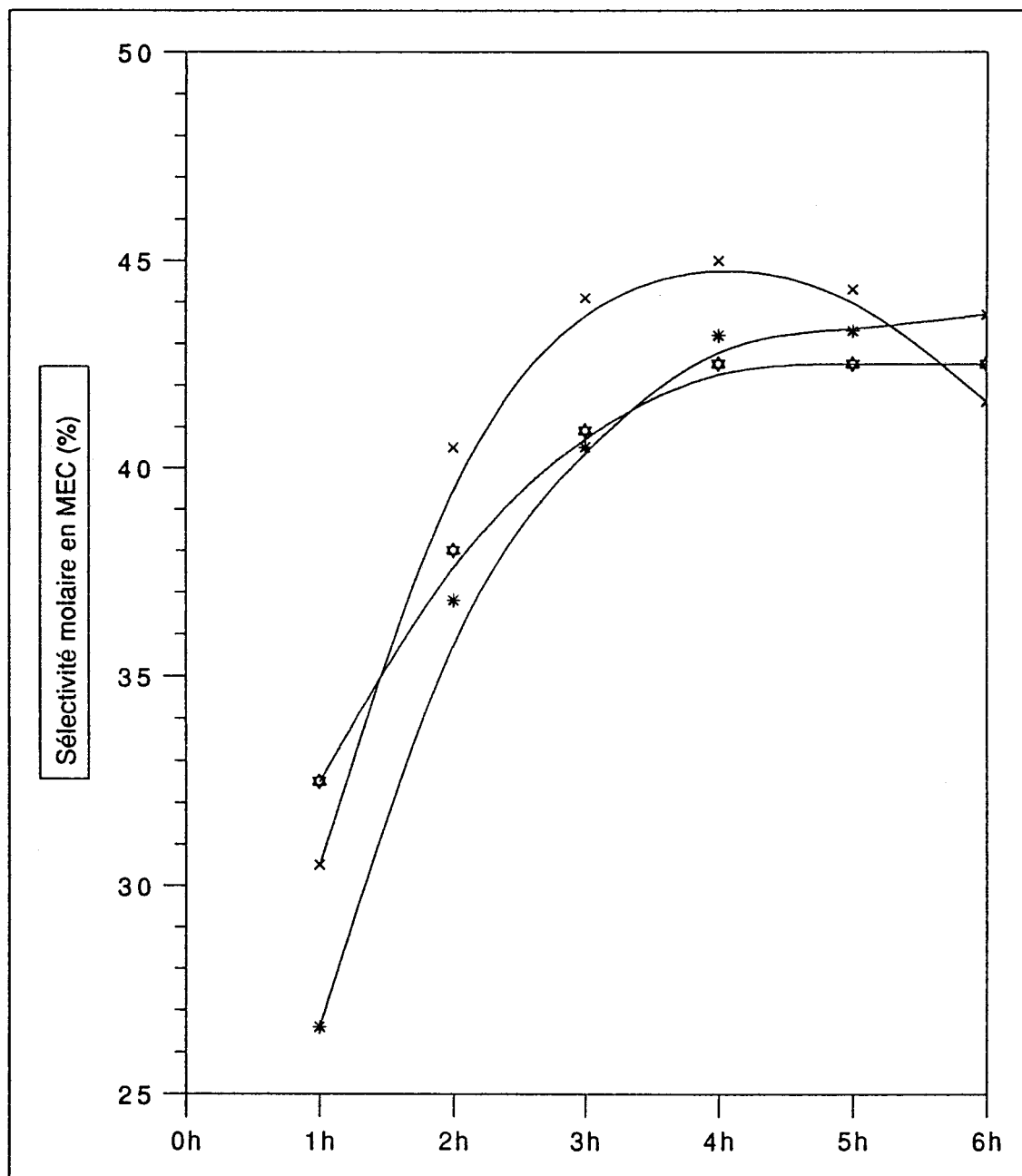
Courbe B1: réactivité de complexes rhodiés actifs



* Rh₆CO₁₆ * Rh₄CO₁₂ ⊕ RhCl₃

Contrairement à une grande partie des catalyseurs au Ru, la décarbonylation du Formiate est réduite. La synthèse de 2-butanone est prépondérante dans le cas du trichlororhodium (III) et de Rh carbonyle (O) (cf. courbes B1-B2):

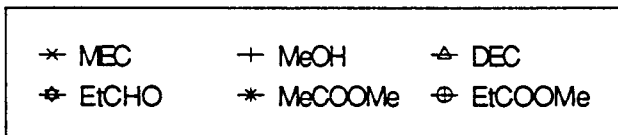
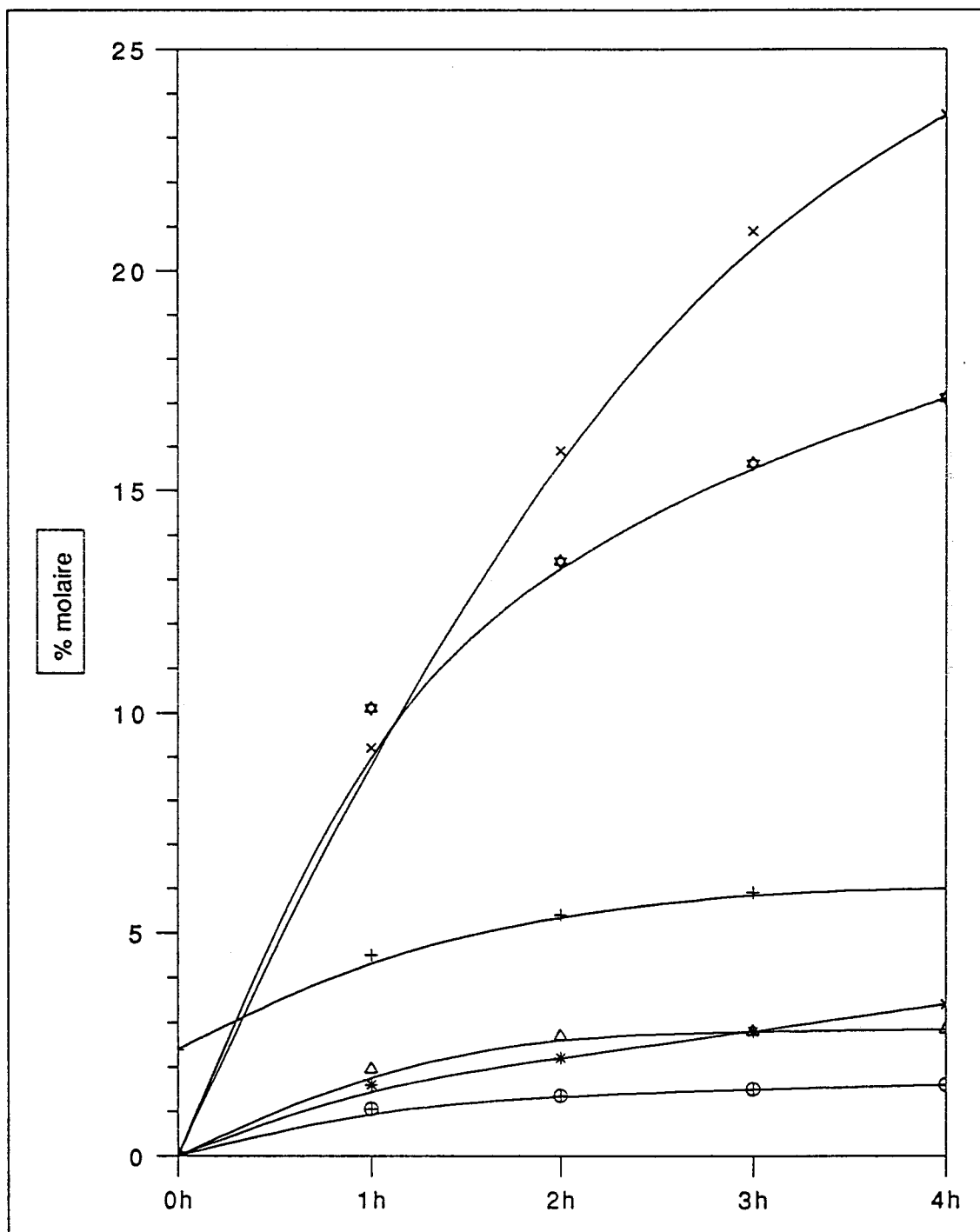
Courbe B2: Influence des complexes rhodiés actifs sur la sélectivité



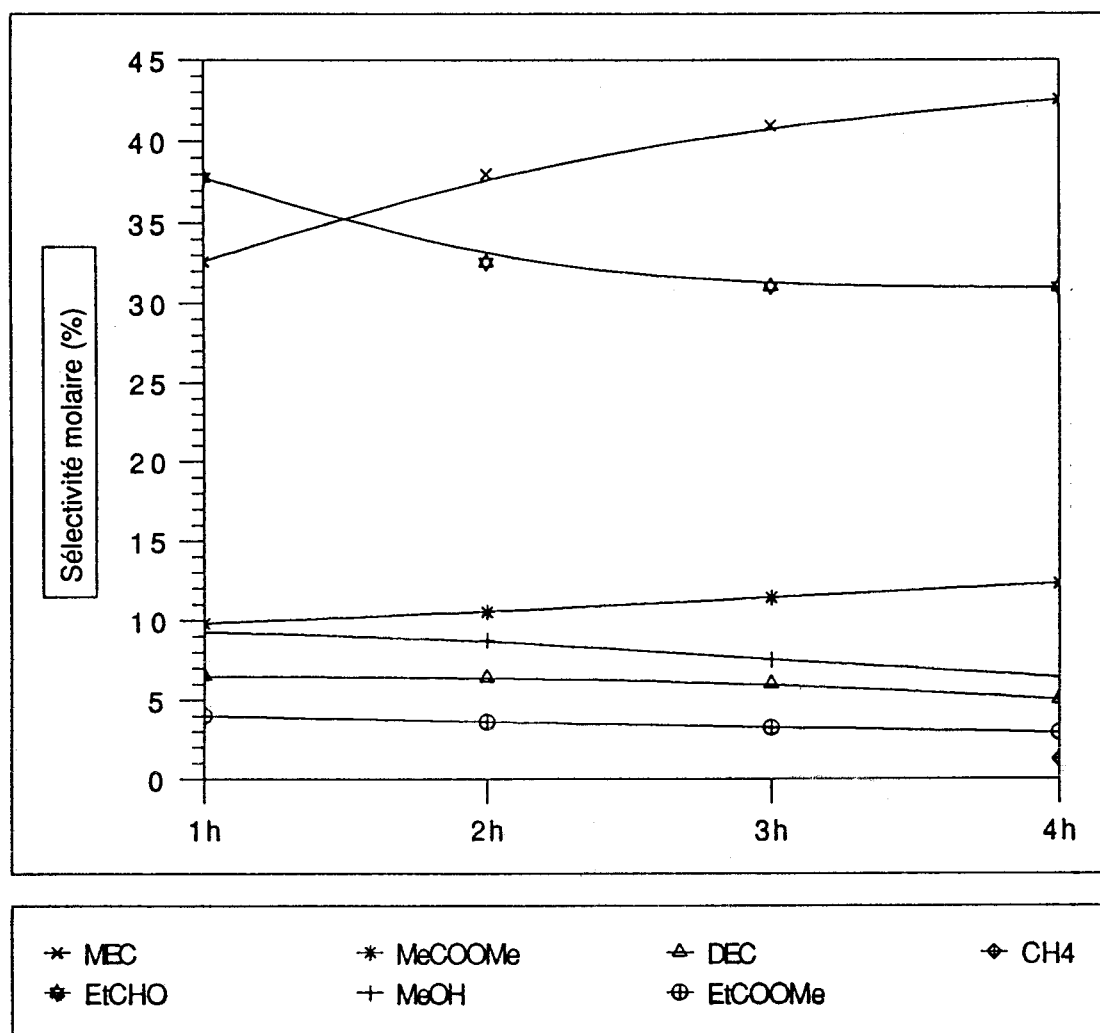
* Rh4CO12 * Rh6CO16 ◆ RhCl3

L'hydroformylation et l'homologation en acétate de méthyle deviennent cependant des réactions importantes mais non inattendues (109-110) (cf. courbes B3-B4).

Courbe B3: Evolution des pourcentages molaires (test n°22)



Courbe B4: Evolution des sélectivités molaires (test n°22)



L'amélioration de la sélectivité en MEC va être le problème majeur.



d) Complexes rhodiés du type $RhCl(CO)_2$

Un système catalytique peut voir ses activité et sélectivité améliorées par des ligands de type phosphine fonctionnalisée ou non.

Les complexes simples rhodiés de type $RhCl(CO)_2$ où L est un ligand phosphoré sont pour la plupart facilement accessibles par synthèse (cf. Annexes).

Nos résultats indiquent qu'un ligand phosphoré semble avoir peu d'influence; quel que soit le ligand, les sélectivités en MEC sont équivalentes.(cf.tab.II.6) La différence de réactivité semble plus attribuable à la taille du ligand (effet stérique) qu'à sa structure chimique. La phosphine du test 32 offre la plus grande réactivité. L'ajout de ligands modifiés afin de montrer un rôle activateur direct du solvant semble cependant ne pas donner de résultats concrets.

Tableau II.6: Réactivité de complexes rhodiés de type $\text{RhClCO(Phosphine)}_2$

| Test N° | Catalyseur RhClCOL_2 | TTG (%) | Sélectivité molaire (%) | | | | | | | phase gaz | |
|---------|---|---------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|-----|-----------------|--|--|
| | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | C ₂ H ₄ /CO ₂ | |
| 28 (a) | L = PPh ₃ | 49 | 7 | 19,6 | 11,5 | 36,8 | 5,9 | 2,9 | 16,4 | 0,4 | |
| 29 | L = PPh ₃ | 53,8 | 7,1 | 28,9 | 21,8 | 26,9 | 8,1 | 6,4 | 0,7 | 4,4 | |
| 30 | L = PPh ₂ -N  | 57,8 | 6,6 | 29,5 | 22,2 | 25,5 | 8,5 | 7 | 0,5 | 4,1 | |
| 31 | L = PPh ₂ -N  | 76,3 | 6 | 26 | 23,6 | 27 | 8,3 | 8,2 | 0,8 | 2,7 | |
| 32 | L = PPh ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃ | 93,6 | 7,3 | 25,5 | 17 | 28,1 | 9 | 9,6 | 3,5 | 1 | |

Conditions opératoires :
 (catalyseur) = 0,115 mmole ; $(\text{CH}_3\text{P}^+\text{Ph}_3\text{I}^-)$ = 3 mmoles
 (HCOOCH_3) = 130 mmoles ; NMP = 30 cc ; $P_{\text{CO}}=P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ = 40 bars
 sauf (a) 30 bars; T=180°C ; t=4 h (a) présence de C₂H₆ en phase gaz

Si l'on compare les tests 2,28 et 29, des modifications notables sont observées mais semblent plus dûes aux changements des conditions opératoires (notamment la concentration en promoteur et substrat, la quantité de solvant) qu'au catalyseur en lui-même.

Pour résumer cette étude de catalyseur, les métaux actifs lors de la carbonylation réductrice du Formiate en acétaldéhyde semblent les mêmes (mis à part le Palladium) pour la synthèse de 2-butanone. Toutefois, la sélectivité en MEC reste très inférieure à celle obtenue pour l'acétaldéhyde.

II. 2: LE PROMOTEUR

L'addition d'un promoteur halogéné au catalyseur est indispensable. Il peut intervenir sous forme ionique directe ou covalente.

II. 2. 1: Les halogénures ioniques:

Leur influence est régie par 2 facteurs : le type de l'halogénure et la nature de son cation.

a) Nature de l'halogène

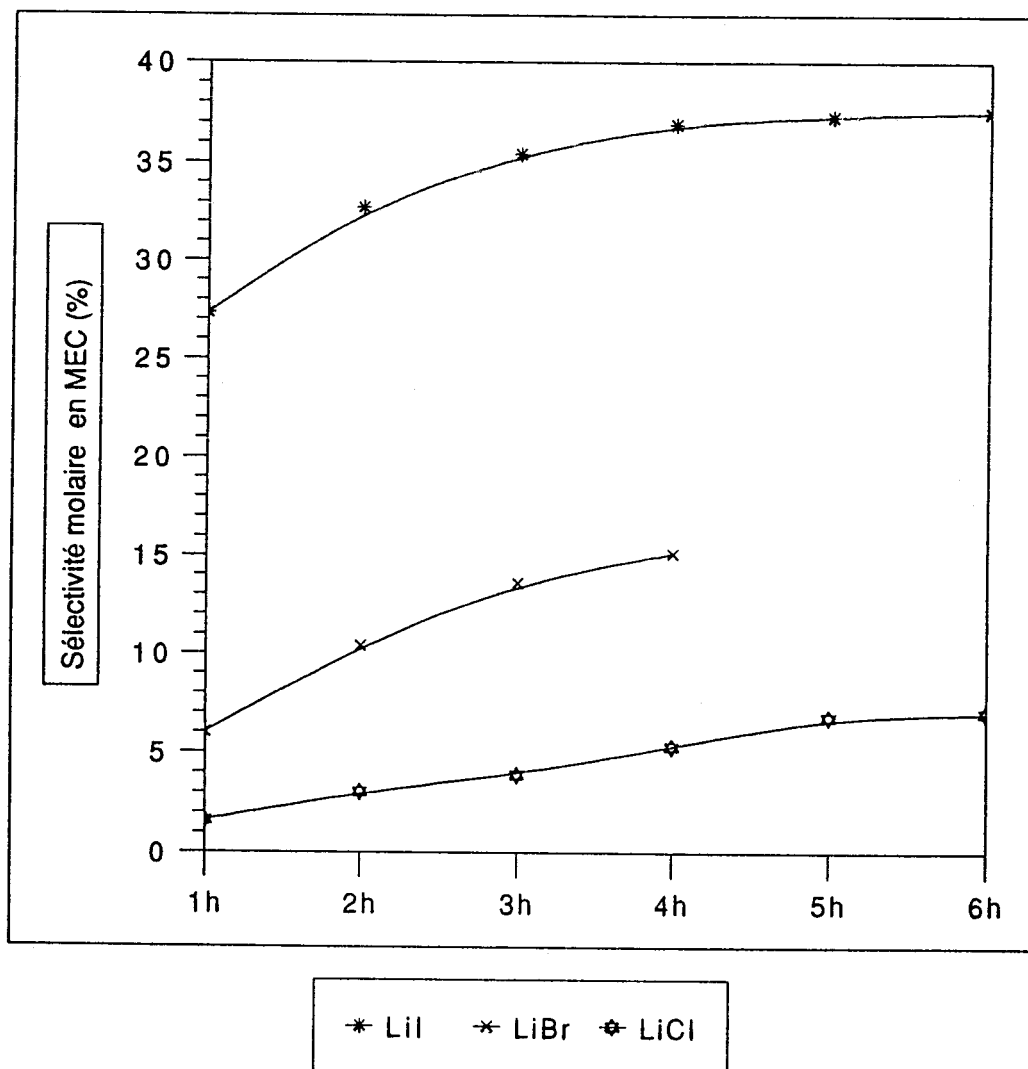
Le tableau suivant et la courbe n° B5 permettent de comparer la réactivité de différents halogénures de lithium.

Tableau II.7: Réactivité des halogénures de Lithium

| Test N° | Promoteur | TTG (%) | Sélectivité molaire (%) | | | | | | | phase gaz C ₂ H ₄ /CO ₂ |
|---------|---|---------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|-----|-----------------|---|
| | | | MeOH | EiCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EiCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | |
| 33 | LiCl | 33 | 59 | 9,1 | 19,3 | 7 | 3,2 | 1,9 | 0,5 | 3,2 |
| 34 (a) | LiBr | 90 | 5,8 | 3,1 | 7,4 | 15 | 8,1 | 4,9 | 55 | 1,2 |
| 35 (b) | LiI | 88 | 12,5 | 9,8 | 20,2 | 37,5 | 7,2 | 3,6 | 9,2 | 0,7 |
| 22 | CH ₃ P ⁺ Ph ₃ I ⁻ | 55 | 5,3 | 30,9 | 12,2 | 42,5 | 2,9 | 5 | 1,2 | 2,1 |

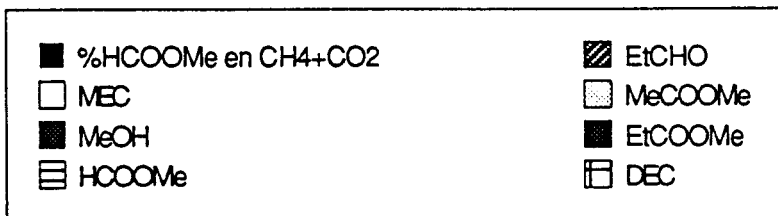
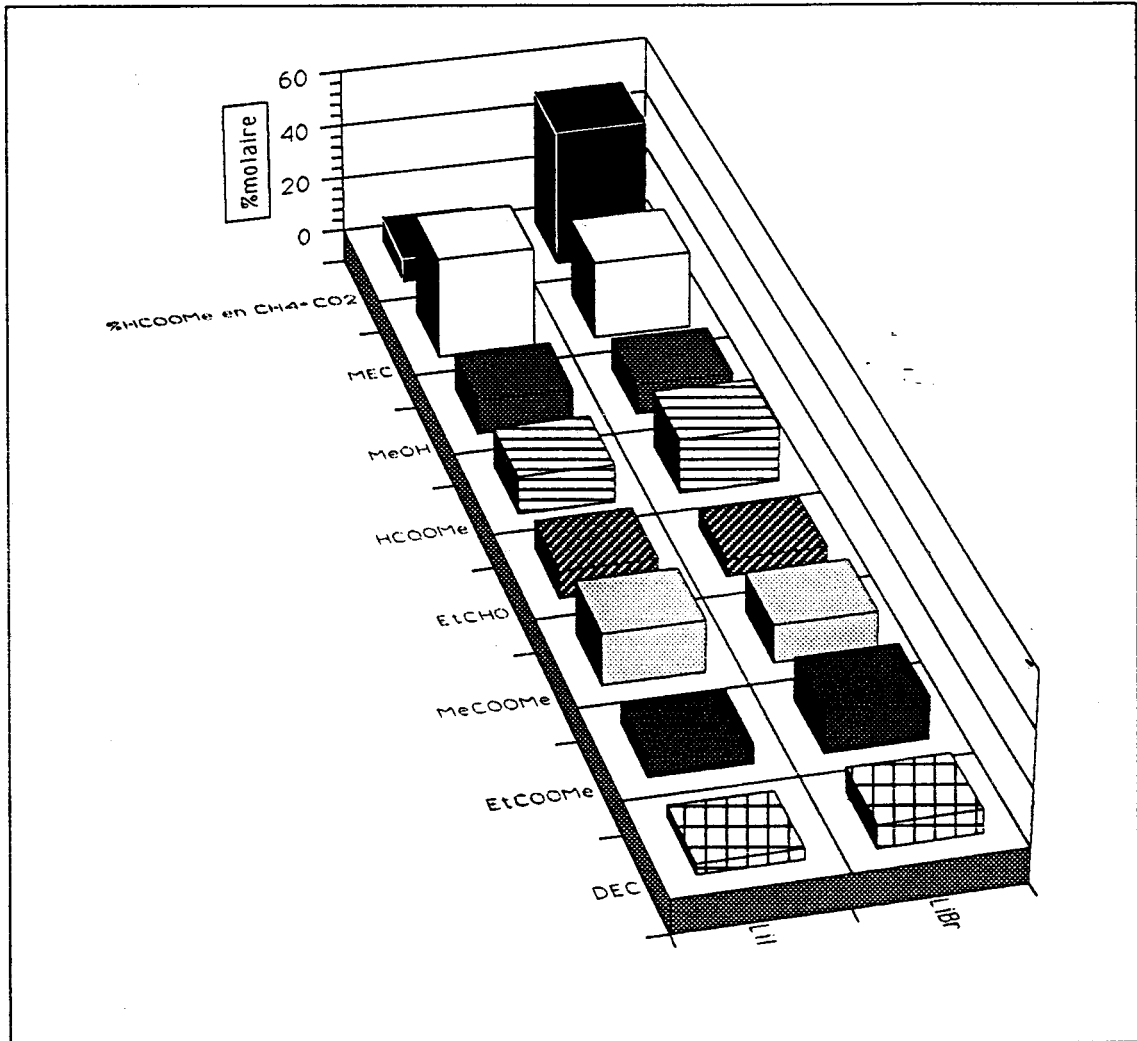
Conditions opératoires :
 (RhCl₃.3H₂O) = 0,143 mmole ; (promoteur) = 4,1 mmole ;
 (HCOOCH₃) = 260 mmole ; NMP = 30 cc ; t = 6 h sauf (a) 4 h
 P_{CO}=P_{C₂H₄} = 30 bars ; (a) et (b) présence de C₂H₆ en phase gaz

Courbe B5: Influence de l'halogénure de lithium sur la sélectivité



L'iodure semble l'halogénure le mieux adapté à notre réaction. Le chlorure oriente la réaction vers la décarbonylation du Formiate tandis que le bromure favorise sa décarboxylation (cf. graphe B6).

Graphe B6: Comparaison LiI/LiBr



Pour la synthèse de MEC, l'ordre de réactivité des halogénures est donc le suivant :



b) Nature du cation

Nous nous sommes limités à des cations alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+) et organiques ($\text{CH}_3\text{PPh}_3^+$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{PPh}_3^+$, $\text{dppe}(\text{Me})_2^{2+}$), les cations métalliques du type Cu^+ ou Co^{2+} relevant davantage du domaine de mélange de catalyseurs.

Le tableau suivant et la courbe B7 montrent le résultat des tests.

Tableau II.8: Réactivité de divers sels d'iodure

| Test N° | Cation | TTG (%) | Sélectivité molaire (%) | | | | | | | phase gaz $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}_2$ |
|------------|--------------------------------------|------------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|------|-----------------|---|
| | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | |
| 36 | Li^+ | 80,8 | 10,2 | 23,8 | 10 | 30,6 | 11 | 11,3 | 2,4 | 2,9 |
| 37 | Na^+ | 77 | 10 | 25 | 12,3 | 28,8 | 12,2 | 9 | 2,7 | 3,3 |
| 38 | K^+ | 71 | 12 | 23,1 | 10,9 | 26,2 | 12,9 | 12,7 | 2,2 | 2,1 |
| 39 | $\text{CH}_3\text{PPh}_3^+$ | 51 | 3,2 | 33,1 | 13,5 | 40 | 3,7 | 5,6 | 0,7 | 2,4 |
| 40 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{PPh}_3^+$ | 50,2 | 11,7 | 33,3 | 8,3 | 35,5 | 6 | 5 | 0,2 | 1,2 |
| 41 (a) | $(\text{CH}_3)_2\text{dppe}^{2+}$ | 41,9 | 13,4 | 22,3 | 10,3 | 30,8 | 5,8 | 10 | 1,5 | 8,3 |

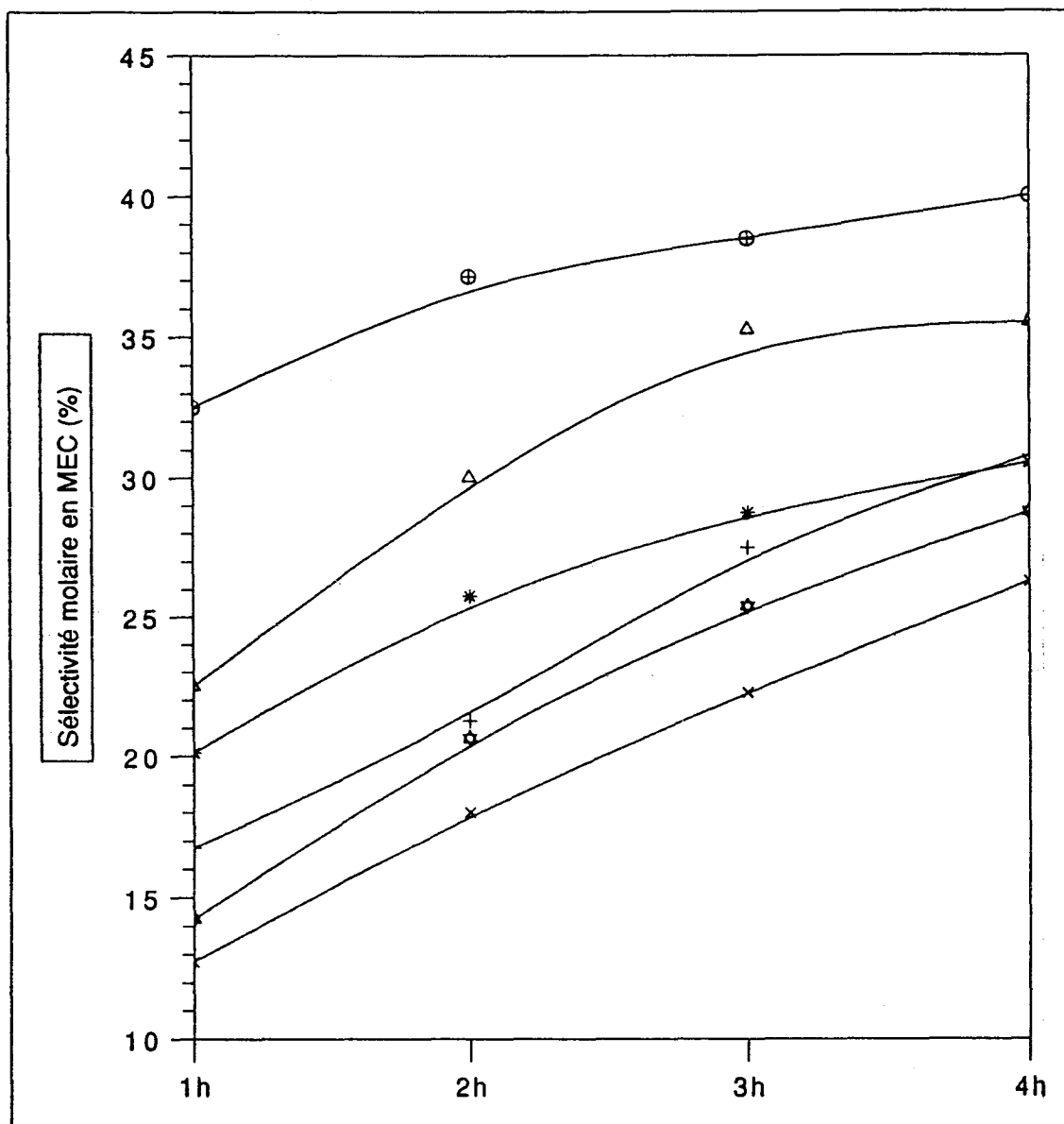
Conditions opératoires :
 $(\text{RhCl}_3, 3\text{H}_2\text{O}) = 0,115$ mmole ; (promoteur) = 3 mmoles
 sauf (a) 1,5 mmoles ; $(\text{HCOOCH}_3) = 130$ mmoles ;
 $\text{NMP} = 30$ cc ; $P_{\text{CO}} = P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 40$ bars ; $T = 180^\circ\text{C}$; $t=4$ h

Les iodures alcalins ne se différencient pas et permettent une plus grande conversion globale que les iodures organiques, contrairement à ce qui a été montré lors de la synthèse de l'acétaldéhyde.

La limitation de la conversion globale dans le cas des iodures organiques reste cependant inexplicable (espèces catalytiques différentes mises en jeu ?)

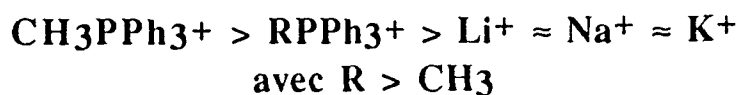
La sélectivité en MEC est meilleure dans le cas des iodures organiques mais semble décroître avec la taille du cation.

Courbe B7: Influence du cation du promoteur iodé sur la sélectivité en MEC



| | | |
|-------|------------------|-------------|
| * KI | * LiI | △ EtPPh3+I- |
| ◆ NaI | + (Me)2dppe2+2I- | ⊕ MePPh3+I- |

Si on privilégie la sélectivité, l'ordre de préférence suivant peut être établi:



II. 2. 2: Les halogénures covalents

Les halogénures covalents et en particulier l'iodure de méthyle sont des promoteurs privilégiés dans les réactions de carbonylation (62).

Dans notre cas, ce type d'agent reste peu actif lorsqu'il est utilisé seul (conversion globale peu élevée, formation d'acétate de méthyle et d'acide acétique). L'ajout de phosphines permet d'atteindre une activité équivalente à celle obtenue dans le cas d'un iodure ionique.

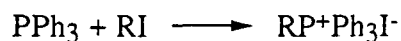
a) Nature de l'iodure d'alkyle

Tableau II.9: Réactivités d'iodures d'alkyle avec addition de triphénylphosphine

| Test N° | iodure | TTG (%) | Sélectivité molaire (%) | | | | | | | phase gaz | |
|------------|---------------------------------|------------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|------|-----------------|--|--|
| | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | C ₂ H ₄ /CO ₂ | |
| 42 | CH ₃ I | 45 | 4,1 | 31,3 | 15,9 | 39,5 | 3,5 | 5,2 | 0,3 | 2 | |
| 43 | C ₂ H ₅ I | 43,2 | 12,5 | 30,9 | 12,1 | 33,5 | 5,7 | 4,8 | 0,5 | 2,1 | |
| 44 | C ₆ H ₅ I | 27,7 | 13,6 | 26,8 | 12,3 | 30,1 | 5,9 | 10,7 | 1,6 | 8 | |

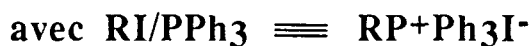
Conditions opératoires :
 (RhCl₃.3H₂O) = 0,115 mmole ; (promoteur) = 3 mmoles
 (HCOOCH₃) = 130 mmoles ; (PPh₃) = 3,2 mmoles
 P_{CO} = P_{C₂H₄} = 40 bars ; T=180°C ; t=4h

La triphénylphosphine agit sur l'iodure covalent pour donner un iodure ionique suivant la réaction de quaternisation (111):



Les activités des iodures covalents associés à une phosphine et de leurs homologues ioniques sont équivalentes car l'association iodure covalent-agent de quaternisation du type triphénylphosphine ou trialkylamine équivaut à un iodure ionique.

Les conclusions sont les mêmes, c'est à dire :



b) Nature de l'agent de quaternisation

Cet agent peut intervenir de 2 façons : il peut agir directement sur le métal en tant que ligand ou se quaterniser avec le promoteur pour engendrer un iodure ionique.

Une série de phosphines et d'amines tertiaires a été testée.

Tableau II.10: Influence de l'agent de quaternisation du promoteur

| Test N° | Agent de quaternisation | TTG (%) | Sélectivité molaire (%) | | | | | | | phase gaz C ₂ H ₄ /CO ₂ |
|------------|----------------------------|------------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|------|-----------------|---|
| | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | |
| 45 | PPh ₃ | 66,3 | 5,3 | 17,6 | 16,3 | 47,8 | 3,1 | 8,3 | 1,4 | 5 |
| 46 | OPPh ₃ | 14,6 | - | 13,4 | 85,3 | - | 1,2 | - | - | 58 |
| 47 | P(OPh) ₃ | 28,5 | 6,3 | 2,6 | 80 | 7,4 | 1,8 | 0,4 | 0,8 | 18 |
| 48 | N(Me) ₃ | 34,1 | 9,2 | 6,2 | 8,6 | 30,7 | 5,7 | 39,6 | - | 3,7 |
| 49 | N(Et) ₃ | 11,4 | 16,2 | 8,7 | 6,8 | 21,4 | 8,7 | 38,1 | - | 14,5 |

Conditions opératoires :
 (RhCl₃,3H₂O) = 0,115 mmole ; (CH₃I) = 3 mmoles
 (HCO₂CH₃) = 130 mmoles ; (agent quat.) = 3,2 mmoles ;
 T= 180°C ; t= 6h ; P_{CO} = P_{C₂H₄} = 40 bars

Il apparaît que seule la phosphine active le système catalytique. Dans le cas des trialkylamines (pouvant donner un sel d'ammonium quaternaire), la synthèse de 3-pentanone devient majoritaire avec cependant une conversion globale moindre.

Nous avons ensuite cherché à savoir si un excès de phosphine pouvait inhiber la réaction, comme dans le cas de la synthèse de l'acétaldéhyde.

Le tableau suivant résume cette étude.

Il est clair que la phosphine n'a pas de propriétés inhibitrices sur la réaction lorsqu'elle est en excès contrairement aux résultats observés lors de la carbonylation réductrice du Formiate.

Tableau II.11: Influence de la quantité de triphénylphosphine

| Test N° | Phosphine libre catalyseur | TTG (%) | Sélectivité molaire (%) | | | | | | | phase gaz C ₂ H ₄ /CO ₂ |
|---------|----------------------------|---------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|------|-----------------|--|
| | | | MeOH | EiCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | |
| 50 | 0 | 61 | 6,1 | 16,1 | 14,6 | 47,9 | 3,3 | 11,2 | 0,6 | 6 |
| 51 | 1/2 | 61,8 | 5,2 | 16,3 | 19,6 | 43,6 | 3,4 | 11,7 | 0 | 6,1 |
| 52 | 4 | 65,5 | 3,5 | 15,7 | 20,6 | 45,4 | 3,5 | 11,3 | 0 | 7,7 |
| 53 | 10 | 65,6 | 2,6 | 17,2 | 16,4 | 47,6 | 3,5 | 12,6 | 0 | 5,1 |
| 54 (a) | 1 | 59,6 | 3,4 | 17,9 | 17,1 | 46,7 | 2,3 | 11,2 | 1,4 | 5,1 |
| 55 (a) | 10 | 58,3 | 7,4 | 16,2 | 20,6 | 40,4 | 2 | 12,2 | 1,2 | 7,9 |
| 56 (b) | 1 | 62,8 | 4,3 | 16,2 | 20,6 | 46,4 | 3,6 | 8,8 | 0 | 3,7 |

Conditions opératoires :

(Rh₂Cl₂(CO)₄) = 0,115 mmoles en atome de Rh sauf (a) RhCl₃.3H₂O ;
 (CH₃P⁺Ph₃I⁻) = 3 mmoles ; (HCO₂CH₃) = 130 mmoles ;
 phosphine ajoutée = PPh₃ sauf (b) PPh₃ + OPPh₃ ; NMP = 30 cc ;
 T = 180°C ; t = 4 h ; P_{CO} = P_{C₂H₄} = 40 bars

La comparaison entre les tests 23 et 50 fait apparaître un problème supplémentaire résidant dans le mode d'agitation utilisé. Cette remarque sera reprise lors de l'étude des pressions partielles.

En conclusion, l'utilisation d'un iodure covalent impose l'addition d'une phosphine permettant un retour au promoteur ionique. L'étude d'un mélange équimolaire des deux types d'halogénures ne nous a pas paru digne d'intérêt.

c) Cas de l'iode moléculaire et de l'iodure d'hydrogène

α. L'iode moléculaire

Seul ou associé à la triphénylphosphine, il est un promoteur de l'hydrocarbonylation du méthanol en acétaldéhyde (112) et de la carbonylation réductrice du Formiate.

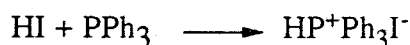
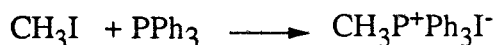
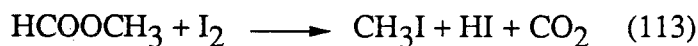
Nos résultats montrent que l'association iode/phosphine est un promoteur convenable pour notre réaction.

Tableau II.12: Activité de l'iode moléculaire

| Test N° | Promoteur | TTG (%) | Sélectivité molaire (%) | | | | | | | phase gaz |
|------------|-----------------------------------|------------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|-----|-----------------|--|
| | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | C ₂ H ₄ /CO ₂ |
| 57 (a) | I ₂ seul | 19,8 | 11,4 | 16,7 | 28,5 | 16,3 | 1,9 | - | 25,2 | 0,4 |
| 58 (b) | I ₂ + PPh ₃ | 53,3 | 8,3 | 17 | 22,3 | 40 | 2,4 | 8,1 | 1,9 | 6,6 |

Conditions opératoires :
 (RhCl₃,3H₂O) = 0,143 mmoles ; (I₂) = 2,07 mmoles (b) PPh₃/I₂ = 4
 (HCO₂CH₃) = 260 mmoles ; NMP = 30 cc ; T = 180°C ;
 t = 4 h ; P_{CO} = P_{C₂H₄} = 40 bars ; (a) et (b) présence de C₂H₆

Son action sur le Formiate et sur le métal du catalyseur permet un retour à un système ionique selon les réactions suivantes :



β. l'iodure d'hydrogène

Associé au rhodium, il catalyse l'isomérisation du Formiate en acide acétique (114). Dans notre cas, utilisé seul, il est totalement inactif dans la synthèse de 2-butanone et favorise la formation d'acétate de méthyle. Associé à une phosphine, il devient comparable aux systèmes ioniques précédemment étudiés.

Tableau II.13: Activité de l'iodure d'hydrogène

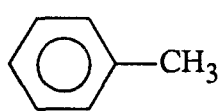
| Test N° | Promoteur | TTG (%) | Sélectivité molaire (%) | | | | | | | phase gaz C ₂ H ₄ /CO ₂ |
|---------|-----------------------|---------|-------------------------|-------|----------------------|-----|----------------------|-----|-----------------|---|
| | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | |
| 59 | HI aqueux | 64 | 24,6 | 20,4 | 47,5 | - | 7,3 | - | - | 18,4 |
| 60 (a) | HI + PPh ₃ | 75 | 12,9 | 26,1 | 15,4 | 35 | 3,1 | 7,5 | - | 1,9 |

Conditions opératoires :
 (RhCl₃.3H₂O) = 0,143 mmoles ; (HI) = 4,1 mmoles (a)PPh₃/HI = 1
 (HCO₂CH₃) = 260 mmoles ; NMP = 30 cc ; T = 180°C ; t = 6 h ;
 P_{CO} = P_{C₂H₄} = 30 bars

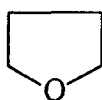
II. 3: LE SOLVANT

La N-méthylpyrrolidone (NMP) intervient comme solvant dans de nombreuses réactions industrielles et en particulier dans les réactions de carbonylation (ex: la carbonylation de l'acétate de méthyle en anhydride acétique (115)), étant donné ses propriétés chimiques (solvant aprotique, faibles toxicité et basicité, forte polarité). C'est surtout le solvant de prédilection de la carbonylation réductrice du Formiate.

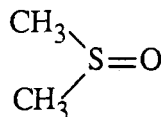
Nous avons tout d'abord testé des solvants usuels de synthèse organique ainsi que le Formiate lui-même:



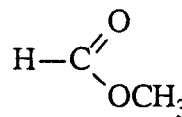
Toluène



THF



DMSO



Formiate de méthyle

Tableau II.14: Etude de quelques solvants

| Test N° | Solvant | TTG (%) | Sélectivité molaire (%) | | | | | | | phase gaz C ₂ H ₄ /CO ₂ |
|---------|----------|---------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|-----|-----------------|---|
| | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | |
| 61 (a) | Toluène | 81 | - | 15,9 | 38,4 | 5,2 | 2,7 | - | 1,4 | 5 |
| 62 | THF | 17 | 77,2 | 5,7 | 9,7 | 3,3 | 4,1 | - | - | 103 |
| 63 (b) | DMSO | 78 | 33 | 6,2 | 44 | 2,3 | - | - | - | 114 |
| 64 | Formiate | 52,8 | - | 33 | 38,3 | 17,9 | 7,2 | 4,8 | 1,9 | 5,1 |
| 65 (c) | Formiate | 54,2 | - | 4,5 | 14,9 | - | 3,1 | 0,2 | - | 123 |

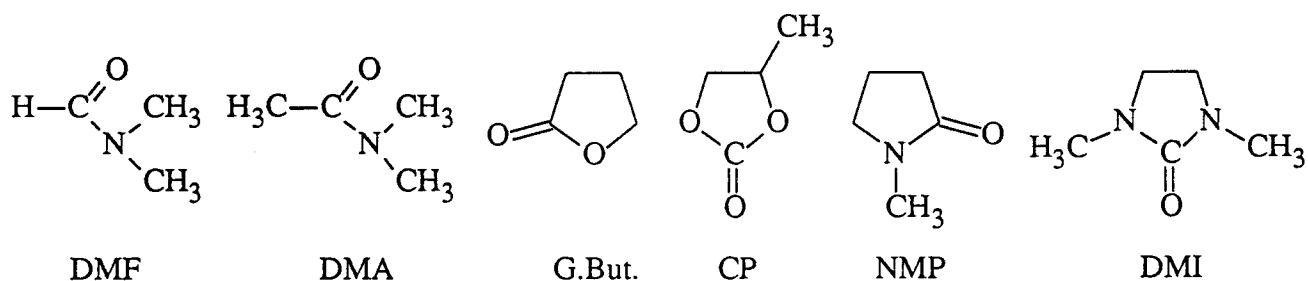
Conditions opératoires :

(RhCl₃,3H₂O) = 0,143 mmoles ; (I₂) = 2,07 mmoles ; PPh₃/I₂ = 4
(c) (LiI) = 4,1 mmoles ; (HCO₂CH₃) = 260 mmoles ; (solvant) = 325 mmoles ; T=180°C ; t=4 h ; P_{CO} = P_{C₂H₄} = 30 bars ; S_{AcOH} = (a) 35,8 ; (b) 14,5 ; (c) 77,3

La décarbonylation, l'homologation voire l'isomérisation du Formiate dominant dans des solvants polaires du type THF ou DMSO ainsi que dans le toluène.

Le Formiate de méthyle, dans le cas d'un promoteur ionique pur, oriente la réaction vers une isomérisation sélective en acide acétique. En utilisant le système I₂/PPh₃, l'homologation en acétate de méthyle devient majoritaire, avec toutefois présence de 2-butanone. La synthèse de MEC est donc possible sans solvant de carbonylation.

De tels solvants ont été essayés, des amides simples (DMF, DMA) aux amides tertiaires cycliques (NMP, DMI) en passant par les lactones (γ-butyrolactone, carbonate de propylène).



Les solvants polaires basiques tels que le DMF ou le DMA sont favorables à la réaction (à l'inverse de l'acétaldéhyde) et ne provoquent pas de décarbonylation du Formiate comme on le supposerait (116). Les lactones sont propices à la formation simultanée d'Acétate de méthyle et de 2-butanone. Les amides tertiaires cycliques semblent avoir l'avantage d'accentuer la vitesse de réaction.

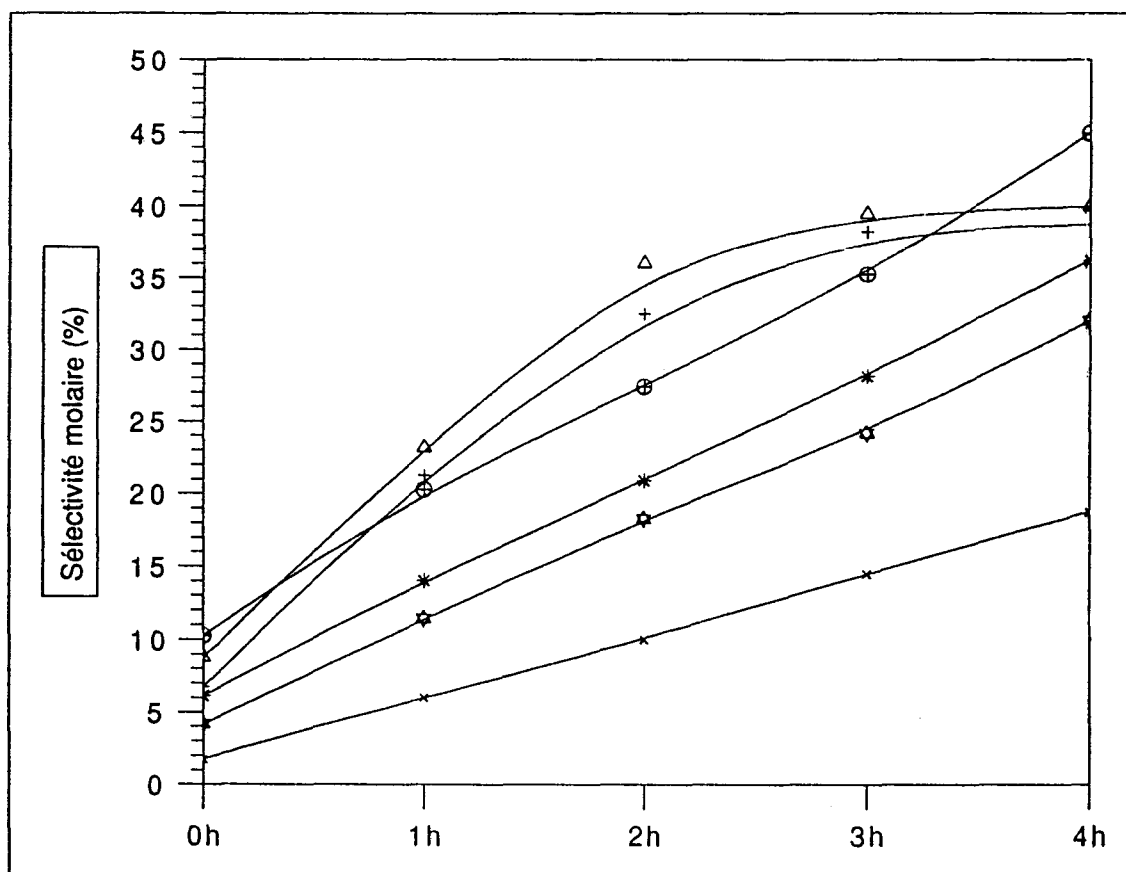
Tableau II.15: Etude de solvants de type amide/lactone

| Test N° | Solvant | TTG (%) | Sélectivité molaire (%) | | | | | | | phase gaz C ₂ H ₄ /CO ₂ |
|---------|-----------------|---------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|------|-----------------|---|
| | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | |
| 66 | DMF | 45 | - | 21,5 | 13,8 | 45,1 | 6,9 | 12,7 | - | 3,8 |
| 67 | DMA | 41 | 3 | 27,3 | 19,2 | 36,2 | 7,4 | 6,9 | - | 3,1 |
| 68 (a) | γ butyrolactone | 46,6 | 4 | 12,4 | 29 | 18,9 | 14,2 | 10 | 11,5 | 1,3 |
| 69 | CP | 45 | - | 25,4 | 26,8 | 32 | 4,5 | 10,9 | - | 3,7 |
| 70 (b) | DMI | 49,2 | 9,5 | 16,8 | 22,7 | 38,7 | 2,8 | 7,7 | 1,8 | 6,9 |
| 71=58 | NMP | 53,3 | 8,3 | 17 | 22,3 | 40 | 2,4 | 8,1 | 1,9 | 6,6 |

Conditions opératoires :

(RhCl₃,3H₂O) = 0,143 mmoles ; (I₂) = 2,07 mmoles ; PPh₃/I₂ = 4
 (HCO₂CH₃) = 260 mmoles ; (solvant) = 325 mmoles ; T=180°C ;
 t=4 h ; P_{CO} = P_{C₂H₄} = 30 bars ; (a) et (b) présence de C₂H₆

Courbe B8: Influence du solvant sur la sélectivité en MEC



* CP ⊛ γ.B. * DMA + DMI △ NMP ⊕ DMF

Ceci est vraisemblablement dû plus à une question de solubilité des gaz de réaction qu'à une intervention directe du solvant dans le cycle catalytique.

Cette étude montre donc que la synthèse de la MEC est réalisable dans la plupart des solvants de carbonylation (alors que la synthèse de l'acétaldéhyde nécessitait un solvant exclusif) ce qui semble exclure un effet de solvant particulier.

II. 4. GAZ DE REACTION:

A titre indicatif, deux tests ont été réalisés en substituant au monoxyde de carbone, d'abord un mélange équimolaire CO/H₂ puis du gaz d'acierie.

Tableau II.16: Influence de la nature du CO introduit

| Test N° | Gaz de réaction (bar) | TTG (%) | Sélectivité molaire (%) | | | | | | | phase gaz | |
|------------|--------------------------|------------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|------|-----------------|--|--|
| | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | C ₂ H ₄ /CO ₂ | |
| 72 (a) | CO/H ₂ (30) | 83,3 | 36,3 | 13,6 | 11,1 | 13,1 | 2,4 | 19 | 4,5 | 2,3 | |
| 73 | gaz acierie (30) | 84,3 | 9,4 | 18,6 | 15 | 23,7 | 8,6 | 23,6 | 1,1 | 2,2 | |

Conditions opératoires :

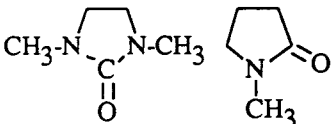
(RhCl₃.3H₂O) = 0,115 mmoles ; (LiI) = 0,6 mmole ; HCO₂CH₃ = 81 mmoles ; T=180°C ; t=6 h ; NMP = 30 cc ; P_{C₂H₄} = 30 bars ;
(a) présence de C₂H₆

Notre réaction ne nécessite pas de monoxyde de carbone pur, le gaz d'acierie pouvant convenir.

