

50376
1994
239

N° d'ordre : 1362 bis

20 102 562
50376
4994
239

THESE

présentée à



L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

par

Sabine HAAG

Ingénieur E.N.S.C.Mulhouse

**SYNTHESES DE L'ACIDE ISOBUTYRIQUE PAR CATALYSE
HOMOGENE SUR DES COMPLEXES DE METAUX DE
TRANSITION : ISOMERISATION DU FORMIATE
D'ISOPROPYLE ET HYDROCARBOXYLATION DU PROPENE**

soutenue le 29 octobre 1994 devant la commission d'examen :

MM. A. MORTREUX
H. Des ABBAYES
S. DELAVARENNE
Y. CASTANET
G. HECQUET
F. NOELS

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur



030 054729 1

ABBREVIATIONS

HCOOiPr = Formiate d'isopropyle

AIB = Acide isobutyrique

ANB = Acide n-butyrique

NMP = N-méthylpyrrolidone

TMU = N,N,N',N'-tétra méthylurée

Pyr = Pyridine

EtI = Iodure d'éthyle

iPrI = Iodure d'isopropyle

iPrOH = isopropanol

PR₃ = Trialkyl phosphine

AA = Acide acétique

dppb = diphénylphosphinobutane

DMF = Diméthylformamide

PhCOMe = Acétophénone

MeCO₂Me = Acétate de méthyle

DMB = N,N-diméthylbutyramide

DMP = N,N-diméthylpropionamide

acac = acétylacétonate

γ-butyrol = γ-butyrolactone

IBIP = Isobutyrate d'isopropyle

BIP = Butyrate d'isopropyle

IBP = Isobutyrate de propyle

BP = Butyrate de propyle

Conv = Conversion

Rdt = Rendement

Act = Activité

Sél = Sélectivité

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

A - SYNTHÈSES D'ACIDES CARBOXYLIQUES PAR REACTIONS DE CARBONYLATIONS.

1 - <u>Carbonylations d'alcools.</u>	5
<i>a - Catalyse au rhodium.</i>	5
<i>b - Catalyse au cobalt.</i>	7
<i>c - Autres.</i>	7
2 - <u>Carbonylation d'halogénures d'alkyle.</u>	9
<i>a - Carbonylation en présence de base et en milieu biphasique.</i>	9
<i>b - Carbonylation dans des tétraalkylurées, sans ajout de base.</i>	12
3 - <u>Carbonylation d'esters.</u>	13
<i>a - Le procédé "Eastman Kodak".</i>	13
<i>b - Catalyseur à base de cobalt.</i>	15
<i>c - Catalyseur à base de nickel.</i>	15
<i>d - Synthèse directe d'acide isobutyrique.</i>	16

B - HYDROCARBOXYLATION DES OLEFINES.

1 - <u>Synthèses d'acides selon la voie oléfine / H₂O / CO.</u>	17
<i>a - Systèmes catalytiques à base de Rh, Ni, Ir.</i>	17
<i>b - Systèmes à base de cobalt.</i>	19
<i>c - Systèmes à base de palladium.</i>	21
2 - <u>Cas particulier : Hydrocarboxylation du propène selon la voie CO/H₂O.</u>	
3 - <u>Synthèses d'acides selon la voie oléfine / HCO₂H.</u>	22

<i>a</i> – Catalyse à l'iridium	23
<i>b</i> – Catalyse au palladium.	23

<u>Conclusion.</u>	24
---------------------------	----

C – ISOMERISATION DE FORMIATES D'ALKYLE EN ACIDES CARBOXYLIQUES.

1 – <u>Isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique.</u>	25
<i>a</i> – <i>Systèmes nécessitant un promoteur iodé.</i>	25
<i>b</i> – <i>Systèmes sans promoteur iodé.</i>	33
2 – <u>Isomérisation des formiates d'alkyle supérieurs.</u>	33
<i>a</i> – <i>Système au cobalt.</i>	33
<i>b</i> – <i>Systèmes catalytiques à base de Pd, Ni, Fe, Ir.</i>	34
<i>c</i> – <i>Catalyse acide.</i>	35
<u>Références.</u>	36

CHAPITRE II : CHOIX ET OPTIMISATION D'UN SYSTEME CATALYTIQUE.

A – CHOIX D'UN SYSTEME CATALYTIQUE.
--

1 – <u>Le catalyseur.</u>	41
<i>a</i> – <i>Essais préliminaires.</i>	41
<i>b</i> – <i>Nature du catalyseur.</i>	42
<i>c</i> – <i>Influence de la nature du complexe du cobalt.</i>	44
2 – <u>Influence du cocatalyseur.</u>	45
<i>a</i> – <i>Promoteur iodé ionique seul.</i>	45
<i>b</i> – <i>Promoteur iodé covalent seul.</i>	46
<i>c</i> – <i>Combinaison de promoteur ionique et covalent.</i>	47
<i>d</i> – <i>Nature du promoteur iodé ionique.</i>	48
3 – <u>Variation de la quantité de catalyseur: étude du rapport iodures / CoI₂.</u>	

B – LES PARAMETRES PHYSIQUES.

1 – <u>Le solvant.</u>	51
<i>a – Nature du solvant.</i>	51
<i>b – Etude du rapport substrat / solvant.</i>	53
2 – <u>La pression.</u>	55
3 – <u>La température.</u>	57
4 – <u>Influence de la présence d'eau et d'oxygène dans les produits de départ.</u>	
5 – <u>Influence du temps de réaction.</u>	59

CONCLUSION.

<u>Références.</u>	61
--------------------	----

CHAPITRE III : LE DEROULEMENT DE LA REACTION.

A – APPROCHE MECANISTIQUE.

1 – <u>Le cycle catalytique: description.</u>	63
2 – <u>Analyse des différentes étapes du mécanisme – formation des produits</u> <u>secondaires.</u>	65
<i>a – L'halolyse.</i>	65
<i>b – La substitution nucléophile.</i>	66
<i>c – Le devenir de l'isopropyl-cobalt.</i>	67
<i>d – L'insertion de CO – influence de la pression.</i>	68
<i>e – Influence de la NMP dans le cycle catalytique.</i>	69
<i>f – La dernière étape du cycle catalytique.</i>	70
<i>Conclusion</i>	70
2 – <u>Intervention au niveau des différentes étapes du mécanisme.</u>	71

<i>a</i> – L'halolyse.	71
<i>b</i> – Modification de l'environnement du cobalt.	73
<i>c</i> – L'insertion de CO.	74
<i>d</i> – La dernière étape du cycle catalytique.	74
<u>Conclusion.</u>	75

B – LE MILIEU REACTIONNEL AU COURS DU TEMPS.

1 – <u>Evolution de la composition du milieu au cours du temps.</u>	75
<i>a</i> – Description.	75
<i>b</i> – Etude du graphe.	77
<i>c</i> – Discussion.	79
2 – <u>Reconstitution du milieu réactionnel à t=1h.</u>	79
<i>a</i> – Mise en oeuvre des différents essais.	79
<i>b</i> – Résultats.	80
<u>Conclusion.</u>	84
<u>Références.</u>	86

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA REACTIVITE DU PROPENE.

A – HYDROCARBOXYLATION DU PROPYLENE.

1 – <u>Par H₂O / CO.</u>	88
<i>a</i> – Essais préliminaires.	88
<i>b</i> – Minimisation de la quantité de formiate d'isopropyle.	89
<i>c</i> – Influence du formiate d'isopropyle.	90
2 – <u>Hydrocarboxylation du propène à l'aide de HCOOH.</u>	91
<u>Conclusion.</u>	92

B - ETUDE DE LA REACTIVITE DU PROPENE VIS-A-VIS DES PRODUITS DE LA REACTION.

- 1 - Cas du mélange propène / acides. 93
- 2 - Cas du mélange propène / esters. 95
- Conclusion. 96

C - MISE EN EVIDENCE DES CHEMINS REACTIONNELS REELS CONDUISANT AUX ACIDES.

- 1 - L'hydrocarboxylation du propène par le système H₂O / CO. 96
- 2 - Mise en évidence de l'inactivité du cobalt dans la réaction d'isomérisation du formiate d'isopropyle en acide isobutyrique. 97
- 3 - Participation de l'autoclave dans la réaction d'isomérisation de HCO₂iPr. 98
- Conclusion. 99
- Références. 101

CHAPITRE V : RÔLE DE L'AUTOCLAVE AU NIVEAU DE LA CATALYSE.

A - LA CATALYSE : PAR QUEL METAL ?

- 1 - Catalyse par les différents composants de l'acier. 104
- 2 - Catalyse par différents métaux du groupe VIII. 105

B - LA CATALYSE AU NICKEL DANS L'ISOMERISATION DE HCO₂iPr.

1 - <u>Approche quantitative.</u>	107
2 - <u>Influence de la variation de la quantité de nickel.</u>	108
3 - <u>Dosage du nickel "extrait" de la paroi du réacteur.</u>	109
4 - <u>Nature du nickel.</u>	110
5 - <u>Le cycle catalytique.</u>	110
<u>Conclusion.</u>	112

C - OPTIMISATION DE LA REACTION D'ISOMERISATION DU FORMIATE D'ISOPROPYLE EN ACIDE ISOBUTYRIQUE.
--

1 - <u>Influence des iodures.</u>	112
<i>a - Nature des iodures.</i>	112
<i>b - Quantité de LiI.</i>	115
2 - <u>Influence de la température.</u>	117
3 - <u>Influence de la pression.</u>	118
4 - <u>Influence du temps de réaction.</u>	119
5 - <u>Evolution au cours du temps.</u>	119
<u>Conclusion.</u>	120

D - ETUDE GENERALE SUR LA REACTIVITE DU PROPENE.

1 - <u>L'hydrocarboxylation selon la voie H₂O / CO.</u>	121
2 - <u>L'hydrocarboxylation selon la voie HCOOH.</u>	123
3 - <u>Réactivité du propène vis à vis des produits de la réaction.</u>	124
<u>Conclusion.</u>	125

CONCLUSION.

Références.

126

CHAPITRE VI : PARTIE EXPERIMENTALE.

A – PRODUITS UTILISES.

1 – Les gaz.

128

a – Tests catalytiques.

128

b – Synthèse de HCO_2iPr .

128

c – Synthèse de $PPNCo(CO)_4$.

128

2 – Réactifs et solvants.

128

B – TECHNIQUES DE LABORATOIRE.

1 – La rampe.

129

2 – L'autoclave.

130

3 – Le débitmètre massique.

130

C – PROTOCOLE OPERATOIRE.

1 – Isomérisation du formiate d'isopropyle.

130

2 – Hydrocarboxylation du propylène.

131

D – ANALYSES.

1 – Chromatographie en phase vapeur.

132

a – Analyse de la phase liquide de la réaction.

132

b – Analyse de la phase gazeuse de la réaction.

132

2 – Autres techniques.

133

<i>a - Infra-Rouge.</i>	133
<i>b - Absorption atomique.</i>	133
<i>c - Spectrométrie de masse.</i>	133
<i>d - RMN.</i>	133

E - SYNTHESSES.

1 - <u>HCO₂iPr.</u>	134
2 - <u>PPNCo(CO)₄.</u>	134

F - EXPRESSION DES RESULTATS.

1 - <u>Isomérisation du formiate d'isopropyle en acide isobutyrique.</u>	135
<i>a - Conversion.</i>	135
<i>b - Sélectivité.</i>	135
<i>c - Activité.</i>	135
2 - <u>Reconstitution du milieu à t=1h.</u>	136
<i>a - Conversion.</i>	136
<i>b - Rendement global.</i>	136
<i>c - Rendement en acides et esters.</i>	137

3 - HYDROCARBOXYLATION DU PROPYLENE.

1 - <u>Rendement global.</u>	137
<i>a - Hydrocarboxylation du propylène par le système H₂O/CO.</i>	137
<i>b - Hydrocarboxylation du propylène par le système HCOOH.</i>	137
2 - <u>Rendement en acides et esters.</u>	138
<i>a - Hydrocarboxylation du propylène par le système H₂O/CO.</i>	138
<i>b - Hydrocarboxylation du propylène par le système HCOOH.</i>	138

CONCLUSION GENERALE.

ANNEXE.

INTRODUCTION

Les monomères acryliques et méthacryliques constituent un enjeu économique très important du fait de leurs énormes débouchés; en effet, selon la fonctionnalité chimique des monomères utilisés, les propriétés des polymères varient et peuvent être employés dans des domaines aussi multiples que les peintures, détergents, fibres optiques, biomatériaux, superabsorbants...

Le méthacrylate de méthyle (MAM) est le monomère conduisant au verre acrylique, commercialisé sous le nom de *Plexiglas*® ou *Altuglas*® et dont les applications vont du hublot d'avion jusqu'au mobilier design en passant par l'automobile.

Sa fabrication repose sur un procédé mis au point dans les années 30 et qui est toujours le plus répandu dans le monde. La réaction, à base d'acétone et d'acide cyanhydrique fournit un rendement élevé en MAM mais fait intervenir une chimie assez complexe. La recherche de procédés plus performants, fondés sur des intermédiaires chimiques en C4 (isobutène, tertiobutanol), C3 (propène), C2 (éthylène) est très active, mais à l'heure actuelle seule la voie C4 est exploitée.

Un intermédiaire potentiel pour l'obtention de méthacrylate de méthyle est l'**acide isobutyrique**. En effet, une déshydrogénation oxydante de l'acide suivie d'une estérification par le méthanol permet d'aboutir au monomère.

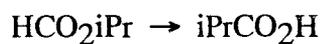
Un procédé conduisant à l'acide isobutyrique et consistant en la carbonylation du propylène avec le monoxyde de carbone et l'eau en présence de HF existe. Malheureusement, pour des raisons de protection de l'environnement, ce procédé ne peut être mis en place à l'échelle industrielle.

Une molécule isomère de l'acide isobutyrique est le **formiate d'isopropyle**. Bien que la chimie de ce composé soit peu développée, la littérature abonde de travaux relatifs à son homologue le formiate de méthyle, souvent considéré comme un réservoir du mélange méthanol/CO. Ainsi, sur ce point, la transformation du formiate de méthyle en son isomère l'acide acétique catalysée par le rhodium est comparable au procédé MONSANTO (carbonylation du méthanol).

Plus particulièrement au laboratoire, dans le cadre du **groupement de recherche sur les formiates**, de nombreux thèmes ont été développés dans le but de remplacer le mélange alcool/CO par des formiates: homologation en acétate de méthyle, carbonylation oxydante d'oléfines, synthèse d'acétaldéhyde, hydroestérification de l'éthylène...

L'expérience acquise au laboratoire sur la chimie des formiates ainsi que l'existence de la réaction d'isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique nous ont ainsi conduit à effectuer des travaux sur l'isomérisation du formiate d'isopropyle en acide isobutyrique, réaction permettant d'envisager la synthèse du MAM selon le schéma global suivant:

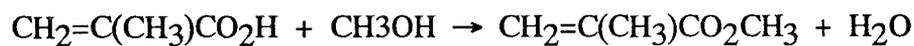
**Isomérisation du formiate d'isopropyle en acide isobutyrique.*



**Déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique.*



** Estérification de l'acide méthacrylique en méthacrylate de méthyle.*



CHAPITRE I

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

L'objectif de cette partie est de décrire les différentes voies de synthèses d'acides carboxyliques à partir de dérivés aliphatiques, nécessitant la mise en oeuvre de monoxyde de carbone et catalysées par des complexes organométalliques.

Nous les avons classées en trois catégories:

- * les réactions de carbonylation (d'alcool, d'halogénures d'alkyle, d'esters)
- * les réactions d'hydrocarbonylation d'oléfines
- * les réactions d'isomérisation de formiates d'alkyle

A - SYNTHÈSES D'ACIDES CARBOXYLIQUES PAR REACTIONS DE CARBONYLATIONS.

Les réactions de carbonylation, utilisant le monoxyde de carbone comme source de groupement carbonyle et catalysées par les métaux de transition sont des centres d'intérêt importants, aussi bien au niveau de la recherche que de la production.

Du point de vue de la carbonylation, les acides carboxyliques et leurs dérivés pourraient être considérés comme des entités du type $\{[E]^+ \dots CO \dots [Nu]^- \}$, dans lequel E est un groupement électrophile (H, alkyl, vinyl, ...) et Nu^- un nucléophile (OH^- , RO^- , R_2N^- , $RCOO^-$, X^- , ...).

La combinaison de ces trois éléments dans des réactions non catalytiques se fait en général dans des milieux très acides ou très basiques pour favoriser la formation des espèces chargées.

La carbonylation par les métaux de transition quant à elle, est réalisée dans des conditions plutôt neutres et un même précurseur catalytique peut être utilisé pour la synthèse de plusieurs dérivés d'acide carboxylique.

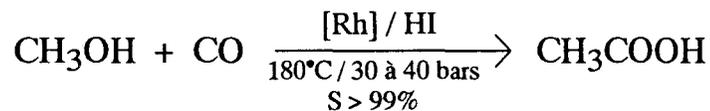
Les plus anciens travaux relatifs à ces synthèses préconisaient un catalyseur de type $Ni(CO)_4$. Ce composé a rapidement été écarté et des systèmes plus actifs, plus sélectifs et moins toxiques à base de cobalt, palladium, rhodium ont été développés en catalyse homogène. [1]

1 - Carbonylations d'alcools.

a - Catalyse au rhodium.

* Carbonylation de MeOH en MeCOOH.

Un des plus importants procédés industriels mis au point durant ces vingt dernières années est le procédé MONSANTO, relatif à la carbonylation du méthanol en acide acétique. [2]



Les conditions expérimentales sont relativement douces et les résultats sont excellents. Le rhodium, bien qu'onéreux, n'est mis en oeuvre que dans de très faibles quantités: 0,001 mol/l, et peut être quasi intégralement récupéré. [3]

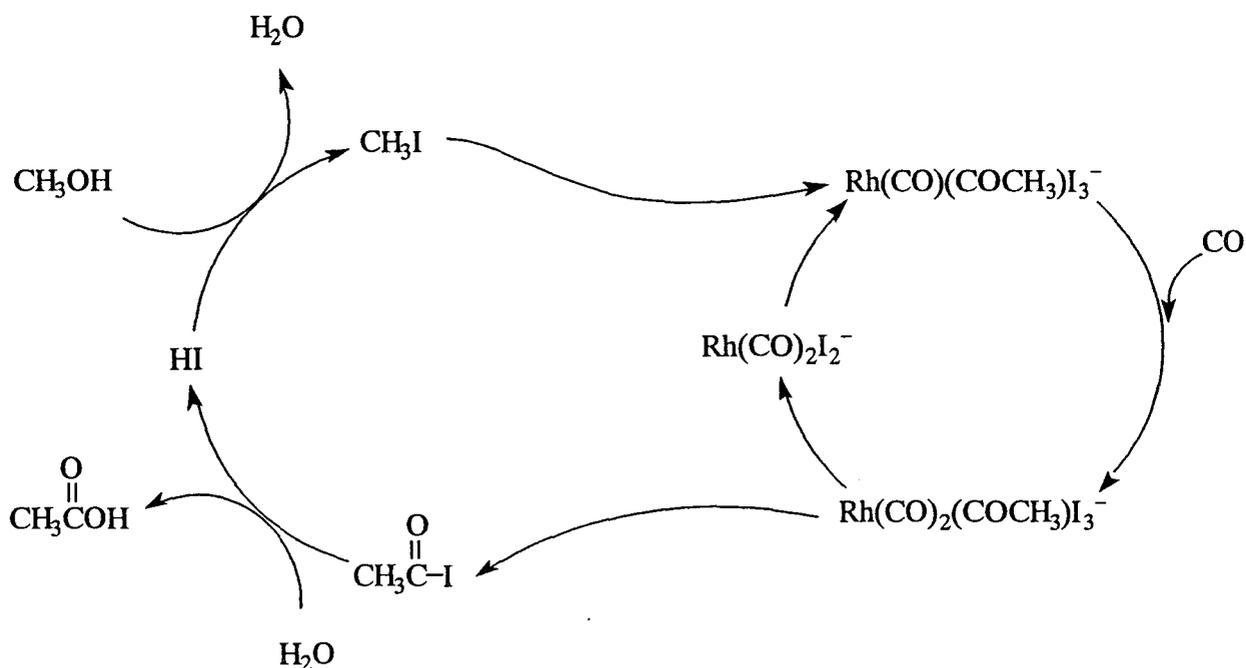
Le schéma réactionnel démontre le rôle central joué par l'iode, le véritable réactif étant CH_3I , issu de la réaction de HI avec le méthanol.

C'est cette espèce qui est effectivement attaquée par le centre métallique pour conduire à la formation du complexe alkyl-rhodium. Cette addition oxydante est l'étape lente du cycle catalytique.

Elle est suivie de l'insertion de CO puis de l'élimination réductrice de CH_3COI en même temps que la régénération du catalyseur.

L'hydrolyse de l'iodure d'acétyle (par l'eau issue de la première étape) restitue HI et l'acide acétique dans le milieu. [4] [5]

La vitesse de réaction est d'ordre 1 par rapport au rhodium et CH_3I et elle est indépendante de la concentration en méthanol et de la pression en CO (pour $P_{\text{CO}} > 4 \text{ bar}$).[6]



* Carbonylation d'alcools supérieurs.

La catalyse au rhodium dans la carbonylation d'alcools autres que le méthanol a été longuement étudiée; tous les travaux aboutissent aux mêmes résultats : l'activité diminue rapidement avec l'augmentation de la chaîne carbonée et on obtient toujours un mélange d'isomères en partant d'alcools en C3 et plus.[5]

* Carbonylation de l'isopropanol.

Deux brevets font état de cette réaction:

- MONSANTO: $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{HI} / P_{\text{CO}} = 35 \text{ bar} / 175^\circ\text{C}$. [7]
- SHELL: $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{pentachlorothiophénol} / P_{\text{CO}} = 30 \text{ bar} / 175^\circ\text{C}$. [8]

Dans les exemples décrits, la conversion en isopropanol n'excède pas 70% et la sélectivité en acide isobutyrique reste inférieure à 60%, le rapport acide isobutyrique (AIB) / acide n-butyrique (ANB) oscillant entre 1 et 1,5.

Dekleva et Forster ont longuement étudié le mécanisme de carbonylation de l'isopropanol: la formation puis la consommation de propène suggère qu'une large contribution à la réaction est

la voie hydrocarboxylation (Rh-H / oléfine), l'autre voie restant l'addition oxydante (i-PrI / [Rh]). [9]

La distribution des produits finaux (AIB et ANB) ainsi que la vitesse de réaction sont dans ce cas fortement influencées par la pression initiale en CO :

Une faible pression en CO (20 atm) entraîne une vitesse de réaction élevée (100h^{-1}) et un rapport iso/n faible (0,8) alors qu'une pression de 150 atm permet d'obtenir les acides avec un rapport iso/n plus élevé (1,5) mais une vitesse de réaction quatre fois plus faible.

b - Catalyse au cobalt.

Le procédé au cobalt a lui aussi été étudié dans le cadre de la carbonylation du méthanol. Il nécessite des conditions opératoires beaucoup plus sévères que dans le cas du rhodium.[10]

T = 230°C

P = 500 à 700 bar

[Co] = 0,1 mol/l

La sélectivité n'avoisine que les 90% du fait de la présence nécessaire d'hydrogène qui entraîne la formation de sous-produits d'hydrocarbonylation.[3]

En général on opère en associant un promoteur iodé au sel de cobalt. Son rôle, bien que non entièrement élucidé, est multiple: en effet, il intervient aussi bien au niveau de la concentration des espèces actives (formation de complexes inactifs à base de cobalt et d'iode), que dans la production d'iodure de méthyle (étape clé de la réaction).[11]

La réaction entre CH_3I et l'espèce Co (-I) conduit au complexe méthylcobalt qui insère une molécule de CO pour former le complexe acyle. Celui-ci est hydrolysé dans la dernière étape du cycle catalytique.[12]

c - Autres.

*** Iridium.**

La carbonylation du méthanol par des complexes de l'iridium est réalisée dans des conditions très proches de celle au rhodium (175°C, 30 bar), mais la conversion est nettement inférieure: 66% (VR= 330 h^{-1}). [13]

La cinétique de la réaction dépend fortement des paramètres expérimentaux ($[\text{H}_2\text{O}]$, P_{CO} , $[\text{X}^-]$): .[14]

- une pression élevée en CO inhibe la réaction lorsque les concentrations en H₂O et iodures sont faibles dans le milieu; par contre elle augmente cette vitesse quand la quantité d'iodures est plus importante

- pour des concentrations élevées en H₂O et CH₃OH, la vitesse de la réaction est indépendante de la pression en CO.

L'interprétation relative au mécanisme est donc plus complexe du fait des nombreuses espèces observées, fonctions des concentrations en X⁻, H₂O et CH₃OH. [15]

* Nickel.

Un sel de nickel, promu par l'iodure de méthyle associé à un iodure ionique dans la NMP, est actif dans la transformation du méthanol en acide acétique, dans des conditions moyennes (180°C, 60 bar de CO/H₂). Un rendement de 100% peut être obtenu. La présence des deux dérivés iodés entraîne un effet de synergie.

Le mécanisme global proposé est proche de celui actuellement admis pour le rhodium. [16][17]

L'addition oxydante de CH₃I se fait sur l'espèce active NiI(CO)₃⁻, issue de l'action de I⁻ sur Ni(CO)₄.

D'autres cocatalyseurs, tous mis en oeuvre dans l'acide acétique en présence de CH₃I, ont été proposés : il s'agit de dérivés du chrome [18], du vanadium, des lanthanides [19], des composés azotés [20], du molybdène [21] ou des phosphines [22].

Mais quel que soit le composé, aucun ne permet d'atteindre les rendements obtenus avec l'iodure ionique.

carbonylation d'alcools en C3.

Une récente publication rapporte la carbonylation du n-propanol par le nickel:

l'emploi du système Ni(isoq)₄Cl₂ / iodure / isoquinoline / 30 bar CO / 10 bar H₂ dans l'acide acétique conduit à 225°C à la formation d'un mélange d'acides iso et n-butyriques, l'isomère branché étant favorisé quand l'iodure utilisé est HI et non LiI.[23]

Conversion = 60%

Sélectivité en acides = 77%

Activité = 25 h⁻¹

iso/n = 1,6

La formation du composé iso est expliquée par les considérations mécanistiques suivantes. Les expériences montrent que :

- avec HI comme promoteur iodé, la concentration en iodure d'alkyle dans le milieu est élevée; les isomérisations n / iso ainsi que les décompositions en propène et propane sont donc favorisées et de ce fait aussi la formation d'acide isobutyrique.

- avec LiI, la concentration en iodure d'alkyle est négligeable; on évite non seulement les isomérisations n / iso mais aussi les décompositions en propène et propane.

En fait , LiI est un meilleur promoteur dans la transformation du n-propanol en acide n-butyrique car, au cours du temps, il n'y a jamais d'iodopropane libre dans le milieu.

* Ruthénium.

Des complexes du type $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ou $\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ associés à un promoteur iodé covalent sont actifs dans la carbonylation du méthanol en acide acétique, à 240°C, sous 70 bars de CO/H_2 . (Conversion = 97% – Sélectivité = 90%).

Une des espèces clé du cycle catalytique semble être un hydruure de ruthénium. Le mécanisme complet reste à élucider. [24]

2 – Carbonylation d'halogénures d'alkyle.

a – Carbonylation en présence de base et en milieu biphasique.

Des précurseurs catalytiques à base de cobalt ou de fer sont capables d'effectuer la carbonylation des dérivés halogénés aliphatiques, la réactivité décroissant des iodures aux chlorures. [25] [26]

Le cobalt est employé soit sous forme de dicobalt octacarbonyle $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, soit sous forme d'anion tétracarbonyle cobaltate $\text{Co}(\text{CO})_4^-$. Ce dernier, très nucléophile, est l'espèce active de la réaction: il déplace aisément les halogénures ou d'autres bons groupes partants.

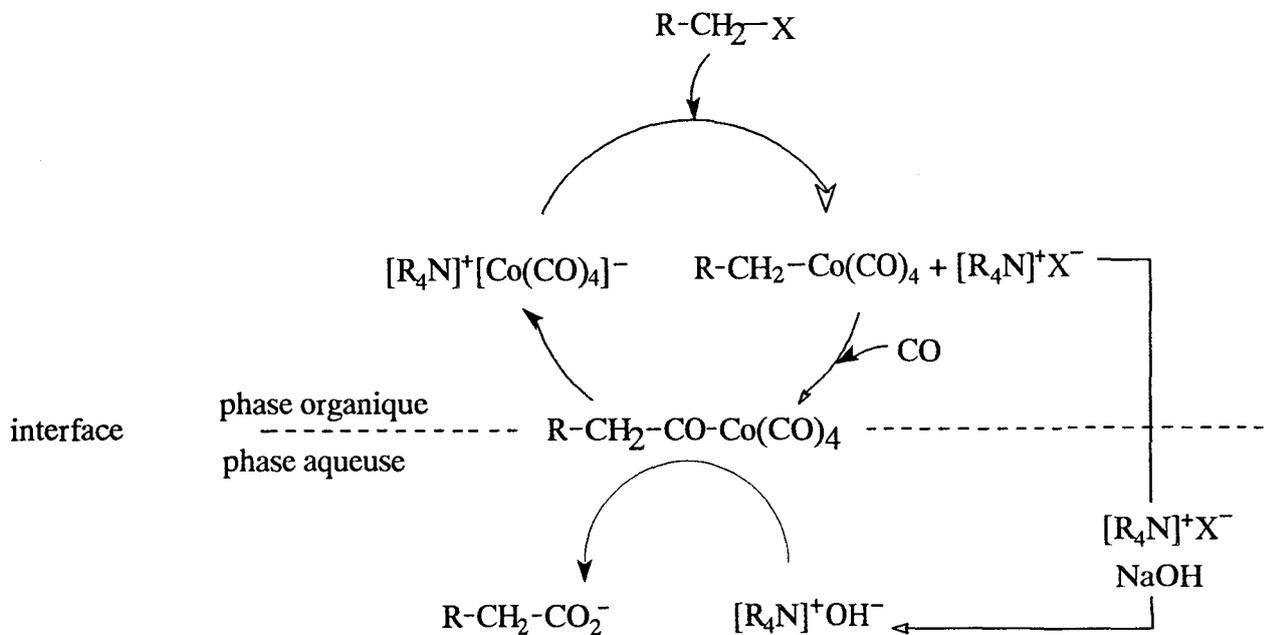
Les conditions expérimentales sont douces:

$$T = 25 \text{ à } 100^\circ\text{C}$$

$$P_{\text{CO}} = P_{\text{atm}} \text{ ou légèrement supérieure.}$$

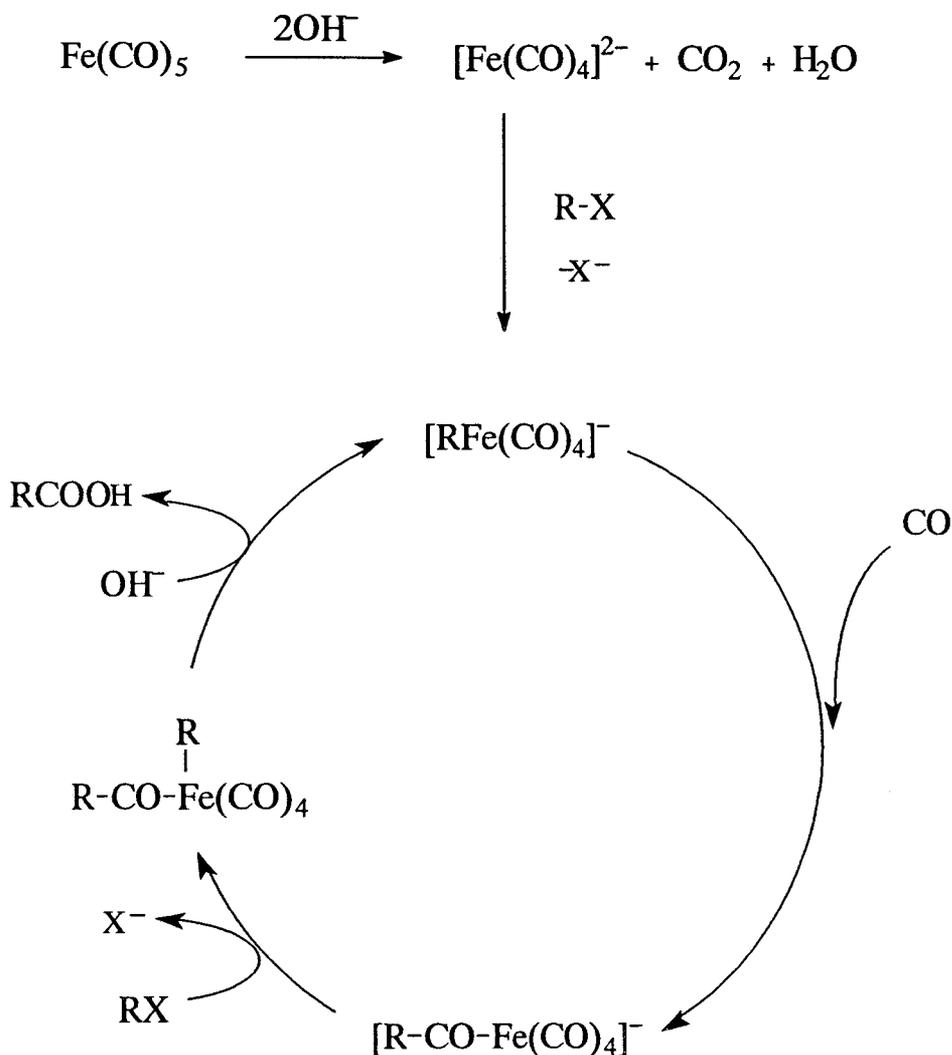
La réaction peut être effectuée dans un système biphasique comprenant une phase organique dans laquelle a lieu la réaction de carbonylation, et une phase aqueuse contenant une base forte (de type NaOH) dont le rôle est double : [27]

- former un sel avec l'halogène libéré
- former un sel d'acide carboxylique



L'halogénure de tétraalkylammonium est un agent de transfert de phase : il réagit avec la base pour former $(R_4N)^+OH^-$ qui attaque l'acylcobalt à l'interface. L'acide est libéré dans la phase aqueuse sous forme de sel et le catalyseur est retenu dans la phase organique. [28]

Le fer est employé sous forme de fer pentacarbonyle et l'espèce active est $[Fe(CO)_4]^{2-}$. Les rendements et vitesses de rotation sont élevés et le schéma réactionnel est le suivant :



Les complexes du nickel et du palladium, actifs dans la carbonylation des dérivés halogénés allyliques et benzyliques, se montrent ici peu efficaces. [29] En effet, les espèces (σ -alkyl)-palladium possédant des "H" en position β sur des carbones sp^3 subissent préférentiellement des β -H éliminations et ne sont pas carbonylées. [30]

De façon générale les iodures, qui sont de meilleurs groupes partants que les bromures et chlorures, sont plus réactifs. L'inconvénient majeur est la formation de sel et de ce fait la perte de l'halogène.

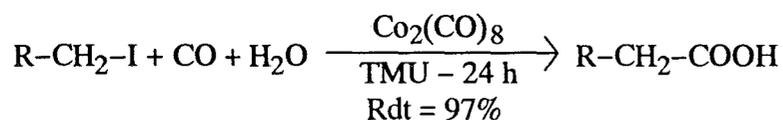
b – Carbonylation dans des tétraalkylurées, sans ajout de base.

Effectuée dans des solvants polaires aprotiques de type N,N,N',N' tétraméthylurées (TMU), la carbonylation d'halogénures d'alkyle est catalysée par des complexes du cobalt ou du palladium, selon le caractère primaire ou secondaire du dérivé halogéné. [31]

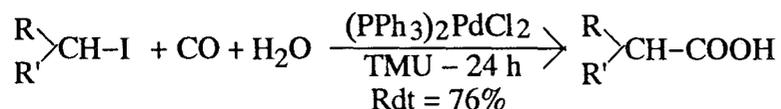
Les conditions expérimentales sont relativement douces:

$$T = 100^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{CO}} = 30 \text{ à } 40 \text{ bar.}$$



$$\text{R} = n \text{ C}_8\text{H}_{17}$$



$$(\text{R}, \text{R}') = \text{cyclohexyle}$$

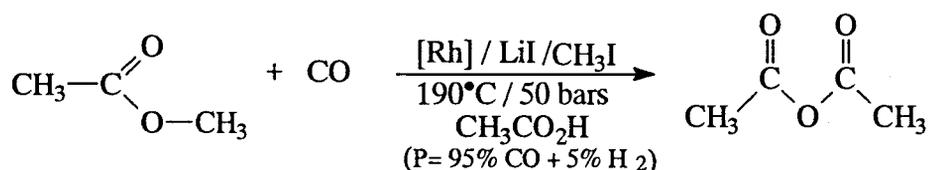
Le solvant polaire et aprotique qu'est la TMU est accepteur de protons. Il permet d'éviter des réactions secondaires comme l'élimination de HI sur le produit de départ ou les β -H éliminations sur les complexes intermédiaires comme c'est souvent le cas dans des carbonylations de type Heck (présence d'une base de type amine tertiaire en milieu alcoolique).

3 - Carbonylation d'esters

Cette réaction conduit à la formation d'anhydrides, composés pouvant aisément être transformés en l'acide carboxylique correspondant.

a - Le procédé "Eastman Kodak".

Il consiste en la carbonylation d'acétate de méthyle en anhydride acétique. [32]



Le rendement de la réaction est supérieur à 95%.

Ce procédé, très similaire au procédé MONSANTO, procède par la mise en oeuvre d'un complexe du rhodium et de promoteur iodé.

Le catalyseur est actif à des températures de 150–200°C, sous des pressions de CO de 25 à 150 bar, très inférieures à celles adoptées initialement par des catalyseurs à base de cobalt [33], nickel [34] ou fer [35]. Son industrialisation est réalisée par la société Eastman–Kodak aux USA depuis 1980.

