

N° d'ordre : 1390

50376  
1994  
295

Co 102 240  
50376  
1994  
295

**THESE**

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE**

par

**Elisabeth GERARD**

Ingénieur E.N.S.C.Mulhouse

**SYNTHESE DU FORMIATE DE METHYLE PAR  
CARBONYLATION DU METHANOL EN PRESENCE DE  
DIOXYDE DE CARBONE  
APPLICATION AU GAZ D'ACIERIE**

soutenue le 28 octobre 1994 devant la commission d'examen :



MM. A. MORTREUX  
G. JENNER  
D. VILLEMIN  
Y. CASTANET  
A. COURTOT  
H. Des ABBAYES

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examinateur  
Examinateur  
Examinateur

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	p 9
<b>I- BIBLIOGRAPHIE</b>	
<b>A- LE GAZ D'ACIERIE</b>	
a- Présentation	p 11
b- Epuration du gaz d'aciérie	p 11
<b>B- SYNTHESE DU FORMIATE DE METHYLE</b>	
1- Carbonylation catalysée par le méthylate de sodium	p 14
a- Conditions expérimentales	
b- Etude cinétique et mécanistique	
c- Amélioration du procédé	
2- Autres catalyseurs	p 16
a- Les métaux de transition	
b- Les systèmes non métalliques	
3- Déshydrogénation du méthanol	p 21
4- Déshydrogénation oxydante de MeOH	p 22
5- Dimérisation du formaldéhyde	p 23
6- Hydrogénation du monoxyde de carbone	p 24
7- FM : coproduit de l'homologation du méthanol	p 25
8- Hydrocondensation de CO <sub>2</sub> avec MeOH	p 26
9- Conclusion	p 28
 Références bibliographiques	 p 29
<b>II- LES METAUX DE TRANSITION</b>	
<b>A- ETUDE PRELIMINAIRE DE LA POSITION DE L'EQUILIBRE LORS DE LA CARBONYLATION DE MeOH EN FM</b>	
1- Aspect thermodynamique	p 34
2- Autres résultats à 80 bar	p 37
3- Aspect "cinétique"	p 37

## B- ESSAIS DE DIFFERENTS COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION EN MILIEU BASIQUE

- 1- Le système de Head et Tabb p 38
  - a- Les résultats de la littérature
  - b- Synthèse des complexes
  - c- Analyse de ces complexes
  - d- Résultats expérimentaux
  - e- Bilan

- 2- Le système de Jenner p 41
  - a- Les résultats de la littérature
  - b- Résultats expérimentaux

- 3- Conclusion p 43

## C- LES COMPLEXES DU RUTHENIUM

- 1- Le système de Darensbourg p 44

- 2- Etude de la synthèse du FM catalysée par  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$

- a- Synthèse du catalyseur p 45
- b- Propriétés de ce complexe p 45
- c- Problèmes de reproductibilité p 46
- d- Choix du contre-ion p 47
- e- Ajout de promoteurs p 48
- f- Ajout de gaz p 52
- g- Association de deux métaux p 53
- h- Conclusion p 54

- 3- Catalyse par  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$  formé in situ

- a- Formation de  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$  p 54
- b- Influence des promoteurs p 55
- c- Comparaison cinétique de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  et  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$  p 55
- d- Paramètres physiques p 56
- e- Ajout de solvant p 57
- f- Conclusion p 59

- 4- Propositions mécanistiques p 60

- 5- Conclusion p 62

- Références bibliographiques p 63

### **III- SYNTHÈSE DU FM CATALYSÉE PAR UNE ESPÈCE BASIQUE NON MÉTALLIQUE**

A- METHYLATE DE SODIUM	p 66
B- MODIFICATION DU SYSTÈME CATALYTIQUE	
1- Ajout d'un époxyde	p 67
a- Les résultats	
b- Identification des produits secondaires	
2- Les problèmes rencontrés et résolus	p 71
a- Chauffage préliminaire	
b- Autres précautions opératoires	
3- Changement de base	
a- Les phosphines	p 74
b- Les amines	p 75
c- Les amino-alcools	p 76
C- BILAN - CHOIX DU SYSTÈME CATALYTIQUE	p 77
Références bibliographiques	p 79

### **IV- ÉTUDE ET OPTIMISATION DU SYSTÈME CATALYTIQUE : AMINE - EPOXYDE**

A- PRÉSENTATION	p 81
B- INFLUENCE DE LA NATURE DES DIFFÉRENTS ÉLÉMENTS DU SYSTÈME	
1- L'époxyde	p 81
2- L'amine	p 84
3- Conclusion	p 86
C- INFLUENCE DE PARAMÈTRES PHYSIQUES	
1- Variation de la pression de CO	p 87
2- Variation de la température	p 88
3- Influence de la pression partielle en CO <sub>2</sub>	p 89
D- VARIATION DE LA QUANTITÉ D'EPOXYDE	
1- Cas de la base MeONa	p 91
2- Cas de la base NEt <sub>3</sub>	p 93
3- Comparaison NEt <sub>3</sub> / MeONa - Conclusion	p 95
E- VARIATION DU RAPPORT EPOXYDE / AMINE	
1- Nombre de moles d'amine + nombre de moles d'époxyde constant	p 96
2- Variation du nombre de moles d'amine à teneur en époxyde constante	p 97

a- Variation du nombre de moles d'amine pour 30 mmoles d'époxyde	p 97
b- Autres variations du rapport époxyde / amine	p 98
F- CONCLUSION	p 100
Références bibliographiques	p 101
<b>V- APPROCHE CINETIQUE ET MECANISTIQUE</b>	
A- ETUDE CINETIQUE	
1- Vitesse initiale de réaction en absence de CO <sub>2</sub>	p 104
2- Vitesse initiale de réaction en présence de CO <sub>2</sub>	p 105
3- Conclusion	p 106
B- APPROCHE MECANISTIQUE	
1- Rappels de quelques observations	p 106
2- Rôle catalytique de l'époxyde : étude en absence de CO <sub>2</sub>	p 107
3- Tentative de détermination de l'espèce active du système base / époxyde	
a- Système MeONa / époxybutane	p 108
b- Système NEt <sub>3</sub> / époxybutane	p 109
4- Proposition d'un cycle catalytique pour le système époxyde - amine	p 111
Références bibliographiques	p 114
<b>VI - PARTIE EXPERIMENTALE</b>	p 116
<b>CONCLUSION</b>	p 123
<b>ANNEXES</b>	p 125

## ABREVIATIONS

FM	Formiate de méthyle
EA	Ether-alcool : 1-méthoxy-2-butanol
Me	Méthyle
Et	Ethyle
i-Pr	Iso-propyle
n-Bu	N-butyle
Ph	Phényle
Cy	Cyclohexyle
COD	Cyclooctadiène
DBU	1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-ène
PPN	Cation bis-(triphénylphosphine)-imminium
THF	Tétrahydrofurane
DMF	Diméthylformamide
NMP	N-méthyl pyrrolidinone
IR	Spectroscopie Infra-Rouge
RMN	Résonnance magnétique nucléaire
CPV	Chromatographie en phase vapeur
SM-CPV	CPV couplée à la spectroscopie de masse
$\Delta H^{\circ}_R$	Variation d'enthalpie de la réaction à 298K et 1 atmosphère
Cat.	Catalyseur
Pt	Pression totale
h	Heure
mn	Minute

$$\text{Conversion} = \frac{\text{nombre de moles de substrat transformées}}{\text{nombre de moles de substrat engagées}}$$

$$\text{Taux de transformation utile (TTU)} = \frac{\text{nombre de moles d'un produit}}{\text{nombre de moles de MeOH initiales}}$$

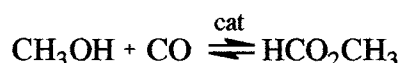
$$\text{Sélectivité} = \frac{\text{TTU}}{\text{conversion}}$$

$$\text{Nombre de rotation (NR)} = \frac{\text{nombre de moles d'un produit}}{\text{nombre de moles de catalyseur}}$$

$$\text{Vitesse de rotation (VR)} = \frac{\text{NR}}{\text{temps}}$$

## INTRODUCTION

Le formiate de méthyle (FM) est actuellement un grand intermédiaire de synthèse industrielle de l'acide formique et des formamides. Cependant, de par sa synthèse, cette molécule peut être considérée comme un substitut liquide du monoxyde de carbone ; aussi a-t-il fait l'objet depuis une quinzaine d'années d'un intérêt particulier comme moyen d'accès commode à la chimie du C<sub>1</sub> et des grands intermédiaires organiques ( la synthèse de nombreux composés tels que l'acide acétique, l'acétaldéhyde, l'éthanol, ... au départ du FM ayant été décrite).



A ce titre, il a retenu l'attention de la société SOLLAC comme moyen potentiel de valoriser sous forme chimique ses gaz d'aciérie riches en CO (70% CO, 14% CO<sub>2</sub>).

L'alternative intéressante d'utiliser comme source de CO le gaz d'aciérie dans la synthèse du formiate par carbonylation du méthanol se heurte toutefois à un inconvénient majeur : les alcoolates alcalins, catalyseurs industriels de cette synthèse sont extrêmement sensibles aux impuretés contenues dans le gaz d'aciérie telles que l'eau et surtout le dioxyde de carbone qui réagissent stœchiométriquement avec eux. Aussi, leur emploi obligerait à des purifications coûteuses du gaz d'aciérie.

Notre travail se place dans le cadre de la mise au point de nouveaux systèmes catalytiques ne présentant pas ces inconvénients.

Après analyse critique des données de la littérature concernant cette synthèse, nous avons testé rapidement divers catalyseurs organométalliques paraissant a priori moins sensibles au CO<sub>2</sub> que les catalyseurs basiques. Puis nous avons focalisé notre attention sur les plus intéressants d'entre eux, les complexes du ruthénium. Cette étude constitue la première partie de cette thèse.

Les performances obtenues, encore très éloignées de celles nécessaires à une réalisation industrielle, nous ont amenés à changer complètement de méthodologie et de ré-envisager l'utilisation de catalyseurs basiques en piégeant le CO<sub>2</sub> par réaction avec un autre substrat en cours de catalyse. Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans la deuxième partie de ce mémoire.