De plus, dans nos conditions, seule une faible teneur en hydrogène semble favoriser l'hydroformylation et la synthèse de DEC (la teneur en H₂ du gaz d'acierie n'excède pas 5%). Pour un mélange équimolaire CO/H₂, une forte décarbonylation du Formiate ainsi qu'une hydrogénation partielle de l'oléfine sont observées.

II. 5: CONCLUSION

Les principaux résultats sont résumés dans le tableau suivant :

| CATALYSEUR | PROMOTEUR | SOLVANT |
|---|--|---|
| <p>- à base de Rhodium :</p> <p>RhCl₃, Rh₆(CO)₁₆, Rh₄(CO)₁₂, Rh₂Cl₂(CO)₄, RhCl(CO)₂ avec L = phosphine</p> | <p>- halogénures ioniques A⁺X⁻</p> <p>A⁺ = Li⁺ ou CH₃P⁺Ph₃ X⁻ = I⁻, Br⁻, Cl⁻</p> <p>CH₃P⁺Ph₃ > Li⁺ I⁻ > Br⁻ > Cl⁻</p> | <p>- AMIDES</p> <p>- LACTONES</p> <p>En particulier, les amides N-Substituées cycliques du type NMP ou DMI:</p> |
| <p>- à base de Palladium :</p> <p>PdCl₂(PPh₃)₂</p> | <p>- iode moléculaire + triphénylphosphine</p> <p>I₂/PPh₃</p> |  |
| <p>- à base de Ruthénium :</p> <p>RuCl₃, Ru₂Cl₂(CO)₄</p> <p>Rh > Pd > Ru</p> | <p>- iodure covalent + triphénylphosphine</p> <p>RI/PPh₃ (1/1) = RP⁺Ph₃I⁻</p> | |

Cependant, par rapport à la synthèse de l'acétaldéhyde, des différences apparaissent :

* l'introduction de l'éthylène perturbe le système catalytique, faisant apparaître des réactions secondaires souvent non négligeables : hydroformylation, méthoxycarbonylation, synthèse de diéthylcétone, décarbonylation, homologation en acétate de méthyle.

De ce fait, la sélectivité en MEC est peu élevée

* un excès de triphénylphosphine n'inhibe pas la réaction.

* certains solvants (DMF, DMA, Carbonate de propylène) inactifs lors de la synthèse de l'acétaldéhyde sont actifs dans notre cas: Le rôle du solvant semble donc nettement moins apparent que lors de la carbonylation réductrice du Formiate.

Les constituants du système catalytique ayant été déterminés, nous allons étudier dans le chapitre suivant leur proportion molaire en vue d'optimiser notre réaction.

CHAPITRE III
OPTIMISATION

Le chapitre précédent nous a permis de déterminer le système catalytique le plus approprié à notre réaction : un catalyseur à base de Rhodium ($\text{RhCl}_3, 3\text{H}_2\text{O}$), un promoteur iodé ionique ($\text{CH}_3\text{P}^+\text{Ph}_3\text{I}^-$), un solvant aprotique polaire de type amide cyclique (NMP).

La synthèse de 2-butanone à partir de Formiate de méthyle se caractérise par un nombre important de paramètres : concentration en catalyseur, promoteur et substrat, pression partielle en CO et C_2H_4 , température et à un degré moindre la quantité de solvant utilisé.

Il est nécessaire de rappeler que l'étude de ces différents paramètres et les conclusions qui en découlent ne sont valables que pour le système catalytique choisi au préalable.

Nous avons donc étudié l'influence de chaque paramètre sur la réaction en nous basant sur les grandeurs Sélectivité molaire en MEC et vitesse de rotation.

III. 1: ETUDE DES PARAMETRES :

III. 1. 1: Concentration en catalyseur :

Le tableau suivant montre l'influence de la variation de la concentration en $\text{RhCl}_3, 3\text{H}_2\text{O}$:

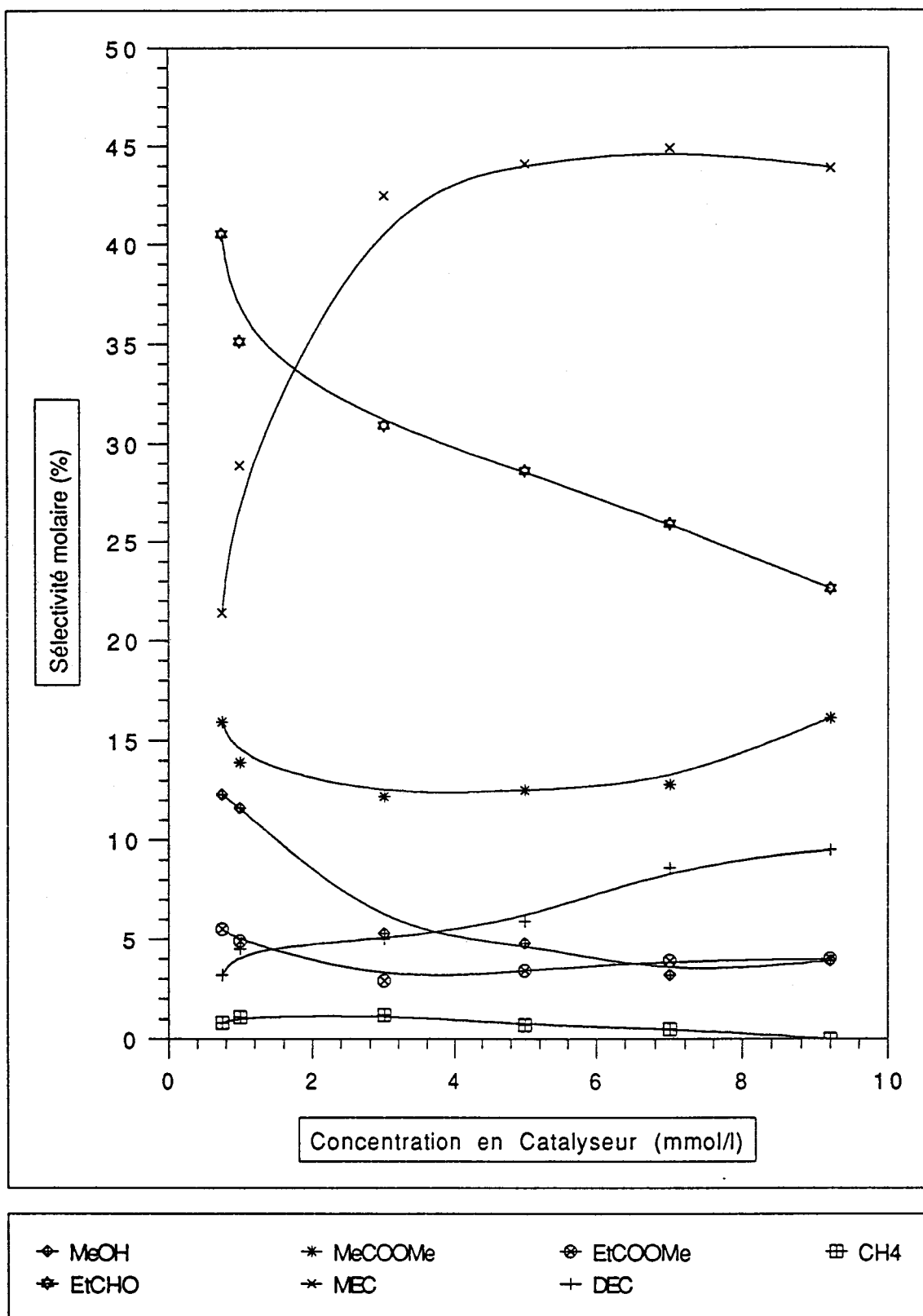
| Test N° | Concentra. Rh mmol/l | TTG (%) | VR (h^{-1}) | Sélectivité molaire (%) | | | | | | | phase gaz $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}_2$ |
|---------|----------------------|---------|------------------------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|-----|-----------------|--|
| | | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | |
| 74 | 0,75 | 16,2 | 30,7 | 12,3 | 40,5 | 15,9 | 21,4 | 5,5 | 3,2 | 0,8 | 9 |
| 75 | 1 | 22,1 | 52,7 | 11,6 | 35,1 | 13,9 | 28,9 | 4,9 | 4,5 | 1,1 | 5,4 |
| 76=2 | 3 | 55 | 53,1 | 5,3 | 30,9 | 12,2 | 42,5 | 2,9 | 5 | 1,2 | 2,1 |
| 2 | 5 | 52,2 | 43,3 | 4,8 | 28,6 | 12,5 | 44,1 | 3,4 | 5,9 | 0,7 | 1,5 |
| 77 | 7 | 53,6 | 28,2 | 3,2 | 25,9 | 12,8 | 44,9 | 3,9 | 8,6 | 0,5 | 2,7 |
| 78 | 9,2 | 57,1 | 22,3 | 3,9 | 22,6 | 16,1 | 43,9 | 4 | 9,5 | - | 3,1 |
| 79 | | | | | 78 | | | | | | |

Conditions opératoires :
 $(\text{CH}_3\text{P}^+\text{Ph}_3\text{I}^-) = 3$ mmoles ; $(\text{HCO}_2\text{CH}_3) = 130$ mmoles ; $P_{\text{CO}} = P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 40$ bars
 $T = 180^\circ\text{C}$; $t = 4$ heures ; (NMP) = 30 cc.

Tableau III.1: Concentration en catalyseur

Au delà d'une concentration en Rh de 3 mmole/l, la sélectivité en MEC plafonne et la vitesse de réaction diminue (cf courbes C9 - C10).

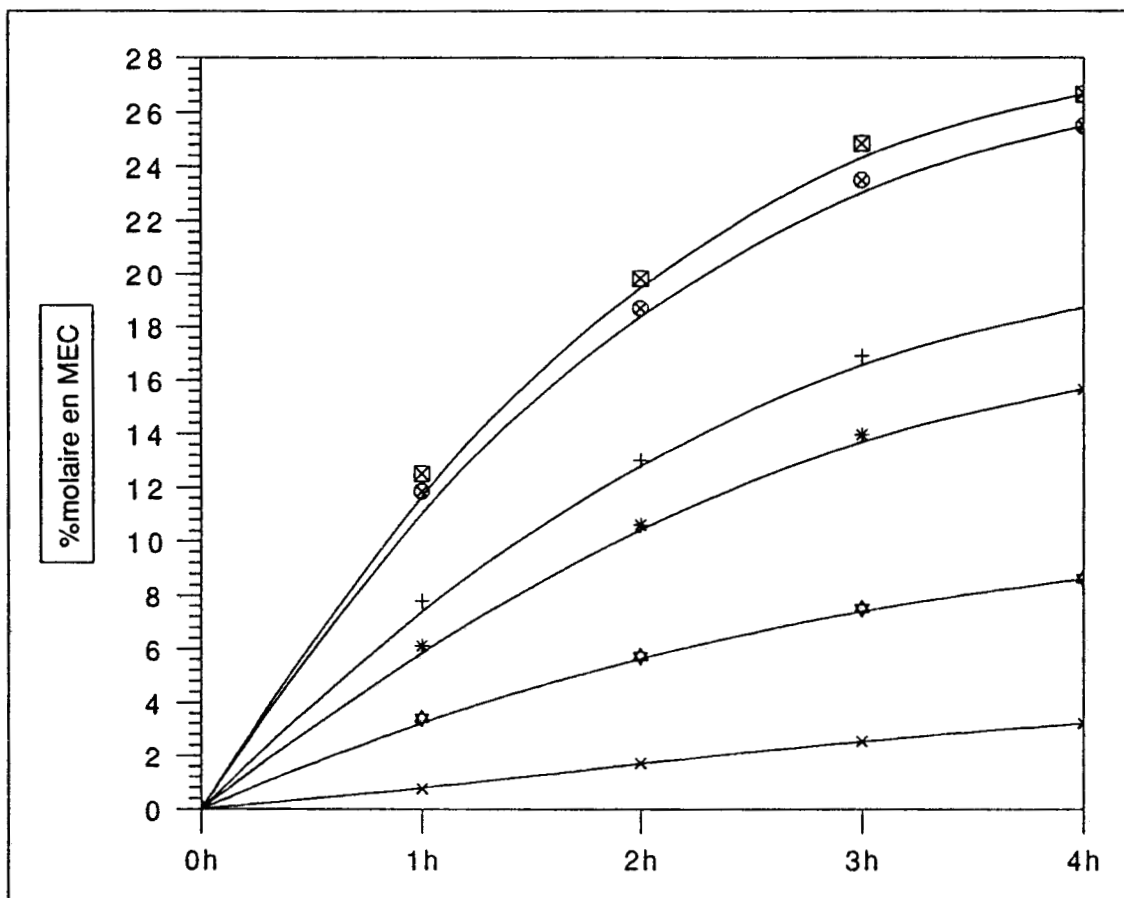
Courbe C9: Etude à différentes teneurs en Rh



Dans notre domaine d'étude, l'hydroformylation et la décarbonylation du Formiate sont prépondérantes pour une concentration en Rh inférieure à 1mmol/l.

Au delà de 7 mmol/l, la formation d'acétate de méthyle et de diéthylcétone augmente.

Courbe C10: Influence de la teneur en Rh sur le % molaire en MEC



| | | |
|---------------|------------|--------------|
| * 0,75 mmol/l | * 3 mmol/l | ⊗ 7 mmol/l |
| ⊕ 1 mmol/l | + 5 mmol/l | ⊠ 9,2 mmol/l |

III. 1. 2: Concentration en promoteur :

Le promoteur utilisé est $\text{CH}_3\text{P}^+\text{Ph}_3\text{I}^-$. La concentration en Rh est fixée à 3 mmol/l, la variation en iodure s'effectue toujours avec les autres paramètres fixes. Etant donné l'importance de l'influence de ce paramètre, nous avons effectué un nombre de tests important.

Le tableau suivant et la courbe n°C11 montrent que la concentration en iodure influe fortement sur l'orientation de la réaction.

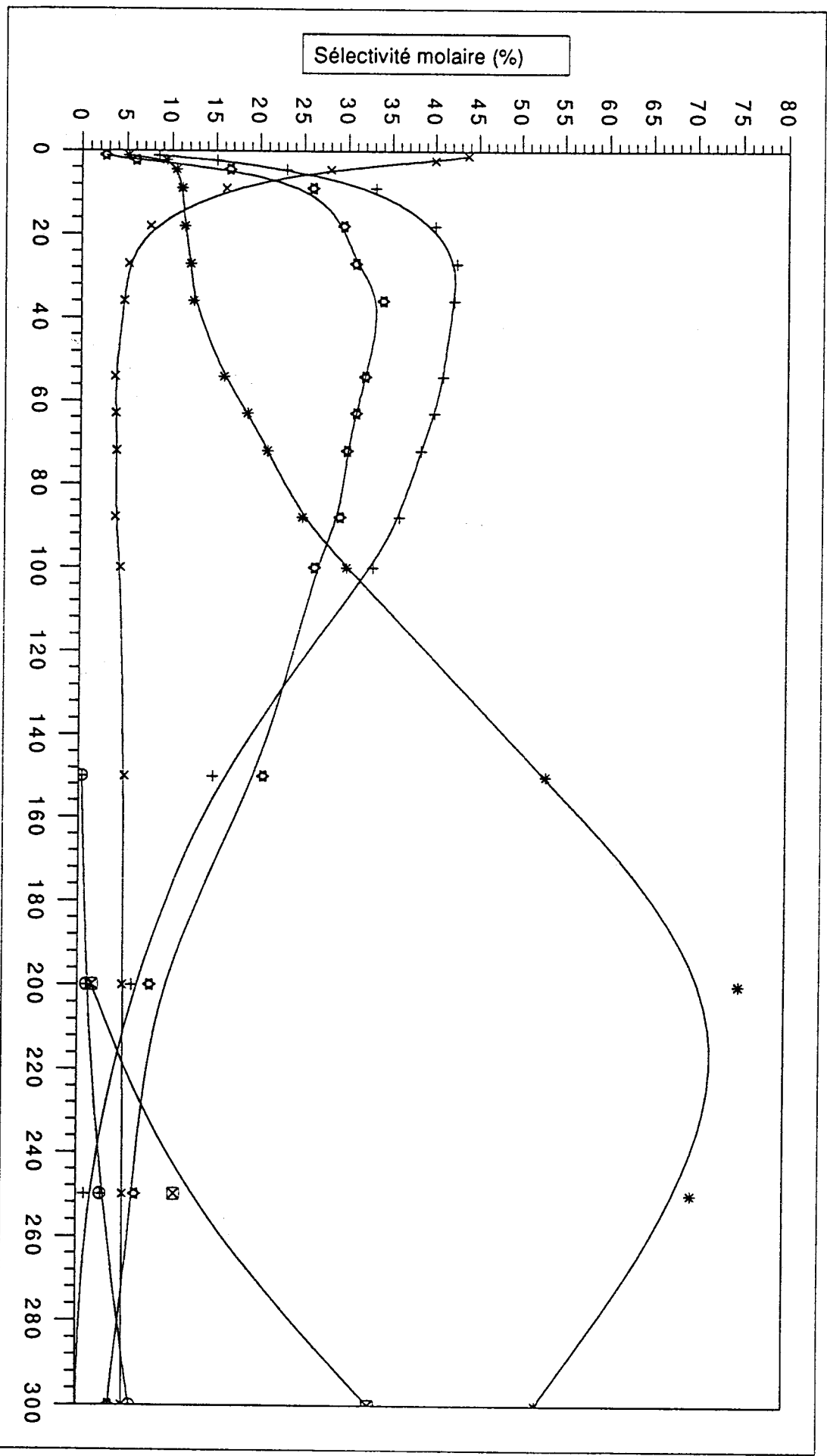
Pour une concentration inférieure à 30 mmole/l, la décarbonylation en CH_3OH et la formation de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$ sont majoritaires. Entre 30 et 300 mmole/l, la synthèse de $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ est prépondérante avec l'hydroformylation comme réaction secondaire principale

| Test n° | rapport I/Rh | TTG (%) | Vitesse de cycle (h ⁻¹) | Sélectivité Molaire (%) | | | | | | | | | | Phase gaz C ₂ H ₄ /CO ₂ |
|---------|--------------|---------|-------------------------------------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|------|-------------------|------|-----------------|-------|--|
| | | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₃ I | AcOH | CH ₄ | | |
| 80 | 1,15 | 5,6 | 1,3 | 43,8 | 2,6 | 5,2 | 8,5 | 2,1 | 37,8 | - | - | 0 | 30,5 | |
| 81 | 2,3 | 15 | 6,2 | 40 | 6 | 9,4 | 15,1 | 4,7 | 24,8 | - | - | 0 | 27 | |
| 82 | 4,5 | 28 | 17,7 | 28 | 16,6 | 10,5 | 23 | 5,1 | 16,5 | - | - | 0,3 | 14,2 | |
| 83 | 9 | 46,2 | 42 | 16,2 | 26 | 11,2 | 33,1 | 2,7 | 10,8 | - | - | 0,5 | 5,1 | |
| 84 | 18 | 47,7 | 52,4 | 7,7 | 29,5 | 11,5 | 40 | 2,9 | 7,6 | - | - | 0,8 | 1,9 | |
| 85 | 27 | 55 | 53,1 | 5,3 | 30,9 | 12,2 | 42,5 | 2,9 | 5 | - | - | 1,2 | 2,1 | |
| 86 | 36 | 45,1 | 54 | 4,8 | 34 | 12,5 | 42,2 | 1,5 | 3,5 | - | - | 1,5 | 1,7 | |
| 87 | 54 | 51,5 | 58 | 3,8 | 32 | 16 | 41 | 3,6 | 2,5 | - | - | 1,1 | 1,9 | |
| 88 | 63 | 57,8 | 63,5 | 3,9 | 31 | 18,7 | 40 | 3 | 2,4 | - | - | 1 | 2 | |
| 89 | 72 | 65,5 | 67,2 | 4 | 30 | 21 | 38,5 | 3,1 | 2,4 | - | - | 0,9 | 2,5 | |
| 90 | 88 | 70,1 | 69,3 | 3,9 | 29,2 | 25 | 36 | 3 | 2,3 | - | - | 1 | 2,6 | |
| 91 | 100 | 84,3 | 76,4 | 4,5 | 26,4 | 30 | 33 | 2,9 | 2,2 | - | - | 1 | 4,9 | |
| 92 | 150 | 75,2 | 31 | 5,1 | 20,7 | 53,2 | 15 | 3,2 | 1,6 | 0,4 | - | 0,8 | 21 | |
| 93 | 200 | 55,2 | 9,1 | 5 | 8 | 75 | 6 | 3 | 0,5 | 1 | 15 | 0,9 | 133 | |
| 94 | 250 | 57,9 | 1,4 | 5,2 | 6,5 | 69,8 | 0,9 | 3 | 0,2 | 2,7 | 10,9 | 0,7 | > 200 | |

Conditions Opératoires :
 (RhCl₃, 3H₂O) = 0,115 mmoles ; (HCOOCH₃) = 130 mmoles ;
 P_{co} = P C₂H₄ = 40 bars ; T = 180°C ; t = 4 heures ; (NMP) = 30 cc

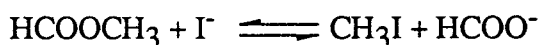
Tableau C14: Concentration en promoteur

Courbe C11: influence du rapport Promoteur/Catalyseur



Au delà de 300 mmol/l, la formation d'acétate de méthyle augmente sensiblement entraînant une baisse de la sélectivité en MEC. A partir de 450 mmole/l, l'iodure de méthyle libre est détectable en CPV, induisant l'isomérisation du Formiate en acide acétique.

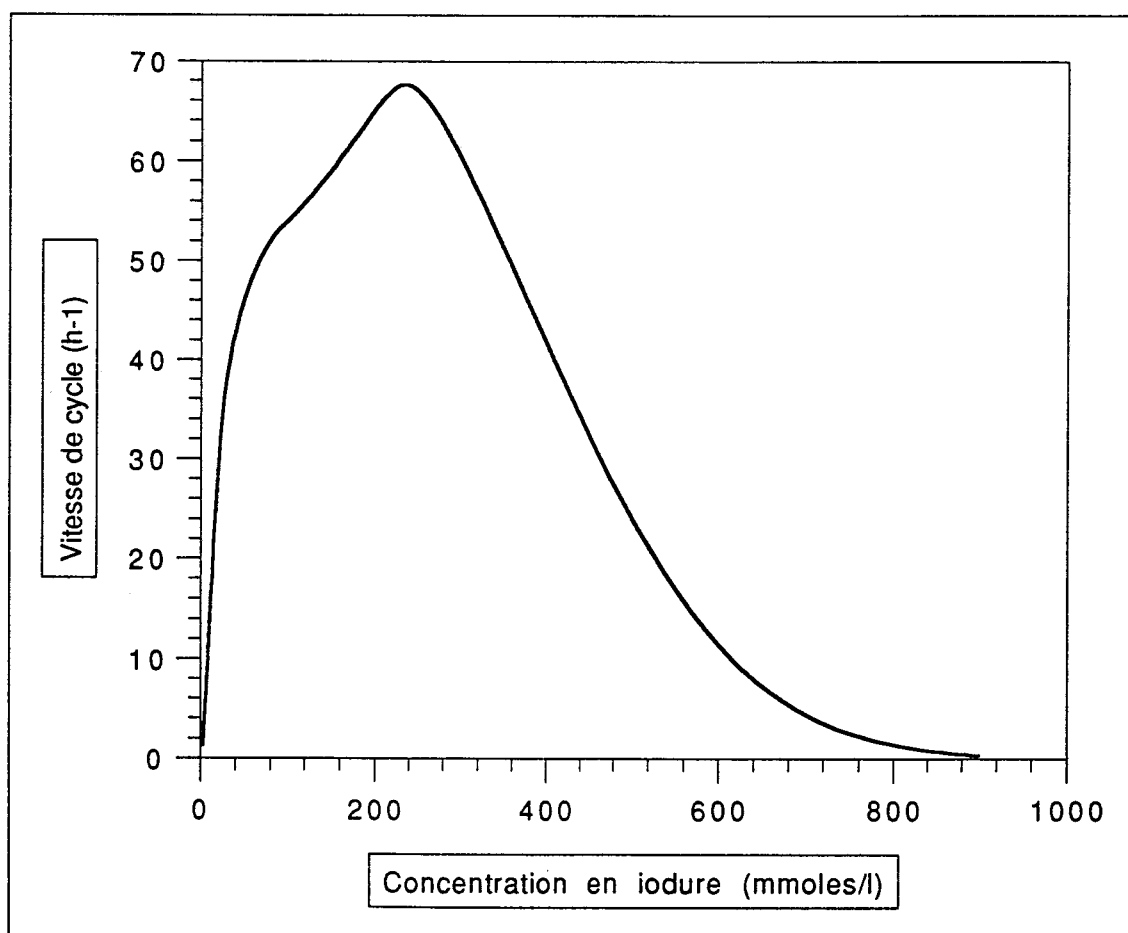
En dehors de son action sur le métal du catalyseur, l'iodure est le facteur essentiel du clivage du Formiate lors de la réaction d'halolyse :



Une trop faible concentration en iodure nuit à l'activité, favorisant alors la décarbonylation en méthanol qui est une source potentielle d'hydrogène (avec le Formiate) pour la synthèse de DEC.

Une trop forte concentration entraîne un fort taux en iodure de méthyle favorable à l'isomérisation en acide acétique.

Courbe C12: Influence du taux d'iodure sur la vitesse de cycle



Il nous faut donc travailler dans un domaine de concentration en iodure intermédiaire, en constatant qu'une variation du taux d'iodure semble entraîner une modification d'orientation de réaction.

III. 1. 3: Concentration en substrat et quantité de solvant :

Cette étude est délicate dans le mesure où faire varier la quantité de solvant et de substrat modifie les concentrations en catalyseur et en promoteur. L'étude précédente nous a permis de situer une zone de rapport molaire promoteur/catalyseur favorable à la réaction.

L'étude suivante a donc été menée en maintenant ce rapport constant.

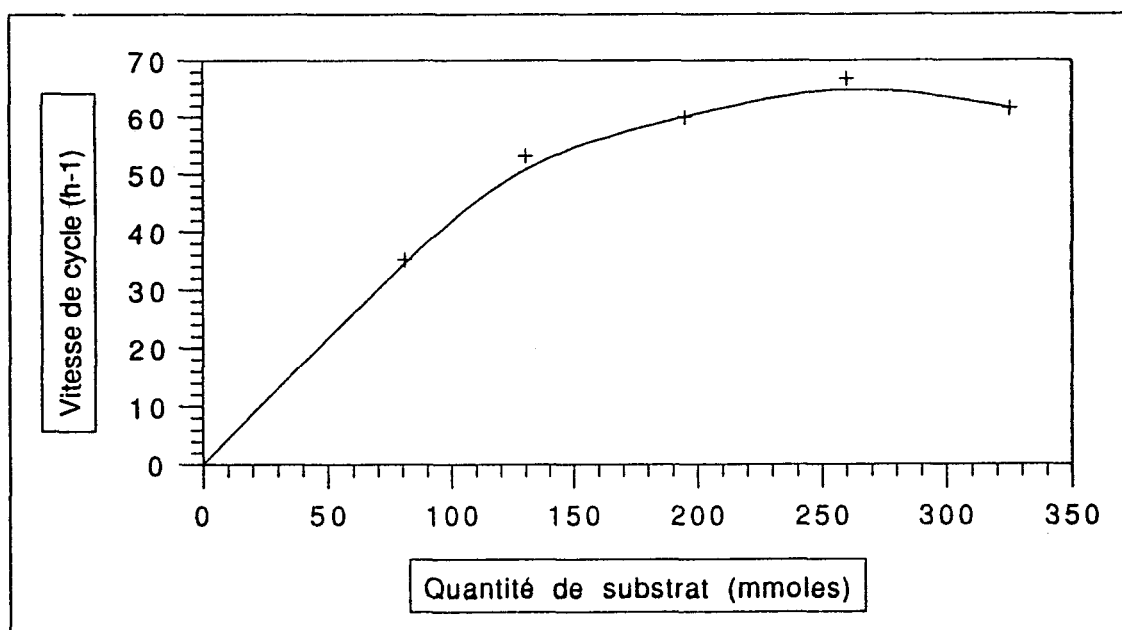
a) Concentration en Formiate :

| Test n° | mmoles substrat | TTG (%) | VR (h ⁻¹) | Sélectivité molaire (%) | | | | | | | phase gaz C ₂ H ₄ /CO ₂ |
|---------|-----------------|---------|-----------------------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|-----|-----------------|--|
| | | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | |
| 95 | 81 | 71 | 35,2 | 8,1 | 28,2 | 12 | 41,8 | 2,6 | 5,9 | 1,4 | 4,3 |
| 96=22 | 130 | 55 | 53,1 | 5,3 | 30,9 | 12,2 | 42,5 | 2,9 | 5 | 1,2 | 2,1 |
| 97 | 195 | 38 | 60 | 6 | 30 | 14 | 38,7 | 4,6 | 5 | 1,7 | 1,9 |
| 98 | 260 | 38,3 | 66,8 | 9 | 28,2 | 17,5 | 32,1 | 7 | 4,6 | 1,6 | 1,4 |
| 99 | 325 | 39 | 61,5 | 11,3 | 24,9 | 24 | 23,2 | 10 | 4,8 | 1,8 | 1,3 |

conditions opératoires :
 (RhCl₃, 3H₂O) = 0,115 mmole ; (CH₃P⁺Ph₃I⁻) = 3 mmoles
 (NMP) = 30 cc ; P_{co} = P_{C₂H₄} = 40 bars ; T = 180°C ; t = 4 heures.

Tableau III.3: concentration en substrat

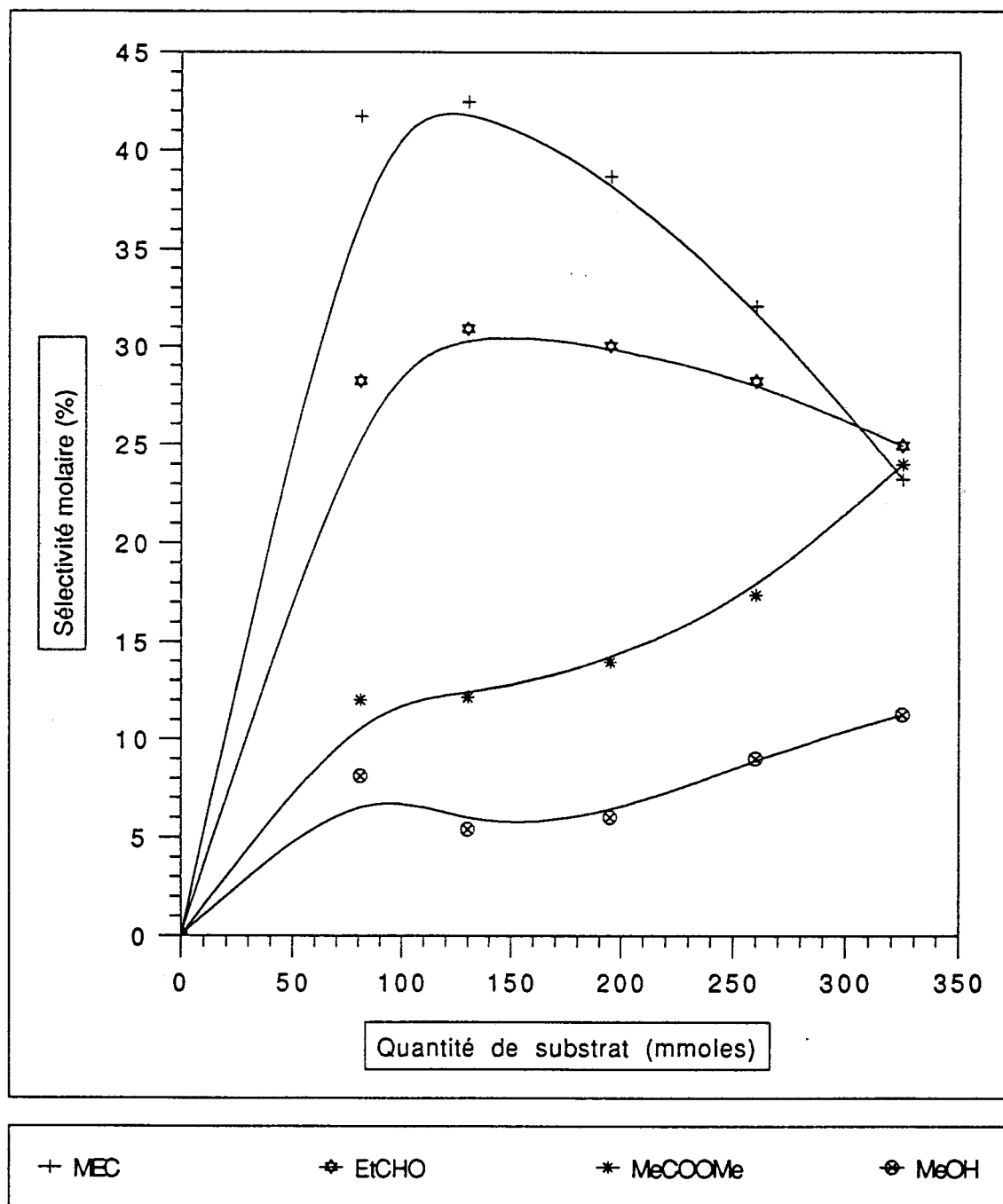
Courbe C13: Influence de la quantité de substrat sur le Turnover



La vitesse de cycle croît avec la quantité de Formiate introduit.(cf. courbe C13)

Cependant, au-delà d'une certaine concentration correspondant à un rapport volumique solvant/substrat inférieur à 2, la synthèse d'acétate de méthyle prend le pas sur les autres réactions et l'activité du système baisse (cf. courbe C14)).

Courbe C14: Influence de la quantité de substrat sur la sélectivité



Pour les quantités de catalyseur, promoteur et solvant fixées, il convient d'opter pour une concentration en substrat faible (inférieure à 5 mmole/l).

b) Quantité de solvant :

Bien qu'un effet de solvant très marqué n'ait pu être mis en évidence, l'amide tertiaire N-substitué paraît le solvant le plus approprié à notre réaction :

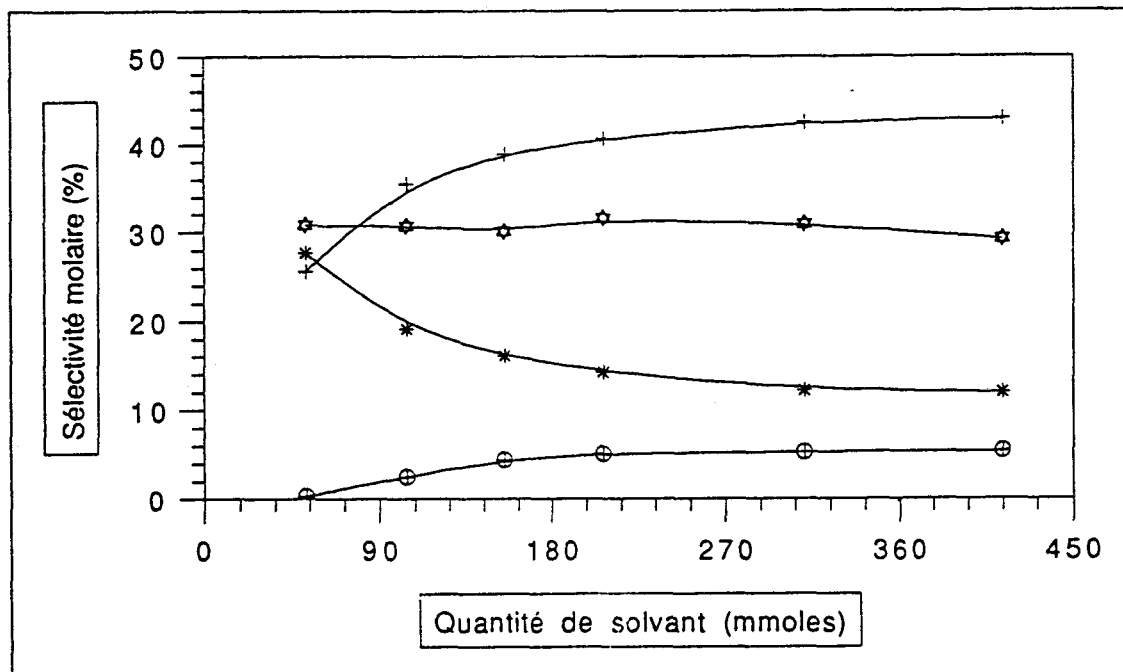
| Test n° | mmoles solvant | TTG (%) | VR (h ⁻¹) | Sélectivité molaire (%) | | | | | | | phase gaz C ₂ H ₄ /CO ₂ |
|---------|----------------|---------|-----------------------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|-----|-----------------|--|
| | | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | |
| 100 | 52 | 33,2 | 23,2 | 0,3 | 30,8 | 27,7 | 25,6 | 12,2 | 3,4 | - | 7 |
| 101 | 104 | 43,6 | 43,8 | 2,5 | 30,7 | 19,1 | 35,5 | 8 | 3,7 | 0,4 | 3,1 |
| 102 | 155 | 49,7 | 48,5 | 4,4 | 30,1 | 16,1 | 38,9 | 5,7 | 4,5 | 0,3 | 2,4 |
| 103 | 207 | 53,8 | 50,5 | 5,1 | 31,5 | 14,2 | 40,6 | 3,5 | 4,9 | 0,2 | 2,6 |
| 104 | 311 | 55 | 53,1 | 5,3 | 30,9 | 12,2 | 42,5 | 2,9 | 5 | 1,2 | 2,1 |
| 105 | 414 | 56,1 | 55 | 5,4 | 29,2 | 12 | 42,9 | 2,8 | 5,7 | 2 | 2,6 |

Conditions opératoires :

(HCOOCH₃) = 130 mmoles ; (RhCl₃, 3H₂O) = 0,115 ; (CH₃P⁺Ph₃I⁻) = 3 mmoles
 Pco = PC₂H₄ = 40 bars ; t = 4 heures ; T = 180°C.

Tableau III.4: Influence de la quantité de solvant

Courbe C15: influence de la quantité de solvant sur la sélectivité.



+ MEC

⊕ EtCHO

* MeCOOMe

⊖ MeOH

La quantité de solvant utilisé influe sur la réaction, ne serait ce que parce qu'elle détermine les concentrations relatives des autres constituants.

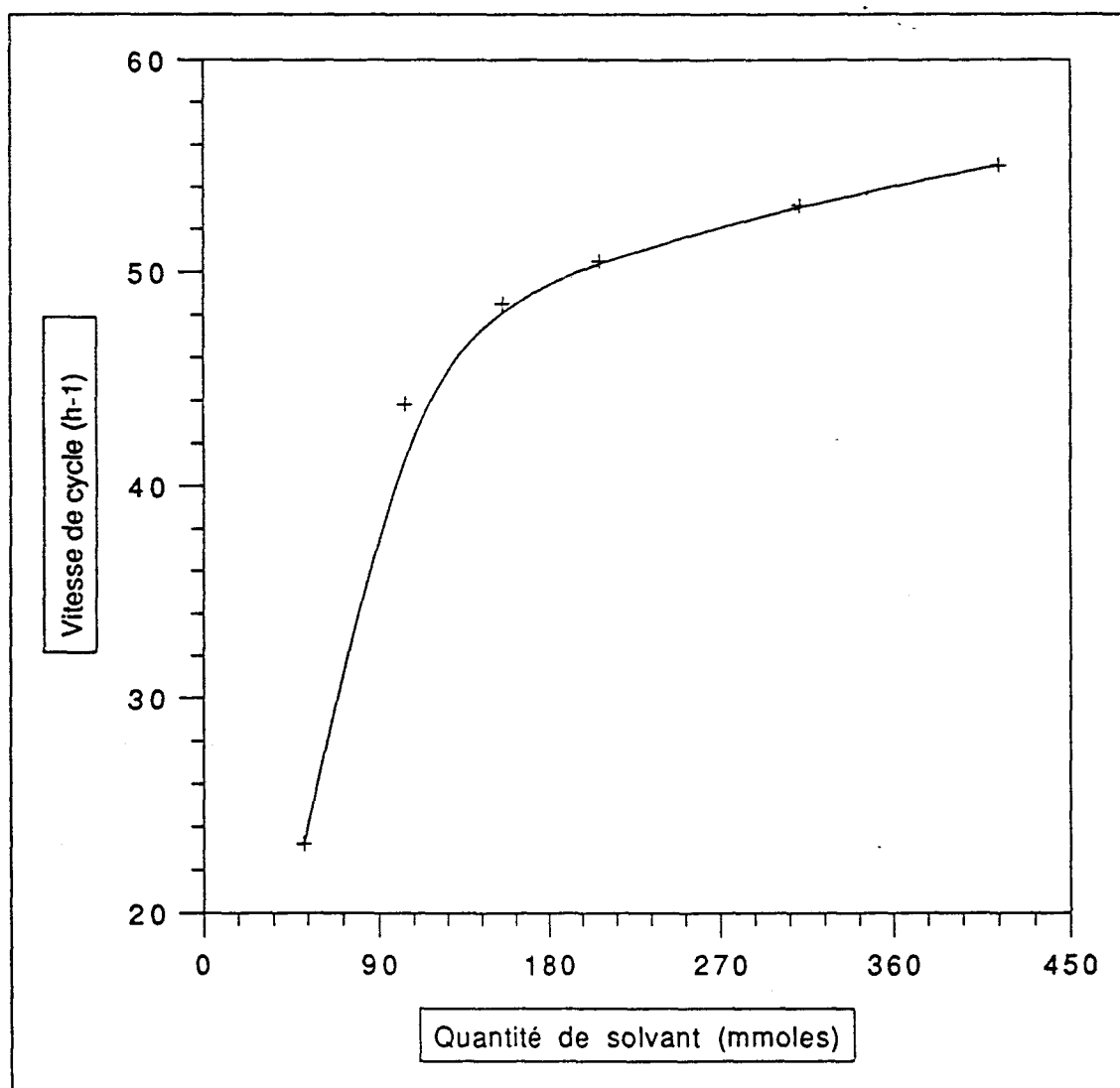
En outre, des problèmes d'ordre physique peuvent être soulevés:

- Mauvaise solubilisation des constituants solides pour une faible quantité de solvant.
- Modification de la quantité de gaz introduit et dissous.
- Régulation de température et prise d'essai délicates.

Comme précédemment, les formations d'acétate de méthyle et de propionate de méthyle sont favorisées pour un rapport volumique solvant/substrat inférieur à 2.

La variation de quantité de solvant affecte peu la synthèse de cétone et l'hydroformylation (cf courbes C15-16).

Courbe C16: Influence de la quantité de solvant sur le Turnover



III. 1. 4: Pressions partielles :

Notre réaction nécessite l'utilisation conjointe de CO et C₂H₄. Pour étudier l'influence de leur pression partielle, deux études ont été menées pour chaque gaz, à basse (20 bar) puis haute (40 bar) pression partielle pour l'autre gaz.

Etant donné le nombre de tests, 2 réacteurs ont été nécessaires, à mode d'agitation différent, (magnétique et mécanique), ce qui constitue un nouveau paramètre pour la réaction et entraîne des différences notables (tests 22 et 107 en théorie identiques).

a) $P_{C_2H_4} = 40$ bar fixes, agitation mécanique :

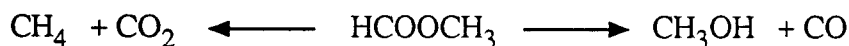
| Test n° | Pco (bar) | TTG (%) | VR (h ⁻¹) | Sélectivité molaire (%) | | | | | | | phase gaz | |
|---------|-----------|---------|-----------------------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|-----|-----------------|--|--|
| | | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | C ₂ H ₄ /CO ₂ | |
| 106 | 50 | 40,4 | 36,9 | 7,6 | 37,5 | 14,5 | 30,3 | 5,8 | 3,8 | 0,5 | 3,6 | |
| 107 | 40 | 73,1 | 39,5 | 5,3 | 30,3 | 27,5 | 23,4 | 6,6 | 5,7 | 1,2 | 2,5 | |
| 108 | 30 | 75,9 | 44,7 | 6,8 | 27 | 31,3 | 21,5 | 5,9 | 6,3 | 1,2 | 0,2 | |
| 109 | 20 | 81,5 | 39,8 | 9,8 | 24 | 35,4 | 17,8 | 4,9 | 5,3 | 2,8 | 1,9 | |
| 110(a) | 10 | 86,1 | 35 | 12,8 | 7,7 | 39,3 | 14,8 | 5,2 | 4,1 | 6,3 | 3,1 | |
| 111 | 0 | 55,5 | 5,5 | 34,2 | 2,9 | 2,1 | 7,4 | 3,1 | 0,2 | 50,1 | 1,9 | |

Conditions opératoires:

(RhCl₃, 3H₂O) = 0,115 mmoles ; (CH₃P⁺Ph₃I⁻) = 3 mmoles ; (HCOOCH₃) = 130 mmoles ; (NMP) = 30 cc ; T = 180°C ; t = 4 heures ; (a) S_{CH₃I} = 0,5 ; S_{AcOH} = 9,3 ; présence de C₂H₆.

Tableau III.5: Influence de la pression partielle en CO (P_{C₂H₄} = 40 bar)

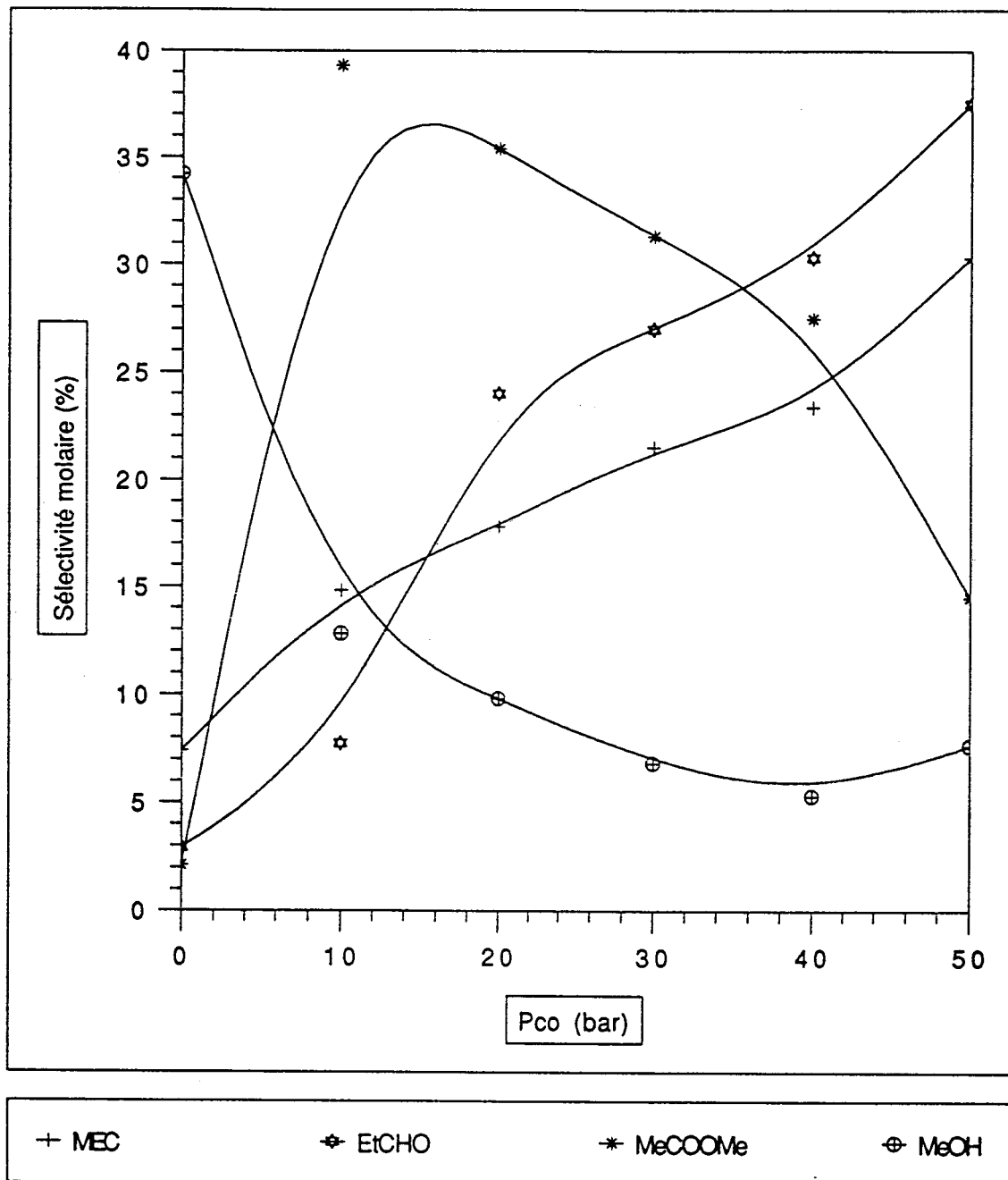
On constate qu'une faible pression (< 10 bar) favorise la formation d'acétate de méthyle voire d'acide acétique, ainsi que la décarbonylation et la décarboxylation du Formiate:



L'hydroformylation nécessite une pression en CO assez élevée (>20 bar).

La sélectivité de notre réaction augmente en fonction de la pression en CO. Toutefois, la vitesse de cycle et la conversion globale baissent au delà de 40 bar en CO (cf courbes C17-18-18bis).

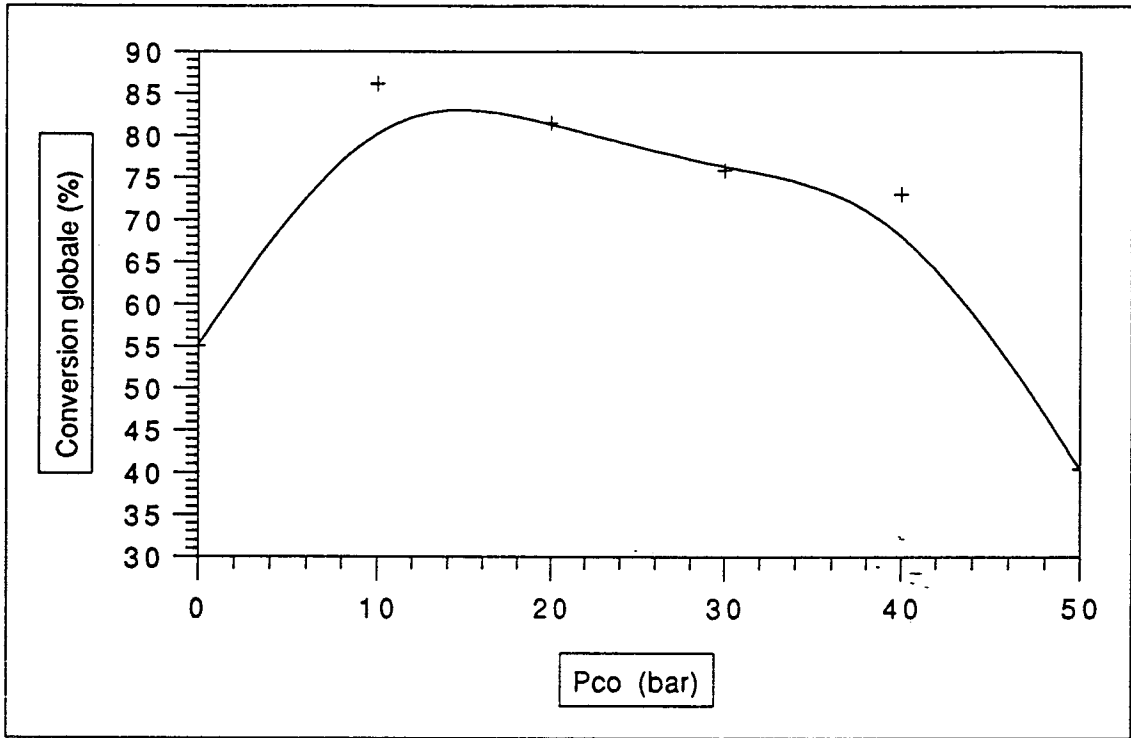
Courbe C17: Influence de P_{co} sur la Sélectivité (P_{C₂H₄} = 40bar)



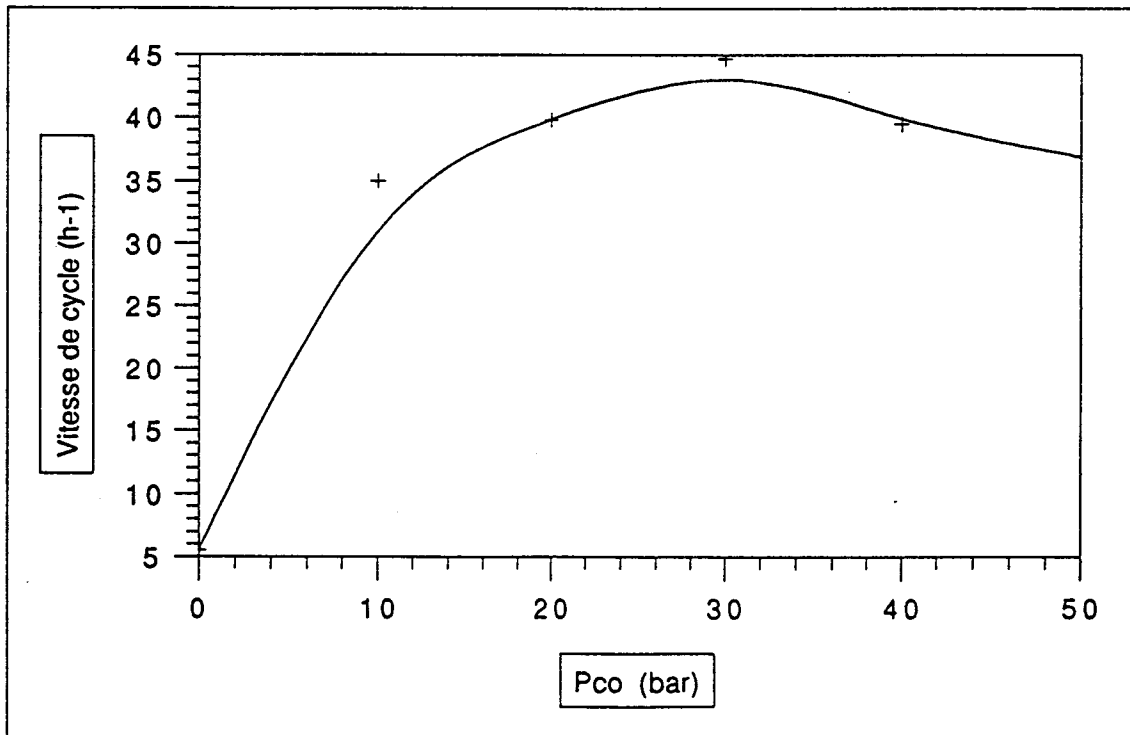
Donc, pour une pression en C₂H₄ de 40 bars, il convient de travailler avec un rapport

$\frac{P_{CO}}{P_{C_2H_4}} \gg 1$ pour limiter la formation d'acétate de méthyle. L'hydroformylation reste cependant problématique.