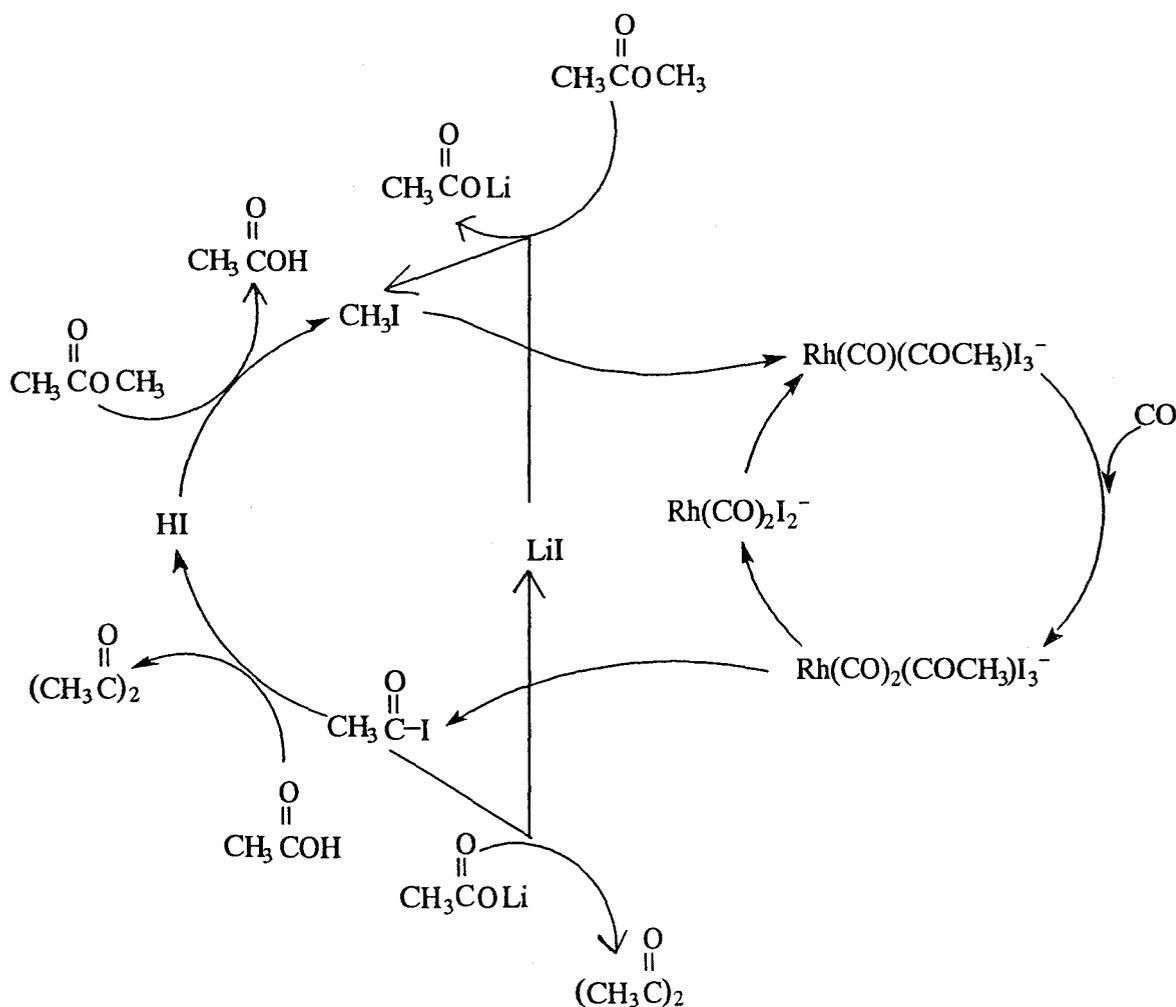
Remarque: D'autres groupes de recherche ont amélioré l'activité catalytique du système Rh/CH₃I par addition d'autres promoteurs que LiI :[36][37]

- * promoteurs organiques (phosphine, arsine, sel d'ammonium ou de phosphonium, amines)
- * promoteur minéral (sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux)
- * promoteur métallique (Cr, Zr, Hf)

Le mécanisme de la réaction présente de nombreuses analogies avec celui proposé pour la carbonylation du méthanol. [38]

Initialement, l'acétate de méthyle réagit avec LiI pour donner l'acétate de lithium ainsi que l'iodure de méthyle. Ce dernier s'additionne sur le métal pour conduire à un complexe alkyl-métal

qui est carbonylé. L'iodure d'acétyle est libéré par élimination réductrice puis réagit soit avec l'acide acétique pour former l'anhydride correspondant et HI, soit avec l'acétate de lithium et dans ce cas c'est LiI qui est régénéré. Cette dernière voie est la plus favorable.[39]



Les différences avec le procédé Monsanto résident surtout au niveau de la vitesse de la réaction. Celle-ci est très dépendante des concentrations initiales des divers éléments, de la température, et de la pression en monoxyde de carbone au-dessus d'une certaine valeur. (à 190°C, la vitesse initiale augmente avec la pression de CO jusqu'à 30 bar et reste constante au-delà).

Si la concentration en LiI est élevée : la vitesse est d'ordre 1 par rapport à [Rh] et [CH₃I]. L'étape limitante de la réaction est l'addition oxydante de CH₃I sur le complexe rhodien.

Pour des concentrations faibles en LiI, la vitesse de la réaction est quasiment d'ordre zéro par rapport à [Rh] et [CH₃I]. L'étape limitante semble impliquer la réaction de l'iodure d'acétyle, soit avec l'acétate de méthyle, soit avec l'acétate de lithium. [32]

Ces quelques remarques montrent en fait la complexité du mécanisme.

b – Catalyseur à base de cobalt.

Les principaux systèmes catalytiques à base de cobalt sont constitués : [40][41]

- * d'un sel de cobalt (II) ou d'un cobalt (0)
- * d'un promoteur métallique (de type Ru, Fe, Cr) dont le rôle est de réduire le cobalt (II) ou (0) inactif en cobalt (-I) actif
- * un promoteur iodé ionique (sel alcalin, ammonium, phosphonium)
- * une pression de CO/H₂ pouvant varier de 30 à 250 bar, l'activité augmentant avec la pression.

La réaction est effectuée à des températures de 150 à 210°C.

Les sélectivités oscillent entre 90 et 98%, la présence de H₂ entraînant la formation de sous-produits d'hydrocarbonylation.

Le cycle catalytique proposé est le suivant: la réaction d'halolyse permet de générer CH₃I qui réagit sur Co(CO)₄⁻ par un mécanisme de substitution nucléophile. L'insertion de CO conduit à l'acyl-cobalt qui est transformé en anhydride via une attaque de l'acétate ionique formé dans l'étape d'halolyse.

On peut noter que dans ce cas, l'addition d'iodure covalent (tel CH₃I) inhibe le système. En effet, elle déséquilibre la réaction d'halolyse et appauvrit le milieu réactionnel en ions acétates, nécessaires à la dernière étape du cycle catalytique. [42]

c – Catalyseur à base de nickel.

Les systèmes catalytiques sont constitués de quatre éléments : [43][44][45]

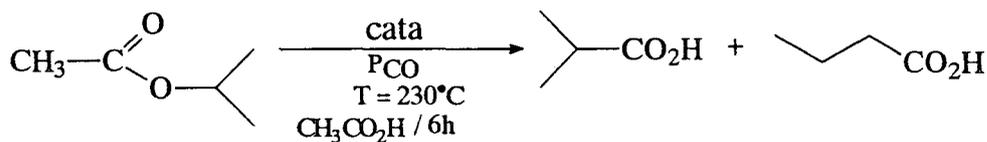
- * un sel de nickel
- * des iodures ioniques, nécessaires à la formation d'un "nickel actif" et à l'étape d'halolyse.
- * CH₃I, qui est l'espèce carbonylée en iodure d'acétyle au niveau du centre métallique.
- * un promoteur métallique (dérivé du chrome ou acétate alcalin), nécessaire pour la transformation de l'iodure d'acétyle en anhydride et pour améliorer les rendements de carbonylation.

La pression de CO est de l'ordre de 40 à 80 bar et la température d'environ 180°C.

L'espèce active formée au sein du milieu est NiI(CO)₃⁻ (analogie avec la carbonylation du méthanol en acide acétique).

d – Synthèse directe d'acide isobutyrique.

Deux brevets [46] [47], déposés par la société Rohm, décrivent la préparation d'acide isobutyrique par carbonylation d'acétate d'isopropyle.



X = Cl, Br, I

Les revendications relatives à ces procédés sont les suivantes :

catalyseur	promoteur	pression	température	durée	solvant
[Co] ou [Fe] ou [Ni] (0,6% / substrat)	HI, CH ₃ I ou iPrI (0,6 à 2% /substrat)	P _{H₂} = 5 bar et P _{CO} = 100 bar	200 à 240°C	5h	aucun ou CH ₃ COOH
[Pd] ou [Pt] (0,1 à 0,7% / substrat)	HCl, HBr, AlCl ₃ , TiCl ₄ ou SnCl ₄ (1 à 18% /substrat)	P _{CO} = 35 à 60 bar	200 à 250°C	6h	CH ₃ COOH

Bien que le rapport AIB / ANB atteigne parfois 20, la conversion reste inférieure à 20%.

B – HYDROCARBOXYLATION DES OLEFINES.

Dès 1955, Koch décrit la synthèse d'acide carboxylique à partir d'oléfine, d'eau et de CO en présence d'un acide minéral (H₂SO₄, HF) comme catalyseur.

A ce jour d'ailleurs, seul le procédé d'hydrocarboxylation du propène en présence de HF a permis d'atteindre des rendements et sélectivités très élevées en acide isobutyrique. [48]

Par la suite, Koch et Haaf ont modifié cette technique en utilisant l'acide formique comme générateur de CO. L'inconvénient de cette réaction est qu'elle nécessite de grosses quantités d'acide sulfurique : [49]

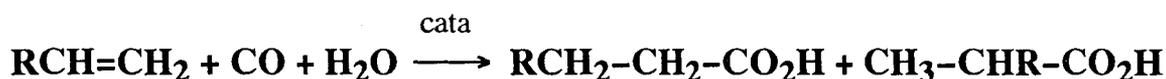
* d'une part pour la déshydratation de HCOOH

* d'autre part pour la formation d'un carbocation à partir de l'oléfine.

Ces quantités sont encore augmentées par le fait que l'eau libérée lors de la déshydratation de HCOOH diminue l'activité du catalyseur.

Depuis, de nombreuses études ont porté sur la catalyse de ces deux réactions par les métaux de transition et seule cette voie organométallique sera développée dans la suite de ce mémoire.

1 – Synthèses d'acides selon la voie oléfine / H₂O / CO.



Les travaux de Reppe sont les premiers du genre. Ils faisaient appel, dans le cas de l'éthylène, à un catalyseur à base de nickel (Ni(CO)₄), dans des conditions très dures (270°C – 200 bar). Le rendement en acides était de 95%. [50] [51]

L'activité de divers autres métaux de transition, dans des conditions plus douces, a été depuis lors mise en évidence. Nous classerons ces composés dans trois catégories, selon la nature du promoteur qui leur est associé.

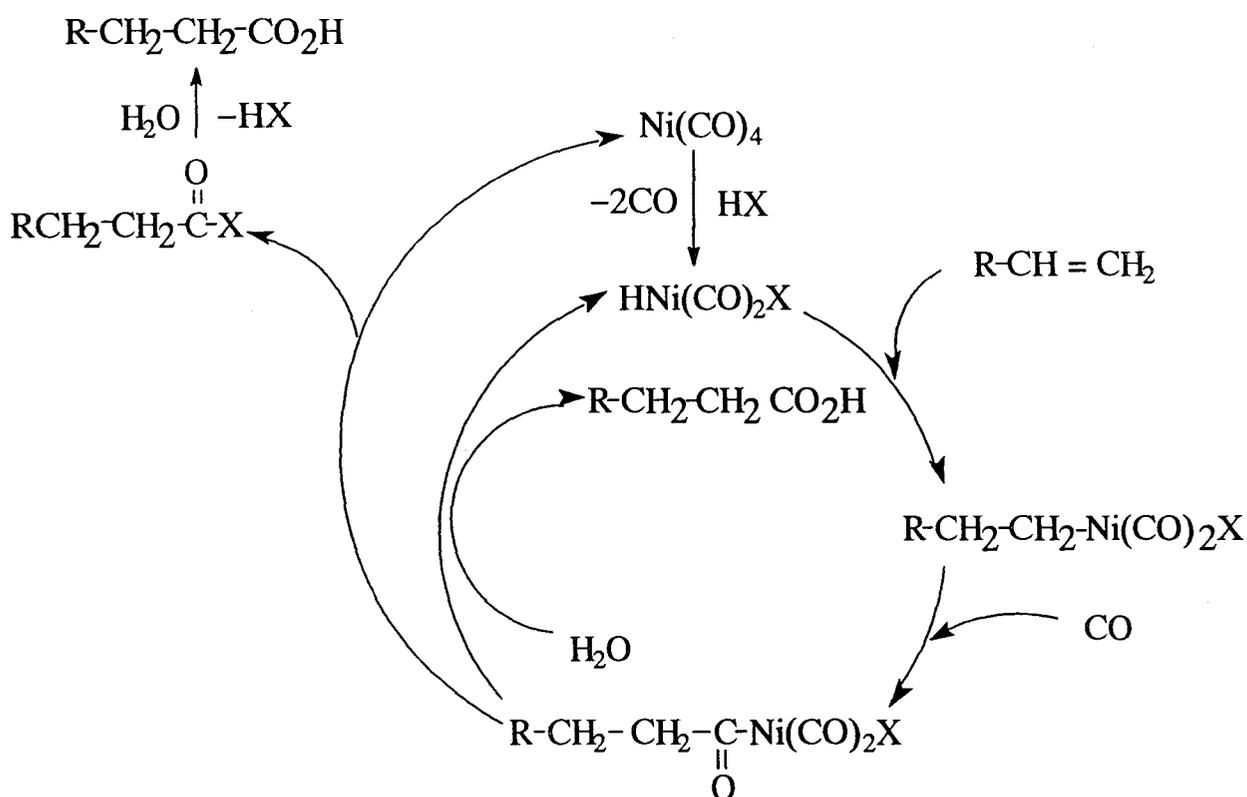
a – Systèmes catalytiques à base de Rh, Ni, Ir.

De façon générale, le promoteur associé à ces complexes est HI et les conditions de réactions sont les suivantes: [52]

type de catalyseur	T (°C)	P _{CO} (bar)	Rdt (%)	acide linéaire (%)	référence
Rh	150-220	30	95	50-60	53
Ni	250-300	200-400	80-90	50	54
Ir	150-200	30	95	70	55

L'utilisation de rhodium ou d'iridium est effectivement plus aisée que celle de nickel; le pourcentage d'acide branché obtenu est quant à lui plus médiocre.

Le mécanisme proposé par Heck [56] est basé sur son étude de la catalyse au nickel. La première étape serait l'addition de HI sur le complexe métallique. L'hydrure réagit alors successivement avec l'oléfine et CO pour former un complexe acyle. L'hydrolyse de la liaison métal-carbone, ou l'élimination réductrice de l'halogénure d'acyle suivie de son hydrolyse, permet la régénération du catalyseur et la libération de l'acide carboxylique.



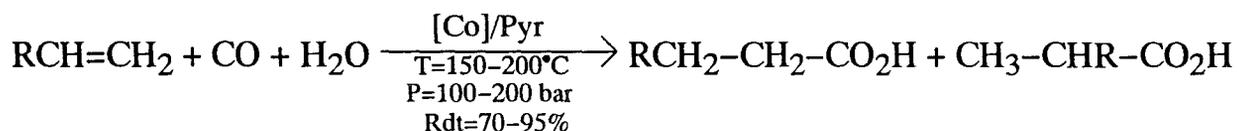
Une alternative à ce mécanisme est la formation d'halogénure d'alkyle par addition de HI sur l'oléfine puis addition de cet halogénure sur le complexe métallique, les autres étapes restant inchangées.

L'étude menée sur l'hydrocarboxylation de l'éthylène catalysée par le rhodium a permis de montrer une très faible participation de la voie " halogénure d'alkyle ". [57][58]

Le mécanisme relatif à la catalyse à l'iridium est quant à lui très complexe. Il fait intervenir de nombreuses espèces [Ir], dont la présence est fonction des concentrations en iodures dans le milieu. La voie " iodure d'alkyle " n'est cependant pas favorisée.[59]

b – Systèmes à base de cobalt.

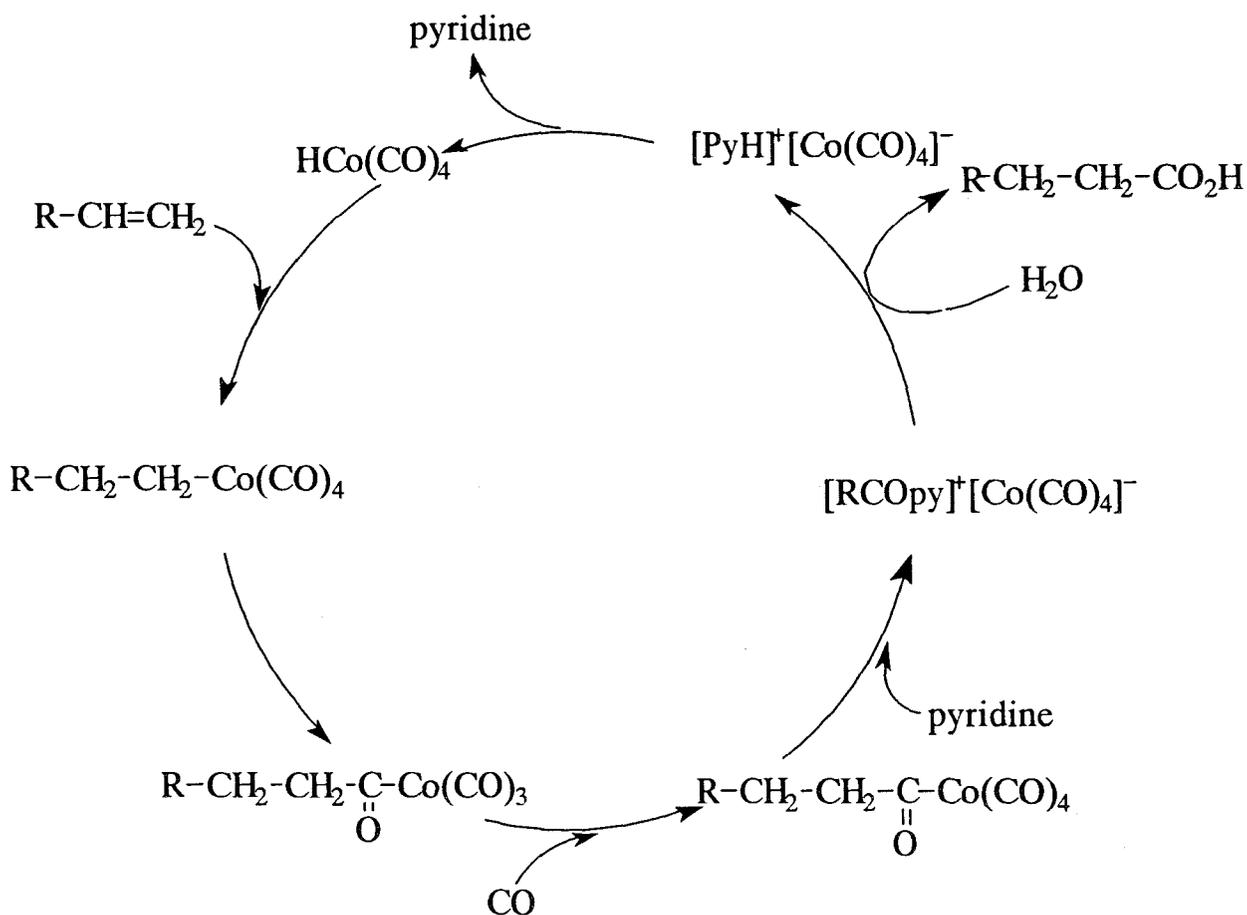
* Un ligand basique de type pyridine permet de promouvoir la réaction dans les conditions suivantes, en l'absence de dérivé iodé : [60]



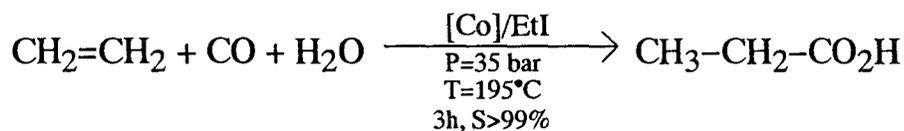
Dans ce cas également, les acides linéaires sont favorisés (>70%) [61][62]

Le rôle de la pyridine est discuté :

Forster affirme que l'espèce active formée au sein du milieu réactionnel est H-Co(CO)₄; quant au rôle de la pyridine, il serait de favoriser l'hydrolyse de l'acyl-cobalt dans le cycle catalytique en formant un cation acyl-pyridinium plus rapidement hydrolysé que le complexe non ionique. [63]



* Le système $\text{CoI}_2\text{-EtI}$ est décrit dans le cas particulier de l'éthylène et présente l'intérêt de ne nécessiter qu'une faible pression de CO:



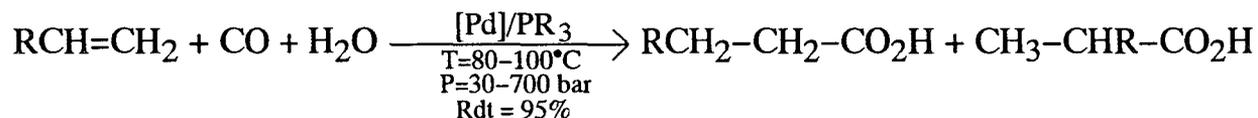
La réaction est menée à pression constante.

Tous les sels de cobalt présentent des performances similaires mais on n'observe pas de réaction avec les oléfines supérieures. [64]

c – Systèmes à base de palladium.

L'activité catalytique du palladium est augmentée quand il est combiné à une phosphine.[65]

Selon les paramètres expérimentaux, la pression nécessaire est très variable: [66][67]



L'emploi de palladium + phosphines conduit à une majorité d'acides linéaires (70 à 90%).

La vitesse de formation ainsi que la distribution linéaire / branché des acides varie quand le système catalytique est modifié (P_{CO} ; concentration des différents réactifs; T° ; nature de la phosphine; addition de co-catalyseurs tels SnCl_2 , HCl)[68][69]

Deux principaux mécanismes ont été proposés:

◆ L'un implique d'abord la réduction du palladium (II) en palladium zérovalent suivie de l'addition de HCl pour former un complexe hydrure. L'acide est obtenu après addition de l'oléfine, insertion de CO et hydrolyse du complexe acyle.[70]

◆ L'autre schéma réactionnel fait état de l'insertion de l'oléfine dans une liaison $\text{Pd}-\text{COOH}$. [71]

2 – Cas particulier : Hydrocarboxylation du propène selon la voie $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$.

Ce substrat présente l'intérêt tout particulier de pouvoir être transformé en acide isobutyrique, précurseur potentiel d'acide méthacrylique. L'utilisation de cette voie de synthèse semble toutefois limitée par le fait que la réaction conduit généralement à la formation des deux acides butyriques (iso et n).

système catalytique	propène / métal	solvant	P CO (bar)	T (°C)	t (h)	Rdt total (%)	iso / n	Ref n°
Ni(CO) ₄	17	AA	15	170	11	72	2,3	72
Ni(CO) ₄ / PPh ₃	17	AA	8	170	11	48	1,7	72
NiCl ₂ -6 H ₂ O	1480	THF	50	250	5	79	1,33	73
PdCl ₂ P[Ph ₂ (o-CF ₃ -Ph)]	81	dioxane	56	120	18	46	8,8	74
Pd(OAc) ₂ / P[N(CH ₃) ₂] ₃ / HCl	1220	AA	59	110	1,5	66	4,2	75
Pd(OAc) ₂ / P[N(CH ₃) ₂] ₃ / HCl	1220	AA	31	110	1,25	84	3,7	75
Ir(CO)[PPh ₃] ₂ Cl / HI	667	AA	21	175	?	61	4,8	76
RhCl ₃ / HI	877	AA	20	175	?	71	1,6	76
Co ₂ (CO) ₈	40	acétone	123	130	7	87	0,3	77

(AA = Acide Acétique)

Le palladium est le métal le plus performant. Cependant, il apparaît clairement qu'une bonne sélectivité en acide isobutyrique se fait au détriment du rendement global en acides.

Kunichika [72] souligne que l'addition de PPh₃ augmente la vitesse de réaction mais entraîne une diminution du rapport iso / n. Il explique ce phénomène par l'effet stérique induit par la triphénylphosphine ainsi que l'augmentation du caractère hydrure de la liaison M-H.

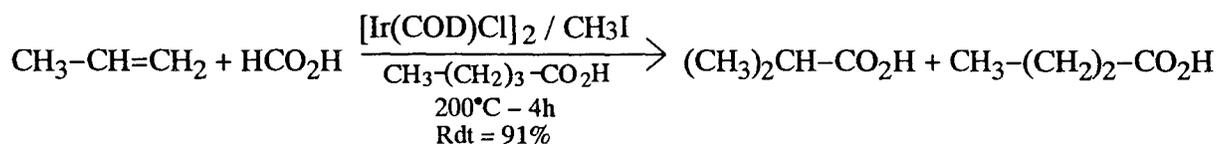
3 - Synthèses d'acides selon la voie oléfine / HCO₂H.



Deux métaux ont été décrits dans la littérature: Pd et Ir. Seul le système à base de palladium nécessite la présence de monoxyde de carbone.

a - Catalyse à l'Iridium.

Dans le cas de l'iridium, le complexe métallique est associé à un promoteur iodé covalent, dans un solvant de type acide carboxylique, sans pression supplémentaire de CO. [80] [81]

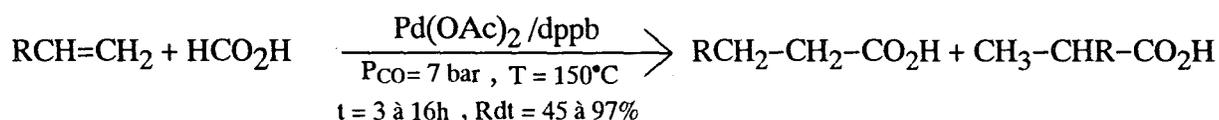


Ce système à l'iridium est globalement très performant, les uniques problèmes survenus au cours de la réaction étant des décarbonylations et décarboxylations de l'acide formique.

La sélectivité est cependant médiocre: dans le mélange final, le rapport AIB / ANB n'est que de 0,5.

b - Catalyse au palladium.

Parmi les composés du palladium, Pd(OAc)₂ est actif en présence du ligand bidentate diphénylphosphinobutane (dppb).

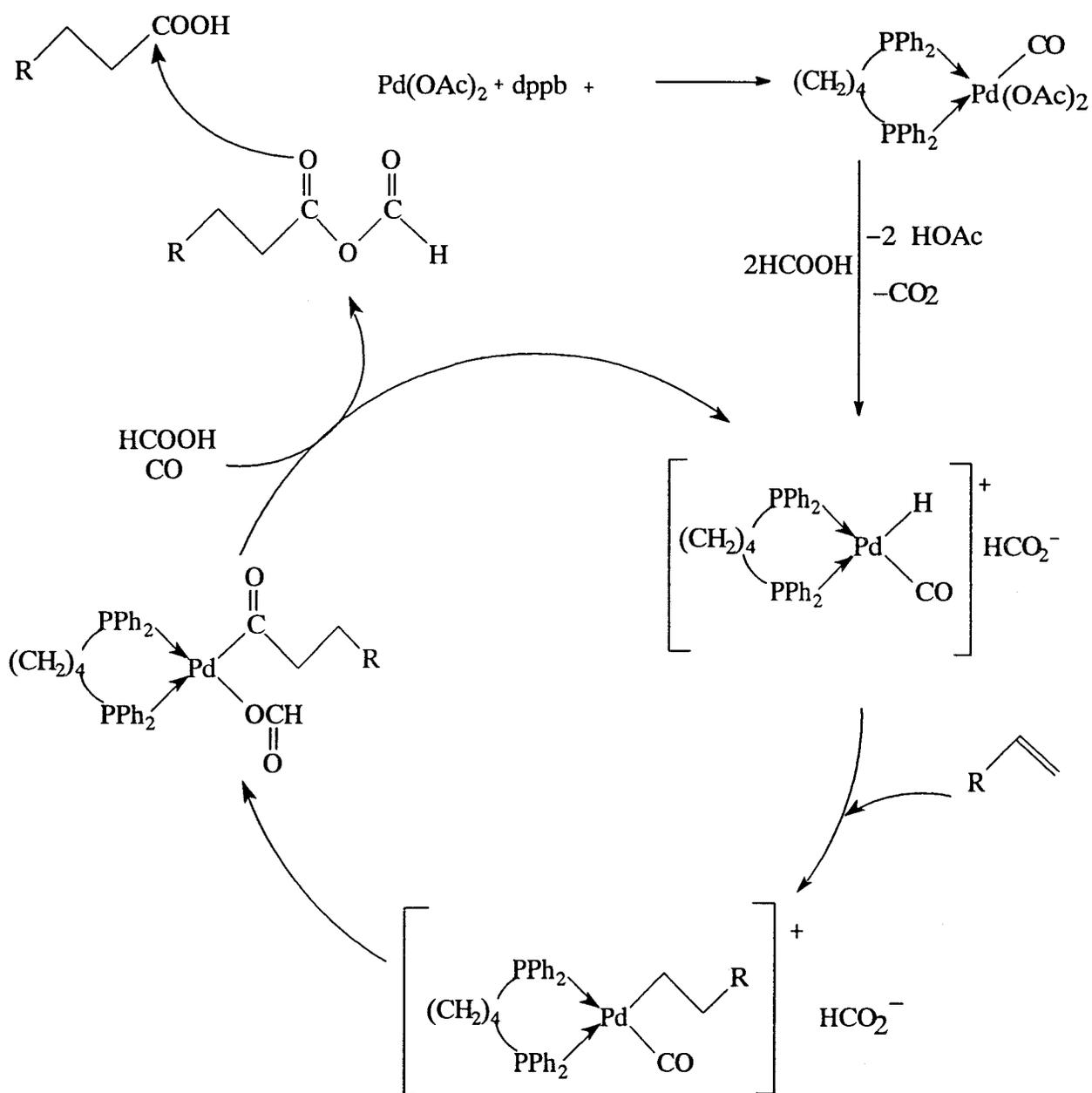


Les oléfines mises en oeuvre sont soit des oléfines fonctionnalisées (présence de groupements triméthylsilyl, aldéhyde, cétone, acide, nitrile, amide), des dérivés du styrène [78] ou des méthylèncycloalcanes. [79]

Dans tous les cas, l'acide linéaire est le produit majoritaire (> 75%).

Un mécanisme, basé sur des études au ¹³CO, est proposé par Alper:

Pd(OAc)₂ réagit d'abord avec le monoxyde de carbone et la dppb pour donner un complexe qui par action de HCOOH conduit à un formiate de Pd. L'insertion de l'oléfine dans la liaison H-Pd est suivie de la migration du groupement alkyl sur le CO. Parallèlement, le ligand formiate se coordine au métal. Une élimination réductrice en présence de HCOOH entraîne la formation d'un anhydride mixte, thermiquement instable, qui se décarbonyle pour donner l'acide.



Conclusion.

La réaction d'hydrocarboxylation catalysée par des complexes des métaux de transition n'est jamais sélective, et ce quelle que soit la voie de synthèse employée. Elle conduit à un mélange d'acides isomères, majoritairement linéaires.

Dans le cas du propène, la voie CO / H₂O peut conduire à un rapport acide iso / acide n > 1 mais cette amélioration est toujours accompagnée d'une chute du rendement.



C – ISOMERISATION DE FORMIATES D'ALKYLE EN ACIDES CARBOXYLIQUES.

L'intérêt industriel de cette réaction d'isomérisation est que du point de vue de la stoechiométrie elle ne nécessite pas la mise en oeuvre de CO comme c'est le cas dans la carbonylation des alcools en acides carboxyliques.

En réalité, bien que les quantités requises ne soient pas comparables avec la voie "carbonylante", une pression de CO est souvent indispensable pour stabiliser le catalyseur. [82]

Cette voie de synthèse nécessite deux étapes (synthèse du formiate puis isomérisation) alors qu'une seule suffit si on part d'alcool et de CO. Néanmoins, son intérêt industriel se justifierait si par rapport à l'hydrocarboxylation des oléfines, de meilleurs résultats pouvaient être obtenus, notamment au niveau des sélectivités. [83]

1 – Isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique.

Les performances du procédé MONSANTO pour la carbonylation du méthanol sont excellentes; aussi les applications potentielles de la voie isomérisation résident dans l'utilisation du formiate de méthyle quand celui-ci est le produit secondaire indésirable d'une réaction ou dans des circonstances pratiques ou économiques défavorables au stockage, à la manutention de CO. Dans ce cas, le formiate de méthyle joue le rôle de réservoir de ce gaz. [84]

Ainsi, nous allons faire le point sur les performances et les mécanismes des principaux systèmes existants, tous à base de complexes métalliques du groupe VIII.[85]

a – Systèmes nécessitant un promoteur iodé.

* Système au rhodium.

Différents paramètres expérimentaux ont été étudiés; les exemples caractéristiques sont repris dans le tableau ci-dessous.

n°	système catalytique	iodure / cata	solvant	P _{CO} (bar)	T (°C)	t (h)	Rdt AA (%)	Ref n°	Act (h ⁻¹)
1	RhCl(PPh ₃) ₃ / CH ₃ I	?	-	15	200	2	95	86	448
2	RhCl(PPh ₃) ₃ / CH ₃ I	15	AA	33	200	4	94	87	235
3	Rh(CO) ₂ acac / LiI	16	-	28	180	3	99	88	
4	Rh(CO) ₂ acac / CH ₃ I	16	-	28	180	3	47	88	
5	RhCl ₃ / LiI	11	-	50	175	3	97	89	
6	RhCl ₃ / LiI	11	-	150	175	-	-	89	
7	RhCl ₃ / LiI	11	NMP	50	175	3	4	89	
8	RhCl ₃ / LiI	11	NMP	150	175	-	-	89	

L'analyse des résultats montre que l'on peut obtenir l'acide acétique (AA) avec un rendement de 99% grâce au système [Rh] / LiI, sans solvant, à 180°C, sous faible pression initiale de CO (28 bar).

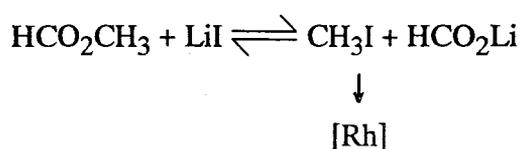
L'utilisation du promoteur ionique LiI au lieu de CH₃I permet d'augmenter considérablement le rendement en acide acétique (3 et 4), fait expérimental expliqué par l'étude mécanistique . [84] [90]

Remarque: Les essais 1 et 2 donnent des résultats similaires à 3 car la combinaison iodure covalent / phosphine conduit à la formation d'iodure ionique: CH₃I + PPh₃ → [CH₃PPh₃]⁺I⁻)

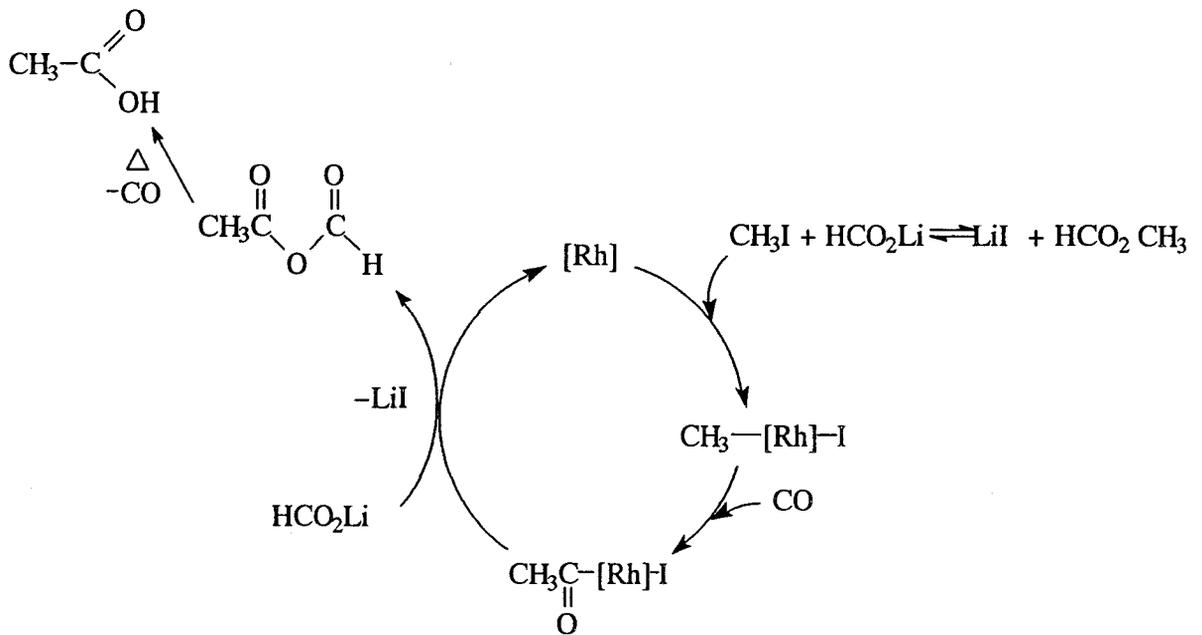
* Si le promoteur iodé est CH₃I, le mécanisme invoqué est la décarbonylation du formiate de méthyle suivie de la carbonylation du méthanol selon le procédé Monsanto.

Les produits secondaires sont nombreux du fait des réactions de transestérifications (HCO₂H, CH₃CO₂CH₃).

* Si le promoteur iodé est LiI, on n'observe à aucun moment CH₃OH dans le milieu; la première étape est la réaction d'halolyse:



L'iodure d'acétyle CH_3COI formé après addition oxydante de CH_3I , insertion de CO , et élimination réductrice sur le complexe rhodié, réagit avec HCO_2Li pour conduire à un anhydride mixte instable thermiquement. Ce dernier se décompose en acide acétique et CO .



Dans ce cas, l'acétate de méthyle formé à la suite d'une transestérification peut réagir avec LiI dans une réaction d'halolyse et être converti en acide acétique.

Ainsi les produits secondaires (HCO_2H , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$, H_2 , CO_2) sont présents en très faible quantité.

* Système au cobalt

Les différentes études donnent les résultats suivants:

n°	système catalytique	iodure / cata	solvant	P _{CO} (bar)	T (°C)	t (h)	Rdt AA (%)	Ref n°
1	CoI ₂	–	NMP	150	230	1	94	91
2	Co(OAc) ₂ / CH ₃ I	15	AA	200	200	6	0,7	87
3	Co(OAc) ₂ / LiI	11	–	50	175	3	0	89
4	Co(OAc) ₂ / LiI	11	–	150	175	3	1	89
5	Co(OAc) ₂ / LiI	11	NMP	50	175	3	14	89
6	Co(OAc) ₂ / LiI	11	NMP	150	175	3	88	89
7	Co(OAc) ₂ / LiI	11	DMF	150	180	2	76	92

Ce tableau ainsi que les études approfondies de Jenner [94] montrent que l'isomérisation du formiate de méthyle catalysée par des complexes du cobalt nécessite la mise en oeuvre d'un solvant de type amide tertiaire, d'un iodure ionique alcalin, d'une forte pression de CO (>150 bar) et d'une température élevée (>175°C).

Ces deux derniers paramètres permettent de réaliser une carbonylation rapide et ainsi d'empêcher les réactions secondaires.

NB: Un rendement de 100% en AA est atteint en présence d'une faible quantité d'eau initiale.

Le mécanisme proposé est très proche de celui décrit dans le cas du rhodium; l'espèce active est l'ion cobaltate formé *in situ* par réduction du sel de cobalt(II).

* Système au nickel.

Il se distingue des autres métaux par la nature des promoteurs qui sont ajoutés.

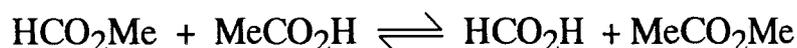
n°	système catalytique	iodure / cata	solvant	P _{CO} (bar)	T (°C)	t (h)	Rdt AA (%)	Act (h ⁻¹)	Ref n°
1	Ni / MeI / 2,6-lutidine	?	PhCOMe + MeCO ₂ Me	10	180	2	95	14	93
2	Ni / MeI / NBu ₃ / SnBu ₄	23	AA	30	190	2	87	237	94
3	Ni(acac) ₂ / LiI	11	NMP	50	175	3	23		89
4	Ni(acac) ₂ / LiI	11	-	50	175	3	2		89
5	Ni(acac) ₂ / LiI	11	NMP	150	175	3	24		89
6	Ni(NO ₃) ₂ / MgI ₂	1	NMP	400	250	2	36		91

Dans le cas des systèmes nickel / iodure seuls, la réaction doit être réalisée dans la NMP. Elle est peu influencée par la pression de CO mais quelles que soient les conditions, les rendements en acide sont faibles.