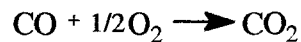
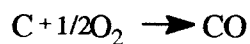


# I- BIBLIOGRAPHIE

## I-A- LE GAZ D'ACIERIE

### a- Présentation

Le gaz d'aciérie contient principalement du monoxyde de carbone (72% CO, 14% CO<sub>2</sub>, 7% N<sub>2</sub>, 5% H<sub>2</sub>, 1,5% O<sub>2</sub>,...). Il est obtenu lors de la décarburation de la fonte par combustion :



Les autres composés (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, ...) proviennent du contact avec l'air et l'humidité.

Sur son site de Dunkerque, SOLLAC produit plus de 200 000 t/an de gaz d'aciérie. Une grande partie de celui-ci est réutilisée, accompagnée des gaz de cockerie et de hauts fourneaux, en tant que combustible, à l'intérieur de l'usine même, le reste étant cédé à EDF.

### b- Epurations du gaz d'aciérie

Avant de servir de combustible, le gaz doit être traité par des courants d'eau car il contient des poussières et est à la sortie du convertisseur très chaud (1500°C). On piège ainsi 99,99% des poussières et la température descend en dessous de 100°C.

Pour obtenir du CO pur à partir du gaz d'aciérie, trois grands procédés peuvent être envisagés (tableau 1) [1] :

- La séparation cryogénique : on obtient du CO relativement pur mais il est difficile d'éliminer N<sub>2</sub> qui a des propriétés physiques (température d'ébullition) très voisines de celles de CO. Cependant, ce composé n'est pas gênant pour la synthèse du FM.

- L'absorption de CO par des solvants : procédé COSORB : CO est absorbé par CuAlCl<sub>4</sub> dans le toluène, pour former un complexe carbonylé :



On récupère CO par chauffage.

Ce procédé permet d'obtenir du CO très pur avec un système insensible à N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> mais, par contre, très sensible à H<sub>2</sub>O en particulier, ce qui entraîne la nécessité d'un prétraitement; de plus, il est coûteux en énergie.

- L'adsorption physique ou chimique : procédé PSA (Pressure Swing Adsorption) : les adsorbants sélectifs sont, par exemple, des zéolites.

Le CO obtenu est également très pur. Ce procédé est très simple à mettre en oeuvre et plus efficace énergétiquement que le procédé COSORB; mais il est limité par le volume maximum de CO pur que l'on peut produire.

**Tableau 1** : Comparaison des différents procédés de séparation de CO

Procédé	Cryogénique	COSORB	PSA
Pureté de CO produit (%)	98	99	99
Conversion en CO (%)	98	99	70-85
Température de travail (°C)	-200	50-80	20-80
Pression (bar)	importante	2-3	0,2-1

## I-B- SYNTHÈSE DU FORMIATE DE METHYLE

La synthèse du formiate de méthyle (FM) a déjà été largement exposée [1-5]. Il peut être préparé selon un grand nombre de procédés schématisés par la figure 1.

Ces différentes voies d'accès au FM utilisent des systèmes catalytiques aussi bien homogènes qu'hétérogènes.

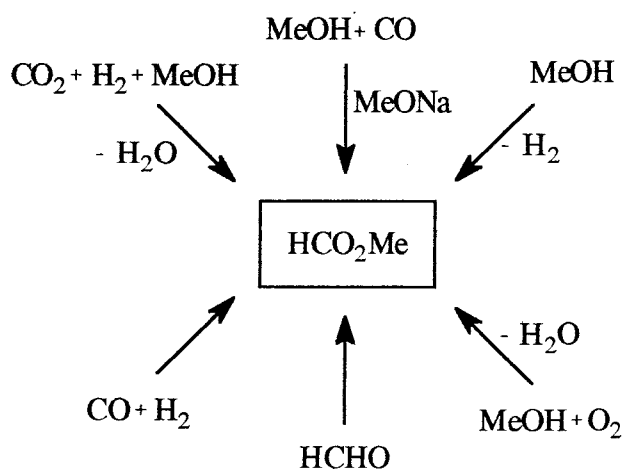


Fig. 1 : Synthèse du formiate de méthyle

Actuellement, la seule voie industrialisée fait appel à la carbonylation du méthanol (MeOH) catalysée par le méthylate de sodium selon un procédé mis au point en 1925 [6].

Outre son utilisation en tant que solvant ou encore comme insecticide, le FM sert principalement dans l'industrie à la synthèse de l'acide formique [9, 13-16] et surtout de formamides. Néanmoins, il peut conduire également à de nombreux produits [1-4], (Fig. 2), du fait de sa réactivité d'une part en tant qu'ester de l'acide formique et d'autre part, par la liaison formyle H-COOME. En particulier, le FM devient une excellente source de CO pur et de MeOH, formés *in situ*.

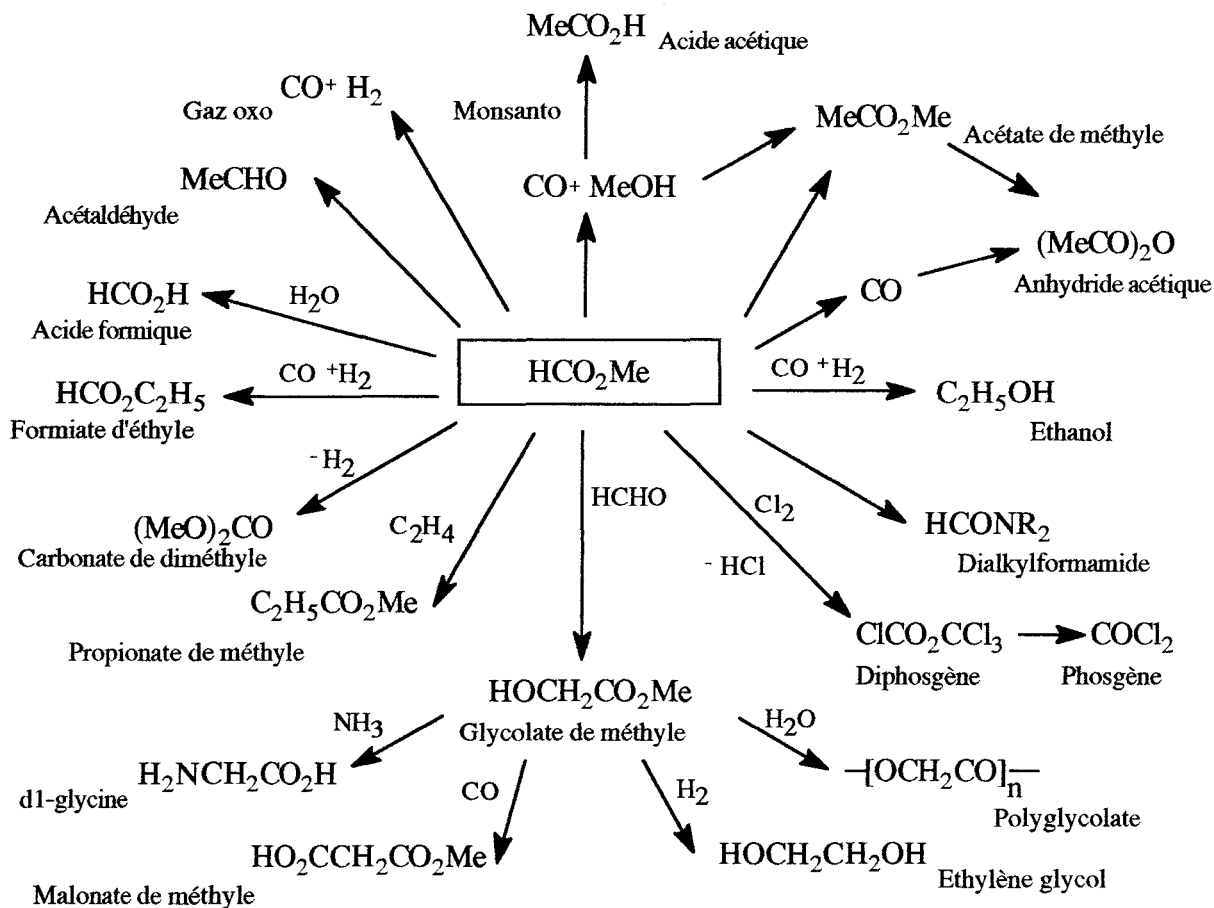


Fig. 2 : Produits formées à partir de HCOOMe

## I-B-1- Carbonylation de MeOH catalysée par le méthylate de sodium

### a- Conditions expérimentales

La carbonylation de MeOH se réalise facilement en présence d'une base telle que le méthylate de sodium MeONa. Cette synthèse, décrite dès 1914 par A. Stähler [7], a été développée dans un brevet de BASF en 1925 [6], à la base du procédé industriel actuel.

Ce procédé travaillant en continu nécessite une température comprise entre 50 et 120°C et une pression en CO de 20 à 200 bar. Le catalyseur est présent en concentration de 0,3 à 1 mol/l (2 à 6%) par rapport au méthanol [8].



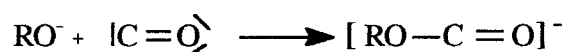
$$\Delta H_R^\circ = -29,1 \text{ kJ / mol.}$$

Cette réaction, rapide, conduit à une excellente sélectivité en formiate de 99% pour des conversions du méthanol en formiate variant de 30% (80°C, 45 bar [9]) à 70% (130-140°C, 200 bar [6]).

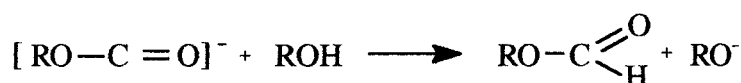
Il est à noter que le procédé peut aussi être utilisé pour la synthèse de formiates supérieurs.

### b- Etude cinétique et mécanistique

A. Stähler a réalisé une première étude cinétique et a établi que la réaction de carbonylation de MeOH était plus rapide que celle de l'éthanol. Par la suite, Christiansen et Gjaldbaek [10-11] ont prouvé que, en fait, à une pression beaucoup plus faible en CO, pour une même température, leur réactivité est inversée. Ils ont démontré surtout que cette réaction est du premier ordre par rapport au CO, l'étape déterminante pour la cinétique étant la formation de l'intermédiaire anionique  $[RO-CO]^-$  :



suivie de :



régénérant ainsi le catalyseur.

Plus récemment, Tonner et coll. [8] ont poursuivi cette étude en déterminant l'influence de la solubilité de CO dans l'alcool. Ainsi, la vitesse de la réaction dépend de la concentration en CO dans le milieu et de la concentration en catalyseur.