Courbe C18bis: Influence de Pco sur le TTG (PC2H4 = 40 bar)



Courbe C18: Influence de Pco sur le Turnover (PC2H4 = 40bar)



b) $P_{C_2H_4} = 20$ bar fixes. agitation magnétique :

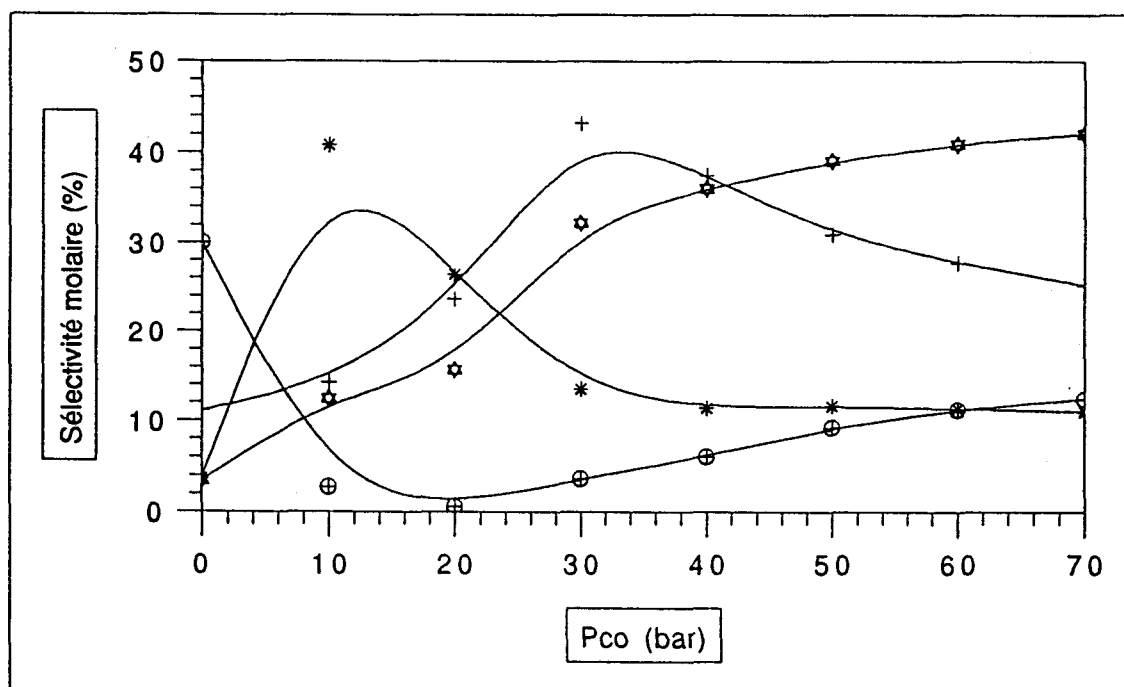
| Test n° | Pco (bar) | TTG (%) | VR (h ⁻¹) | Sélectivité molaire (%) | | | | | | | phase gaz C ₂ H ₄ /CO ₂ |
|---------|-----------|---------|-----------------------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|-----|-----------------|--|
| | | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | |
| 112 | 70 | 43,3 | 29,8 | 12,4 | 42 | 11 | 25,2 | 5,6 | 2,9 | 0,7 | 0,5 |
| 113 | 60 | 44 | 33,5 | 11,2 | 40,9 | 11,3 | 27,7 | 5,2 | 2,9 | 0,7 | 0,8 |
| 114 | 50 | 45,6 | 38,6 | 9,2 | 39 | 11,6 | 30,9 | 5,6 | 3,2 | 0,4 | 0,3 |
| 115 | 40 | 42,6 | 45,6 | 6 | 36 | 11,4 | 37,5 | 5,3 | 3,3 | 0,5 | 0,5 |
| 116 | 30 | 41 | 48,7 | 3,6 | 32,2 | 13,5 | 43,2 | 3,2 | 3,4 | 0,9 | 0,3 |
| 117(a) | 20 | 63,8 | 42,3 | 0,6 | 15,6 | 26,4 | 23,6 | 1,9 | 2 | 2 | 0,4 |
| 118(b) | 10 | 89,1 | 23,1 | 2,7 | 12,4 | 40,8 | 14,2 | 2 | 2,3 | 2,8 | 0,5 |
| 119 | 0 | 70,1 | 10,2 | 30 | 3,4 | 3,6 | 11,1 | 1,1 | 0,2 | 50,6 | 0,4 |

Conditions opératoires :

(RhCl₃.3H₂O) = 0,115 mmoles ; (HCOOCH₃) = 130 mmoles ; (CH₃P⁺Ph₃I⁻) = 3 mmoles ; (NMP) = 30 cc ; T = 180°C ; t = 4 heures ; (a) SCH₃I = 0,7 ; S_{AcOH} = 27,1 ; présence de C₂H₆
 (b) SCH₃I = 0,5 ; S_{AcOH} = 22,3 ; présence de C₂H₆.

Tableau III.6: Influence de la pression de CO ($P_{C_2H_4} = 20$ bar)

Courbe C19: Influence de Pco sur la Sélectivité ($P_{C_2H_4} = 20$ bar)



+ MEC

* EtCHO

* MeCOOMe

⊕ MeOH

Comme précédemment, l'absence de monoxyde de carbone favorise la décarbonylation et la

décarboxylation du substrat. Pour une faible pression en CO ($\frac{P_{CO}}{P_{C_2H_4}} \ll 1$) l'acétate de méthyle et l'acide acétique sont majoritaires.

L'hydroformylation ne devient importante que pour une pression en CO

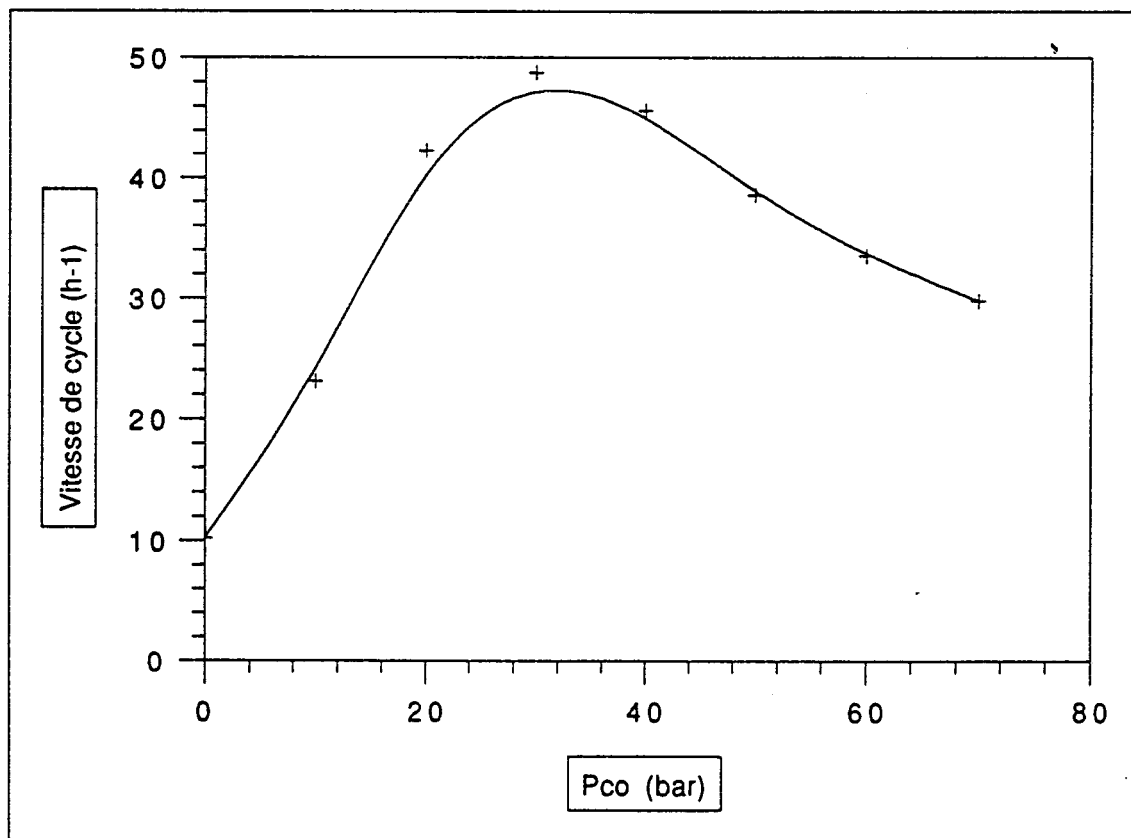
importante $\frac{P_{CO}}{P_{C_2H_4}} > 1$

Donc, pour une pression en éthylène de 20 bars, la synthèse de MEC nécessite un domaine

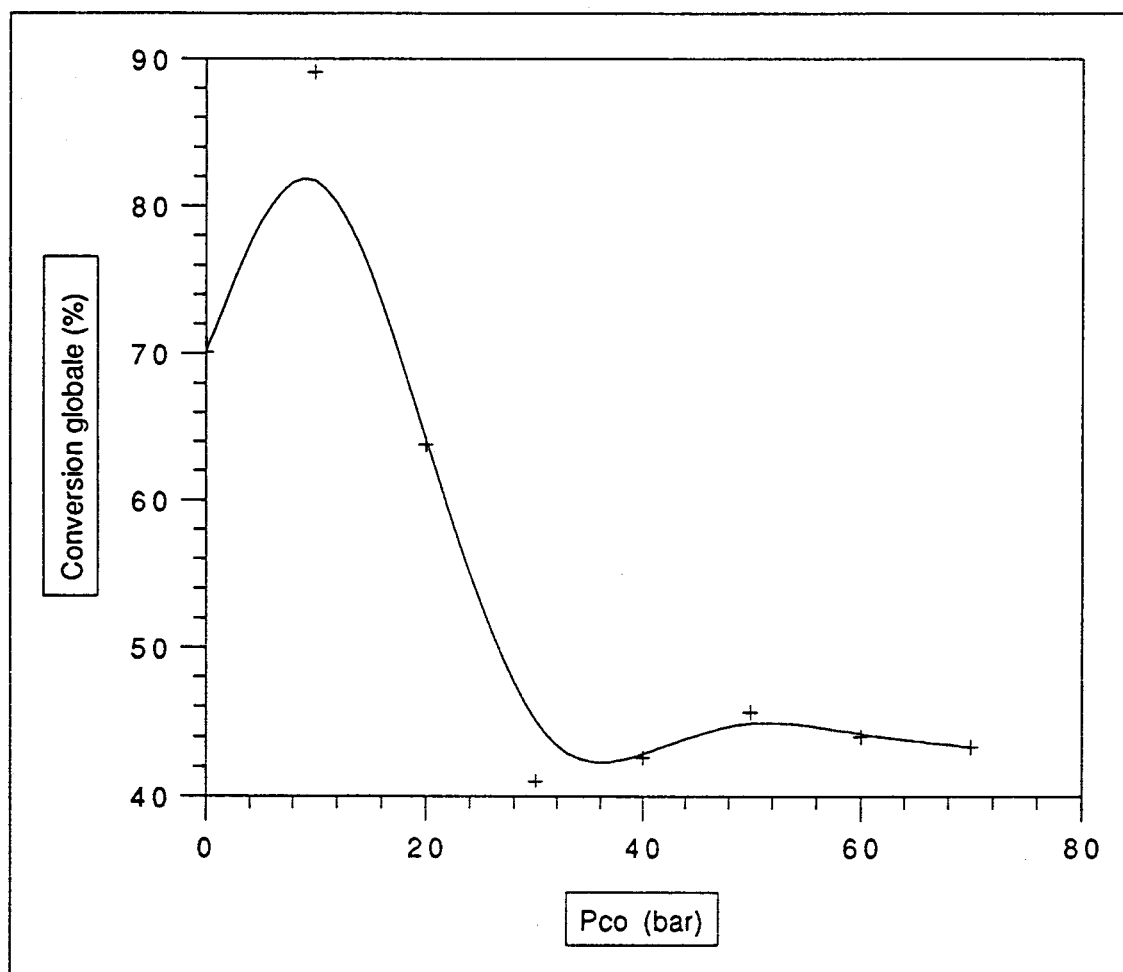
de variation de pression en CO tel que $1 \ll \frac{P_{CO}}{P_{C_2H_4}} \ll 2$

Au delà, la sélectivité en cétone baisse au profit du propanal. (vitesse de cycle en baisse, conversion totale constante (cf courbes C20-20bis)).

Courbe C20: Influence de P_{CO} sur le Turnover ($P_{C_2H_4} = 20$ bar)



Courbe C20bis: influence de Pco sur le TTG (PC2H4 = 20 bar)



c) $P_{CO} = 40$ bar fixes, agitation magnétique :

| Test n° | $P_{C_2H_4}$ (bar) | TTG (%) | VR (h^{-1}) | Sélectivité molaire (%) | | | | | | | phase gaz C_2H_4/CO_2 |
|---------|--------------------|---------|-----------------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|-----|-----------------|-------------------------|
| | | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | |
| 120 | 50 | 52,4 | 59 | 6,5 | 28,6 | 1 2,7 | 41 | 4,8 | 5,8 | 0,6 | 2,6 |
| 121 | 40 | 56,2 | 57,3 | 6,6 | 35,3 | 11,7 | 37,1 | 4,5 | 4,4 | 0,4 | 1,8 |
| 122 | 30 | 50,2 | 48,4 | 6,7 | 37,2 | 10,9 | 35,6 | 5 | 4,1 | 0,5 | 0,9 |
| 123 | 20 | 46 | 44,1 | 6,9 | 40 | 9 | 34,9 | 4,7 | 3,8 | 0,7 | 0,2 |
| 124 | 10 | 41 | 37,9 | 7,5 | 44,1 | 7,5 | 33 | 4,5 | 2,6 | 0,7 | 0,1 |
| 125(a) | 0 | 40,6 | 0 | 54,7 | - | 5,8 | - | - | - | 21,7 | - |

Conditions opératoires :

(RhCl₃, 3H₂O) = 0,115 ; (CH₃P⁺Ph₃I⁻) = 3 mmoles ; (HCO₃CH₃) = 130 mmoles ;
(NMP) = 30 cc ; T = 180°C ; t = 4 heures ; (a) S_{CH₃COCH₃} = 17,8.

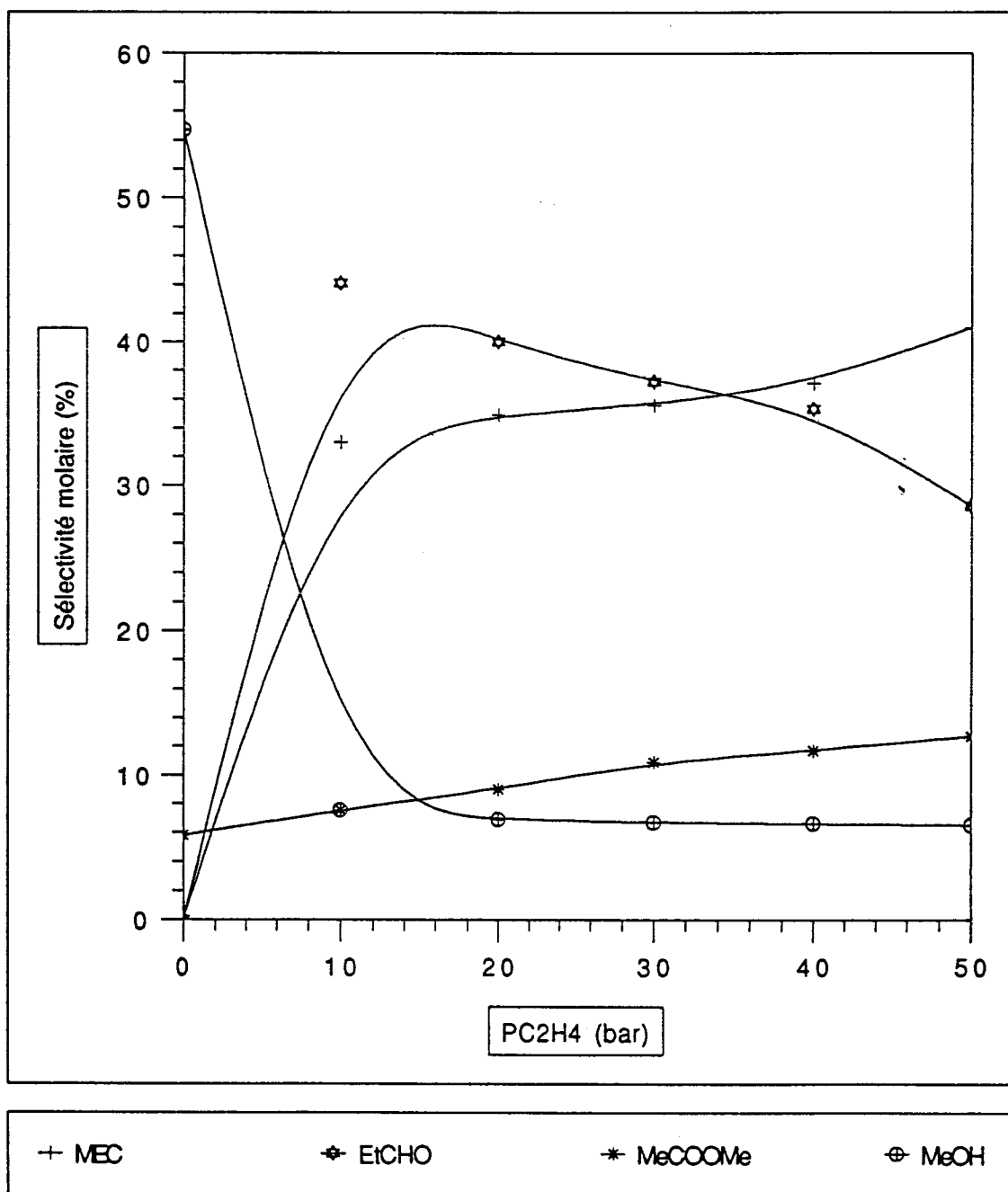
Tableau III7: Influence de la pression en éthylène (PCO = 40 bar)

En absence d'éthylène, outre le décarbonylation et la décarboxylation du substrat, il y a formation d'acétone.

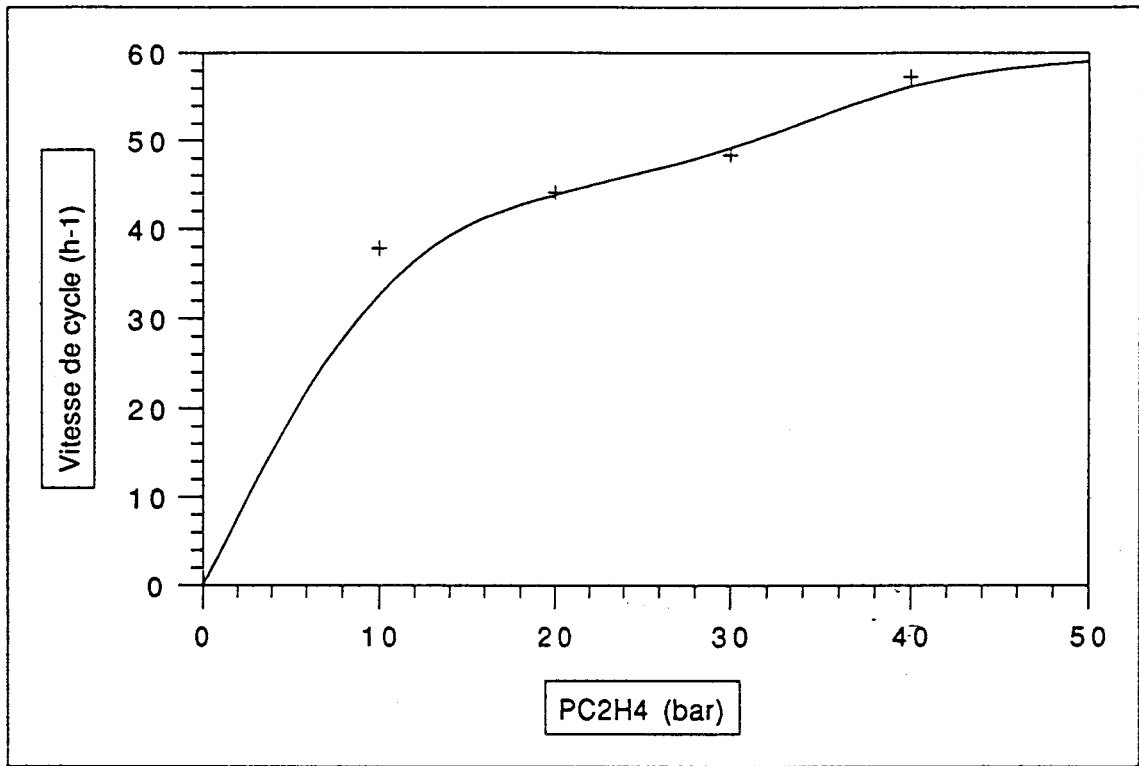
Pour une pression de CO de 40 bars, il faut se placer dans un excès d'éthylène pour que notre réaction soit sélective et pour défavoriser l'hydroformylation. (cf courbe C21).

La conversion globale reste constante alors que la vitesse de cycle croît avec la pression en C₂H₄ (cf courbes C22-22bis).

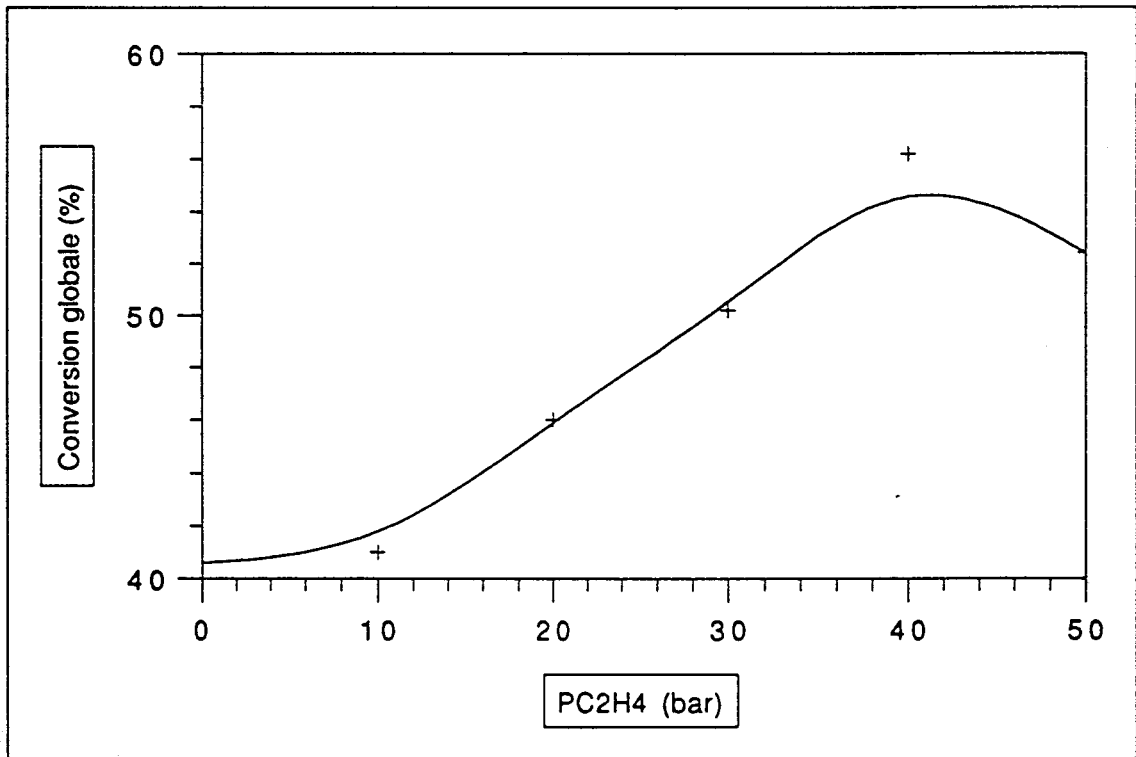
Courbe C21: Influence de PC₂H₄ sur la Sélectivité (P_{co} = 40 bar)



Courbe C22: Influence de PC2H4 sur le Turnover ($P_{co} = 40\text{bar}$)



Courbe C22bis: Influence de PC2H4 sur le TTG ($P_{co} = 40\text{bar}$)



d) $P_{CO} = 20$ bar fixes, agitation mécanique :

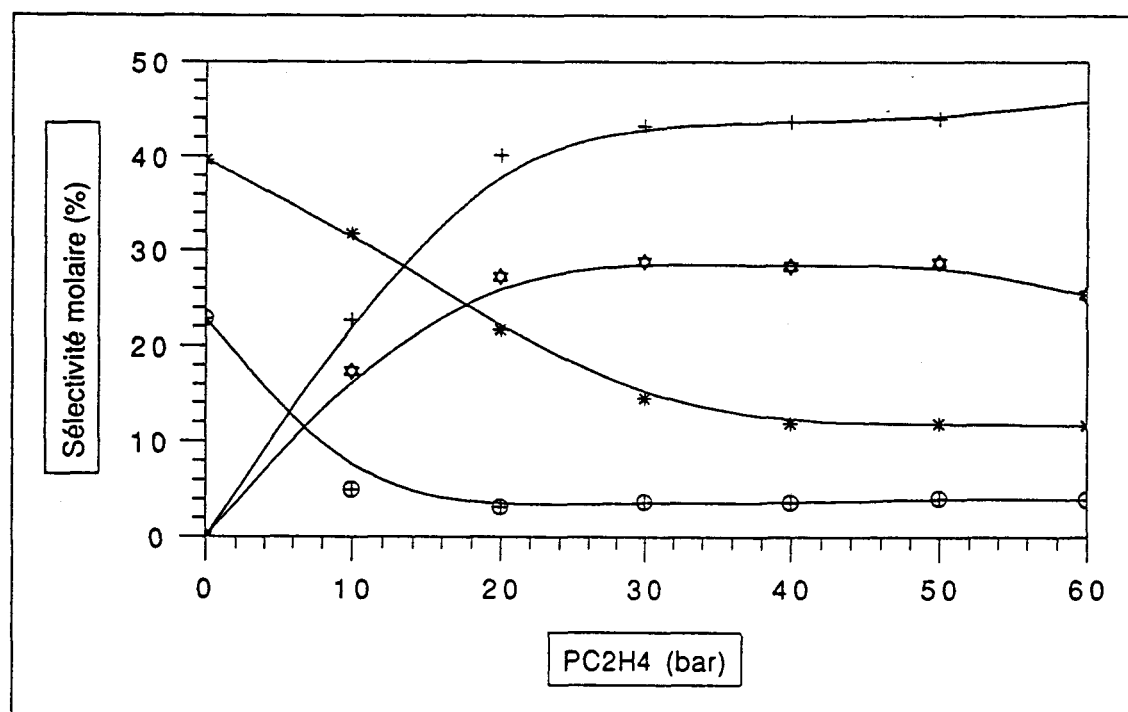
| Test n° | $P_{C_2H_4}$ (bar) | TTG (%) | VR (h^{-1}) | Sélectivité molaire (%) | | | | | | | phase gaz C_2H_4/CO_2 |
|---------|--------------------|---------|-----------------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|-----|-----------------|-------------------------|
| | | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | |
| 126 | 60 | 25,3 | 31,8 | 4 | 25,3 | 11,7 | 45,8 | 5 | 8,2 | - | 23,6 |
| 127 | 50 | 31,9 | 41 | 4,1 | 28,7 | 11,9 | 44 | 4,7 | 6,6 | - | 5,5 |
| 128 | 40 | 36,1 | 44,6 | 3,6 | 28,3 | 11,9 | 43,7 | 5,1 | 6 | 1,4 | 3,4 |
| 129 | 30 | 43,3 | 52,2 | 3,7 | 28,8 | 14,5 | 43,2 | 4,6 | 5 | 0,2 | 2 |
| 130 | 20 | 55 | 60,6 | 3,2 | 27,2 | 21,7 | 40,1 | 3,3 | 3,7 | 0,8 | 0,4 |
| 131(a) | 10 | 68,2 | 42,5 | 5 | 17,3 | 31,8 | 22,7 | 2,3 | 2,2 | 8,3 | 0,2 |
| 132(b) | 0 | 70,7 | 0 | 22,8 | - | 39,6 | - | - | - | 8,9 | - |

Conditions opératoires :

(RhCl₃, 3H₂O) = 0,115 mmoles ; (CH₃P⁺Ph₃I⁻) = 3 mmoles ; (HCO₂CH₃) = 130 mmoles ;
 (NMP) = 30 cc ; T = 180°C ; t = 4 heures ; (a) S_{CH₃I} = 0,6 ; S_{AcOH} = 9,8 présence de C₂H₆ ;
 (b) S_{CH₃COCH₃} = 28,7.

Tableau III.8: Influence de la pression en éthylène ($P_{CO} = 20$ bar)

Courbe C23: Influence de $P_{C_2H_4}$ sur la Sélectivité ($P_{CO} = 20$ bar)



+ MEC

⊕ EtCHO

* MeCOOMe

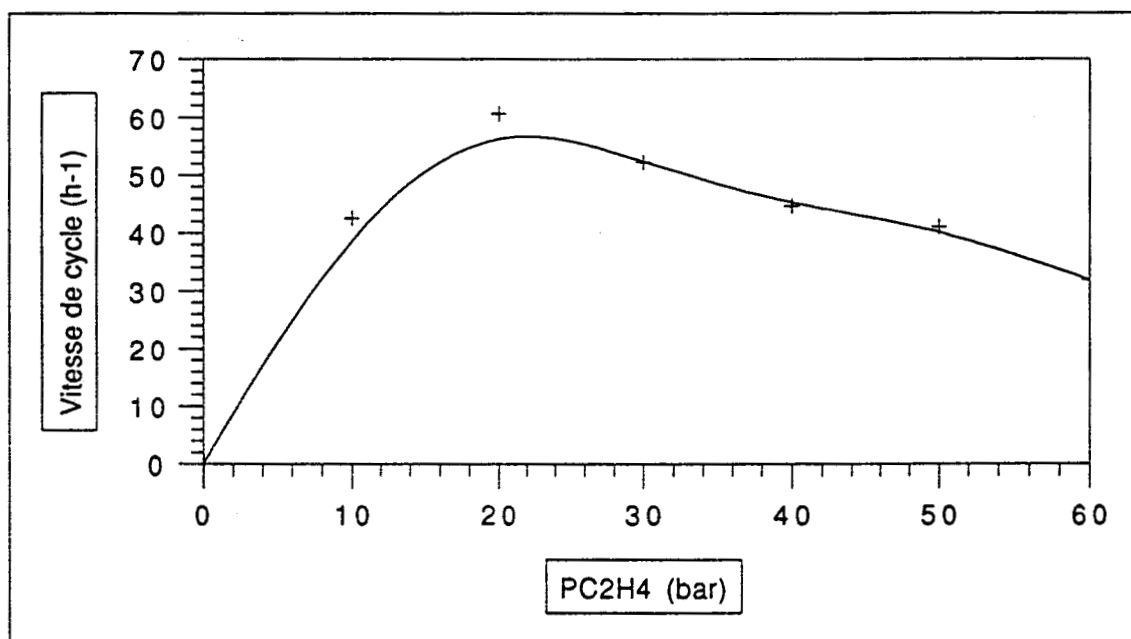
⊖ MeOH

La basse pression de CO favorisant l'acétate de méthyle et l'acide acétique, la synthèse de

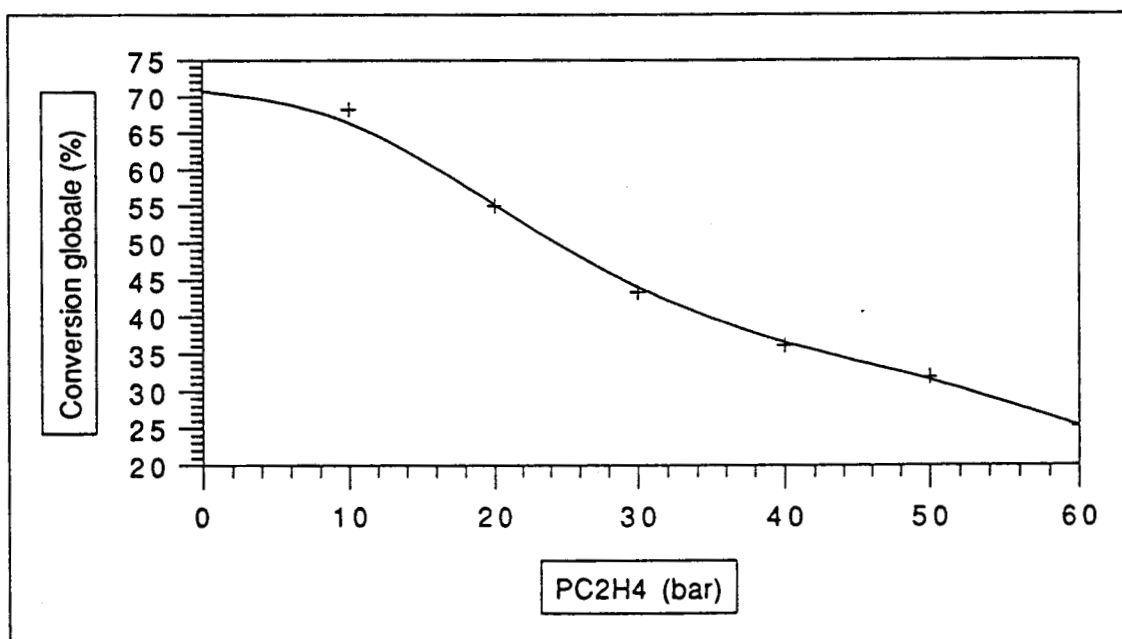
MEC nécessite une pression en C_2H_4 élevée dans un rapport $\frac{P_{C_2H_4}}{P_{CO}} > 1$

La carence en CO semble impliquer une baisse de l'activité lorsque la pression en éthylène augmente (cf courbes C24-24bis).

Courbe C24: Influence de PC_2H_4 sur le Turnover ($P_{CO} = 20\text{bar}$)



Courbe C24bis: Influence de PC_2H_4 sur le TTG ($P_{CO} = 20\text{bar}$)



e) Conclusion :

Les pressions partielles ont une influence déterminante sur notre réaction.

Il est déjà certain que la synthèse de la 2-butanone nécessite une pression totale élevée, pour que la sélectivité soit acceptable.

Une pression en CO faible (favorisant l'acétate de méthyle) nécessite alors une pression en éthylène élevée, l'hydroformylation restant importante.

Une pression en C₂H₄ faible implique une pression en CO dans un rapport P_{CO}/P_{C₂H₄} compris entre 1 et 2. Au delà, l'hydroformylation devient majoritaire.

Afin d'obtenir le meilleur compromis entre sélectivité et réactivité, nous avons donc opté

pour une pression totale élevée (80 bar) avec un rapport $\frac{P_{C_2H_4}}{P_{CO}} = 1$. Toutefois, une étude sur des pressions partielles plus élevées (50, 100, 150 bar) serait intéressante.

A l'aide d'un débitmètre massique, nous avons effectué un test pour un mélange équimolaire CO/C₂H₄ (nombre de moles total 0,121).

| Test N° | TTG (%) | VR (h ⁻¹) | Sélectivité Molaire (%) | | | | | | | Phase gaz C ₂ H ₄ /CO ₂ |
|------------|------------|--------------------------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|-----|-----------------|---|
| | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | |
| 133 | 39,5 | 43,2 | 4,9 | 31 | 13,3 | 39,9 | 5,3 | 5,1 | 0,5 | 1,4 |

conditions opératoires:

(RhCl₃.3H₂O) = 0,115 mmole ; (CH₃P⁺Ph₃I⁻) = 3 mmoles ;
 (HCO₂CH₃) = 130 mmoles ; (NMP) = 30 cc ; T = 180°C ;
 t = 4heures; P_{Totale} = 60 bar.

Tableau III.9: Réactivité pour un mélange équimolaire en gaz de réaction

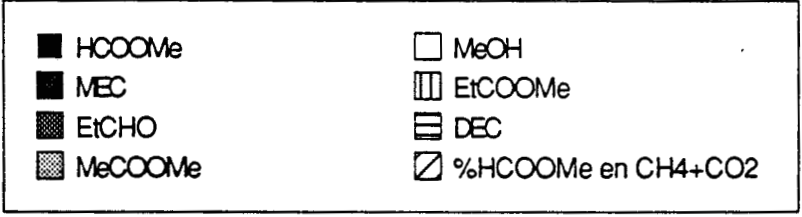
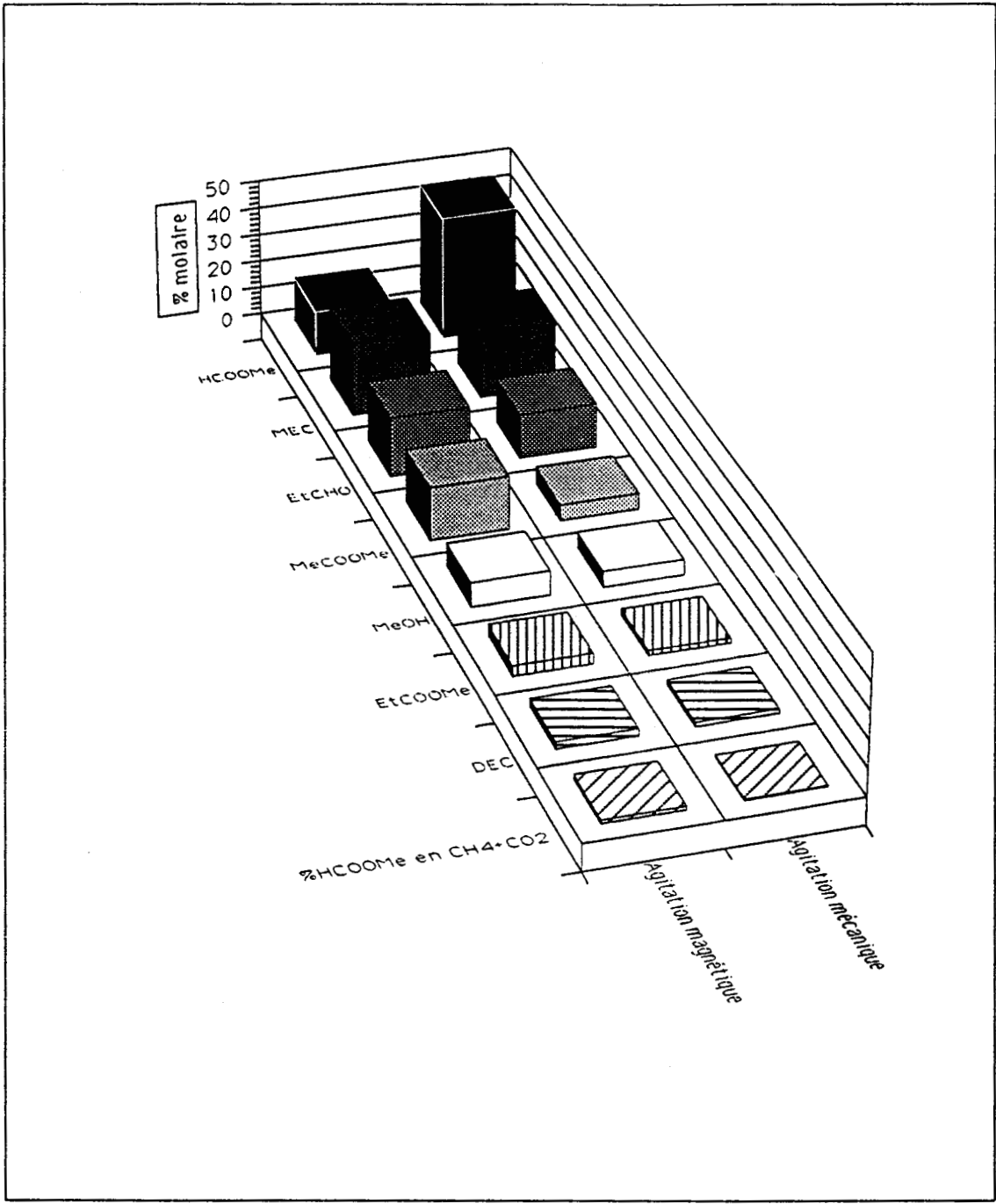
La réactivité est analogue aux tests précédents. Il faut cependant noter que dans nos condition expérimentales, les gaz n'étant pas parfaits, un mélange équimolaire ne correspond pas

exactement à un mélange équilibré ($\frac{P_{C_2H_4}}{P_{CO}} = 1$), la pression en éthylène est alors légèrement

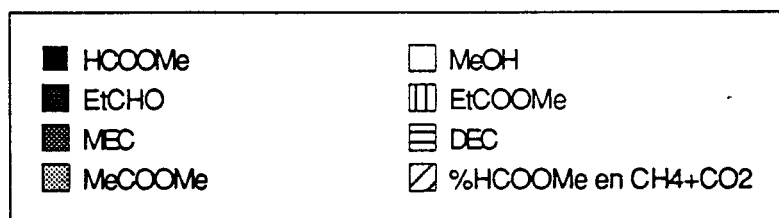
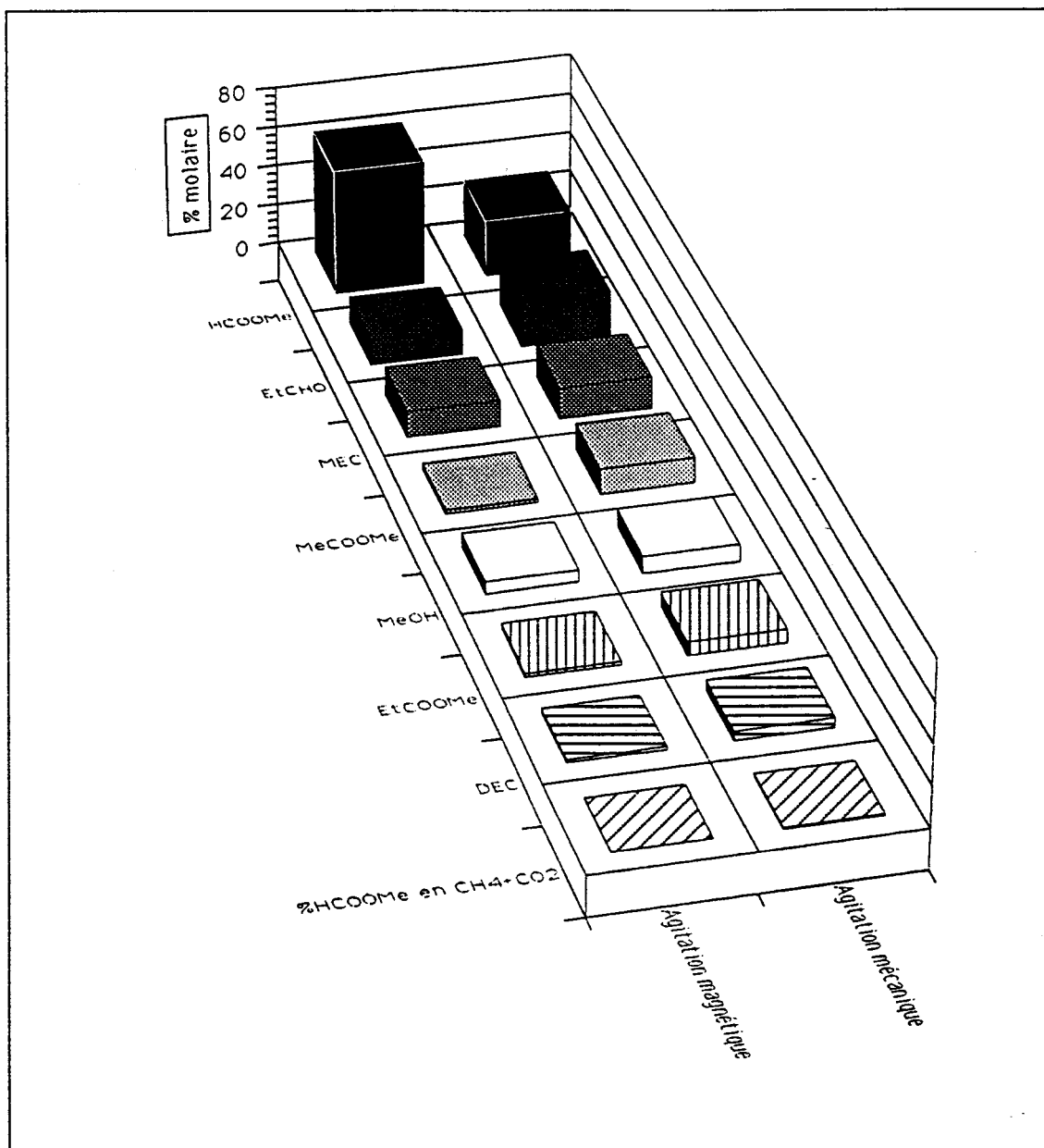
supérieure à celle en monoxyde de carbone ($\frac{P_{C_2H_4}}{P_{CO}} = 1,4$)

Pour terminer, nous remarquerons que le mode d'agitation est important dans le cas de mélange gazeux (cf graphes C25-25bis).

Graphe C25: influence du mode d'agitation ($P_{co}/P_{C2H4} = 20/20$)



Graphes C25bis: Influence du mode d'agitation ($P_{CO}/P_{C_2H_4} = 40/40$)

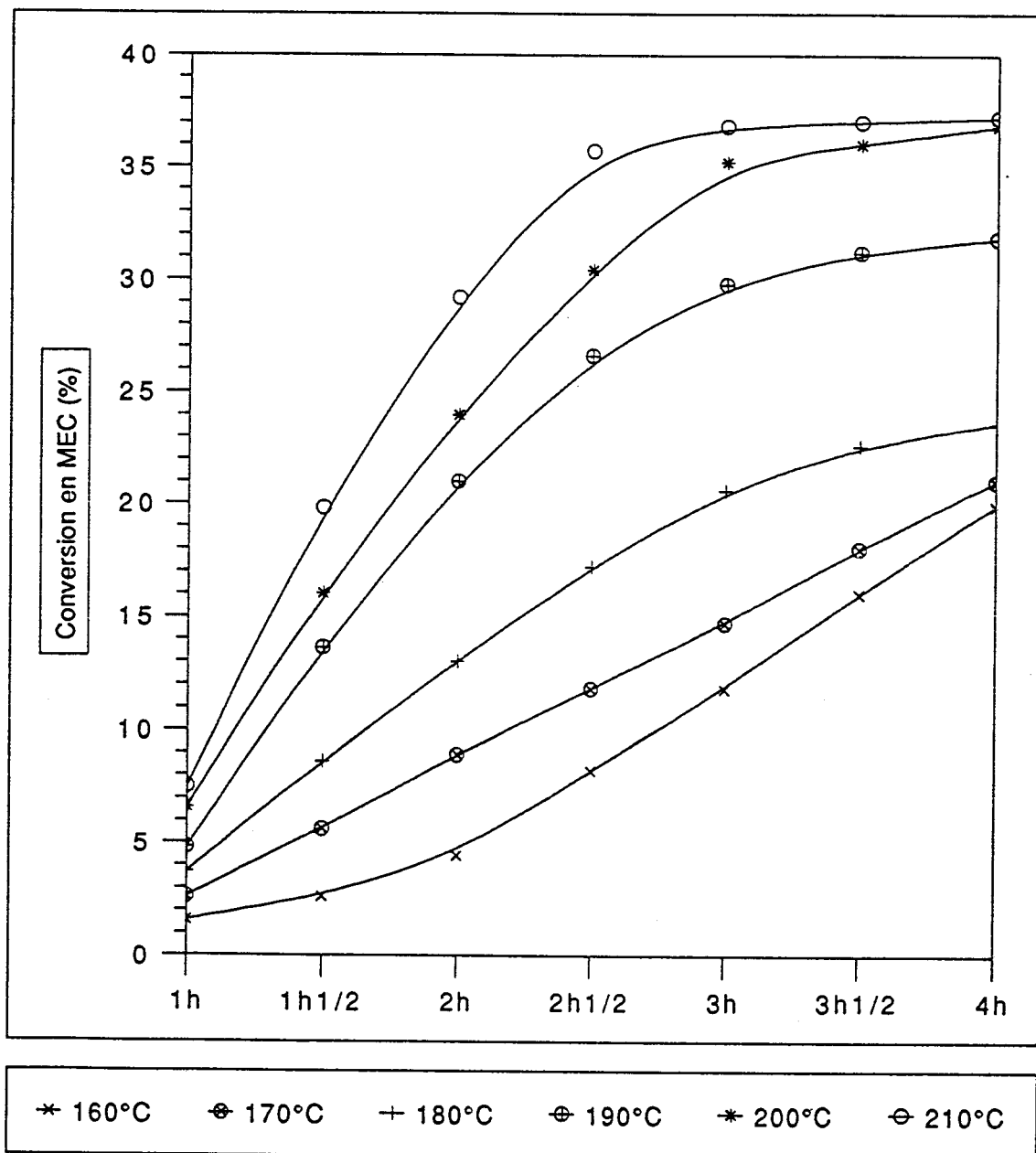


Dans notre cas, l'agitation magnétique moins homogène défavoriserait la solubilité des gaz mais permettrait la création de "points chauds". L'étude suivante concerne donc l'influence de la température.

III. 1. 5: Influence de la température :

La courbe suivante montre la variation de la conversion en MEC en fonction du temps et à différentes températures.