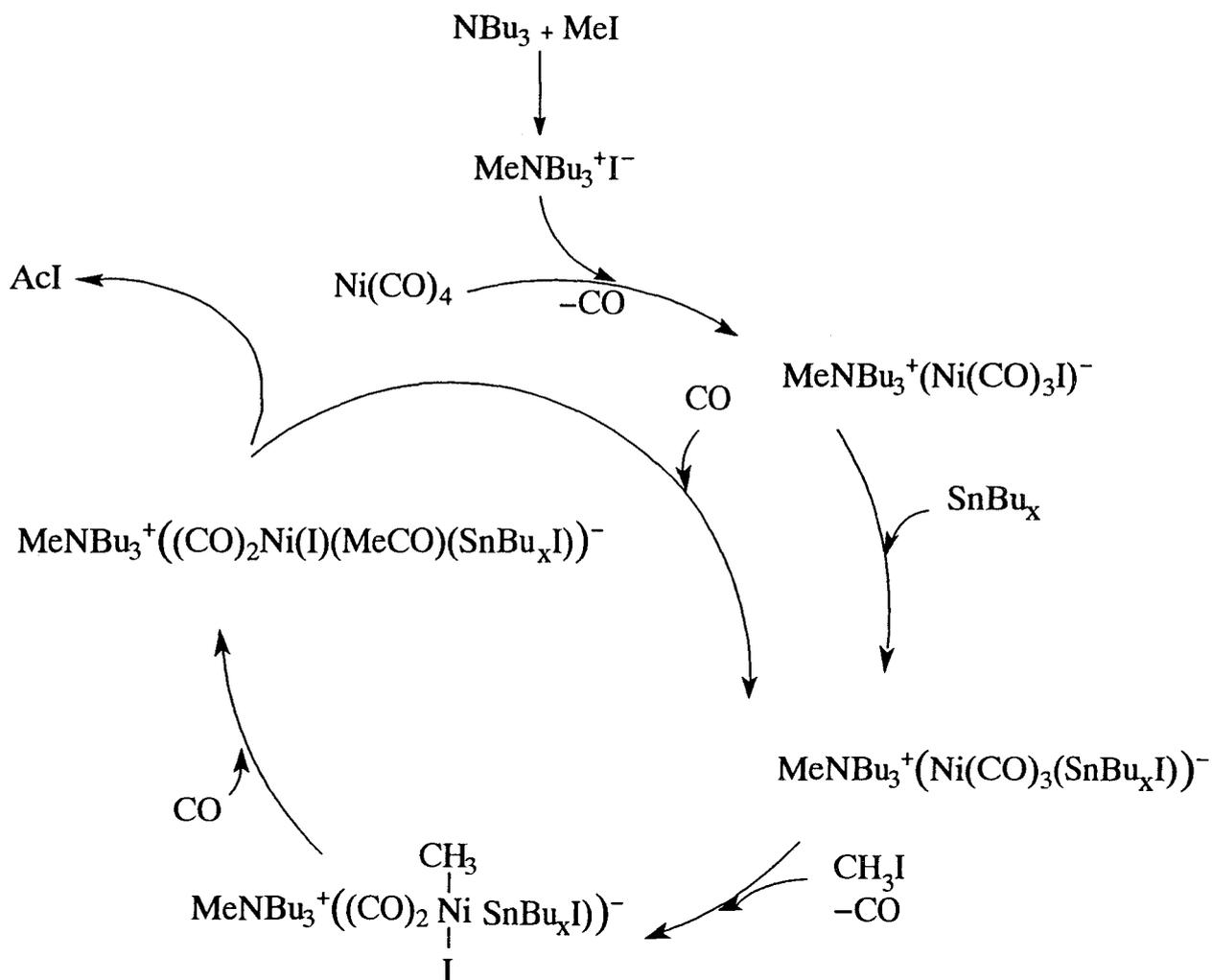
L'ajout d'un composé azoté tel la 2,6-lutidine permet d'améliorer le rendement mais l'activité reste faible (14h⁻¹).

Le système le plus performant, tant au niveau du rendement que de l'activité (237 h⁻¹), est celui résultant de la synergie de deux promoteurs: NBu₃ et SnR₄. [94]

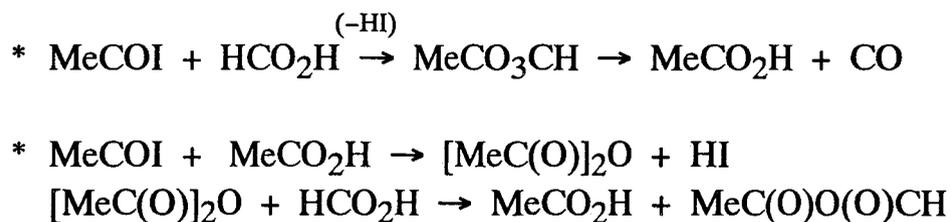
Un mécanisme est proposé; la première étape est une réaction de transestérification entre le substrat et le solvant:



Le cycle catalytique décrit la participation des cocatalyseurs.



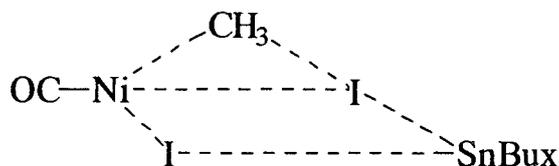
L'iodure d'acétyle libéré par élimination réductrice peut réagir selon deux voies pour conduire à l'acide acétique:



Dans les conditions de la réaction, l'étain(IV) semble se transformer en étain(II). Tous deux agissent comme des acides de Lewis et influent sur les vitesses des différentes étapes du cycle

catalytique (addition oxydante, migration de Me, élimination réductrice) en stabilisant les complexes anioniques intermédiaires.

Dans le cas de l'étape d'addition oxydante, SnR_x abaisserait également l'énergie d'activation nécessaire à la coupure de la liaison Me-I par stabilisation de l'état de transition.



Il faut noter que contrairement au Rh(I) ou à l'Ir(I), l'addition oxydante se fait sur un Ni(0) coordinativement saturé et implique donc un départ de CO et une réorganisation des ligands autour du centre métallique.[95]

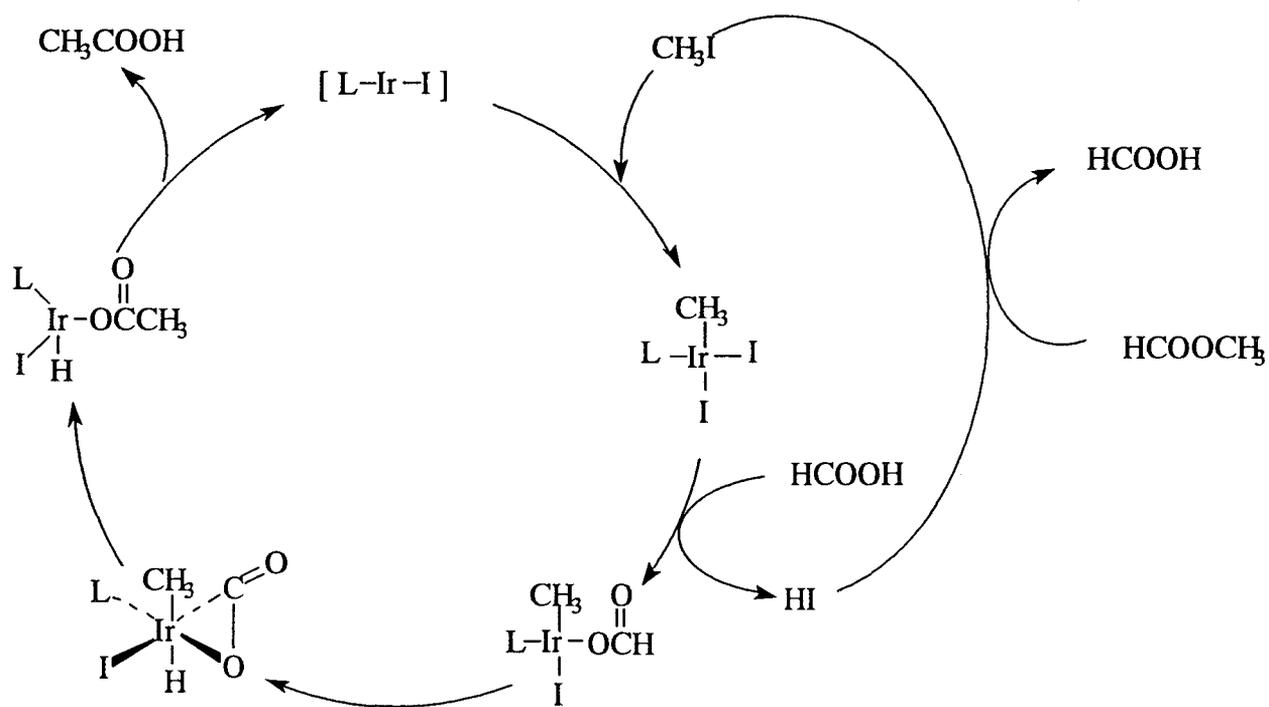
* Système à l'iridium.

Deux exemples sont reportés dans la littérature:

n°	système catalytique	iodure / cata	solvant	P_{CO} (bar)	T (°C)	t (h)	Rdt AA (%)	Act (h^{-1})	Ref n°
1	$\text{IrCl}_3 / \text{CH}_3\text{I}$	30	AA	70	235	4	99	500	87
2	$[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2 / \text{CH}_3\text{I}$	86	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	1	210	4	76	338	96

Le système décrit par Pruett (n° 2) est le seul actif dans l'isomérisation du formiate de méthyle sans pression initiale de monoxyde de carbone. Il requiert cependant, en plus d'un promoteur iodé covalent, d'une température de 160 à 210°C, d'un solvant de type acide carboxylique, des conditions totalement anhydres. La présence même de très faibles quantités d'eau inhibe totalement la réaction.

Le mécanisme proposé rend compte de la nécessité d'opérer dans un acide carboxylique; la première étape de la réaction est une transestérification et l'acide formique qui en est issu est transformé en acide acétique sur le complexe [Ir] grâce à une β -H élimination et une migration de groupement méthyle.



* Systèmes à base de palladium.

La littérature fournit les exemples suivants:

n°	système catalytique	iodure / cata	solvant	P _{CO} (bar)	T (°C)	t (h)	Rdt AA (%)	Ref n°
1	Pd(OAc) ₂ / LiI	11	NMP	50	175	3	92	89
2	Pd(OAc) ₂ / LiI	11	NMP	150	175	3	86	89
3	Pd(OAc) ₂ / LiI	11	-	50	175	3	1,4	89
4	Pd(OAc) ₂ / MeI / PPh ₃	9	-	50	200	3	95	97

La réaction semble peu influencée par la pression en monoxyde de carbone.

Le solvant quant à lui est essentiel si le palladium n'est combiné qu'à des iodures ioniques. Par contre, la présence d'iodure covalent et de phosphine induit un équilibre " iodure covalent ↔ iodure ionique " et permet une réaction sans solvant, tout en conservant de bons rendements.

b – Systèmes sans promoteur iodé.

L'avantage de tels systèmes est qu'ils sont beaucoup moins corrosifs du fait de l'absence d'iode. La littérature fournit deux exemples:

système catalytique	solvant	P atm	T (°C)	t (h)	Rdt AA	Ref n°
[PPh ₂ Pt] _n /BF ₃		Ar	20–25	169	70 mol/ mol Pt	98
(NEt ₄) ₃ [Ru–SnCl ₃] ₅ (Pφ ₃)	CH ₃ CN	N ₂	40	8	0,2 %	99

Les résultats sont si faibles que cette voie de synthèse n'est pas plus exploitée dans le cadre de cette étude bibliographique.

2 – Isomérisation des formiates d'alkyle supérieurs.

La littérature est peu abondante dans ce domaine et les résultats obtenus n'ont sans doute pas motivé des recherches supplémentaires.

a – Système au cobalt.

Les formiates d'alkyle (HCO₂R) ont été testés selon deux types de procédés: batch (B) ou continu (C).

Le système au cobalt est le seul mis en oeuvre dans la réaction d'isomérisation du formiate d'isopropyle en acide isobutyrique [100], selon un procédé en continu.

n°	HCO ₂ R (R=)	procédé	système catalytique	iodure / cata	HCO ₂ R / cata	solvant	P _{CO} (bar)	T (°C)	t (h)	Rdt (%)	Ref n°
1	-C ₂ H ₅	C	CoI ₂	-	37	DMP	400 ^(a)	240	4	80,2	100
2	-C ₂ H ₅	B	Co ₃ O ₄ /HI	2	29	Pyridine	300	240	1	42,0	100
3	n-C ₃ H ₇	B	CoSO ₄ /KI	2	33	NMP	250	260	1	21,3	100
4	i-C ₃ H ₇	C	CoBr ₂	-	36	NMP	300	210	12	76,5	100
5 ^(b)	n-C ₄ H ₉	B	Co(OAc) ₂ /LiI	11	84	NMP	150 à 300	175	4	25,9	92
6 ^(b)	i-C ₄ H ₉	B	Co(OAc) ₂ /LiI	11	84	NMP	150 à 300	175	4	0	92

(a) : P = P (CO/H₂) à 97% de CO.

(b) : Présence d'alcool et d'esters dans le mélange final.

NB : Il faut noter que les auteurs ne révèlent jamais la proportion d'isomère branché dans le mélange final; le rendement est toujours global.

Un procédé en continu permet d'aboutir à de bons rendements en acide. Mais la contrainte réside en des conditions expérimentales de température et de pression très dures.

Dans tous les cas les quantités de catalyseur mises en oeuvre sont élevées.

L'ajout d'un promoteur iodé ne paraît pas indispensable dans le procédé en continu; son influence dans le cas d'une réaction menée selon un procédé batch n'est pas évidente.

b - Systèmes catalytiques à base de Pd, Ni, Fe, Ir.

Les tests catalytiques réalisés fournissent les résultats suivants:

n°	HCO ₂ R (R=)	procédé	système catalytique	iodure / cata	HCO ₂ R / cata	solvant	P _{CO} (bar)	T (°C)	t (h)	Rdt (%)	Ref n°
1	-C ₂ H ₅	B	[Ir(COD)Cl] ₂ , CH ₃ I	200	900	AA	-	200	4	41,2	96
2	n-C ₃ H ₇	B	Pd(OAc) ₂ / LiI	11	100	NMP	150 à 300	175	4	0,7	89
3	n-C ₃ H ₇	C	NiI ₂	-	25	DMB	420	250	12	62,3	100
4	n-C ₄ H ₉	B	FeCl ₂	-	17	NMP	280	250	1	7,4	100

Le système à l'iridium paraît intéressant du fait des conditions modérées de température et de pression. Cependant les quantités élevées d'iodures indispensables à la réaction constituent un frein à cette voie (caractère corrosif).

c - Catalyse acide.

Un brevet allemand [101] décrit l'isomérisation du formiate d'isopropyle en acide isobutyrique à l'aide de catalyseurs de type "Koch".

n°	procédé	système catalytique	HCO ₂ R / cata	P _{CO} (bar)	T (°C)	t (h)	Rdt AIB (%)
1	B	HF	10	150	70	0,5	98
2	B	BF ₃ / AA glacial	2	140	130	0,5	50

Les rendements en acide isobutyrique sont excellents (à titre de comparaison: dans l'essai 1, la mise en oeuvre de propène à la place du formiate conduit à un rendement de 67%).

Cependant, la nature même du milieu réactionnel exclut tout projet d'industrialisation d'un tel procédé.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I.

1. H. M. Colquhoun, D. J. Thompson, M. V. Twigg, Carbonylation, Plenum publishing corporation, New York, 89.
2. F. E. Paulik, J. F. Roth, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1968) 1578.
3. D. Forster, Adv. Organomet. Chem., 17, (1979) 255–262.
4. A. Haynes, B. E. Mann, D. J. Gulliver, G. E. Morris, P. M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc., 113 (1991) 8567–8569.
5. D. Forster, T. W. Dekleva, J. Chem. Educ., 63 (1986) 204.
6. D. Forster, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 846.
7. US Patent 4 690 912, Monsanto Company, F. E. Paulik, A. Hershman, W. R., Knox, J. F. Roth., (1987).
8. Eur. Patent 9 942 633, Shell internationale research, Drent, Eit., (1981).
9. a. D. Forster, T. W. Dekleva, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 3565–3572.
b. J. Hjortkjaer, J. C. E. Jorgensen, J. Chem. Soc. Perkin II, 2 (1978) 763–766.
c. D. Forster, T. W. Dekleva, J. Mol. Catal., 33 (1985) 269–274.
10. H. Hohenschutz, N. von Kutepow, W. Himmele, Hydrocarbon Processing, 45 (1966) 141.
11. D. Forster, T. C. Singleton, J. Mol. Catal., 17 (1982) 299–314.
12. D. Forster, T. W. Dekleva, Adv. in Catal., 34 (1986) 103.
13. T. Matsumoto, T. Mizoroki, A. Ozaki, J. Catal., 51 (1978) 96–100.
14. D. Forster, Adv. Organomet. Chem., 17, (1979) 264.
15. D. Forster, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1979) 1679.
16. J. Gauthier–Lafaye, R. Perron, Méthanol et carbonylation, Rhône Poulenc Recherches, Ed. Technip Paris, (1986) 124.
17. J. M. Brégeault, Catalyse homogène par les complexes des métaux de transition, Masson, (1992).
18. Eur. Patent 0 037 354, Rhône Poulenc Ind., (1980).
19. a. Eur. Patent 0 039 652, Rhône Poulenc Ind., (1980).
b. Eur. Patent 0 039 653, Rhône Poulenc Ind., (1980).
20. US Patent 4 902 659, Council of Scientific and Industrial Research, Kelkar et al., (1990).
21. US Patent 2 128 609, Halcon SD Group, (1983).
22. Brevet français 2 404 618, Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc., (1977).
23. A. A. Kelkar, R. S. Ubale, R. V. Chaudhari, J. Catal., 136 (1992) 605–608.
24. a. A. A. Kelkar, D. S. Kohle, R. V. Chaudhari, J. Organomet. Chem., 430 (1992) 111–116.
b. G. Jenner, G. Bitsi., J. Mol. Catal., 40 (1987) 71–82.
25. R. F. Heck, D. S. Breslow, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 2779.

26. L. Cassar, G. P. Chiusoli, F. Guerrieri, *Synthesis*, (1973) 519.
27. a. H. M. Colquhoun, D. J. Thompson, M. V. Twigg, *Carbonylation*, Plenum publishing corporation, New York, 92.
b. C. Buchan, N. Hamel, J. B. Woell, H. Alper, *Tetrahedron lett.*, 26 (1985) 5743–5746.
28. R. F. Heck, *Adv. in Catal.*, 26 (1977) 332.
29. T. A. Weil, L. Cassar, M. Foa, *Organic syntheses via metal carbonyls*, Ed. Wender et Pino, John Wiley–New York, 2 (1977) 517–543.
30. R. Takeuchi, Y. Tsuji, M. Fujita, T. Kondo, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.*, 54 (1989) 1831–1836.
31. H. Urata, H. Maekawa, S. Takahashi, T. Fuchikami, *J. Org. Chem.*, 56 (1991) 4320–4322.
32. *Chem. Week.*, 126 (1980) 40.
33. US Patent 2 789 137, BASF, (1952).
34. US Patent 2 729 651, BASF, (1952).
35. Ger Patent 1 006 847, BASF, (1959).
36. a. Brevet français 2 472 555, Halcon Res. et Dev. Co., (1979).
b. Eur. Patent 26280, Hoechst, (1980).
37. G. Luft, M. Schrod, *J. Mol. Catal.*, 20 (1983) 175–184.
38. D. Forster, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 846.
39. S. W. Pichnowski, *J. Chem. Educ.*, 63 (1986) 206–209.
40. Eur. Patent 67 777, Rhône Poulenc Chim., (1981).
41. Eur. Patent 70 788, Rhône Poulenc Chim., (1981).
42. Eur. Patent 89 908, Rhône Poulenc Chim., (1982).
43. Brevet français 2 336 366, Halcon Res. et Dev. Co., (1975).
44. Eur. Patent 70 180, Mitsubishi Gas Chem. Ind., (1981).
45. Eur. Patent 55 192, Rhône Poulenc Ind., (1980).
46. Brevet français 2 357 519, Rohm GmbH, (1977).
47. Brevet français 2 377 368, Rohm GmbH, (1977).
48. Ger. Patent 3 902 104, Rohm GmbH, W. Ruppert, W. Ploesser, (1989).
49. H. Koch, W. Haaf, *Angew. Chem.*, 70 (1958) 311. [CA: 114–61546]
50. W. Reppe, *Liebigs Ann. Chem.*, 582 (1953) 1.
51. W. Reppe, *Experientia*, 5 (1949) 93.
52. P. Pino, F. Piacenti, M. Bianchi, *Organic syntheses via Metal Carbonyls*, Ed. Wender et Pino, John Wiley–New York, 2 (1977) 233–295.
53. US Patent 3 579 552, J. H. Craddock, A. Hershman, F. E. Paulik, J. F. Roth.
54. W. Reppe, H. Kröper, *Liebigs Ann. Chem.*, 582 (1953) 38.
55. US Patent 3 579 551, J. H. Craddock, A. Hershman, F. E. Paulik, J. F. Roth.
56. R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2013.
57. D. Forster, *Fundamental research in organometallic chemistry*, 428–435.

58. H. B. Tinker, D. E. Morris, *Rev. Sci. Inst.*, 45 (1972) 1024.
59. D. Forster, *Fundamental research in organometallic chemistry*, 436–442.
60. A. Matsuda, H. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 38 (1965) 710.
61. SU Patent 1 768 576, *Lenneftekhim*, G. N. Gvozdozskij, V. M. Gavrilova, I. B. Blanshtejn, V. A. Rybakov, V. G. Kulik, A. A. Potatuev, V. V. Yurov, (1992).
62. US Patent 4 158 668, *Monsanto Co.*, D. E. Morris, (1979).
63. D. Forster, A. Hershman, D. E. Morris, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 23 (1981) 89–105.
64. Ger. Patent 2 439 951, *Monsanto Co.*, D. Forster, A. Hershman, (1975).
65. M. I. Tereklova, T. E. Kron, N. A. Bondarenko, E. S. Petrov, E. N. Tsvetkov, *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.*, 9 (1992) 2003–2007. [CA: 118–191137]
66. US Patent 3 887 595, K. Nozaki.
67. K. Bittler, N. V. Kutepow, D. Neubauer, H. Reis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 7 (1968) 329.
68. S. Brewis, P. R. Hughes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1965) 489.
69. P. Kalck, *J. Mol. Catal.*, 33 (1985) 87–118.
70. J. K. Stille, D. E. James, *Chemistry of Double-Bonded Functional Groups*, Wiley, 2 (1977) 1142–1148.
71. O. L. Kaliya, O. N. Temkin, N. G. Mekhryakova, R. M. Flid, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 199 (1971) 1321. [CA: 76–13388]
72. S. Kunichika, Y. Sakakibara, T. Okamoto, K. Takagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44 (1971) 3405–3408.
73. F. Piacenti, P. P. Neggiani, F. Calderazzo, *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat. B*, (1962) 42–63.
74. US Patent 4 612 390, *Atlantic Richfield Co.*, W. P. Shum, J. F. White, (1982). [CA: 106–35085]
75. Eur. Patent 0 052 419, *The Standard Oil Company*, F. A. Pesa, T. A. Haase, (1981).
76. US Patent 4 690 912, *Monsanto Company*, F. E. Paulik, A. Hershman, W. R. Knox, J. F. Roth, (1987).
77. F. Piacenti, C. Cioni, *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat. B*, (1962) 1.
78. Bassam El Ali, H. Alper, *J. Mol. Catal.*, 77 (1992) 7–13.
79. Bassam El Ali, H. Alper, *J. Org. Chem.*, 58 (1993) 3595–3596.
80. Eur. Patent 0 092 350, *Exxon Research and Engineering Company*, R. L. Pruett, P. L. Burck, (1983). [CA: 100–51097]
81. Eur. Patent 0 106 656, *BP Chemicals Ltd*, D. J. Drury, P. S. Williams, (1984).
82. M. Röper, *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem.*, 37 (1984) 510.
83. T. Ikarashi, *Chemical Economy and Engineering Review*, 12 (1980) 31–34.
84. D. J. Schreck, D. C. Busby, R. W. Wegman, *J. Mol. Catal.*, 47 (1988) 117.
85. J. S. Lee, J. C. Kim, Y. G. Kim, *Appl. Catal.*, 57 (1990) 22–30.
86. US Patent 4 196 056, *Chevron Research Co.*, E. P. Antoniadis, (1980). [CA: 93–7665]
87. M. Röper, *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem.*, 38 (1985) 38.

88. JP Patent 6 041 633, BP Chemicals Ltd., (1985).
89. G. Jenner, *Tetrahedron Lett.*, 31 (1990) 3887–3890.
90. F. J. Bryant, W. R. Johnson, T. C. Singleton, *Prepr. Div. Pet. Chem. Am. Chem. Soc.*, 181 (1973) 193.
91. Ger. Patent 2 026 031, Japan Gas Chemical Co., N. Isogai, (1971). [CA: 74–87418]
92. G. Jenner, E. M. Nahmed, *J. Organomet. Chem.*, 407 (1991) 135–142.
93. JP Patent 8 173 040, Mitsubishi Gas Chemical Co., (1981). [CA: 95–149967]
94. M. Cheong, S. H. Lee, J. C. Kim, Y. G. Kim, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 9 (1990) 661–662.
95. M. Cheong, S. H. Lee, Y. S. Sa, Y. G. Kim, J. S. Lee, *J. Mol. Catal.*, 68 (1991) 277–288.
96. R. L. Pruett, R. T. Kacmarcik, *Organometallics*, 1 (1982) 1693–1699.
97. Ger. Patent 3 046 899, Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc., (1981).
98. N. Y. Kozitsyna, I. I. Moiseev, *Kinet. and Catal.*, 31 (1990) 221.
99. T. Ohnishi, T. Suzuki, T. Yamakawa, S. Shinoda, *J. Mol. Catal.*, 84 (1993) 51–58.
100. Brevet français 2 048 952, Japan Gas Chemical Co. Inc., (1970).
101. Ger. Patent 2 951 289, Rohm GmbH, S. Besecke, G. Schröder, J. Siegert Hermann, W. Gänzler, (1979).

CHAPITRE 2

CHOIX ET OPTIMISATION

D'UN SYSTEME CATALYTIQUE

Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés à définir qualitativement puis quantitativement un système catalytique ainsi que des paramètres physiques permettant la réaction d'isomérisation du formiate d'isopropyle en acide isobutyrique (AIB) avec:

- ◇ une bonne conversion du substrat.
- ◇ une sélectivité en AIB la plus élevée possible.

A - CHOIX D'UN SYSTEME CATALYTIQUE.

1 - Le catalyseur.

a - Essais préliminaires.

Ces tests constituent en quelque sorte une transposition des enseignements apportés par la littérature, en ce qui concerne l'isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique, à savoir:

Les métaux du groupe VIII associés à un promoteur iodé sont actifs dans les conditions:

- [Rh] : $P_{CO} < 30$ bar – pas de solvant – 180°C. [1]
- [Co] : $P_{CO} > 150$ bar – NMP – 180°C. [2]
- [Ir] : $P_{CO} = 70$ bar – acide acétique – 235°C. [3]
- [Pd] : $50 < P_{CO} < 150$ bar – NMP – 180°C. [2]

Le tableau suivant resume les tests effectués avec le formiate d'isopropyle:

essai n°	syst cata	iodure / cata	substrat / cata	P _{CO} (bar)	T (°C)	solvant	Conv (%)	Sélectivités (%)			i / n (acides)
								Acides	Esters	Alcool	
1	Co ₂ (CO) ₈ LiI	5	62	80	180	NMP	90,8	27,4	22,9	28,6	0,57
2	Pd(OAc) ₂ LiI	10	125	80	180	NMP	53,0	25,2	15,1	60,4	1
3	IrCl ₃ iPrI	15	500	70	235	NMP	83,4	8,2	–	57,1	1,8
4	RhCl ₃ LiI	35	750	25	180	–	78,6	0	1,5	59,7	–

HCOOiPr = 150 mmol.

Au vu de ces résultats, il est clair que les conditions idéales pour l'isomérisation du formiate de méthyle ne sont pas favorables à la réaction avec le formiate d'isopropyle, et ce, quel que soit le métal. Elles ne conduisent qu'à de très faibles rendements en acides, le propène et l'isopropanol étant les produits finaux majoritaires. Jenner avait déjà souligné cette différence de réactivité dans le cas d'autres formiates d'alkyle supérieurs. [4]

b – Nature du catalyseur.

L'étude bibliographique souligne que dans le cas du formiate de méthyle, les métaux du groupe VIII sont actifs dans des conditions spécifiques à chacun d'entre eux.

Le tableau suivant décrit des tests effectués à l'aide de divers complexes métalliques du groupe VIII et qui donnent des résultats positifs au niveau de l'isomérisation du formiate d'isopropyle, dans des conditions identiques.

essai n°	catalyseur	conv (%)	acides		esters		iPrOH sél (%)	autres
			sél (%)	i/n	sél (%)	i/n		
5	Ru(acac) ₃	100	22,7	0,84	6,4	1,00	3,5	gaz
6	CoI ₂	100	85,2	1,42	14,8	1,20	–	–
7	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	100	89,8	1,09	10,2	0,91	–	–
8	RhClCOL ₂ (L=PPh ₂ (CH ₂) ₂ OCH ₃)	100	89,9	1,27	10,1	1,11	–	–
9	IrH(CO)[PPh ₃] ₃	98,3	45,9	1,19	19,9	0,96	4,2	gaz

cata = 0,3 mmol – LiI = 24 mmol – iPrI = 10 mmol
HCO₂iPr = 150 mmol – NMP = 180 mmol
PCO = 25 bar – T = 185°C – t = 15 h.

Le palladium, le rhodium et le cobalt sont capables de catalyser la réaction et présentent des activités comparables. Bien que non sélectifs en AIB, ces essais sont intéressants: les conversions du formiate sont totales et les sélectivités globales en acides sont supérieures à 85%.

L'iridium et le ruthénium sont connus comme étant des catalyseurs favorisant la décarboxylation et la décarbonylation, d'où la production de gaz et d'alcool.

Le palladium fournit un mélange quasi équimolaire en AIB et ANB; ceci s'explique par le fait que ce métal favorise les β-H éliminations au niveau des complexes alkyl-Pd. [5] Il n'est donc pas retenu pour la suite de l'étude.

L'utilisation de cobalt permet d'obtenir un rapport iso/n légèrement plus élevé qu'avec le rhodium; comme de plus c'est un métal nettement moins coûteux, une étude approfondie lui est consacrée.

Remarque: on peut souligner que c'est le métal préconisé dans le seul brevet traitant de l'isomérisation du formiate d'isopropyle. [6]

c – Influence de la nature du complexe du cobalt.

En catalyse homogène l'influence de la nature et de la structure des complexes réactionnels se traduit souvent par des changements au niveau des sélectivités d'une réaction.

Aussi nous avons testé différents précurseurs à base de cobalt

essai	cata	HCO ₂ iPr		acides		esters		autres
		NMP		sél (%)	i/n	sél (%)	i/n	
n°		mmol	mmol					
10	CoI ₂	150	180	85,2	1,42	14,8	1,20	–
11	Co ₂ (CO) ₆ [PBu ₃] ₂	150	180	81,3	1,35	18,7	1,02	–
12	CoI ₂ [P(OPh) ₃] ₂	150	180	78,7	1,26	21,3	1,00	–
13	Co ₂ (CO) ₆ [P(OPh) ₃] ₂	150	180	83,0	1,38	17,0	1,06	–
14	Co ₂ (CO) ₆ (AsPh ₃) ₂	280	70	90,6	1,35	–	–	gaz
15	[NEt ₄] ₂ [CoI ₄]	280	70	92,4	1,47	–	–	gaz
16	Co(NH ₃) ₅ Cl	280	70	99,3	1,50	–	–	–
17	Na ₃ [Co(NO ₂) ₆]	280	70	90,8	1,46	0,8	1,75	gaz
18	CoI ₂	280	70	96,3	1,52	1,1	2,00	–
19	NaCo(CO) ₄	280	70	99,2	1,45	0,8	1,75	–
20	CoCrO ₄	280	70	96,3	1,56	3,7	1,70	–

cata = 0,3 mmol – Lil = 24 mmol – iPrI = 10 mmol
 PCO = 25 bar – T = 185°C – t = 15 h – Conversion = 100%

Au vu de tous ces résultats, il apparaît que tous les sels et complexes du cobalt peuvent être employés dans la réaction d'isomérisation du formiate d'isopropyle: la conversion du substrat en 15h est toujours totale et la répartition en acides et esters n'est que faiblement influencée par le type de complexe.

Afin de ne pas apporter d'ions ou molécules secondaires dans le milieu réactionnel et comme la réaction n'est effective qu'en présence de promoteur iodé, nous choisirons d'utiliser CoI₂ comme précurseur catalytique dans toute l'étude qui suit.

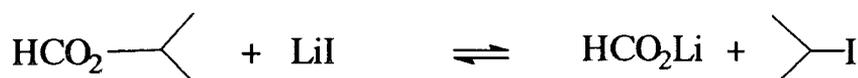
2 – Influence du cocatalyseur.

Quelles que soient les réactions, carbonylation du méthanol ou isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique, il est nécessaire d'associer au cobalt un promoteur iodé. [7]

L'étude qui suit rend compte de son importance grandissante dans le cas d'un formiate d'alkyle supérieur.

a – Promoteur iodé ionique seul.

Si on considère le mécanisme évoqué dans le cas de l'isomérisation des formiates d'alkyle par le cobalt, (cf: chap. III), la présence au sein du milieu d'un iodure ionique paraît essentielle. En effet, il participe d'une part à l'élaboration de l'espèce active $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ et d'autre part à la formation du véritable réactif, à savoir iPrI , par réaction avec le formiate d'isopropyle (halolyse):



essai	LiI	conv	acides		esters		iPrOH	autres
			sél (%)	i/n	sél (%)	i/n		
n°	(mmol)	(%)	sél (%)	i/n	sél (%)	i/n	sél (%)	
21	34	99,2	61,9	1,25	10,6	1,30	0,8	gaz
22	24	95,4	24,2	1,25	21,1	1,20	5,3	gaz

$\text{CoI}_2 = 0,3 \text{ mmol}$
 $\text{HCO}_2\text{iPr} = 250 \text{ mmol} - \text{NMP} = 100 \text{ mmol}$
 $\text{PCO} = 25 \text{ bar} - \text{T} = 185^\circ\text{C} - \text{t} = 15 \text{ h.}$

L'élément essentiel de ces essais est la très grande sensibilité de la sélectivité en acides aux variations de concentration en iodure ionique.

Il paraît nécessaire d'employer de grosses quantités de LiI si on veut maintenir une sélectivité en acides intéressante.

La proportion d'esters augmentant quand le taux d'iodures est abaissé, on peut penser qu'il ne se forme pas suffisamment d'iodopropane pour réagir au niveau du cycle catalytique; la

réaction d'halolyse est moins déplacée vers sa formation et ainsi la réaction entre le formiate d'isopropyle et les acides formés est favorisée.

En limitant la quantité d'iPrI au niveau du centre métallique, on attendait cependant plus de produits ramifiés (acides et esters). En effet, deux hypothèses avaient été avancées:

* la part d'isomérisation en nPrI est diminuée puisque la majeure partie d'iPrI réagit avec le catalyseur.

*indirectement on limite la concentration en isopropyl-cobalt et ainsi les β -H éliminations. Ces hypothèses n'ont pas été vérifiées; ces points seront développés dans le chapitre III. A ce titre, il paraît intéressant de comparer l'effet d'un iodure covalent.

b – Promoteur iodé covalent seul.

Parmi les trois dérivés testés, nous avons aussi utilisé iPrI qui est vraisemblablement l'espèce intermédiaire réagissant sur le catalyseur.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant:

essai	iodure	conv	acides		esters		iPrOH
n°	(mmol)	(%)	sél (%)	i/n	sél (%)	i/n	sél (%)
23	HI : 34	100	99,7	1,42	0,3	1,20	–
24	HI : 17	92	62,9	1,38	25,1	1,30	3,7
25	iPrI : 34	100	91,1	1,65	8,9	1,88	–
26	I ₂ : 34	100	98,0	1,64	2,0	1,89	–

CoI₂ = 0,3 mmol
HCO₂iPr = 250 mmol – NMP = 100 mmol
PCO = 25 bar – T = 185°C – t = 15 h.

Quel que soit le promoteur covalent employé, et à taux d'iodures égal, les sélectivités en acides sont nettement supérieures à celles obtenues avec LiI (90% contre 62% maximum).

Les sélectivités obtenues avec HI et I₂ sont similaires à celles fournies par iPrI; on peut donc supposer que ces deux dérivés iodés génèrent facilement iPrI au sein du milieu grâce à la réaction d'halolyse.

On imaginait qu'une concentration élevée en iPrI favoriserait essentiellement un déplacement de la réaction vers la formation de l'isopropyl-cobalt et donc des isomérisations en n-propyl-cobalt. Les expériences ne sont en accord avec ces hypothèses que dans le cas de HI, l'emploi de iPrI ou I₂ entraînant un rapport iso / n élevé.

Ces observations permettent simplement de souligner que le caractère covalent de l'iodure n'est pas seul déterminant pour le résultat de la réaction; les différences de propriétés chimiques prennent sans doute toute leur importance.

Au vu du mécanisme décrit dans le cas du formiate de méthyle (cf: chap. I) et de ces résultats:

* la mise en oeuvre d'iodure ionique seul (34 mmol) permet la réaction d'halolyse mais pas suffisamment ou suffisamment vite pour générer iPrI et amorcer le cycle catalytique (essai 21).

* la mise en oeuvre d'iPrI (34 mmol) seul permet d'initier le cycle catalytique et de libérer HI qui va réagir avec le formiate d'isopropyle dans la réaction d'halolyse (essai 25).

On peut donc définir une action très spécifique à chaque type d'iodure et envisager une association (iodure covalent + iodure ionique) en conservant les résultats obtenus avec iPrI.

c – Combinaison de promoteur ionique et covalent.

A travers ces quelques essais, nous avons essayé de minimiser la quantité de iPrI, en compensant avec LiI, tout en ayant comme objectif une sélectivité en acides et un rapport iso / n élevés.

essai	LiI	iPrI	LiI + iPrI	conv	acides		esters		iPrOH	autres
n°	(mmol)	(mmol)	(mmol)	(%)	sél (%)	i/n	sél (%)	i/n	sél (%)	
27	34	0	34	99,2	61,9	1,25	10,6	1,30	0,8	–
28	0	34	34	100	91,1	1,65	8,9	1,88	–	–
29	16	5	21	92,6	22,5	1,63	24,4	1,33	6,8	gaz
30	29	5	34	100	76,3	1,28	8,5	1,20	6,6	–
31	24	10	34	100	97,1	1,42	2,8	1,50	–	–
32	12	10	22	99,4	37,2	1,54	45,1	1,41	5,2	gaz

CoI₂ = 0,3 mmol
HCO₂iPr = 250 mmol – NMP = 100 mmol
PCO = 25 bar – T = 185°C – t = 15 h.

Ce tableau de résultats nous apporte plusieurs indications:

* En remplaçant judicieusement une partie du promoteur covalent par le dérivé ionique, on peut atteindre des sélectivités en acides au mieux identiques (cf: 28 et 31). Le moindre écart à cette composition (cf: essai 30) entraîne une chute brutale de la sélectivité.

* Si la quantité globale d'iodures dans le milieu est insuffisante, (cf: essais 29 et 32), la réaction tend vers la formation d'esters, d'isopropanol et de propène; la tendance à la décomposition est d'autant plus accentuée que le pourcentage d'iodures covalents est faible.

* La combinaison des deux types d'iodures, dans quelque proportion que ce soit, n'influe pas de façon spectaculaire sur le rapport iso/n:

Pour une même quantité d'iodures, la modification du rapport iodure ionique / iodure covalent (essais 30 et 31) entraîne un changement de chimiosélectivité. Ce point est essentiel car il permet d'appuyer la thèse de l'effet spécifique de chaque type d'iodure. Bien que l'on ne puisse pas quantifier cet effet, il est à retenir dans l'élaboration du mécanisme réactionnel.

d – Nature du promoteur iodé ionique.

Les études relatives à la carbonylation de l'acétate de méthyle en anhydride acétique [8] avaient démontré l'influence déterminante du cation de l'iodure sur la réaction d'halolyse.