### c- Amélioration du procédé

Cette dépendance de la vitesse de la réaction avec la concentration en catalyseur implique que tout facteur contribuant à la diminution de celui-ci doit être écarté. Or, en présence d'eau, il y a formation de HCOONa, inactif ou encore avec CO<sub>2</sub>, NaOCO<sub>2</sub>Me également inactif. De plus, ces deux composés sont insolubles dans le milieu réactionnel, entraînant des problèmes techniques liés à la présence de ces précipités.

Plusieurs publications concernant notamment la synthèse de l'acide formique via HCOOMe, ont fait le point sur ces problèmes [9, 12-16].

Pour éviter la formation importante de solides inactifs, s'ajoutant à l'insolubilité de MeONa dans un milieu renfermant une grande concentration en FM, différentes solutions ont été envisagées [12]. La plus simple et la plus efficace reste l'emploi de réactifs purifiés.

## I-B-2- Autres catalyseurs

Comme on l'a vu, la synthèse du formiate catalysée par MeONa est tout à fait satisfaisante en présence de CO pur ; mais un inconvénient sérieux de ce procédé est la grande sensibilité du catalyseur envers les impuretés comme H<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub> qui conduit à la formation de solides inactifs et insolubles et à la destruction du catalyseur.

Différentes équipes de recherche ont cherché de nouveaux systèmes catalytiques plus robustes vis à vis de ces impuretés. Leurs travaux se sont concentrés sur des systèmes à base de métaux de transition ou encore des systèmes non métalliques.

### a- Les métaux de transition

Les complexes étudiés sont à base soit de ruthénium, soit de tungstène ou soit de platine.

#### \* *Le ruthénium - le tungstène*

Lors de ses travaux sur la synthèse de HCO<sub>2</sub>Me à partir de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>, Darensbourg et ses collaborateurs [17] se sont aperçus que l'espèce HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub><sup>-</sup> était un catalyseur de la transformation de CO et MeOH en HCO<sub>2</sub>Me (conditions : 125°C - 17,5 bar de CO - 24h - catalyseur : 9,2.10<sup>-3</sup> M - NR : 106 - VR = 4,4h<sup>-1</sup>).

HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub><sup>-</sup> avec HRu(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup>, sont en fait les espèces que l'on détecte lors de cette même synthèse catalysée par Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> en présence d'une base.

Darensbourg a étudié, dans des conditions douces (125°C - 17,5 bar de CO - complexe / base = 1 - complexe : 10<sup>-2</sup> M), les systèmes : complexe du ruthénium ou du tungstène - base, en particulier W(CO)<sub>6</sub> - KOMe [18b-c]. On remarque que les deux espèces W(CO)<sub>6</sub> et KOMe ont un effet promoteur l'une sur l'autre, alors qu'avec Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> - KOMe, le système est moins actif que KOMe seul. Néanmoins, si W(CO)<sub>6</sub> seul ne permet aucune conversion en formiate, Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> est légèrement actif.

Avec les systèmes de Darensbourg, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> se forment par la réaction de gaz à l'eau :



dû à la présence de traces d'eau.  $\text{CO}_2$  inhibe la réaction mais n'empoisonne pas le catalyseur.

Les résultats obtenus sont très modestes par rapport à ceux de Jenner, que nous exposons ci-dessous, mais les conditions expérimentales ne sont pas comparables.

Jenner [19a] a montré que des complexes du ruthénium, en milieu basique (solvant : pyridine), sont des catalyseurs appropriés pour la réaction de carbonylation du MeOH en FM, si on se place à très haute pression. Il obtient ainsi de bonnes sélectivités. Deux systèmes voisins :  $\text{RuCl}_3, 3\text{H}_2\text{O}$  - pyridine et  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  - pyridine (conditions :  $200^\circ\text{C}$  - 400 à 450 bar -  $76 \cdot 10^{-3}$  mmol de complexe métallique - pyridine : 25 mmol - pour 62 mmol d'alcool) conduisent à des conversions satisfaisantes de respectivement 40 et 46% (VR de 150 à  $170\text{h}^{-1}$ ). Les alcools secondaires et tertiaires conduisent à peu ou pas de formation de formiates dans ces conditions. La nécessité d'un solvant basique comme la pyridine est probablement liée à la formation d'une espèce alcoxy à partir de  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$  et au besoin d'un contre-ion tel que l'ion pyridinium. Cette espèce intermédiaire alcoxy  $[\text{CH}_3\text{ORu}_j(\text{CO})_k]^-$  est carbonylée en  $[\text{CH}_3\text{OCORu}_j(\text{CO})_k]^-$  qui conduit au FM par hydrogénéolyse,  $\text{H}_2$  pouvant provenir de l'alcool (Fig. 3) [19b].

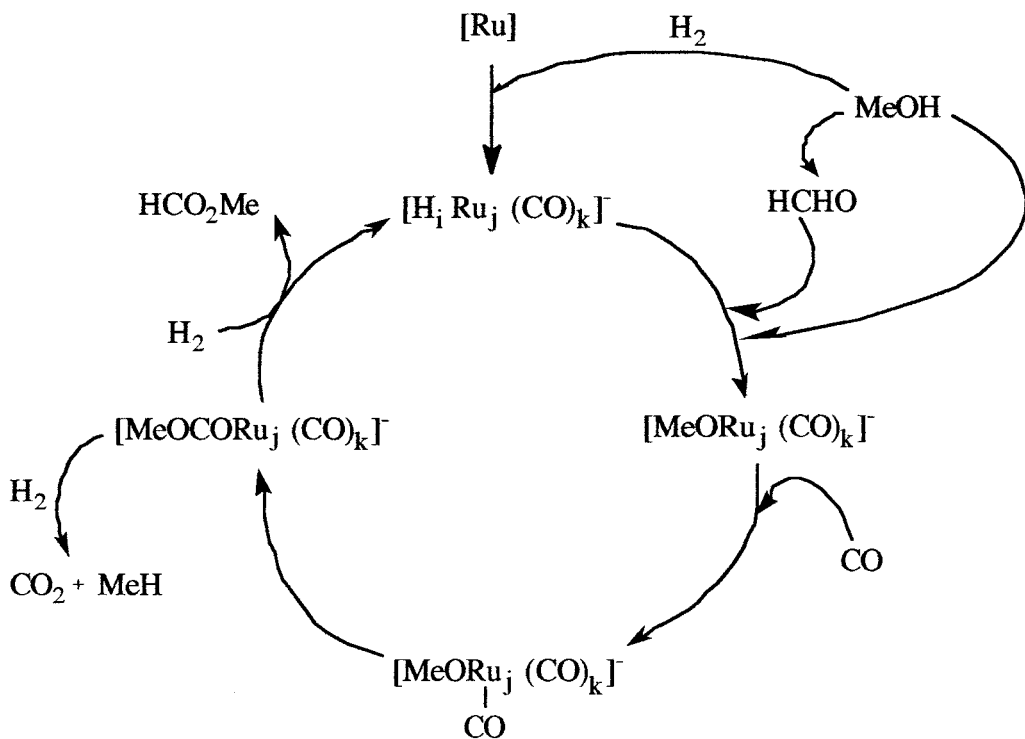


Fig. 3 : Cycle catalytique proposé par Jenner

On note que  $\text{CO}_2$  se forme pendant la carbonylation du méthanol par décarboxylation de  $[\text{CH}_3\text{OCORu}_j(\text{CO})_k]^-$  au cours du temps. Tout comme l'eau, présente dans le catalyseur  $\text{RuCl}_3$ , cette espèce n'affecte apparemment pas le système mais les proportions de la base et du complexe sont peut-être suffisamment importantes pour ne pas être sensibles aux impuretés.

Ces deux systèmes, celui de Darensbourg et celui de Jenner, paraissent donc moins sensibles à l'eau et à  $\text{CO}_2$  que  $\text{NaOMe}$ .

Une publication plus récente de Lee [20] a présenté un système très voisin de ceux de Jenner et Darensbourg avec  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ . Cette catalyse se déroule en milieu NMP (N-méthyl-2-pyrrolidinone) (conditions :  $200^\circ\text{C}$  - 200 bar - catalyseur :  $0,133 \cdot 10^{-3}$  mmol -  $\text{NEt}_4\text{Cl}$  : 0,12 mmol). Ce milieu contribue à la formation de l'espèce très réductrice  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$  et de  $\text{HRu}(\text{CO})_4^-$  très réactive qui permettrait de générer  $\text{MeO}^-$  à partir de  $\text{MeOH}$ , l'espèce active de la catalyse de carbonylation du méthanol. Le rôle du promoteur  $\text{NEt}_4\text{Cl}$  n'est pas déterminé avec certitude mais il pourrait conduire à un ion de type  $\text{Ru}_3(\text{Cl})(\text{CO})_n^-$  plus actif [21] ou favoriser la formation de  $\text{MeO}^-$ .

L'influence de l'eau et de  $\text{CO}_2$  a été étudiée, il en ressort que ces deux impuretés sont moins désactivantes pour ce système que pour le méthylate de sodium.

#### \* *Le platine*

Head et Tabb [22] ont publié des travaux sur la carbonylation du méthanol catalysée par un système :  $\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2$  / N-éthylpipéridine. La réaction se déroule à  $110\text{-}180^\circ\text{C}$  et 77-161 bar de  $\text{CO}$  avec une bonne sélectivité (de l'ordre de 99%) et une VR de  $32\text{h}^{-1}$  dans le meilleur cas ( $\text{R} = \text{p-tolyl}$ ).

Les étapes déterminantes de la réaction sont l'addition oxydante de  $\text{MeOH}$  sur le centre métallique et l'insertion de  $\text{CO}$  dans la liaison  $\text{Pt-OMe}$  ainsi créée pour former un complexe hydrure-alcoxy-carbonyl du platine. L'élimination réductrice conduit à la production de  $\text{HCO}_2\text{Me}$ . La réduction du  $\text{Pt(II)}$  en  $\text{Pt(0)}$  est favorisée par l'amine présente.