Courbe C26: Etude à différentes températures



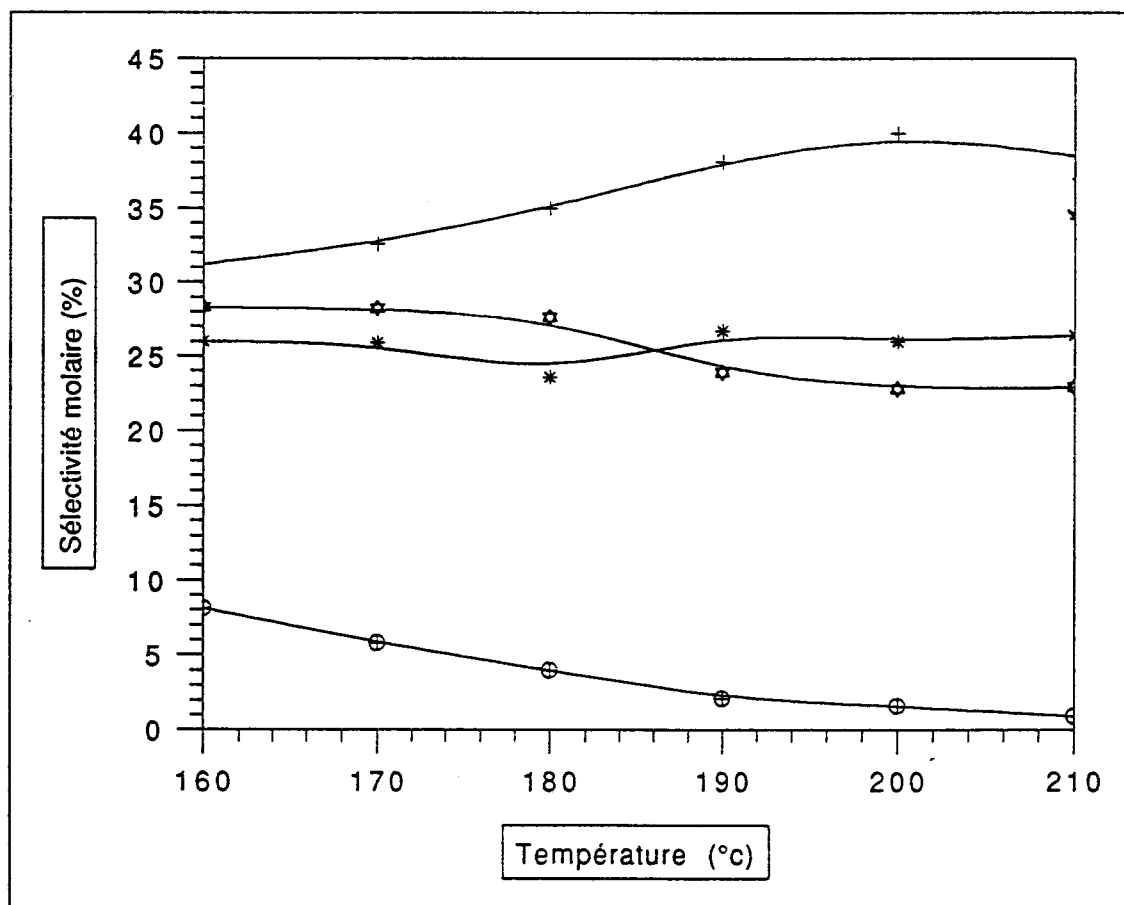
Les résultats montrent que l'activité du système croît avec la température (ce qui permet d'expliquer en partie les différences entre les modes d'agitation).

| Test n° | T (°C) | TTG (%) | VR (h ⁻¹) | Sélectivité molaire (%) | | | | | | | phase gaz C ₂ H ₄ /CO ₂ |
|---------|--------|---------|-----------------------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|-----|-----------------|--|
| | | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | |
| 134 | 160 | 63,9 | 41 | 8,1 | 28,3 | 26 | 31,2 | 3,6 | 2,2 | 0,6 | 3,8 |
| 135 | 170 | 64,5 | 45,2 | 5,8 | 28,2 | 25,9 | 32,6 | 3,9 | 2,7 | 0,9 | 1,9 |
| 136 | 180 | 67,5 | 62,5 | 4 | 27,6 | 23,6 | 35 | 4,1 | 4,7 | 1 | 2,7 |
| 137 | 190 | 83,5 | 77,4 | 2,1 | 23,9 | 26,7 | 38,1 | 3,6 | 4,7 | 0,9 | 1,5 |
| 138 | 200 | 92,5 | 73,7 | 1,6 | 22,8 | 26 | 40 | 3,6 | 5,3 | 0,7 | 1,7 |
| 139(a) | 210 | 96,4 | 37,1 | 0,9 | 22,9 | 26,4 | 38,5 | 4,4 | 6,4 | 0,5 | 1,4 |

Conditions opératoires :
 (RhCl₃, 3H₂O) = 0,115 mmole ; (HCOOCH₃) = 130 mmoles ; (CH₃P⁺Ph₃I⁻) = 3 mmoles ;
 P_{co} = P_{C₂H₄} = 40 bars ; t = 4 heures ; (a) VR = 70 h⁻¹ en 2h 1/2.

Tableau III10: Influence de la température

Courbe C26bis: Influence de la Température sur la Sélectivité



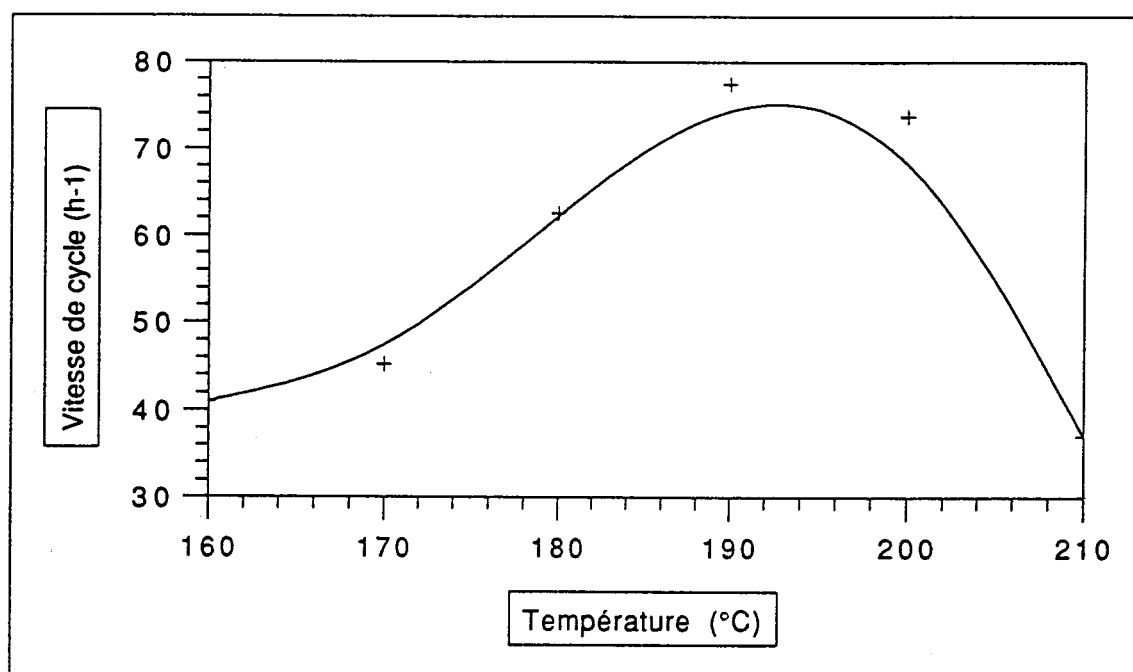
+ MEC

⊕ EtCHO

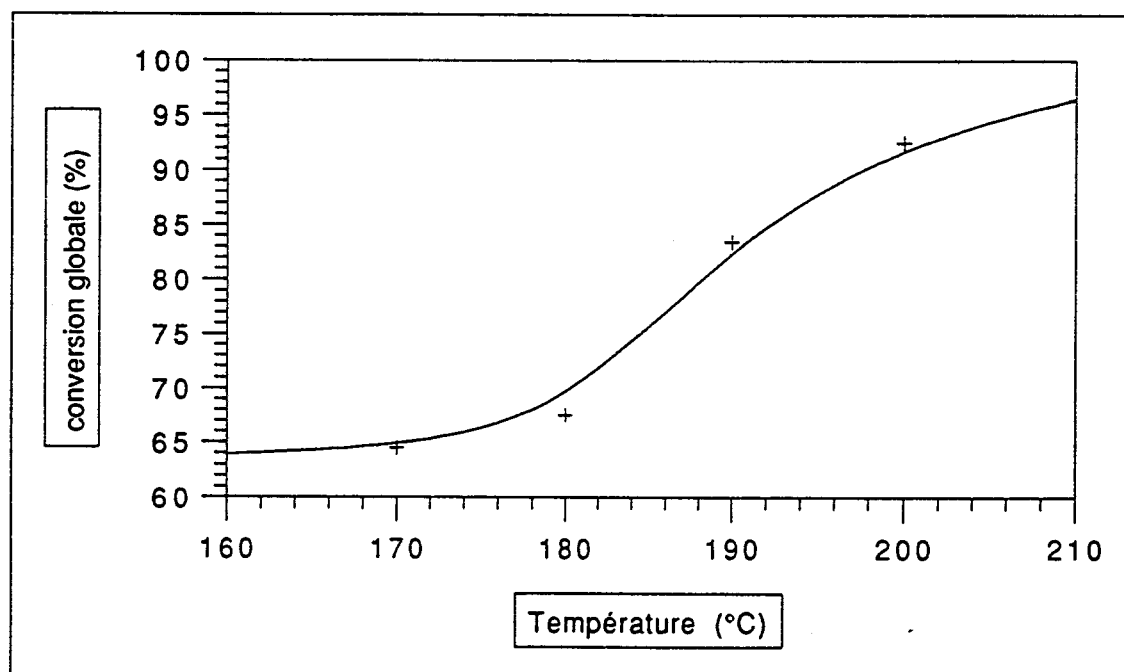
* MeCOOMe

⊖ MeOH

Courbe C27: Influence de la température sur le Turn-over



Courbe C28: Influence de la température sur le TTG



L'activité croît avec la température sans que l'on note cependant une amélioration de la sélectivité (cf.courbes C27-28).Elle chute au delà de 200°C. Une hausse de température ne permettrait donc que d'abaisser le temps de séjour dans le réacteur.

Il faut enfin noter que la décomposition du Formiate, soit en $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$, soit en $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, ne semble pas exclusivement d'origine thermique.

Ces différentes études montrent la complexité de notre réaction et révèlent la versatilité du Formiate de méthyle : dans un milieu unique, il peut se révéler agent de Méthoxycarbonylation, d'Hydroformylation ou de Méthylation lors de la synthèse de Méthyléthylcétone. L'halogénure et les pressions partielles en CO et C_2H_4 sont des paramètres déterminants pour l'orientation de la réaction.

Bien que ces conclusions ne soient valables que dans le domaine de concentration choisi, notre problème majeur reste les réactions secondaires. Les tentatives pour améliorer la sélectivité font l'objet d'une deuxième partie.

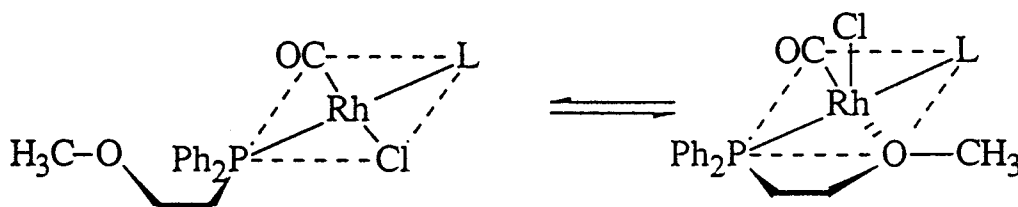
III. 2: AMELIORATION DE LA SELECTIVITE

Nous nous sommes intéressés essentiellement à 3 paramètres : le catalyseur, le promoteur et les gaz de réaction.

III. 2. 1: Modification du catalyseur :

Le but de cette modification est d'obtenir un catalyseur actif essentiellement pour la synthèse de 2-butanone et permettant de réduire la température ou le taux d'iodure afin de limiter les réactions secondaires.

Les catalyseurs de type RhClCO_2 nous semblent les plus favorables. Dans notre étude de ce type de catalyseurs, nous avons vu que $\text{RhClCO}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ était particulièrement actif (test n° 32). Nous avons émis l'hypothèse que la longueur du ligand pouvait jouer un rôle dans l'environnement électronique du métal, à savoir que la chaîne carbonée de $\text{PPh}_2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$ permettrait le rapprochement du groupement méthoxy vers le métal, pouvant alors donner une liaison électronique du type liaison hydrogène:



Après synthèse du ligand $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (cf Annexes), nous avons testé le catalyseur à un taux réduit d'iodure et à une température plus basse :

| Test N° | TTG (%) | VR (h ⁻¹) | Sélectivité Molaire (%) | | | | | | | Phase gaz C ₂ H ₄ /CO ₂ |
|---------|---------|-----------------------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|------|-----------------|--|
| | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | |
| 32(a) | 93,6 | 57,3 | 7,3 | 25,5 | 17 | 28,1 | 9 | 9,6 | 3,5 | 1 |
| 140 | 39,6 | 39,3 | 2,4 | 15,6 | 13,2 | 36,4 | 6,3 | 26,3 | - | 3,9 |
| 141(b) | 17,6 | 15,2 | 3,8 | 9,7 | 13,6 | 34,4 | 3,8 | 34,7 | - | 12,6 |

Conditions opératoires :

(catalyseur) = 0,115 mmole ; (CH₃P⁺Ph₃I⁻) = 0,25 mmole sauf (a) 3 mmoles ;
Pco = PC₂H₄ = 40 bars ; (NMP) = 30 cc ; t = 4 heures ; T = 180°C sauf (b) 165°C.

Tableau III.11: Influence du ligand PPh₂CH₂CH₂OCH₃

Alors qu'avec RhCl₃.3H₂O, une baisse du taux d'iodure limite les réactions du Formiate de méthyle à la décarbonylation et à la formation de diéthylcétone, RCICO(PPh₂CH₂CH₂OCH₃)₂, à taux réduit d' I⁻, favorise la formation de MEC et de DEC. La réactivité est cependant réduite.

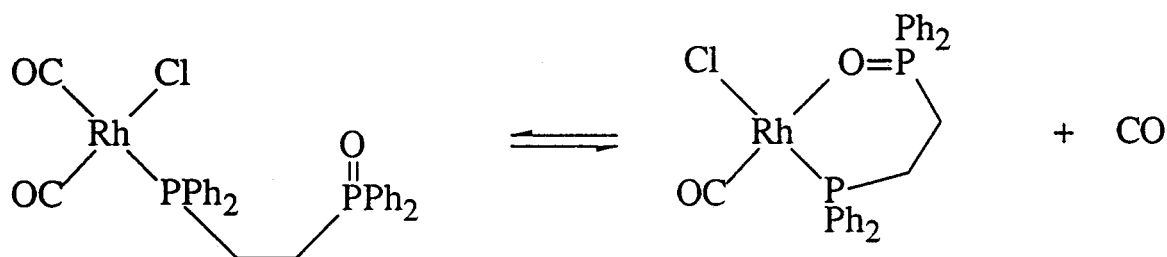
Cette baisse de réactivité s'accroît avec une baisse de la température, la sélectivité restant cependant stable.

Bien que peu actif, ce catalyseur est cependant assez sélectif et mériterait une étude plus approfondie.

Une publication récente de R. WEGMAN (117) a montré que la carbonylation du Méthanol en acide acétique était possible à température et pression de CO inhabituellement basses (80°C ; 3,5 bar) grâce au cis-RhCl(CO)₂PPh₂CH₂CH₂P(O)PPh₂. Le catalyseur est obtenu à partir de

RhClCOPPh₂CH₂CH₂P(O)PPh₂ sous CO. La longueur de la chaîne carbonée du ligand permet cette

fois la création d'une véritable liaison oxygène-métal:



Le phénomène est également observé dans le cas de complexes du Platine (II) et du Palladium (II) (118).

Les courbes suivantes montrent l'évolution de la conversion et de la sélectivité en MEC au cours du temps, à différentes températures et pour différentes phosphines:

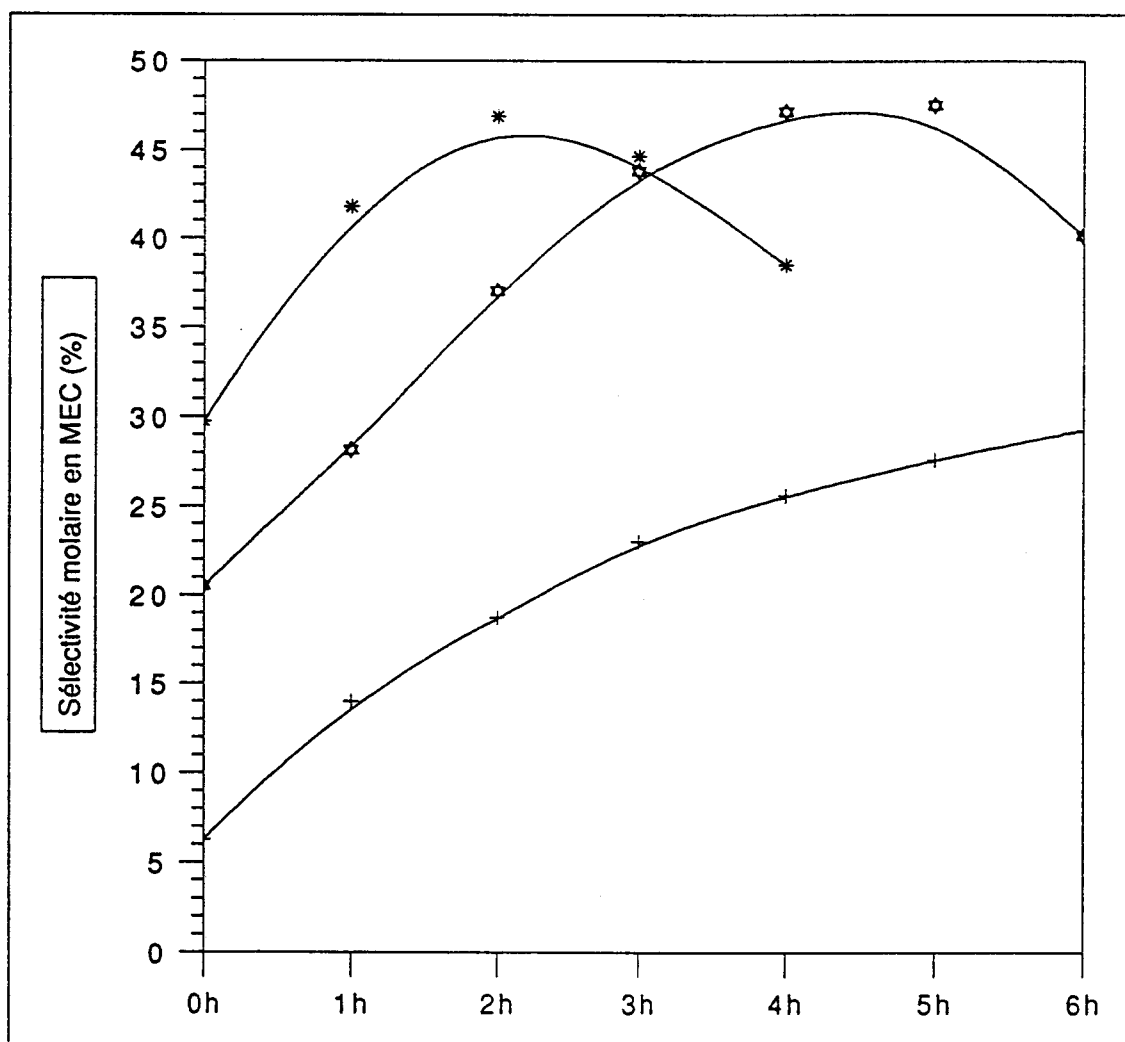
| Test N° | TTG (%) | VR (h ⁻¹) | Sélectivité Molaire (%) | | | | | | | Phase gaz C ₂ H ₄ /CO ₂ |
|---------|---------|-----------------------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|-----|-----------------|--|
| | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | |
| 142(a) | 33,1 | 8,8 | 5,3 | 23,9 | 19,1 | 33,9 | 7,9 | 9,9 | - | 2,1 |
| 143(b) | 66,3 | 51,2 | 5,3 | 17,6 | 16,3 | 47,8 | 3,1 | 8,3 | 1,4 | 5 |
| 144(c) | 89,4 | 51 | 4 | 17 | 29,6 | 40,2 | 2,3 | 5,9 | 1 | 2,2 |
| 145(d) | 72,4 | 62,5 | 3,9 | 18,2 | 21,8 | 44,8 | 3 | 8,2 | - | 3,7 |

Conditions opératoires :

(Rh₂Cl₂, (CO)₄) = 0,115 mole en atome de Rh ; (CH₃P⁺Ph₃I⁻) = 3 mmoles ; (NMP) = 30 cc ;
 (HCOOCH₃) = 130 mmoles ; P_{CO} = P_{C₂H₄} = 40 bars ; T = 180°C sauf (a) 160°C ;
 t = 6 heures sauf (a) 12, (c) 5 h ; Phosphine/Rh = 1 ; Phosphine = (b) PPh₃ ; (d) PPh₃ + OPPh₃
 (a) (c) PPh₂CH₂CH₂P(O)Ph₂.

Tableau III.12: Influence du ligand Phosphine-phosphinoxyde

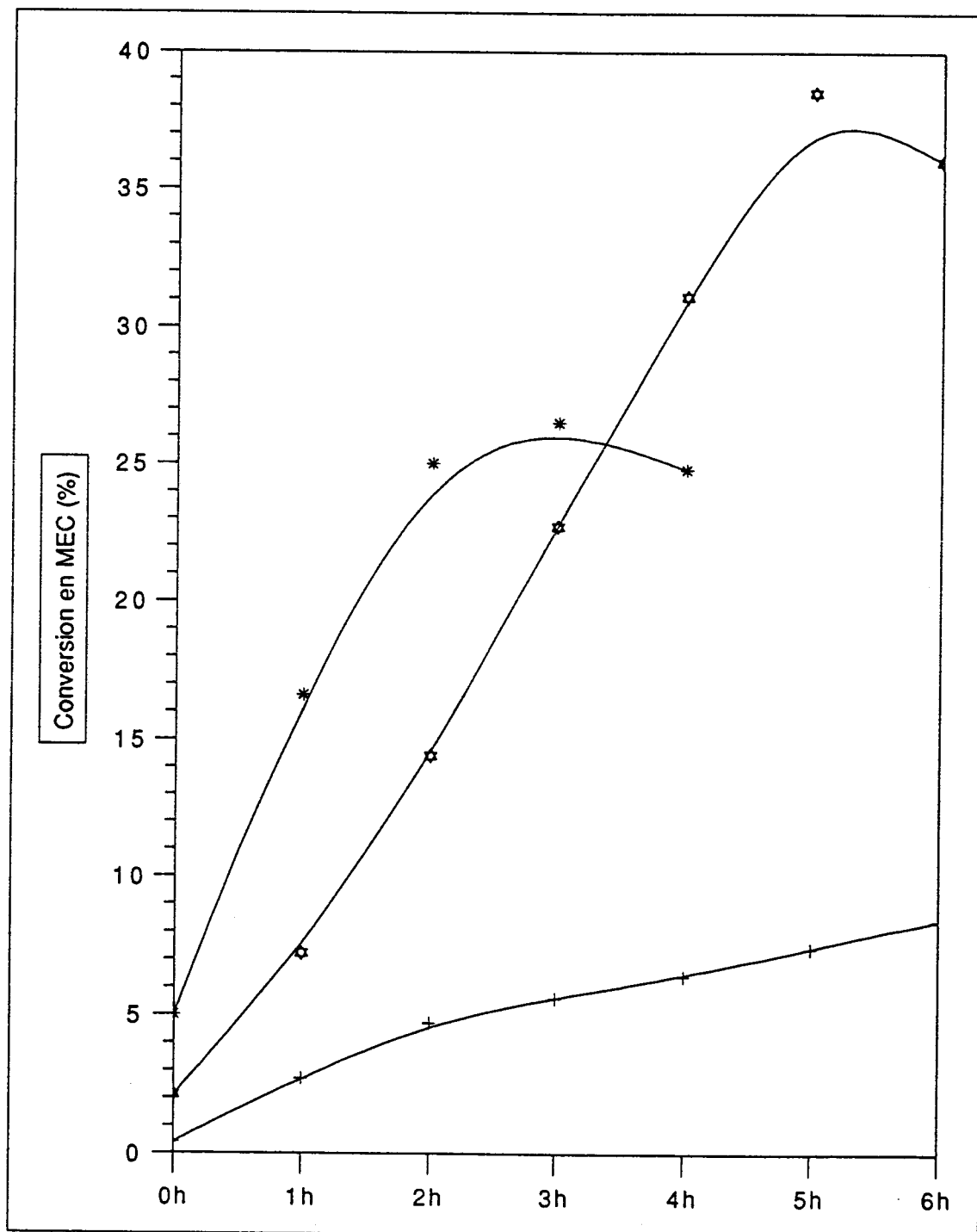
Courbe C29: Etude de PPh₂CH₂CH₂P(O)Ph₂ à diverses températures



+ 160°C ⊕ 180°C * 200°C

En comparaison avec PPh_3 ou un mélange équimolaire $\text{PPh}_3/\text{OPPh}_3$, la phosphine-phosphinoxyde n'apporte pas d'amélioration de sélectivité notable, même à une température plus basse.

Courbe C29bis: Etude de $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{PPh}_2$

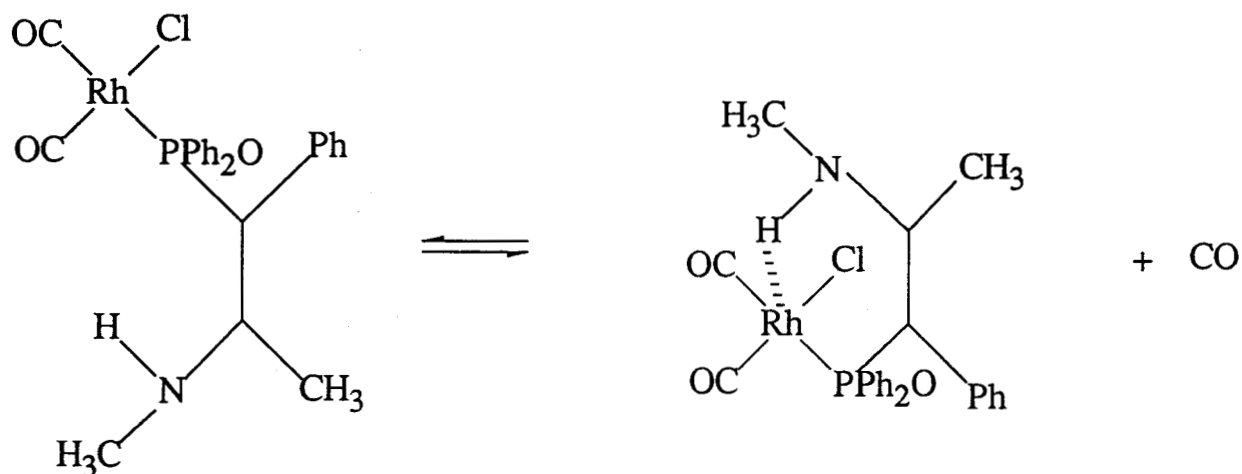


+ 160°C ◇ 180°C * 200°C

Nous avons également testé le ligand Ephos-NH dans 3 cas de figure :

- Un rapport molaire $\frac{\text{Ephos-NH}}{\text{Rh}}$ égal à 1 pour obtenir un catalyseur "RhClCOL"

semblable à celui de la publication de WEGMAN:



- un rapport $\frac{\text{Ephos-NH}}{\text{Rh}}$ égal à 2 pour avoir un catalyseur classique RhClCOL₂.

- un excès d'Ephos NH $\left[\frac{\text{Ephos-NH}}{\text{Rh}} > 7 \right]$

Le tableau suivant résume les résultats obtenus : l'Ephos-NH ne semble pas favoriser une réaction particulière. Elle se montre plus active dans le cadre du catalyseur classique RhClCOL₂.

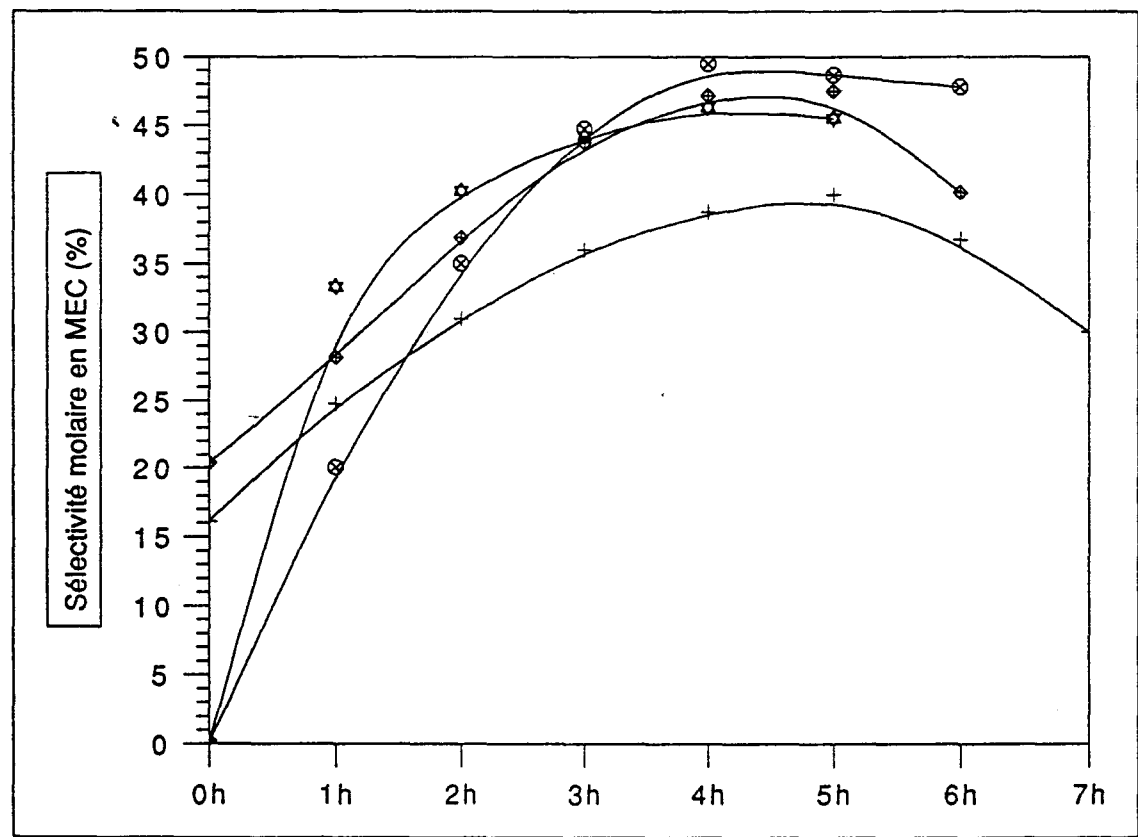
En rapport équimolaire avec le catalyseur ou en excès, la formation d'acétate de méthyle devient prépondérante.

| Test n° | rapport L/Rh | TTG (%) | VR (h ⁻¹) | Sélectivité molaire (%) | | | | | | | phase gaz C ₂ H ₄ /CO ₂ |
|---------|--------------|---------|-----------------------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|-----|-----------------|--|
| | | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | |
| 146 | 1 | 82,3 | 57,7 | 5,6 | 18,7 | 34 | 28,4 | 5 | 7,1 | 1,1 | 1,1 |
| 147(a) | 2 | 54,1 | 47,4 | 0,8 | 25,9 | 17,6 | 38,5 | 5,6 | 8,3 | - | - |
| 148 | | 91,6 | 34,6 | 0,7 | 18,1 | 26,5 | 30 | 4 | 5,3 | 0,5 | 1,2 |
| 149(b) | 7,5 | 81 | 55,1 | 7 | 20 | 31,2 | 29 | 5,2 | 5,4 | 2 | 0,4 |
| | 2 | 55,7 | 51,1 | 6,7 | 29,7 | 16,8 | 32,2 | 8 | 5,7 | 0,7 | 1,1 |

Conditions opératoires :
 (Rh₂Cl₂(CO)₄) = 0,115 mmole en atome de Rh sauf (b) (RhCl₃, 3H₂O) ; (NMP) = 30cc ;
 (CH₃P⁺Ph₃I⁻) = 3 mmoles ; (HCOOCH₃) = 130 mmoles ; P_{co} = P_{C₂H₄} = 40 bars ;
 t = 4 heures sauf (a) 7h (a) S_{CH₃I} = 0,6 S_{AcOH} = 14.

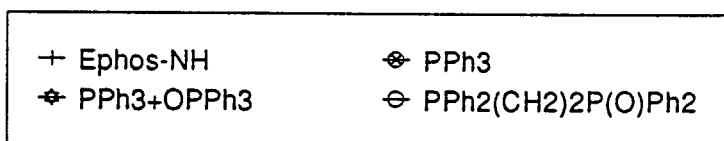
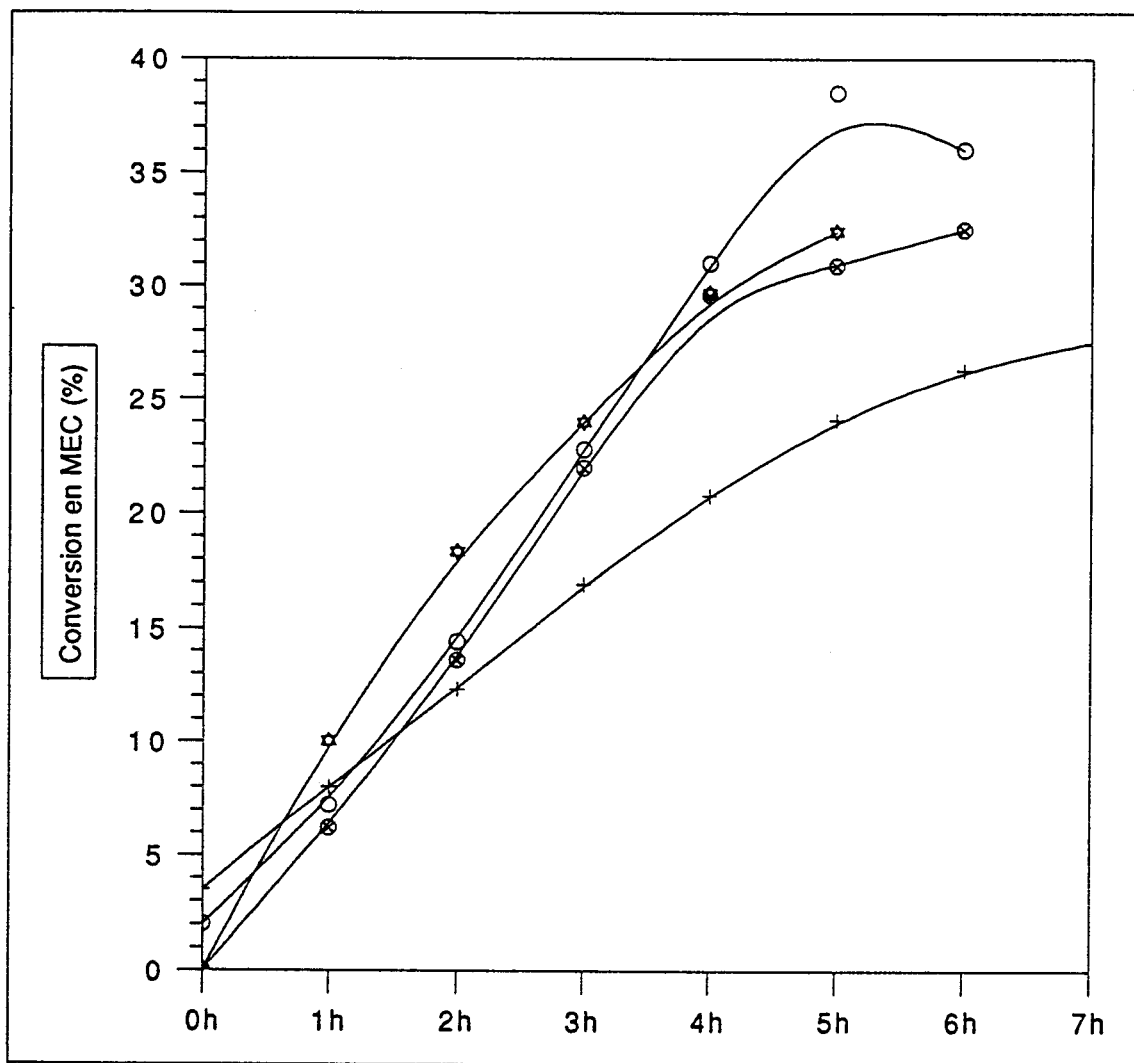
Tableau III.13: Influence du ligand Ephos-NH

Courbe C30: Comparaison entre différentes phosphines (T= 180°C)



+ Ephos-NH ⊕ PPh₃
 ⊕ PPh₃+OPPh₃ ⊕ PPh₂(CH₂)₂P(O)Ph₂

Courbe C30bis: Comparaison entre diverses phosphines (T= 180°C)



Un tel ligand mériterait d'être étudié dans le cadre des réactions de carbonylation du Formiate en l'absence d'oléfine (synthèse d'acétate de méthyle, d'acide acétique ou d'acétaldéhyde).

En conclusion, si ces phosphines particulières n'améliorent pas la sélectivité de notre réaction, elles montrent cependant une activité intéressante. Ainsi, les ligands bidentates comme par

exemple $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (119), $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$ (120) ou $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{Ph}$ (121) peuvent être

étudiés lors des réactions de carbonylation du Formiate de méthyle.

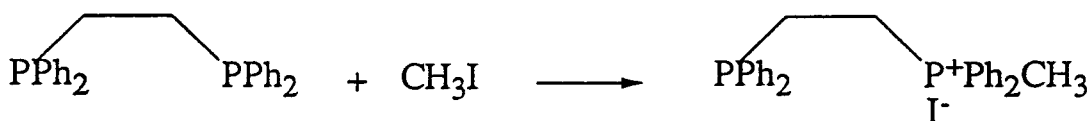
III. 2. 2: Modification du Promoteur :

Elle peut être directe ou indirecte.

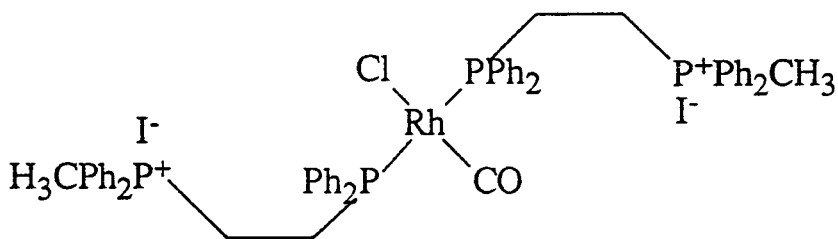
a) Modification directe :

Notre réaction nécessite un catalyseur et un promoteur halogéné ionique. nous avons alors essayé de les réunir en une seule entité catalytique en nous inspirant de la modification tentée sur les catalyseurs.

Nous avons monoquaternisé la diphenylphosphinephosphinoéthane (dppe) avec de l'iodure de méthyle (cf Annexes) selon la réaction:



Cette diphosphine modifiée a ensuite été utilisée comme ligand en vue d'obtenir :



que nous avons testé.

| Test N° | TTG (%) | VR (h ⁻¹) | Sélectivité Molaire (%) | | | | | | | Phase gaz | |
|---------|---------|-----------------------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|------|-----------------|--|--|
| | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | C ₂ H ₄ /CO ₂ | |
| 150 | 51,7 | 27,9 | 46,4 | 18,1 | 10,3 | 19,6 | 1,3 | 2,8 | 1,4 | 1,8 | |
| 151(a) | 16,2 | 9,5 | - | 10,5 | 38,3 | 20,4 | 2,5 | 28,4 | - | 7,4 | |
| 152(b) | 50,6 | 53,1 | 4,3 | 33 | 16,4 | 35,2 | 5,9 | 4,9 | 0,2 | 1,2 | |

Conditions opératoires:

(Rh₂Cl₂(CO)₄) = 0,115 mmole en atome de Rh ; (A⁺I⁻) = 3 mmoles sauf (a) = 0,23 mmole ; (b) (CH₃P⁺Ph₃I⁻) ; (HCOOCH₃) = 130 mmoles ; T = 180°C ; (NMP) = 30 cc ; t = h ; P_{co} = P_{C₂H₄} = 40 bars.

Tableau III.14: Modification du Promoteur

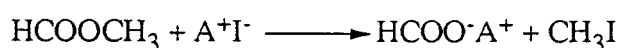
Si la $\text{dppe}^+\text{MeI}^-$ est utilisée comme $\text{CH}_3^+\text{PPh}_3\text{I}^-$ en tant que simple promoteur (test 150-151), la décarbonylation du Formiate est prépondérante (alors qu'elle est nettement moins importante si on utilise la $\text{dppe}(\text{Me})_2^{2+} 2\text{I}^-$ (test 41)).

Dans des conditions de formation du complexe $\text{RhCl}(\text{CO})_2 \left[\frac{\text{Promoteur}}{\text{Catalyseur}} = 2 \right]$, l'activité reste semblable à celle du promoteur usuel (test 81) avec cependant quelques différences. La décarbonylation a régressé au profit de la synthèse de l'acétate de méthyle.

Comme précédemment, ce type de modification n'apporte rien au niveau de la synthèse de 2-butanone. Cependant, un tel promoteur serait intéressant à utiliser lors de la carbonylation réductrice ou de l'homologation du Formiate.

b) Modification indirecte :

Il est établi que le Formiate de méthyle réagit avec les iodures ioniques selon la réaction :



pour donner un sel de Formiate et de l'iodure de méthyle.

Cet agent classique des réactions de carbonylation est sans nul doute indispensable à notre réaction.

Nous avons voulu étudier son influence afin d'augmenter la vitesse de réaction initiale et la sélectivité en début de test. En effet, en montée de température et en début de réaction, le propanal reste le plus souvent le produit principal avec le méthanol. Ce n'est que pour un temps supérieur à l'heure que la MEC devient majoritaire.

Nous avons donc associé le promoteur ionique avec l'iodure de méthyle et observé les résultats suivants :

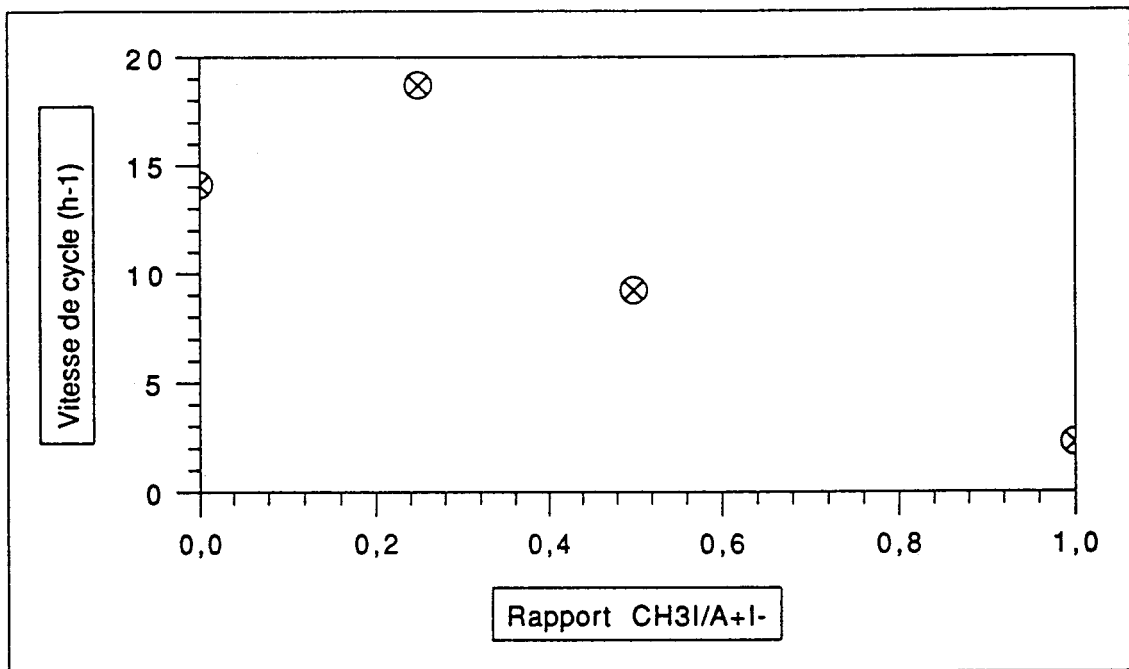
| Test n° | CH_3I A^+I^- | VR (h^{-1}) | Vitesse initiale ($\text{mmol l}^{-1} \text{h}^{-1}$) | Conversion (%) | | | |
|---------|---|---------------------------|--|----------------|----------------------|------|------|
| | | | | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | MeOH |
| 153 | 0 | 14,1 | 53,6 | 2,7 | 1,1 | 1,35 | 2,55 |
| 154 | 1/4 | 18,7 | 71 | 3,6 | 3 | 2,15 | 2,75 |
| 155 | 1/2 | 9,2 | 35 | 1,6 | 3,8 | 0,9 | 2,9 |
| 156 | 1 | 2,24 | 8,5 | 1,5 | 4,25 | 0,2 | 2,9 |

Conditions opératoires:

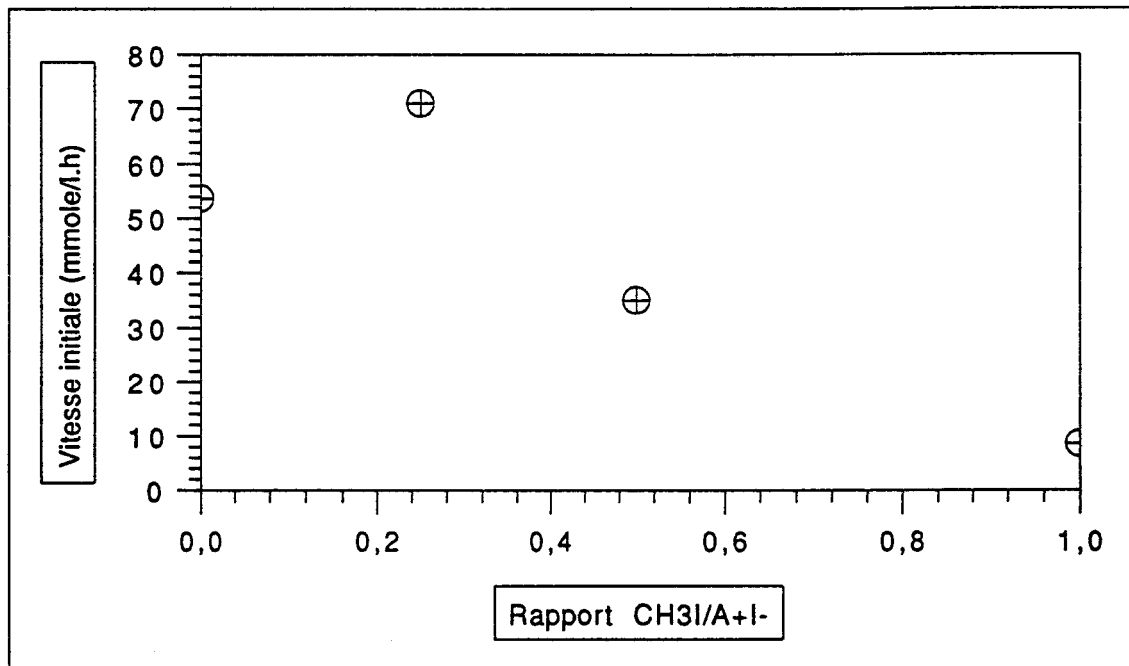
($\text{RhCl}_3, 3\text{H}_2\text{O}$) = 0,115 mmole ; ($\text{CH}_3\text{P}^+\text{Ph}_3\text{I}^-$) = 3 mmoles ; (HCOOCH_3) = 130 mmoles ;
 $T = 180^\circ\text{C}$; $P_{\text{CO}} = P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 40$ bars ; (NMP) = 30 cc ; $t = 1$ heure.

Tableau III.15: Modification du Promoteur

Courbe C31: influence de l'ajout de CH₃I



Courbe C31bis: influence de l'ajout de CH₃I



Une association promoteur iodé ionique / iodure de méthyle ne semble intéressante que pour un rapport molaire CH₃I/Promoteur inférieur ou égal à 1/4 (cf courbes C31-31bis).

De plus, l'iodure de méthyle intervient également dans les autres réactions.

En conclusion, ce type d'association n'améliore pas la sélectivité en MEC et ne fait que confirmer le rôle fondamental de l'iodure de méthyle.

III. 2. 3: Gaz de réaction :

Les réactions sont influencées par les pressions partielles donc par les concentrations relatives en gaz.

Ne disposant pas de pré-mélange gazeux, les gaz sont introduits successivement (CO puis C₂H₄).

Nous avons voulu observer les modifications éventuelles qu'apporterait une interversion dans l'ordre d'entrée des gaz:

| Test N° | TTG (%) | VR (h ⁻¹) | Sélectivité Molaire (%) | | | | | | | Phase gaz C ₂ H ₄ /CO ₂ |
|------------|------------|--------------------------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|------|-----------------|---|
| | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | |
| 157(a) | 61,4 | 63,6 | 4,7 | 17,1 | 17,9 | 39,3 | 3,6 | 14,1 | 1,1 | 3,4 |
| 158(b) | 64 | 56,8 | 8,1 | 32,7 | 14,2 | 33,4 | 4,4 | 5,8 | 0,8 | 1,5 |

Conditions opératoires :

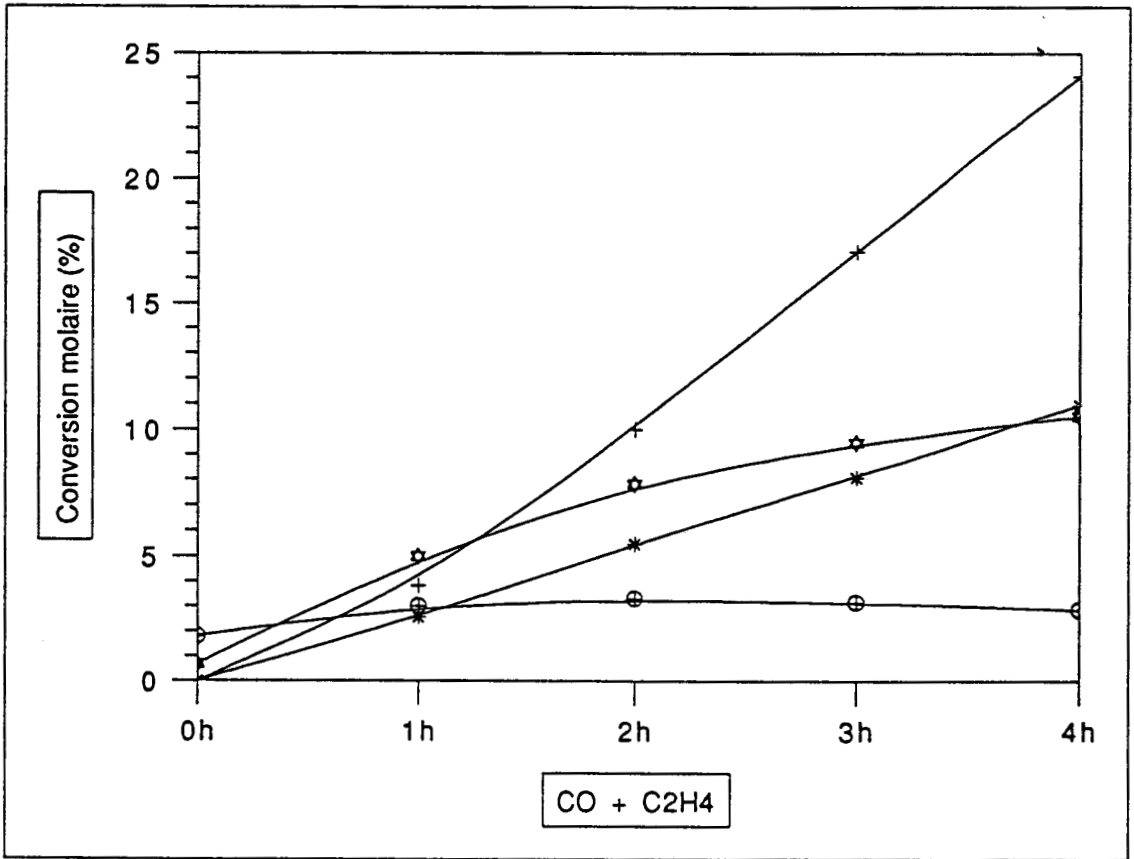
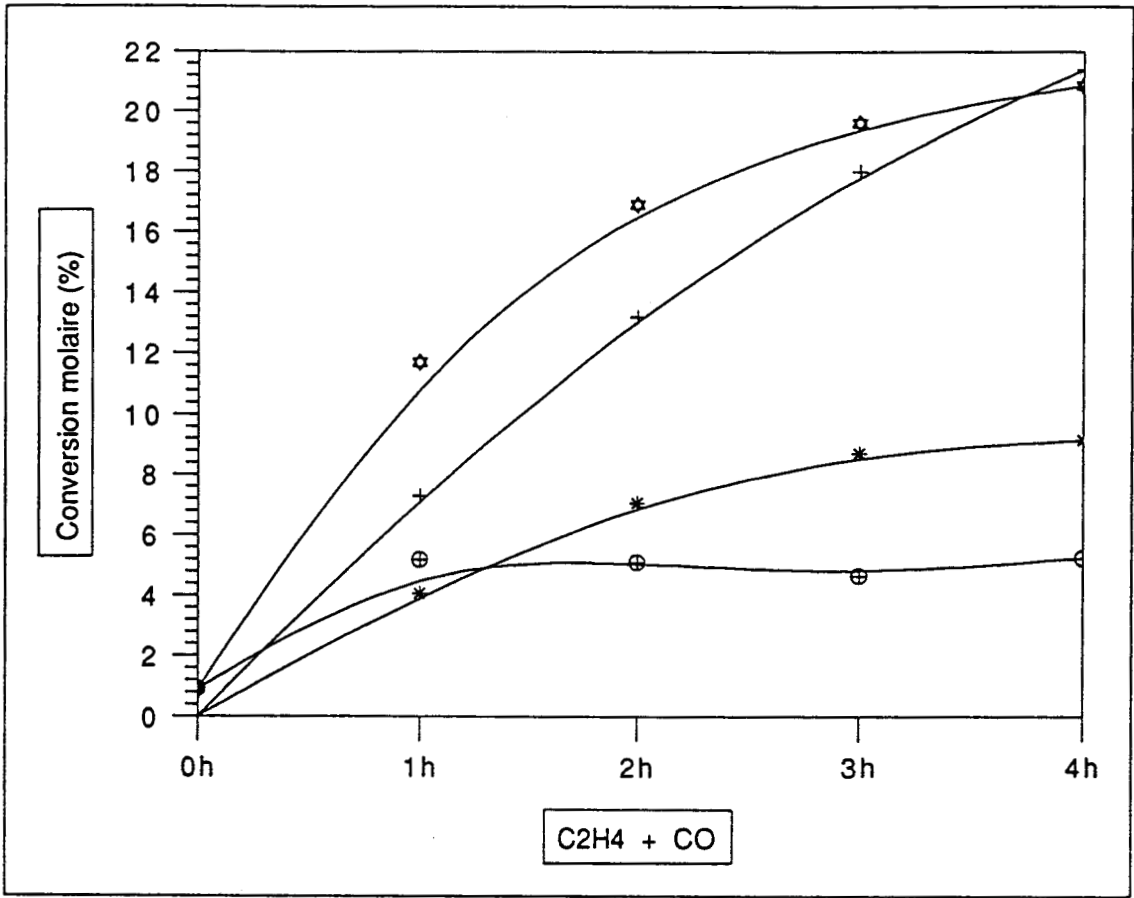
(RhCl₃, 3 H₂O) = 0,115 mmol ; (CH₃P⁺Ph₃I⁻) = 6 mmoles ; (HCO₂CH₃) = 130 mmoles
P_{co} = P_{C₂H₄} = 40 bars ; (NMP) = 30 cc ; T = 180°C ; t = 4 heures ; (a) CO + C₂H₄ ;
(b) = C₂H₄ + CO ; (a) S_{CH₃I} = 2 ; (b) S_{CH₃I} = 0,6.