Elles avaient permis de dresser l'ordre de réactivité suivant dans la série des alcalins:



Le tableau suivant résume les résultats obtenus avec des cations:

- * monovalents, de rayon atomique supérieur à celui du lithium.
- * de valence supérieure à celle du lithium.

essai	iodure	conv	acides		esters		iPrOH	autres
n°	ionique	(%)	sél (%)	i/n	sél (%)	i/n	sél (%)	
33	CuI	59,1	40,2	1,19	24,1	1,02	13,7	gaz
34	NEt ₄ I	100	56,4	1,23	4,8	1,40	–	gaz
35	BaI ₂	100	71,2	1,22	9,3	1,3	–	gaz
36	LaI ₃	100	79,3	1,26	3,1	1,33	–	gaz
37	LiI	100	85,2	1,42	14,8	1,2	–	–
38	CaI ₂	100	78,4	1,32	18,8	1,35	–	–

CoI₂ = 0,3 mmol – iodure ionique = 24 mmol – iPrI = 10 mmol
HCO₂iPr = 150 mmol – NMP = 180 mmol
PCO = 25 bar – T = 185°C – t = 15 h.

Ce tableau illustre la présence peu favorable à la réaction d'iodures ioniques dont le cation est de taille et de valence supérieur à Li⁺. On remarque que l'évolution dans la série des alcalino-terreux est identique à celle observée dans le cas des alcalins lors de l'étude de la réaction de carbonylation de l'acétate de méthyle.

Ceci montre l'importance de la taille du cation.

Si on s'en reporte au mécanisme (cf: chap III), l'iodure ionique participe initialement à la réaction d'halolyse. Cette étape peut être favorisée grâce à des solvants comme la NMP qui ont le "pouvoir" d'ioniser les liaisons "halogénure–contre ion" des sels. Or ce phénomène de solvation est d'autant plus marqué que le cation est petit. Ceci expliquerait la supériorité des résultats obtenus avec LiI. [9]

3 – Variation de la quantité de catalyseur: étude du rapport iodures / CoI₂.

Ce paramètre, essentiel dans toute réaction chimique, soulève cependant dans notre cas le problème dit de "la mémoire de l'autoclave".

En effet, le milieu réactionnel très enrichi en iodures entraîne une corrosion au niveau de l'autoclave et induit de ce fait une certaine porosité. Cet état de surface peut sans doute permettre

une certaine accumulation de cobalt qui n'est pas éliminée lors des différents lavages du réacteur. Ainsi, on peut s'interroger sur la quantité exacte de catalyseur en solution.

Il faut donc plutôt considérer cette étude comme une approche de la quantité de catalyseur nécessaire à la réaction. Vu l'importance de la participation des iodures au niveau du mécanisme, cette recherche se fait par rapport à eux.

essai	CoI ₂	LiI	iPrI	durée	conv	acides		esters		iPrOH
n°	(mmol)	(mmol)	(mmol)	(h)	(%)	sél (%)	i/n	sél (%)	i/n	sél (%)
39	0,15	16	5	15	89,6	25,0	1,50	32,6	1,35	8,4
40	0,15	24	10	4	98,5	81,3	1,41	13,9	1,28	0,5
41	0,3	24	10	3	93,2	77,8	1,42	18,4	1,10	1,8
42	1,2	24	10	4	100	70,8	1,48	16,4	1,50	1,0

HCO₂iPr = 250 mmol - NMP = 100 mmol
 PCO = 25 bar - T = 185°C.

Au vu des résultats, la quantité de catalyseur paraît être de seconde importance; ce tableau confirme surtout la présence indispensable d'une certaine concentration en iodures.

En effet, à concentration égale en iodures (essais 40, 41 et 42), une élévation de la quantité de catalyseur entraîne la formation de réactions secondaires, alors qu'en dessous d'une certaine valeur (0,3 mmol), les résultats restent inchangés.

Par contre une baisse de la concentration en iodures, parallèlement à celle en cobalt voit une baisse générale des sélectivités (essai 39).

Ces variations au niveau du catalyseur n'influent jamais sur le rapport iso / n.

D'après ce qui a été écrit précédemment concernant la "mémoire de l'autoclave", on peut émettre l'hypothèse qu'en dessous de 0,3 mmol de cobalt, ce phénomène est présent. Afin de s'affranchir de ce problème, nous utiliserons cette quantité de catalyseur dans toute la suite de l'étude.

NB: Du fait du caractère très corrosif des iodures, nous avons délibérément choisi de ne pas augmenter à la fois la quantité d'iodures et de cobalt, et ce d'autant plus qu'une telle opération n'entraîne pas d'augmentation de la sélectivité en AIB.

B - LES PARAMETRES PHYSIQUES.

1 - Le solvant.

a - Nature du solvant.

L'étude bibliographique nous a montré que l'isomérisation des formiates d'alkyle catalysée par des composés à base de cobalt était toujours réalisée dans des solvants azotés de type amine ou amide.

Ceci peut nous laisser supposer une participation du solvant au niveau du mécanisme; c'est par exemple le cas dans les réactions d'hydrocarboxylation des oléfines catalysées par des complexes du cobalt, en présence de pyridine.

Nous avons élargi notre recherche à d'autres classes de solvants et les résultats obtenus sont très surprenants:

essai	solvant		HCO ₂ iPr conv		acides		esters		iPrOH	autres
	n°	nature vol(ml)	(mmol)	(%)	sél (%)	i/n	sél (%)	i/n	sél (%)	
43	aucun	-	350	97	6,6	2,63	8,7	2,91	1,7	gaz
44	DMF	18	150	100	-	-	-	-	-	gaz
45	AIB	10	250	85	sélec. tot. = 27,2 % - i/n = 0,7				5,2	gaz iPrI (5%)
46	γ-butyrol.	10	250	100	84,2	1,19	15,8	1,18	-	-
47	toluène	10	250	76	2,2	1,25	5,4	1,25	6,4	gaz iPrI (18%)
48	NMP + HCO ₂ H	10 5	250	97	35,1	1,36	20,4	1,44	5,1	gaz
49	NMP + AIB	10 10	250	98	sélec. tot. = 80,0 % - i/n = 1,41				2,9	-
50	Pyridine	7	280	92	-	-	1,1	1,80	80,2	gaz
51	NMP	10	250	100	97,1	1,42	2,8	1,5	-	-

CoI₂ = 0,3 mmol - LiI = 24 mmol - iPrI = 10 mmol - PCO = 25 bar - T = 185°C - t = 15h.

La présence d'un solvant est indispensable et selon son choix, les sélectivités en acides sont soit excellentes, soit médiocres; il n'y a pas de solvant "moyen".

Seuls deux solvants polaires et aprotiques, la NMP et la γ -butyrolactone, permettent des rendements élevés. Le DMF et la pyridine conduisent à un pourcentage totalement nul en acides.

Ces observations vont à l'encontre de la littérature et il semble en fait que c'est d'abord la structure cyclique du solvant (lactone ou amide cyclique) qui importe. Les caractéristiques physiques (polarité, constante diélectrique), ou la classe de composés à laquelle ils appartiennent, peuvent être considérées comme des paramètres secondaires.

En effet, la NMP, la γ -butyrolactone et le DMF présentent des pouvoirs dissociant et des aptitudes à polariser les liaisons identiques. Ces caractéristiques physiques leur confèrent les mêmes propriétés de solvation au niveau des cations (Li^+). Leur fonction chimique est également la même, seule la structure varie. [9]

	Constante diélectrique	Moment dipolaire
	ϵ	μ (D)
NMP	31,5	4,09
DMF	36,7	3,86
γ -butyrolactone	39,1	4,10
toluène	2,37	0,30

On peut noter l'inefficacité de solvants très peu polaires comme le toluène ou polaires et donneurs de protons comme les acides carboxyliques.

Enfin, on peut remarquer que seule l'absence de solvant permet d'aboutir à une sélectivité en AIB supérieure à 70%. Malheureusement un tel bénéfice s'accompagne d'un rendement global en acides très médiocre et d'une décomposition très importante du formiate d'isopropyle. Dans ce contexte, on peut souligner le rôle stabilisateur joué par la NMP ou la γ -butyrolactone.

La NMP ayant déjà été utilisée dans une grande partie de l'étude, elle est également retenue pour la suite.

b – Etude du rapport substrat / solvant.

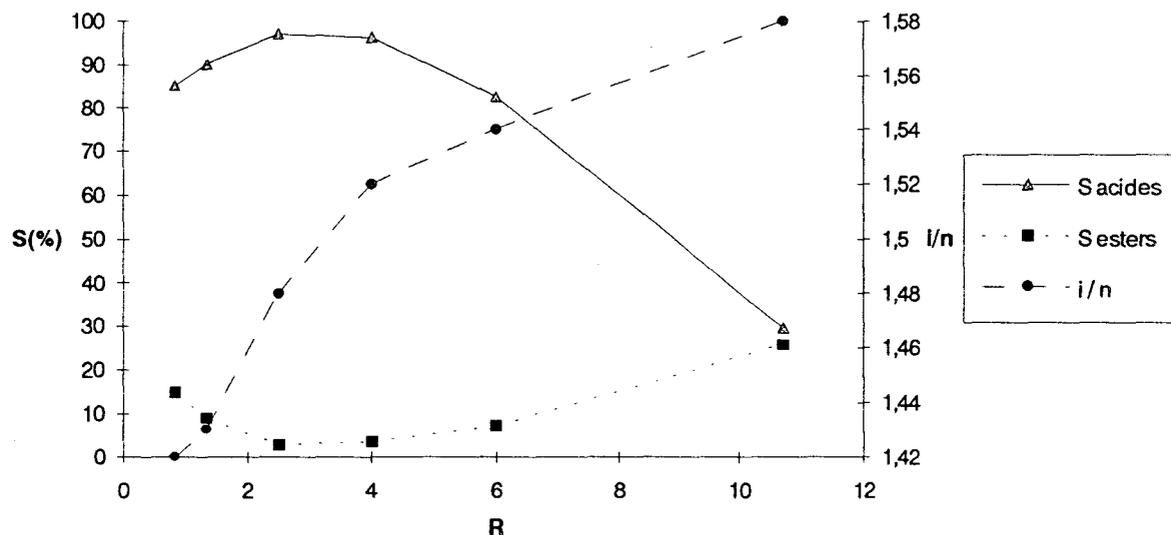
* Volume total = constante.

L'optimisation des proportions substrat/solvant a été réalisée en maintenant le volume total constant = 35 ml.

essai	HCO ₂ iPr n°	NMP (ml)	R= HCO ₂ iPr / NMP	conv (%)	acides sél (%) i/n		esters sél (%) i/n		iPrOH sél (%)	autres
52	15	18	0,83	100	85,2	1,42	14,8	1,20	-	-
53	20	15	1,33	100	90,3	1,44	8,9	1,25	-	-
54	25	10	2,5	100	97,1	1,42	2,8	1,50	-	-
55	28	7	4	100	96,3	1,52	3,5	2,00	-	-
56	30	5	6	100	82,6	1,54	7,2	1,60	2,0	gaz
57	32	3	10,7	99,4	29,7	1,58	25,8	1,49	4,7	gaz
58	35	0	∞	100	6,6	2,63	8,7	2,91	1,7	gaz

CoI₂ = 0,3 mmol – LiI = 24 mmol – iPrI = 10 mmol
PCO = 25 bar – T = 185°C – t = 15h.

Le graphe suivant représente l'évolution de la sélectivité et du rapport iso/n en fonction de R. (R=HCO₂iPr/NMP).



Pour un volume total égal à 35 ml, nous constatons qu'il existe un domaine privilégié $2,5 < R < 4$ favorable à la réaction, aussi bien au niveau de la sélectivité totale en acides que du rapport iso / n.

En dessous de ce domaine, le rapport iso/n reste similaire mais la réaction est orientée vers la formation d'esters.

Au delà de ce domaine, bien que le rapport iso/n augmente, la sélectivité en acides chute considérablement au profit des esters mais aussi de l'enrichissement de la phase gazeuse par décomposition du formiate d'isopropyle.

* Volume total = variable.

Pour compléter l'étude, nous avons vérifié la validité d'un tel domaine pour des volumes totaux variables, en maintenant le volume de NMP à 10 ml.

essai	HCO ₂ iPr	V tot	R=	conv	acides		esters		iPrOH	
n°	(ml)	(ml)	HCO ₂ iPr /NMP	(%)	sél (%)	i/n	sél (%)	i/n	sél (%)	autres
59	25	35	2,5	100	97,1	1,42	2,8	1,50	-	-
60	30	40	3	99,8	89,6	1,60	3,7	1,54	1,0	gaz
61	35	45	3,5	100	85,9	1,64	4,5	1,72	1,0	gaz
62	40	50	4	98,8	42,8	1,73	32,5	1,58	1,27	gaz

CoI₂ = 0,3 mmol - LiI = 24 mmol - iPrI = 10 mmol
 PCO = 25 bar - T = 185°C - t = 15h.

Il ressort de ce tableau qu'à volume de solvant égal, le rapport iso/n évolue favorablement lorsque la quantité de substrat augmente (R augmente); la sélectivité en acides, elle, diminue dans ce cas.

Dans tous les essais, l'évolution de la réaction est identique à celle observée précédemment (étude à volume total constant), lorsque R était supérieur à 4.

Ces observations laissent à penser que pour un volume réactionnel total supérieur à 35 ml, R>2,5 est déjà situé hors de la limite supérieure du domaine privilégié: la part de solvant doit donc être augmentée dans ce cas.

2 - La pression.

Les travaux décrits dans la littérature semblent indiquer que l'isomérisation des formiates d'alkyle par des complexes du cobalt nécessite des pressions en monoxyde de carbone très élevées, supérieures à 150 bar.

Dans notre cas, quelques essais préliminaires sous moyennes pressions (80 bar) n'ont conduit qu'à la formation d'isopropanol, les seules pressions favorables à la réaction d'isomérisation étant nettement inférieures.

Nous avons donc limité notre recherche sur l'influence de la pression à des valeurs < 80 bar.

essai	P _{CO}	conv	acides		esters		iPrOH	autres
			sél (%)	i/n	sél (%)	i/n		
63	2	100	66,4	1,29	8,4	1,40	-	gaz
64	10	100	85,4	1,24	3,3	1,50	-	gaz
65	20	100	85,1	1,40	11,5	1,2	-	-
66	25	100	85,2	1,42	14,8	1,20	-	-
67	29	100	76,3	1,19	13,5	1,02	-	gaz
68	40	100	38,4	1,14	12,7	1,00	5,1	gaz
69	45	100	10,2	1,17	15,1	0,89	8,9	gaz

CoI₂ = 0,3 mmol - LiI = 24 mmol - iPrI = 10 mmol
HCO₂iPr = 150 mmol - NMP = 180 mmol
T = 185°C - t = 15h.

Ces résultats montrent qu'il existe un domaine de pression (20 < P < 25 bar) favorable à une sélectivité élevée en acides + esters et à une valeur maximale du rapport iso/n.

Si P < 20 bar ou P > 25 bar, la phase gazeuse est enrichie en propène et CO₂ provenant de la décomposition d'une partie du formiate d'isopropyle.

Une hypothèse peut être avancée pour expliquer de telles observations:

* quand P_{CO} < 20 bar, il n'y a pas suffisamment de monoxyde de carbone dans la sphère de coordination du métal; l'équilibre entre l'alkyl-cobalt et l'acyl-cobalt n'est pas déplacé vers la forme acyle. De ce fait, des β-H éliminations peuvent se produire au niveau du complexe alkyle, libérant ainsi du propène dans le milieu.

* comme on ne connaît pas précisément le mécanisme de formation de chacune des espèces intermédiaires du cycle catalytique, on peut penser que quand P_{CO} > 25 bar, ces espèces sont toutes coordinativement saturées, empêchant ainsi un déroulement aisé des différentes réactions au niveau du centre métallique.

(Ces différents points seront repris dans l'étude mécanistique chap. III).

Sous des pressions supérieures à 40 bar, on observe également un processus de décarbonylation du formiate (caractérisé par la présence d'isopropanol). Ce résultat est d'autant

plus surprenant que l'on attend plutôt une stabilisation de l'ester formique sous de telles pressions de monoxyde de carbone.

3 – La température.

La gamme de température généralement adoptée dans la littérature pour l'isomérisation des formiates d'alkyle s'étend de 170° à 240°C, une valeur plus élevée étant sans doute préjudiciable à la stabilité des espèces catalytiques.

Dans cette étude, nous avons adopté des températures comprises entre 160° et 220°C.

essai n°	T (°C)	conv (%)	acides		esters		autres
			sél (%)	i/n	sél (%)	i/n	
70	160	96	86,0	1,26	14,0	1,0	-
71	185	100	85,2	1,42	14,8	1,2	-
72	200	100	89,3	1,09	2,7	1,0	-
73	220	100	77,1	0,93	-	-	gaz

CoI₂ = 0,3 mmol – LiI = 24 mmol – iPrI = 10 mmol
HCO₂iPr = 150 mmol – NMP = 180 mmol
P_{CO} = 25 bar – t = 15h.

Ce tableau montre que de 160°C à 185°C la sélectivité en acides et esters reste similaire; seule la conversion est inférieure à 160°C car la réaction est plus lente.

Pour des températures supérieures à 185°C, la conversion du formiate d'isopropyle est complète mais la sélectivité totale diminue, avec surtout une chute au niveau des esters. Ceci s'explique d'une part par le fait qu'à haute température la réaction d'isomérisation est plus rapide et favorisée devant les réactions secondaires de transestérification, d'autre part par des décompositions plus importantes (formation de gaz).

Une température de 185°C est également idéale pour une valeur maximale de i/n.

Rem: une étude similaire a été réalisée sous 10 bar de CO. Globalement les résultats sont inférieurs et la conclusion reste la même: 185°C est la température optimale de la réaction.

4 – Influence de la présence d'eau et d'oxygène dans les produits de départ.

Cette étude va permettre d'évaluer la nécessité ou non d'opérer à l'aide de produits fraîchement distillés sous N₂. En effet, cette mesure est souvent obligatoire pour prolonger l'activité d'un catalyseur ou même pour éviter qu'il ne soit immédiatement détruit au contact de la solution (sensibilité à l'eau et à l'oxygène dissous).

caractéristiques: essai 74 = HCO₂iPr distillé sous N₂; flacon neuf de NMP + dégazage.

essai 75 = flacons anciens de HCO₂iPr et NMP; pas de distillation ni de dégazage.

essai	conv	sélectivité	acides		esters		autres
n°	(%)	acides+esters	sél (%)	i/n	sél (%)	i/n	
74	100	100	86,1	1,62	13,9	1,49	-
75	100	100	96,3	1,52	3,5	2,00	-

CoI₂ = 0,3 mmol – LiI = 24 mmol – iPrI = 10 mmol
HCO₂iPr = 280 mmol – NMP = 70 mmol
P_{CO} = 25 bar – t = 15h.

La sélectivité globale en acides et esters n'est pas affectée par la présence d'eau mais il apparaît clairement une orientation de la réaction vers la formation préférentielle des acides.

Rem: Jenner avait déjà souligné l'influence bénéfique de l'eau dans la réaction d'isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique.

5 – Influence du temps de réaction.

Les deux essais précédents (74 et 75) sont repris pour cette étude:

essai n°	temps de réaction	conv (%)	sélectivité acides+esters	acides		esters	
				sélec (%)	i/n	sélec (%)	i/n
74	4h30	91,7	99,2	81,5	1,42	17,7	1,35
	5h30	100	100	86,1	1,62	13,9	1,49
	15h	100	100	86,1	1,62	13,9	1,49
75	4h30	88,5	99,4	77,2	1,50	22,2	1,46
	15h	100	100	96,3	1,52	3,5	2,00

CoI₂ = 0,3 mmol – LiI = 24 mmol – iPrI = 10 mmol
HCO₂iPr = 280 mmol – NMP = 70 mmol
P_{CO} = 25 bar.

Que le milieu contienne de l'eau ou non, sur un temps de réaction moyen (~4h30), au bout duquel environ 90% de formiate a disparu, on n'observe que très peu de différence au niveau des sélectivités et du rapport iso/n.

Par contre, après disparition quasi totale du formiate, le milieu réactionnel renfermant plus d'eau voit la conversion des esters (IBIP et BIP) en acides iso et n-butyriques. La catalyse au cobalt permet d'envisager deux voies de formation de ces acides:

* la transformation se fait par carbonylation des esters puis hydrolyse des anhydrides formés, la réaction de carbonylation succédant à celle d'isomérisation.

* il y a d'abord hydrolyse de l'ester pour conduire à l'acide et l'isopropanol puis carbonylation de l'alcool.

On ne peut pas trancher en faveur de l'une ou l'autre voie car l'isopropanol et l'isobutyrate d'isopropyle placés dans les conditions de la réaction conduisent tous deux aux mêmes produits finaux.

CONCLUSION.

Cette seconde partie a permis d'élaborer et d'optimiser un système catalytique actif pour l'isomérisation du formiate d'isopropyle en acide isobutyrique.

Les conditions expérimentales optimales, (considérées comme standards par la suite), sont:

HCO₂iPr = 280 mmol
NMP = 70 mmol
CoI₂ = 0,3 mmol (HCO₂iPr / CoI₂ = 933)
LiI = 24 mmol (LiI / CoI₂ = 80)
iPrI = 10 mmol (iPrI / CoI₂ = 33)
P_{CO} = 25 bar
T = 185°C

Ces conditions permettent d'aboutir aux résultats suivants, en 5h30:

Conversion = 100%
Sélectivité en acides = 86,1 % i/n = 1,62 (62% d'AIB)
Sélectivité en esters = 13,9% i/n = 1,49 (60% d'IBIP)
Activité = 170 h⁻¹.

Rem: Un temps de réaction plus long favorise la transformation des esters en acides (si toutefois le milieu contient un faible pourcentage d'eau) et permet donc d'atteindre des sélectivités en acides supérieures à 95%, sans modification du rapport iso/n.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II.

1. JP Patent 6 041 633, BP Chemicals Ltd, (1985).
2. G. Jenner, *Tetrahedron Lett.*, 31 (1990) 3887–3890.
3. M. Röper, *Erdöl und Kohle–Erdgas–Petrochem.*, 38 (1985) 38.
4. G. Jenner, E. M. Nahmed, *J. Organomet. Chem.*, 407 (1991) 135–142.
5. R. Takeuchi, Y. Tsuji, M. Fujita, T. Kondo, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.*, 54 (1989) 1831–1836.
6. Brevet français 2 048 952, Japan Gas Chemical Co. Inc., (1970).
7. D. Forster, T. C. Singleton, *J. Mol. Catal.*, 17 (1982) 299–314.
8. J. Gauthier–Lafaye, R. Perron, *Méthanol et carbonylation*, Rhône Poulenc Recherches, Ed. Technip Paris, (1986) 151.
9. F. Madaule–Aubry, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1966) 1456.

CHAPITRE 3

LE DEROULEMENT DE

LA REACTION

Le système catalytique mis au point permet une conversion complète du formiate d'isopropyle en acides et esters iso et n-butyriques.

Son éventuelle amélioration en vue d'orienter la réaction vers la formation sélective des composés branchés passe par une étude à deux niveaux:

* les différentes étapes du mécanisme (analogie avec les données de la littérature relatives au formiate de méthyle; formation des produits linéaires, formation des sous produits)

* le suivi de la réaction au cours du temps (évolution de la composition de la phase liquide en général et de la production en AIB en particulier).

A - APPROCHE MECANISTIQUE.

Le mécanisme de la réaction d'isomérisation du formiate de méthyle catalysée par un complexe du cobalt est connu et longuement décrit dans la littérature. Il a été étudié dans le cadre de la synthèse d'acide acétique.(cf: chapitre 1)

Par analogie, nous discutons ci après des diverses étapes de l'isomérisation du formiate d'isopropyle en tenant compte des éléments ainsi décrits.

1 - Le cycle catalytique: description.

L'étape initiale (1) est la réaction d'halolyse qui génère le formiate de lithium et l'iodure d'isopropyle au sein du milieu.

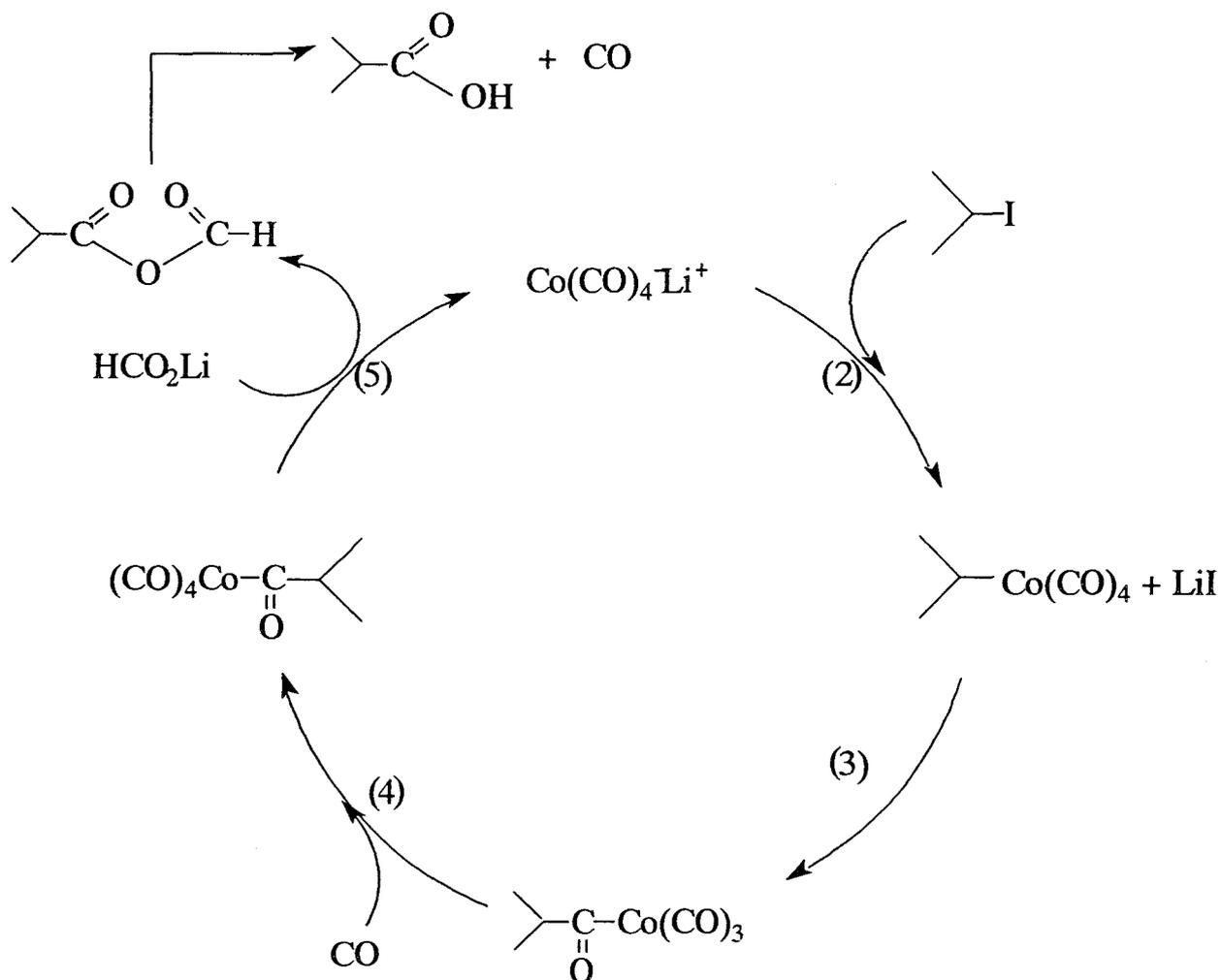


Dans nos conditions expérimentales, l'espèce supposée active est le cobaltate de lithium tétracarbonyle. Il est facilement généré *in-situ*: [1]

L'iodure d'isopropyle réagit avec ce cobalt (-I) par un mécanisme de substitution nucléophile. (2)

L'insertion de monoxyde de carbone au niveau de l'alkyl-cobalt conduit à un acyl-cobalt. (3)

Une nouvelle molécule de CO se coordine au métal pour reformer un complexe à 18 électrons (4) et l'attaque du formiate de lithium sur ce dernier permet la régénération du catalyseur et la libération de l'anhydride mixte formique-isobutyrique dans le milieu réactionnel. (5)



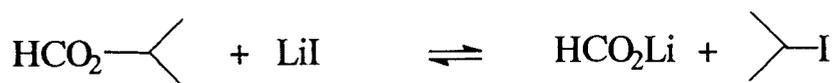
Cet anhydride, instable dans les conditions de la réaction, se décompose en acide isobutyrique et CO. (6) [2]

2 – Analyse des différentes étapes du mécanisme – formation des produits secondaires.

a – L'halolyse.

* La réaction.

Elle se déroule via une attaque nucléophile de l'iodure sur le groupement isopropyle avec déplacement simultané de l'anion carboxylate. C'est une réaction réversible dont la constante d'équilibre est fonction de la nature de l'ester, de l'iodure ionique et du solvant. [3]



Elle est plutôt déplacée dans le sens de la formation de l'ester et l'iodure inorganique à moins que l'iodure d'alkyle ne soit consommé.

Parmi les différents types d'iodures ioniques, LiI est considéré comme très "halolysant" mais une température minimale d'environ 150–160°C est tout de même nécessaire pour voir la formation de l'iodure covalent.

* Influence du solvant.

Le chapitre précédent a montré l'importance d'un solvant de type NMP ou γ -butyrolactone dans la synthèse d'acide isobutyrique.

Il peut intervenir au niveau de la réaction d'halolyse en favorisant l'ionisation de la liaison Li–I grâce à son pouvoir donneur d'électrons, puis en stabilisant les produits formés. La NMP peut être considérée comme un "régulateur" de la réaction d'halolyse.[4]

Son action sur le substrat se limite à une solvataion car les échanges entre la NMP et le formiate ou l'iodure d'isopropyle peuvent être considérés comme très faibles (CH₃I détecté seulement sous forme de traces en spectrométrie de masse).

* Formation de sous produits.

La formation de produits secondaires peut être envisagée si un excès de LiI entraîne une concentration trop élevée en iPrI pour qu'il puisse entièrement être consommé par le catalyseur. Elle peut également être favorisée par une température élevée ainsi que par un solvant polaire tel que la NMP.

L'iodure d'isopropyle peut réagir selon deux voies compétitives: la substitution nucléophile menant à l'alcool et l'élimination de HI conduisant au propène.

Les solvants polaires favorisent la substitution [5] mais les températures élevées l'élimination.[6]

Dans notre cas, on observe exclusivement la formation de propène, la quantité d'isopropanol initialement en solution (formiate d'isopropyle pur à 95%) n'augmentant pas; l'élimination de HI au niveau de iPrI est donc sans doute la principale réaction secondaire.

b – La substitution nucléophile.

Cette étape (2) conduit à la formation d'une liaison σ métal-alkyle.

* Par analogie avec le rhodium [7], on peut également supposer que l'effet dissociant de la NMP intervienne au niveau de l'espèce catalytique pour conduire au complexe $\text{Li}(\text{solvant})_n^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ et ainsi favorise la substitution nucléophile.

* Les réactions de substitution sont souvent accompagnées de réactions d'élimination [8] pouvant dans ce cas conduire au propène:



* La concentration en iodures est également un paramètre essentiel de cette réaction et de la formation de produits secondaires:

– si [iPrI] élevée: (dans le cas où [LiI] élevée)

on peut imaginer deux situations:

soit l'iodure d'isopropyle n'est pas entièrement consommé par le catalyseur mais est partiellement décomposé en propène, soit la substitution nucléophile est au moins aussi rapide que l'halolyse et l'iodure d'isopropyle est alors transformé quantitativement en isopropyl-cobalt.

La première hypothèse est vérifiée dans notre cas (cf: a).

- si [iPrI] faible: (dans le cas où [LiI] faible)

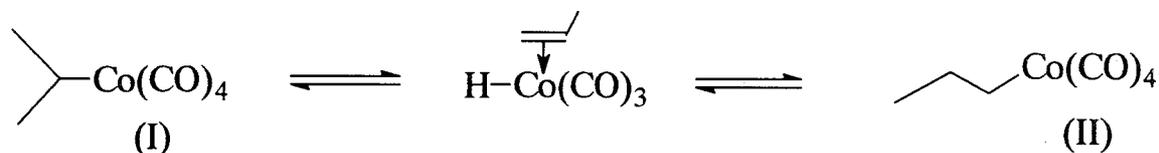
la substitution nucléophile est défavorisée au niveau du catalyseur et l'activité catalytique est ralentie.

Ce point est confirmé par les résultats obtenus (cf: chap. II, A, 2, c- essais 29 et 32).

c - Le devenir de l'isopropyl-cobalt.

L'isopropyl-cobalt est une espèce intermédiaire, produit de la substitution nucléophile mais substrat dans l'étape de carbonylation.

Une réaction compétitive de cette insertion de CO est la β -H élimination conduisant, par l'intermédiaire d'un complexe hydrure π -coordiné par le propène, au n-propyl-cobalt. Ceci peut expliquer la formation des produits linéaires:



Sur le complexe hydrure, un ligand de type CO peut se substituer au propène au niveau du centre métallique et libérer ainsi le propène dans la phase gazeuse; c'est une autre voie de formation de ce gaz mais c'est aussi par ce biais qu'il peut être réincorporé dans le cycle catalytique. [9] [10]

L'apport énergétique considérable, dû à la température très élevée de la réaction, est un élément favorisant ces réactions compétitives. En effet, Heck a montré que l'addition d'oléfine sur H-Co(CO)_4 est aisée à basse température et que la réaction n'est pas réversible. A haute température par contre il existe des équilibres entre les différentes formes I et II. [11]

Deux exemples sont très marquants:

- L'isomérisation de formiate de n-propyle conduit à un mélange d'acides plus enrichi en AIB qu'en ANB, proche de celui issu de l'isomérisation de HCO_2iPr . On peut supposer que les états de transition relatifs aux complexes iso et n-propyl-cobalt ne sont séparés que par une petite barrière énergétique et que l'intermédiaire branché est plus stable thermodynamiquement.

- Même si la quantité d'iodures initialement en solution est faible, qu'il ne se forme donc que peu d'iodure d'isopropyle et que ainsi la concentration en isopropyl-cobalt est réduite, la β -H élimination se produit sur le complexe. La température élevée de la réaction empêche tout contrôle du rapport iso/n par le biais des concentrations.

d - L'insertion de CO - influence de la pression.

Nommée ainsi par abus de langage, cette étape est en fait une migration de groupement alkyle sur le groupement carbonyle. Elle conduit à la formation d'un complexe acyle à 16 électrons et par la suite une nouvelle molécule de CO doit se ligander au complexe pour reformer une espèce à 18 électrons.

Bien que la stoechiométrie globale de la réaction d'isomérisation ne l'impose pas, cette étape du cycle montre la nécessité d'opérer sous une pression de CO. Au vu du mécanisme, son action ne se limite d'ailleurs pas à l'insertion, elle intervient aussi sur la stabilisation des espèces.

Ce rôle joué par le CO a été mis en évidence dans le cas de la réaction d'hydroformylation des oléfines, où le catalyseur H-Co(CO)_4 est stabilisé par le monoxyde de carbone vis-à-vis de la décomposition thermique. La pression partielle de CO est maintenue d'autant plus élevée que la réaction est conduite à haute température afin d'éviter la décomposition en cobalt métallique. [12]

* P_{CO} élevée.

Expérimentalement, dans la réaction d'isomérisation du formiate d'isopropyle, ce double rôle du CO n'est pas du tout vérifié: si $P > 25$ bar, la réaction est inhibée.

En fait, une valeur importante de la pression entraîne sans doute une saturation du centre métallique (18 électrons) et l'impossibilité de revenir à 16 électrons, empêchant ainsi les réactions au niveau du cycle catalytique.

Au niveau des résultats, les hypothèses se traduisent de la façon suivante: la production d'alcool et de propène augmente (l'iodure d'isopropyle est peu consommé par la substitution

nucléophile), le rapport iso/n diminue (la forme n-propyl-cobalt est stériquement favorisée, qu'elle se fasse via l'iodure d'isopropyle ou via le propène), la production d'esters augmente (les réactions entre les acides formés et l'isopropanol ou le formiate sont favorisées par rapport au cycle catalytique).

* P_{CO} faible.

Les faits expérimentaux sont en accord avec l'étude du cycle catalytique: l'insertion de CO n'est pas favorisée.

De ce fait, les β -H éliminations sont importantes, entraînant d'une part la libération de propène à partir du complexe hydrure, d'autre part la formation de composé linéaire en quantité non négligeable.

e – Influence de la NMP dans le cycle catalytique.

Comme décrit précédemment, le solvant est un élément essentiel et fait partie intégrante du mécanisme. [13]

Les essais réalisés montrent qu'une trop forte proportion de solvant fait chuter le rapport iso/n jusqu'à une valeur limite et qu'inversement, une trop faible quantité de NMP permet une augmentation de i/n mais une baisse des sélectivités totales et une orientation de la réaction vers les esters et la libération de propène.

Ces résultats peuvent s'expliquer au niveau du cycle catalytique, en considérant les interactions dues à la NMP.

* Si [NMP] faible:

– les espèces alkyl-cobalt formées sont moins stabilisées; l'isopropyl-cobalt est donc soit carbonylé, soit subit une β -H élimination conduisant plutôt à la libération de propène qu'à la formation de l'espèce linéaire.

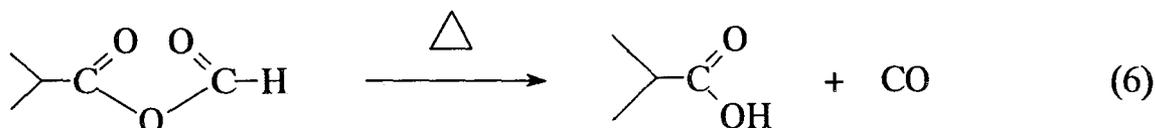
– la solvation des ions est moins importante, aspect défavorable à la substitution nucléophile et à l'halolyse (HCO₂iPr moins consommé via cette voie → transestérifications augmentent).

* Si [NMP] élevée:

– l'aspect électronique (solvation ou stabilisation des espèces) est très net car on n'observe pas de décomposition sous forme de propène. Les carbocations primaires et secondaires sont stabilisés et les isomérisations iso/n sont donc plus nombreuses.

f – La dernière étape du cycle catalytique.

Le formiate de lithium, formé lors de l'étape d'halolyse, vient attaquer l'acyl-cobalt pour conduire à un anhydride mixte et à la régénération du catalyseur (6):



Ici aussi le caractère dissociant de la NMP peut intervenir.

L'anhydride mixte n'a jamais été observé; c'est un composé instable thermiquement et il se décompose en acide + CO.

Conclusion

A première vue, l'étude du mécanisme d'isomérisation des formiates d'alkyle en acide carboxylique est très simple.

Cette remarque est valable dans le cas du formiate de méthyle car il ne peut pas conduire à plusieurs isomères. Ainsi, l'étude de l'influence des différents paramètres à chaque étape du cycle s'arrête à des questions de conversion, de stabilité du substrat ou d'ordre cinétique.

Dans le cas des formiates d'alkyle supérieurs, cette étude mécanistique est rendue très complexe; à chaque niveau du cycle catalytique la combinaison des différents paramètres de la réaction (solvant, P_{CO} , iodures) induit en plus des questions précédentes, des problèmes d'isomérisations et de réactions compétitives.

2 – Intervention au niveau des différentes étapes du mécanisme.

L'étude précédente a fait ressortir la difficulté d'augmenter le rapport iso/n à l'aide du système $\text{CoI}_2/\text{LiI}/\text{iPrI}/\text{NMP}/\text{CO}$. En effet, l'isomérisation du formiate de n-propyle conduit aux mêmes résultats indiquant un contrôle thermodynamique de la réaction par un tel système.