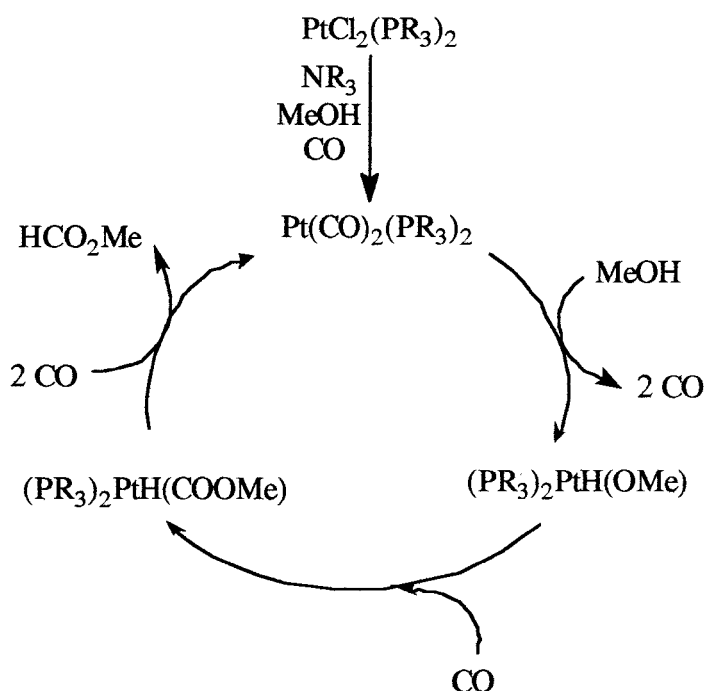


Fig. 4 : Cycle catalytique proposé par Head et Tabb

Il est mentionné que le système est empoisonné par  $\text{H}_2\text{O}$ .

*\* Autres systèmes métalliques*

Un brevet américain [23] rassemble une étude sur différents complexes anioniques de métaux du groupe VIII (Ru, Co, Os, Fe) de la classification périodique, catalysant la synthèse du FM. La réaction a lieu à 20-200°C et 100-160 bar de CO pur ou dilué par  $\text{H}_2$  avec une bonne sélectivité mais des conversions souvent faibles. Il est indiqué que les réactifs doivent être anhydres.

Un autre brevet japonais [24] plus ancien concerne la catalyse hétérogène de la réaction par des complexes graphite - métal alcalin conduisant à 58% de  $\text{HCO}_2\text{Me}$ , le résumé du Chemical Abstract n'étant pas plus précis.

*\* Conclusion*

Vis-à-vis de la sensibilité envers  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ , les systèmes de Jenner, Darensbourg et Lee sont les plus prometteurs. Le système de Head et Tabb est à tester pour connaître sa réaction face à  $\text{CO}_2$ .

## **b- Les systèmes non métalliques**

Ces systèmes sont constitués généralement d'une base et d'un autre composé tel que les époxydes, les alcynes ou les diamines.

### *\* base + époxyde*

Ces systèmes ont été envisagés afin d'éliminer les problèmes de précipitation ou de solubilité rencontrés avec MeONa.

Les bases employées sont soit un sel de métal alcalin ou alcalino-terreux ( $\text{HCO}_2\text{Na}$ ,  $(\text{PhCO}_2)_2\text{Ca}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOAc}$ ...) [25] soit une amine (amine tertiaire aliphatique ou cyclique ou de type guanidine ou amidine) [26-27]. L'époxyde est soit l'oxyde d'éthylène soit l'oxyde de propylène. Les réactions ont lieu dans des conditions modérées : 40-150°C et 20-200 bar. Les conditions les plus "dures" sont celles où la base comporte un métal alcalin ou alcalino-terreux (130°C, 190-200 bar) et où les résultats sont les plus médiocres (sélectivité de 55%, conversion de 40% du MeOH en FM). De plus, le problème de précipitation reste entier.

Par contre, avec les amines, de bonnes sélectivités et conversions sont obtenues sans aucun précipité .

### *\* base + autre composé*

La désactivation du catalyseur par l'eau ou par  $\text{CO}_2$  n'est pas non plus éliminée avec le système MeONa - diamine ( $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ ), bien que la conversion du MeOH soit augmentée par l'ajout de cette autre base [28], ou encore avec le système MeONa -  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , un agent complexant qui piège le cation du métal alcalin [29]. Dans un but voisin, on a aussi utilisé des résines échangeuses d'ions [30].

Une publication, très récente [31] reporte la synthèse du FM par un système phosphine tertiaire - alcyne. La réaction se déroule à 25-120°C et de 15 à 180 bar de CO avec une bonne sélectivité et une bonne conversion (93% à 50°C - 80 bar). Ce système est à rapprocher du système amine - époxyde.

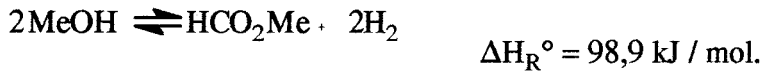
### *\* Conclusion*

Les systèmes amine - époxyde ou phosphine - alcyne sont à étudier quant à leur sensibilité vis-à-vis de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ .

Leur activité est semblable à celle du catalyseur MeONa. Le désavantage de leur coût pourrait être compensé par un bon comportement envers CO<sub>2</sub> et l'eau.

### I-B-3- Déshydrogénation du méthanol

Dès 1921, des brevets [32] font également référence à la synthèse du formiate par déshydrogénation du méthanol catalysée par le cuivre.



Dans un autre brevet publié par Carbide & Carbon Chemicals [33], le catalyseur au cuivre de cette voie de synthèse est déposé sur un solide inerte. La réaction en phase gazeuse à pression atmosphérique et à 90°C, conduit à un rendement de 23% de formiate. Ce procédé ne fut pas industrialisé à cause de la faible productivité (13 kg / m<sup>3</sup>.h).

Plus récemment, des firmes japonnaises ont découvert des catalyseurs beaucoup plus actifs consistant en l'addition d'oxydes ou de carbonates de Ca, Mg, Ba, Zn, Sr, Ti, Al ou Zr au cuivre sous forme métallique ou d'oxydes [34, 35]. Le formiate est obtenu avec un rendement de presque 50%, une sélectivité d'environ 90% et une grande vitesse de production : 3000 kg / m<sup>3</sup>.h.

Une usine pilote a même été construite et a prouvé que le procédé était techniquement viable et très simple. Par décarbonylation ensuite de HCO<sub>2</sub>Me, on obtient du CO; MeOH devenait ainsi une source de CO et H<sub>2</sub> purs. Mais un problème économique important se pose du fait du moindre prix d'une mole de CO par rapport à une mole de MeOH.

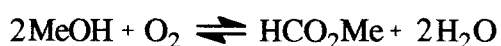
D'autres catalyseurs de la déshydrogénation de MeOH à base de cuivre sont le système Cu - mica (mica de formule MMg<sub>2,5</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub> où M est un cation métallique : Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, ...) [36] qui, à 300°C, transforment 53% du méthanol avec une sélectivité en formiate de 68%.

Des catalyseurs non cuivrés sont ensuite apparus pour cette synthèse. Un carbure de métal de transition WC [37] conduit à une grande sélectivité en formiate (>90%) alors que d'autres carbures décomposent MeOH en CO et H<sub>2</sub>. Un autre catalyseur composé d'argent et de cadmium [38] sous forme de nitrates permet d'obtenir également une bonne sélectivité (83%), mais une conversion modeste (21%) à haute température (359°C).

De nombreuses publications des anglais Smith et Maitlis concernent la catalyse de la déshydrogénation de MeOH par des complexes de métaux de transition du groupe de platine : Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt avec une préférence pour Ru [39]. Ces catalyses, homogènes ou hétérogènes (complexe supporté sur un solide inerte et réaction en phase vapeur), se font à 100-200°C, avec ou sans pression de gaz inerte. Elles conduisent avec Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> par exemple, à une sélectivité faible de 27% avec une conversion très faible du MeOH en HCO<sub>2</sub>Me de 1%.

Avec des catalyseurs similaires, le FM se forme à partir d'aldéhydes, de cétones, de l'acide formique [40-42].

#### I-B-4 - Déshydrogénation oxydante de MeOH



$$\Delta H_R^\circ = - 472,8 \text{ kJ / mol.}$$

Cette réaction, très exothermique, a lieu à haute température (175°C) en phase liquide en utilisant comme catalyseur des sels de chrome en faible concentration [43]. Ce catalyseur peut être Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, les sous-produits sont principalement le diméthoxyméthane CH<sub>2</sub>(OMe)<sub>2</sub> et le formaldéhyde, intermédiaire de la synthèse.

Un nombre important de systèmes catalytiques bimétalliques de cette oxydation composés d'oxydes de métaux ont été testés, obtenant de bonnes sélectivités en formiate, mais une conversion du méthanol souvent faible [44]. Un système binaire composé de SnO<sub>2</sub> et MoO<sub>3</sub> s'est révélé plus actif pour un rapport Sn/Mo de 7/3. En effet, la conversion de MeOH est de 72% et la sélectivité en formiate de 50% à 160°C [45]. L'avantage vis-à-vis des autres systèmes binaires [46] est dû à une bonne proportion des propriétés acides et basiques de ce système. Des catalyseurs formés d'oxydes métalliques basiques sont connus pour catalyser la dimérisation de HCHO en HCO<sub>2</sub>Me et le MeOH est facilement converti en HCHO avec des catalyseurs de type oxydes acides. H<sub>2</sub>O (ainsi que CO<sub>2</sub>) se forme lors de l'oxydation du méthanol par action de sites basiques. Ainsi, le catalyseur doit être suffisamment acide pour la formation de HCHO et suffisamment basique pour dimériser ce dernier en HCO<sub>2</sub>Me.

D'autres systèmes ont été utilisés comme par exemple RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [47] déjà rencontré pour la déshydrogénation de MeOH, conduisant à une faible sélectivité en HCO<sub>2</sub>Me et une très faible conversion. Des catalyseurs à base d'argent [48] ou encore des

catalyseurs composés de métaux tels que Pd ou Pt déposé sur charbon actif [49] ou sur alumine [50], l'association Pd - (1,10)-phénanthroline [51] ou encore l'association du Cu(II) ou Ce (IV) avec  $C_5H_5Fe(CO)_2H$  ou  $C_5H_5Mo(CO)_3H$  [52] conduisent à une bonne sélectivité en  $HCO_2Me$  mais à une faible conversion du méthanol.

Des synthèses électrochimiques ont été tentées. L'oxydation du MeOH se réalise à des électrodes de Pt [53] avec ou sans électrolytes. Ces électrolytes sont pour Otsuka et coll. l'acide phosphorique ou des hétéropolyacides [54] conduisant à une conversion de 50% du MeOH avec une sélectivité en formiate de 65%. Les mêmes auteurs ainsi que l'équipe de Nakajima [56] ont également étudié comme électrolytes des membranes de type polymères solides [55] (Nafion).