Tableau III.16: Influence de l'ordre d'introduction des gaz de réaction

L'ordre d'introduction des gaz est important : introduire C₂H₄ en premier implique à priori une meilleure solubilité du gaz en phase liquide et favorise les réactions incluant l'oléfine (hydroformylation). Par contre, l'introduction du CO en premier semble ralentir la formation d'aldéhyde au profit de celle des cétones (cf courbe C32).

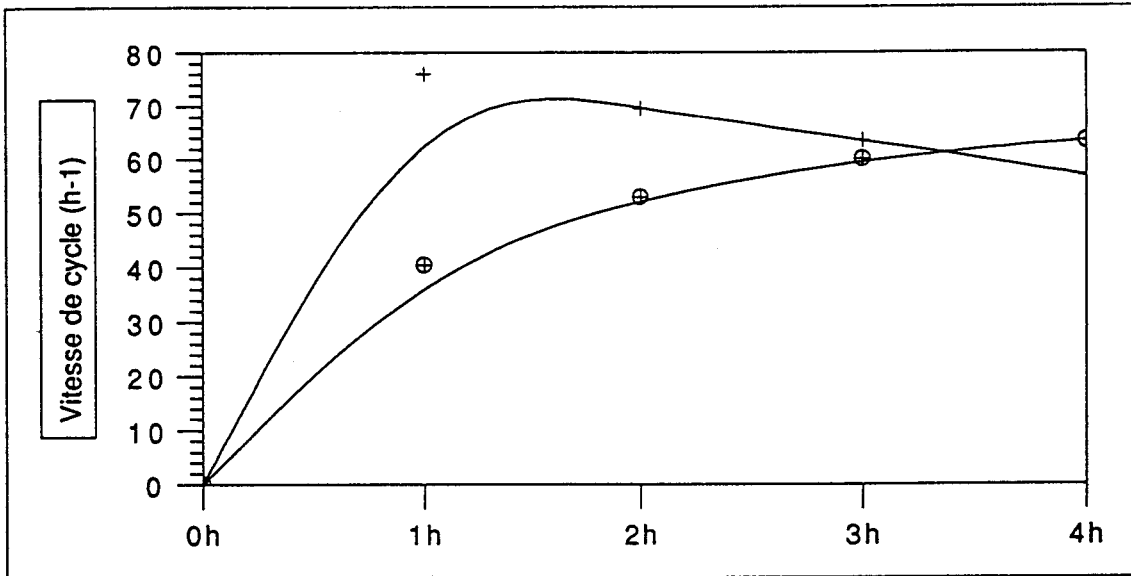
En comparant l'évolution de la conversion globale et des vitesses de cycle au cours du temps, on voit que la réactivité est accrue lorsque l'oléfine est introduite en premier dans le milieu réactionnel (vitesse variant du simple au double). Cependant, elle chute au bout d'1 h de réaction.

Courbe C32: Influence de l'ordre d'introduction



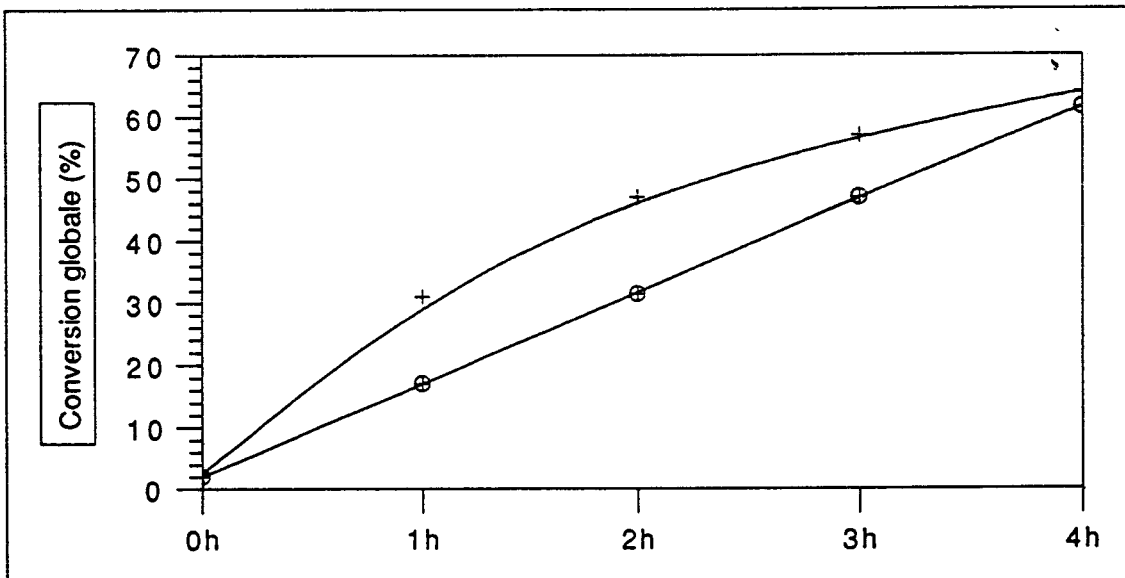
+ MEC ⊛ EtCHO * MeCOOMe ⊕ MeOH

Courbe C33: Influence de l'ordre d'introduction des gaz



+ C2H4 + CO ⊕ CO + C2H4

Courbe C34: Influence de l'ordre d'introduction des gaz



+ C2H4 + CO ⊕ CO + C2H4

Dans le cas inverse, vitesse et conversion croissent linéairement au cours du temps.

En conclusion, l'introduction du CO en premier lieu semble être la plus favorable à notre réaction.

Nous avons également étudié l'influence du CO₂ sur les réactions, ce gaz pouvant s'avérer un poison éventuel du catalyseur.

Le tableau suivant et les courbes rassemblent les résultats obtenus:

| Test N° | TTG (%) | VR (h ⁻¹) | Sélectivité Molaire (%) | | | | | | |
|---------|---------|-----------------------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|-----|-----------------|
| | | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ |
| 159(a) | 67,3 | 58,7 | 8,6 | 27,8 | 11,9 | 41,5 | 4,9 | 5,2 | 0,1 |
| 160(b) | 38,6 | 39,5 | 2,8 | 24,9 | 14,5 | 43,8 | 4,9 | 8,8 | 0,2 |
| 161(c) | 64,8 | 32,1 | 1,1 | 12,5 | 25,8 | 27,9 | 2,3 | 5,7 | 0,2 |

Conditions opératoires :

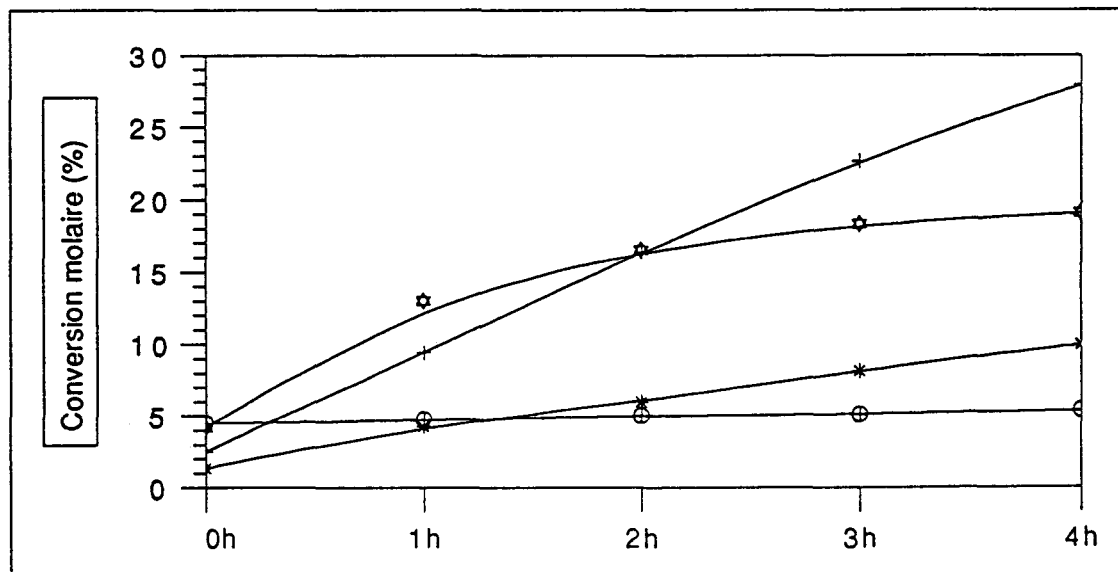
(RhCl₃, 3 H₂O) = 0,115 mmol ; (CH₃P⁺Ph₃I⁻) = 3 mmoles ; (HCO₂CH₃) = 130 mmoles
 PCO₂ = 20 bars ; PCO = PC₂H₄ = 30 bars ; (NMP) = 30 cc ; T = 180°C ; t = 4 heures ;
 (a) CO + C₂H₄ + CO₂; (b) C₂H₄ + CO + CO₂; (c) CO₂ + CO + C₂H₄
 S_{CH₃I} = 2 ; S_{AcOH} = 23,6

Tableau III.17: Influence du CO₂

Ajouter du CO₂ permet de réduire les pressions partielles en CO et C₂H₄ tout en ayant une pression totale élevée.

Pour un ordre d'introduction C₂H₄/CO₂/CO (test 159), la conversion globale et la sélectivité sont bonnes.

Courbe C35: Influence du CO₂ (C₂H₄ + CO₂ + CO)



+ MEC

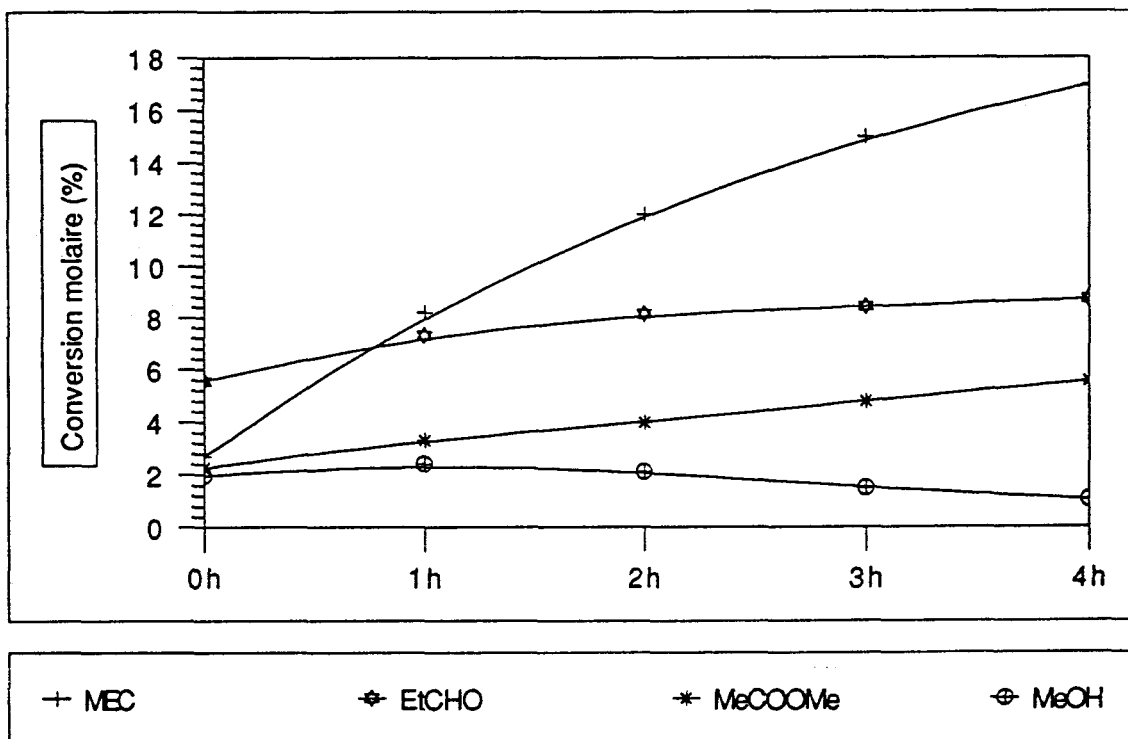
⊛ EtCHO

* MeCOOMe

⊕ MeOH

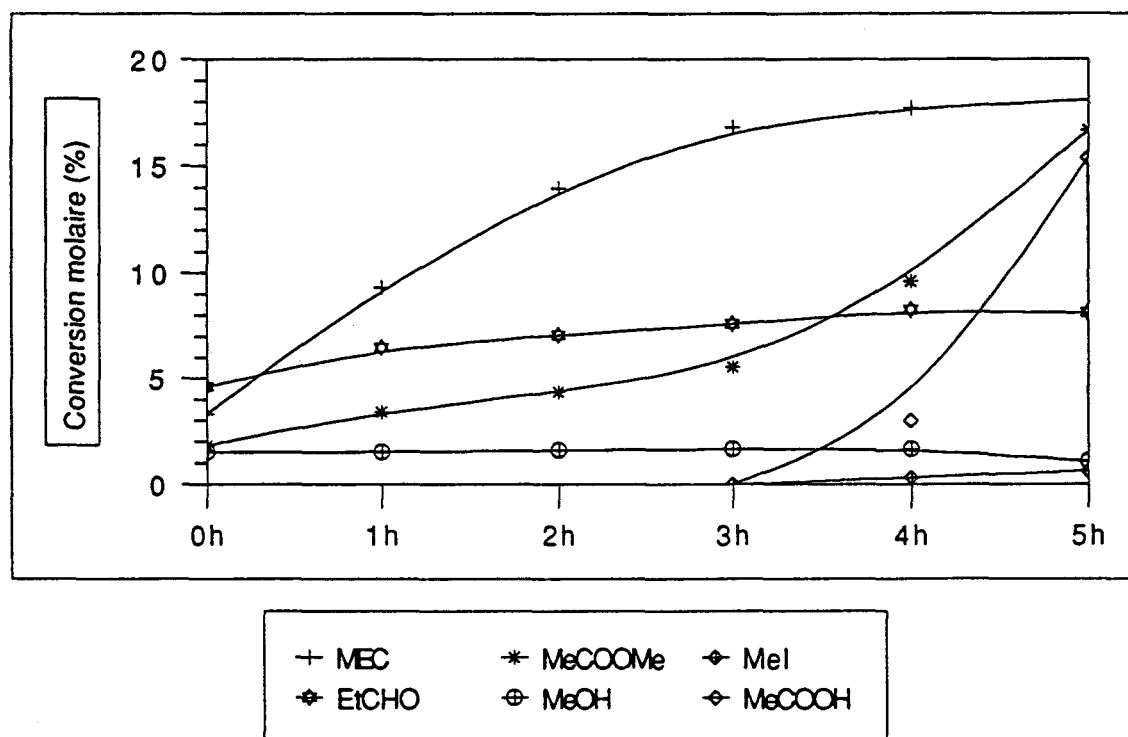
Par contre, pour l'ordre CO/CO₂/C₂H₄ (test 160), la réactivité est réduite de moitié.

Courbe C36: Influence du CO₂ (CO + CO₂ + C₂H₄)



Enfin, pour l'ordre CO₂/CO/C₂H₄ (test 161), il y a apparition d'acide acétique.

Courbe C37: Influence du CO₂ (CO₂ + CO + C₂H₄)



L'explication la plus plausible réside dans les variations de concentrations relatives en phase liquide.

Le CO_2 a une bonne solubilité en milieu NMP et sa présence modifie les concentrations des autres gaz en phase liquide.

Pour le test 159, la concentration en oléfine est très supérieure à celle de CO, favorisant ainsi l'hydroformylation et la synthèse de cétone, comme dans le cas où $P_{\text{C}_2\text{H}_4} > P_{\text{CO}}$.

C'est l'inverse pour le test 160, comparable à un test où $P_{\text{CO}} > P_{\text{C}_2\text{H}_4}$; cet essai montre que la très faible concentration simultanée en C_2H_4 et CO favorise l'isomérisation en acide acétique (résultat déjà observé lors des tests 117, 118 et 131).

En conclusion, ces tentatives pour améliorer la sélectivité en cétone sont peu probantes. Les modifications apportées au catalyseur et au promoteur n'ont rien amélioré. Les variations les plus importantes, que ce soit en sélectivité ou en activité ont eu lieu lors des variations de pression partielle. Une telle influence peut s'expliquer par la formation d'entités catalytiques différentes.

Il est cependant évident que si le Formiate possède une grande potentialité chimique, sa réactivité est difficile à maîtriser lors de la synthèse de 2-butanone.

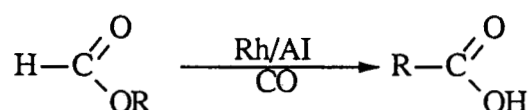
CHAPITRE IV

GENERALISATION

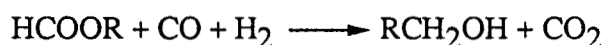
Les principales voies de transformation du Formiate de méthyle ont été étendues à des formiates d'alkyle supérieurs.

Nous pouvons citer :

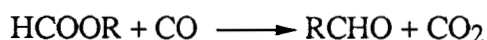
- L'isomérisation en acide (122):



- La carbonylation réductrice en alcool (123):

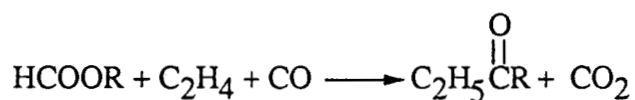


- La carbonylation réductrice en aldéhyde (53):

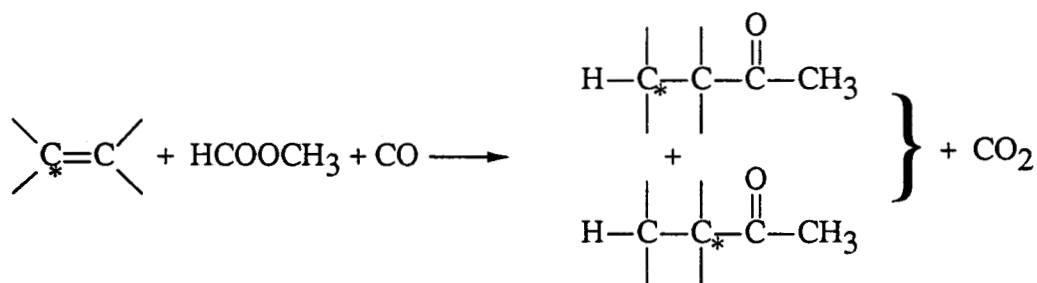


Notre réaction révèle une double potentialité :

- généralisée à des formiates supérieurs, à partir d'éthylène et de CO, elle devient une voie de synthèse d'Ethylcétones selon la réaction



- Appliquée au vaste domaine des oléfines, à partir de Formiate de méthyle et de CO, elle est alors une voie d'accès aux Méthylcétones :



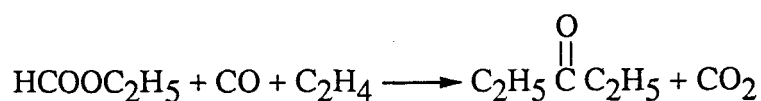
Le problème de la sélectivité devient alors très important : si l'oléfine symétrique ne peut donner qu'une Méthylcétone, une oléfine polysubstituée sera la source de 2 méthylcétones isomères différentes.

Par exemple, le propène devrait donner une cétone linéaire (2-pentanone) et une branchée (3-méthyl 2-butanone).

Cette formation d'isomères étant valable pour les réactions secondaires (hydroformylation, méthoxycarbonylation, formation de dialkylcétone), la décarbonylation et l'homologation du Formiate restant toujours possibles, le nombre de produits susceptibles d'apparaître devient très grand.

IV. 1. Extension aux Formiates d'alkyle :

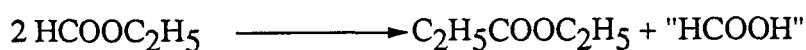
Appliquée au Formiate d'éthyle, notre réaction serait :



La DEC est aussi accessible par carbonylation directe de l'éthylène en présence d'une source d'hydrogène.

Cette source peut être le Formiate lui-même ou l'éthanol issu de sa décarbonylation, sa déshydrogénation donnant l'acétaldéhyde. Deux voies sont donc possibles pour la synthèse de la cétone.

De même, l'éthoxycarbonylation de l'éthylène et l'homologation du Formiate donneront le même produit, le propionate d'éthyle:



Les tableaux suivants rassemblent les résultats obtenus avec LiI et I₂ + PPh₃ comme promoteur halogéné

| Test N° | TTG (%) | Vitesse de cycle (h ⁻¹) | Sélectivité molaire (%) | | | | | Phase gaz C ₂ H ₄ /CO ₂ |
|---------|---------|-------------------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------------|------|--|
| | | | EtOH | MeCHO | EtCHO | EtCO ₂ Et | DEC | |
| 162(a) | 6,2 | 17 | 14,5 | 1,6 | 11,3 | 21 | 51,6 | 4,5 |
| 163(b) | 8,9 | 14,3 | 20,2 | 5,6 | 15,7 | 23,6 | 34,8 | 7,4 |
| 164(c) | 35,4 | 37,6 | 29,1 | - | 4,5 | 21,2 | 45,2 | 4 |
| 165(d) | 48,9 | 9,5 | 48,3 | - | 6,1 | 24,7 | 20,7 | 8,3 |
| 166(e) | 66,1 | 17 | 57,9 | - | 3,6 | 10 | 28,3 | 7,9 |

Conditions opératoires :

(RhCl₃, 3H₂O) = 0,115 mmole ; (I₂) = 2,08 mmoles ; PPh₃/I₂ = 1,1 sauf (e) (I₂) = 3,15 mmole et PPh₃/I₂ = 4 ; (HCOOC₂H₅) = 260 mmoles sauf (c) 126 mmoles (e) et (d) 62 mmoles ; P_{co} = P_{C₂H₄} = 30 bars ; (NMP) = 30cc
T = 210°C sauf (a) et (c) 180°C ; t = 4 heures sauf (d) et (e) 6 heures.

Tableau IV1: Application au formiate d'éthyle

Aucune décarboxylation n'est observée (cette tendance est donc propre au Formiate de méthyle). Les tests effectués à 180°C ont montré une faible activité du Formiate d'éthyle, une hausse de température nécessaire entraîne une décarbonylation importante, que ce soit avec I₂/PPh₃ ou LiI.

| Test N° | TTG (%) | Vitesse de cycle (h ⁻¹) | Sélectivité molaire (%) | | | | | Phase gaz C ₂ H ₄ /CO ₂ |
|---------|---------|-------------------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------------|------|--|
| | | | EtOH | MeCHO | EtCHO | EtCO ₂ Et | DEC | |
| 167(a) | 18,9 | 11,7 | 71 | 0,5 | 4,3 | 11,8 | 12,4 | 4,2 |
| 168(b) | 76,3 | 41 | 68,1 | - | 3,1 | 8,3 | 20,5 | 2,1 |
| 169(c) | 90 | 25 | 61,1 | - | 1,8 | 9,4 | 27,6 | 3 |
| 170(d) | 76,8 | 17 | 60,8 | - | 3 | 11,6 | 24,4 | 5,6 |
| 171(e) | 39,2 | 8,6 | 33,7 | - | 12,7 | 29,3 | 24,2 | 11,3 |

Conditions opératoires :

(RhCl₃, 3H₂O) = 0,115 mmole ; (LiI) = 4,1 mmoles sauf (d) 6,2 mmoles (e) 2,15 mmoles ; (HCOOC₂H₅) = 62 mmoles sauf (a) 260 mmoles (b) 126 mmoles (NMP) = 30cc ; T = 210°C sauf (a) 180°C ; P_{co} = P_{C₂H₄} = 30 bars
t = 6 heures sauf (a) et (b) 4 heures.

Tableau IV2: Application au formiate d'éthyle

La formation de diéthylcétone via la déshydrogénation de l'éthanol est mineure, l'acétaldéhyde n'étant observé qu'à l'état de traces.

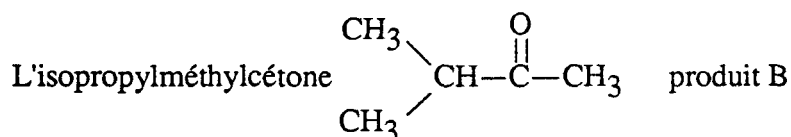
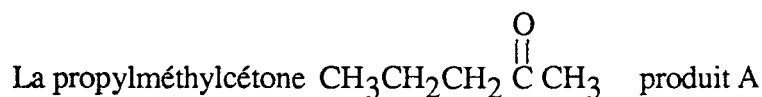
Le propanal étant en quantité peu importante, le caractère donneur d'hydrogène du formiate d'éthyle semble médiocre.

Des tests effectués sur les Formiates de propyle et de butyle ont donné des résultats similaires, à savoir, à 180°C, des conversions très faibles et une prépondérance à la décarbonylation.

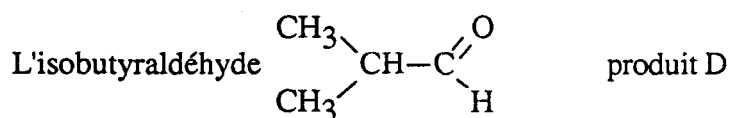
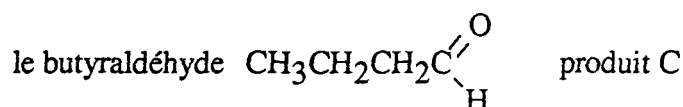
En conclusion, une extension de notre synthèse est possible mais nécessite une étude plus approfondie tant la réactivité des Formiates d'alkyle lourds diffère de celle plus spécifique du Formiate de méthyle.

IV. 2. Extension aux oléfines supérieures :

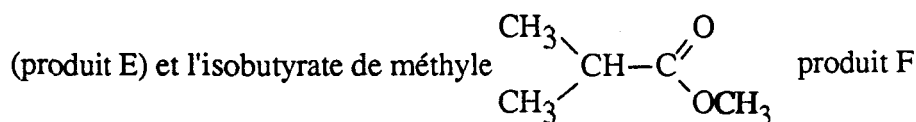
Nous avons tout d'abord testé le propylène avec cependant quelques modifications dans nos conditions opératoires : cet hydrocarbure très soluble dans la NMP ayant une faible tension de vapeur saturante, nous avons dû avoir recours à un débitmètre massique pour introduire la quantité de gaz nécessaire à la stoechiométrie, l'ordre d'introduction étant obligatoirement propène/monoxyde de carbone. Pour cette α -oléfine, les produits attendus sont :



L'hydroformylation donnera



La méthoxycarbonylation donnera le butyrate de méthyle $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$



Les tests ont donné les résultats suivants:

| Test n° | CO/c=c molaire | Composition phase liquide (% molaire) | | | | | | | | | | |
|---------|----------------|---------------------------------------|---------------------|--------------------|-----|----------------------|-----|-----|------|-----|-----|-----|
| | | MeOH | HCO ₂ Me | Me ₂ CO | MeI | MeCO ₂ Me | A | B | C | D | E | F |
| 172 | 1 | 10,2 | 44 | 11 | 0,4 | 1,7 | 5,4 | 4,5 | 13,2 | 8,3 | 0,8 | 0,5 |
| 173 | 1,6 | 16,6 | 30,4 | 10,7 | 0,6 | 3,8 | 4,8 | 3,4 | 19,6 | 7,4 | 1,1 | 0,8 |
| 174 | 4,4 | 29 | 22 | 13,7 | 0,9 | 3,6 | 4,5 | 3,4 | 16,9 | 9,1 | 0,6 | 0,6 |
| 175 | 7,2 | 36,6 | 20,9 | 14 | 0,7 | 2,5 | 2,7 | 2 | 12,7 | 7,3 | 0,3 | 0,3 |

Conditions Opératoires :

(RhCl₃, 3H₂O) = 0,115 mmoles ; (CH₃P⁺Ph₃I⁻) = 3 mmoles ;
(HCO₂CH₃) = 130 mmoles ; Pco = 80 bars ; T = 180°C ; t = 7 heures.

Tableau IV3: Application au Propylène

Les produits d'hydroformylation sont majoritaires, ce qui concorde avec les résultats obtenus lorsque C₂H₄ est introduit en premier dans le milieu réactionnel (test 158).

Il y a formation d'acétone dans des proportions importantes ce qui laisse supposer que la structure de l'oléfine influe sur le comportement catalytique.

La décarbonylation est importante et augmente lorsque la concentration en alcène diminue dans le milieu.

Enfin, en général, les produits linéaires sont favorisés par rapport aux branchés.

Notre réaction est donc applicable au propène (il y a synthèse de cétones) mais pour privilégier leur formation, cela nécessite une modification du protocole opératoire (injection sous pression de l'oléfine, préparation d'un mélange gazeux avant réaction). De plus, une étude plus approfondie s'avère nécessaire afin d'améliorer la régiosélectivité en produit linéaire ou branché. Un changement de système catalytique est envisageable (par exemple PdCl₂L₂, nL, mSnCl₂ avec L = PPh₃, n = 0-6, m = 0-5 (124)).

D'autre oléfines ont été testées, essentiellement non gazeuses hormis le butadiène.

| Test n° | Oléfine | Concentration relative en phase liquide (%) | | | | | | | | | | | |
|---------|---------------|---|---------------------|--------------------|-----|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------|
| | | MeOH | HCO ₂ Me | Me ₂ CO | MeI | MeCO ₂ Me | A | B | C | D | E | F | Autres |
| 176(a) | 1 hexène | 4,6 | 2,3 | 1,3 | 0,3 | 16,3 | 1 | 0,5 | 6,7 | 2,7 | 0,7 | 0,4 | 63,2 |
| 177(b) | cyclohexène | 14,2 | 17,6 | 7 | 0,7 | 2,1 | - | - | 6,4 | - | 1,8 | - | 50,1 |
| 178(c) | styrène | 27,3 | 33,1 | 13,4 | 0,9 | 10,5 | 0,8 | 0,8 | 3 | 1,2 | - | - | 8,9 |
| 179(d) | butadiène 1,3 | 7,8 | 47,2 | 12,6 | 0,4 | 4,7 | 4,3 | - | - | - | - | - | 23,1 |

Conditions Opératoires :

(RhCl₃, 3H₂O) = 0,115 mmoles ; (CH₃P⁺Ph₃I⁻) = 3 mmoles ; (HCOOCH₃) = 130 mmoles
Pco = 40 bars ; Formiate/oléfine = 2 sauf (c) 1 ; T = 180°C ; t = 7 heures ; (NMP) = 30 cc
alcène = (a) 57% (b) 50,1% (c) 1,9 ; alcane = (a) 6,5% (c) 7%
(d) isomères octatriène 1-3-6 = 23,1%.

Tableau IV4: Extension à différentes oléfines

Suivant le type d'oléfine, la réactivité est différente. Dans le cas du 1-héxène, la majorité du Formiate de méthyle est converti en acétate de méthyle. Les produits carbonylés incluant l'oléfine sont obtenus dans une répartition similaire au cas du propène (produit linéaire majoritaire).

Le styrène entraîne une décarbonylation et une formation d'acétone importantes.

Dans le cas du 1,3-butadiène, un mélange biphasique a été obtenu en fin de réaction. Une forte dimérisation en divers isomères du 1,3,6-octatriène et un seul produit de réaction entre Formiate et oléfine (la 2-hexanone) ont été observés.

Les résultats obtenus avec le cyclohexène sont émis avec quelque réserve, des produits de réaction (cétone et ester) pouvant ne pas avoir été détectés lors de l'analyse par CPG.

Dans tous les cas (sauf le Butadiène), l'hydroformylation est la réaction majoritaire.

Il faut enfin noter que des produits d'hydrogénation de l'oléfine ont été observés (n-hexane et éthylbenzène).

Nous avons plus particulièrement testé une oléfine spécifique, le Norbornène ou bicyclo 2,2,1-heptène (qui se caractérise par une structure carbonée rigide) ainsi que son dimère la Diméthanoctahydronaphtalène:



Norbornène



DMON

| Test N° | Pco (bar) | Répartition des produits en phase liquide (%) | | | | | | | |
|---------|-----------|---|---------------------|--------|----------------------|------|-------|---------------------|---------|
| | | MeOH | HCO ₂ Me | MeCOMe | MeCO ₂ Me | RCHO | RCOMe | RCO ₂ Me | autres |
| 180 | 120 | 19,7 | 24,1 | 13 | 3,7 | 16,5 | 12,4 | 8 | 2,6(a) |
| 181 | 80 | 8,5 | 28 | 12,8 | 3,4 | 18,2 | 17,8 | 8,2 | 3,1(b) |
| 182 | 40 | 5,7 | 29,8 | 13,2 | 4,6 | 16,5 | 25,4 | 3,8 | 3,2(c) |
| 183 | 40 | 5 | 16,7 | 10,8 | 5 | 9,3 | 46,6 | 2,1 | 4,4(d) |
| 184 | 40 | 2 | 4,9 | 0,5 | 3,2 | 8,2 | 13 | 0,6 | 61,3(e) |

Conditions opératoires :

(RhCl₃, 3H₂O) = 0,115 mmole ; (CH₃⁺PPh₃I⁻) = 3mmoles ; (HCO₂CH₃) = 130 mmoles

(Oléfine) = 65 mmoles sauf (d) 130 mmoles (e) DMON = 130 mmoles

(alcène) = (a) 2,6 (b) 2,3 (c) 2,5 (d) 2,8 (e) 55,6

(alcane) = (b) 0,8 (c) 0,7 (d) 0,6 (e) 11,6 (e) (monomère) = 0,4

T = 180°C ; t = 7h.

Tableau IV5: Application au Norbornène et à son dimère

Pour ce type d'oléfine, la méthylcétone est obtenue majoritairement avec une pression en CO modérée et un rapport Formiate/oléfine égal à 1.

Il y a formation d'acétone importante uniquement dans le cas du monomère.

Les produits résultants de l'hydrogénation de l'alcène sont encore observés avec, dans le cas du dimère, 2 isomères (peut être les isomères endo et exo).

Toutefois, étant donné les quantités importantes d'oléfines introduites (18cc dans le cas du DMON), des variations du volume total de la phase liquide et des conséquences sur la concentration relative de CO sont envisagées.

En conclusion, le comportement catalytique du système est influencé par la structure chimique et physique (solide, liquide ou gaz) de l'oléfine ainsi que par sa concentration relative dans le milieu. L'hypothèse de formation d'espèces actives différentes est concevable.

Mis à part le problème de la sélectivité, notre réaction est extensible à des alcènes plus complexes que l'éthylène.

Il serait d'ailleurs intéressant de tester des oléfines fonctionnalisées (par exemple les halogéno-oléfines).

CHAPITRE V
HYPOTHESE MECANISTIQUES

Les aspects mécanistiques de la carbonylation des alcools ont été largement étudiés (125) depuis son apogée avec le procédé MONSANTO dans les années 70.

Le Formiate de méthyle, considéré comme une nouvelle base potentielle de la chimie des C1, suscite un intérêt grandissant mais les mécanismes des réactions décrites sont généralement peu commentés dans la littérature, mise à part l'isomérisation en acide acétique (61).

En partant du principe qu'un mécanisme réactionnel n'est vérifié que si le ou les complexes actifs sont identifiés, nous avons envisagé des possibilités mécanistiques à partir de faits expérimentaux.

Cette étude a nécessité l'emploi d'isotopes du Formiate :

Isotopes deutériés: HCOOCD_3 et DCOOCH_3 .

Isotopes enrichis au ^{13}C : $\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$.



V. 1. REMARQUES PRELIMINAIRES :

Plusieurs constatations peuvent être faites :

- le Formiate de méthyle a une réactivité particulière et le couple $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}$ ne lui est pas équivalent (cf. test n°2^{bis})

- Notre réaction dérive de la carbonylation réductrice du Formiate en acétaldéhyde. Les deux synthèses présentent cependant des points de divergence signalés précédemment:

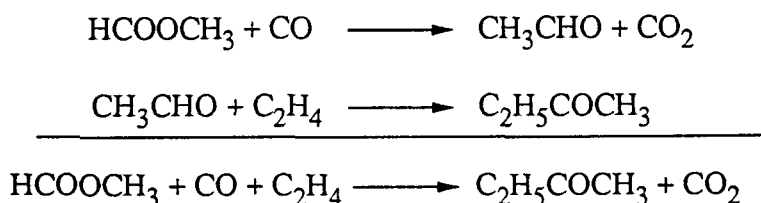
1) la présence d'éthylène modifie totalement le système et impose un changement des conditions opératoires (concentration en catalyseur, promoteur et substrat).

2) le solvant ne semble pas avoir l'effet activateur constaté lors de la synthèse d'acétaldéhyde. Des solvants peu sélectifs pour cette réaction (DMF, DMA, CP) conviennent cependant à la synthèse de cétone.

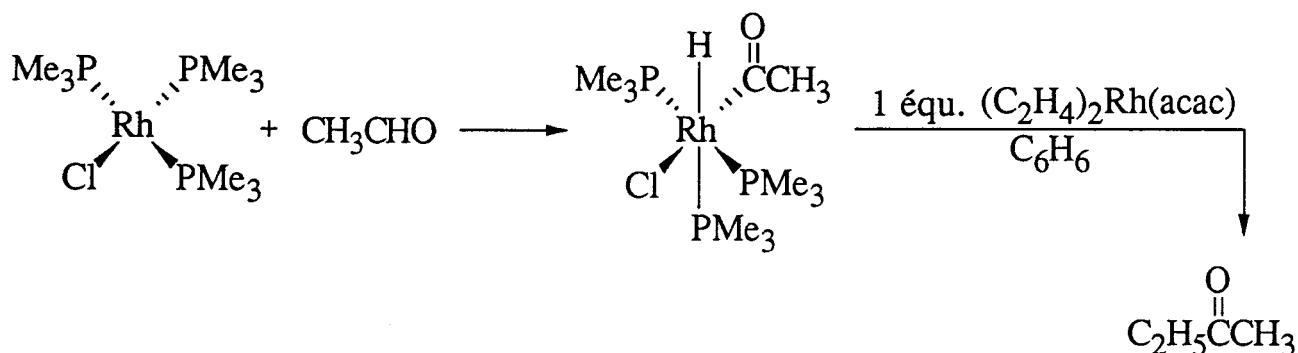
3) la phosphine n'a pas d'effet inhibiteur lorsqu'elle est en excès.

Il est donc logique de penser que les espèces actives ne sont pas identiques dans les deux réactions.

Nous avons envisagé le cas où l'acétaldéhyde serait un intermédiaire réactionnel ; notre réaction serait alors :



En effet, dans la littérature, il est possible de trouver des exemples de synthèse de 2-butanone par réaction de l'acétaldéhyde sur des complexes insaturés Cobalt-éthylène (126) ou Rhodium-éthylène (127) dans des conditions cependant totalement différentes des nôtres :



Nous avons donc effectué un essai en remplaçant le Formiate par l'acétaldéhyde :

| Test N° | TTG (%) | % molaire en phase liquide | | |
|---------|---------|----------------------------|----------------|--------------|
| | | butanal | crotonaldéhyde | acétaldéhyde |
| 185 | 42,8 | 1,4 | 25,8 | 72,7 |

Conditions opératoires:
 (RhCl₃, 3H₂O)=0,115mmole ; (CH₃⁺PPh₃I⁻)=3mmoles
 (CH₃CHO)=130 mmoles ; P_{CO}=P_{C₂H₄}=40 bars ;
 (NMP)=30cc ; T=180°C ; t = 5 heures.

Le produit majoritaire de réaction est le crotonaldéhyde résultant de la condensation de deux molécules d'acétaldéhyde.

La MEC n'a pas été observée. De plus, l'absence de produits de réaction avec l'éthylène (hydroformylation, synthèse de DEC) et la faible proportion de butanal indiquent que le caractère donneur d'hydrogène (labilité du H aldéhydique) est beaucoup moins marqué pour l'acétaldéhyde.

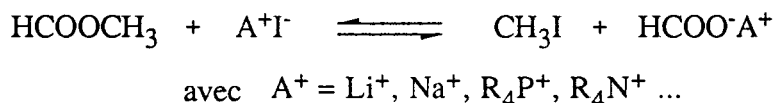
Etant établi que la 2-butanone est issue du Formiate de méthyle lui-même, nous avons essayé d'expliquer le rôle des divers constituants de notre système catalytique.

V. 2. ROLE DU PROMOTEUR :

Le promoteur iodé est indispensable pour la mise en oeuvre de la réaction. L'iode a un rôle capital dans les réactions de carbonylation car il est tout à la fois :

- bon ligand du Rhodium et donc générateur d'un complexe actif (dont la forme dépend de la quantité d'iodure).
- bon groupe partant de l'iodure de méthyle.

- indispensable à la formation de l'iodure de méthyle via la réaction d'halolyse du Formiate :



La constante d'équilibre de la réaction dépend des concentrations en ester et iodure et également du solvant (128).

Nous avons supposé que l'iodure de méthyle était nécessaire en le considérant comme une des deux formes "activées" du Formiate, c'est-à-dire un des intermédiaires réagissant sur le complexe actif permettant ainsi la formation de la liaison carbone-métal indispensable à la catalyse. Lors de l'isomérisation du Formiate de méthyle en acide acétique, il a été montré que le promoteur LiI pouvait être remplacé par une quantité équivalente de CH₃I et de Formiate de lithium sans perte d'activité ou de sélectivité (61).

Un test a donc été effectué dans nos conditions en remplaçant l'association ester-promoteur iodé par leurs substituants actifs iodure de méthyle-Formiate de sodium.

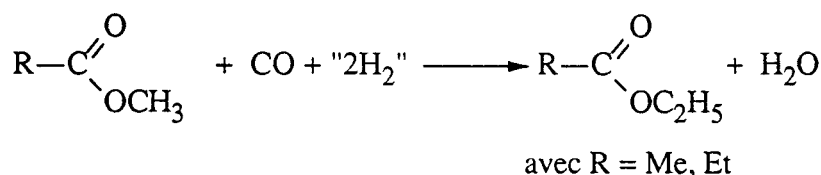
| Test N° | Conversion en CH ₃ I (%) | Composition phase liquide (% mol) | | | | | | phase gaz CO ₂ /CH ₄ |
|---------|-------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|------|----------------------|-----|------------|--|
| | | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | Autres (a) | |
| 186 | 99 | 2,3 | 0,9 | 12,7 | 1,6 | 1,9 | 80,6 | 0,88 |

Conditions opératoires :

(RhCl₃, 3H₂O)=0,115 mmole ; (CH₃I)=(HCOONa)=130 mmoles ; T=180°C
t=5h ; P_{CO}=P_{C₂H₄}=40bars ; (a)(MeCO₂Et)=5,6 ; (EtCO₂Et)=4,2 ; (AcOH)=70,8.

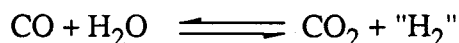
Le produit majoritaire est l'acide acétique. La synthèse de MEC est prépondérante parmi les réactions incluant l'oléfine.

On observe la formation d'acétate d'éthyle et de propionate d'éthyle résultant de l'homologation des esters méthyliques selon la réaction:



Cette réaction est catalysée par les métaux du groupe VIII (129). La source d'hydrogène est le sel de formiate dont le caractère donneur d'hydrogène est souvent cité en littérature (130).

Enfin, malgré sa valeur approximative, le rapport CO_2/CH_4 (<1) indique que la réaction du gaz à l'eau (WGS) est possible :



Elle peut être catalysée par le Rhodium (131).

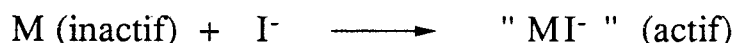
L'eau formée peut servir de source d' H_2 lors de la synthèse de DEC.

Les résultats nous permettent d'affirmer que la réaction d'halolyse est déterminante dans les réactions de carbonylation du Formiate de méthyle associé à un promoteur iodé ionique.

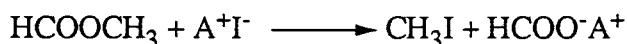
Elle permet de scinder le Formiate en 2 parties actives, l'iodure de méthyle (agent de méthylation) et le sel de Formiate (source d'hydrogène). Pour un solvant donné, donc une constante d'équilibre donnée, la variation du taux d'iodure entraîne une modification des concentrations relatives des deux formes actives.

Le promoteur agit donc à 2 niveaux:

a) Etant source d'un bon ligand dont l'affinité protonique procure un pouvoir réducteur, il prend part à la formation d'une espèce active:



b) il scinde le Formiate en deux parties actives et distinctes pouvant réagir séparément:

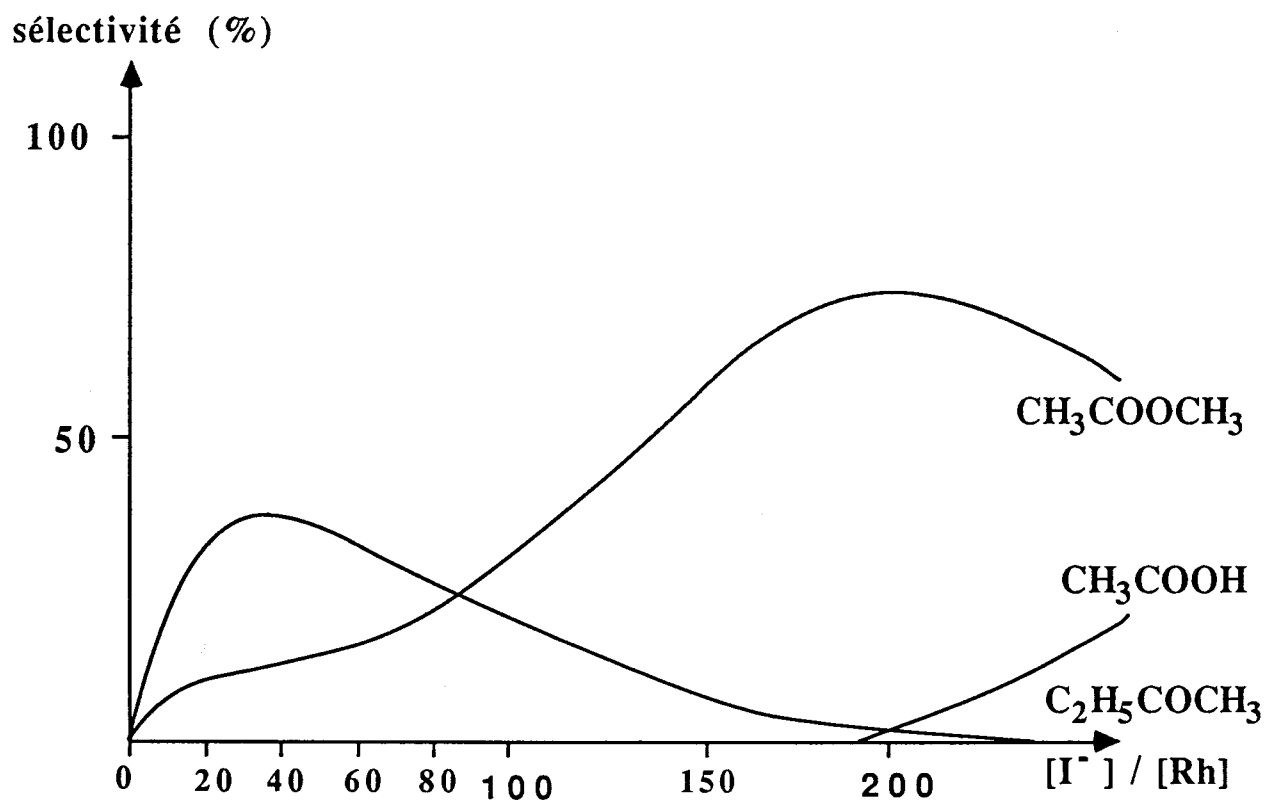
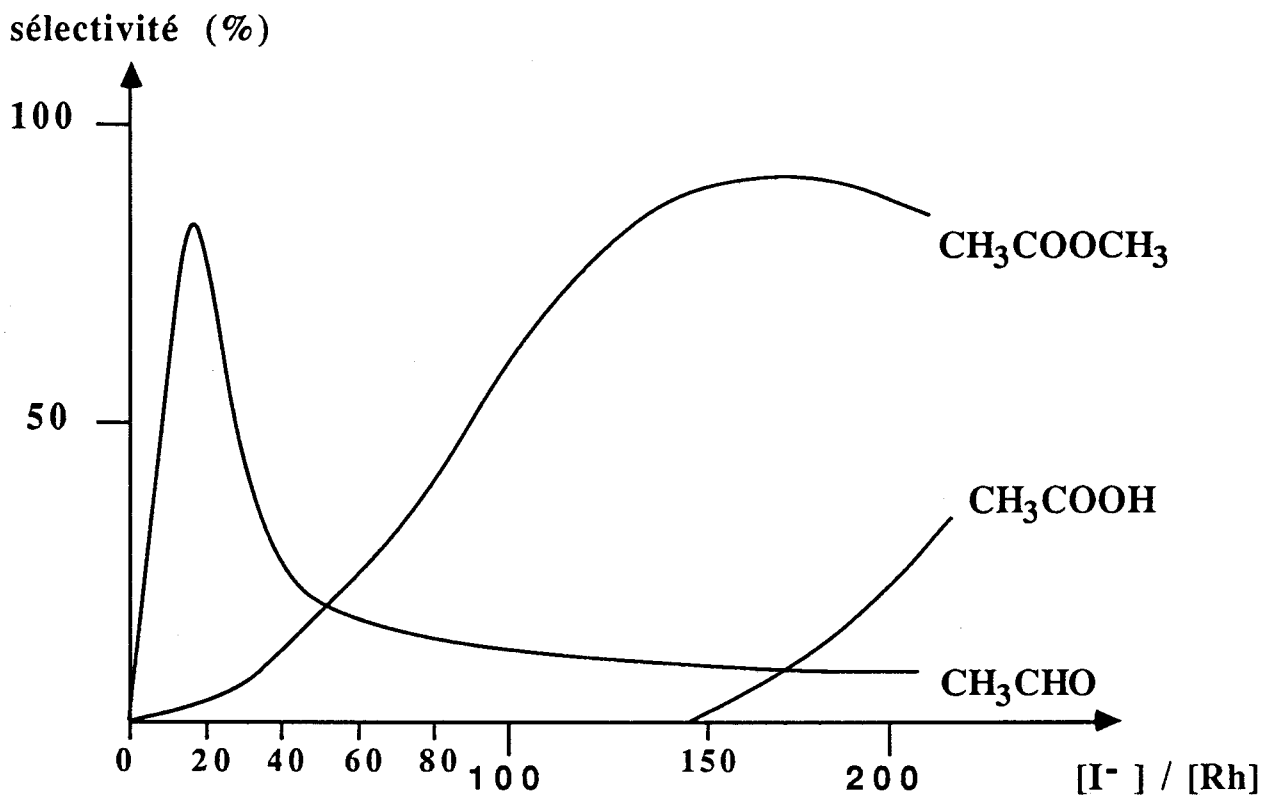


Pour terminer, il nous a paru intéressant de comparer les influences du rapport promoteur/catalyseur P/C sur la sélectivité lors de la carbonylation réductrice et de la synthèse de MEC (cf.courbes suivantes).