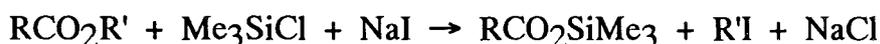
En le modifiant, cette partie expérimentale a pour but de favoriser certaines étapes du mécanisme afin de tenter d'améliorer la sélectivité en AIB.

a – L'halolyse.

Dans notre cas, cette réaction nécessite une température supérieure à 160°C.

Cette valeur limite peut être une entrave à toute amélioration éventuelle, par quelque moyen que ce soit, des autres étapes du cycle catalytique.

La littérature fournit un exemple de réaction réalisée à une température inférieure à 100°C:
[14]



Le véritable réactif est Me_3SiI . Instable, il est généré *in-situ* et réagit sur l'ester pour conduire à l'iodure d'alkyle et au carboxylate de triméthyl-silyl correspondant. [15]

Un essai réalisé à une température de 120°C donne les résultats suivants:

conv (%)	acides		esters		sélectivités (%)			autres
	sél (%)	i/n	sél (%)	i/n	iPrI	iPrOH	(iPr) ₂ O	
60	2,1	2,8	2,6	2,7	7,7	6,2	26,3	gaz

$\text{HCO}_2\text{iPr} = 250 \text{ mmol} - \text{NMP} = 100 \text{ mmol}$
 $\text{Me}_3\text{SiCl} = 34 \text{ mmol} - \text{NaI} = 34 \text{ mmol}$
 $P_{\text{CO}} = 25 \text{ bar} - T = 120^\circ\text{C} - t = 15\text{h}$

On observe effectivement la formation d'iodure d'isopropyle dès 120°C dans ces conditions. La production d'acides et d'esters, bien que orientée préférentiellement vers les produits branchés, est extrêmement faible.

La grosse quantité d'éther isopropylique présente dans le milieu laisse à penser que la substitution nucléophile se fait très difficilement au niveau du catalyseur: l'iodure d'isopropyle est transformé en alcool puis en éther (réactions facilitées par des solvants de type NMP). [5]

Une température trop faible ou une inhibition due aux dérivés silylés étaient deux raisons invoquées pour expliquer ce mauvais résultat.

D'autres tests ont donc été réalisés à 185°C.

Ils sont regroupés dans le tableau suivant. A titre de comparaison, des essais dits "classiques" ont été reportés.

essai n°	Me ₃ SiCl (mmol)	iodure (mmol)	conv (%)	acides		esters		sélectivités (%)		autres
				sél (%)	i/n	sél (%)	i/n	iPrOH	(iPr) ₂ O	
1	34	NaI: 34	100	92,7	1,47	-	-	-	7,3	-
2	0	LiI : 34	99	61,9	1,25	10,6	1,30	0,8		
3	0	LiI : 24 iPrI: 10	100	97,1	1,42	2,8	1,5	-	-	
4	20	LiI : 24	100	95,5	1,64	4,5	-	-	4,5	
5	0	LiI : 24	95	24,2	1,25	21,1	1,20	5,3	-	gaz
6	17	LiI : 12	90	27,9	2,29	38,9	1,88	5,0	14,4	gaz

HCO₂iPr = 250 mmol – NMP = 100 mmol
P_{CO} = 25 bar – T = 185°C – t = 15h

Ce tableau de résultats montre bien qu'une température élevée est nécessaire à la réaction d'isomérisation du formiate d'isopropyle et ce, même en présence de dérivés silylés.

Les performances de tels systèmes se font tout de même encore ressentir à 185°C; à quantité d'iodures égale, l'ajout de Me₃SiCl entraîne:

* une hausse de la sélectivité totale en acides et esters (avec une augmentation très nette du pourcentage d'acides)

* un accroissement du rapport iso/n

D'autre part, seulement 24 mmol de LiI combiné à Me₃SiCl (essai 4) donnent des sélectivités identiques à une réaction dans laquelle 24 mmol LiI + 10 mmol iPrI (essai 3) sont mises en oeuvre.

Cette voie semble toutefois limitée par le fait qu'une élévation notable du rapport iso/n se fait aux dépens de la sélectivité.

b – Modification de l'environnement du cobalt.

Dans l'étude mécanistique nous avons mis en relief l'importance des paramètres stériques et électroniques de la NMP au niveau des différentes étapes du cycle catalytique ainsi que leur influence sur la sélectivité.

L'idée est de modifier directement l'environnement électronique et stérique du cobalt par une action sur le métal, c'est à dire:

* en ajoutant des ligands libres dans le milieu

* en remplaçant CoI₂ par d'autres complexes du cobalt.

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous:

essai	catalyseur	ligand	conv	acides	
			(%)	sél (%)	i/n
1	CoI ₂	PEt ₃	100	82,4	1,35
2	CoI ₂	POPh ₃	100	99,0	1,46
3	CoI ₂	AsPh ₃	100	96,9	1,53
4	CoI ₂	(Ph ₂ P-CH ₂) ₂	100	100	1,51
5	CoI ₂	Ph ₂ P-(CH ₂) ₂ -AsPh ₂	100	96,9	1,41
6	CoI ₂	-	100	96,3	1,52
7	Co(NH ₃) ₅ Cl	-	100	99,3	1,50
8	[NEt ₄] ₂ CoI ₄	-	100	92,4	1,47
9	Co ₂ (CO) ₆ L ₂	-	100	90,6	1,35
		(L=AsPh ₃)			

HCO₂iPr = 280 mmol – NMP = 70 mmol
 cata = 0,3 mmol – LiI = 24 mmol – iPrI = 10 mmol
 P_{CO} = 25 bar – T = 185°C – t = 15h

Les modifications apportées au système sont sans conséquence remarquable sur les résultats, à quelque niveau que ce soit. Les conditions opératoires sont sans doute trop sévères pour que le ligand reste coordonné au métal.

c – L'insertion de CO.

Cr(CO)₆ est connu comme étant un promoteur de carbonylation dans la transformation de l'acétate de méthyle en anhydride acétique catalysée par le rhodium. [16]

Un seul essai a été réalisé avec le cobalt:

Cr(CO) ₆ (mmol)	conv (%)	acides		esters		iPrOH sél (%)	autres
		sél (%)	i/n	sél (%)	i/n		
0	100	97,1	1,42	2,8	1,50	–	–
1,5	100	41,6	1,77	2,6	2,7	2,1	gaz

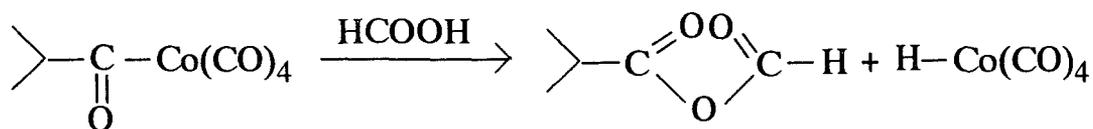
HCO₂iPr = 250 mmol – NMP = 100 mmol
 CoI₂ = 0,3 mmol – LiI = 24 mmol – iPrI = 10 mmol
 P_{CO} = 25 bar – T = 120°C – t = 15h

Au vu des résultats, Cr(CO)₆ contribue faiblement à la réaction de carbonylation (légère augmentation de i/n) mais désavantage sensiblement la sélectivité en acides.

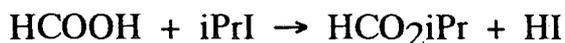
(Remarque: dans le cas du rhodium, le chrome agit sous la forme Cr(OAc)₃ et se condense sur l'iodure d'acétyle pour conduire à l'anhydride, étape que l'on ne retrouve pas avec le cobalt.)

d – La dernière étape du cycle catalytique.

L'objectif est d'accélérer la dernière étape du cycle (attaque de HCO₂Li sur l'acyl-cobalt) afin de déplacer tous les équilibres du cycle vers la formation de l'acyl-cobalt.



Or, l'ajout de HCO₂H ou HCO₂Li au sein du milieu réactionnel entraîne simplement la formation de formiate d'isopropyle, par réaction avec l'iodure d'isopropyle présent dans le milieu.



Cette opération est donc totalement défavorable au bon déroulement de la réaction d'halolyse et donc de la réaction d'isomérisation de HCO₂iPr.

Conclusion.

Les quelques études réalisées conduisent toutes à une unique conclusion: il est difficile de réunir des conditions favorables à la fois à un rapport iso/n élevé et à une bonne sélectivité globale de la réaction.

B - LE MILIEU REACTIONNEL AU COURS DU TEMPS.

Cette seconde partie a pour but une compréhension du déroulement effectif de la réaction par une analyse systématique du milieu réactionnel au cours du temps.

1 - Evolution de la composition du milieu au cours du temps.

a - Description.

Cette approche est réalisée dans les conditions standards (définies chap. II):

HCO₂iPr = 280 mmol

NMP = 70 mmol

CoI₂ = 0,3 mmol

LiI = 24 mmol

(HCO₂iPr/NMP = 4)

(HCO₂iPr/CoI₂ = 933)

(LiI/CoI₂ = 80)

iPrI = 10 mmol (iPrI/CO₂ = 33)
 P_{CO} = 25 bar (à froid)
 T° = 185°C

La réaction donne le résultat global suivant:

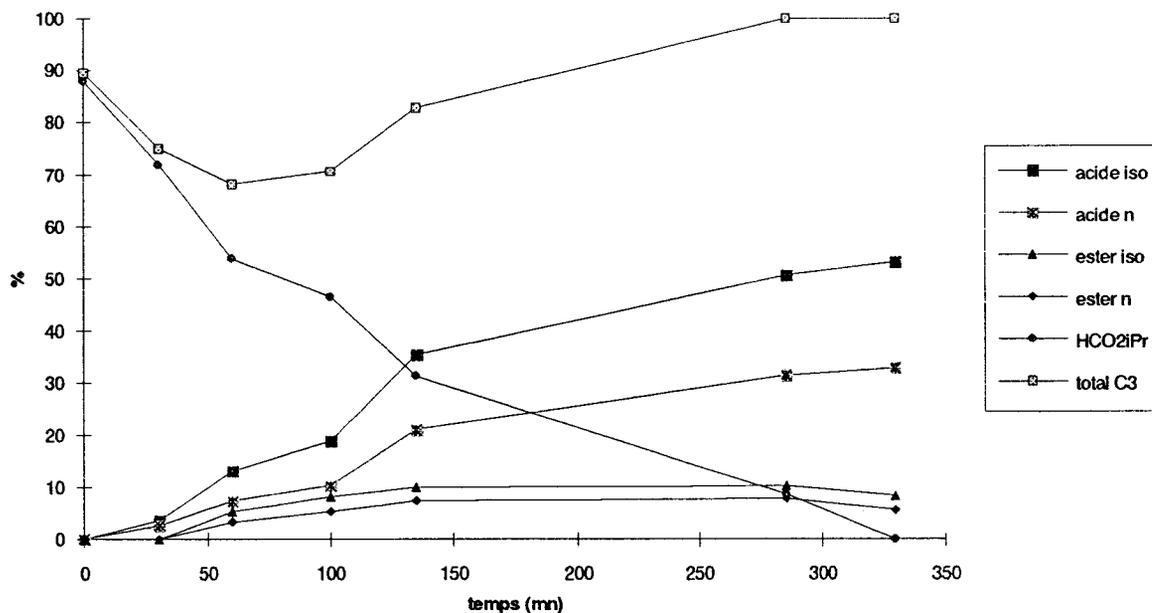
Conversion = 100%
 Sélectivité en acides = 86% i/n = 1,62
 Sélectivité en esters = 14% i/n = 1,5

L'analyse par chromatographie des différents échantillons est représentée sous forme de graphe. Il rend compte de l'évolution de la composition de la phase liquide au cours du temps.

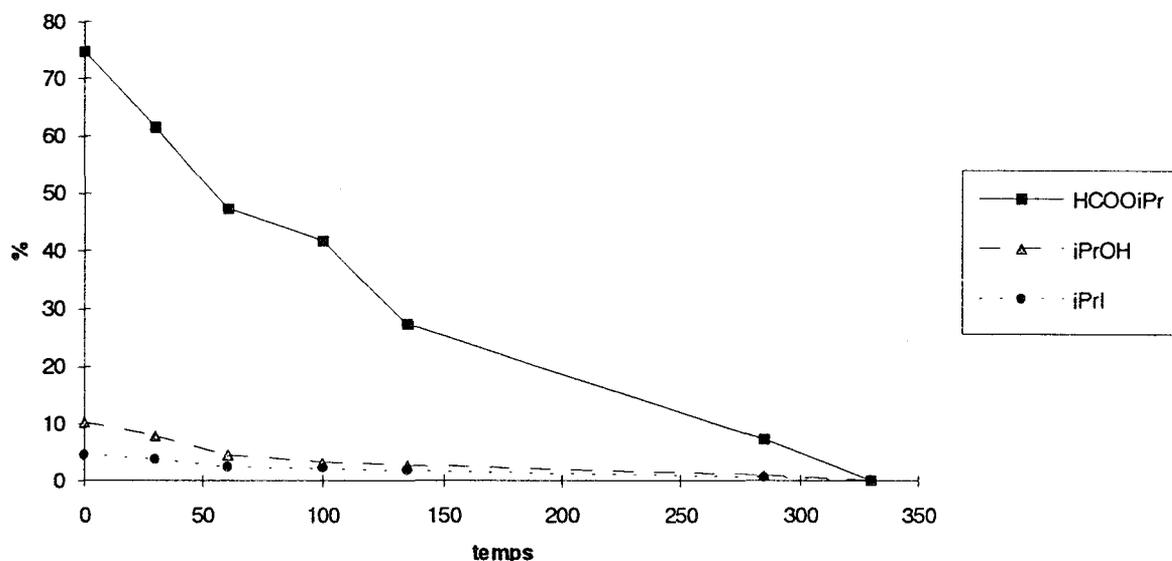
Légende:

acide = $\text{acide} \times 100 / (\text{HCO}_2\text{iPr} + \text{iPrI})_{\text{consommé}}$ (sélectivité)
 ester = $\text{ester} \times 100 \times 2 / (\text{HCO}_2\text{iPr} + \text{iPrI})_{\text{consommé}}$ (sélectivité)
 HCO₂iPr = $(\text{HCO}_2\text{iPr} + \text{iPrI})_{\text{consommé}} \times 100 / (\text{HCO}_2\text{iPr} + \text{iPrI})_{\text{initial}}$ (conversion)
 C3 total = $[\text{acide} + \text{ester} \times 2 + \text{iPrI} + \text{HCO}_2\text{iPr}] \times 100 / (\text{HCO}_2\text{iPr} + \text{iPrI})_{\text{initial}}$

NB: t=0 est défini comme étant l'instant où l'autoclave atteint une température de 185°C.



* Quel que soit l'instant considéré, les moles d'isopropanol et d'iodure d'isopropyle sont inclus dans celui de formiate d'isopropyle. On représente donc sur le graphique suivant les pourcentages réels des trois éléments en solution:



b - Etude du graphe.

* t < 1h:

Sur le graphe représentant la composition du milieu au cours du temps, on considère une première période d'environ 1 heure au bout de laquelle la conversion est très importante (45%), alors que la somme des produits formés ne représente qu'un tiers de ce qui a été consommé (il y a un déficit de plus de 30% en groupements isopropyle dans la phase liquide). Le reste des groupements propyle (iso et n) va donc enrichir la phase gazeuse; effectivement, la pression totale évolue de 40 à 55 bar.

L'analyse chromatographique de la phase gazeuse (après 1 heure de réaction) donne les résultats suivants:

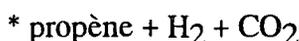
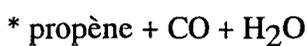
Gaz	% Chromatographique
CO	31
CO ₂	1
propène	67
H ₂ O	1

NB: * les pourcentages sont des données brutes, non corrigées par un étalonnage. Les analyses sont réalisées sur un chromatographe à détection par catharomètre, l'hydrogène n'étant pas détecté.

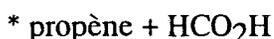
* l'analyse par Infra-Rouge de la phase gazeuse confirme ces résultats ainsi que la présence d'une faible quantité de propane.

Ces quatre composés ont également été mis en évidence dans la phase liquide.

Ainsi, ces résultats analytiques permettent de considérer une décomposition du formiate d'isopropyle sous forme de:



Mais la stoechiométrie nous donne la possibilité d'écrire une troisième décomposition:



Cette proposition est validée grâce à l'analyse par spectrométrie de masse de la phase liquide: des traces d'acide formique ont été trouvées.

Remarque: par une méthode chromatographique ce composé est difficilement détectable car il est partiellement décomposé sous forme de CO₂ et H₂ (sans doute dans l'injection).

Les conditions de la réaction rendent également possible les équilibres suivants: [17]



La réaction du gaz à l'eau (Water Gas Shift Reaction = WGSR) accompagne très souvent ces réactions de carbonylation. [18]

* t > 1h:

La production d'acides et d'esters augmente jusqu'à atteindre une sélectivité de 100%.

Ainsi, le nombre total de groupements propyl (iso et n) en phase liquide retrouve sa valeur initiale; le propène libéré dans la phase gazeuse réagit parallèlement au formiate pour conduire aux mêmes produits finaux.

c – Discussion.

Nous constatons que durant environ 1 heure il se forme une quantité importante de propène; on pourrait donc penser que cette période est nécessaire pour transformer la totalité du cobalt(II) inactif en cobalt(-I) actif et que, durant cette période, l'iodure d'isopropyle issu de la réaction d'halolyse est décomposé en propène.

En réalité, cette hypothèse est peu vraisemblable car : d'une part la mise en oeuvre d'un Co(-I) conduit aux mêmes résultats expérimentaux, d'autre part la littérature décrit la formation d'un Co(-I) à partir d'un sel de cobalt comme étant aisée dans ces conditions réactionnelles.

Il semble difficile de faire l'analogie avec l'étude mécanistique réalisée précédemment; c'est pourquoi nous avons cherché à mieux cerner la composition du milieu réactionnel à t=1h, temps au bout duquel la quantité de propène libérée est maximale.

2 – Reconstitution du milieu réactionnel à t=1h.

Pour ce faire, nous avons envisagé les trois décompositions possibles du formiate d'isopropyle et mis en oeuvre des mélanges de composition connue leur correspondant.

NB: D'après l'analyse chromatographique, il est plus vraisemblable que la décomposition du formiate soit multiple au sein du milieu; cependant, le manque d'informations quantitatives ne nous permet pas de les prendre en compte dans cette étude qui ne constitue qu'une approche.

a – Mise en oeuvre des différents essais.

Même si le temps de formation de l'espèce active est très court, (évolution de la réaction identique, que le précurseur catalytique soit un sel de cobalt (II) ou un Co (-I)), nous avons

préférée introduire directement une espèce réduite afin de s'affranchir totalement de ce temps de formation. Notre choix s'est porté sur $\text{PPNCo}(\text{CO})_4$, composé stable à l'air. [19]

Nous avons tout d'abord réalisé un essai standard (essai 0) avec $\text{PPNCo}(\text{CO})_4$ afin de définir la composition de la phase liquide à $t=1\text{h}$ (mélange L, qui sera le milieu réactionnel initial des différentes expériences).

(L):

- $\text{HCO}_2\text{iPr} = 162 \text{ mmol}$
- $\text{AIB} = 15 \text{ mmol}$
- $\text{ANB} = 10 \text{ mmol}$
- $\text{iPrI} = 8 \text{ mmol}$
- esters = 5 mmol
- $\text{PPNCo}(\text{CO})_4 = 0,3 \text{ mmol}$
- $\text{LiI} = 24 \text{ mmol}$
- $P_{\text{CO}} = 25 \text{ bar}$ (à froid)
- $T = 185^\circ\text{C}$

La description complète des trois essais correspondant aux trois décompositions probables est la suivante:

- * essai 1: (L) + 85 mmol $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ + 85 mmol HCO_2H
- * essai 2: (L) + 85 mmol $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ + 19 bar H_2 + 19 bar CO_2
- * essai 3: (L) + 85 mmol $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ + 85 mmol H_2O + 20 bar CO

b – Résultats.

Pour comparer les résultats des essais 1 à 3 avec ceux de l'essai 0, les acides et esters initialement introduits seront considérés comme des produits de la réaction.

Les trois cas évoqués ci-dessus donnent les résultats suivants:

essai	C_l	R_g	acides		esters		évolution de la pression	durée
n°	(%)	(%)	Rdt	i/n	Rdt	i/n	de $t=0$ à t final	
0	93,8	93,8	71,4	1,62	22,5	1,22	$t=0$ à $t=1\text{h}$: 49 b \rightarrow 55 b $t=1\text{h}$ à t final : 55 b \rightarrow 36 b	5h40
1	96,3	74,3	44,0	1,65	27,7	1,45	65 bar \rightarrow 50 bar	6h00
2	100	75,2	50,4	1,50	24,8	1,33	120 bar \rightarrow 100 bar	15h00
3	94,7	47,2	18,4	1,67	28,8	1,18	90 bar \rightarrow 40 bar	15h00

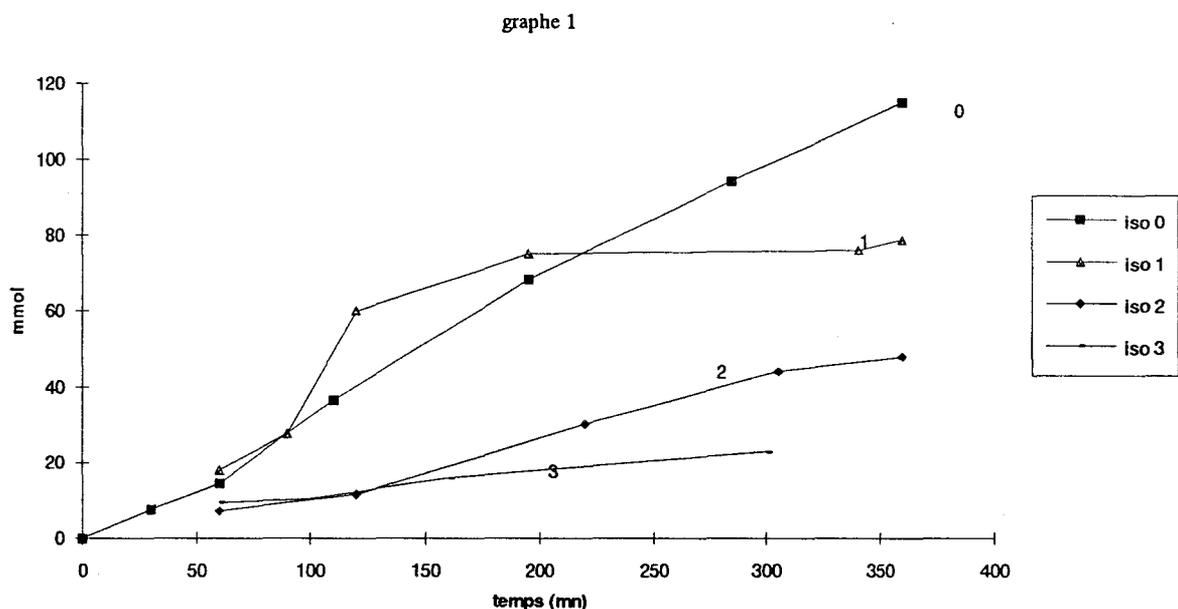
Rg= Rendement global par rapport à la somme des substrats initialement en phases gazeuse et liquide, soit le propène d'une part, le formiate d'isopropyle et l'iodure d'isopropyle d'autre part.

Cl= Conversion du substrat initialement dans la phase liquide, c'est à dire le formiate d'isopropyle et l'iodure d'isopropyle.

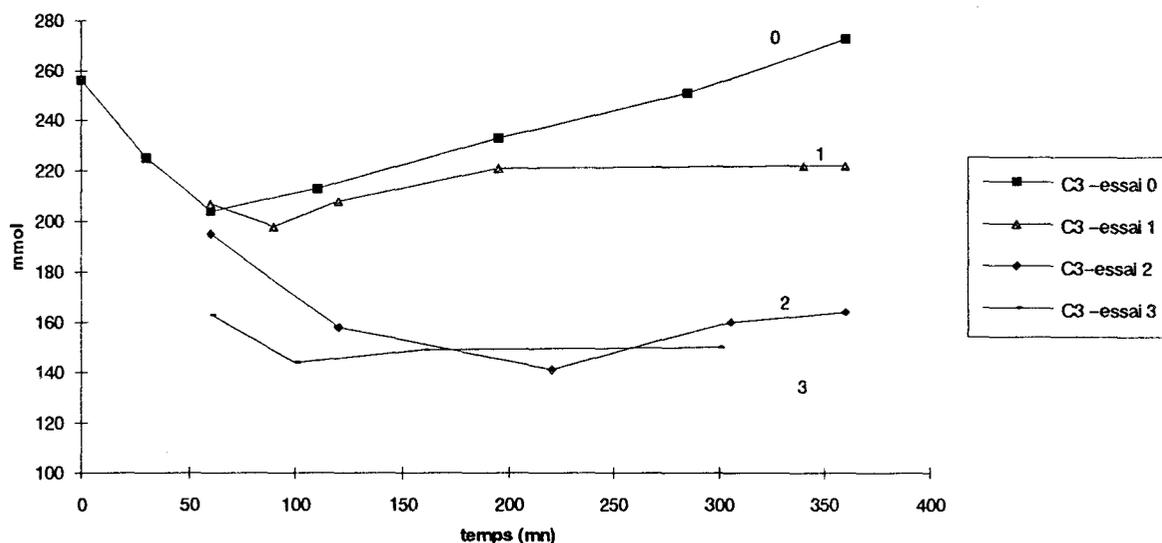
Quel que soit l'essai (1, 2 ou 3), aucun des résultats ne coïncide ni même ne se rapproche de ceux de l'essai 0. Bien que la conversion du formiate soit quasi totale, la réactivité du propène est faible.

Une certitude est que la décomposition en H_2 et CO_2 est peu vraisemblable (pression beaucoup trop élevée).

A l'aide des graphiques suivants, représentant la production d'acide isobutyrique (graphe 1) et la quantité de fragments propyle iso et n (graphe 2), nous allons visualiser les différences dans l'évolution de la composition de la phase liquide au cours du temps.



graphe 2



Au vu des graphiques, une décomposition unique du formiate paraît impossible.

Dans les trois essais, on observe une baisse des C3 en phase liquide. Ceci confirme que l'on ne se situe pas à "l'état d'équilibre" de l'essai 0 à $t=1h$. Le temps nécessaire pour atteindre un "état d'équilibre" varie suivant les essais et semble être fonction de la nature même du milieu (% de phase liquide et gazeuse initiale, caractère acido-basique...).

Essai 1:

Le cas de l'essai 1 est surprenant: d'une part on observe une faible baisse de C3 (semblant indiquer qu'on se situe proche de l'essai 0 à $t=1h$), d'autre part la production d'acides initiale est beaucoup plus rapide que dans l'essai 0 à $t > 1h$. Or, si on est voisin de la composition de l'essai 0 à $t=1h$, il n'y a aucune raison pour que la vitesse de réaction soit si différente.

En fait, on est peut-être loin de cette composition à $t=1h$ mais ceci est masqué par le fait que la production d'acides est due à la réaction de HCO_2H et du propène présents en grande quantité dans cet essai. L'hydrocarboxylation selon la voie $CH_3-CH=CH_2 / HCO_2H$ est peut être plus rapide que les autres réactions menant à l'acide isobutyrique. Si tel est le cas, et comme on n'observe pas de baisse de C3 mais qu'il y a une consommation de formiate, on est obligé d'admettre que ce formiate est en fait décomposé et que cette décomposition est compensée par la production d'acides via le mélange $CH_3-CH=CH_2 / HCO_2H$.

Le problème reste entier et difficile à résoudre. Néanmoins, il met en relief une autre possibilité d'accéder à l'acide isobutyrique.

Une étude plus complète de l'hydrocarboxylation sera reprise chapitre IV.

Essais 2 et 3:

L'allure des courbes est très différente de celles de l'essai témoin: la production d'acides est très faible et la réaction démarre par une baisse de C3 dans la phase liquide.

Le très mauvais résultat de l'essai 3 était très inattendu d'autant que l'hydrocarboxylation du propylène via l'eau et le monoxyde de carbone est décrite dans la littérature et que les analyses chromatographiques de l'essai 0 à t=1h montraient la présence d'eau.

Or, nous avons vu précédemment (chap. II) qu'une pression élevée inhibe la réaction d'isomérisation de HCO_2iPr en AIB.

Simplement afin de vérifier cet aspect, nous avons renouvelé l'essai 3 en fixant comme pression initiale non plus 45 bar mais 25 bar.

Le résultat final est excellent:

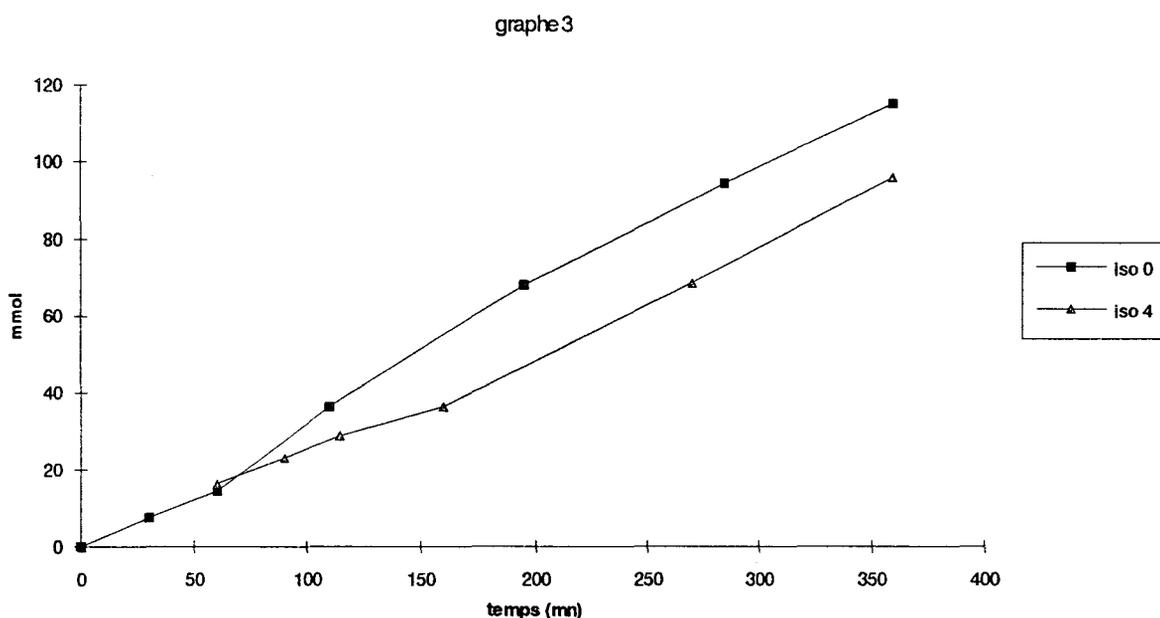
Conversion du substrat initialement dans la phase liquide (Cl) = 100%

Rendement global (Rg) = 98,8%

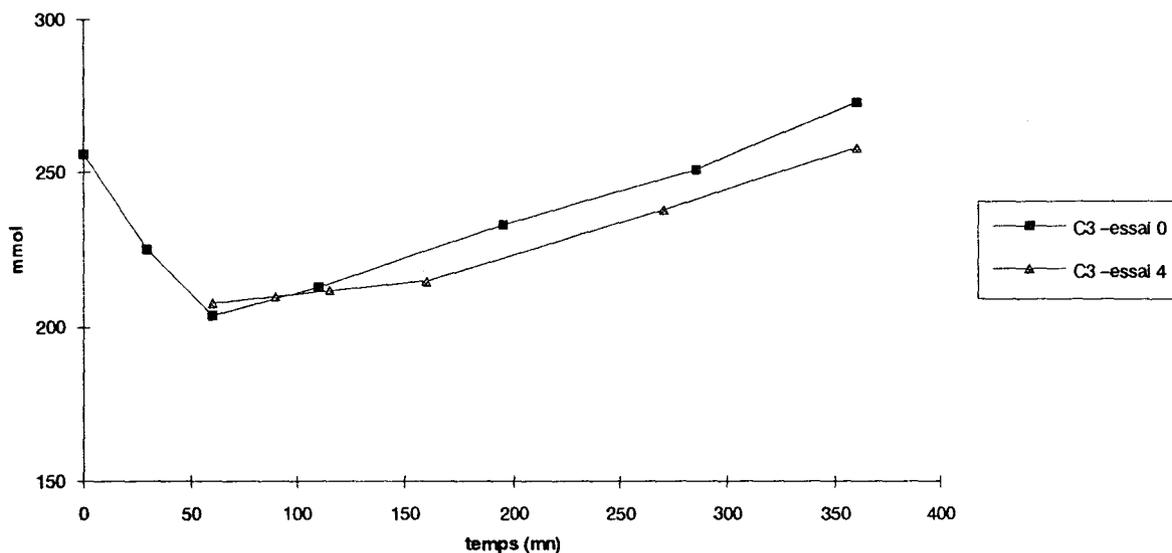
Rendement en acides = 91,1% i/n = 1,47

Rendement en esters = 7,6% i/n = 1,75

L'évolution de la phase liquide au cours du temps de cet essai est très proche de celle de l'essai 0 à t>1h: graphes 3 et 4 ci-dessous, décrivant respectivement la production d'acide isobutyrique et la quantité de C3 dans la phase liquide au cours du temps.



graphe 4



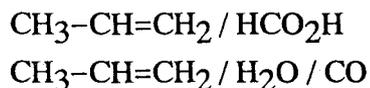
Ceci nous montre donc que dans des conditions adéquates, l'hydrocarboxylation peut être aussi performante que l'isomérisation du formiate d'isopropyle; elle présente l'intérêt d'être plus directe.

Il est tout de même étonnant que cette voie soit inhibée par une forte pression de CO car selon la littérature, la catalyse au cobalt nécessite une pression de l'ordre de 100 bar. [20] Cette contradiction nous laisse penser que la réaction s'est partiellement déroulée selon une voie non organométallique mais plutôt selon une réaction de type Koch.

Dans ce cas, de façon similaire à l'essai 1, même si HCO_2iPr est décomposé, ce phénomène est masqué par la production d'acides et d'esters à partir du propène.

Conclusion.

La période 0 - 1h de la réaction d'isomérisation du formiate d'isopropyle fait l'objet d'une décomposition partielle du substrat, majoritairement en deux systèmes:



Il semble que très peu d' $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ soit formé mais les équilibres existant entre ces différents systèmes rendent très difficile la définition exacte de la composition du milieu à $t=1\text{h}$.

Les tentatives faites afin de reconstituer le milieu réactionnel à $t=1h$ n'ont pas abouti mais ont permis de mettre en relief la possibilité d'accéder aux acides en s'affranchissant d'une étape de synthèse du formiate d'isopropyle. Ainsi l'hydrocarboxylation du propylène selon la voie H_2O / CO ou HCO_2H semble très intéressante et sera développée plus longuement chapitre IV.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III.

1. a. G. R. Steinmetz, *J. Mol. Catal.*, 26 (1984) 145.
b. J. Gauthier Lafaye, R. Perron, Y. Colleuille, *J. Mol. Catal.*, 17 (1982) 339–347.
2. G. Jenner, E. M. Nahmed, *J. Org. Chem.*, 407 (1991) 135–142.
3. a. J. Gauthier–Lafaye, R. Perron, Méthanol et carbonylation, Rhône Poulenc Recherches, Ed. Technip Paris, (1986) 150.
b. J. E. Mc Murry, G. B. Wong, *Syn. Commun.*, 2 (1972) 389–394.
4. F. Madaule–Aubry, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1966) 1456.
5. R. O. Hutchins, I. M. Taffer, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 1360–1362.
6. J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Ed., J. Wiley Publication, 896.
7. P. M. Maitlis, A. Fulford, *J. Org. Chem.*, 366 (1989) C20–C22.
8. I. Kovacs, F. Ungvary, J. F. Garst, *Organometallics*, 12 (1993) 389–396.
9. M. V. Mc Cabe, J. F. Terapane, M. Orchin, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 14 (1975) 281–284.
10. R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2779–2782.
11. R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4023–4027.
12. D. Commereuc, *Techniques de l'ingénieur, Traité Génie et Procédés chimiques, Catalyse de coordination*, J.1220–6.
13. G. Reichenbach, G. Bellachioma, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 519–521.
14. G. A. Olah, S. C. Narang, B. G. B. Gupta, R. Malhotra, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 1247–1251.
15. a. T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *J. Chem., Soc. Chem. Commun.*, (1978) 874–875.
b. M. Kolb, J. Barth, *Syn. Commun.*, 11 (1981) 763–767.
16. Brevet français 2 468 572, Halcon Res. et Dev. Co., (1979).
17. A. Aguilo, T. Horlenko, *Hydrocarbon processing*, (1980) 120–130.
18. K. Bittler, N. von Kütepow, D. Neubauer, H. Reis, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 7 (1968) 329–335.
19. *Inorganic syntheses*, vol. XV, 87.
20. P. Pino, F. Piacenti, M. Bianchi, *Organic syntheses via Metal Carbonyls*, Ed. by I. Wender and P. Pino, Vol. 2, J. Wiley Publication, 244.

CHAPITRE 4

ETUDE DE LA

REACTIVITE DU PROPENE

L'objet de cette quatrième partie est dans un premier temps l'étude de la réaction d'hydrocarboxylation du propylène grâce à deux systèmes:

- $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ d'une part
- HCO_2H d'autre part.

En effet, le chapitre 3 nous a donné la possibilité de mettre en évidence ces voies d'accès à l'acide isobutyrique, voies qui ne nécessitent pas de synthèse préalable du substrat, comme c'est le cas dans l'isomérisation du formiate d'isopropyle.

L'objectif n'est cependant pas d'optimiser les conditions expérimentales par une analyse systématique des différents paramètres; il est plutôt d'étudier la faisabilité de la réaction par le système catalytique mis au point précédemment afin de pouvoir comparer toutes les voies entre elles et analyser l'influence d'éléments communs (tels le propène et le système catalytique) sur les produits finaux de la réaction.

A - HYDROCARBOXYLATION DU PROPYLENE.

1 - Par $\text{H}_2\text{O} / \text{CO}$.

a - Essais préliminaires.

Ces essais ont pour but de souligner la nécessité de s'inspirer des essais réalisés précédemment (chapitre 3-B-2 / essais 1 et 2 repris ci-dessous) pour ce qui est de la composition des mélanges initiaux nécessaires au bon déroulement de la réaction par cette voie de synthèse .

NB: Le rendement global représente le rendement total de la réaction par rapport à la somme des substrats initialement présents dans les phases liquides et gazeuses.

essai	HCO ₂ iPr	propène	P CO	Rdt	Acides		Esters	
n°	(mmol)	(mmol)	(bar)	global (%)	Rdt (%)	i/n	Rdt (%)	i/n
1	160	85	25	98,8	91,1	1,47	7,6	1,75
2	160	85	45	47,2	18,4	1,67	28,9	1,18
3	0	280	25	8,7	2,4	1,22	3,1	0,96
4*	0	280	75	31,3*	4,3	1,47	1,7	1,5

[Co] = 0,3 mmol – NMP = 70 mmol – LiI = 24 mmol
n[H₂O] = n[propène] – T = 185°C – durée = 15h
essais 1 et 2: iPrI = 8 mmol – acides = 25 mmol – esters = 5 mmol
essais 3 et 4 : iPrI = 10 mmol
*: Rdt (iPrOH) = 24,9 %.

Il apparaît clairement qu'avec ce système catalytique, l'emploi de propène comme unique substrat ne rend pas la voie "hydrocarboxylation" très intéressante, les résultats finaux étant médiocres à tous les niveaux.

En revanche, la combinaison de propène et de formiate d'isopropyle provoque un accroissement très net des rendements. C'est donc cet aspect de la réaction qui sera approfondi par la suite.

Remarque: Contrairement aux indications de la littérature, une pression élevée de CO ne privilégie pas la formation des acides.

b – Minimisation de la quantité de formiate d'isopropyle.