### I-B-5- Dimérisation du Formaldéhyde



$$\Delta H_R^\circ = - 146,4 \text{ kJ / mol.}$$

Cette réaction de type Tischenko peut se faire par catalyse aussi bien homogène qu'hétérogène. Les catalyseurs sont voisins de ceux employés pour la déshydrogénation (oxydante ou non) du méthanol en  $HCO_2Me$  qui d'ailleurs comporte comme intermédiaire le formaldéhyde.

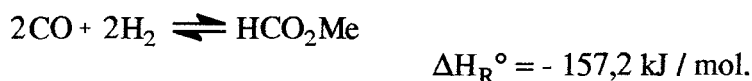
Comme catalyseur homogène, on peut citer  $RhCl(CO)(PPh_3)_3$  [57], qui agit sur le paraformaldéhyde en solution dans le n-butyléther.  $HCO_2Me$  se forme en faibles proportions, les sous-produits sont le méthanol et le gaz de synthèse.

$HCO_2Me$  peut être synthétisé de façon plus sélective en phase vapeur en utilisant un catalyseur à base de cuivre. Deux équipes de chercheurs ont étudié le catalyseur  $CuO / ZnO / Al_2O_3$ , l'une à 50-300 atm et 200-400°C [58] et l'autre dans des conditions plus douces (1 bar - 175°C) [59]. Le mécanisme proposé fait appel à la dimérisation de HCHO via la formation d'un hémiacétal  $HOCH_2OCH_3$ .

Une autre publication confirme la formation de  $HCO_2Me$  par l'intermédiaire d'un hémiacétal [60]. Mais dans ce cas, cette synthèse a lieu plus favorablement en présence de MeOH avec des catalyseurs Cu - Silice ou Cu seul en phase vapeur.

M. Ai [61] a adapté son système catalytique ( $\text{SnO}_2 / \text{MoO}_3 : 7/3$ ) pour la déshydrogénation oxydante de  $\text{MeOH}$  à la dimérisation de  $\text{HCHO}$ . Il obtient la meilleure activité pour un système  $\text{SnO}_2 - \text{WO}_3$  avec un rapport  $\text{Sn} / \text{W}$  de  $67/33$ . Comme le système  $\text{Sn} / \text{Mo}$ , cette réaction est influencée par la proportion de sites basiques ( $\text{SnO}_2$ ) et de sites acides ( $\text{WO}_3$ ). A une température inférieure à  $150^\circ\text{C}$ , on peut s'affranchir de l'oxygène servant sinon à régénérer le catalyseur réduit par le formaldéhyde.

### I-B-6- Hydrogénation du monoxyde de carbone



L'hydrogénation de  $\text{CO}$ , en phase liquide homogène, catalysée par des métaux de transition, a intéressé beaucoup de chercheurs dans le but de remplacer le traditionnel procédé industriel pétrochimique et hétérogène de synthèse d'alcools.

La synthèse de  $\text{HCO}_2\text{Me}$  par catalyse homogène à partir du gaz de synthèse se réalise sous de fortes pressions avec des complexes de métaux de transition, en phase liquide (solvants de type THF, tétraglyme, p-dioxane, benzène). La formation de FM s'accompagne toujours de  $\text{MeOH}$  (ce sont les deux produits principaux en général). Les catalyseurs employés sont variés.

L'étude de la catalyse par  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  ou d'autres complexes carbonyles du  $\text{Co}$  révèle que, dans les conditions expérimentales, ces espèces se transforment toutes en  $\text{HCo}(\text{CO})_4^-$  [62-63-64]. De même, lorsque le catalyseur est un complexe du ruthénium, celui-ci se retrouve en fin d'expérience sous forme de  $\text{Ru}(\text{CO})_5$  [64, 65]. Keim et coll. [63] ont fait une étude comparative des complexes de métaux du groupe VIII de la classification périodique et se sont plus particulièrement intéressés à l'effet de la polarité du solvant :  $\text{HCO}_2\text{Me}$  est favorisé en milieu apolaire. Il l'est également lorsque la pression en  $\text{CO}$  augmente dans le gaz de synthèse ou encore quand la pression de  $\text{H}_2$  diminue. [63, 65, 66, 67].

D'autres catalyseurs se composent d'un complexe de métal de transition avec d'un cocatalyseur. Ainsi à des complexes du rhodium,  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$  principalement, a été ajouté de l'hydroxypyridine [68]. L'intermédiaire réactionnel serait  $\text{HCHO}$ . Horlenko a également remarqué, lors de l'hydrogénation du  $\text{CO}$  en éthylène glycol, que l'ajout de  $\text{KI}$  à des complexes de  $\text{Rh}$  ou de  $\text{Ru}$  [69], modifiait la distribution des produits formés (éthylène glycol,  $\text{MeOH}$ ,  $\text{HCOOMe}$ ,  $\text{CO}_2$ , ...). Ainsi  $\text{HCO}_2\text{Me}$  se forme en absence de  $\text{KI}$  alors qu'il est absent lorsque  $\text{KI}$  est présent.

Une association plus complexe est discutée dans un brevet américain [66]. Le catalyseur se compose d'un alcool tertiaire, d'un hydrure de métal alcalin, d'un acétate de métal (Ni, Pd ou Co) et de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  et est efficace à des températures et pressions plus faibles : 50-150°C et 7 à 21 bar.

Un autre brevet [70] utilise comme catalyseur  $\text{NiCl}_2$  et tert-BuONa.

Kotowski mentionne une catalyse hétérogène avec le système  $\text{CuO} / \text{ZnO} / \text{Al}_2\text{O}_3$  [71], déjà rencontré pour la dimérisation du HCHO [58], en présence d'un oxyde de métal alcalin. Le rendement en  $\text{HCO}_2\text{Me}$  augmente ainsi avec l'alcalinité du catalyseur. Cependant, pour tous ces catalyseurs, la sélectivité en formiate reste faible .

### I-B-7- Formiate de méthyle = coproduit de l'homologation du méthanol

L'homologation de MeOH en EtOH est catalysée par divers composés de métaux de transition en présence de promoteurs adéquates [72]. Elle s'accompagne de la formation de beaucoup d'autres produits : alcools supérieurs, éthers, aldéhydes, acétates, méthane et de formiates.

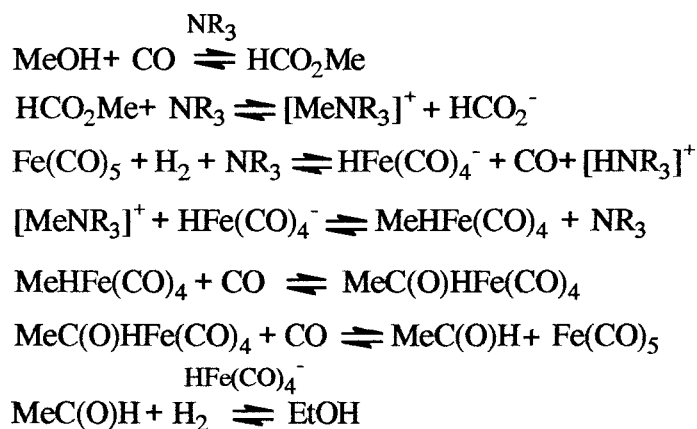
Deux voies de synthèse conduisent à la formation de  $\text{HCO}_2\text{Me}$  en tant que sous-produit mais aussi en tant qu'intermédiaire réactionnel. La quantité de FM stationnaire dans le milieu est faible mais il faut noter que ces deux réactions de carbonylation réductrice de MeOH comportent la formation d'eau ou de  $\text{CO}_2$  :



La réaction (1) est catalysée par  $\text{HCo}(\text{CO})_4^-$  et on observe une activation par ajout d'iodures, de  $\text{I}_2$  ou d'halogénures de Ru ou Os [73]. En revanche, sans promoteur iodé,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  n'est pas actif pour l'homologation de MeOH et forme essentiellement  $\text{HCO}_2\text{Me}$  (83% / MeOH) à 230°C et 200 atm  $\text{CO} / \text{H}_2$  (1 / 1) en présence d'eau.

L'hydrocarbonylation de MeOH conduisant à  $\text{CO}_2$  en sous-produit a été principalement étudiée par Rathke et coll. Les catalyseurs utilisés sont des métaux carbonylés (Fe, ...) et le promoteur une amine tertiaire [74]. Le méthanol est activé via la formation de  $\text{HCO}_2\text{Me}$  catalysée par l'amine tertiaire ( 200°C - 300 bar  $\text{CO} / \text{H}_2$  ).

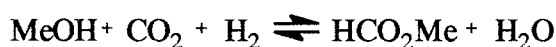
La base permet de stabiliser l'anion du métal qui se forme ( $\text{HFe}(\text{CO})_4^-$  pour  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  et  $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$  pour  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ) et de catalyser aussi le transport de  $\text{Me}^+$  de  $\text{HCO}_2\text{Me}$  vers l'anion métallique :



Un ion formiate [75] a aussi été utilisé comme base, ce qui permet d'étudier plus facilement le mécanisme d'homologation.

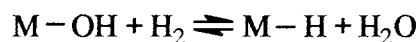
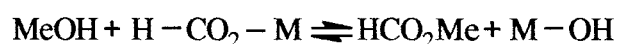
Ainsi apparaît une série de catalyseurs de type métaux carbonyles qui semblent peu sensibles à CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

### I-B-8- Hydrocondensation de CO<sub>2</sub> avec MeOH



Comme précédemment, l'attention des industriels et chercheurs s'est portée sur le CO<sub>2</sub> pour son faible coût. Malheureusement, l'emploi nécessaire de H<sub>2</sub>, pour la synthèse de HCO<sub>2</sub>Me, dont le prix est supérieur à celui de CO, rend cette voie peu envisageable. De plus, les taux de formation du formiate sont faibles et les réactions souvent très longues. On peut répartir en deux catégories les catalyseurs homogènes utilisés.