Outre le fait que les sélectivités sont plus faibles en raison des réactions secondaires, il semble que la zone de rapport optimal P/C pour chaque réaction (synthèse de MEC, d'acétate de méthyle et d'acide acétique) est décalée lorsque de l'éthylène est introduit dans le milieu:

| Synthèse de | P/C optimal sans C_2H_4 | P/C optimal avec C_2H_4 |
|-------------|---|---|
| MeCHO | 10-20 | - |
| MEC | - | 30-40 |
| AcOMe | 100-140 | 150-180 |
| AcOH | à partir de 150 | à partir de 200 |

La présence d'éthylène nécessite donc de rehausser le taux d'iodure.

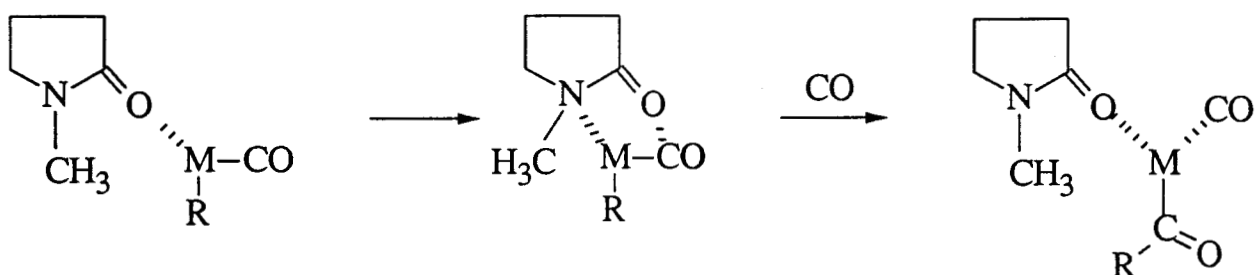


Influence du rapport Promoteur/Catalyseur sur la sélectivité

V. 3. ROLE DU SOLVANT :

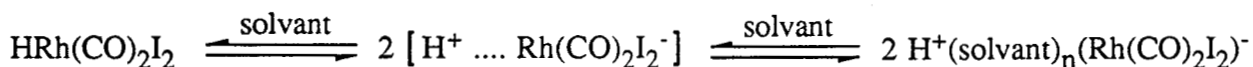
les solvants usuels de carbonylation conviennent généralement à notre réaction, les amides tertiaires étant les plus favorables.

D'un point de vue catalytique, elles peuvent être considérées comme des ligands de type L grâce à l'oxygène du groupement carbonyle, et de ce fait favoriser l'insertion d'un motif C=O dans une liaison alkyle-Métal (132).



Or, des solvants inactifs lors de la carbonylation réductrice du Formiate conviennent à notre réaction. Un effet activateur du solvant par une intervention sur le complexe actif nous semble peu probable. Il convient cependant de rappeler que les amines tertiaires ont une bonne affinité protonique vis à vis du métal du catalyseur : ces solvants aprotioniques (à constante diélectrique, moment dipolaire et pouvoir de solvation élevés) révèlent souvent un pouvoir complexant de l'espèce catalytique (133).

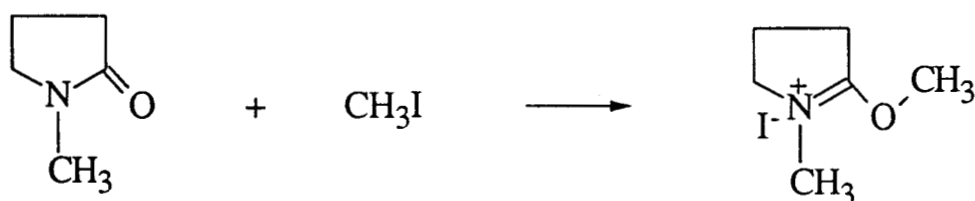
Pour les réactions mettant en jeu un hydrure métallique, ces solvants coordinants peuvent ioniser l'hydrogène et l'éloigner de la sphère de coordination du métal (134):



La littérature cite l'exemple du complexe stable $\text{Li}(\text{solvant})_n^+ \text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2^-$ lors de la réaction de LiI sur $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ dans des solvants coordinants (éther, ester, alcools) (135).

Une participation du solvant à la stabilité de l'espèce active est donc concevable.

Enfin, en tant qu'amide, le solvant est susceptible de se quaterniser avec l'iodure de méthyle et donc de modifier sa concentration relative dans le milieu (136):



En fin de réaction, la formation d'un produit minéral cristallisé a été observée (principalement lorsque LiI est utilisé comme promoteur avec la NMP comme solvant).

Par analyse IR, centésimale et spectrométrie de masse (cf Annexes), le sel d'ammonium quaternaire $N^+(CH_3)_4I^-$ a été identifié : dans nos conditions de température et de pression, la NMP peut se dégrader et donner un sel avec CH_3I .

Il nous a semblé intéressant de récupérer le produit et de l'utiliser comme promoteur:

| Test N° | TTG (%) | Sélectivité molaire (%) | | | | | | | phase gaz C ₂ H ₄ /CO ₂ |
|---------|---------|-------------------------|-------|----------------------|------|----------------------|------|-----------------|---|
| | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC | CH ₄ | |
| 187 | 30,6 | 25,2 | 2,9 | 7,8 | 17,6 | 4,6 | 41,8 | - | 3,5 |

Conditions Opératoires :

(RhCl₃.3H₂O)=0,115mmole ; (N⁺(CH₃)₄I⁻)récupéré=3 mmoles ; (HCOOCH₃)=130 mmoles (NMP)=30cc ; t=5h ; T=180°C ; P_{CO}=P_{C₂H₄}=40bars.

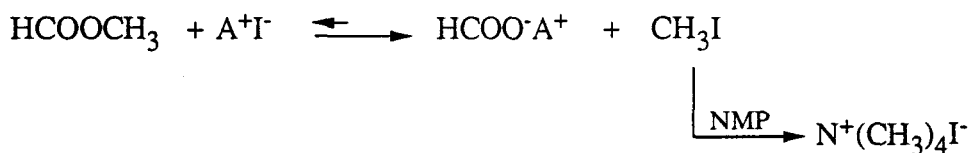
Ce sel en tant que promoteur oriente vers la décarbonylation et la formation de DEC. Lors de l'homologation des esters de l'acide formique catalysée par le ruthénium, $N^+(CH_3)_4I^-$ favorise la décarbonylation du Formiate de méthyle et la décomposition du méthanol ainsi formé en CO + H₂ (47). Ce sel dû à la dégradation de la NMP est peut être la cause de certaines réactions secondaires.

Les travaux de B. SEUILLET (128) ont montré que les solvants de type NMP induisent une cinétique lente à la réaction d'halolyse.

L'influence du solvant peut se situer à deux niveaux :

- au niveau cinétique : la constante de vitesse de la réaction d'halolyse en milieu NMP étant peu élevée, la faible concentration relative en iodure de méthyle et en sel de formiate est favorable à la formation de cétone et d'aldéhyde.

- au niveau chimique : sa structure chimique peut être plus favorable à la stabilité de l'espèce active ; de plus, suite à sa dégradation, la NMP peut "conditionner" l'iodure de méthyle sous la forme d'un sel d'ammonium quaternaire moins favorable à la synthèse de MEC que le promoteur initial. Un déplacement de l'équilibre d'halolyse est alors envisageable:



Les réactions nécessitant une source d'hydrogène peuvent alors être favorisées, la concentration en sel de formiate augmentant et le Méthanol pouvant être décomposé en CO+H₂ par $N^+(CH_3)_4I^-$.

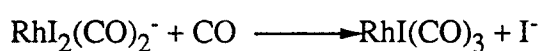
V. 4. ROLE DU METAL :

Les réactions de carbonylation utilisant le système Rhodium/Iode sont nombreuses dans la littérature (125).

Les espèces actives ont été identifiées :

- l'anion bis-iododicarbonyle Rhodium (I) $\text{RhI}_2(\text{CO})_2^-$ a été identifié in-situ lors de la décarbonylation du méthanol et d'autres alcools (cf figure E.1). La nature du contre anion reste inconnue.

- le complexe monoiodotricarbonylrhodium (I) $\text{RhI}(\text{CO})_3$ en équilibre avec l'anion précédent sous pression de CO (138):



Stabilisé par la NMP, il est envisagé comme espèce active lors de la carbonylation réductrice du Formiate.

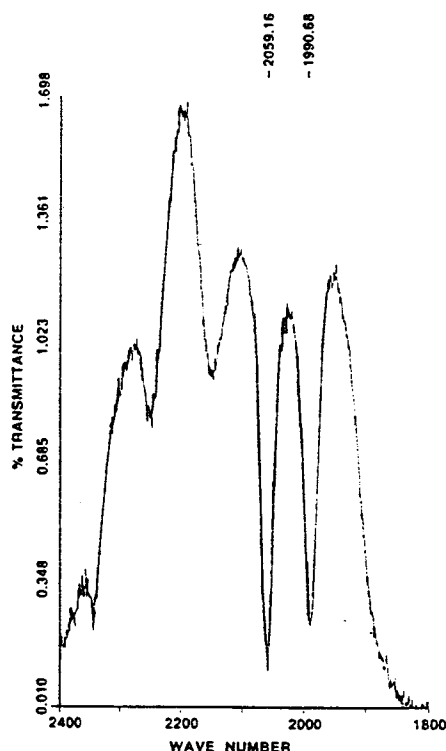
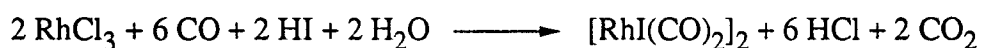
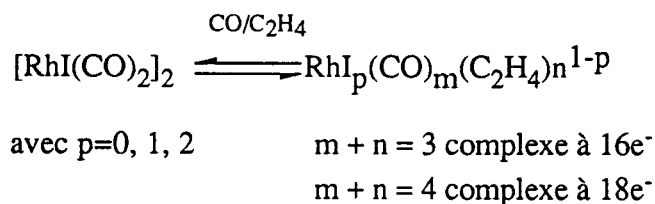


Figure E1: Spectre in-situ de $\text{RhI}_2(\text{CO})_2^-$ lors de la carbonylation de l'Ethanol (137)

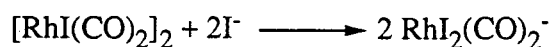
Dans nos conditions, le trichlororhodium (III) sous pression de CO et en présence d'iodure ionique peut engendrer un complexe dimère de type CRAMER $[\text{RhI}(\text{CO})_2]_2$ suivant la réaction :



Sous pression d'éthylène et de monoxyde de carbone, le complexe passe alors sous la forme générale :



Les pressions partielles réduites orienteraient vers la forme dimère plus propre à la formation de l'anion bis-iododicarbyyle, surtout lorsque le taux d'iodure est élevé (139).



Cette espèce induit la synthèse d'acétate de méthyle et l'isomérisation en acide acétique.

L'influence de l'ordre d'introduction des gaz trouve peut être une explication :

L'ordre $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}$ impliquerait un complexe où n est supérieur à m , plus favorable à l'hydroformylation. L'ordre inverse donnerait m supérieur à n , plus propre à la formation de 2-butanone.

V. 5. ROLE DU SUBSTRAT :

V. 5. 1. Utilisation de molécules marquées :

Avant de déterminer les activations possibles du Formiate et de suggérer un mécanisme, nous avons étudié l'évolution de groupement marqué de l'ester (DCOOCH_3 , HCOOCD_3 et $\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$) par spectrométrie de masse en comparant un test mené à blanc au test réel (cf Annexes).

a) Formiate de méthyle DCOOCH₃.

| Composé | Isotopes (g) | Rapport d'abondance isotopique (%) | |
|---|--------------|------------------------------------|-----------|
| | | Test blanc | Test réel |
| HCOOCH ₃ | 60 | 95,5 | 7,2 |
| | 61 | 3,9 | 87,4 |
| | 62 | 0,6 | 4,3 |
| | 63 | - | 1,1 |
| C ₂ H ₅ CHO | 58 | 94,3 | 36,8 |
| | 59 | 3,8 | 45,7 |
| | 60 | 1,9 | 8,1 |
| | 61 | - | 9,3 |
| CH ₃ COOCH ₃ | 74 | 95,2 | 90,9 |
| | 75 | 4,8 | 4,5 |
| | 76 | - | 2,2 |
| | 77 | - | 2,2 |
| MEC | 72 | 91,7 | 64,9 |
| | 73 | 8,3 | 29,2 |
| | 74 | - | 5,2 |
| | 75 | - | 0,7 |
| C ₂ H ₅ CO ₂ CH ₃ | 88 | 97,1 | 74 |
| | 89 | 2,9 | 21,5 |
| | 90 | - | 3 |
| | 91 | - | 1,5 |
| DEC | 86 | 92 | 55,6 |
| | 87 | 8 | 33,4 |
| | 88 | - | 8,3 |
| | 89 | - | 2,8 |
| NMP | 99 | 90 | 90,3 |
| | 100 | 9,1 | 8,8 |
| | 101 | 0,9 | 0,9 |

Les résultats montrent en partie la labilité de l'hydrogène du groupement formyle du Formiate:

Pour les produits de réaction avec l'éthylène, l'isotope monodeutéié est prépondérant. Cette marque varie de 20 à 40% selon le produit. Il est plausible de penser que l'hydrogène du Formiate sert, à un moment de la réaction, à la transformation de l'éthylène C₂H₄ en groupement alkyl C₂H₅.

Dans le cas du propanal, la possibilité supplémentaire d'une conservation intégrale du groupe formyle du Formiate est envisagée.

En tenant compte des échanges isotopiques éventuels entre les hydrogènes des différents groupes alkyles, ce premier test permet de supposer qu'il y a activation de la liaison C-H du groupement formyle du Formiate.

b) Formiate de méthyle HCOOCD₃ :

Pour ce test, nous avons réduit la conversion globale afin de limiter les échanges isotopiques. Malheureusement, les concentrations en DEC et propionate de méthyle sont alors trop faibles pour pouvoir permettre une détection en spectrométrie de masse (cf Annexes).

Il apparaît que la 2-butanone à groupement méthyle entièrement deutérié est majoritaire.

L'acétate de méthyle est entièrement deutérié ce qui confirme l'implication de 2 molécules de Formiate pour sa synthèse.

Le propionaldéhyde est dénué de toute marque, aucun échange isotopique ne semble intervenir entre les produits de formation.

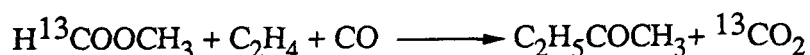
Dans le cadre de la synthèse de 2-butanone, il y a donc activation de la liaison HCOO-CH₃.

| Composé | Isotopes (g) | Rapport d'abondance isotopique (%) | |
|---|--------------|------------------------------------|-----------|
| | | Test blanc | Test réel |
| HCOOCH ₃ | 60 | 96,7 | 1 |
| | 61 | 3,3 | - |
| | 62 | - | 8,9 |
| | 63 | - | 75,1 |
| | 64 | - | 15 |
| C ₂ H ₅ CHO | 58 | 94,1 | 93,6 |
| | 59 | 4,4 | 5,5 |
| | 60 | 1,5 | 0,9 |
| CH ₃ CO ₂ CH ₃ | 74 | 95 | - |
| | 75 | 5 | - |
| | 77 | - | 3,4 |
| | 78 | - | 3,4 |
| | 79 | - | 3,4 |
| | 80 | - | 86,3 |
| MEC | 72 | 95,7 | 0,8 |
| | 73 | 4,3 | 2,5 |
| | 74 | - | 12,7 |
| | 75 | - | 76,4 |
| | 76 | - | 7,6 |
| NMP | 99 | 87,2 | 82,3 |
| | 100 | 12 | 15,3 |
| | 101 | 0,9 | 1,6 |
| | 102 | - | 0,8 |

c) Formiate de méthyle $H^{13}COOCH_3$:

Lors de la carbonylation réductrice du Formiate, il a été montré que le groupement carbonyle de l'ester était intégré au dioxyde de carbone formé conjointement avec l'acétaldéhyde (106).

Il devrait en être de même avec la MEC, la réaction serait la suivante :



Les phases liquides et gazeuses de ce test ont été analysées en spectrométrie de masse :

| Composé | isotope (g) | Rapport d'abondance isotopique (%) | |
|--|-------------|------------------------------------|-----------|
| | | Test blanc | Test réel |
| HCOOCH ₃ | 60 | 94,6 | 66 |
| | 61 | 3,6 | 32 |
| | 62 | 1,8 | 2 |
| C ₂ H ₅ CHO | 58 | 93,7 | 87,9 |
| | 59 | 3,8 | 11,3 |
| | 60 | 2,5 | 0,8 |
| CH ₃ COOCH ₃ | 74 | 95,2 | 81,6 |
| | 75 | 4,8 | 16,8 |
| | 76 | - | 1,6 |
| MEC | 72 | 93,6 | 96,3 |
| | 73 | 5,5 | 3,7 |
| | 74 | 0,9 | - |
| C ₂ H ₅ COOCH ₃ | 88 | 89,7 | 93 |
| | 89 | 7,7 | 5,3 |
| | 90 | 2,6 | 1,7 |
| DEC | 86 | 87,9 | 87,9 |
| | 87 | 11,2 | 11,2 |
| | 88 | 0,9 | 0,9 |
| NMP | 99 | 87,2 | 91,1 |
| | 100 | 12 | 8 |
| | 101 | 0,9 | 0,9 |
| CO ₂ | 44 | 98,6 | 78,4 |
| | 45 | 1,4 | 21,6 |

A partir de Formiate marqué ^{13}C à 30%, nous obtenons une MEC non marquée. Il en est de même pour le propionate de méthyle et la DEC.

L'analyse de la phase gaz révèle du dioxyde de carbone marqué. La synthèse de 2-butanone s'effectue donc avec émission de CO₂ issu directement du Formiate, connue pour la synthèse de l'acétaldéhyde.

Il semblerait que le propionaldéhyde et l'acétate de méthyle soient légèrement marqués, cela n'a malheureusement pas pu être confirmé par l'analyse RMN ^{13}C de la phase liquide (cf figure E.2).

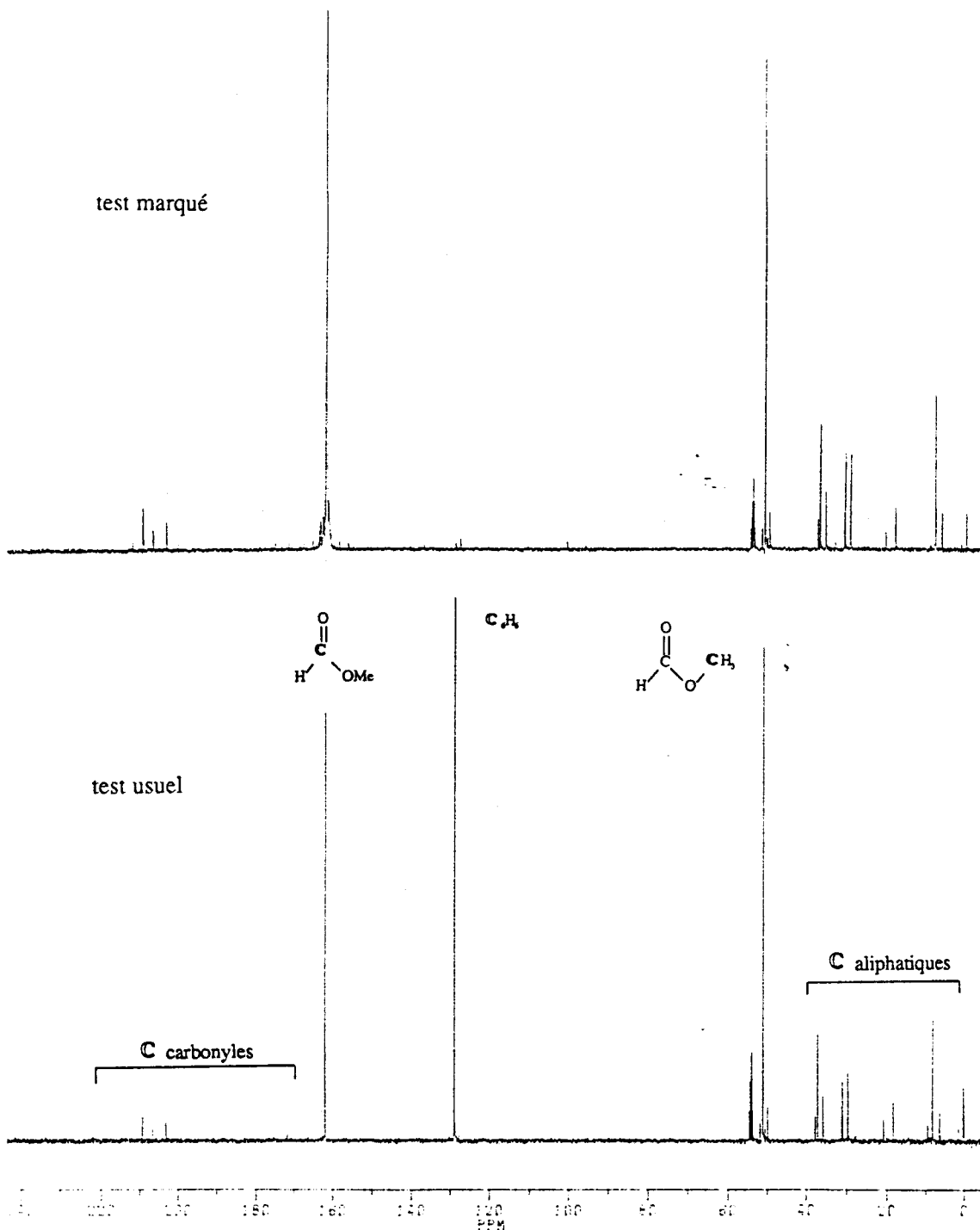


Figure E2: Spectres RMN ^{13}C du milieu réactionnel

En conclusion, nous pouvons déduire de ces études que notre réaction nécessite :

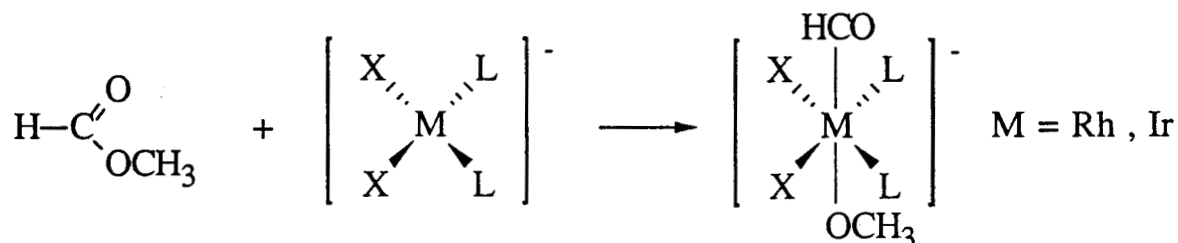
- une rupture de la liaison H-COOCH_3 .
- une rupture de la liaison HCOO-CH_3
- La décarboxylation du groupement HCOO ou COOCH_3 lié au métal.
- la formation d'une liaison C-C suite à l'insertion d'un motif CO dans la liaison Métal-carbone M-CH_3 ou $\text{M-C}_2\text{H}_5$.

Ceci va nous permettre de proposer un mécanisme, en tenant compte de l'activation du Formiate qui peut être envisagée de deux manières :

V. 5. 2. Activation directe du Formiate de méthyle :

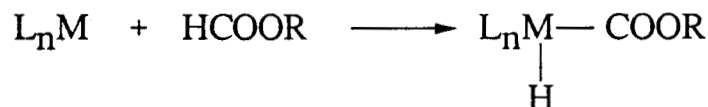
Dans la littérature, les réactions directes du Formiate de méthyle avec les complexes de métaux de transition sont de deux types, par coupure de la liaison HCO-OCH₃ ou de la liaison H-COOCH₃.

La première résulte de l'attaque nucléophile du complexe sur le carbonyle du Formiate entraînant la formation d'un complexe Méthoxy-formyl-métal (140-141).



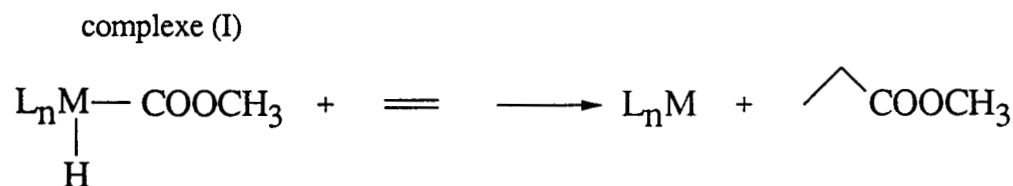
De tels complexes avec conservation du groupement méthoxy sont plus favorables à la formation d'acétate de méthyle ou de diméthyléther dans les réactions de carbonylation faisant intervenir CH₃I (142).

Dans notre cas, l'activation la plus probable résulterait de l'addition oxydante du Formiate sur le métal, donnant un complexe hydridométhoxycarbonyle suivant la réaction :

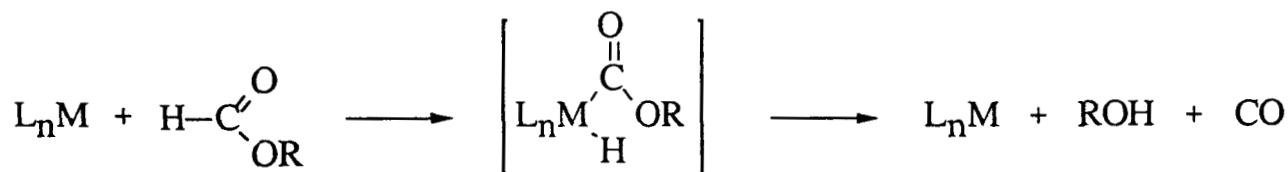


De tels complexes, bien que réputés très instables, ont été obtenus selon cette addition, isolés et caractérisés (143), en particulier lorsque M = Rh.

Cependant, ces complexes carbalkoxymétalliques sont considérés comme des intermédiaires possibles dans les réactions de carbonylation et d'hydroxyacylation des oléfines (144-145) conduisant aux esters:



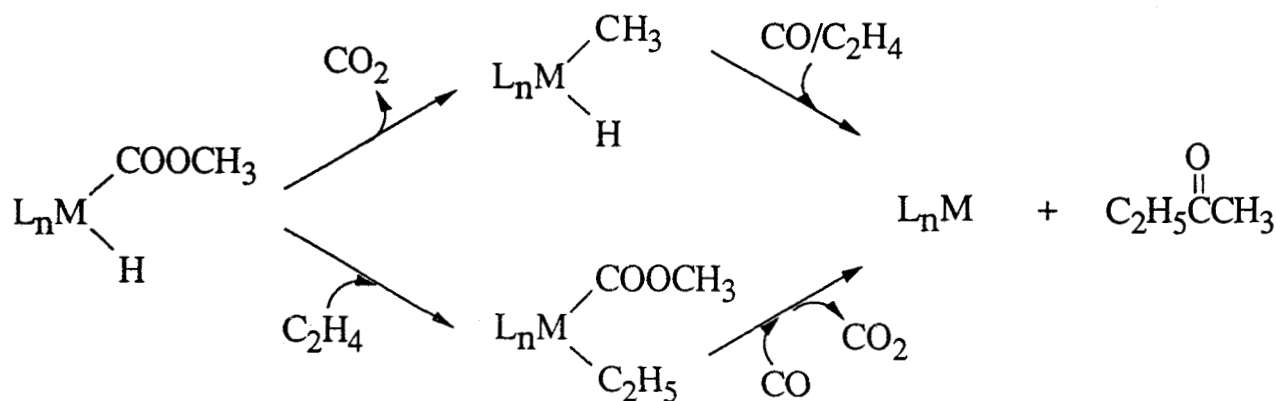
De même, l'addition oxydante d'iodure de méthyle sur un complexe de ce type est plus favorable à la formation d'acétate de méthyle; de plus, les complexes hydridoalkoxycarbonyles ont tendance à induire la formation de l'alcool correspondant par désinsertion du groupe carbonyle (146) :



L'élimination réductrice du méthanol est d'ailleurs thermodynamiquement favorisée dans le cas de complexes méthoxycarbonyle-Rhodium (147).

A priori, la présence d'un complexe de ce type justifie donc davantage une partie des réactions secondaires lors de notre synthèse.

La formation de MEC à partir du complexe (I) implique sa décarboxylation :



Les exemples de décarboxylation de complexes alcoxycarbonyles de métaux de transition donnant des complexes hydridoalkyles sont très rares.

Cette éventualité nous semble donc peu probable dans notre réaction.

En conclusion, l'activation directe du Formiate par addition oxydante pour donner la MEC a peu de chances de se produire car elle ne peut donner que des intermédiaires favorables aux réactions secondaires.

V. 5. 3. Activation indirecte du Formiate de méthyle :

Cela signifie que la réaction nécessite la transformation du substrat en une ou plusieurs formes activées qui réagiront avec le métal. Par exemple, lors de la carbonylation du méthanol en acide acétique (148), le substrat est transformé par hydrohalogénéation en deux formes actives intervenant directement dans le cycle catalytique (cf figure E.3):

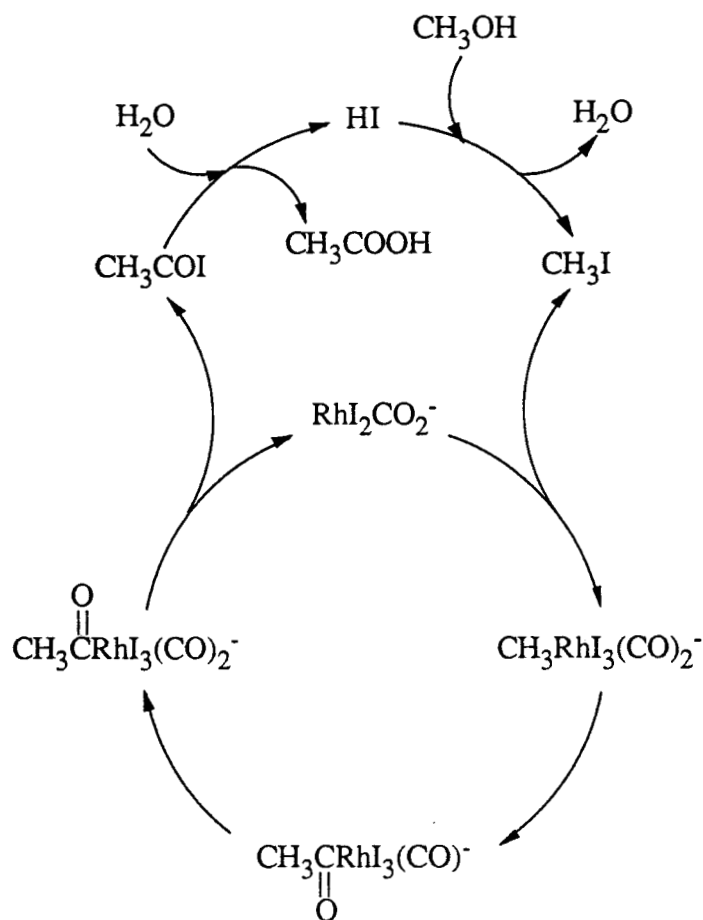
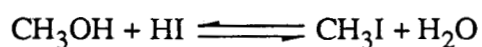
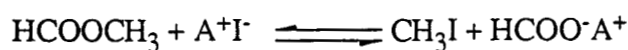


Fig.E3 : Cycle Catalytique de la carbonylation du Méthanol en Acide Acétique

Dans notre cas, la réaction d'halolyse donne les 2 formes activées du Formiate:



Si l'action de l'iodure de méthyle est classique, celle du sel de formiate est un peu plus complexe. Son caractère donneur d'hydrogène est connu dans le cas de la formylation d'halogénures d'aryle en aldéhyde (76) ou de leur hydrogénolyse (149-150).

Plus récemment, la formylation du chlorobenzène en benzaldéhyde catalysée par le Palladium (zéro) et utilisant du Formiate de sodium a été décrite (cf figure E.4):

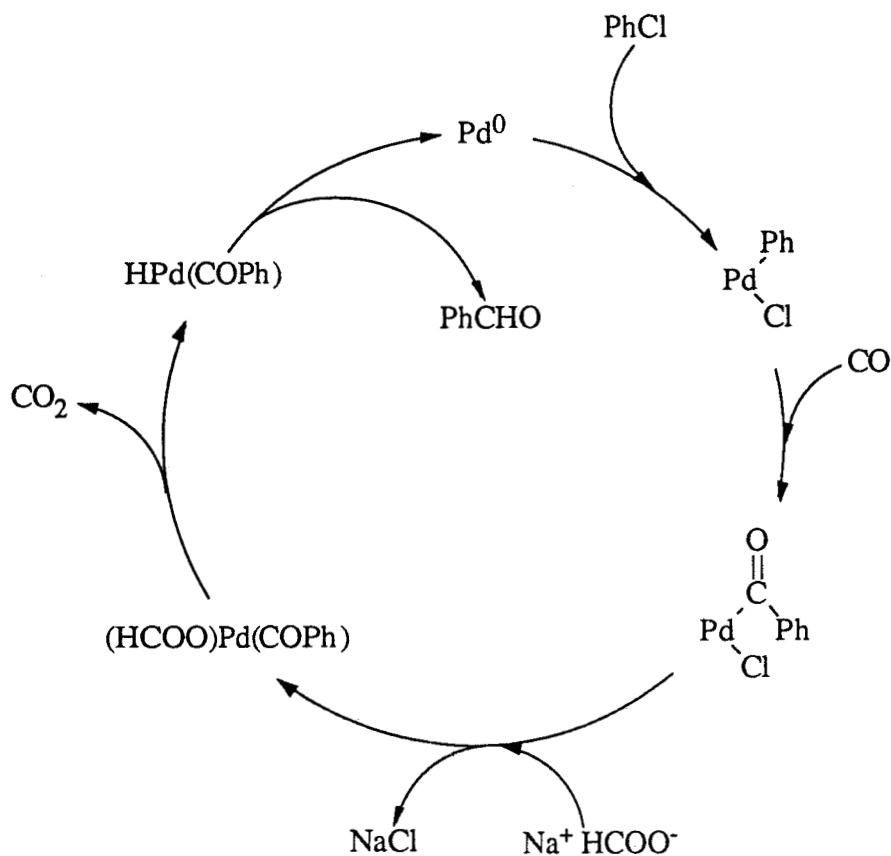
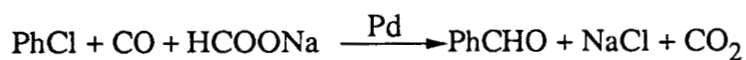
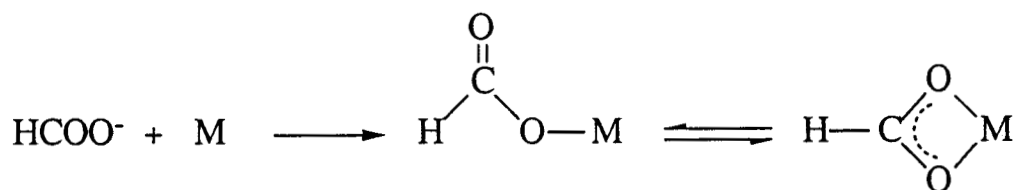
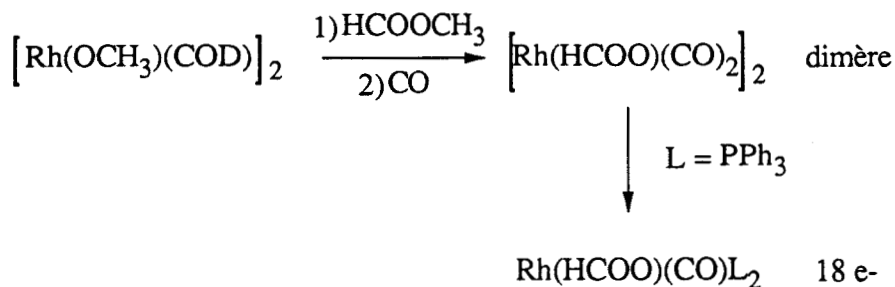


Fig.E4 :Cycle catalytique de la formylation du Chlorobenzène en Benzaldéhyde (151)

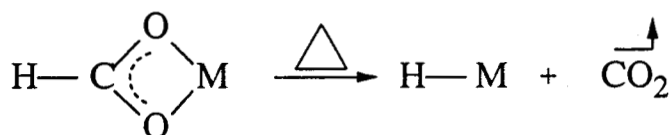
L'anion formyle agit comme un ligand de type LX ($1e^-$ de l'oxygène, $2e^-$ du carbonyle) donnant une liaison comparable à la liaison π -allyle:



Récemment, des complexes formylrhodium ont été synthétisés par W. KEIM à partir de Formiate de méthyle (152):



Un tel complexe à ligand bidentate est susceptible de se décarboxyler thermiquement pour donner un hydruure métallique (ex: Complexes du Ru (153-154)):



L'activation du Formiate se passe donc en 2 étapes :

- clivage du Formiate en deux espèces actives.
- intervention directe des deux espèces dans le cycle catalytique.

Cette voie nous semble convenir à notre réaction car:

- elle tient compte du rôle du promoteur iodé.
- elle met en jeu les coupures au niveau du Formiate mises en évidence par les produits marqués (coupure HCOO-CH₃, H-COO⁻ et décarboxylation).

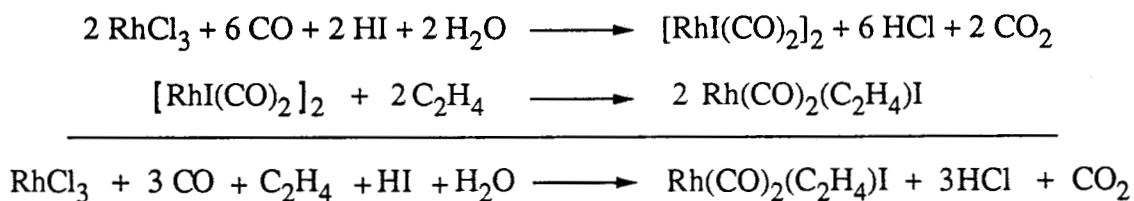
Nous pouvons à présent proposer un schéma mécanistique.

V. 5. 4. Schéma mécanistique :

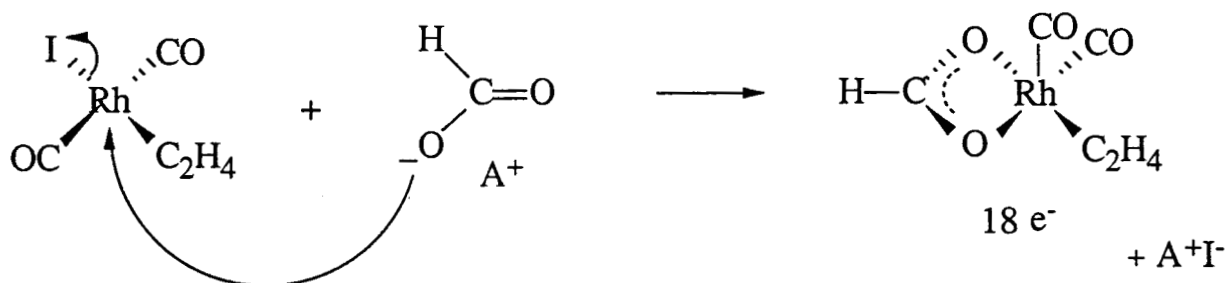
Ce sont en fait deux hypothèses mécanistiques qui sont évoquées :

a) 1ère hypothèse :

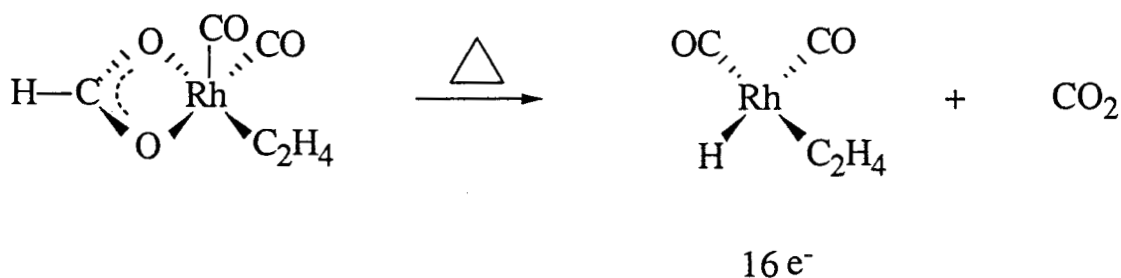
Le complexe actif est le monoiododicarbonyle éthylène rhodium à 16e⁻, préparé in-situ selon la réaction :



Le complexe neutre permet l'attaque nucléophile de l'anion Formiate (improbable dans le cas de $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2^-$) avec substitution de l'iode :



La décarboxylation thermique donne l'hydrure métallique:



le mécanisme est alors le suivant (cf.Fig.E.5)

- Addition oxydante de l'iodure de méthyle donnant un méthylrhodium coordinativement saturé ($18e^-$).
- Insertion de l'éthylène conduisant à un méthyléthylrhodium ($16e^-$).
- Ligandage par une molécule de CO ($18e^-$).
- insertion du CO conduisant à l'acylrhodium ($16e^-$).
- le ligandage d'une molécule d'éthylène restitue l'espèce initiale en libérant une molécule de MEC par élimination réductrice.

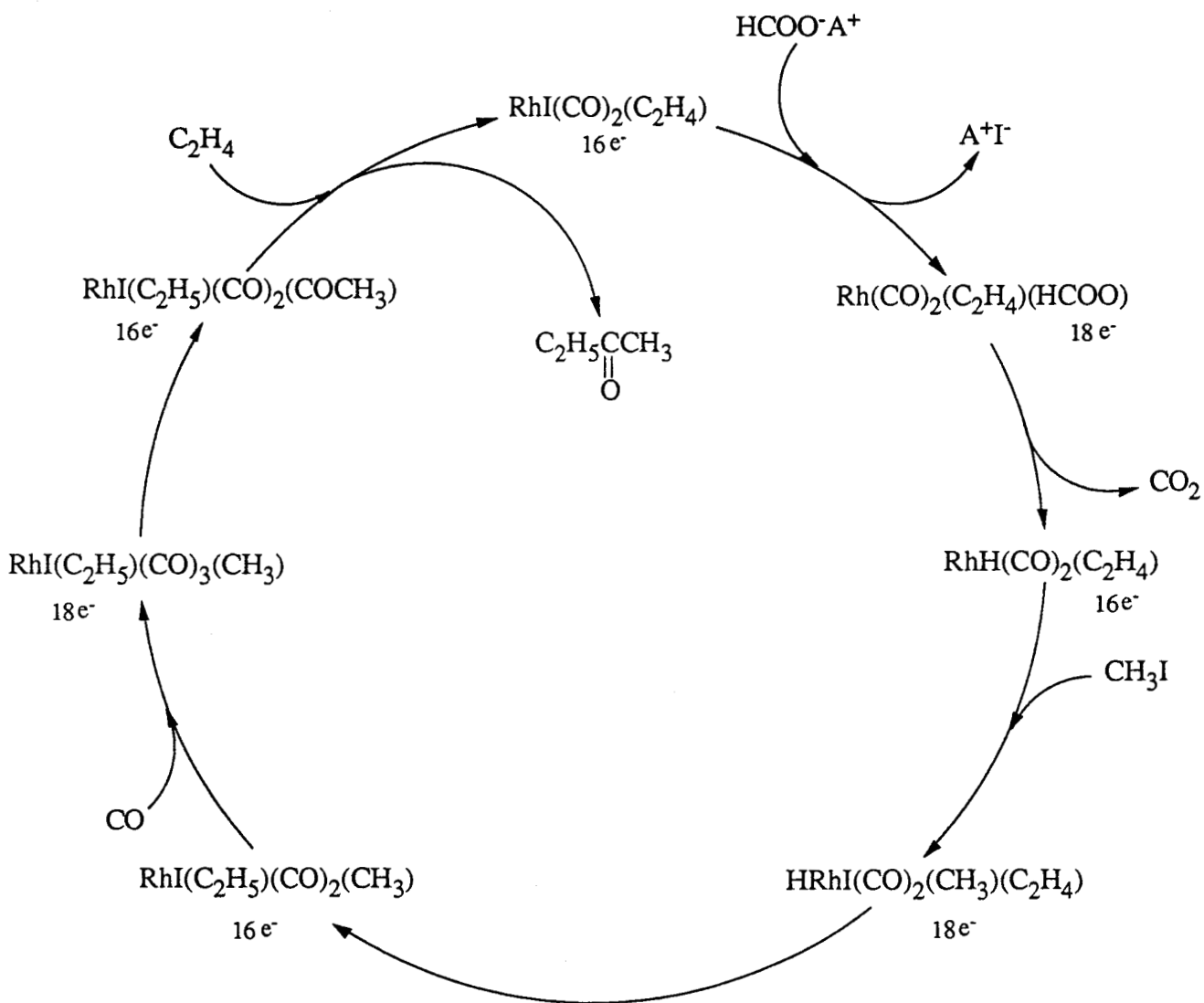


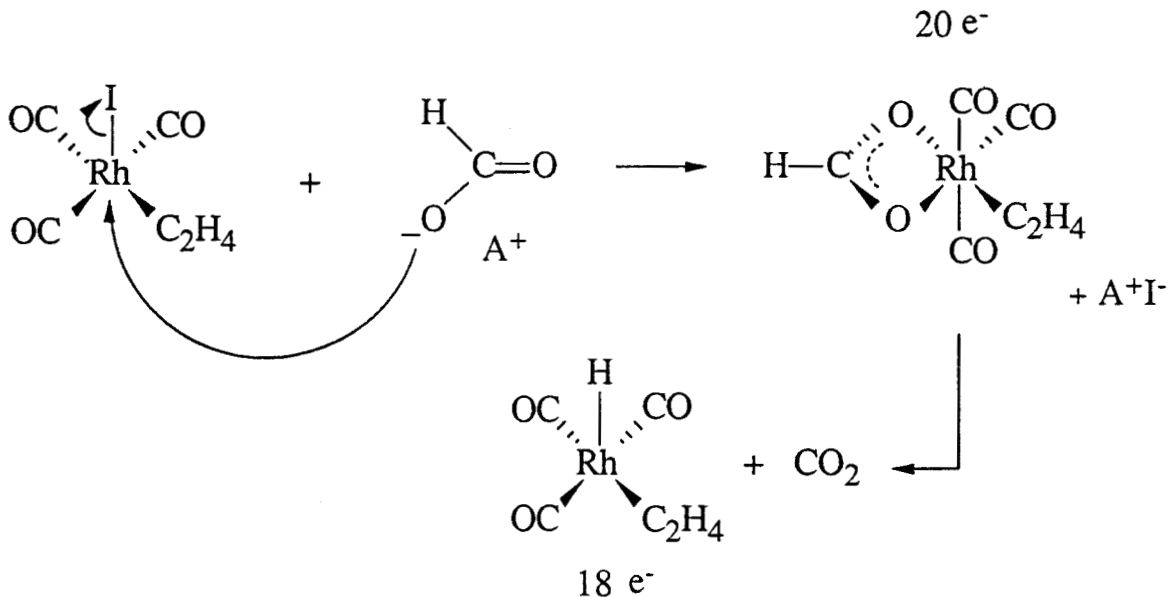
Fig.E5: 1ère proposition de cycle catalytique

Un des mécanismes suggérés lors de la synthèse de l'acétaldéhyde faisait état d'une espèce active stabilisée par le solvant: $\text{RhI}(\text{CO})_3(\text{NMP})$, la NMP se comportant comme un ligand de type L. Dans notre cas, il est concevable d'imaginer une espèce similaire mais avec l'éthylène comme ligand. L'absence d'effet activateur du solvant trouve peut être ici une explication.

L'espèce active est donc coordinativement saturée (18e-):



La substitution nucléophile entre l'anion formiate et l'iode conduit alors à une espèce à 20 e- dont l'instabilité entraîne la décarboxylation:



La suite du mécanisme reste classique:

- Insertion de C_2H_4 dans la liaison métal-hydrogène donnant un complexe éthylrhodium à 16 e⁻ (étape rapide).
- Addition oxydante de CH_3I (étape rapide).
- Insertion d'un CO donnant l'acylrhodium.
- Ligandage par C_2H_4 donnant le complexe de départ en libérant une molécule de MEC par élimination réductrice.

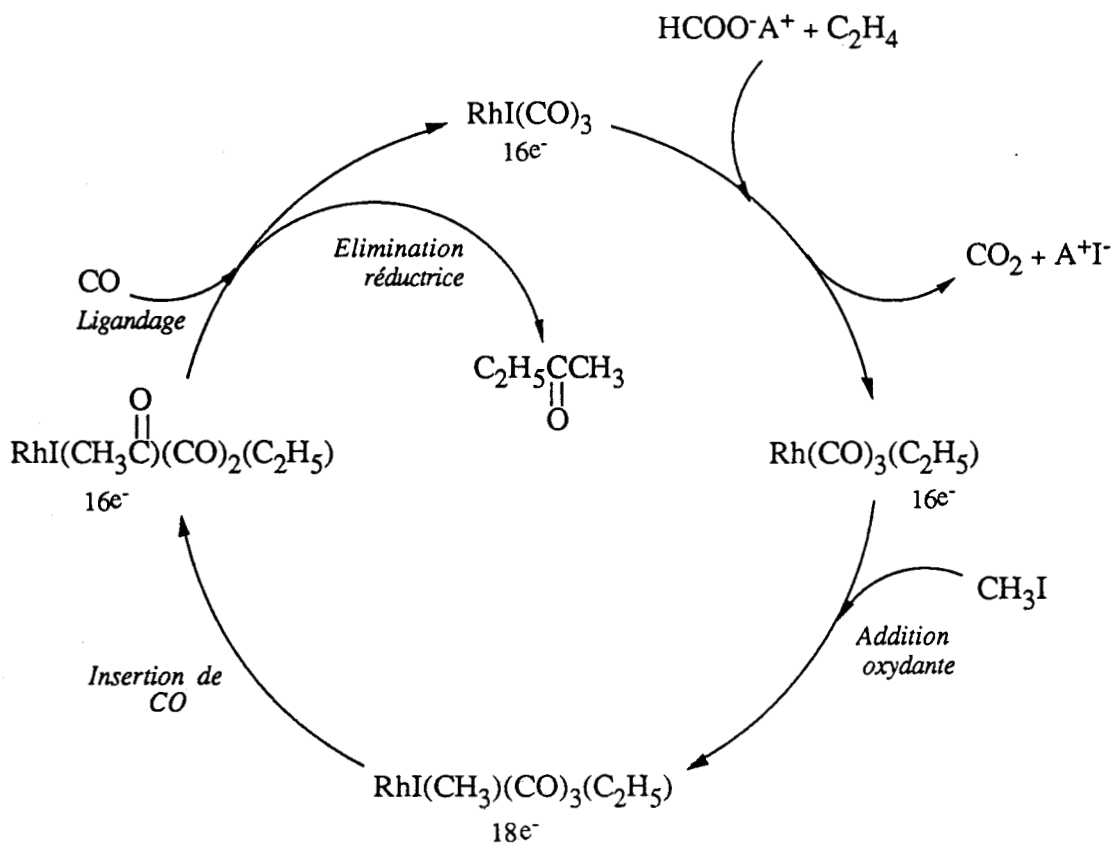
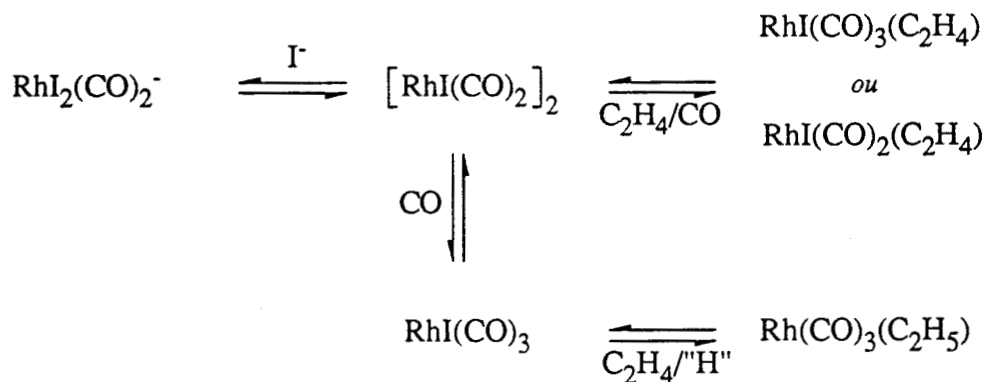


Fig.E7 : 2^{ème} proposition de cycle catalytique

V. 5. 5. CONCLUSION:

Il est clair que notre réaction est doublement influencée par le taux de promoteur et les pressions partielles en gaz, vraisemblablement suivant les équilibres suivants :



Un taux d'iode élevé favorise l'anion propice à l'addition oxydante de CH_3I donnant l'acétate de méthyle ou l'acide acétique.

Des pressions partielles élevées induisent préférentiellement la formation de l'espèce active $\text{Rh}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_5)$ ou d'une espèce neutre ligandée par CO et C_2H_4 propice à l'attaque nucléophile de l'anion formiate donnant l'hydrure métallique.