L'étude est réalisée en maintenant constant le nombre total de moles (HCO₂iPr + propène) mais en diminuant progressivement la part de formiate.[1]

essai	HCO ₂ iPr	propène	Rdt	Acides		Esters	
n°	(mmol)	(mmol)	global (%)	Rdt (%)	i/n	Rdt (%)	i/n
5	100	200	81,8	65,3	1,30	16,5	1,25
6	50	250	76,1	50,9	1,18	21,9	0,99
7	25	275	86,0	61,7	1,20	21,0	1,11
8	10	290	11,4	3,0	1,16	2,8	0,83

[Co] = 0,3 mmol – NMP = 125 mmol – LiI = 24 mmol – iPrI = 10 mmol
n[H₂O] = n[propène] – T = 185°C – P_{CO} = 25 bar (à froid) – durée = 15h

NB: Au cours de la réaction, la pression totale (à 185°C) est maintenue à 35±5 bar.

La synthèse d'acide isobutyrique via le système H₂O/CO a ceci d'original qu'elle ne peut être réalisée sans l'adjonction d'un minimum de formiate d'isopropyle.

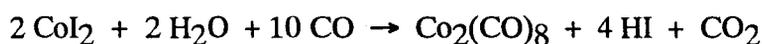
Quelles que soient les quantités de formiate d'isopropyle et de propène utilisées, le rendement total en acides et esters n'excède jamais 86%. En considérant ce rendement maximal, 25 mmol de formiate d'isopropyle semble être la dose minimale idéale à employer.

Le rapport iso/n est supérieur à ce que laissait supposer la littérature mais reste néanmoins inférieur à celui obtenu lors de l'isomérisation du formiate d'isopropyle.

c – Influence du formiate d'isopropyle.

Le rôle du formiate d'isopropyle dans cette réaction n'est pas connu.

Il est vraisemblable qu'il n'intervient pas au niveau de la génération de l'espèce catalytique qui ne nécessite que CoI₂, H₂O, CO: [2]



Afin d'essayer de cerner son rôle, nous l'avons remplacé par d'autres composés; notre choix s'est porté d'une part sur ses homologues, d'autre part sur l'isopropanol que l'on peut envisager comme étant un intermédiaire réactionnel car cet alcool est formé puis consommé au cours du temps.

essai n°	substrat associé au propène	Rdt global (%)	Acides		Esters	
			Rdt (%)	i/n	Rdt (%)	i/n
9	iPrOH	43,0	24,2	1,22	18,5	1,00
10	HCO ₂ Me	28,7	18,5	1,25	3,7	0,80
11	HCO ₂ Et	38,2	17,3	1,08	15,0	1,00
12	HCO ₂ iPr	86,0	61,7	1,20	21,0	1,11
13	HCO ₂ Bu	67,6	58,1	1,14	8,5	1,06

[Co] = 0,3 mmol – NMP = 125 mmol – LiI = 24 mmol – iPrI = 10 mmol
 substrat associé = 25 mmol – n[H₂O] = n[propène] = 275 mmol
 T = 185°C – P_{CO} = 25 bar (à froid) – durée = 15h

Ces essais ne permettent pas d'expliquer le rôle du formiate d'isopropyle.

Visiblement, on ne peut le considérer comme une simple source d'isopropanol car l'emploi de l'alcool conduit à des résultats nettement inférieurs. L'isopropanol détecté dans le milieu en cours de réaction résulte de la réaction entre le propène et l'eau. Il est carbonylé pour conduire à l'acide isobutyrique et peut donc être considéré comme un substrat compétitif du propène.

La réaction d'halolyse se fait plus rapidement sur les formiates d'alkyle légers; de plus, on ajoute la même quantité d'iodopropane dans tous les essais; on ne peut donc envisager un manque d'iodure covalent dans le milieu.

Comme seuls les formiates d'alkyle lourds (> HCO₂iPr) donnent de bons résultats, on peut supposer qu'ils agissent au niveau de la solubilité des gaz dans le milieu et non en tant que réservoir de monoxyde de carbone. En effet, si tel était le cas, les formiates d'alkyle plus légers devraient convenir également.

2 - Hydrocarboxylation du propène à l'aide de HCOOH.

La mise en oeuvre d'acide formique et de propène conduit aux résultats suivants:

essai	propène	NMP	Rdt	Acides		Esters		Rdt
n°	(mmol)	(mmol)	global (%)	Rdt (%)	i/n	Rdt (%)	i/n	HCO ₂ iPr
14	250	100	82,5	51,7	1,29	10,9	1,01	14,2
15	280	70	57,5	38,0	1,73	18,8	1,34	0,7

[Co] = 0,3 mmol – LiI = 24 mmol – iPrI = 10 mmol
 [HCO₂H] = [propène] – T = 185°C – P_{CO} = 25 bar (à froid) – durée = 3h30

Les rendements en acides et esters sont très moyens mais cette voie de synthèse permet d'arriver à un rapport iso/n supérieur à celui atteint grâce à l'isomérisation de HCO₂iPr dans des conditions expérimentales identiques (essai 15). Il est également largement plus élevé que ce que laissait supposer la littérature: les seules réactions catalysées par des complexes organométalliques conduisent à i/n < 1.

L'analyse de la composition du milieu réactionnel au cours du temps a mis en évidence la formation puis la consommation de formiate d'isopropyle. Alors que la quantité d'acides et d'esters augmente de façon linéaire, celle en formiate passe par un maximum après une heure de réaction et représente 25% du propène initial. Cette production de formiate n'est vraisemblablement pas catalysée par le cobalt.

En effet, la réaction de l'acide formique sur les oléfines est possible en absence de catalyseur acide et conduit avec d'excellents rendements à des esters qui sont des produits d'addition de type Markovnikov. [3]

Dans un premier temps, cette réaction est donc compétitive de l'hydrocarboxylation puis le formiate d'isopropyle devient substrat dans la réaction d'isomérisation catalysée par le cobalt.

Conclusion.

A ce niveau de l'étude, nous avons mis en évidence les similitudes et les interactions existant entre ces trois voies d'accès à l'acide isobutyrique:

- l'isomérisation du formiate d'isopropyle
- l'hydrocarboxylation du propylène par le mélange H₂O/CO
- l'hydrocarboxylation du propylène par HCOOH

Qu'ils soient produit ou substrat de la réaction, le propène et le formiate d'isopropyle sont les éléments communs à ces trois voies.

Le même système catalytique (CoI_2 / LiI / iPrI) peut être employé dans des conditions identiques de température et de pression et conduire dans tous les cas à un mélange d'acides et d'esters iso et n-butyriques avec une majorité de composé branché. Ce dernier point est d'autant plus inattendu qu'il n'est pas en accord avec la littérature.

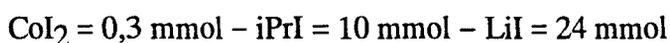
La présence de propène dans tous ces milieux soulève cependant un autre problème: est-il inerte chimiquement vis à vis de tous les composés formés?

B - ETUDE DE LA REACTIVITE DU PROPENE VIS-A-VIS DES PRODUITS DE LA REACTION.

Dans cette partie nous allons étudier les interactions éventuelles en cours de réaction entre le propène, présent quelle que soit la voie de synthèse, et les acides et esters iso et n-butyriques, produits finaux de la catalyse. Pour ce faire, nous avons imposé comme conditions opératoires (température, pression, solvant), celles requises pour l'isomérisation du formiate d'isopropyle.

1 - Cas du mélange propène / acides.

Les éléments du système catalytique, quand ils sont introduits, le sont également dans les conditions optimales définies pour l'isomérisation de HCO_2iPr , c'est à dire:



Les résultats sont les suivants:

essai	propène n° (mmol)	acide (mmol)	type de cata	mélange final (mmol)						
				AIB	ANB	IBIP	BIP	IBP	BP	
16	0	AIB: 300	CoI ₂ / LiI/ iPrI							Pas de réaction
17	200	AIB: 280	CoI ₂ / LiI/ iPrI	113	60	41	11	5	2	
18	200	AIB: 280	LiI/ iPrI	125	75	42	15	5	2	
19	200	AIB: 280	CoI ₂							Pas de réaction
20	200	AIB: 280	-							Pas de réaction
21	200	ANB: 280	CoI ₂ / LiI/ iPrI	73	114	6	35	3	6	
22	0	ANB: 280	CoI ₂ / LiI/ iPrI							Pas de réaction
23	200	ANB: 280	LiI/ iPrI	48	128	3	43	5	6	

NMP = 70 mmol - P_{CO} = 25 bar - T = 185°C - t = 15 h

Ce tableau montre que sans propène dans le milieu les acides iso et n-butyriques sont inertes vis-à-vis du système catalytique. (essais 16 et 22)

Par contre, en présence de propène, ce qui est toujours le cas dans les réactions d'isomérisation de HCO₂iPr ou d'hydrocarboxylation du propylène, les iodures seuls suffisent à modifier profondément la distribution des produits finaux. (essais 18 et 23)

Globalement il n'y a que peu ou pas de consommation de propène mais:

- chaque acide peut être transformé en son isomère
- des réactions directes entre les acides et le propène conduisent aux esters.

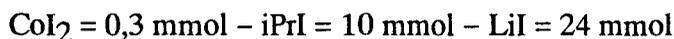
Le cobalt seul ne catalysant pas les réactions (essais 19 et 20), on peut donc admettre qu'il n'intervient en rien dans ces réactions.

Comme le nombre total de fragments propyle (iso et n) dans la phase liquide est inchangé, il est vraisemblable que si le propène réagit d'un côté, le substrat est partiellement décomposé par ailleurs.

Cette hypothèse est vérifiée par l'utilisation d'acide propionique au lieu d'AIB ou ANB: environ 30% du propène est incorporé sous forme d'acides iso et n butyriques essentiellement et la phase gazeuse est quant à elle enrichie en éthylène.

2 – Cas du mélange propène / esters.

Les éléments du système catalytique, quand ils sont introduits, le sont également dans les conditions optimales définies pour l'isomérisation de HCO₂iPr, c'est à dire:



La réactivité du propène vis-à-vis des esters est illustrée par des tests sur l'isobutyrate d'isopropyle (IBIP), ester majoritaire des réactions d'isomérisation de HCO₂iPr et d'hydrocarboxylation du propylène.

essai	propène n° (mmol)	IBIP (mmol)	type de cata	mélange final (mmol)					
				AIB	ANB	IBIP	BIP	IBP	BP
24	0	180	CoI ₂ / LiI/ iPrI	60	42	49	2		
25	200	180	LiI/ iPrI	25	18	80	11	3	2

NMP = 70 mmol – P_{CO} = 25 bar – T = 185°C – t = 15 h

Sans propène mais en présence du système catalytique, l'IBIP peut réagir selon la même voie que le formiate d'isopropyle dans la réaction d'isomérisation (halolyse puis carbonylation) pour conduire aux acides. (Cet aspect a d'ailleurs déjà été mis en évidence dans l'étude de l'isomérisation de HCO₂iPr – chapitre 2)

En présence de propène, les iodures seuls suffisent à transformer l'IBIP en esters isomères et acides.

Dans les deux cas, le nombre total de fragments propyle (iso et n) dans la phase liquide a diminué d'environ 40%, enrichissant la phase gazeuse en propène supplémentaire. Dans l'essai contenant le système catalytique complet (CoI₂ /iPrI/ LiI), ce phénomène peut partiellement s'expliquer par la décomposition en acide et propène des anhydrides issus de la dernière étape du cycle catalytique de carbonylation de l'IBIP, cette voie n'étant pas envisageable dans l'essai 25.

Conclusion.

Quelle que soit la composition première du milieu réactionnel en acides et esters iso et n-butyriques, la présence de propène et d'iodures suffit à la modifier profondément via des réactions de type Koch. Il paraît vraisemblable qu'après un temps de réaction suffisamment long, ces milieux réactionnels tendent vers une même composition finale.

Ces observations soulèvent également le problème de la contribution des iodures seuls dans la réaction d'hydrocarboxylation du propylène.

C - MISE EN EVIDENCE DES CHEMINS REACTIONNELS REELS CONDUISANT AUX ACIDES.

1 - L'hydrocarboxylation du propène par le système H₂O / CO.

Pour examiner l'influence des seuls iodures sur la réaction, nous allons comparer les résultats obtenus à partir de systèmes avec et sans cobalt.

essai	CoI ₂	LiI	iPrI	Rdt	iPrOH	Acides		Esters	
n°	(mmol)	(mmol)	(mmol)	global (%)	Rdt (%)	Rdt (%)	i/n	Rdt (%)	i/n
26	-	24	10	61,1	1,4	42,3	1,22	16,9	1,12
27	0,3	-	-	18,0	18,0	-	-	-	-
28	0,3	24	10	86,0	2,4	61,7	1,20	21,0	1,11

NMP = 125 mmol - HCO₂iPr = 25 mmol

n[H₂O] = n[propène] = 275 mmol - T = 185°C - P_{CO} = 25 bar (à froid) - durée = 15h

La comparaison entre ces essais montre que la majeure partie de la réaction se fait indépendamment du cobalt. Visiblement, on peut le considérer comme un promoteur de la réaction car son ajout permet une hausse des rendements.

Ces observations nous donnent à penser que le rapport iso/n, supérieur à ce que laissait envisager la littérature, et identique dans les deux essais, n'est pas déterminé par "la voie cobalt".

De telles conclusions soulèvent cependant de nouvelles questions:

* si les acides et esters sont les produits de réactions de type Koch (grâce à HI), pourquoi i/n n'est-il pas largement supérieur à 1?

* dans les réactions d'isomérisation du formiate d'isopropyle, les seuls iodures ioniques suffisent à générer une source de propène (décomposition de iPrI) ainsi qu'une source d'eau (HCOOH). Sachant que les conditions expérimentales (température, P_{CO} , solvant) sont identiques dans les réactions d'isomérisation et d'hydrocarboxylation, tous les éléments sont réunis pour que l'on puisse là aussi imaginer une production d'acides par une voie "sans cobalt". Qu'en est-il?

2 - Mise en évidence de l'inactivité du cobalt dans la réaction d'isomérisation du formiate d'isopropyle en acide isobutyrique.

La mise en oeuvre de formiate d'isopropyle dans les conditions optimales, sans CoI_2 , donne les résultats suivants:

essai	CoI_2	Conv	Acides		Esters	
n°	(mmol)	(%)	Sél (%)	i/n	Sél (%)	i/n
29	-	100	95,8	1,51	1,9	1,6
30	0,3	100	96,3	1,52	3,5	2,0

NMP = 70 mmol - HCO_2iPr = 280 mmol - LiI = 24 mmol - iPrI = 10 mmol
 T = 185°C - P_{CO} = 25 bar (à froid) - durée = 15h

Il n'apparaît aucune différence au niveau des résultats finaux, entre les essais avec et sans cobalt !

L'évolution de la pression au cours du temps est identique elle aussi, indiquant une décomposition partielle du formiate d'isopropyle pendant la première heure de réaction (P augmente) puis la réincorporation de tous les fragments propyle au sein de la phase liquide (P diminue).

Dans le cas de la réaction d'isomérisation du formiate d'isopropyle, le cobalt n'est même pas un promoteur de la réaction; la voie unique permettant de synthétiser l'acide isobutyrique ne nécessite pas de cobalt !

A ce niveau de l'étude, il se pose un nouveau problème: peut-on considérer les iodures comme seuls responsables de la réaction d'isomérisation du formiate d'isopropyle ou doit-on envisager la participation de l'acier composant l'autoclave?

3 - Participation de l'autoclave dans la réaction d'isomérisation de HCO_2iPr .

Toutes les parties composant l'autoclave (corps, tête, puits thermométrique, tube de prélèvement, pales d'agitation) ont été usinées en acier inoxydable (Fe, Ni, Cr, Mo).

La reproduction de l'essai sans catalyseur décrit précédemment (essai 29), dans un gobelet de téflon inséré dans le corps de l'autoclave, a conduit à des résultats identiques. Les parties plongeant dans la solution (pales d'agitation, puits thermométrique...) sont très attaquées par les iodures; on ne peut donc conclure quant à la participation éventuelle de l'acier dans la réaction.

Il s'avère nécessaire de s'affranchir totalement de toute surface en acier. Ceci est réalisé par un chemisage complet du corps et de la tête de l'autoclave avec du teflon, ainsi que le remplacement des pales d'agitation par des pièces analogues en téflon.

Cette action a cependant pour inconvénient d'empêcher tout prélèvement en cours de réaction. Aussi, nous baserons nous sur la valeur de la pression pour le suivi de la réaction.

Un test sans catalyseur, en autoclave "téflonné", conduit aux résultats suivants:

essai	Conv	Acides		Esters		iPrI (%)	autres
		Sél (%)	i/n	Sél (%)	i/n		
n°	(%)	Sél (%)	i/n	Sél (%)	i/n	(%)	
31	45,4	7,2	1,2	4,1	1,1	9,9	propène

NMP = 70 mmol – HCO₂iPr = 280 mmol – LiI = 24 mmol – iPrI = 10 mmol
T = 185°C – P_{CO} = 25 bar (à froid) – durée = 4h

Cet essai illustre fort bien la participation de l'acier de l'autoclave en tant que catalyseur de la réaction d'isomérisation du formiate d'isopropyle en acide isobutyrique.

La mise en oeuvre d'iodures seuls entraîne une faible isomérisation du substrat en acides mais une forte décomposition sous forme de propène (la pression augmente linéairement de 5 bar par heure).

Il faut cependant souligner que les iodures sont nécessaires à la catalyse car sans eux, les conversions et sélectivités sont exécrables. (cf: chapitre 2)

Conclusion.

La mise en évidence de l'inactivité du cobalt dans la réaction d'isomérisation du formiate d'isopropyle puis de la participation de l'autoclave au niveau de la catalyse entraîne de nouvelles interrogations:

- * Quel est le véritable catalyseur de la réaction?
- * Qu'en est-il dans la réaction d'hydrocarboxylation du propylène?
- * Quel est le rôle des iodures?

L'étude qui suit (chapitre 5) va sans doute nous aider à répondre à toutes ces questions et à expliquer certains aspects de la réaction comme la décomposition initiale du formiate d'isopropyle.

Mais afin de bien comprendre comment on a pu être leurré de cette façon, il faut bien voir que les essais préliminaires sans catalyseur avaient donné des résultats très faibles au niveau de l'isomérisation de HCO_2iPr . En les reconsidérant, on s'aperçoit qu'en fait le taux d'iodures aussi était bas dans tous ces tests et que c'est donc ce manque d'iodures et non le manque de cobalt qui a entraîné ces mauvais résultats. La suite des essais nous avait amené à augmenter la quantité d'iodures en présence de cobalt. Comme les résultats étaient très encourageant, nous avons cherché à améliorer le système catalytique sans pour autant reconsidérer des essais sans catalyseur; en effet, rien (ni la littérature, ni les essais préliminaires) ne laissait entrevoir un tel concours de circonstances, et ce d'autant que le seul brevet traitant de l'isomérisation de HCO_2iPr préconisait un catalyseur à base de cobalt.

Cette mise en évidence de l'inactivité permet d'autre part de comprendre pourquoi les résultats n'étaient pas ou peu influencés par des variations aussi bien qualitatives que quantitatives du cobalt. (cf: chapitre 2)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV.

1. P. Pino, F. Piacenti, M. Bianchi, Organic syntheses via metal carbonyls, Ed. Wender et Pino, John Wiley–New York, 2 (1977) 242.
2. K. Weissermel, H. J. Arpe, Chimie organique industrielle, "Principaux produits de base et intermédiaires", Ed. par Masson, 161.
3. A. Aguilo, T. Horlenko, Hydrocarbon processing, (1980) 120–130.

CHAPITRE 5

RÔLE DE L'AUTOCLAVE AU

NIVEAU DE LA CATALYSE

L'objectif de ce chapitre est de reconsidérer toute l'étude réalisée jusqu'à présent, essentiellement au niveau de la réaction d'isomérisation du formiate d'isopropyle.

La détermination du vrai catalyseur sera suivie d'essais destinés à retrouver des résultats au moins égaux à ceux obtenus à partir d'un essai que l'on décrivait jusqu'alors comme standard (conditions optimales chapitre 2).

Nous vérifierons si ces conditions peuvent toujours être considérées comme optimales ou s'il est possible de les améliorer encore.

Par ailleurs, nous tacherons:

- * de mieux comprendre le rôle des iodures.
- * de valider (ou non) certaines explications ou conclusions apportées dans les chapitres 2 et 3, relatives à l'optimisation et à l'approche mécanistique.
- * d'expliquer certains points obscurs concernant l'évolution du milieu au cours du temps.
- * de retrouver les résultats de la réaction d'hydrocarboxylation.

A – LA CATALYSE : PAR QUEL METAL ?

Afin de déterminer quel type de catalyseur est réellement actif dans la réaction d'isomérisation du formiate d'isopropyle, nous avons réalisé deux études:

* d'une part, nous avons cherché quel métal était réellement impliqué dans la réaction, en testant les différents composants de l'acier.

* d'autre part, nous avons jugé bon de vérifier l'activité d'autres métaux considérés jusqu'alors comme actifs (cf: chapitre 2 – A 1 b).

Rem: Par souci de comparaison, tous les essais ont été réalisés dans les conditions optimales décrites chapitre 2, en utilisant bien sûr l'autoclave entièrement téflonné décrit précédemment. Seule la quantité de catalyseur a été arbitrairement fixée supérieure à 0,3 mmol.

1 - Catalyse par les différents composants de l'acier.

L'acier inoxydable est essentiellement composé de métaux des groupes VIA et VIII. Des sels de ces métaux sont utilisés.

Cata	Conv (%)	Durée	Acides		Esters		iPrI Sél (%)	autres
			Sél (%)	i/n	Sél (%)	i/n		
FeI ₂	49,1	2h00	4,1	1,32	4,1	1,30	9,3	propène
NiI ₂	95,8	6h00	70,8	1,46	25,4	1,59	3,4	-
Mo(CO) ₆	100	1h00	71,7	0,77	12,2	0,92	4,4	propène
Cr(CO) ₆	57,5	6h00	10,7	0,53	7,0	0,81	13,5	propène
-	45,4	4h00	7,2	1,20	4,1	1,10	9,9	propène

cata = 0,3 mmol - Lil = 24 mmol - iPrI = 10 mmol
NMP = 70 mmol - HCO₂iPr = 280 mmol
P_{CO} = 25 bar - T = 185°C

Le nickel et le molybdène sont actifs dans la réaction d'isomérisation du formiate d'isopropyle en acide isobutyrique mais seul l'emploi de nickel conduit à des résultats (sélectivité et rapport iso/n) proches de ceux obtenus lors de l'étude sur "la catalyse au cobalt".

En effet, le molybdène privilégie largement la formation des composés linéaires. L'activité de ce métal n'est d'ailleurs pas décrite dans ce type de réaction. En général, il est utilisé en tant que promoteur dans diverses réactions:

* synthèse de l'acide acétique catalysée par le nickel. [1]

* carbonylation de l'acétate de méthyle en anhydride acétique catalysée par le rhodium ou le nickel. [2] [3]

Remarque: Les temps de réaction, relativement différents d'un essai à l'autre, ont été fixés en fonction de l'évolution de la pression totale au cours du temps. Ici, pour nous, c'est le seul indice de l'avancement d'une réaction puisque tout prélèvement intermédiaire est impossible dans l'autoclave téflonné

On peut rappeler que l'analyse des essais "au cobalt" (cf: chapitre 3) avait montré une augmentation de pression de 40 à 55 bar au cours de la première heure de réaction puis une baisse progressive jusqu'au temps final.

A titre d'exemple, analysons l'évolution de la pression dans ces exemples.

Cata	Durée	Evolution de la pression	Remarques
FeI ₂	2h00	43 à 70 bar	augmentation brutale de la pression indiquant une forte décomposition
NiI ₂	6h00	t=0 à t=1h: 44 à 48 bar t=1h à t=6h: 48 à 40 bar	augmentation puis baisse + ou – rapide, indiquant qu'il y a eu décomposition sous
Mo(CO) ₆	1h00	t=0 à t=20mn: 40 à 45 bar t=20mn à t=1h: 45 à 38 bar	forme de propène puis réincorporation des fragments propyl dans la phase liquide.
Cr(CO) ₆	6h00	40 à 80 bar	la pression augmente régulièrement au delà
-	4h00	47 à 80 bar	de celle observée dans les essais au cobalt

Le suivi de la pression au cours du temps est donc un indice très fiable de l'avancement d'une réaction.

2 – Catalyse par différents métaux du groupe VIII.

Nous avons repris des essais avec des métaux qui avaient initialement été considérés comme de bons catalyseurs de la réaction. (cf: chap 2 – A 1 b)

Cata	Conv (%)	Durée	Acides		Esters		iPrI Sel (%)	autres
			Selec (%)	i/n	Selec (%)	i/n		
Rh(acac) ₃	89,3	3h30	57,5	0,61	26,4	0,58	12,7	
PdCl ₂	85,0	3h00	7,5	0,95	10,8	1,00	8,3	propène
CoI ₂	46,5	4h00	3,8	1,22	2,7	1,24	18,1	propène
-	45,4	4h00	7,2	1,20	4,1	1,10	9,9	propène

cata = 0,3 mmol – LiI = 24 mmol – iPrI = 10 mmol
NMP = 70 mmol – HCO₂iPr = 280 mmol
P_{CO} = 25 bar – T = 185°C

Seul le rhodium est réellement actif. C'est le seul essai dans lequel la pression augmente pendant une heure puis diminue ensuite; les autres métaux sont très peu actifs et les décompositions sous forme de propène sont importantes.

Avec le rhodium, les pourcentages d'acides et d'esters linéaires sont prépondérants; en autoclave non téflonné, son utilisation ainsi que celle de palladium avait conduit à des rapports iso/n >1. Là aussi, l'activité du nickel dominait largement.

Toute une étude doit donc être consacrée à la **catalyse au nickel**.

Remarque:

L'analyse chromatographique des différents mélanges réactionnels indique la présence non négligeable d'iodure d'isopropyle. La sélectivité en ce composé est de l'ordre de 10 à 20% quand le métal est inactif et inférieur à 5% quand le catalyseur est opérationnel.

En fait, quand il n'est pas consommé dans le cycle catalytique, il s'accumule jusqu'à un certain taux puis est décomposé sous forme de propène.

Quand le catalyseur est actif, l'iodure d'isopropyle constitue une espèce intermédiaire, d'où une concentration faible dans le milieu à l'état stationnaire.

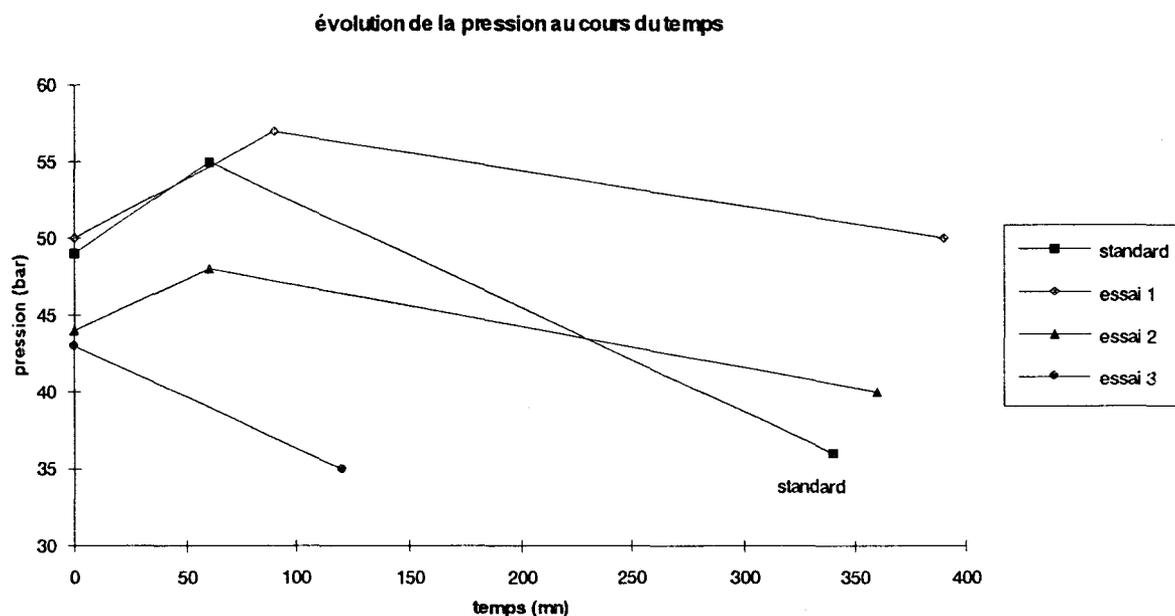
B - LA CATALYSE AU NICKEL DANS L'ISOMERISATION DE HCO₂iPr.

1 - Approche quantitative.

L'objet de cette partie est de trouver la quantité de nickel à utiliser afin de reproduire un essai que l'on considèrerait comme standard (catalyse au cobalt en autoclave non téflonné).

essai n°	NiI ₂ (mmol)	Durée	Conv (%)	Acides		Esters		iPrI Sél (%)
				Sél (%)	i/n	Sél (%)	i/n	
1	1	6h30	94,0	58,3	1,40	28,7	1,53	3,4
2	1,5	6h00	95,8	70,8	1,46	25,4	1,59	3,4
3	2,5	2h00	81,1	52,1	1,63	32,6	1,45	5,0

LiI = 24 mmol - iPrI = 10 mmol
 NMP = 70 mmol - HCO₂iPr = 280 mmol
 P_{CO} = 25 bar - T = 185°C



Parmi les trois tests, l'essai n°2 (emploi de 1,5 mmol de Ni) présente les caractéristiques les plus proches (évolution de la pression, conversion) d'un essai "au cobalt" dans les conditions optimales.

C'est cette quantité de nickel qui sera utilisée par la suite.

2 - Influence de la variation de la quantité de nickel.

L'observation de l'évolution de la pression dans ces essais est très révélatrice:

Si une faible quantité de nickel (1 mmol) est introduite dans le milieu, la pression augmente en premier lieu pendant une durée de 1h30, puis diminue.

Si par contre 2,5 mmol de nickel sont employées, la pression diminue dès le début de la réaction.

Dans tous les cas, la pression finale est inférieure ou égale à la pression initiale ($t=0$). Il est donc vraisemblable que pendant la période de chauffe la phase gazeuse soit enrichie en propène.

On peut envisager que pendant la période de chauffe et même en début de réaction, l'étape d'halolyse est très déplacée vers la formation de formiate de lithium (car les concentrations en HCO_2iPr et LiI sont élevées). La quantité d'iodure d'isopropyle dans le milieu est trop importante pour qu'il puisse être entièrement consommé par le catalyseur et il est donc partiellement décomposé sous forme de propène.

La production de propène étant supérieure à ce qui peut être consommé, la pression augmente. Plus il y a de catalyseur dans le milieu et plus rapidement on atteint un état d'équilibre où la consommation de propène par le catalyseur est au moins équivalente à sa production (valeur maximale de la pression).

La pression diminue lorsque la consommation de propène est supérieure à sa production (cas de l'essai n°3).

On peut imaginer qu'en présence d'une proportion très importante de catalyseur, tout l'iodure d'isopropyle serait consommé par le catalyseur et qu'il n'y aurait pas de contribution de la voie "propène" à la réaction.

Dans ces trois essais, le rapport iso/n augmente avec la quantité de catalyseur, c'est à dire lorsque la participation à la réaction de la voie hydrocarboxylation diminue. Ceci nous laisse envisager une mauvaise sélectivité en acide isobutyrique dans la réaction d'hydrocarboxylation.

3 – Dosage du nickel "extrait" de la paroi du réacteur.

Le dosage de la quantité de nickel effectivement arrachée de l'autoclave dans chacun des essais relatifs aux chapitres 1 à 4 a été réalisée par absorption atomique.

Après un test à blanc en autoclave non téflonné, dans les conditions optimales définies chapitre 2, les solvants et produits de la réaction ont été entièrement éliminés par une évaporation sous pression réduite. Le résidu a quant à lui été dissous dans une solution aqueuse diluée d'acide nitrique.

L'analyse conduit au résultat suivant:

$$0,6 \text{ mmol} < \text{Nickel "arraché"} < 0,7 \text{ mmol}$$

On peut considérer ce résultat comme étant une valeur par défaut du fait des pertes éventuelles lors des différentes manipulations ou de l'élimination inévitable de nickel sous forme de nickel tétracarbonyle lors du dégazage de l'autoclave.

L'ordre de grandeur est tout de même en accord avec la valeur déterminée précédemment grâce à l'approche quantitative en autoclave téflonné (1,5 mmol). Il faut admettre que sur environ 250 essais, l'autoclave a perdu au minimum 10g de nickel.

Si on estime que ces 10g sont proportionnels à la quantité de nickel incorporée dans l'acier, un pourcentage identique de tous les autres éléments a du être enlevé.

Si on considère les remplacements multiples des puits thermométriques et des tubes de prélèvements, ainsi que l'état de surface du corps de l'autoclave, tout ceci est très vraisemblable.

4 - Nature du nickel.

Une courte étude donne les résultats suivants.

essai	[Ni]	Conv	Acides		Esters	
			Sél (%)	i/n	Sél (%)	i/n
4	Ni	100	94,1	1,49	5,9	1,67
5	NiI ₂	100	98,6	1,48	1,4	1,50
6	L ₂ NiCl ₂	100	98,1	1,18	1,9	1,55

[Ni] = 1,5 mmol - LiI = 24 mmol - iPrI = 10 mmol
NMP = 70 mmol - HCO₂iPr = 280 mmol
P_{CO} = 25 bar - T = 185°C - durée = 15h
L₂ = 1,3 bis dppb

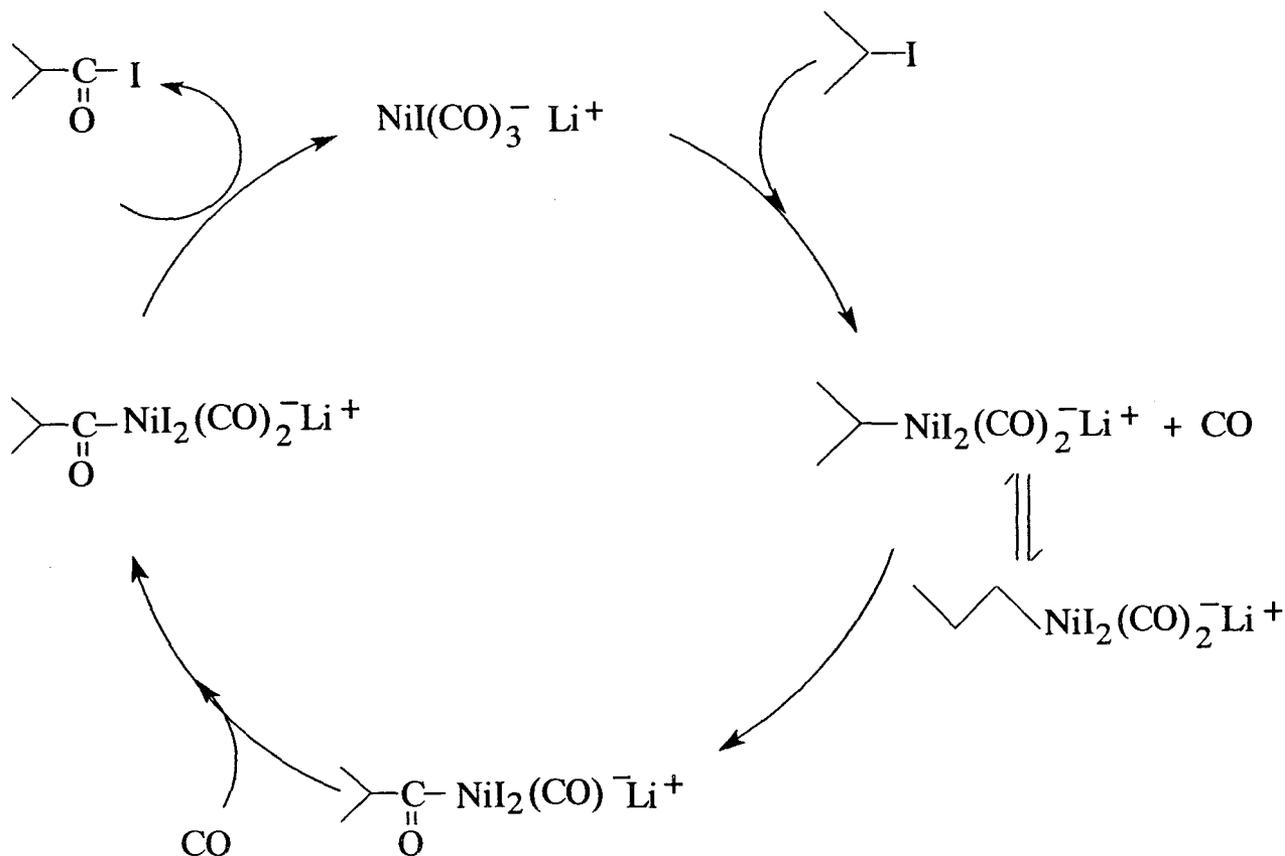
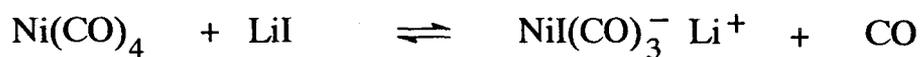
La sélectivité en acides et esters semble peu influencée par le type de nickel; ce dernier peut être chargé sous n'importe quelle forme.

Le rapport iso/n est légèrement meilleur avec un nickel peu encombré.

5 - Le cycle catalytique.

La carbonylation du méthanol en acide acétique catalysée par le nickel peut être réalisée dans la NMP, en présence de CH₃I, LiI, sous environ 60 bar de CO, à 150°C. Le nickel peut être introduit sous n'importe quelle forme. L'étude mécanistique a conduit à la proposition d'un cycle catalytique proche de celui actuellement admis pour le rhodium dans le cas du procédé Monsanto.

En nous inspirant de cette analyse, nous pouvons envisager l'écriture d'un mécanisme réactionnel dans le cas de l'isomérisation du formiate d'isopropyle en acide isobutyrique.



L'addition oxydante de l'iodure d'isopropyle sur l'espèce active Ni(CO)_3^- est suivie de l'insertion de monoxyde de carbone. L'élimination réductrice finale permet de récupérer le catalyseur en formant l'iodure d'isobutyryle. Ce dernier réagit avec le formiate de lithium issu de la réaction d'halolyse pour conduire à l'anhydride mixte formique/isobutyrique instable dans les conditions de la réaction. Il se décompose pour donner l'acide isobutyrique.

Les différences entre ce mécanisme et celui décrit dans le cas d'une catalyse au cobalt résident:

* dans l'étape conduisant à l'alkyl-métal:

dans le cas du cobalt, c'est une substitution nucléophile alors qu'avec le nickel, une addition oxydante sur un complexe saturé est proposée; un ligand L doit nécessairement se dissocier du complexe: ici, c'est le CO, ce qui peut expliquer l'inhibition due à une pression trop élevée.

* dans l'étape permettant de régénérer l'espèce catalytique:

dans le cas du cobalt, le formiate de lithium vient réagir directement au niveau du complexe métallique alors qu'avec le nickel, il y a élimination réductrice d'iPrCOI.

Conclusion.

Cette approche a permis de mieux cerner les aspects quantitatifs et qualitatifs du vrai catalyseur: *le nickel*, et de proposer une base pour l'étude et l'optimisation de tout le système catalytique, à savoir l'emploi de 1,5 mmol de NiI₂.

C – OPTIMISATION DE LA REACTION D'ISOMERISATION DU FORMIATE D'ISOPROPYLE EN ACIDE ISOBUTYRIQUE.

L'objectif de cette troisième partie n'est pas de refaire une étude très détaillée de tous les paramètres de la réaction. Il est plutôt de s'appuyer sur les résultats apportés lors de l'étude du "système à base de cobalt" (chapitre 2) et de procéder à une exploration large des différentes variables afin de s'assurer de la validité de ces résultats.