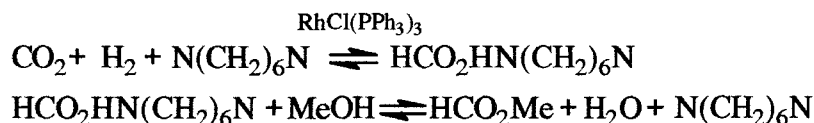
La première concerne des complexes neutres ligandés par des phosphines, associés à une autre espèce. Pour Kolomnikov et coll. [76], il s'agit d'un acide de Lewis : BF<sub>3</sub>, la réaction ayant lieu en présence de benzène. Les catalyseurs sont des complexes de Ru, Pt, Os ou Ir, ce dernier métal sous forme de (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>IrH<sub>3</sub> donnant les meilleurs résultats (conditions : CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> : 30/30 atm - 100°C - 10h). Le mécanisme proposé implique l'insertion de CO<sub>2</sub> dans la liaison métal-hydrogène [77] avec la formation d'un complexe formiate métallique qui conduit à HCO<sub>2</sub>Me en présence de MeOH :





Inoue et coll. [78] rapportent la production de 23 moles de HCO<sub>2</sub>Me par mole de catalyseur Pd(Ph<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> quand on ajoute une amine tertiaire. En l'absence de cette amine, la réaction n'a pas lieu. Des résultats semblables sont obtenus avec des bases issues de métal alcalin ou alcalino-terreux telle que NaOH [79].

Phala et coll. [80] se sont également intéressés à des catalyseurs similaires : RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + diamine (100°C - CO<sub>2</sub> : 47 bar - H<sub>2</sub> : 63 bar). La réaction, plus rapide (5 h), se déroule selon un mécanisme très différent en deux étapes :



Une deuxième catégorie regroupe des complexes ioniques. Evans et Newell [81] ont trouvé que des complexes anioniques du fer tels que [HFe(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> et [HFe<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>]<sup>-</sup> sont des catalyseurs de la réaction sans autre additif (température : 150°C - Pression : 21 à 42 bar), montrant ainsi l'importance de la basicité du centre métallique. En l'absence de l'un ou l'autre des deux gaz, HCO<sub>2</sub>Me ne se forme pas ou à l'état de traces.

Darensbourg et coll. ont montré que des complexes anioniques du ruthénium [17] catalysaient également cette réaction.

Ces complexes HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>2</sub>Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub><sup>-</sup>, se trouvent en fin d'expérience sous forme de H<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub><sup>-</sup> soupçonné d'être l'espèce active (125°C - CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> : 20/20 bar - 24h). Néanmoins, ces systèmes catalytiques sont plus actifs pour la synthèse de HCO<sub>2</sub>Me à partir de CO et MeOH et l'espèce présente en fin de réaction est dans ce cas HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub><sup>-</sup>. Ceci les a conduit à penser que cette synthèse avait lieu via la réaction du gaz à l'eau ; pourtant, au cours de la réaction, CO n'apparaît qu'à l'état de traces. Cette équipe a fait les mêmes remarques pour leurs expériences avec des complexes métalliques du groupe VI (Cr, W) [82]. Ils proposent un cycle catalytique : HCO<sub>2</sub>H se formerait en premier puis serait estérifié par MeOH :

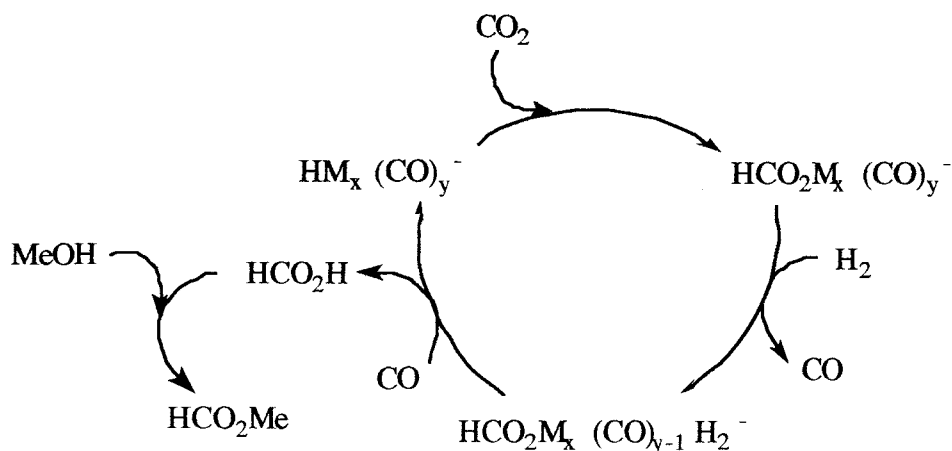


Fig 5 : Cycle proposé par Darensbourg

Cette voie de synthèse est intéressante car elle permet la synthèse de  $\text{HCO}_2\text{Me}$  en présence des deux espèces les plus gênantes :  $\text{CO}_2$  en tant que réactif et  $\text{H}_2\text{O}$  en tant que produit.

Les travaux de Darensbourg sont plus près du problème qui nous préoccupe puisqu'il introduit  $\text{CO}$  dans son milieu. Bien sur,  $\text{CO}$  seul semble plus favorable mais on voit que la présence de  $\text{CO}_2$  n'empoisonne pas le catalyseur.

### **I-B-9- Conclusions**

Pour réaliser la synthèse du FM, la carbonylation de  $\text{MeOH}$  catalysée par  $\text{MeONa}$  reste du point de vue de la sélectivité en  $\text{HCO}_2\text{Me}$ , de la conversion de  $\text{MeOH}$  et du coût, la plus performante si l'on éclipse le problème de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Les métaux carbonyles associés à une base de type amine, bien que moins actifs, peuvent être également envisagés comme solution. Ceci a été confirmé par les différentes voies de synthèses de  $\text{HCO}_2\text{Me}$  où  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  apparaissaient : on retrouve cette association métal carbonyle - base mais également des complexes anioniques de métaux de transition carbonyles à caractère basique.

Si des systèmes amine - époxyde ou phosphine - alcyne semblent prometteurs puisqu'aussi performants et ne conduisant pas à la formation de solides inertes, il reste à déterminer leur sensibilité vis-à-vis de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ .

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] - J. S. Lee, J. C. Kim, Y. G. Kim, *Appl. Catal.*, 57, (1990), 1-30.
- [2] - M. Röper, *Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem.*, 37, (1984), 506-11.
- [3] - T. Hiratani, S. Noziri, *Chem. Econ. Eng. Rev.*, 17, (1985), 21-24.
- [4] - T. Ikarashi, *Chem. Econ. Eng. Rev.*, 12, (1980), 31-34.
- [5] - F. Piacenti, M. Bianchi, in I. Wender & P. Pino (Ed.), "Organic synthesis via metal carbonyls", Wiley, New York, 2, (1977), 12.
- [6] - Brit. Patent, 252,848, (1925), BASF.
- [7] - A. Stälher, *Ber.*, 47, (1914), 580.
- [8] - S. P. Tonner, D. L. Trimm, M. S. Wainwright, *J. Mol. Catal.*, 18, (1983), 215-22.
- [9] - A. Aguilo, T. Horlenko, *Hydrocarbon Proc.*, 59, (1980), 120-30.
- [10] - J. A. Christiansen, J. C. Gjaldbaek, *Kgl Danske Vidensklab., Selsklab. Medd.*, 20, (1942), 1-22.
- [11] - P. H. Emmett, *Catalysis*, Rheinhold, New York, 5, (1956), 35-41.
- [12] - Brit. Patent 1, 511, 961, (1978), UCB Belgique.  
- Ge 926, 785, (1955), Knapsack.  
- Ge 1, 147, 214, (1963), BASF.
- [13] - L. J. Kaplan, *Chem. Eng.*, 89, (1982), 71-73.
- [14] - *Hydrocarbon Proc.*, Leonard Process Co., 58, (1979), 176.
- [15] - M. P. Czaikowski, A. R. Bayne, *Hydrocarbon Proc.*, 59, (1980), 103-6.
- [16] - A. Peltzman, in R. G. Herman (Ed.), "Catalytic conversions of synthesis gas and alcohols to chemicals", Plenum, New York, (1984), 249-60.
- [17] - D. J. Darensbourg, C. Ovalles, M. Pala, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, (1983), 5937-9.
- [18] a- D. J. Darensbourg, R. L. Gray, M. Pala, *Organometallics*, 3, (1984), 1928-30.  
b- D. J. Darensbourg, R. L. Gray, C. Ovalles, M. Pala, *J. Mol. Catal.*, 29, (1985), 285-90.  
c- D. J. Darensbourg, R. L. Gray, C. Ovalles, *J. Mol. Catal.*, 41, (1987), 329-47.
- [19] a- G. Jenner, G. Bitsi, *J. Mol. Catal.*, 45, (1988), 235-46.  
b- G. Jenner, *Appl. Catal.*, 50, (1989), 99-103.
- [20] - S. J. Choi, J. S. Lee, Y. G. Kim, *J. Mol. Catal.*, 85, (1993), L109-16.

- [21] - B. D. Dombek, *J. Organometal. Chem.*, 250, (1983), 467-83.  
 - S. H. Han, G. L. Geoffroy, B. D. Dombek, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, 27, (1988), 4355-61.
- [22] - R. A. Head, M. I. Tabb, *J. Mol. Catal.*, 26, (1984), 149-58.
- [23] - US 4, 661, 623, (1987), Ashland Oil Inc..
- [24] - JP 74, 117, 387, (1974), Sagami Chem. Res. Cent.; CA, 83, (1975), 27619j.
- [25] - Brit. Pat. 1, 084, 549, (1967), Imperial Chem. Ind. Ltd.
- [26] - DE 3, 447, 765, (1984), Hüls A. G..
- [27] - EP 0, 104, 875, (1984), BP Chem. Ltd.
- [28] - I. I. Moiseev, E. N. Mokryi, O. A. Tagaev, Yu. A. Podzerskii, V. P. Skachko, *Visn. L'Viv. Politekh. Inst.*, 139, (1980), 146-9; CA, 94, (1981), 191636k.
- [29] - EP 48, 891, (1982), BASF.
- [30] - US 4, 100, 360, (1978), EI du Pond de Nemours & Co..
- [31] - F. Piacenti, M. Bianchi, P. Frediani, G. Menchi, *J. Mol. Catal.*, 83, (1993), 83-94.
- [32] - US 1, 400, 195, (1922), US Industrial Alcohol Co..  
 - F. Pat. 673, 051, (1929), Compagnie de Béthune.
- [33] - US 2, 160, 064, (1939), Carbide and Carbon Chem..
- [34] - JP 5, 3068, 716, (1978), Daicel K. K.; CA, 89, (1978), 146444g.  
 - JP 5, 3108, 916, (1978), Mitsui Petrochem. Ind. K. K.; CA, 90, (1979), 71774z.
- [35] - Brit. Pat. 1, 546, 004, (1979), Mitsubishi Gas Chem. Co..  
 - GE 2, 753, 634, (1978), Mitsubishi Gas Chem. Co..  
 - US 4, 149, 009, (1979), Mitsubishi Gas Chem. Co..  
 - T. Ikarashi, *Chem. Econ. Eng. Rev.*, 12(8), (1980), 31-4.
- [36] - Y. Morikawa, T. Goto, Y. Moro-Oka, T. Ikawa, *Chem. Lett.*, 10, (1982), 1667-70.
- [37] - E. Miyazaki, I. Kojima, M. Orita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985), 108-9.
- [38] - US 4, 052, 424, (1977), Celanese Corp. New York.
- [39] - EP 189, 283, (1989), BP Chem. Ltd.  
 - T. A. Smith, R. P. Aplin, P. M. Maitlis, *J. Organometal. Chem.*, 291, (1985), C13-14.
- [40] - EP 151, 520, (1985), BP Chem. Ltd.  
 - T. A. Smith, P. M. Maitlis, *J. Organometal. Chem.*, 269, (1984), C7-9 et 289, (1985), 385.
- [41] - R. Boekemeier, *Prax. Naturwiss. Chem.*, 36, (1987), 7-10.
- [42] - D. Milstein, *J. Mol. Catal.*, 36, (1986), 387-9.
- [43] - EP 60, 718, (1982), BP Chem. Ltd.