Seule la caractérisation des complexes actifs (soit en les isolant, soit par une analyse in situ de la réaction) peut confirmer ou infirmer ces propositions mécanistiques.

CONCLUSION
GENERALE

Ce travail nous a permis de découvrir la synthèse de la 2-butanone à partir de Formiate de méthyle, sous pression de monoxyde de carbone et d'éthylène. Le Rhodium semble le métal le plus approprié à la réaction, aidé d'un promoteur ionique halogéné (Iode préférentiellement).

Bien que peu sélective, cette réaction est nouvelle et mérite d'être étudiée de manière plus approfondie, ne serait ce que pour mieux comprendre le comportement de l'association Formiate de méthyle-système catalytique. Cependant, nous n'avons qu'émis des éventualités mécanistiques et seule l'identification des espèces actives apportera une réponse.

A l'heure actuelle, si cette réaction ne peut pas concurrencer les procédés industriels d'oxydation d' α -oléfines en méthylcétones, elle confirme cependant la potentialité du Formiate de méthyle en tant que éventuelle nouvelle clé de voute de la chimie des C1, à l'instar du Méthanol dans les années 70.

ANNEXES

A. QUELQUES PROPRIETES DU FORMIATE DE METHYLE (157)

| | |
|---|----------------------|
| Poids moléculaire | 60,05 g |
| Point d'ébullition à pression atmosphérique | 31,5°C |
| Point de cristallisation | -99°C |
| Densité (D ₄ ²⁰) | 0,9742 |
| Indice de réfraction | 1,3433 |
| Tension de surface à 20°C | 25,08 dyne/cm |
| Chaleur de combustion du liquide à 25°C | -979,5 kJ/mole |
| Chaleur de formation du liquide à 25°C | -378,2 kJ/mole |
| Point Flash | -20°C |
| Température d'ignition | 450°C |
| Limite d'inflammation dans l'air | 5 à 20% ester/volume |

B. SPECTROMETRIE DE MASSE :

Les spectres présentés sont ceux des produits apparaissant lors de la synthèse de la MEC à partir de Formiate de méthyle (C₂H₅CHO, CH₃CO₂CH₃, MEC, C₂H₅CO₂CH₃, DEC NMP) ainsi que les tests à base de molécules marquées.

1. Test usuel :

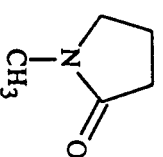
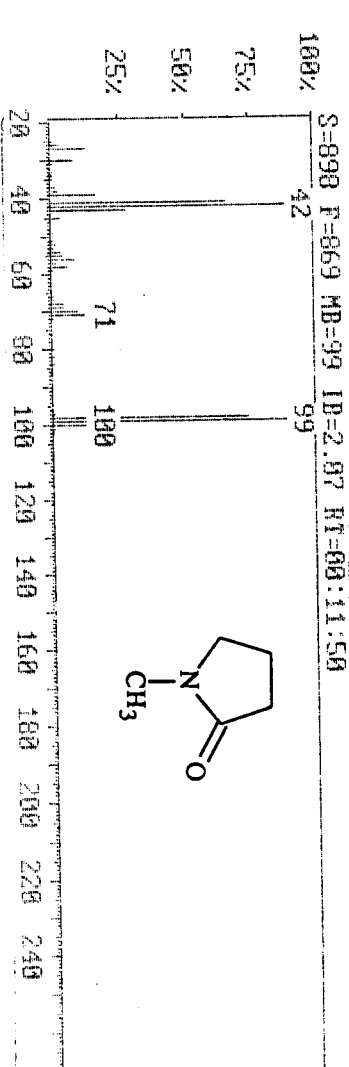
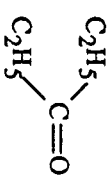
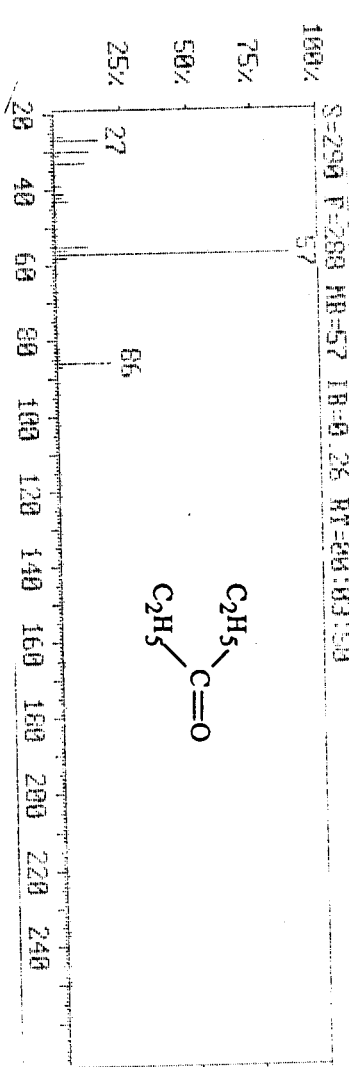
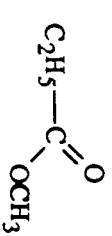
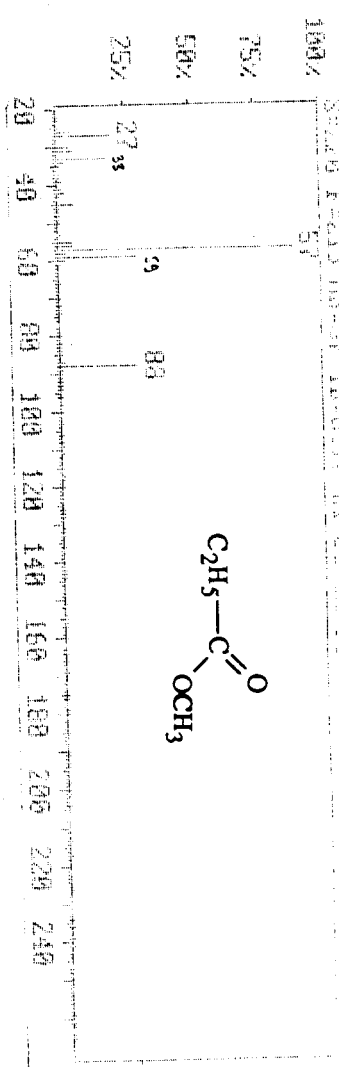
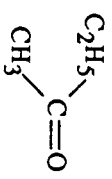
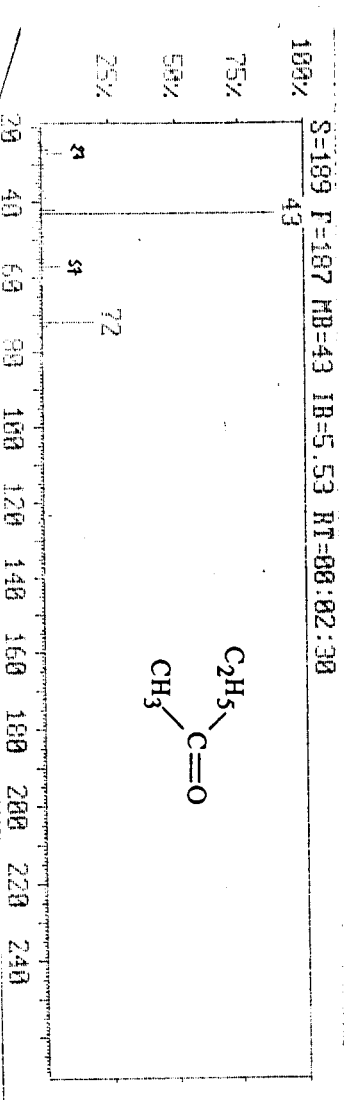
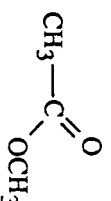
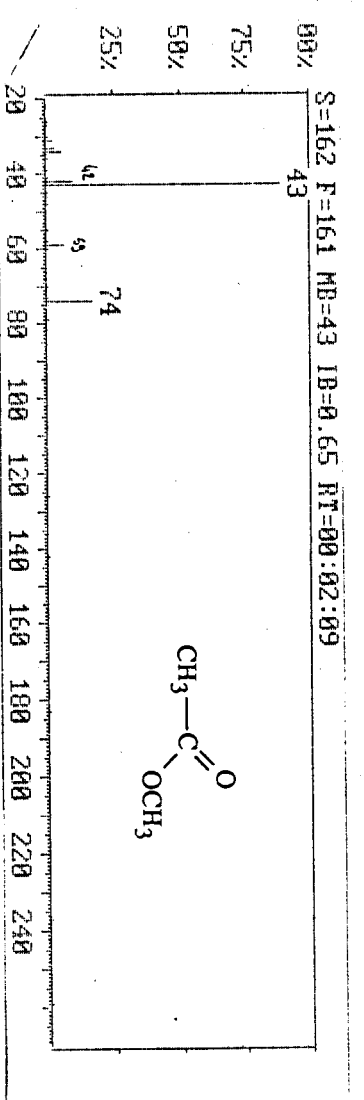
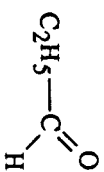
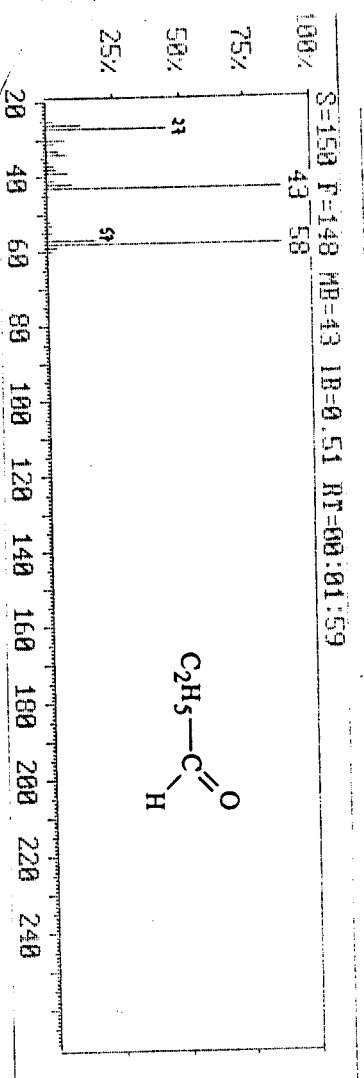
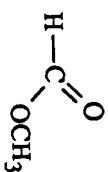
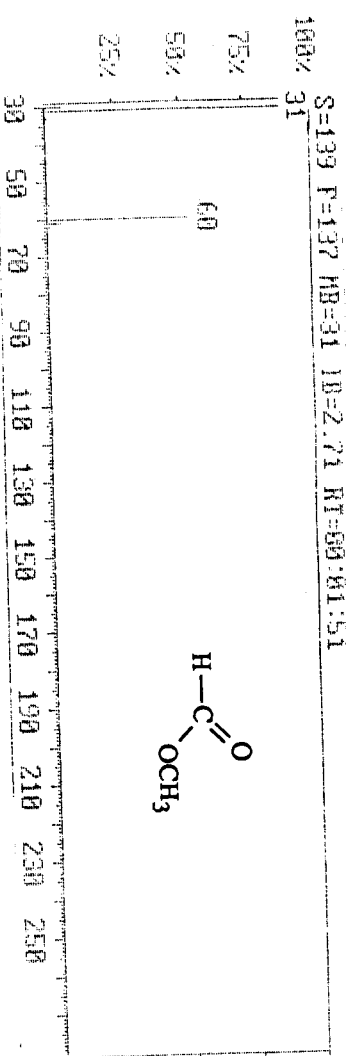
| Conversion globale (%) | Conversion molaire (%) | | | | | |
|------------------------|------------------------|-------|----------------------|-----|----------------------|-----|
| | CH ₃ OH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC |
| 52,7 | 1,4 | 16,8 | 7,2 | 23 | 1,6 | 2,7 |

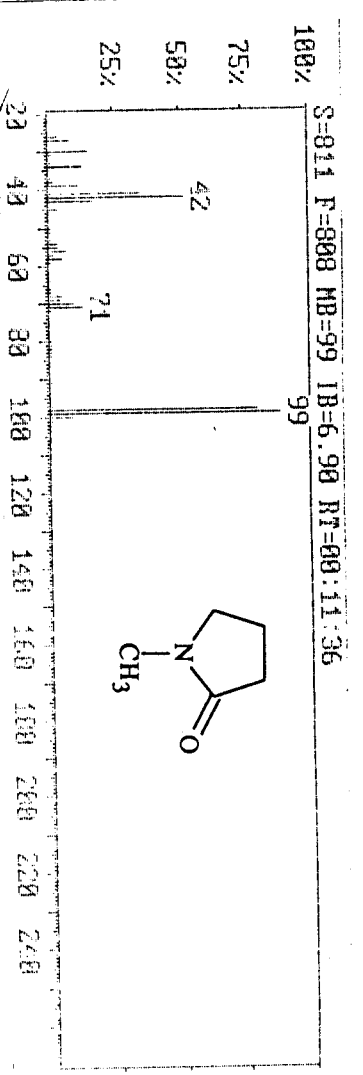
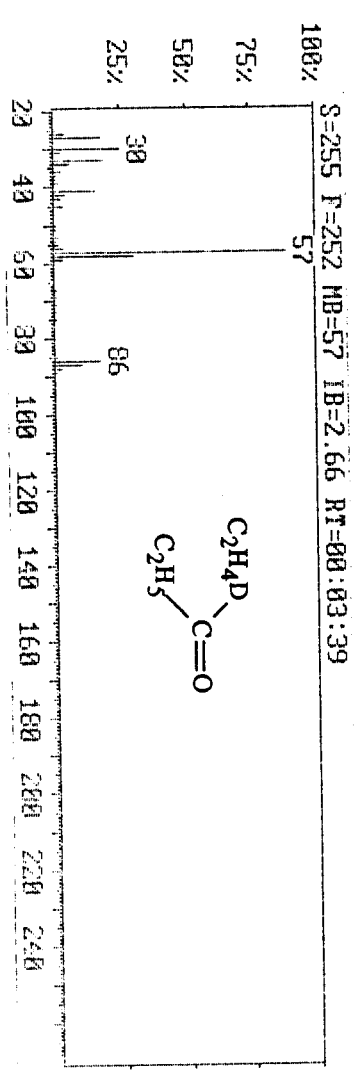
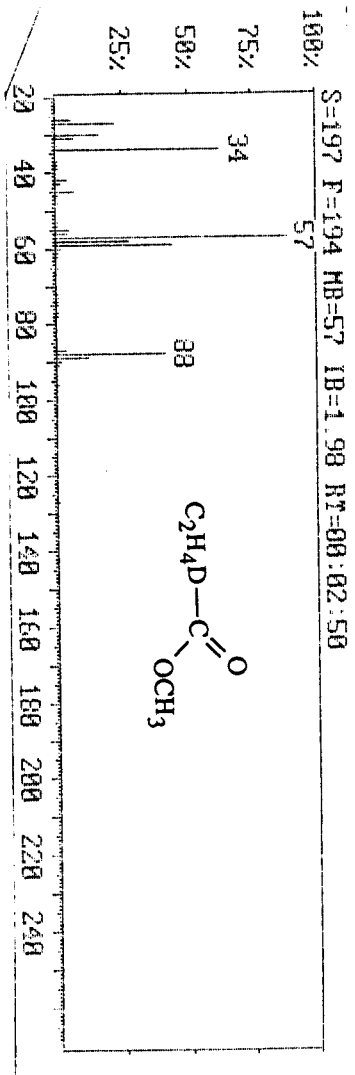
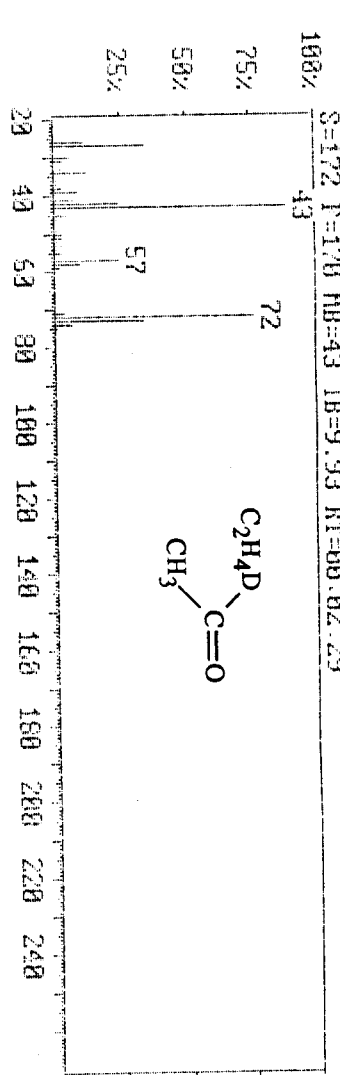
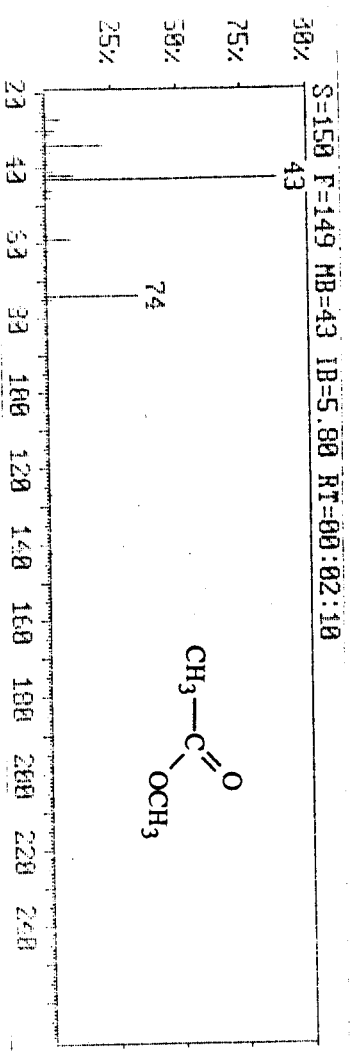
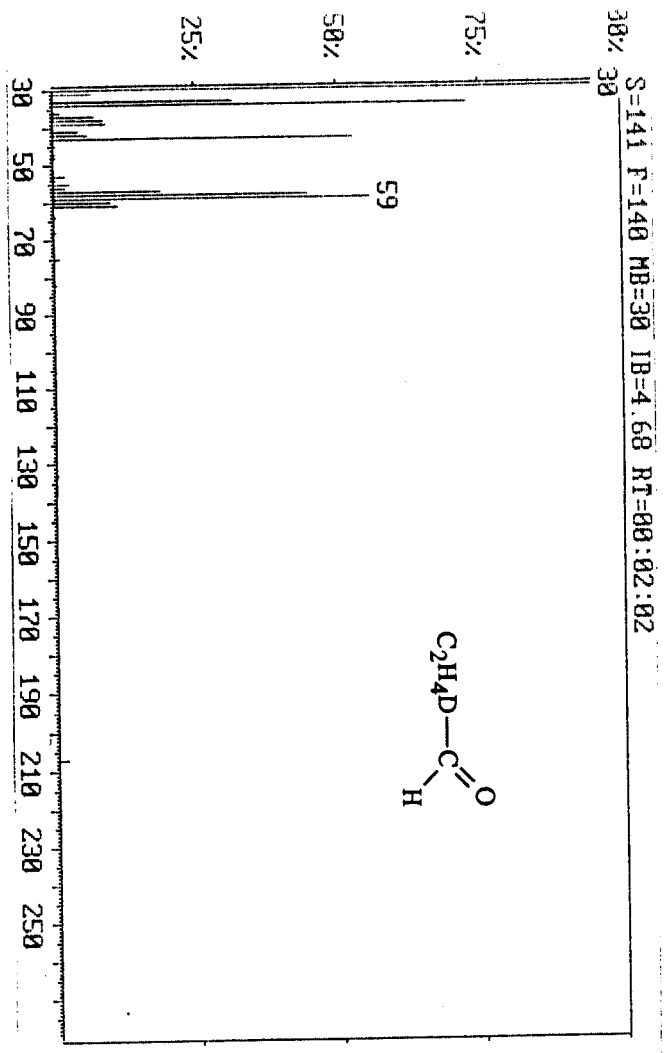
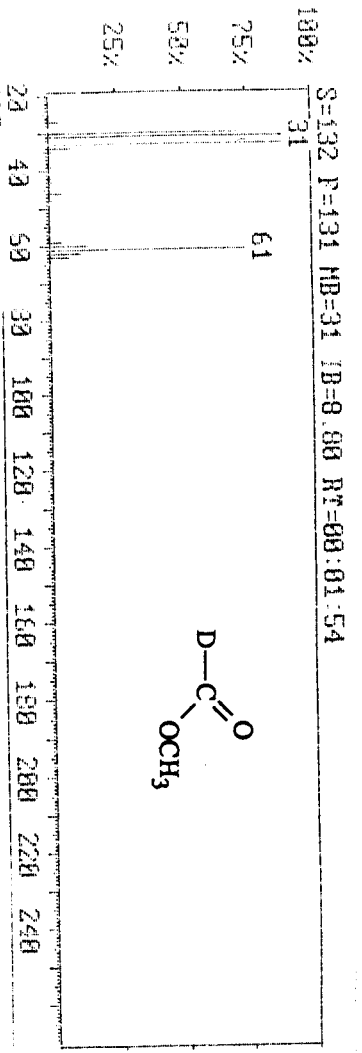
Conditions opératoires

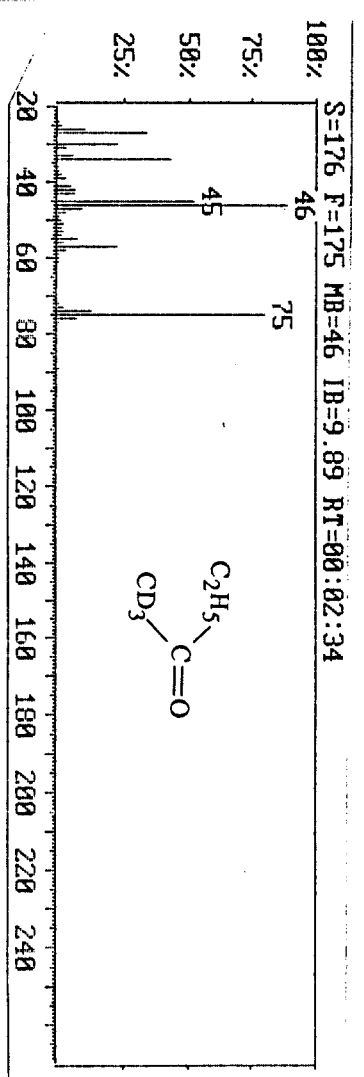
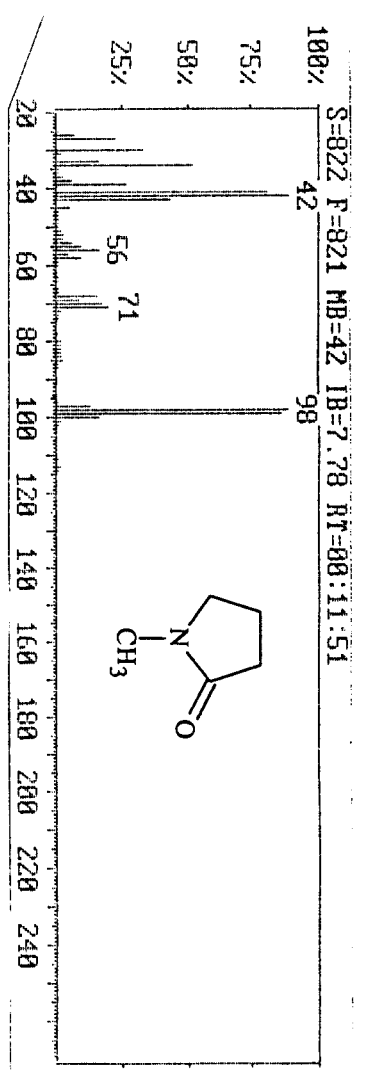
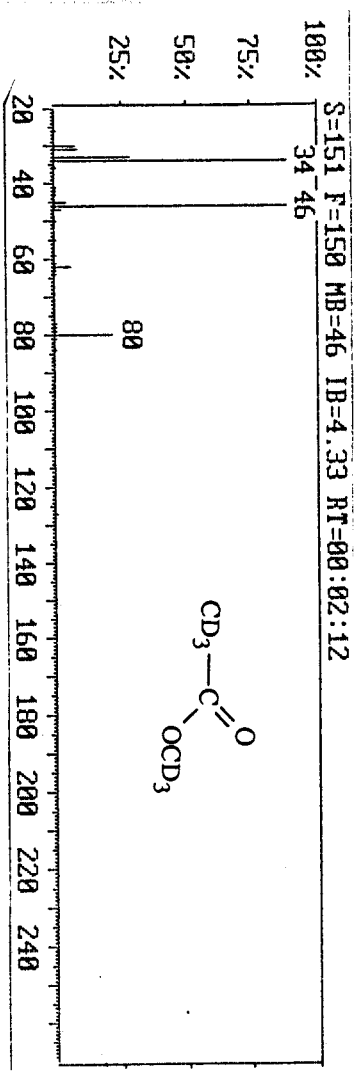
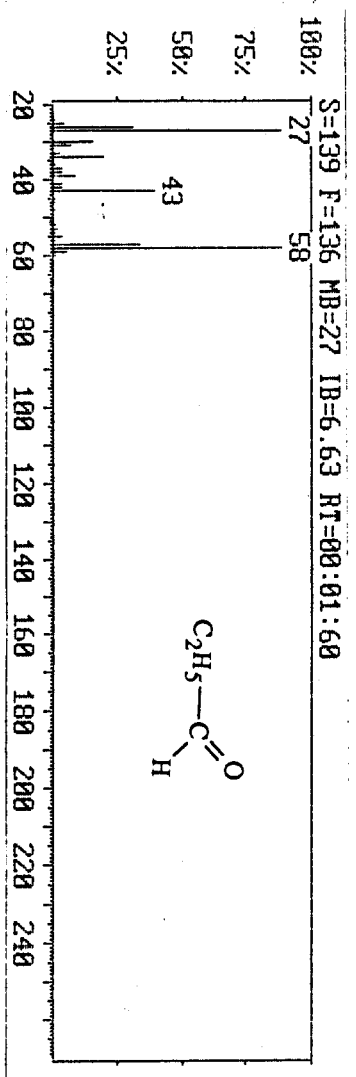
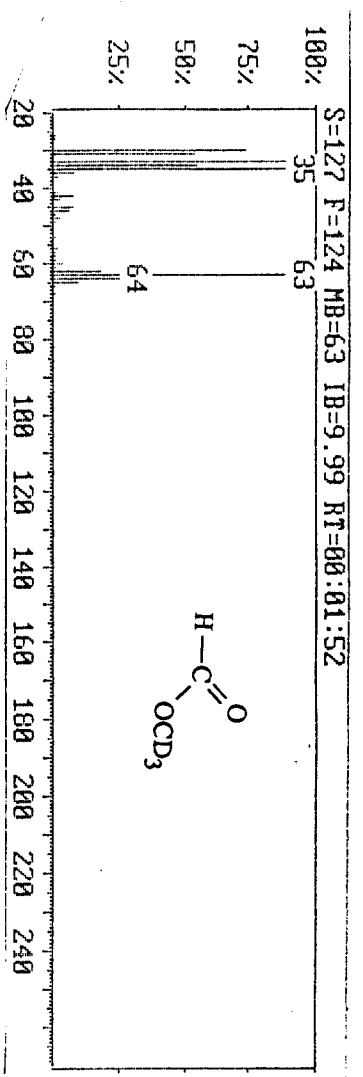
(RhCl₃, 3H₂O) = 0,115 mmol ; (CH₃⁺PPh₃I⁻) = 3 mmoles ; (HCOOCH₃) = 130 mmoles ;
PCO = PC₂H₄ = 40 bars ; T = 180°C ; t = 4 h ; NMP = 30 cc

Le bilan matière par rapport au Formiate montre une perte en substrat inférieure à 5%.

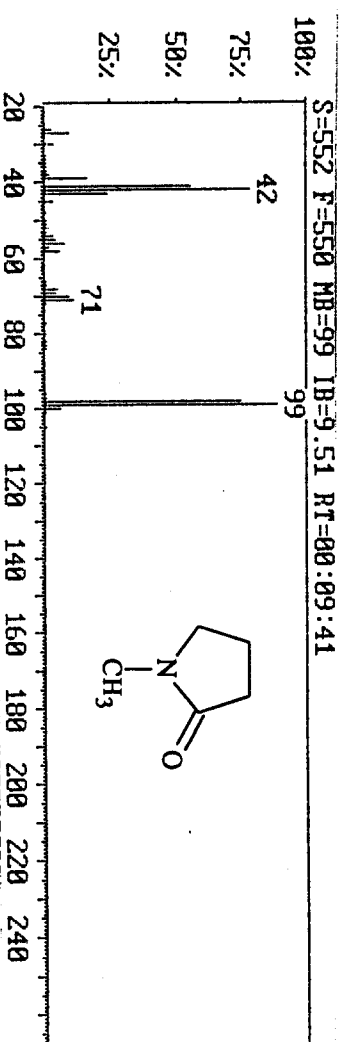
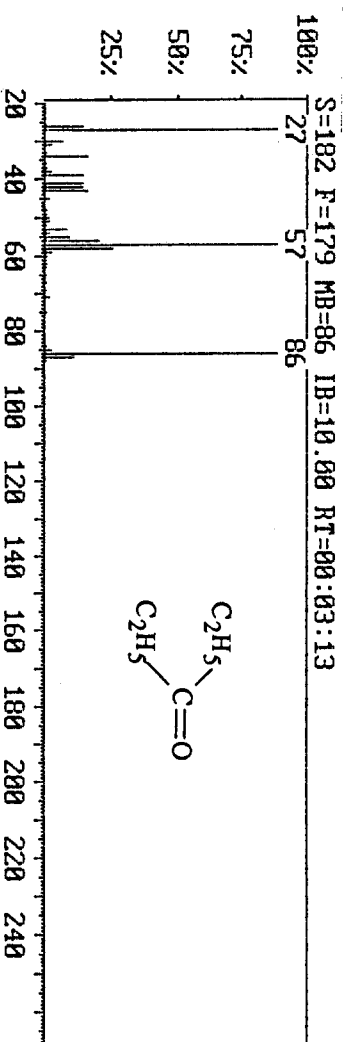
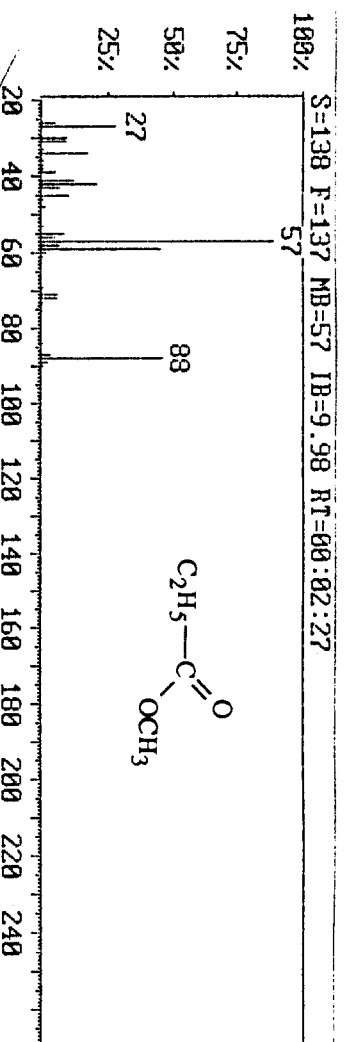
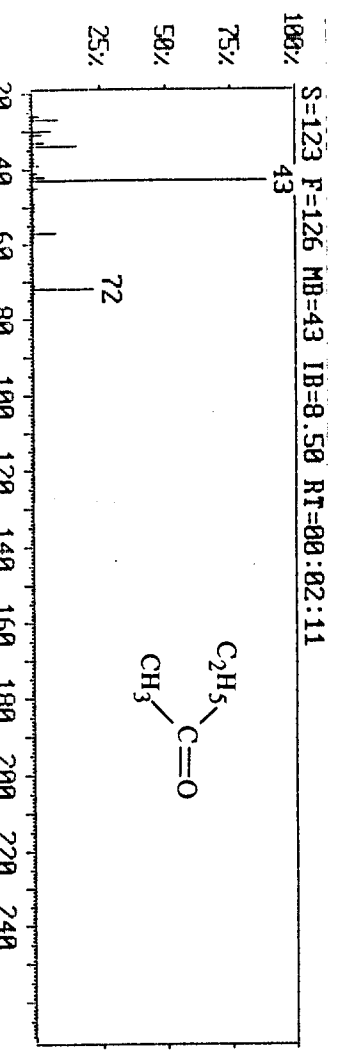
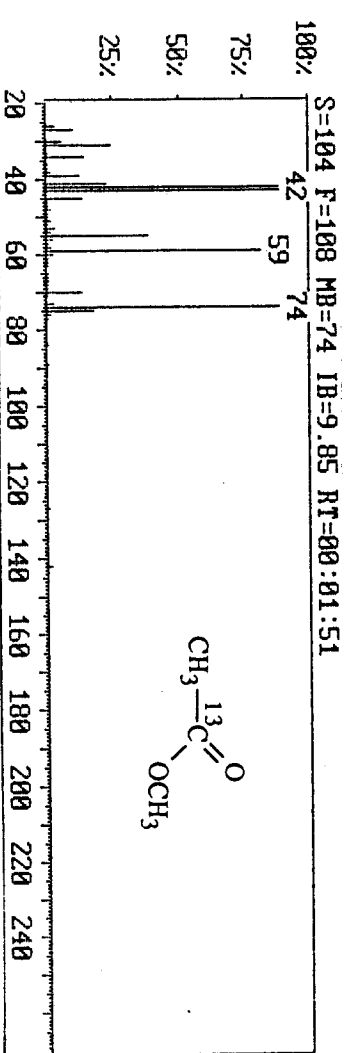
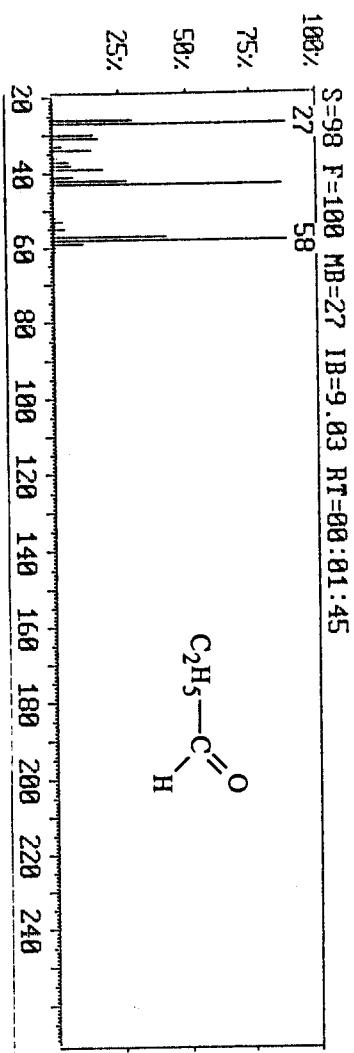
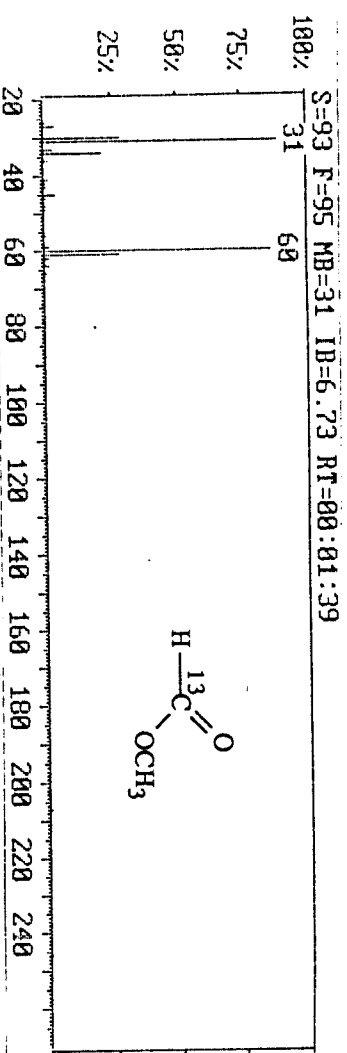
Pour limiter cette perte, étant donné la volatilité de HCOOCH₃, nous avons essayé de limiter le nombre de prélèvements intermédiaires en cours de test.

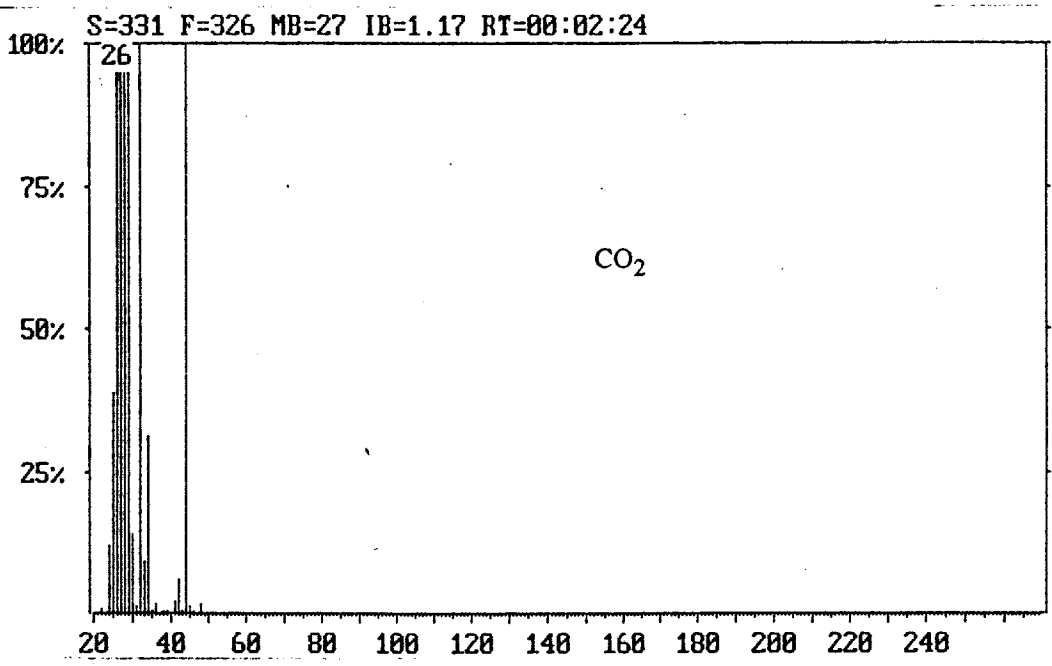
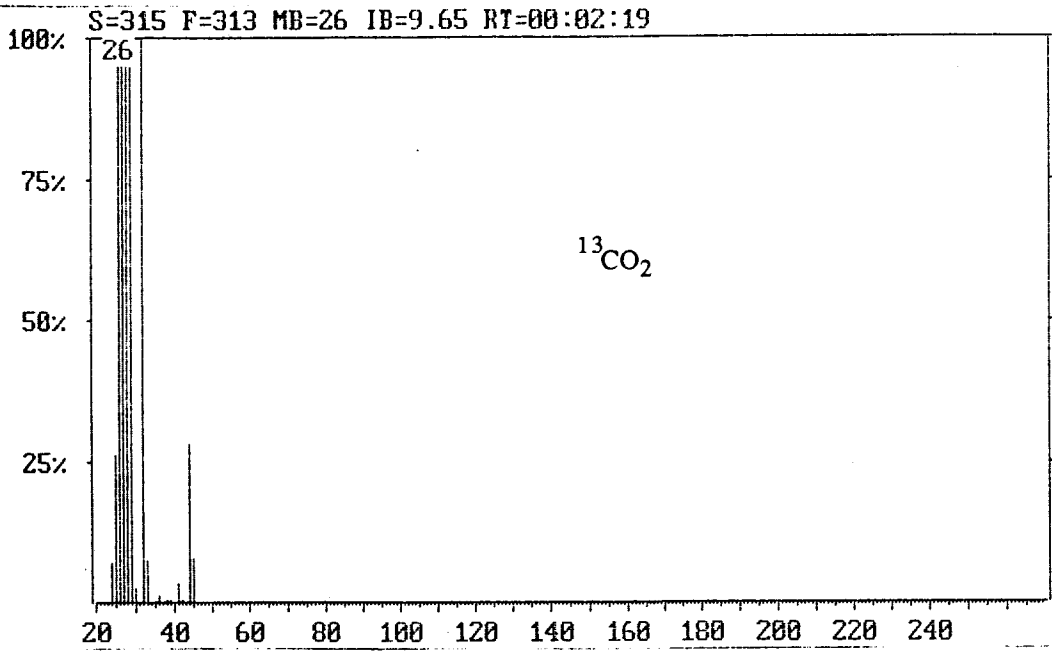






Spectres de Masse test HCOOCD₃





Analyse Phase Gaz test $\text{H}^{13}\text{COOCH}_3$

2. Tests marqués :

| Formiate de méthyle | Conversion globale (%) | Conversion molaire (%) | | | | | |
|--|------------------------|------------------------|-------|------------------------------|------|----------------------|-----|
| | | MeOH | EtCHO | MeCO ₂ Me | MEC | EtCO ₂ Me | DEC |
| DCOOCH ₃ (a) | 53 | 1,9 | 16,7 | 7,8 CH ₃ I=0,4 | 20,1 | 2,5 | 3,3 |
| HCOOCD ₃ (b) | 37,5 | 1,7 | 13,8 | 4,9 | 13,5 | 1,3 | 1,9 |
| H ¹³ COOCH ₃ (c) | 47,9 | 5,7 | 10,6 | 6,3 | 16,7 | 2,4 | 6,2 |

Conditions opératoires

(RhCl₃, 3H₂O) = 0,115 mmole ; (CH₃⁺PPh₃I⁻) = 3 mmoles ;
(HCOOCH₃) = 82 mmoles ; sauf (c) 25 mmoles ; PCO = PC₂H₄ = 40 bars
T = 180°C ; NMP = 30 cc ; t = 1 h sauf (b) 30 min. ; CH₄ = (a) 0,2 , (b) 0,3.

La phase gaz est composée d'H₂, CH₄, C₂H₄ et CO₂ (dans certains cas, il y a présence de C₂H₆).

Le dioxyde de carbone étant le gaz le plus lourd, la phase gaz a été analysée en direct par spectrométrie de masse.

C. ANALYSE DE N⁺(CH₃)₄I⁻ :

Dans certaines conditions, un dépôt cristallin est observé dans le réacteur, les analyses suivantes ont montré qu'il s'agit de N⁺(CH₃)₄I⁻:

- analyse IR
- analyse centésimale
- spectrométrie de masse du solide.

D. TECHNIQUES EXPERIMENTALES :

1. Rampe :

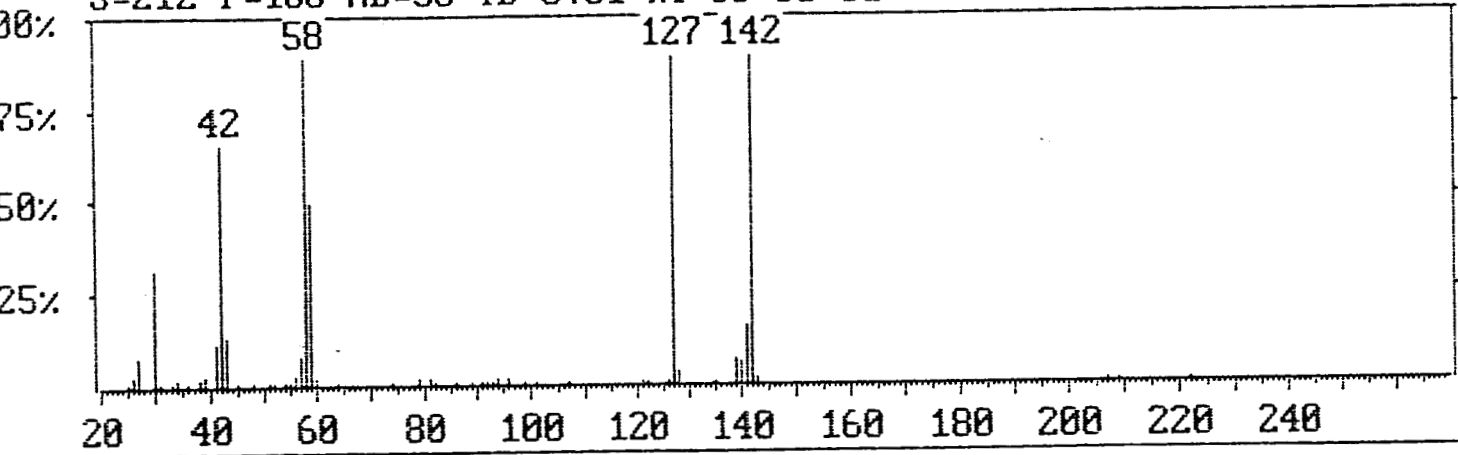
Lors de la mise en oeuvre d'une réaction ou lors de toute synthèse de catalyseur, toutes les étapes sont effectuées sous atmosphère inerte à l'aide d'une rampe mixte en verre composée respectivement d'une ligne à azote U et d'une ligne à vide maintenu par pompe à palette.

Spectre de Masse du solide

SOLIDE LID/IE 21/400

Fichier: MATHE.DAT

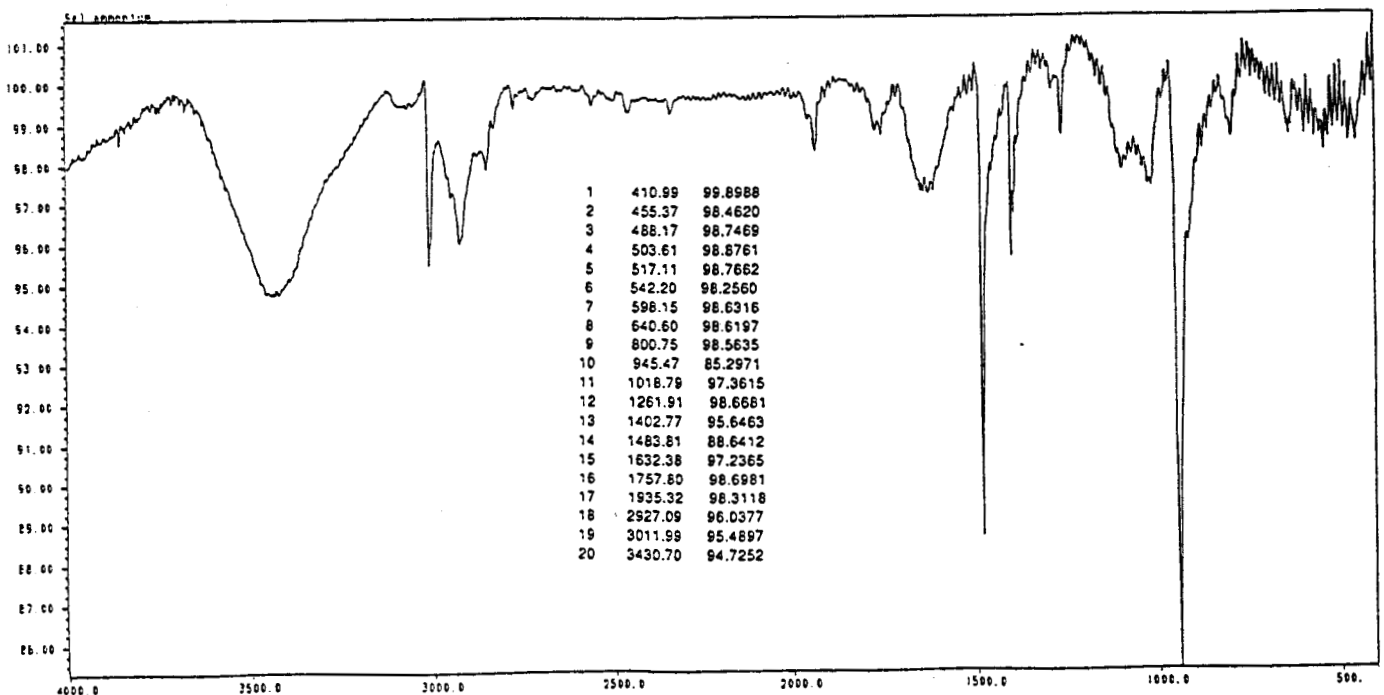
S=212 F=188 MB=58 IB=0.51 RT=00:03:01



Analyse centésimale

| V réf | n réf | C | H | N | O | S | CL | I |
|----------|----------|----------------|--------------|--------------|------|---|----|----------------|
| 01/88 | 2579 | 23,58 23,71 | 5,84 5,92 | 6,61 6,45 | 1,32 | | | 57,79 58,02 |
| 02/88 | 2580 | 24,15 23,99 | 5,91 5,99 | 6,97 | 1,13 | | | 60,59 |

Spectre Infrarouge



2. Réacteur :

Les tests sont réalisés dans un autoclave SOTELEM en acier inox 316 L de 100 cm³ de capacité pouvant supporter une pression de 200 bars maximum et une température de 300°C.

Le chauffage est assuré par un four électrique, l'agitation est magnétique ou mécanique.

3. Agents de synthèse, substrats, solvant et gaz :

- RhCl₃, 3H₂O (Strem Chemicals), LiI, CH₃I (Janssen), PPh₃ (Merck) ont été utilisés sans purification préalable.

L'Ephos-NH a été gracieusement procurée par Mr AMIN el AMRANI (UA 402 CNRS UST Lille).

- Le Formiate de méthyle est simplement déperoxydé avant emploi. Il contient cependant du méthanol (pourcentage molaire < 5 %). Un Formiate exempt de méthanol nécessiterait une distillation extractive avec de l'éthylène glycol (158).

- Les solvants de réaction sont conservés sous azote et tamis moléculaires 3 Å.

Les solvants pour synthèse organique sont distillés sur fil de sodium ou CaH₂ et conservés sous azote après avoir été déperoxydés par passage sur alumine basique WOELM superactivée.

- les gaz proviennent de la société AIR LIQUIDE et sont utilisés sans purification.

4. Mode opératoire d'un test catalytique :

Dans un tube de Schlenk dégazé et placé sous azote sont introduits successivement :

- le promoteur iodé ionique
- le catalyseur
- le solvant
- le substrat

L'ensemble est homogénéisé par agitation avec un barreau magnétique puis transféré sous azote dans le réacteur au préalablement dégazé et mis sous atmosphère inerte : La montée

en pression de gaz de réaction est effectuée dans l'ordre et à la valeur de pression partielle voulus. L'agitation et le chauffage sont mis en route.

Lorsque la température désirée est atteinte (180°C), un prélèvement détermine le point zéro du test. En fin de réaction, le réacteur est refroidi à température ambiante permettant la récupération des phases liquide et gaz.

Ce protocole ne permet pas d'introduire des pressions en C₂H₄ supérieures à 60 bars pour une pression totale de 80 bar, les limites de sécurité de l'autoclave étant alors atteintes à 180°C.

E. TECHNIQUES D'ANALYSE :

1. Récupération des phases :

La phase gaz est récupérée en fin de test par dégazage lent dans un récipient clos contenant une solution d'eau acidifiée limitant ainsi la solubilisation du CO₂.

Le volume d'eau expulsée est mesuré;

La phase liquide est analysée au cours du test par prélèvements au cours du temps grâce à une vanne de prise d'échantillons.

2. Dosage de la phase gaz :

Les dosages de CH₄, CO₂ et C₂H₄ sont effectués à l'aide d'un chromatographe INTERSMAT 16C équipé d'un catharomètre et de 2 colonnes en parallèle.

- une colonne de 3m, 1/8," inox rempli de Chromosorb 80/100 MESH (colonne de référence).

- une colonne de 2m, 1/8," inox dont la phase stationnaire est constituée de PORAPAK R permettant le dosage de CH₄, CO₂ et C₂H₄.

Les conditions d'analyse sont les suivantes :

I = 125 mA ; débit gaz vecteur Hélium 15cm³/min.; Température du four 25°C.

3. Dosage de la phase liquide :

Les produits oxygénés sont analysés par injection d'un échantillon de 0,15 µl dans un chromatographe de type GIRDEL série 330 équipé d'une colonne capillaire CPSil 5 CB dans les conditions suivantes :

- colonne capillaire 25 m : diamètre ext. 0,45 mm ; épaisseur film phase stationnaire 0,45 μm .
- température colonne 30°C ; détecteur et injecteur 250°C.
- détecteur F. I. D.
- gaz vecteur azote 0,25 bar débit 10 cm^3 . L'analyse s'effectue par méthode de l'étalon interne (C_6H_6), les facteurs relatifs de correction spécifique ayant été déterminés préalablement:

| Produit | Facteur de correction molaire (étalon C_6H_6) |
|--|---|
| CH_3OH | 8,4 |
| HCOOCH_3 | 6 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ | 4,32 |
| $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ | 3,48 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$ | 1,88 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3$ | 2,3 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$ | 1,42 |
| CH_3I | 5,88 |
| CH_3CHO | 5,16 |
| CH_3COOH | 15 |

4. Spectre Infra-Rouge :

Le spectre IR de $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+\text{I}^-$ a été enregistré par échantillonnage sous forme de pastille dans le KBr. L'appareillage est un PERKIN-ELMER 683. PE 3500 Data Station.