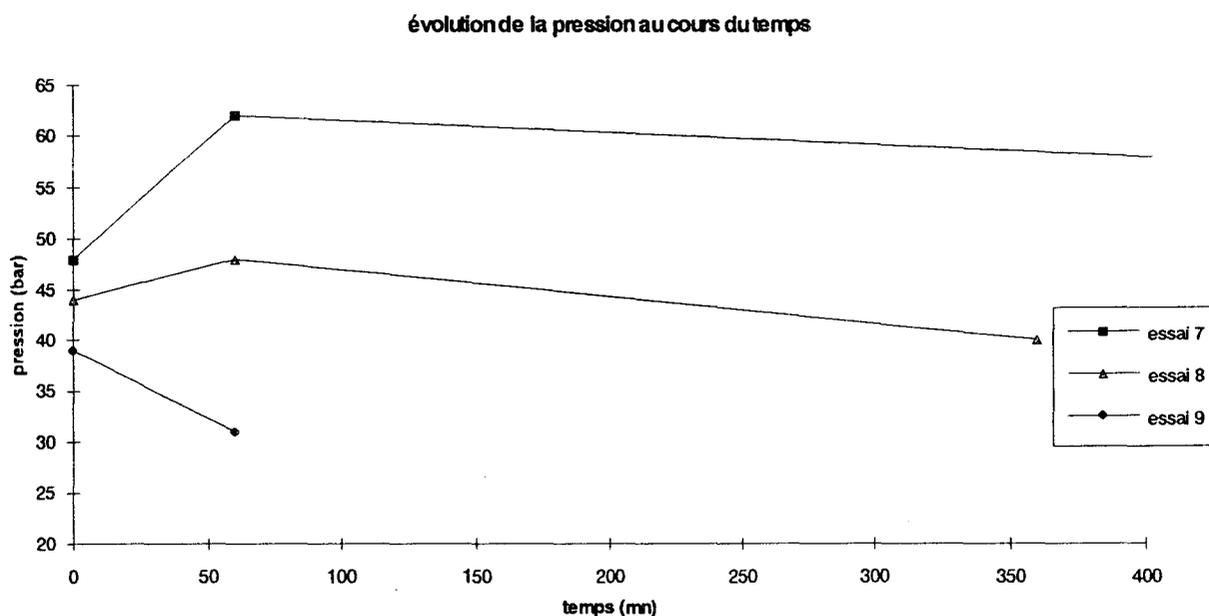
1 – Influence des iodures.

a – Nature des iodures.

Il s'agit de comparer l'influence d'iodures ioniques et d'iodures covalents sur la réaction.

essai	LiI	HI	iPrI	Durée	Conv	Acides		Esters		iPrI
n°	(mmol)	(mmol)	(mmol)		(%)	Sél (%)	i/n	Sél (%)	i/n	Sél (%)
7	0	34	0	15h	97,6	95,6	1,50	3,6	1,46	0,8
8	24	0	10	6h	95,8	70,8	1,46	25,4	1,59	3,4
9	34	0	0	1h	48,5	72,7	1,80	21,8	1,06	3,5

$\text{NiI}_2 = 1,5 \text{ mmol}$ – $\text{NMP} = 70 \text{ mmol}$ – $\text{HCO}_2\text{iPr} = 280 \text{ mmol}$
 $P_{\text{CO}} = 25 \text{ bar}$ – $T = 185^\circ\text{C}$



Contrairement à ce qui avait été conclu précédemment (cf: chapitre II, "catalyse au cobalt"), le système à base d'iodures ioniques seuls est plus performant. Ceci laisse penser que les iodures covalents étaient nécessaires pour arracher le nickel de l'autoclave.

Au bout d'une heure, la conversion du formiate d'isopropyle a atteint presque 50% et l'analyse de la phase liquide nous montre que ce formiate est entièrement transformé en acide, ester ou iodure d'isopropyle. (essai 9)

Durant cette période, dans ce même essai, la pression totale diminue, indiquant que la consommation de propène (libéré pendant la période de chauffe) est supérieure à ce que peut être sa production éventuelle au cours de cette heure de réaction. L'addition oxydante d'iodure

d'isopropyle est favorisée, la contribution de la voie hydrocarboxylation semble donc faible; cet aspect de la réaction est caractérisé par un rapport iso/n élevé.

Dans les milieux contenant initialement des iodures covalents, la pression totale augmente de façon non négligeable au cours de la première heure de réaction, indiquant une libération massive de propène. Ainsi la production d'acides et d'esters est donc moins le fruit de l'addition oxydante de l'iodure d'isopropyle sur le catalyseur que dans l'essai avec LiI seul. La voie hydrocarboxylation est importante et le rapport iso/n est plus faible.

Cette différence de réactivité entre LiI et HI a déjà été décrite dans la littérature, dans le cadre de la carbonylation de l'éthanol et du n-propanol par des complexes du nickel. [4]

Les auteurs ont fait les observations suivantes:

* au cours de la réaction, après 60–70% de conversion, la production d'iodure d'alkyle est négligeable si le promoteur est LiI mais elle est élevée en présence de HI. La décomposition de cet iodure d'alkyle entraîne la formation de produits secondaires gazeux (propane et propène si le substrat est le n-propanol).

* au contraire, une augmentation de la concentration en LiI n'entraîne pas d'augmentation de la concentration en iodure d'alkyle et permet une amélioration de l'activité et de la sélectivité de la réaction de carbonylation ainsi qu'une réduction de la formation de produits secondaires.

Les auteurs expliquent ce phénomène en invoquant une différence dans la nature de l'espèce catalytique formée dans le cycle catalytique selon le type d'iodures. Cette proposition est purement hypothétique car aucune caractérisation d'espèce n'a pu être réalisée à ce jour.

Ce rôle d'activateur et de stabilisateur des iodures ioniques a également été souligné dans le cadre de l'étude relative à la carbonylation du méthanol en acide acétique.

Dans notre cas, ces explications sont en accord avec les observations: en effet, si tous les essais étaient stoppés après 60–70% de conversion du formiate d'isopropyle, les phases gazeuses des essais 7 et 8 seraient enrichies en propène. (A 100%, tout est réincorporé).

Dans le cas de l'essai n° 8, qui contient à la fois des iodures ioniques et covalents, on peut concevoir la formation de l'espèce catalytique grâce à LiI mais un effet inhibiteur dû à la trop forte concentration en iPrI (formation de HCO_2^- nécessaire à la dernière étape défavorisée).

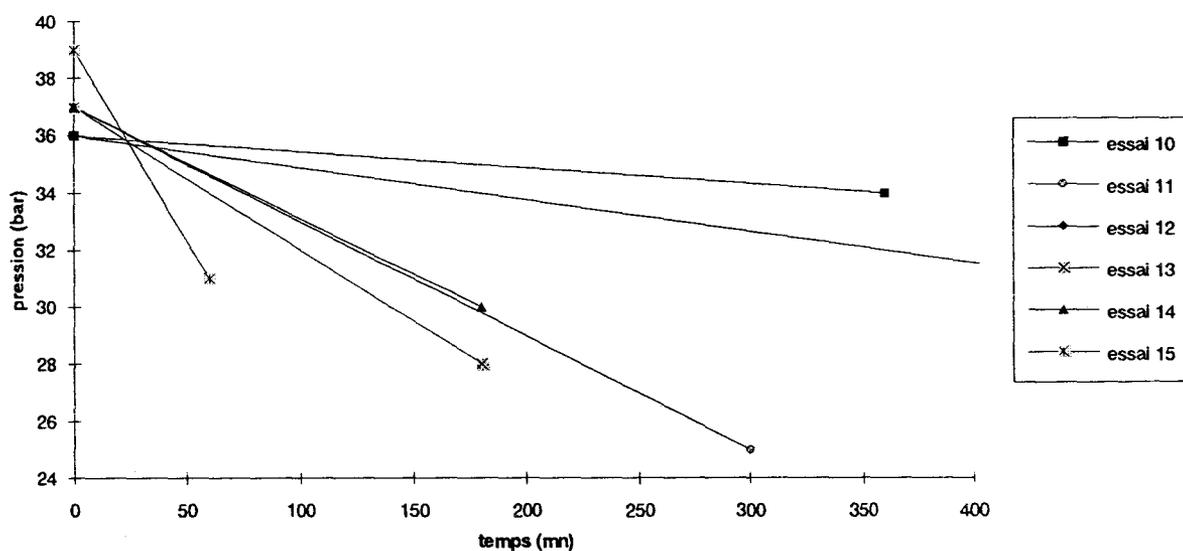
b - Quantité de LiI.

Afin d'approfondir l'influence bénéfique des iodures ioniques au niveau du système catalytique, nous avons étudié l'effet d'une diminution de LiI dans le milieu.

essai n°	LiI (mmol)	Durée	Conv (%)	Acides		Esters		Act (h ⁻¹)
				Sél (%)	i/n	Sél (%)	i/n	
10	0	6h	12,7	18,1	2,40	48,5	1,80	1,8
11	1,5	5h	37,7	50,2	2,56	46,3	2,11	11
12	4,4	15h	96,3	72,4	2,29	26,0	2,06	
13	7,5	3h	63,0	65,7	2,18	33,3	1,49	32
14	18	3h	78,2	68,5	2,09	30,1	1,54	42
15	34	1h	48,5	72,7	1,80	21,8	1,06	82

$\text{NiI}_2 = 1,5 \text{ mmol} - \text{NMP} = 70 \text{ mmol} - \text{HCO}_2\text{iPr} = 280 \text{ mmol}$
 $P_{\text{CO}} = 25 \text{ bar} - T = 185^\circ\text{C}$

évolution de la pression au cours du temps



La réduction de la quantité de LiI entraîne une chute de l'activité catalytique mais une hausse de la sélectivité en acide isobutyrique qui atteint une valeur maximale pour $\text{LiI} = \text{NiI}_2 = 1,5 \text{ mmol}$, le pourcentage d'acide isobutyrique représente alors 72% de la totalité des acides.

Pour que la voie hydrocarboxylation soit la plus réduite possible, c'est à dire pour que les β -H éliminations conduisant au propène soient les plus faibles, le rapport iodures/nickel optimal dans le milieu doit donc être de 3.

Ce résultat semble en accord avec le cycle catalytique proposé; en effet, le mécanisme implique la participation d'une mole d'iodure par mole de nickel pour la formation de l'espèce active, et au moins autant pour que la quantité d'iodure d'isopropyle soit identique à celle de l'espèce active.

Quelle que soit la quantité de LiI initiale, la pression totale diminue au cours du temps. Ceci indique que dans tous les cas la consommation de propène est très supérieure à sa production éventuelle de $t=0$ à t final.

A $t=0$, la valeur de la pression est maximale: il y a eu formation de propène durant la période de chauffe. Cet enrichissement de la phase gazeuse s'arrête dès que la température du milieu atteint 185°C .

Ces observations permettent d'émettre une hypothèse:

Dès que la température du milieu réactionnel est suffisamment élevée pour que la réaction d'halolyse puisse avoir lieu ($\sim 160^\circ\text{C}$), l'iodure d'isopropyle est formé, n'est pas consommé, puis est décomposé en propène. Dès 185°C , une espèce catalytique très active à base de nickel et LiI est totalement formée et réagit avec l'iodure d'isopropyle ou le propène pour conduire aux acides ou esters.

Cette hypothèse est en accord avec l'idée qu'un promoteur iodé tel que HI conduit à d'autres espèces catalytiques.

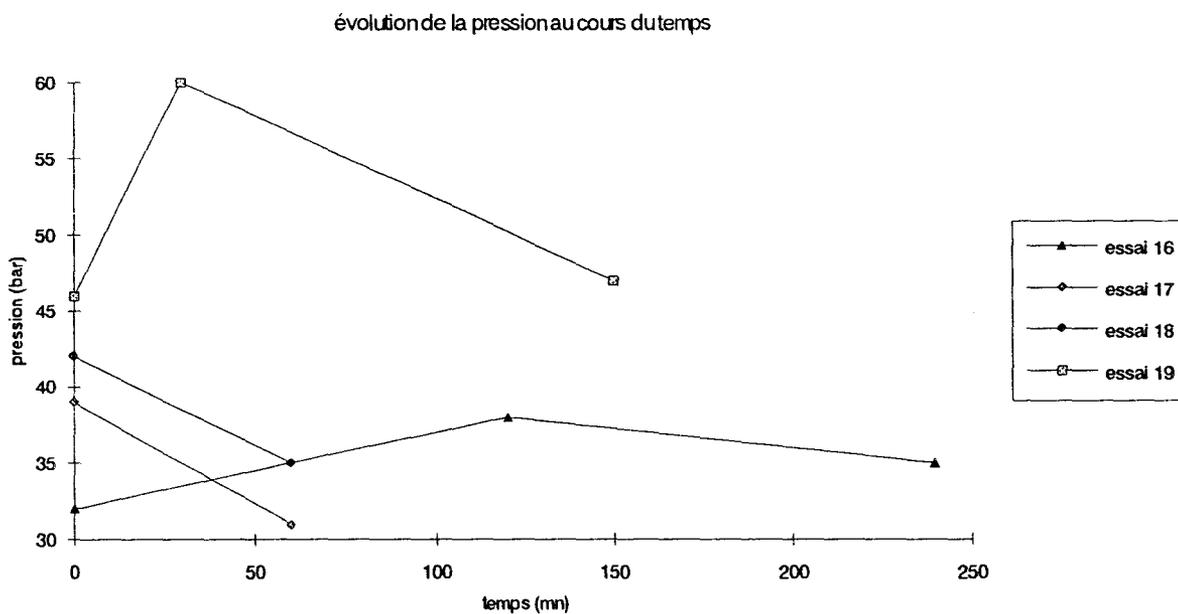
Il nous faut vérifier que la formation de cette espèce active est bien fonction de la température.

2 - Influence de la température.

Cette étude a été réalisée sur une plage de température allant de 160 à 220°C et conduit aux résultats suivants.

essai n°	T (°C)	Durée	Conv (%)	Acides		Esters	
				Sél (%)	i/n	Sél (%)	i/n
16	160	4h	24,6	24,6	1,61	23,1	1,08
17	185	1h	48,5	72,7	1,80	21,8	1,06
18	200	1h	82,1	65,6	1,77	23,8	1,27
19	220	2h30	100	89,8	1,64	2,0	1,25

$\text{NiI}_2 = 1,5 \text{ mmol}$ - $\text{LiI} = 34 \text{ mmol}$
 $\text{NMP} = 70 \text{ mmol}$ - $\text{HCO}_2\text{iPr} = 280 \text{ mmol}$
 $P_{\text{CO}} = 25 \text{ bar}$



Il apparaît qu'une température minimale d'environ 185°C est nécessaire, en termes de sélectivité iso/n, au bon déroulement de la réaction d'isomérisation du formiate d'isopropyle en acide isobutyrique. Ce résultat est en accord avec la conclusion apportée chapitre 2.

Dans le cas de la réaction à 160°C, on observe une décomposition partielle de HCO₂iPr jusqu'à t = 2h, semblant indiquer une transformation plus lente de la totalité du nickel inactif en nickel actif.

Quant à une température trop élevée (220°C), elle semble favoriser des réactions secondaires (formation de gaz).

3 – Influence de la pression.

Le tableau suivant illustre cette étude.

essai n°	P (bar)	Durée	Conv (%)	Acides		Esters		Evolution de la pression
				Sél (%)	i/n	Sél (%)	i/n	
20	10	3h	29,3	50,1	1,86	44,3	1,30	20 à 24 bar
21	25	3h	63,0	65,7	2,18	33,3	1,49	37 à 28 bar
22	40	3h30	26,2	54,3	1,88	31,1	1,60	52 à 57 bar

NiI₂ = 1,5 mmol – LiI = 7,5 mmol
NMP = 70 mmol – HCO₂iPr = 280 mmol – T = 185°C

Comme nous l'avons déjà démontré auparavant, une pression d'environ 25 bar est favorable aussi bien à la sélectivité qu'au rapport iso/n.

De part et d'autre de cette valeur, les résultats sont très inférieurs et on note de plus un très fort ralentissement de l'activité du catalyseur.

4 – Influence du temps de réaction.

Cette étude permet de confirmer les résultats acquis.

essai	Durée	Conv	Acides		Esters	
			Sél (%)	i/n	Sél (%)	i/n
23	6h	95,8	70,8	1,46	25,4	1,59
24	15h	100	98,6	1,48	1,4	1,50

$\text{NiI}_2 = 1,5 \text{ mmol} - \text{LiI} = 24 \text{ mmol} - \text{iPrI} = 10 \text{ mmol}$
 $\text{NMP} = 70 \text{ mmol} - \text{HCO}_2\text{iPr} = 280 \text{ mmol} - \text{P}_{\text{CO}} = 25 \text{ bar} - \text{T} = 185^\circ\text{C}$

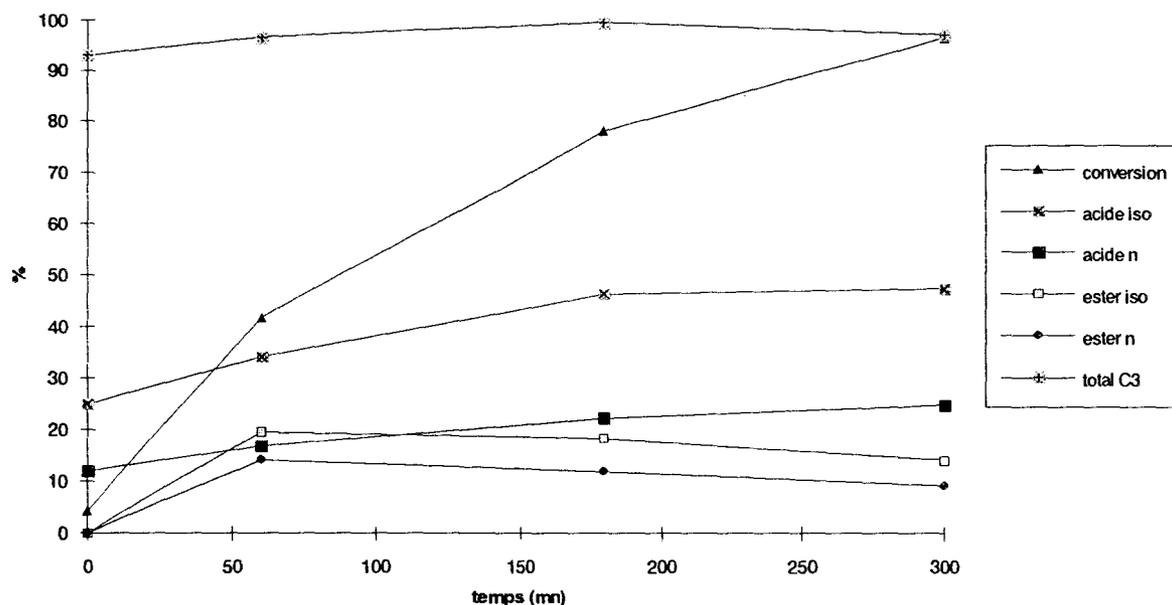
Un temps de réaction long entraîne la transformation des esters formés en acides iso et n-butyriques, sans modification du rapport iso/n.

5 – Evolution au cours du temps.

Elle est représentée par le graphique ci-dessous et a été réalisée dans les conditions expérimentales suivantes:

$\text{NiI}_2 = 1,5 \text{ mmol} - \text{LiI} = 18 \text{ mmol}$
 $\text{HCO}_2\text{iPr} = 280 \text{ mmol} - \text{NMP} = 70 \text{ mmol}$
 $\text{P}_{\text{CO}} = 25 \text{ bar} - \text{T} = 185^\circ\text{C}$

La pression totale dans le milieu évolue de 37 à 30 bar de $t = 0$ à $t = 5\text{h}$.



Il apparaît une différence très nette entre ce graphe et celui réalisé à partir d'une étude avec "CO₂ en autoclave non téflonné".

Le nombre de fragments propyl (iso et n) en phase liquide ne diminue pas brusquement pendant la première heure de réaction pour remonter ensuite: il reste quasiment constant au cours du temps. Ce fait a déjà été mis en évidence lors des études précédentes par l'observation de la pression.

Conclusion.

Les conditions optimales pour l'isomérisation du formiate d'isopropyle en acide isobutyrique sont quasiment inchangées par rapport à celles définies auparavant, sauf en ce qui concerne les iodures.

Seule la présence d'iodures ioniques en quantité beaucoup plus faible est nécessaire; ils permettent la formation de l'espèce active et la production d'iodure d'isopropyle grâce à la réaction d'halolyse.

Dans les conditions ci-dessous, iPrI est généré en quantité suffisante pour réagir dans le cycle catalytique sans qu'il y ait de décompositions en propène:

NiI₂ = 1,5 mmol

LiI = 1,5 mmol

HCO₂iPr = 280 mmol

NMP = 70 mmol

P_{CO} = 25 bar

T = 185°C

Les résultats obtenus sont les meilleurs en ce qui concerne le rapport iso/n:

Conv = 37,7% au bout de 5h

S acides = 50,2%

i/n = 2,56 (72% d'AIB)

S esters = 46,3%

i/n = 2,11 (68% d'IBIP)

Si le taux d'iodures ioniques dans le milieu est plus élevé, l'activité du catalyseur augmente mais la sélectivité en AIB diminue.

Rem: on peut souligner l'analogie entre ces conditions expérimentales et les conditions requises pour l'isomérisation du formiate de méthyle en acide acétique par un système au nickel associé à CH₃I, NBU₃ et SnBu₄ dans l'acétate de méthyle: 30 bar – 190°C – 2h – 87%.

Cette optimisation a également confirmé l'existence de liens existant entre les deux substrats: formiate d'isopropyle et propène; une étude est donc également consacrée à ce dernier.

D - ETUDE GENERALE SUR LA REACTIVITE DU PROPENE.

1 - L'hydrocarboxylation selon la voie H₂O / CO.

L'activité du cobalt a été mise en évidence dans cette réaction. En effet, en autoclave non téflonné, un essai sans cobalt donne des résultats inférieurs; au bout de 5h30 de réaction, l'analyse comparée des milieux est la suivante:

essai	CoI ₂	Rdt	Acides		Esters	
n°	(mmol)	global (%)	Rdt (%)	i/n	Rdt (%)	i/n
25	0,3	86,0	61,7	1,20	21,0	1,11
26	-	41,3	18,0	1,52	18,3	1,05

NMP = 125 mmol – LiI = 24 mmol – iPrI = 10 mmol

[H₂O] = [propène] = 275 mmol – HCO₂iPr = 25 mmol

P_{CO} = 25 bar – T = 185°C – durée = 5h30

Rem: dans le cas de l'essai 1, la durée de réaction a été prolongée jusqu'à 15h; la composition du milieu n'a pas varié.

Des tests ont été réalisés en autoclave téflonné, dans des conditions expérimentales identiques, en modifiant simplement le type et la quantité de catalyseur.

essai	catalyseur	cata	durée	Rdt	Acides		Esters	
n°	(mmol)	(mmol)		global (%)	Rdt (%)	i/n	Rdt (%)	i/n
27	NiI ₂	1,5	6h30	52,5	13,2	1,17	16,2	1,39
28	CoI ₂	1,5	6h40	31,5	8,7	1,30	9,5	1,16
29	NiI ₂ CoI ₂	1,5 0,5	5h00	37,7	13,9	1,13	11,8	1,20
30	NiI ₂ CoI ₂ Mo(CO) ₆	1,5 0,5 1	4h00	37,8	11,8	1,38	12,8	1,17
31	NiI ₂ CoI ₂ Mo(CO) ₆ Cr(CO) ₆ FeBr ₂	1 1 1 1 1	5h50	50,3	32,7	0,95	6,6	1,02

[H₂O] = [propène] = 275 mmol – HCO₂iPr = 25 mmol – NMP = 125 mmol
LiI = 24 mmol – iPrI = 10 mmol – P_{CO} = 25 bar – T = 185°C

Remarque: * Les durées sont variables car faute de pouvoir prélever en cours de réaction, nous avons stoppé les tests quand la consommation de gaz cessait.

Ces quelques essais peuvent sembler un peu disparates, cependant ils reflètent bien la difficulté que l'on a de retrouver des résultats identiques à ceux obtenus précédemment (cf: essai n° 25 au cobalt). La combinaison de métaux éléments de l'acier et de cobalt ne permet pas d'atteindre d'aussi bons rendements.

Parmi tous les essais, l'essai n°31 présente une évolution favorable du rendement mais dans ce cas le rapport iso/n chute; qualitativement ce système à base de cinq métaux semble se rapprocher du système "CoI₂ + autoclave" mais quantitativement, on en est encore loin.

En fait, à ce niveau de l'étude, il apparaît que le système "CoI₂ + autoclave" est le meilleur catalyseur. Dans le cas d'une catalyse multimétallique, la contribution des différents métaux est difficile à définir et il faudrait reprendre une analyse minutieuse de l'influence de chacun.

2 - L'hydrocarboxylation selon la voie HCOOH.

La mise en oeuvre de HCO₂H en présence de CoI₂ dans un autoclave non téflonné avait conduit aux résultats relatifs à l'essai 32.

Cette voie de synthèse ayant donné des résultats moyens, elle n'avait pas été approfondie.

Le même essai réalisé en autoclave téflonné, en présence de NiI₂, fournit le mélange réactionnel illustré par l'essai 33.

essai	propène	CoI ₂	Rdt	Acides		Esters		Rdt (%)
n°	(mmol)	(mmol)	global (%)	Rdt (%)	i/n	Rdt (%)	i/n	HCO ₂ iPr
32	280	0,3	57,5	38,0	1,73	18,8	1,34	0,7
33	280	1,5	79,0	49,7	1,92	18,5	1,48	6,7

NMP = 70 mmol - LiI = 24 mmol - iPrI = 10 mmol

n[HCO₂H] = n[propène] - T = 185°C - P_{CO} = 25 bar (à froid) - durée = 3h30

L'utilisation de nickel seul fournit de meilleurs rendements et rapport iso/n que le système "CoI₂ + autoclave". Les résultats vont cependant dans le même sens et laissent à penser qu'en autoclave non téflonné le nickel était déjà seul catalyseur de la réaction. De plus amples travaux sont cependant nécessaires pour interpréter complètement le chemin réactionnel de l'essai n°32.

3 – Réactivité du propène vis à vis des produits de la réaction.

Cette étude avait précédemment conduit à la mise en évidence de l'inactivité du cobalt dans certaines réactions en autoclave non téflonné. En effet, on observe que les seuls iodures suffisent à transformer un mélange d'acide n-butyrrique et de propène en un mélange plus complexe d'acides et d'esters, sans incorporation de fragment propyl supplémentaire. (essai 34)

Deux essais ont été réalisés en autoclave téflonné (essais 35 et 36):

essai n°	durée	ANB (mmol)	type de cata	mélange final (mmol)						total	
				AIB	ANB	IBIP	BIP	IBP	BP	iPrI	C3
34	15h	280	LiI/ iPrI	48	128	3	43	5	6		290
35	6h	218	LiI/ iPrI	9	129	3	52	2	4	14	274
36	4h30	270	NiI ₂ /LiI/ iPrI	25	139	4	65	2	4	14	328

LiI = 24 mmol – iPrI = 10 mmol – propène = 200 mmol

essai 12: NiI₂ = 1,5 mmol

NMP = 70 mmol – P_{CO} = 25 bar – T = 185°C

Initialement: ANB pur à 95% (5% d'AIB)

Sans nickel, le propène réagit avec les acides pour conduire aux esters et l'incorporation de propène est importante. On n'observe pas d'isomérisation de l'acide n-butyrrique en acide isobutyrique.

En présence de nickel et d'iodures le propène réagit également avec les acides pour donner des esters. Mais dans ce cas les esters formés peuvent devenir substrat dans une réaction de carbonylation catalysée par le nickel associé aux iodures. Ainsi l'acide n-butyrrique s'isomérisent lentement en son analogue branché: en 4h30 de réaction, la quantité d'AIB a doublé.

On note une grosse différence entre les réactions en autoclave téflonné et celles effectuées directement dans l'acier: on incorpore du propène uniquement si la catalyse a lieu dans le réacteur téflonné.

Cette dernière observation mérite d'être vérifiée sur des temps de réaction égaux.

On peut déjà confirmer l'activité du nickel mais il faudrait également analyser l'effet des autres métaux composant l'acier.

Conclusion.

L'activité du nickel a également été mise en évidence dans les réactions mettant en oeuvre le propène.

Dans le cas de l'hydrocarboxylation via l'acide formique, il semble qu'en autoclave téflonné le nickel seul était responsable des résultats. Par contre il est associé au cobalt et à d'autres métaux composant l'acier pour catalyser la réaction d'hydrocarboxylation via le système H_2O/CO et des études supplémentaires sont nécessaires pour conclure quant à sa participation seule au niveau de la transformation d'un mélange propène/acide butyrique.

CONCLUSION.

Parmi les composants de l'acier, le molybdène et le nickel associés à des iodures sont actifs dans la réaction d'isomérisation du formiate d'isopropyle en acide isobutyrique, dans la NMP, à $185^\circ C$, sous 25 bar de CO. Seul le nickel conduit à un rapport iso/n supérieur à 1.

La participation de tous les métaux n'a pas été étudiée dans les réactions d'hydrocarboxylation mais on peut souligner la forte activité catalytique du nickel vis-à-vis du mélange HCO_2H /propène. L'acier de l'autoclave associé à du cobalt reste à ce niveau de l'étude le meilleur catalyseur de la réaction d'hydrocarboxylation à base du système H_2O/CO , le nickel n'étant vraisemblablement pas l'unique cocatalyseur du cobalt.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE V.

1. J.Gauthier-Lafaye, R. Perron, Méthanol et carbonylation, Rhône Poulenc Recherches, Ed. Technip Paris, (1986) 128.
2. J.Gauthier-Lafaye, R. Perron, Méthanol et carbonylation, Rhône Poulenc Recherches, Ed. Technip Paris, (1986) 160.
3. J.Gauthier-Lafaye, R. Perron, Méthanol et carbonylation, Rhône Poulenc Recherches, Ed. Technip Paris, (1986) 177.
4. A. A. Kelkar, R. S. Ubale, R. V. Chaudhari, J. Catal., 136 (1992) 605-608.
5. P. Pino, F. Piacenti, M. Bianchi, Organic syntheses via metal carbonyls, Ed. Wender et Pino, John Wiley-New York, 2 (1977) 242.

CHAPITRE 6

PARTIE

EXPERIMENTALE

A – PRODUITS UTILISES.

1 – Les gaz.

Le monoxyde de carbone (N20) et l'azote (U) proviennent de la société ALPHAGAZ; le propylène est fourni par la société ENICHEM; tous ces gaz sont utilisés sans purification.

2 – Réactifs et solvants.

a – Tests catalytiques.

Nous avons mis en évidence l'influence bénéfique d'une faible présence d'eau dans la réaction d'isomérisation du formiate d'isopropyle en acide isobutyrique; les réactifs et solvants ont donc été utilisés sans aucune purification préalable et conservés dans leur flacon d'origine:

- × les catalyseurs proviennent de la société STREM.
- × les solvants ainsi que tous les autres réactifs sont fournis par les sociétés JANSSEN et ALDRICH.
- × le formiate d'isopropyle a été synthétisé au laboratoire.

b – Synthèse de HCO_2iPr .

L'acide formique ainsi que l'isopropanol sont utilisés tels quels.

c – Synthèse de $PPNCo(CO)_4$.

Le THF et l'éther sont préalablement séchés sur $CaCl_2$. Ils sont ensuite déperoxydés par passage sur une colonne d'alumine basique WOELM superactivée puis distillés sous courant d'azote en présence de benzophénone: sur potassium pour le THF et sur amalgame sodium-potassium (Na/K = 1/4) pour l'éther.

Le dichlorométhane est séché puis distillé sur CaCl_2 . Il est conservé en tube de Schlenk.

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ est conservé en tube de Schlenk sous azote; il est manipulé sous atmosphère inerte.

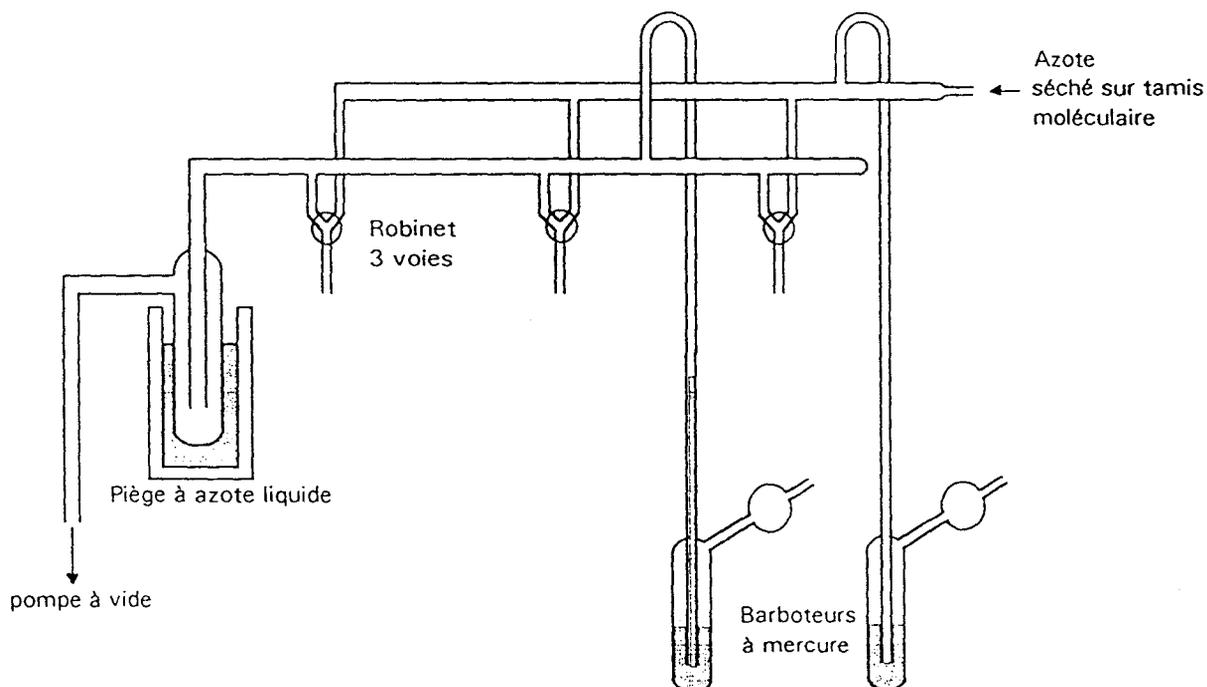
Les autres réactifs (Na , PPNCl) sont utilisés sans aucune purification préalable.

B - TECHNIQUES DE LABORATOIRE.

1 - La rampe.

Lors de la mise en oeuvre d'un test catalytique ou d'une synthèse de complexe, les différentes manipulations sont effectuées sous atmosphère inerte grâce à une rampe mixte composée d'une ligne à vide et d'une ligne à azote. (schéma VI-1)

Schéma VI-1
Rampe mixte vide-azote



2 – L'autoclave.

Tous les tests catalytiques ont été effectués dans deux autoclaves en acier inoxydable d'une capacité de 100 ml, pouvant supporter des températures de l'ordre de 300°C et des pressions de 250 bar. Ils sont équipés:

- * d'un manomètre 0–160 bar
- * de deux pastilles de sécurité (prévues pour des pressions inférieures à 250 bar)
- * d'un puits thermométrique
- * d'une prise d'échantillon
- * d'une vanne pour l'introduction des gaz
- * d'un orifice permettant l'introduction des produits

Ils se différencient par la nature de l'agitation utilisée: l'une est mécanique et l'autre est effectuée grâce à un barreau aimanté.

(NB: Il a été vérifié que cette différence d'agitation était sans conséquence sur les résultats de la réaction.)

Le chauffage est assuré par un four électrique relié à un boîtier contenant deux régulateurs en série pour la sécurité.

3 – Le débitmètre massique.

Cet appareillage permet d'introduire un nombre précis de moles de gaz dans l'autoclave.

Le débitmètre est relié à un compteur affichant un volume de gaz, valeur qui est corrigée par un facteur spécifique à chaque gaz afin de déterminer le volume réel introduit.

C – PROTOCOLE OPERATOIRE.

1 – Isomérisation du formiate d'isopropyle.

Dans un tube de Schlenk balayé par un courant d'azote sont introduits successivement:

- * le formiate d'isopropyle et l'iodure de lithium
- * le catalyseur et la NMP
- * l'iodure d'isopropyle
- * l'étalon interne (éthylbenzène)

(Seuls le promoteur iodé ionique, le catalyseur et l'étalon interne sont pesés; pour les autres produits on introduit un volume)

Le mélange est laissé sous agitation jusqu'à dissolution complète des solides. Toujours sous courant d'azote, il est ensuite introduit dans l'autoclave (placé sous atmosphère inerte) à l'aide d'un tube de transfert.

Après avoir introduit le monoxyde de carbone à la pression désirée, l'agitation et le chauffage sont mis en route. La montée en température jusqu'à 185°C s'effectue en environ une heure et le temps $t=0$ est fixé lorsque la température du milieu réactionnel atteint cette valeur.

Des prélèvements liquides sont effectués au cours de la réaction et analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Les prélèvements gazeux ne sont effectués qu'après refroidissement complet du réacteur.

Cas particulier des tests au nickel: En fin de réaction, après refroidissement et dépressurisation de l'autoclave, une solution d'eau de javel est ajoutée au mélange réactionnel afin d'éliminer le nickel tétracarbonyle éventuellement présent.

2 - Hydrocarboxylation du propylène.

La procédure concernant l'introduction du mélange liquide est identique à celle précédemment décrite.

Avant d'introduire le propène, l'autoclave est refroidi grâce à un "bain" d'azote liquide puis la quantité de gaz mise en oeuvre est contrôlée grâce au débitmètre massique.

Le monoxyde de carbone est ajouté ensuite.

D - ANALYSES.

1 - Chromatographie en phase vapeur.

a - Analyse de la phase liquide de la réaction.

* Dans le cas de la détermination de la composition du milieu lors des tests catalytiques, elle est effectuée sur un chromatographe CHROMPACK CP 9001 à ionisation de flamme couplé à un intégrateur Delsi et équipé d'une colonne capillaire FFAP-CB (25m x 0,32mm).

Le gaz vecteur est l'azote (0,35 bar), la quantité de liquide injecté est de 0,02 μ l et la programmation de température est la suivante: 40°C pendant 3mn puis 10°C/mn jusqu'à 150°C. (Température de l'injecteur = température du détecteur = 220°C)

Un exemple de chromatogramme est donné en annexe.

* Dans le cas du dosage de l'eau, le chromatographe est celui utilisé pour les analyses des phases gazeuses. La pression du gaz vecteur est de 0,4 bar, la quantité de liquide injecté de 0,2 μ l et la température du four de 70°C.

b - Analyse de la phase gazeuse de la réaction.

Elle est effectuée à l'aide d'un chromatographe CHROMPACK CP 9000 équipé d'un détecteur à microcatharomètre, d'une colonne CP Sil 5CB (25m x 0,32mm) et relié à un intégrateur Spectra Physics.

Le gaz vecteur est l'hélium (0,2 bar), la quantité de gaz injecté est 0,1ml et la température du four est de 25°C.

2 – Autres techniques.

a – Infra-Rouge.

Les spectres de solides ont été enregistrés à partir de pastilles dans le KBr.

L'appareil utilisé est un spectromètre NICOLET série 510FT à transformée de Fourier permettant un balayage du nombre d'onde de 200 à 4000cm⁻¹.

b – Absorption atomique.

L'appareil utilisé est un spectromètre PERKIN-ELMER 2280 , réglé sur la longueur d'onde 232 nm, avec une fente de 0,2 nm et une flamme air-acétylène oxydante.