- [44] - A. Elmi, E. Tronconi, C. Cristiani, M. Gomez, P. Forzatti, G. Busca, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, (1989), 387-93.  
 - C. Louis, J. M. Tatibouet, M. Che, *J. Catal.*, 109, (1988), 354-66.  
 - I. Halasz, *Appl. Catal.*, 47, (1989), L17-22.  
 - J. G. Van Ommen, P. J. Gellings, J. R. H. Ross, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 36, (1988), 213-17.
- [45] - M. Ai, *J. Catal.*, 77, (1982), 279-88.
- [46] - M. Ai, *J. Catal.*, 54, (1978), 426-35.
- [47] - T. A. Smith, R. P. Aplin, P. M. Maitlis, *J. Organometal. Chem.*, 291, (1985), C13-14.
- [48] - I. E. Wachs, R. J. Madix, *Surf. Sci.*, 76, (1978), 531-58.
- [49] - T. Kunugi, T. Kono, H. Yoshino, Y. Shinohara, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 71, (1968), 1638-41; *CA*, 70, (1969), 37114m.
- [50] - R. W. Mac Cabe, P. J. Mitchell, *Appl. Catal.*, 27, (1986), 83-98.
- [51] - M. N. Vargaftik, V. P. Zagorodnikov, I. I. Moiseev, Yu. A. Padzetskii, *Otkrytya Izobret*, 36, (1988), 31; *CA*, 110, (1989), 78073k.
- [52] - A. Cameron, V. H. Smith, M. C. Baird, *Organometallics*, 2, (1983), 465-7.
- [53] - P. Gao, I. C. Chang, Z. Zhou, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 272, (1989), 161-78.
- [54] - K. Otsuka, I. Yamanaka, K. Suga, *Chem. Lett.*, 6, (1987), 1087-90.  
 - I. Yamanaka, K. Otsuka, *Chem. Lett.*, 5, (1988), 753-6.
- [55] - K. Otsuka, I. Yamanaka, *Appl. Catal.*, 26, (1986), 401-4.
- [56] - H. Nakajima, H. Kita, *Electrochim. Acta.*, 33, (1988), 521-6.  
 - J. Wang, H. Nakajima, H. Kita, *Electrochim. Acta.*, 35, (1990), 323-8.
- [57] - J. R. Blackborow, R. J. Daroda, G. Wilkinson, *Coord. Chem. Rev.*, 43, (1982), 17-38.
- [58] - W. Kotowski, *Chem. Techn. (Berlin)*, 19, (1967), 418-20.
- [59] - D. Denise, R. P. A. Sneed, *C1 Mol. Chem.*, 1, (1985), 307-18.
- [60] - K. Takahashi, N. Takezawa, H. Kobayashi, *Chem. Lett.*, (1983), 1061-64.
- [61] - M. Ai, *Appl. Catal.*, 9, (1984), 371-77.
- [62] - J. W. Rathke, H. M. Feder, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, (1978), 3623-36.
- [63] - W. Keim, M. Berger, J. Schlupp, *J. Catal.*, 61, (1980), 359-65.
- [64] - R. B. King, A. D. King, K. Tanaka, *J. Mol. Catal.*, 10, (1981), 75-83.
- [65] - J. S. Bradley, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, (1979), 7419-21.  
 - J. S. Bradley, *Fundam. Res. Homogeneous Catal.*, 3, (1979), 165-77.
- [66] - US 4, 613, 623, (1986), United States Dep<sup>t</sup> of Energy.

- [67] - W. Kotowski, *Rocz. Chem.*, 42, (1968), 517-25; *CA*, 69, (1968), 43238a.
- [68] - D. R. Fahey, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, (1981), 136-141.
- [69] - T. Horlenko, M. A. Murphy, A. Aguilo, R. J. H. Voorhoeve, *Int. Congr. Catal.*, 2, (1985), 195-206.
- [70] - JP 81, 169, 634, (1981), Mitsui Petrochem. Ind. Ltd; *CA*, 96, (1982), 162121z.
- [71] - W. Kotowski, *Chem. Techn. (Berlin)*, 17, (1965), 210-12.
- [72] - I. Wender, *Catal. Rev.*, 26, (1984), 303-21.
- [73] - G. Braca, S. Sbrana, G. Valentini, G. Andrich, G. Grégorio, *Fundam. Res. Homogeneous Catal.*, 3, (1979), 221-38.
- [74] - M. J. Chen, H. M. Feder, J. W. Rathke, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, (1982), 7346-47.  
 - S. A. Roth, G. D. Stucky, *Organometallics* , 3, (1984), 708-14.  
 - M. J. Chen, J. W. Rathke, *Organometallics* , 8, (1989), 515-20.
- [75] - M. J. Chen, J. W. Rathke, *Organometallics* , 6, (1987), 1833-38.
- [76] - I. S. Kolomnikov, T. S. Lobeeva, M. E. Volpin, *Izv. Akad. Nauk., SSSR, Ser. Khim.*, 10, (1972), 2329-30; *CA*, 78, (1973), 83768r.
- [77] - M. E. Volpin, I. S. Kolomnikov, "The reactions of organometallics compounds with carbon dioxide", E. I. Becker, M. Tsutsui (Ed.), Wiley, New York, 5, (1975), 313-86.
- [78] - Y. Inoue, Y. Sasaki, H. Hasimoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 17, (1975), 718-19.  
 - JP 76, 138, 614, (1976), Mitsubishi Gas Chem. Co. Inc.; *CA*, 87, (1977), 67853v.
- [79] - JP 78, 07, 612, (1978), Mitsubishi Gas Chem. Co. Inc.; *CA*, 88, (1978), 152051x.
- [80] - H. Phala, K. Kudo, S. Mori, N. Sugita, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 63, (1985), 63-71.
- [81] - G. O. Evans, C. J. Newell, *Inorg. Chim. Acta.*, 31, (1978), L387-89.
- [82] - D. J. Darensbourg, C. Ovalles, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, (1984), 3750-4.



## II- LES METAUX DE TRANSITION

Des différentes publications sur la synthèse du FM, il ressort que des catalyseurs potentiels, insensibles ou moins sensibles que MeONa à CO<sub>2</sub> (et H<sub>2</sub>O) sont des complexes carbonyles anioniques de métaux de transition ou des systèmes comportant une base.

Les conditions de mise en oeuvre de ces catalyses sont souvent très sévères en température et pression. Aussi, pour se rapprocher de conditions plus facilement utilisables industriellement, nous avons dans un premier temps, testé quelques catalyseurs, qui semblent les plus prometteurs, dans les conditions les plus douces.

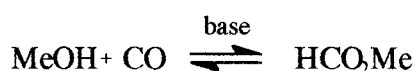
Un système diffère des autres par cet aspect : celui de Darensbourg. Il est également particulièrement intéressant car il catalyse la synthèse du FM avec CO<sub>2</sub> comme réactif.

### II- A- ETUDE PRELIMINAIRE DE LA POSITION DE L'EQUILIBRE LORS DE LA CARBONYLATION DE MeOH EN FM

Les températures étant souvent encore nettement plus élevées que celles rencontrées lors de la synthèse du FM catalysée par les alcoolates, nous avons dans un premier temps cherché à déterminer la position de l'équilibre thermodynamique pour pouvoir apprécier l'efficacité de ces catalyseurs organométalliques.

#### 1- Aspect thermodynamique

La carbonylation de MeOH en FM est une réaction équilibrée. Cet équilibre thermodynamique va dépendre de la pression en CO et de la température (la réaction étant exothermique).



$$\Delta H_R^\circ = -29,1 \text{ kJ/mol}$$

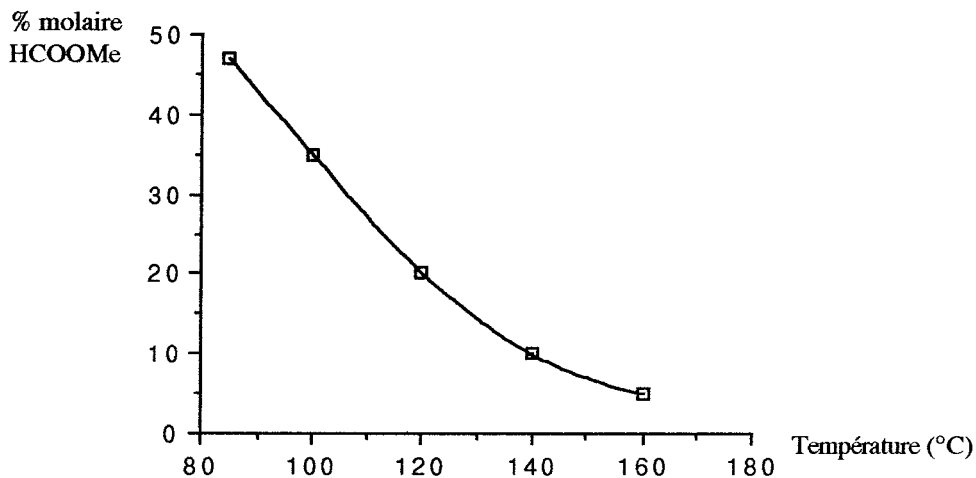
On s'attend donc à ce qu'une augmentation de pression ou une diminution de la température favorisent la formation du FM.