5. Spectres de Masse :

Ils ont été obtenus grâce à un spectromètre de Masse R-10-10 contrôlé par un système DPP8M, couplé à un chromatographe phase gazeuse GIRDEL série 30.

6. Spectres RMN :

Les spectres RMN ^{13}C et ^{31}P ont été réalisés sur un appareil BRUCKER WP 80.

F. EXPRESSION DES RESULTATS :

1. Taux de transformation global (TTG) :

Soit m_0 le nombre de moles initiales de formiate et m le nombre de moles finales de formiate.

Le taux de transformation global en HCOOCH_3 est exprimé par la relation :

$$\text{TTG} = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100$$

2. Sélectivité molaire :

Soit m_A le nombre de moles de produit α formé

Soit m le nombre de moles de substrat consommé

Soit ϵ_A le coefficient stoechiométrique de la réaction de formation du produit A (ex: $\epsilon_A=2$ dans le cas de l'acétate de méthyle).

La sélectivité molaire du produit A est exprimée par la relation:

$$S_A = \frac{m_A}{m} \times \epsilon_A \times 100$$

3. Vitesse de cycle (ou de rotation) :

Soit N_c le nombre de moles de catalyseur utilisé pour la réaction et t la durée du test catalytique (exprimée en h).

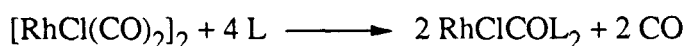
La vitesse de cycle en méthyléthylcétone A est donnée par la relation $V_C^A = \frac{m_A}{N_c t}$.

G. SYNTHESSES :

Nous décrivons ici la synthèse de composés utilisés lors des études précédentes.

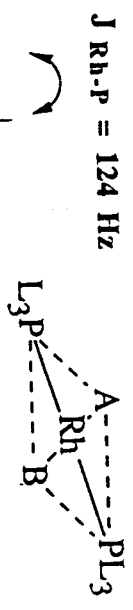
1. Complexes RhCl(CO)_2 (159)

Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, à 0,15 mmole de $[\text{RhCl(CO)}_2]_2$ dissous dans 5 cm^3 de benzène anhydre, on ajoute 2 mmoles de phosphines dans 5 cm^3 de benzène anhydre. Il s'ensuit un dégagement de CO suivant la réaction:



Spectre RMN n°1: RhClCO[PPh₂(CH₂)₂OCH₃]₂ dans DMSO (³¹P)

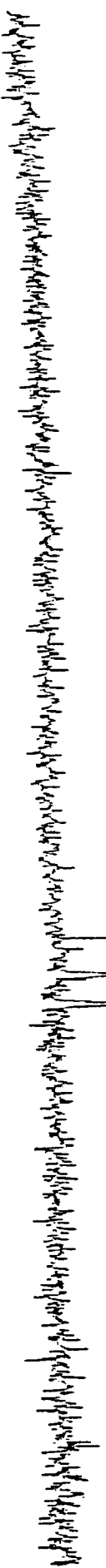
| FREQ | PPM | INTEGRAL | INTENSITY |
|----------|--------|----------|-----------|
| 1036.700 | 31.647 | .017 | 2.876 |
| 875.096 | 26.974 | .344 | 12.100 |
| 751.057 | 23.151 | .342 | 13.963 |



Impureté

30 20 10 0 -10

ppm



Après 20 minutes sous agitation magnétique, le solvant est évaporé de moitié et le complexe est précipité par addition d'éthanol anhydre ou de pentane.

Le complexe jaune citron est lavé au pentane, séché sous vide et conservé sous azote; le rendement est de 80%.

L=PPh₃ : IR (KBr) $\nu_{CO}=1967\text{ cm}^{-1}$; ³¹P (réf. H₃PO₄) $\delta_c=29,1\text{ ppm}$; $J_{Rh-P}=124\text{ Hz}$

L=PPh₂CH₂CH₂OCH₃ (cf spectre n°1) ¹H (réf. TMS) $\delta_c(\text{Ph})=7,25\text{ ppm (d)}$; $\delta_c(\text{OMe})=3,2\text{ ppm (s)}$; $\delta_c(\text{C-CH}_2\text{-P})=3,55\text{ ppm (q)}$; $\delta_c(\text{C-CH}_2\text{-O})=2,35\text{ ppm (t)}$.

2. Ligand de type PPh₂-R :

a) R = CH₂CH₂OCH₃ (160)

Le 2-(diphénylphosphino) éthyl-méthyléther ou diphenyl (méthoxyéthyl) phosphine est obtenu en ajoutant sous atmosphère inerte, du 2-chloroéthylméthyléther (5,15 g, 5,5 10⁻² mol) goutte à goutte à une solution de LiPPh₂ (12 g, 6 10⁻² mol) (préparé à partir de Lithium et de chlorodiphénylphosphine (161)), dans 250 ml de THF anhydre, à 0°C.

On laisse la solution se réchauffer à température ambiante sous agitation, pendant 30 minutes.

On ajoute doucement de l'eau distillée (100ml), la phase organique est séparée et le solvant évaporé.

Le résidu visqueux est distillé sous pression réduite (Eb. 164°C à 0,5 torr.) pour donner PPh₂CH₂CH₂OCH₃ sous l'aspect d'une huile incolore. Le rendement est de 56%.

Le composé est identifié par RMN ¹H et ³¹P (cf spectres n° 2 et 3).

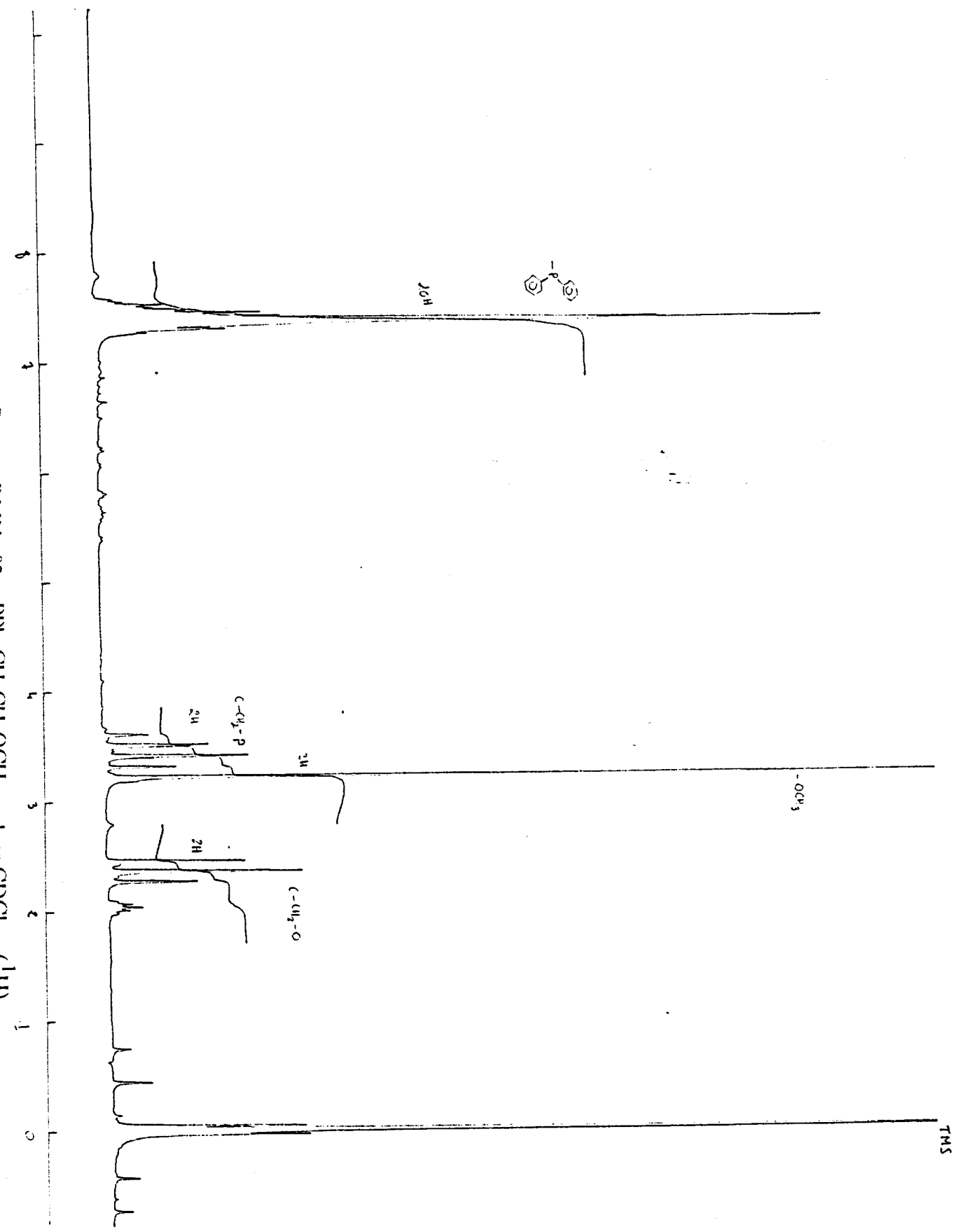
b) R = CH₂CH₂P⁺Ph₂CH₃I⁻ :

Nous nous sommes inspirés de la synthèse d'iodure de N-Méthyl-dabconium [N(CH₂CH₂)₃N⁺CH₃]I⁻ à partir du 1,4 diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO) décrite par QUAGLIANO (162).

1,42 g (10 mmoles) de CH₃I dans 10 cc d'acétone anhydre sont ajoutés goutte à goutte à une solution de 4 g (10 mmoles) de diphénylphosphinephosphinoéthane (dppe) dissous dans 10 cc d'acétone à température ambiante :

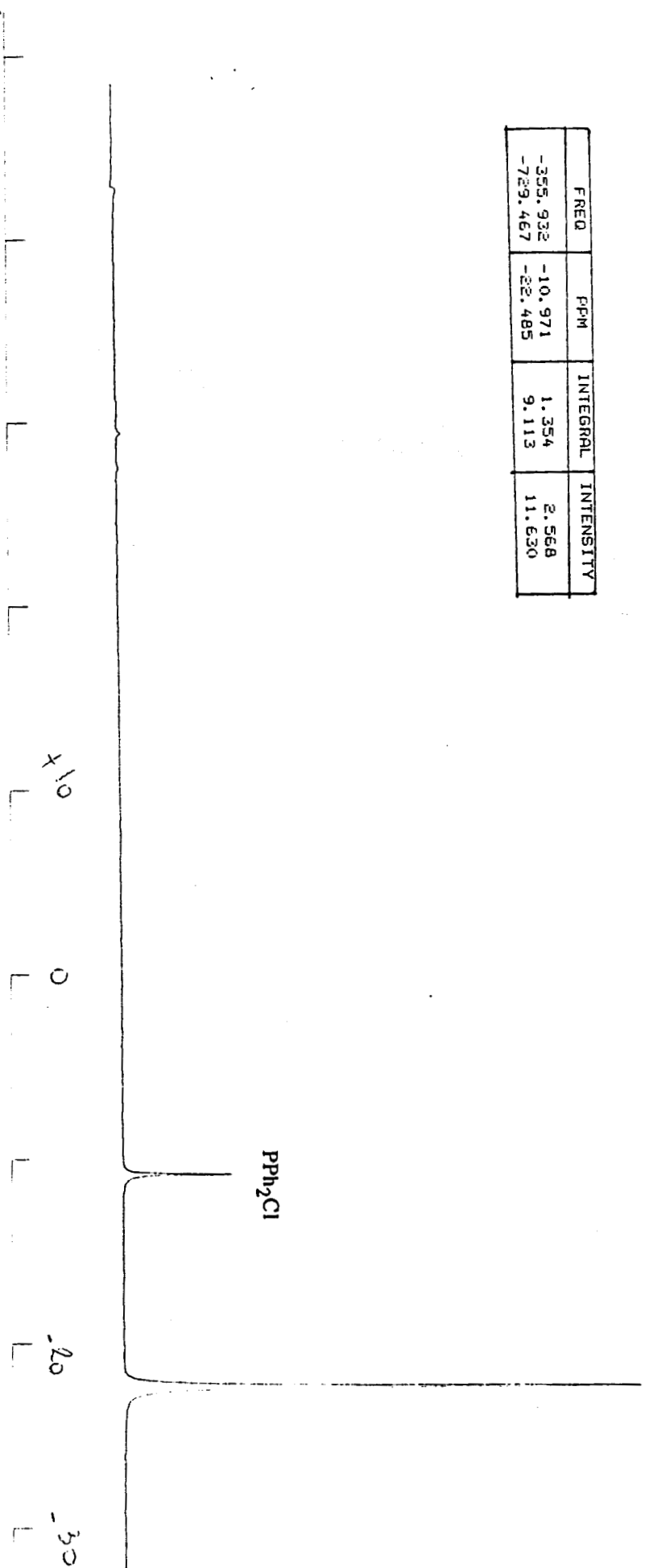
Des cristaux blancs se forment immédiatement. On laisse décanter pendant 2 heures. Le précipité est filtré et le liquide de réaction récupéré. Le solide, après lavage à l'acétone et recristallisation dans un mélange éthanol-acétone, est séché sous vide; Il a été identifié comme étant la dppe (CH₃)₂²⁺, 2I⁻ (cf spectre n°4).

Le liquide de réaction est évaporé une première fois, donnant un résidu colloïdal. Ce résidu est évaporé sous un vide très poussé, en chauffant légèrement.

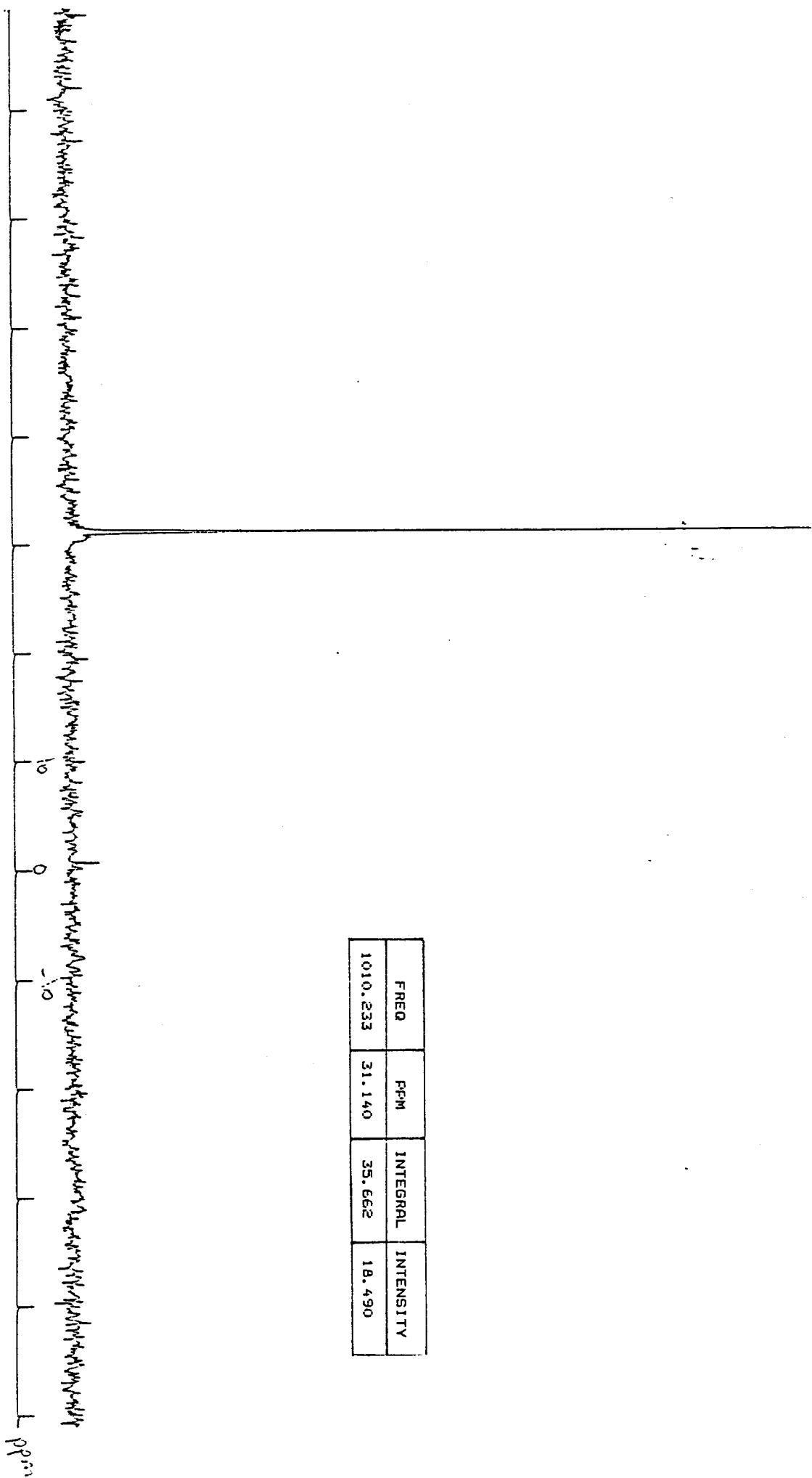


Spectre RMN n°3: $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ dans CDCl_3 (31P)

| FREQ | PPM | INTEGRRL | INTENSITY |
|----------|---------|----------|-----------|
| -355.932 | -10.971 | 1.354 | 2.568 |
| -729.467 | -22.485 | 9.113 | 11.630 |



Spectre RMN n°4: CH₃P+Ph₂CH₂CH₂CH₂P+Ph₂CH₃, 2I- dans DMSO (31P)



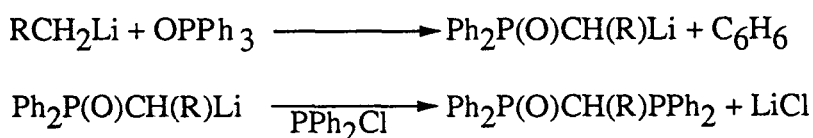
le produit a été identifié comme étant la $\text{dppeMe}^+\text{I}^-$ (cf spectre n°5) ^{31}P (réf. H_3PO_4)
 $\delta_c(\text{dppe}) = -12,6 \text{ ppm}$.

c) $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$:

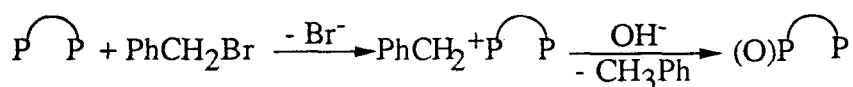
Il s'agit de l'éthylène (diphénylphosphine diphénylphosphine oxyde) ou 1-diphénylphosphino 2 diphénylphosphinoxydo) éthane.

Ce type de ligand biphosphoré dissymétrique est accessible par 2 voies de synthèse.

La 1ère combine l'action d'un organolithien avec la diphénylchlorophosphine (163):



La 2ème utilise le bromure de benzyle allié à un traitement basique à partir de la dppe (164):



Cette dernière s'est avérée la plus simple:

Un ballon tricol est équipé d'un agitateur mécanique, un thermomètre, une arrivée d'azote et un réfrigérant.

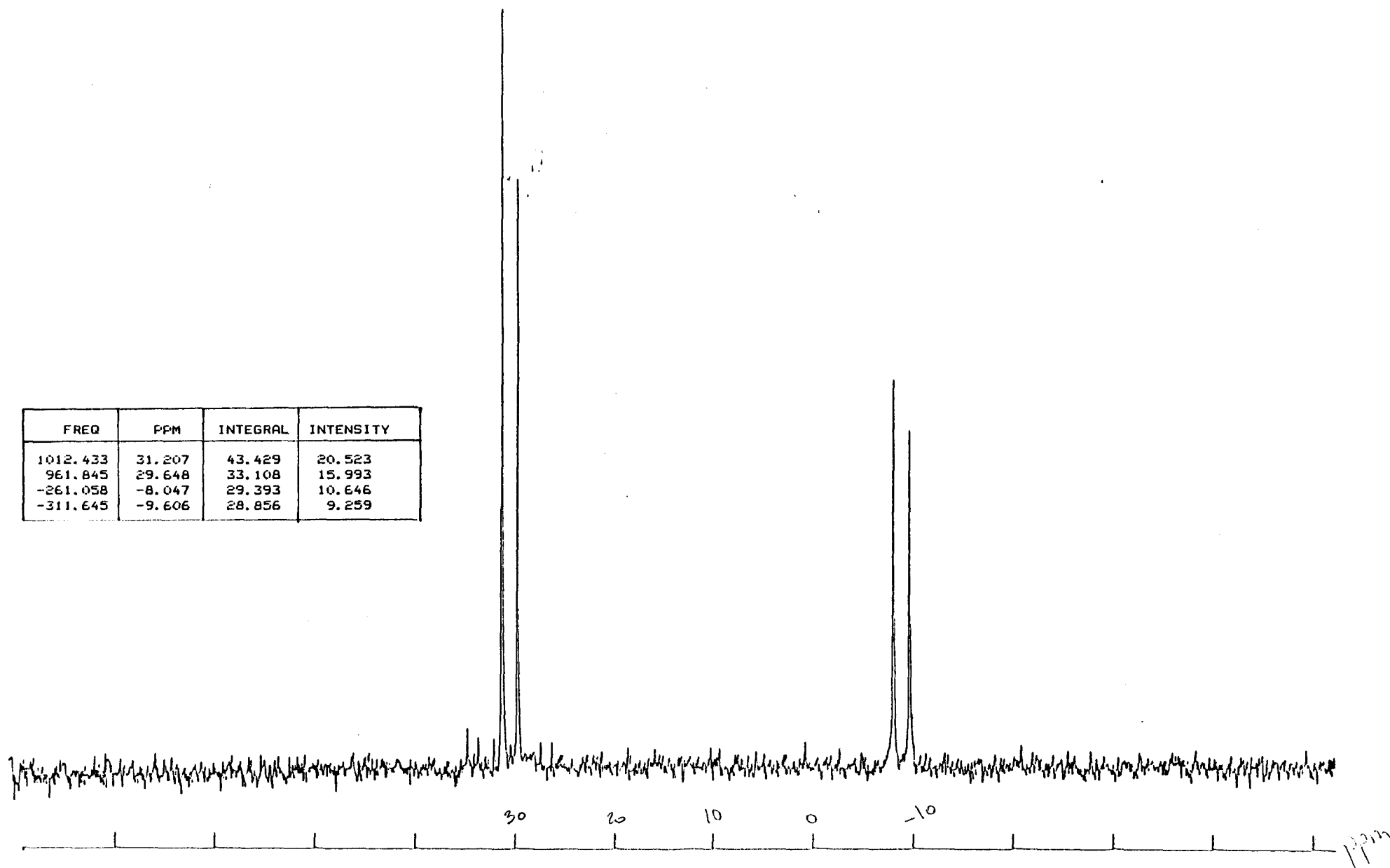
Sous azote, on dissout $2,5 \cdot 10^{-2}$ mole (10g) de dppe dans 150 ml de toluène anhydre. Puis on ajoute goutte à goutte $2,5 \cdot 10^{-2}$ mole (3cc) de bromure de benzyle.

La solution est chauffée à 80°C , le sel de monophosphonium précipite au bout de quelques minutes. Lorsque la réaction est complète (au bout de 6 à 8 heures), le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et le précipité filtré. Le sel $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_2\text{CH}_2\text{Br}^-$ est lavé avec $3 \times 15 \text{ cc}$ de toluène, séché sous vide. Le rendement est de 89%.

Dans le montage précédent, la totalité du sel de phosphonium est additionnée à 120 cc d'une solution aqueuse à 10% en poids de NaOH. Le mélange est agité vigoureusement et chauffé à $50\text{-}60^\circ\text{C}$ au bain marie pendant 2 heures. Le solide insoluble en suspension se change en un amalgame hydrophobe. Après refroidissement à température ambiante, le solide est récupéré par filtration, lavé abondamment à l'eau distillée pour oter tout excès de soude, séché sous vide, recristallisé avec de l'isopropanol et analysé par RMN ^{31}P (cf. spectre n°6) Le rendement en dppeO est de 63%.

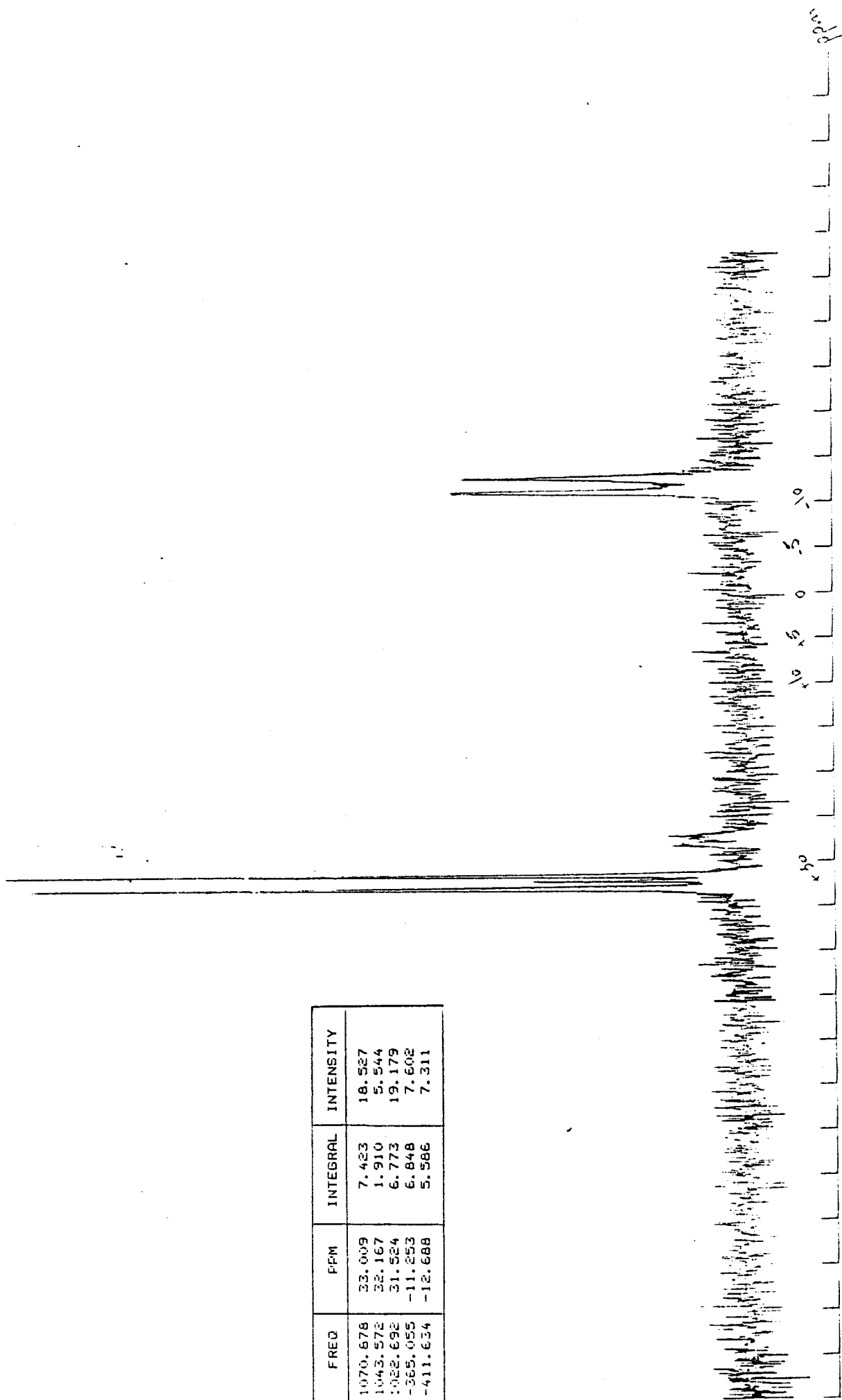
Spectre RMN n°5: $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_2\text{CH}_3 \text{I}^-$ dans DMSO (^{31}P)

| FREQ | PPM | INTEGRAL | INTENSITY |
|----------|--------|----------|-----------|
| 1012.433 | 31.207 | 43.429 | 20.523 |
| 961.845 | 29.648 | 33.108 | 15.993 |
| -261.058 | -8.047 | 29.393 | 10.646 |
| -311.645 | -9.606 | 28.856 | 9.259 |



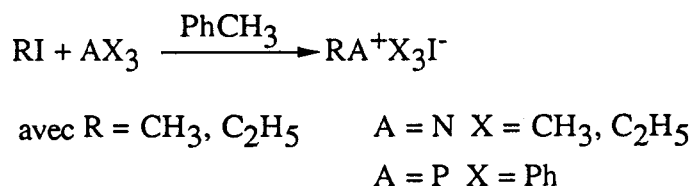
Spectre RMN n°6: O=Cc1ccc(cc1)COP(c2ccccc2)c3ccccc3 dans DMSO (^{31}P)

| FREQ | PPM | INTEGRAL | INTENSITY |
|----------|---------|----------|-----------|
| 1070.678 | 33.009 | 7.423 | 18.527 |
| 1043.572 | 32.167 | 1.910 | 5.544 |
| 1022.692 | 31.524 | 6.773 | 19.179 |
| -365.055 | -11.253 | 6.848 | 7.602 |
| -411.634 | -12.688 | 5.586 | 7.311 |



3. Promoteurs :

Tous les sels quaternaires sont synthétisés selon le principe :

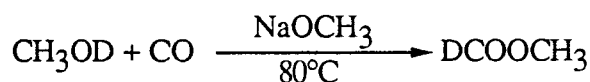


Dans un tube de Schlenk sous azote et agitation magnétique, à 50 cc de toluène anhydre contenant 0,1 mole d'iodure d'alkyle, on ajoute 0,11 mole (léger excès) en agent de quaternisation dissous dans 30 cc de toluène. La réaction étant exothermique (surtout avec les trialkylamines), le tube de Schlenk est refroidi dans un bain de glace vers 10°C. Dès le début de la précipitation, le mélange est ramené à température ambiante. Après réaction complète (2 h), le sel blanc est filtré, lavé au benzène et à l'acétone. Il est ensuite recristallisé dans l'acétone. Le rendement est d'environ 90%.

4. Formiate de méthyle marqué :

a) DCOOCH₃ :

La deutériation de l'hydrogène du groupe formyle a été obtenue par carbonylation du méthanol à fonction alcool deutériée :

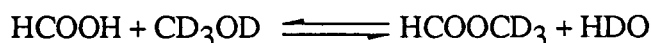


Après distillation, le produit a été identifié par RMN ¹H (WP 60) (réf TMS)

δ_c (OCH₃) = 3,3 ppm.

b) HCOOCD₃ :

La deutériation du groupement méthyle du Formiate a été réalisée par estérification de l'acide formique avec le méthanol totalement deutérié :

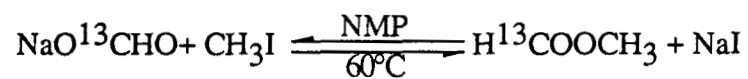


La distillation simultanée du mélange permet de déplacer l'équilibre vers la formation de l'ester qui a été identifié par RMN ¹H (WP 60).

¹H(réf TMS) δ_c (H-C (O)) = 8,1ppm.

c) $\underline{\text{H}^{13}\text{COOCH}_3}$:

Cette synthèse a été réalisée par S. Melloul (106) à partir de Formiate de sodium marqué et d'iodure de méthyle:



REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. GAUTHIER-LAFAYE, R. PERRON, "Méthanol et carbonylation", Ed. Technip. (1986)
- [1bis] D. VANHOYE, S. MELLOUL, Y. CASTANET, F. PETIT, A. MORTREUX ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27, 5, (1988) 683.
- [2] Brit. Pat. 252 848 (1925) BASF
- [3] Brit. Pat. 1 511 961 (1978) UCB BELGIQUE (W. COUTEAU et J. RUMIOULLE)
- [4] S. P. TONNER, D. L. TRIMM, M. S. WAINWRIGHT, N. W. CANT ; *J. Mol. Catal.*, 18 (1983) 215.
- [5] G. JENNER, G. BITSI ; *J. Mol. Catal.*, 45 (1988) 235.
- [6] R. A. HEAD, M. I. TABB ; *J. Mol. Catal.*, 26 (1984) 149.
- [7] Eur. Pat. 104 875 (1984) British Petroleum.
- [8] D. J. DARENSBOURG, C. OVALLES, M. PALA ; *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5937.
- [9] U.S. Pat. 4 421 862 A (1983) EXXON Research and Engineering Co (J. S. BRADLEY).
- [10] T. A. SMITH, R. P. APLIN, P. M. MAITLIS ; *J. Organometall. Chem.*, 291 (1985) C13-14.
- [11] Y. INOUE, Y. SASAKI, H. HASHIMOTO ; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 718.
- [12] R. B. KING, A. D. KING, K. TANAKA ; *J. Mol. Catal.*, 10 (1981) 75.
- [13] W. KEIM, M. BERGER, J. SCHUPP ; *J. Catal.*, 61 (1980) 359.
- [14] J. W. RATHKE, H. M. FEDER ; *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3623.
- [15] U.S. Pat. 1400 195 (1921) U.S. Industrial Alcohol Co (H. F. WILLKIE).
- [16] Y. MORIKAWA, K. TAKAGI, Y. MORO-OKA, T. IKAWA ; *Chem. Lett.*, 11 (1985) 1805.
- [17] Jpn. Pat. J 5 3068-716 (1978) DAICEL KK.
- [18] Jpn. Pat. J 5 3108-916 (1978) MITSUI Petrochemical Ind. KK.
- [19] M. AI ; *J. Catal.*, 77 (1982) 279.
- [20] W. KOTOWSKI ; *Chem. Tech. (LEIPZIG)*, 19 (1967) 418.
- [21] K. TAKAHASHI, N. TAKEZAWA, H. KOBAYASHI ; *Chem. Lett.*, (1983) 1061.
- [22] W. KOTOWSKI ; *Chem. Tech.*, (LEIPZIG), 17 (1965) 210.
- [23] J. W. EVANS, N. W. CANT, D. L. TRIMM, M. S. WAINWRIGHT ; *Appl. Catal.*, 6 (1983) 355.
- [24] J. S. MATTHEWS, D. C. KETTER, R. F. HALL ; *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 1964.
- [25] M. R. SANDNER, D. J. TRACKER ; *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 3954.
- [26] T. IKARASHI ; *Chem. Econ. Eng. Rev.*, 12 (1980) 31.
- [27] H. A. ZAHALKA, H. ALPER, Y. SASSON ; *Organometallics*, 5 (1986) 2497.
- [28] H. A. ZAHALKA, H. ALPER ; *Tetrahedron Lett.*, 28 (1987) 2215.

- [29] C. BIANCHINI, M. PERUZZINI, F. VIZZA, F. ZANOBINI ;
J. Organometall. Chem., 348 (1988) C9.
- [30] R. L. PRUETT, R. T. KOZMARCIC ; *Organometallics*, 1 (1982) 1693.
- [31] T. HIRATANI, S. NOZIRI ; *Chem. Econ. Eng. Rev.*, 17 (1985) 21.
- [32] H. KIEFER, H. LANG ; *Ullmanns Enzyklopädie des technischen Chemie*, Verlag Chemie (WEINHEIM), 4. Her., 11 (1976) 703.
- [33] H. HOHENSCHUTZ, J. SCHMIDT, H. KIEFER ; Ger. Pat. 2 744 313 (1979)
BASF (Chem. Abstr. 91 (1979) 56364 t).
- [34] D. M. FENTON, K. L. OLIVER ; *Chem. Tech.*, 4 (1972) 221.
- [35] K. KONDO, N. SONODA, H. SAKURAI ; *Tetrahedron Lett.*, (1974) 803.
- [36] V. GRIGNARD ; *Compte Rendu*, 169 (1919) 1143.
- [37] E. I. LEUPOLD, H. J. ARPE, Ger. Pat. 2 652 072 (1978) HOECHST.
- [38] PROCÉDE EXXON ; *Chem. Eng. News*, 4 (1983) 42. et *Prep. Pap. - Am. Chem. Soc. - Div. Fuel Chem.*, 1983, 28 (2), 176-190 (HENDRIKSEN, DAN E.)
- [39] R. L. PRUETT, P. L. BURK ; Eur. Pat. Appl. 92 350 (1983) EXXON Research and Engineering Co.
- [40] G. JENNER, G. BITSI ; *J. Mol. Catal.*, 40 (1987) 77.
- [41] W. UEDA, T. YOKOHAMA, Y. MORIKAWA, Y. MORO-OKA, T. IKAWA ;
J. Mol. Catal., 44 (1988) 197.
- [42] T. KONDO, S. YOSHII, Y. TSUJI, Y. WATANABE ; *J. Mol. Catal.*, 50 (1989) 31.
- [43] C. LEGRAND, Thèse USTL n°752 (1991).
- [44] Ger. Pat. Appl. 2 610 035 (1976) HALCON.
- [45] F. J. BRYANT, W. R. JOHNSON, T. C. SINGLETON ; *General Papers, Petrochem.*, (1973) 193.
- [46] H. KHERADMAND, A. KIENNEMANN, G. JENNER ; *J. Organometall. Chem.*, 251 (1983) 339.
- [47] G. BRACA, G. GUAINAI, A. M. RASPOLLI, G. SBRANA, G. VALENTINI ;
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 23 (1984) 409.
- [48] J. B. KEISTER, R. GENTILE ; *J. Organometall. Chem.*, 222 (1981) 143.
- [49] R. A. GREY, G. P. PEZ, A. WALLO ; *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7536.
- [50] A. PELZMAN ; *Catalytic conversions of Synthesis Gas and Alcohols to Chemicals*, R. G. Herman Edition (NYC) (1984) p 249.
- [51] U.S. Pat. 4 301 312 (1981).
- [52] G. JENNER, H. KHERADMAND, A. KIENNEMAN, A. DELUZARCHE ;
J. Mol. Catal., 18 (1983) 61.
- [53] J. CORDIER, B. DUSSART, Y. CASTANET, S. MELLOUL, F. PETIT, A. MORTREUX ; Procédé de préparation d'aldéhydes, USINOR ACIERS, BF-8710044.

- [54] J. CORDIER, Y. CASTANET, S. MELLOUL, B. SEUILLET, F. PETIT, A. MORTREUX, Procédé de préparation d'Acétate de méthyle à partir de Formiate de méthyle, SOLLAC BF- 8805462.
- [55] Hydrocarbon Process., 58 (1979) 176.
- [56] Ger. Pat. Appl. 2 744 313 (1979) BASF
- [57] Jpn. Pat. Appl. 159 736 (1982) British Petroleum Chem.
- [58] Ger. Pat. Appl. 902 375 (1954).
- [59] U.S. Pat. 1 697 109 (1929) (H. DREYFUS).
- [60] F. J. BRYANT, W. R. JOHNSON, T. C. SINGLETON ;
Am. Chem. Soc., Prepr., Div. Petroleum Chem., 18 (1973) 193.
- [61] D. J. SCHRECK, D. C. BUSBY, R. W. WEGMAN ; *J. Mol. Catal.*, 47 (1988) 117.
- [62] M. RÖPER, E. ELVENVOLL, M. LÜTGENDORF, *Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem.*, 38 (1985) 38.
- [63] J. TSUJI ; *Pure Applied Chemistry*, 53 (1981) 2371.
- [64] D. T. THOMPSON ; *Chem. Britt.*, 333 (1984).
- [65] Jpn Pat. 60 01 147 (1985) KOKAI TOKKYO KOHO.
- [66] C. Y. YEH, C. SAVINI, U.S.Pat. 4 560 805 (1985) EXXON Research Engineering Co.
- [67] K. JANUSZKIEWICZ, H. ALPER ; *Tetrahedron Lett.*, 24, 47, (1983) 5159.
- [68] K. JANUSZKIEWICZ, D. SMITH, H. ALPER ; Eur. Pat. Appl. 106 590 (1984) British Petroleum Chem.
- [69] K. JANUSZKIEWICZ, D. SMITH, H. ALPER ; *Tetrahedron Lett.*, 26, 19 (1985) 2263.
- [70] D. M. FENTON, K. L. OLIVIER. *Chem. Tech.*, 220 (1972).
- [71] D. M. FENTON, P. J. STEINWAND ; *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 2034 et *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 701.
- [72] O. ROELEN ; *Angew. Chem. A.*, 60 (1948) 213.
- [73] R. L. PRUETT ; *Adv. Organometall. Chem.*, 17 (1979) 1.
- [74] J. FALBE ; *New Synthesis with Carbon Monoxide*, Springer Verlag (BERLIN) (1980) p 280.
- [75] J. F. KNIFTON ; *J. Mol. Catal.*, 43 (1987) 65.
- [76] I. PRI-BAR, O. BUCHMAN ; *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 4009.
- [77] Y. BEN-DAVID, M. PORTNOY, D. MILSTEIN ; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 1816.
- [78] W. REPPE, *Liebigs Ann. Chem.*, 582 (1983) 1.
- [79] G. BRACA, G. SBRANA, F. PIACENTI, G. MARZANO, M. BIANCHI ; *Chim. Ind.*, (MILAN) 54 (1972) 117.
- [80] A. BEHR, U. KANNE, W. KEIM ; *J. Mol. Catal.*, 35 (1986) 19.

- [81] M. HIDAI, Y. KOYASU, K. CHIKANARI, Y. UCHIDA ; *J. Mol. Catal.*, 40 (1987) 243.
- [82] P. ISNARD, B. DENISE, R. P. A. SNEEDEN, J. M. COGNION, P. DURUAL ; *J. Organometall. Chem.*, 256 (1983) 135.
- [83] D. J. DRURY, P. S. WILLIAMS ; *Eur. Pat. Appl.*, 106 656 (1984).
- [84] M. MLEKUZ, F. JOO, H. ALPER ; *Organometallics*, 6 (1987) 1591.
- [85] I. J. LIN, H. ALPER ; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 248.
- [86] I. J. LIN, H. ALPER, M. SALDANA-MALDONADO ; *J. Mol. Catal.*, 49 (1988) L27.
- [87] *Jpn. Pat.* 79 339 (1980) MITSUBISHI Gas Chemicals Co.
- [88] W. KEIM, J. BECKER ; *J. Mol. Catal.*, 54 (1989) 95.
- [89] *U.S. Pat. Appl.* 2 327 066.
- [90] V. N. ZUDIN, G. N. IL'INICH, V. A. LIKHOLOBOV, Y. YERMAKOV ; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 545.
- [91] K. MURATA, A. MATSUDA ; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 249, (1981) 2089.
- [92] L. Y. STARTSEVA, V. A. SEMIKOLENOV, A. S. LISITSYN ; *Kinet. Katal.*, 25 (1984) 506.
- [93] G. BRIEGER, T. J. NESTRICK ; *Chem. Rev.*, 74 (1974) 567.
- [94] G. SPEIER, L. MARKO ; *J. Organometall. Chem.*, 210 (1981) 253.
- [95] P. ISNARD, B. DENISE, R. P. A. SNEEDEN ; *J. Organometall. Chem.*, 240 (1982) 169.
- [96] K. WEISSERMEL, H. J. ARPE ; *Industrielle Organische Chemie*, Verlag Chemie (WEINHEIM) (1976) p 27-230.
- [97] *U. S. Pat. Appl.* 2 839 580.
- [98] *U. S. Pat. Appl.* 2 699 453.
- [99] *Jpn. Pat. Appl.* 74 48406 (1974)
- [100] *Ger. Pat. Appl.* 2 445 193.
- [101] M. V. KHOKHLOVA, N. I. IMIYANITOV ; *Neftepererab. Neftekhim.* (MOSCOU) 1 (1976) 25 (*Chem. Abstr.*,84, (1976), p.506, 150149 u)
- [102] A. SEN, J. S. BRUMBAUGH ; *J. Organometall. Chem.*, 279, (1985) C5.
- [103] E.DRENT, J. A. M. VAN BROEKHOVEN, M. J. DOYLE ; *J. Organometall.Chem.*, en cours d'impression.
- [104] M. P. COOKE, R. M. PARLMANI ; *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6863.
- [105] D. VANHOYE, Thèse USTL n° 410 (1987).
- [106] S. MELLOUL, Thèse USTL n° 457 (1989).
- [107] *Jpn. Pat.* 19 286 (1973) Mitsubishi Gas Chemicals.
- [108] J. HOHENSCHUTZ, A. VON KUTEPOW, B. HIMMELE ; *Hydrocarbon Process.*, 45 ,11 (1966) 141.

- [109] R. UGO "Hydroformylation reactions" p 135-167, W. KEIM "Catalysis in C1 Chemistry" (1983).
- [110] B. SEUILLET, Y. CASTANET, F. PETIT, A. MORTREUX ; *J. Mol. Catal.*, 60 (1990) L15
- [111] H. BAHRMANN, B. CARMILLO ; *React. Struct. Concepts Org. Chem.*, 11 (1980) 226.
- [112] P. CHAUMETTE, F. HUGUES ; *Revue de l'Institut Français de Pétrole*, 40, 1 (1985) 91.
- [113] R. K. SOLLY, S. W. BENSON ; *Int. J. Chem. Kinet.*, 1 (1929) 427.
- [114] Eur. Pat. 60695 (1981) British Petroleum Chemicals.
- [115] A. N. NAGLIERI, V. RIZKALLA; U.S. Pat. Appl. 4,002,678.(11/01/77) Halcon International Inc.
- [116] M. P. CZAIKOWSKI, A. R. BAINE ; *Hydrocarbon Process.*, 59 ,11, (1980) 103.
- [117] R. W. WEGMAN, A. G. ABATJOGLOU, A. M. HARRISON ; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 1891.
- [118] S. J. HIGGINS, R. TAYLOR, B. L. SHAW ; *J. Organometall. Chem.*, 325 (1987) 285.
- [119] R. W. TURNER, A. H. SOLOWAY, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 4031.
- [120] A. R. SANGER ; *Can. J. Chem.* , 61 (1983) 2214.
- [121] N. W. ALCOCK, J. M. BROWN, P. L. EVANS ; *J. Organometall. Chem.*, 356 (1988) 233.
- [122] Eur Pat. 118 151 B (1983) SHELL International Research.
Eur. Pat. 146 823 B (1983) UNION CARBIDE Co.
- [123] Jpn Pat. 59 104 329 (1984) MITSUBISHI Gas Chemicals.
- [124] E. S. PETROV, *Russ. J. Phys. Chem.*, 62(10) (1988) 1487.
- [125] D. FORSTER, T. W. DEKLEVA ; *Adv. Catal.*, 34 (1986) 81.
- [126] S. A. LOCKE, P. B. SHEVLIN ; *Organometallics*, 3 (1984) 217.
- [127] D. MILSTEIN ; *Organometallics*, 1 (1982) 1549.
- [128] B. SEUILLET, Thèse USTL (en cours).
- [129] E. DRENT ; *J. Mol. Catal.*, 37 (1986) 93.
- [130] W. R. ROPER, L. J. WRIGHT ; *J. Organometall. Chem.*, 258,1, (1983) 73-79
- [131] T. YOSHIDA, T. OKANO, S. OTSUKA ; *J. Am. Chem. Soc.*, 5 (1981) 79.
- [132] J. R. BLACKBORROW, R. J. DARODA, G. WILKINSON ; *Coord. Chem. Rev.*, 43 (1982) 17-38.
- [133] Y. OHGOMORI, S. MORI, S. YOSHIDA, Y. WATANABE ; *J. Mol. Catal.*, 40 (1987) 223.
- [134] A. FULFORD, P. M. MAITLIS ; *J. Organometall. Chem.*, 366 (1989) C20-22.
- [135] S. W. POLICHNOWSKI ; *J. Chem. Educ.*, 63 (1986) 206.

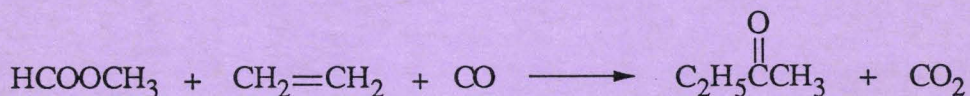
- [136] V. N. SOKOLENKO, P. V. DRUPP ; *Vopr. Khim. Khim. Tekhnol.* , 46 (1977) 28
- [137] D. FORSTER, T. W. DEKLEVA ; *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3565.
- [138] D. FORSTER ; *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 4 (1975) 951.
- [139] H. ALPER, N. AAMEL, D. SMITH, B. WOELL ; *Tetrahedron Lett.*, 26 (1988) 2273.
- [140] H. ALPER, C. BUCHAN, N. AAMEL, B. WOELL ; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 167.
- [141] D. FORSTER ; *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 3 (1976) 846.
- [142] K. A. BERNARD, J. D. ATWOOD ; *Organometallics*, 8 (1989) 795.
- [143] J. W. SUGGS, G. D. N. PEARSON ; *Tetrahedron Lett.*, 21(1980) 3853
- [144] D. MILSTEIN ; *Acc. Chem. Res.* , 21 (1988) 428.
- [145] J. P. COLLMAN, L. S. HEGEDUS ; "*Principles and application of Transition Metal Chemistry*" University Science MILL VALLEY CA 1980.
- [146] C. BIANCHINI, M. PERRUZZINI, F. VIZZA, F. ZANORINI ; *J. Organometall. Chem.*, 348 (1988) C9-11.
- [147] D. MILSTEIN ; *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3525.
- [148] D. FORSTER, T. C. SINGLETON ; *J. Mol. Catal.*, 17 (1982) 299.
- [149] P. HELQUIST ; *Tetrahedron Lett.*, (1978) 1913.
- [150] I. PRI-BAR, O. BUCHMAN ; *J. Org. Chem.*, 51 (1986) 734.
- [151] O. BUCHMAN, I. PRI-BAR ; *J. Org. Chem.*, 53, 3 (1988) 624.
- [152] W. KEIM, J. BECKER, A.M. TRZECIAK ; *J. Organometall. Chem.*, 372 (1989) 447.
- [153] D. J. DARENSBOURG, M. PALA, J. WALLER ; *Organometallics* , 2(10), (1983) 1285-91.
- [154] P. J. BROTHERS, W. ROPER ; *J. Organometall. Chem.*, 258(1), (1983) 73-79.
- [155] F. P. FANIZZU, P. M. MAITLIS, Eur. Pat. Appl. 284 295 A (1988) B.P. Chemicals Ltd.
- [156] R. B. KING, A. D. KING, M. Z. IQBAL ; *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 17 (1979) 4893.
- [157] M. RÖPER ; *Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem.*, 37 (1984) 506.
- [158] Ger. Offen. DE 3 135 280 (1983) BASF (*Chem. Abstr.* 99, (1983), p 477, 5223 d).
- [159] J. A. Mc CLEVERTY, G. WILKINSON; *Inorg. Synth.*, 8 (1966) 214
- [160] G. K. ANDERSON, R. KUMAR ; *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 4064. Les synthèses de diphenyl (méthoxyalkyl) phosphines sont également décrites dans l'article suivant: W. E. Mc EWEN ; *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 23, (1978) 7304
- [161] A. M. AGUIAR, J. BEISLER, A. MILLS ; *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 1001.
- [162] J. V. QUAGLIANO, A.K. BANERJEE, V.L. GOEDKEN ; *J. Am. Chem. Soc.* , 90, 3 (1972) 482.

- [163] S. O. GRIM, L. C. SATEK, C. A. TOLMAN, J. P. JESSON ; *Inorg. Chem.*, 14, 3, (1975) 656.
- [164] A. C. ABATJOGLOU, L. A. KAPICAK ; Eut. Pat. Appl. 72560 (01-1985) UNION CARBIDE Corp.



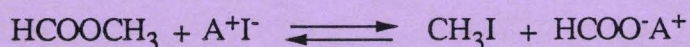
Résumé

La synthèse inédite de méthyléthylcétone à partir de formiate de méthyle et d'éthylène sous pression de monoxyde de carbone et catalysée par des complexes à base de rhodium a été étudiée:



Le système catalytique le plus efficace est composé de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{PPh}_3^+\text{I}^-$ dans un solvant de type amide cyclique (NMP). La sélectivité assez médiocre en cétone (environ 50% pour une conversion de 55% en Formiate) est due aux produits secondaires (méthanol, propionaldéhyde, acétate et propionate de méthyle, diéthylcétone), dont la formation n'a pu être évitée malgré les tentatives d'optimisation.

D'un point de vue réactionnel, il a été montré que le promoteur iodé permet de scinder le formiate de méthyle en deux entités actives (sel de formiate et iodure de méthyle) via une réaction d'halolyse:



L'addition oxydante du sel sur le complexe actif suivie d'une décarboxylation permettrait d'obtenir un hydrure métallique sur lequel s'insérerait l'éthylène.

La réaction a été étendue à d'autres oléfines et formiates d'alkyle.

Mots-clés:

Formiate de méthyle

Ethylène

Monoxyde de carbone

Catalyseur au Rhodium

Iodure ionique

Halolyse

Iodure de méthyle

Décarboxylation