L'étalonnage est réalisé grâce à une solution de nickel dissous dans l'acide nitrique dilué. Les échantillons à analyser sont traités de la même façon.

c – Spectrométrie de masse.

Les spectres de masse ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre NERMAG R10-10H quadripolaire couplé à un chromatographe en phase gazeuse (gaz vecteur: hélium) de type Delsi lui-même équipé d'une colonne capillaire BPX 5.

(Les spectres des différents éléments du milieu réactionnel sont donnés en annexe)

d – RMN.

Les spectres RMN du proton ¹H et du carbone ¹³C ont été obtenus à l'aide d'un appareil Brücker AC-300.

E - SYNTHÈSES.

1 - HCO₂iPr.

L'acide formique et l'isopropanol sont introduits dans un ballon équipé d'une colonne à distiller dans les proportions molaires (1,5/1). Le mélange est chauffé et agité. Le formiate d'isopropyle, formé dans la réaction d'estérification, est distillé au fur et à mesure de sorte à déplacer l'équilibre vers la création de l'ester. La température en tête de colonne est de 68°C.

Le formiate d'isopropyle récupéré est redistillé avant utilisation; sa pureté est de 93% (7% d'isopropanol).

2 - PPNCo(CO)₄.

Une solution de Co₂(CO)₈ (1g – 3mmol) dans le THF anhydre (15ml) est additionnée à une autre solution de THF (15ml) contenant l'amalgame sodium–mercure (0,14g Na – 6mmol). La solution est laissée agiter pendant deux heures, à température ambiante, sous atmosphère d'azote.

Une solution de PPNCl (3,15g – 5,5 mmol) dans CH₂Cl₂ (30ml) est ajoutée au mélange. Après 10mn d'agitation puis décantation, le liquide surnageant est séparé de l'amalgame en excès par transfert dans un tube de Schlenk. Une filtration permet ensuite d'éliminer le sel présent dans le liquide.

Le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est redissous dans 30ml de CH₂Cl₂. On ajoute lentement de l'éther (environ 50ml) jusqu'à apparition d'un trouble puis le tube (sous N₂) est placé pour la nuit au congélateur. Une filtration permet de récupérer PPNCo(CO)₄. [1]

Rdt = 79%

(IR: $\nu_{\text{CO}} = 1894,8 \text{ cm}^{-1}$)

F - EXPRESSION DES RESULTATS.

1 - Isomérisation du formiate d'isopropyle en acide isobutyrique.

(chapitres 2 et 5)

a - Conversion.

La conversion (C) est définie comme étant le taux de transformation du substrat: formiate d'isopropyle + iodure d'isopropyle. Elle est déterminée par analyse chromatographique.

$C = [\text{nombre de moles de } (\text{HCO}_2\text{iPr} + \text{iPrI}) \text{ initial} - \text{nombre de moles de } (\text{HCO}_2\text{iPr} + \text{iPrI}) \text{ final}] \times 100 / \text{nombre de moles de } (\text{HCO}_2\text{iPr} + \text{iPrI}) \text{ initial}$

b - Sélectivité.

La sélectivité (S) en acides représente le rapport entre le nombre de moles d'acide formé et le nombre de moles de formiate ayant réagi.

$S = \text{nombre de moles d'acide formé} \times 100 / [\text{nombre de moles de } (\text{HCO}_2\text{iPr} + \text{iPrI}) \text{ initial} - \text{nombre de moles de } (\text{HCO}_2\text{iPr} + \text{iPrI}) \text{ final}]$

Le calcul est similaire pour tous les composés comprenant un seul motif propyle ou isopropyle.

Dans le cas des esters ou éthers qui contiennent deux motifs propyle ou isopropyle par molécule, il y a un facteur multiplicatif égal à 2.

c - Activité.

L'activité (Act), exprimée en h^{-1} , est égale au nombre de moles d'acides et d'esters formé par mole de catalyseur et par heure.

$\text{Act} = \text{nombre de moles (acides + esters) formé pendant le temps } \Delta t / [\text{nombre de moles de catalyseur} \times \Delta t \text{ (h)}]$

2 – Reconstitution du milieu à t=1h.

(chapitre3-B-2-b)

Remarque: dans le cas des essais 1 à 3, tous les résultats sont calculés comme si les acides et esters initialement introduits étaient formés au cours de la réaction. Ainsi, pour les essais 0 à 3, on peut considérer un nombre de moles initial de substrat identique et comparer les résultats entre eux.

a – Conversion.

La conversion (Cl) représente la conversion du substrat initialement dans la phase liquide, c'est à dire le formiate d'isopropyle et l'iodure d'isopropyle.

$$Cl = [\text{nombre de moles de (HCO}_2\text{iPr + iPrI) initial} - \text{nombre de moles de (HCO}_2\text{iPr + iPrI) final}] \times 100 / \text{nombre de moles de (HCO}_2\text{iPr + iPrI) initial}$$

b – Rendement global.

Le résultat de la réaction est également exprimé sous forme de rendement global car, contrairement à la conversion, il permet de tenir compte du substrat initialement présent dans la phase gazeuse (propène), sans pour autant être obligé de doser le nombre de moles de gaz ayant réagi, opération que nous n'avons pas réussi à réaliser.

Ainsi, si une partie du propène est transformé en propane par exemple, le calcul de rendement permet de s'en affranchir (car on ne dose que les produits formés dans la phase liquide) alors qu'un calcul de conversion nécessiterait un dosage de la phase gazeuse.

Le rendement global (Rg) de la réaction représente donc le pourcentage de produit formé dans la phase liquide par rapport aux substrats initialement présents dans les phases liquides et gazeuses. Les acides (15mmol) et esters (10mmol) initialement introduits sont considérés comme des produits formés, par souci de comparaison avec l'essai standard dans lequel ils sont effectivement des produits de la réaction.

$R_g = [\text{somme des produits formés contenant un seul motif en C3} + (2 \times \text{somme des produits formés contenant deux motifs en C3})] \times 100 / 290$

$[290 = (\text{HCO}_2\text{iPr} + \text{iPrI}) \text{ initial de l'essai 0} = (\text{HCO}_2\text{iPr} + \text{iPrI} + \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + 35) \text{ initial des essais 1 à 3}]$

c - Rendement en acides et esters.

Rdt (acides) = nombre de moles d'acides $\times 100 / 290$

Rdt (esters) = nombre de moles d'esters $\times 2 \times 100 / 290$

3 - HYDROCARBOXYLATION DU PROPYLENE.

(chapitre 4 et 5)

1 - Rendement global.

Le rendement global représente le pourcentage de produits formés dans la phase liquide par rapport à la somme de substrat initialement présent dans les phases liquides et gazeuses. La raison de l'utilisation de ce type de notation est expliquée au paragraphe précédent (2b).

a - Hydrocarboxylation du propylène par le système H₂O/CO.

$R_g = [\text{somme des produits formés contenant un seul motif en C3} + (2 \times \text{somme des produits formés contenant deux motifs en C3})] \times 100 / (\text{HCO}_2\text{iPr} + \text{iPrI} + \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2) \text{ initial}$

b - Hydrocarboxylation du propylène par le système HCOOH.

$R_g = [\text{somme des produits formés contenant un seul motif en C3} + (2 \times \text{somme des produits formés contenant deux motifs en C3})] \times 100 / (\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + \text{iPrI}) \text{ initial}$

2 – Rendement en acides et esters.

a – Hydrocarboxylation du propylène par le système H₂O/CO.

Rdt (acides) = nombre de moles d'acides × 100 / (CH₃-CH=CH₂ + iPrI) initial

Rdt (esters) = nombre de moles d'esters × 2 × 100 / (CH₃-CH=CH₂ + iPrI) initial

b – Hydrocarboxylation du propylène par le système HCOOH.

Rdt (acides) = nombre de moles d'acides × 100 / (CH₃-CH=CH₂ + iPrI) initial

Rdt (esters) = nombre de moles d'esters × 2 × 100 / (CH₃-CH=CH₂ + iPrI) initial

CONCLUSION

L'étude qui vient d'être menée a permis de montrer non seulement les possibilités mais également les limites de la catalyse homogène par des complexes des métaux de transition dans la réaction d'isomérisation du formiate d'isopropyle en acide isobutyrique.

La mise en oeuvre de réactions sous fortes pressions de gaz entraîne la nécessité de travailler dans des autoclaves en acier inoxydable, matériau renfermant de nombreux métaux des groupes VI et VIII. Son contact avec le milieu réactionnel peut donner lieu à des artefacts concernant le catalyseur, lui aussi étant souvent un élément du groupe VIII.

Dans notre cas, ceci nous a amené à étudier la réaction d'isomérisation du formiate d'isopropyle en acide isobutyrique catalysée par le cobalt en présence d'iodures, alors qu'en fait, le nickel de l'autoclave attaqué par les iodures était actif de manière prépondérante.

Nous avons néanmoins mis au point un système catalytique à base de nickel et d'iodures dans la NMP permettant d'obtenir quantitativement à 185°C sous 25 bar de CO les acides et esters correspondants avec une sélectivité maximale de l'ordre de 70% en composés branchés.

En effet, quelles que soient les conditions, nous n'avons pas réussi à nous affranchir des β -H éliminations au niveau de l'alkyl-métal et ainsi éviter la formation des produits linéaires. Cet aspect est rencontré dans une multitude de réactions catalysées par des complexes organométalliques. Il constitue une limite au développement de certaines voies de synthèses mais également un défi pour tout chercheur. La solution à ce problème réside souvent dans la découverte de ligands capables d'orienter la réaction vers la formation sélective d'un produit.

D'autres voies d'accès à l'acide isobutyrique ont également été abordées; il s'agit des réactions d'hydrocarboxylation du propylène, par le système H₂O/CO d'une part, par l'acide formique d'autre part. Les problèmes rencontrés sont les mêmes que précédemment, c'est à dire un problème de sélectivité du aux deux modes d'insertion du propène au niveau du catalyseur. Mais comme ces réactions ne nécessitent aucune synthèse intermédiaire, la découverte d'un système catalytique sélectif leur rendrait tout leur attrait.

La mise en oeuvre du système catalytique à base de nickel et d'iodures donne des résultats prometteurs en présence d'acide formique et mériteraient de plus amples travaux d'optimisation. En effet, après quelques essais, les rendements de la réaction sont déjà supérieurs à 75% et les sélectivités en acides et esters branchés dépassent 60%.

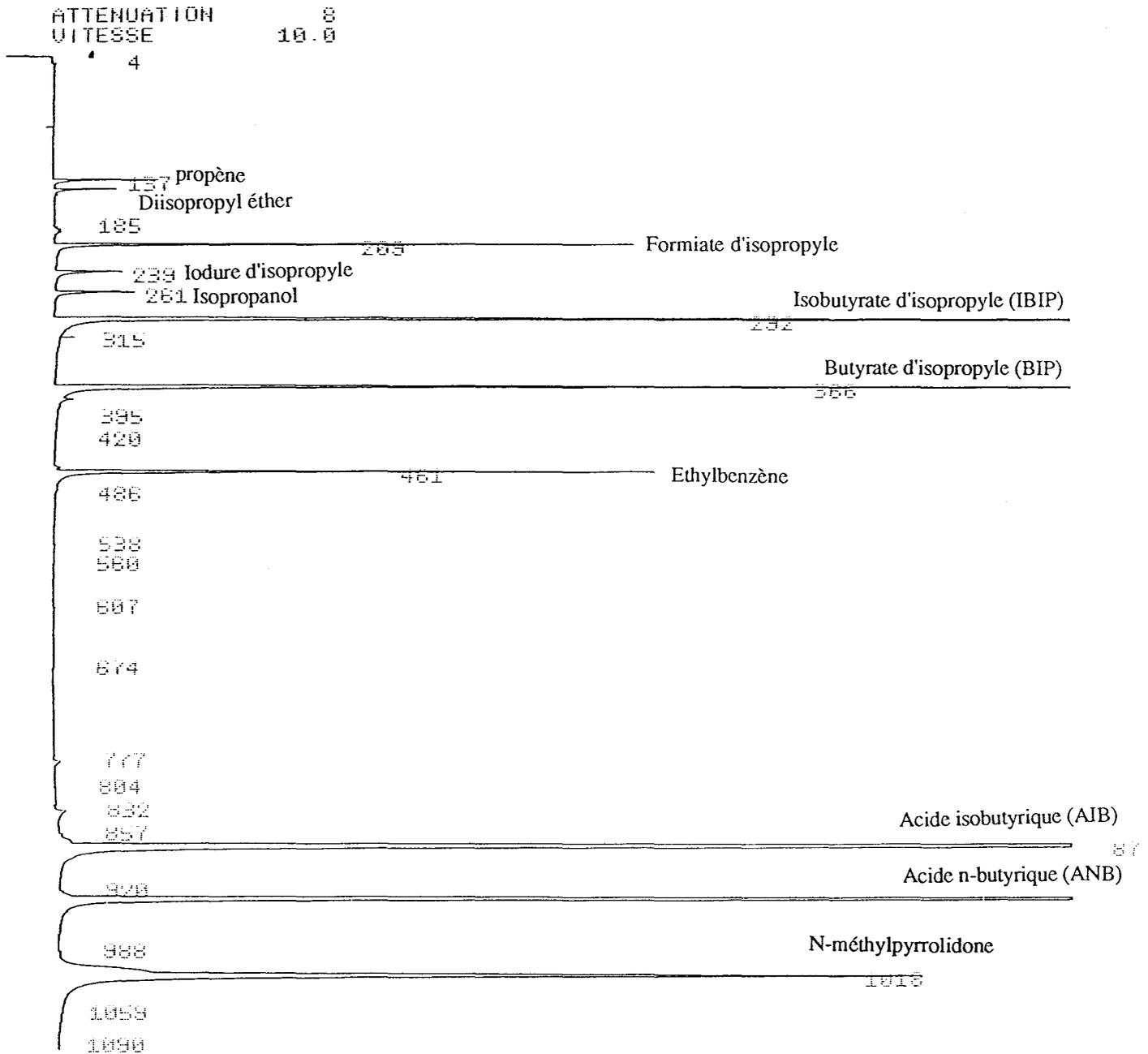
La réaction entre le propène, l'eau et le monoxyde de carbone conduit à de très bons rendements en acides et esters iso et n-butyriques mais à des sélectivités en composés branchés à peine supérieures à 50%. La question se pose de l'identification du véritable catalyseur de la réaction. En effet, ces résultats ont été obtenus via la mise en oeuvre de cobalt dans l'autoclave en acier en présence d'iodures et n'ont pu être reproduits dans un autoclave entièrement revêtu de téflon. Il s'agit sans doute d'une catalyse multimétallique dans laquelle le cobalt, le nickel mais aussi d'autres métaux sont actifs.

Ces trois réactions sont donc très proches l'une de l'autre, non seulement au niveau des produits formés mais aussi des espèces catalytiques intermédiaires supposées présentes. Une étude plus précise relative à la cinétique de formation de ces espèces pourrait être le point de départ d'une nouvelle orientation à donner aux recherches concernant ces réactions.

ANNEXE

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE DU MILIEU

REACTIONNEL FINAL.

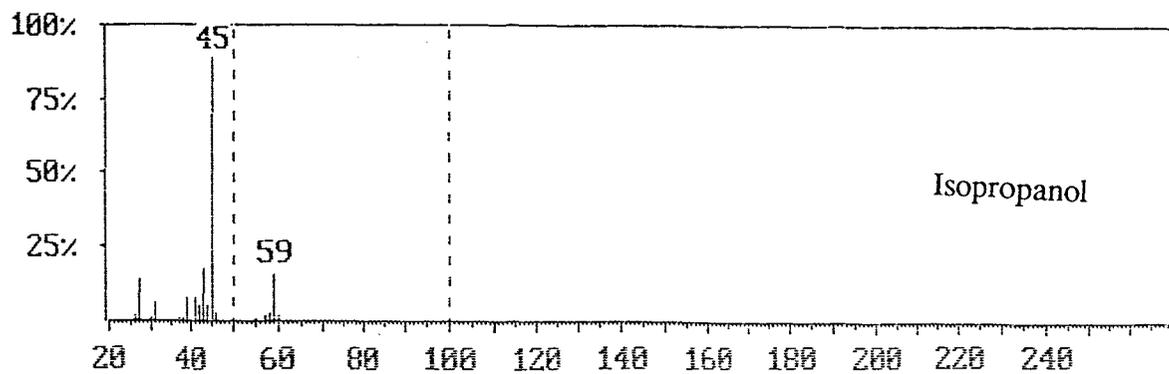
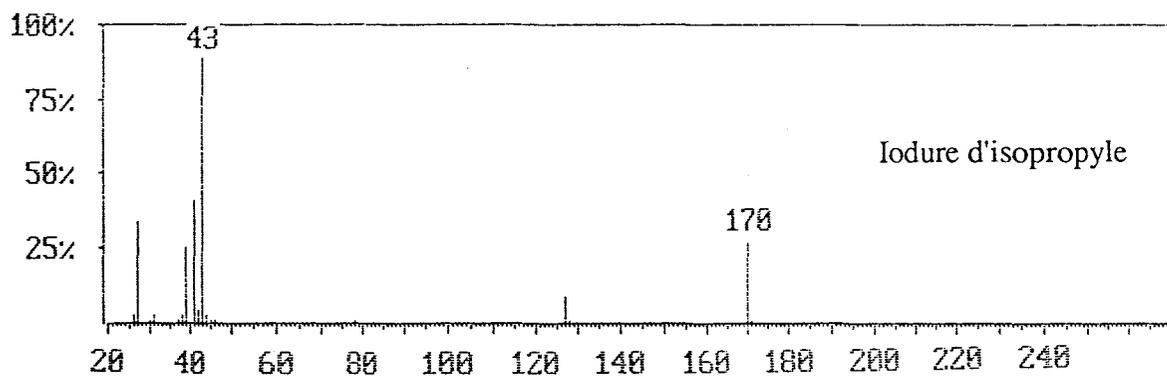
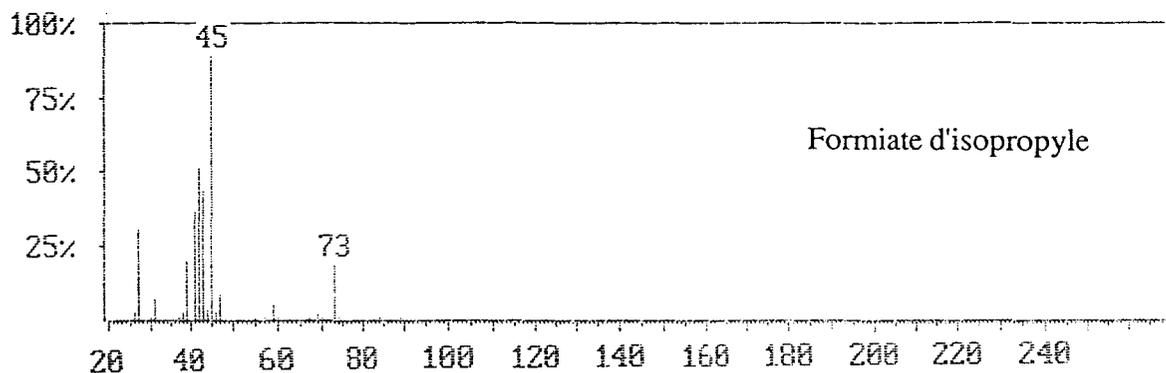
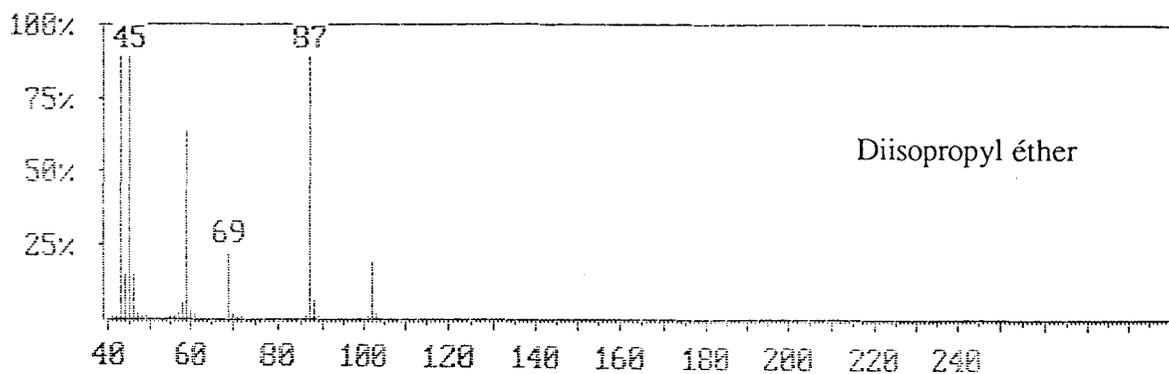


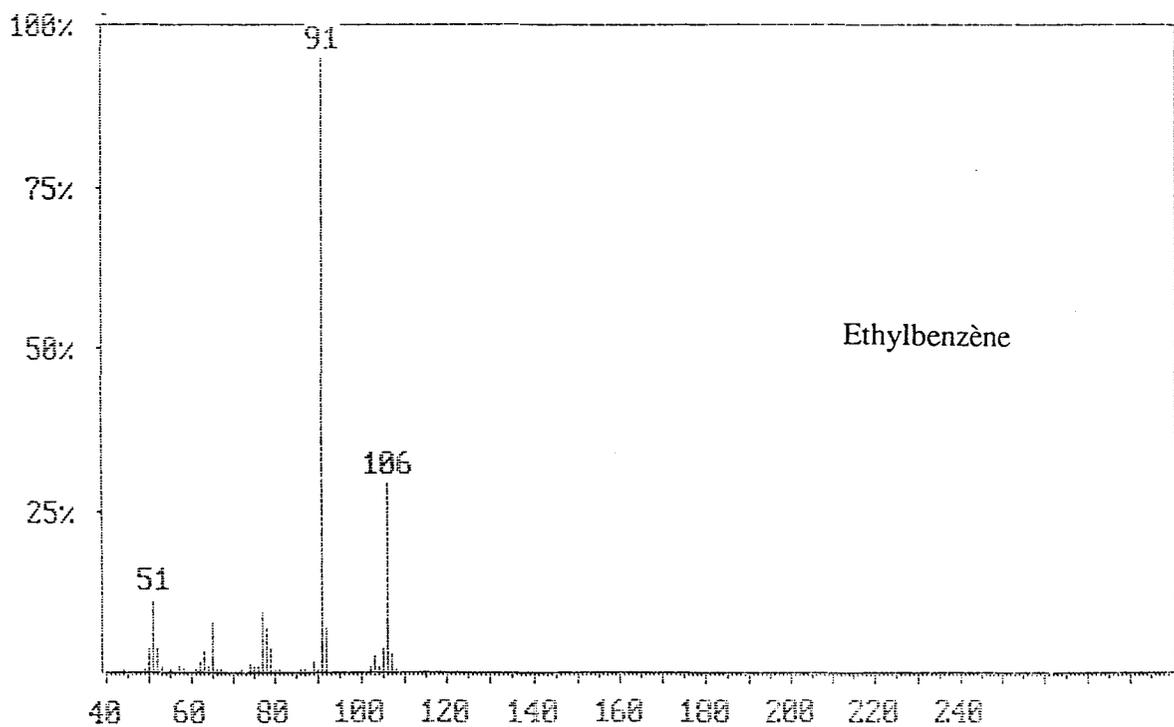
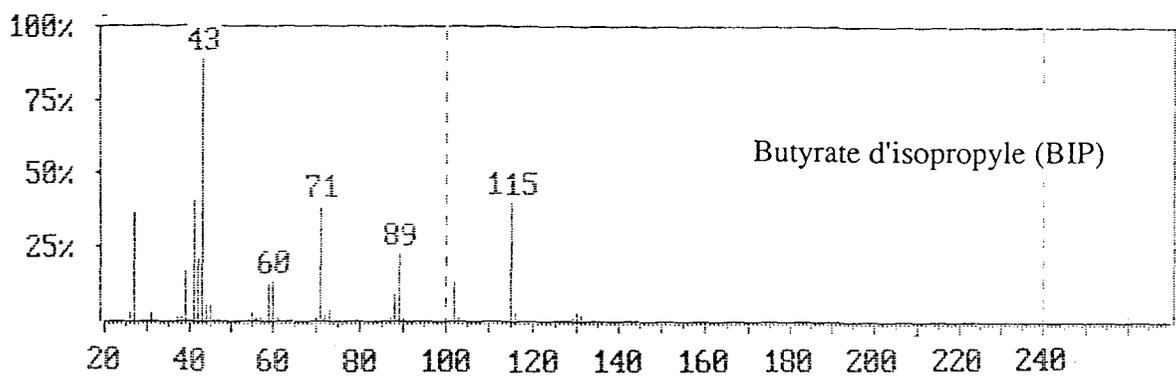
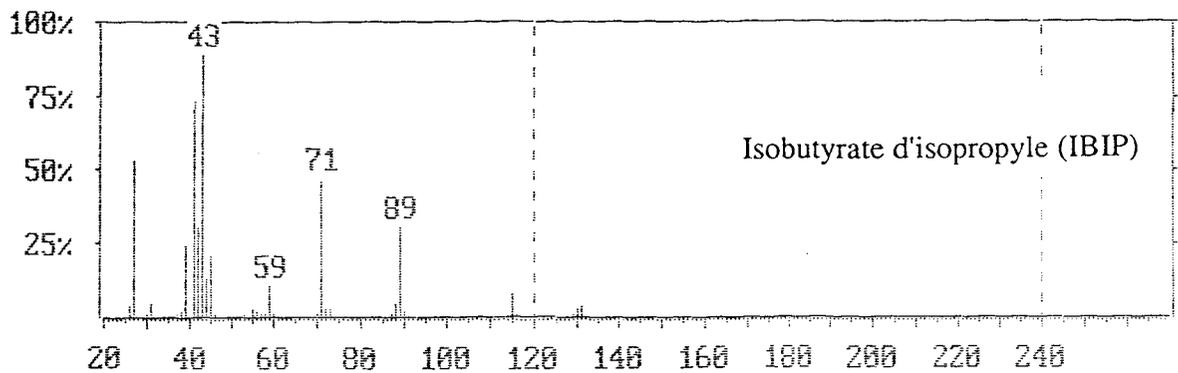
DATE 200201
 HEURE 194946

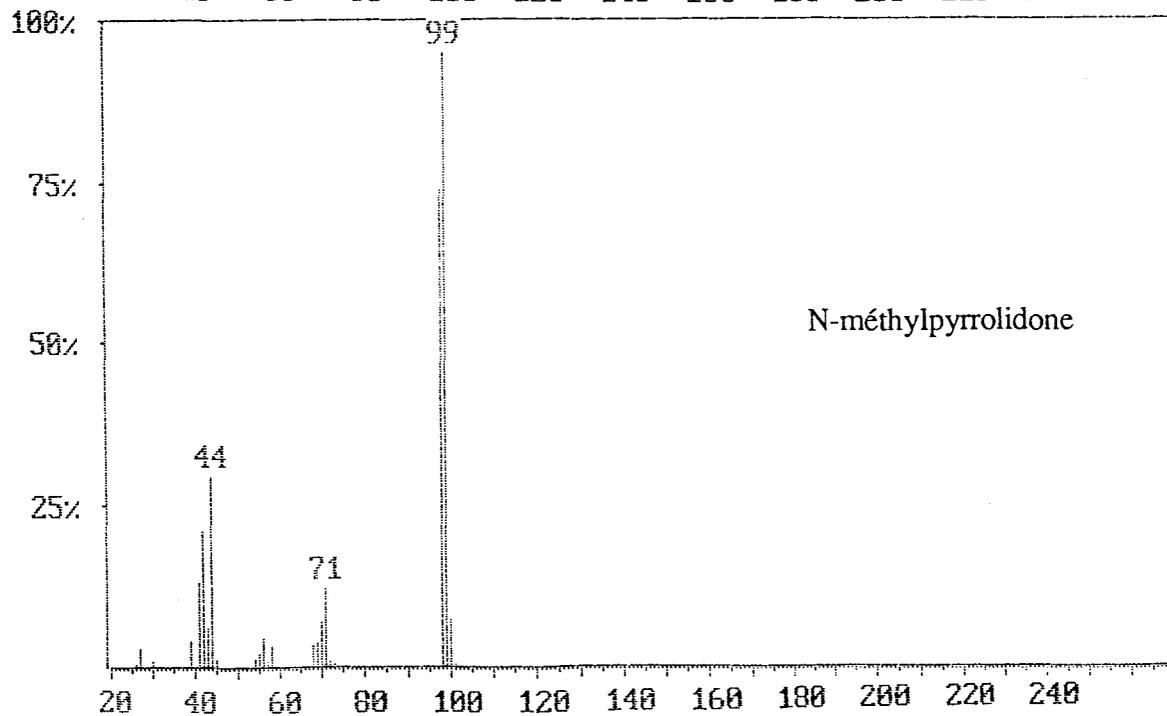
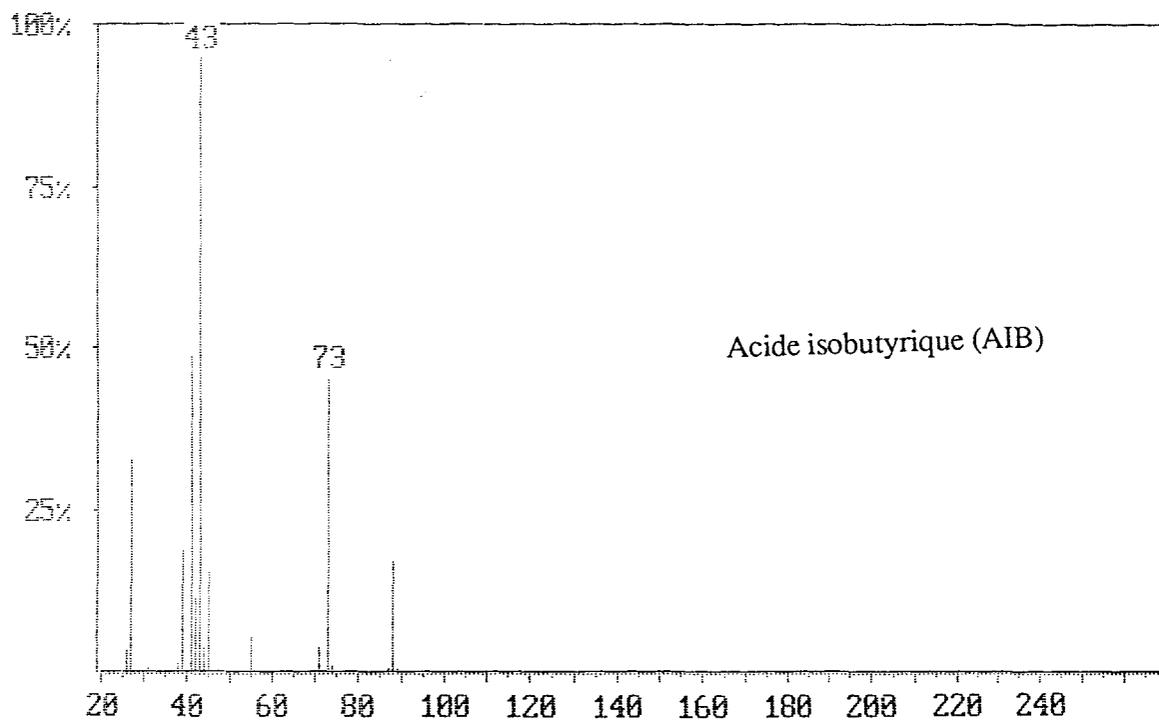
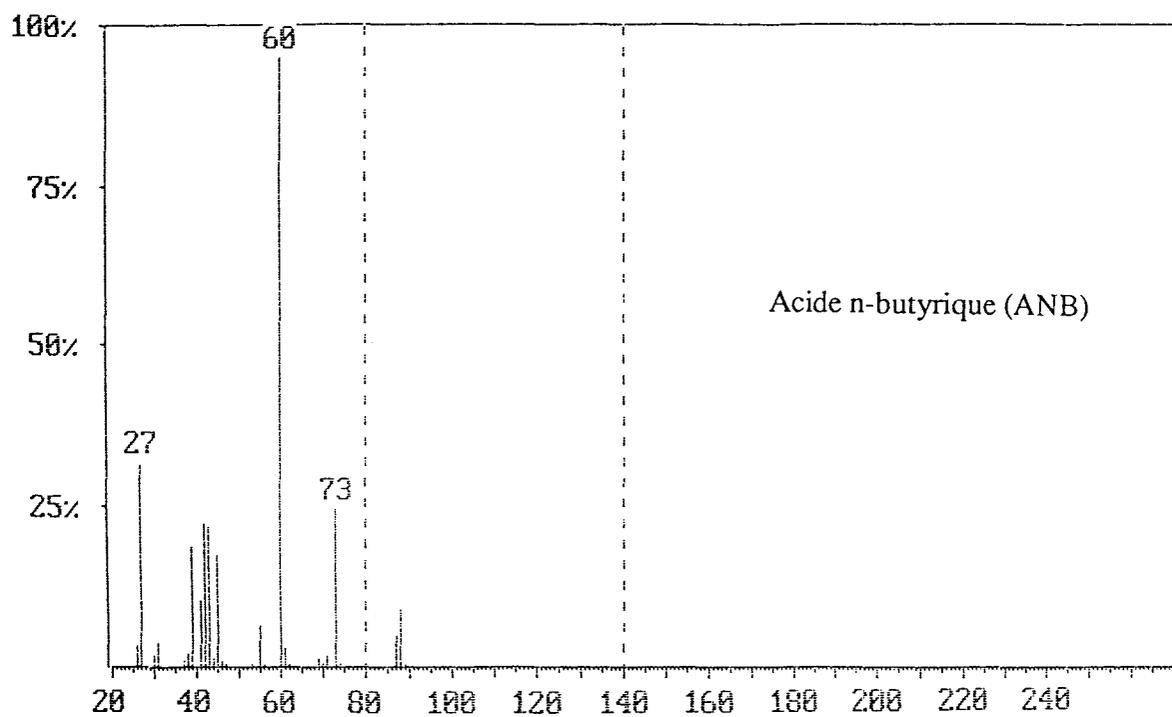
ENICA 21
 NA:2011
 PARAMETRES CALCUL: 2
 METHODE: % SURFACE
 MODE: DROITE -1 POINT(S)
 ECHANTILLON: 1

TEMPS	RESULTAT	NO	SURFACE	T.REL	NOM
4	976.65	-03	2502		
209	2.8999		7429		
232	13.061		33459		
366	8.2032		21015		
461	4.1279		10575		
674	37.797		96830		
933	18.893		48401		
1018	14.041		35971		
TOTAL: 100			256182		

SPECTRES DE MASSE DES DIFFERENTS PRODUITS.

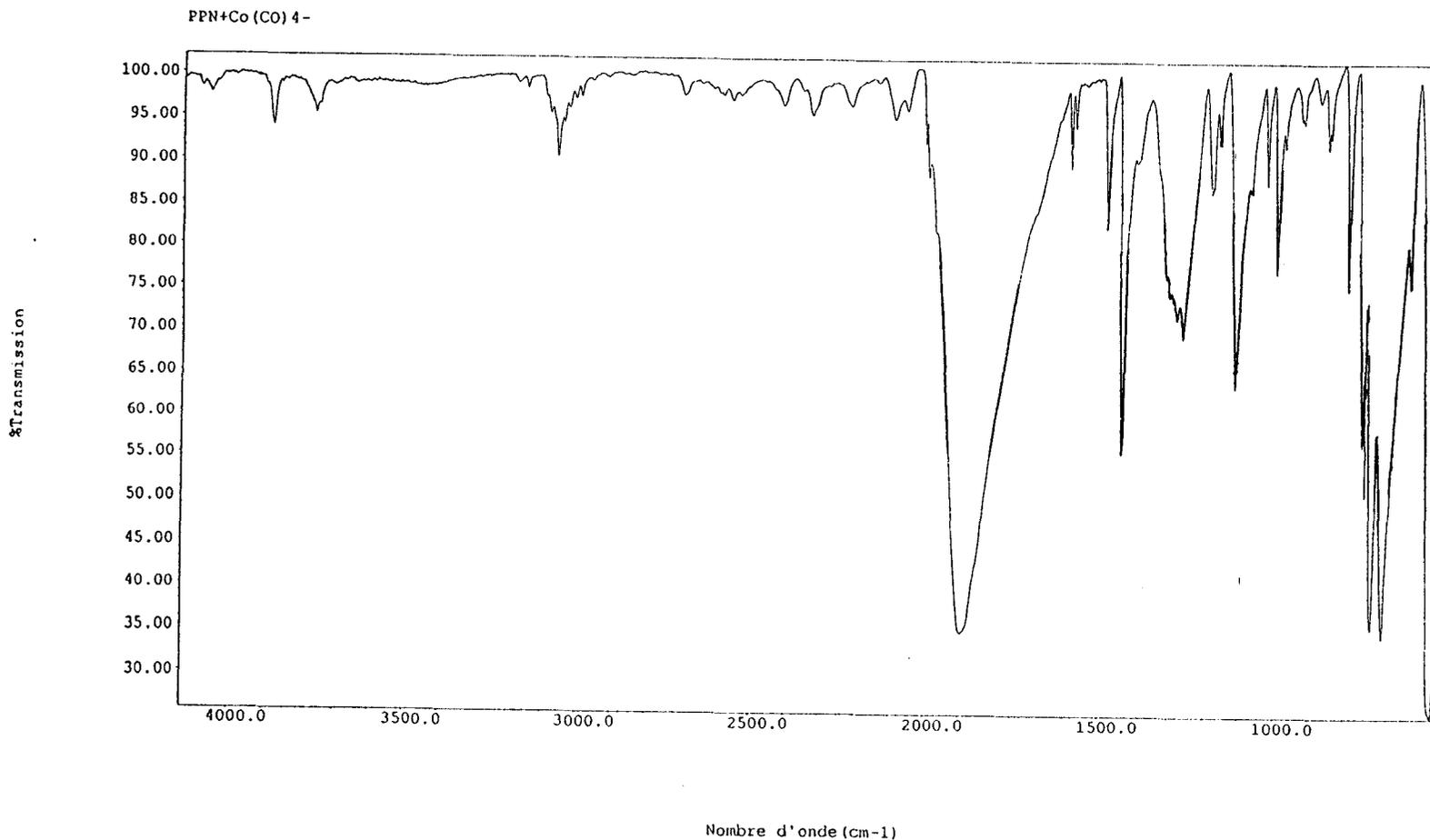






PPNCo (CO) 4
 PPN+Co (CO) 4-
 Lun 13 Sep 1993, 11:04:49

SPECTRE INFRA-ROUGE DE PPN(CO)₄



	Position	Haut.	Tri
1	547.99	25.6663	1
2	615.52	75.6284	12
3	690.77	34.7683	2
4	721.64	35.7745	4
5	742.87	51.0819	5
6	750.59	56.7215	7
7	793.04	75.2336	11
8	852.85	92.0981	20
9	876.01	97.5805	35
10	922.31	94.9996	26
11	976.34	92.2499	21
12	997.57	77.3328	13
13	1026.51	87.8300	16
14	1115.27	63.6242	8
15	1161.58	92.6628	23
16	1186.66	86.9219	15
17	1265.77	69.5821	9
18	1281.21	71.7333	10
19	1439.43	55.5422	6
20	1483.81	82.4274	14
21	1574.49	94.2633	25
22	1588.00	89.6434	18
23	1894.80	34.9835	3
24	1995.13	88.4088	17
25	2004.78	92.3124	22
26	2058.81	96.1926	30
27	2093.54	95.1729	27
28	2217.03	96.5803	31
29	2328.94	95.5042	29
30	2411.91	96.6544	32
31	2558.55	97.2442	33
32	2699.41	97.7874	37
33	2994.63	97.5319	34
34	3060.23	90.4342	19
35	3148.99	98.5040	38
36	3760.65	95.4050	28
37	3878.35	93.8652	24
38	4055.87	97.6599	36

Nic/IR