Une étude a donc été effectuée pour connaître à plusieurs valeurs de la température et de la pression de CO la quantité maximale de FM que l'on peut espérer atteindre.

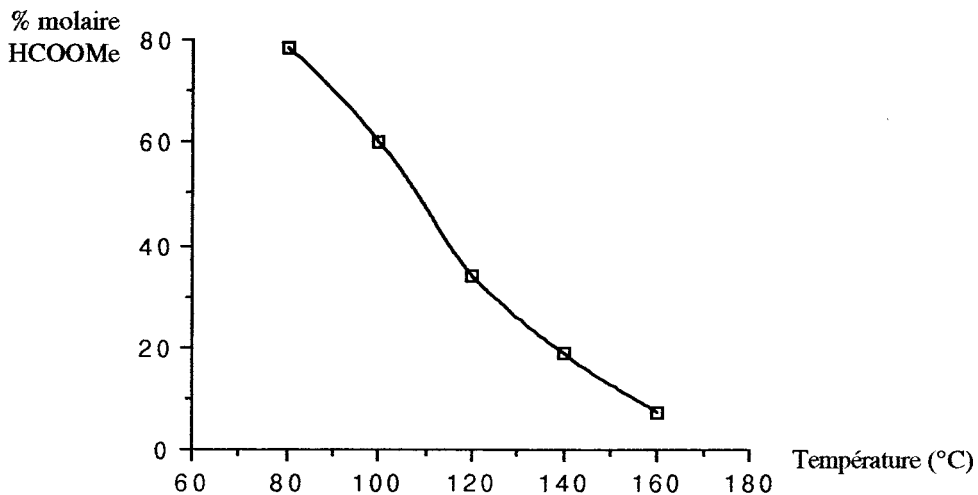
Nous avons représenté les variations de la conversion du méthanol en FM à une pression donnée de CO (40, 70, 80 et 90 bar), en fonction de la température (de 80 à 160°C) (conditions expérimentales : réacteur de 100 ml - 50 ml de MeOH - 2% molaire MeONa / MeOH).

**Courbe 1 : Equilibre thermodynamique à 40 bar de CO**

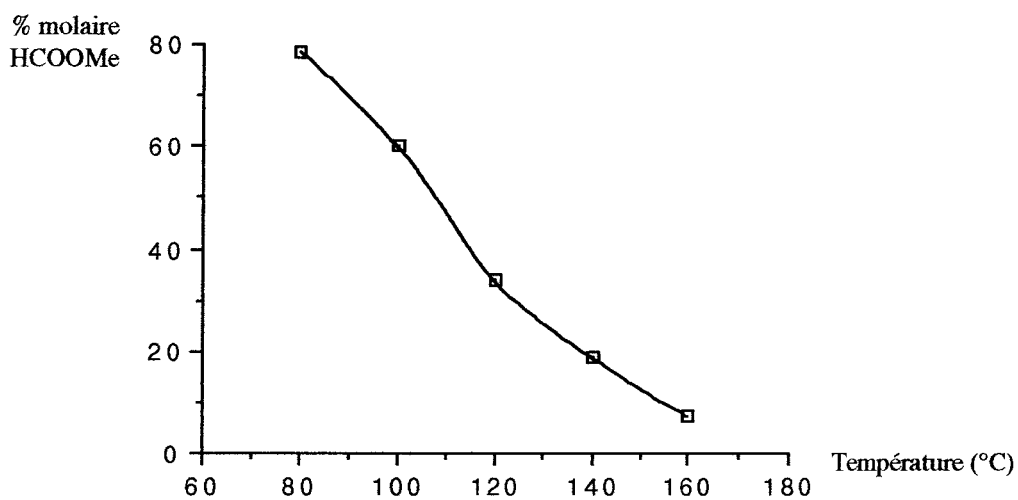


A 40 bar, le maximum de conversion du MeOH en FM est inférieur à 50% pour une température supérieure à 80°C et n'est que de 5% à 160°C.

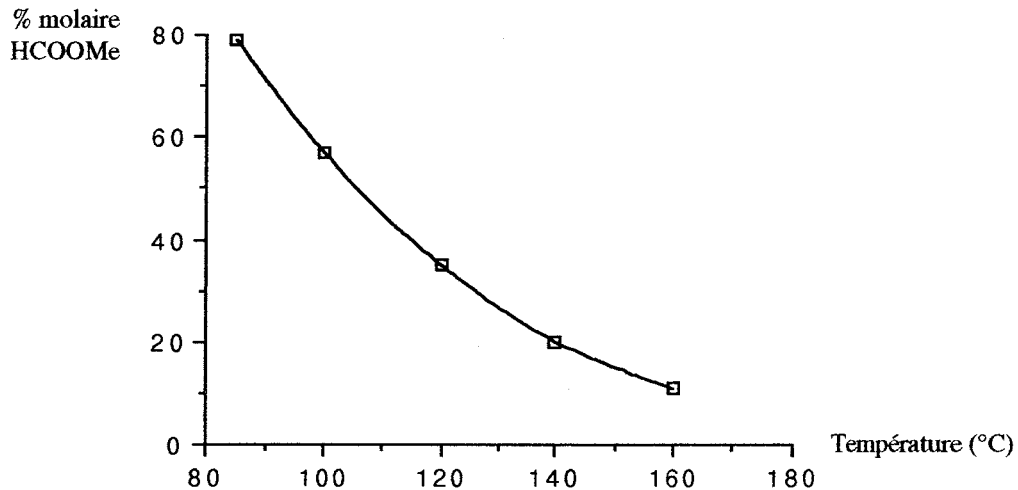
**Courbe 2 : Equilibre thermodynamique à 70 bar de CO**



**Courbe 3 : Equilibre thermodynamique à 80 bar de CO**



**Courbe 4 : Equilibre thermodynamique à 90 bar**



Ces plus hautes pressions permettent d'augmenter, pour les mêmes températures, de façon significative la conversion en FM, surtout à basse température (79% de conversion à 80°C).

## 2- Autres résultats à 80 bar et à différentes températures

Outre les rendements en formiate donnés par la courbe 3, nous allons indiquer le rapport de la quantité de FM formée et de la quantité de catalyseur utilisée mais également la vitesse de rotation du catalyseur pour les différentes températures étudiées.

**Tableau 1 : Résultats avec MeONa à différentes températures à 80 bar<sup>a</sup>**

T (°C)	sélectivité en FM	temps (h)	NR	VR (h <sup>-1</sup> )
80	100	3	52	16,9
100	100	2	39	19,5
120	100	1	22	22
140	100	1/2	12	24
160	100	1/4	5	20

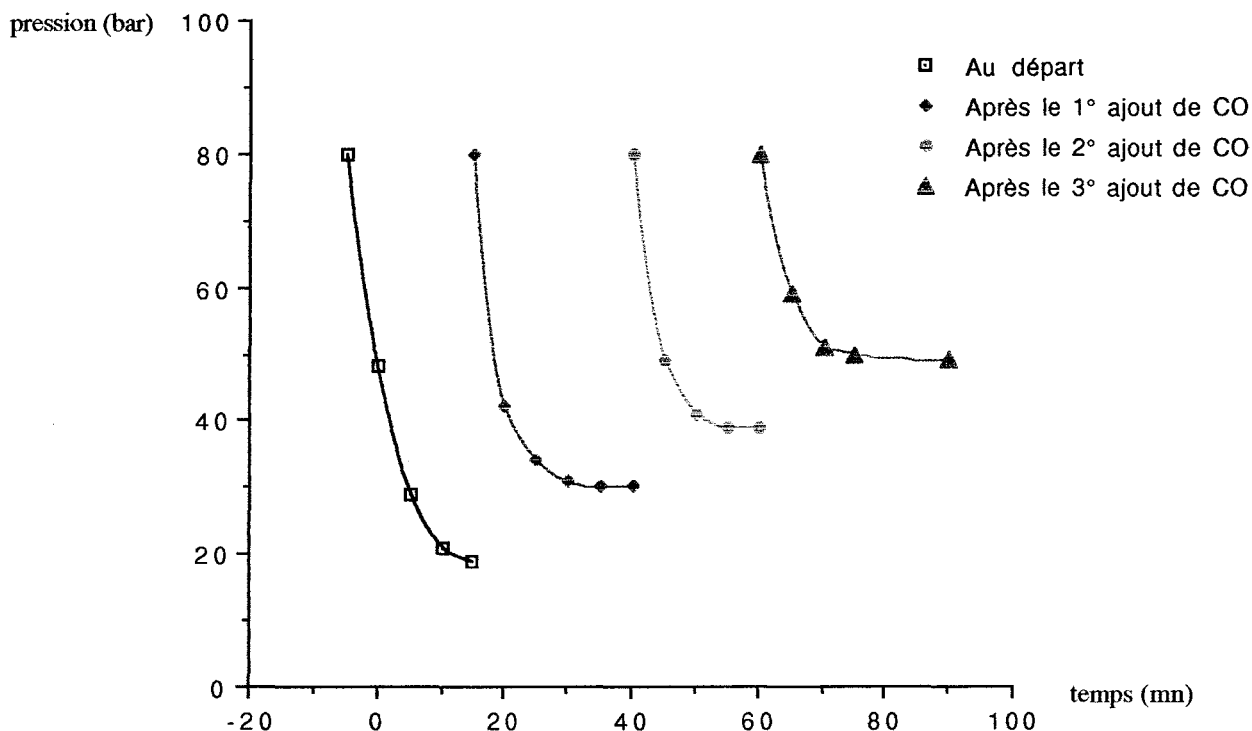
a- Réacteur de 100ml - MeOH : 50ml - MeONa : 1g.

Comme on peut le constater, les nombres de rotation de MeONa restent modestes.

## 3- Aspect "cinétique"

La courbe suivante indique la chute de pression observée au cours du temps, significative du rendement en FM. Comme on recharge en CO dès que la pression devient trop faible, on suit ainsi l'évolution de la consommation de CO après chaque réintroduction de gaz.

**Courbe 5 : Cinétique de la synthèse du FM catalysée par MeONa**



Ces courbes montrent que la réaction est initialement très rapide à 80 bar, mais aussi bien sûr, qu'au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'équilibre, la consommation de CO est de moins en moins importante.

## II- B- ESSAIS DE DIFFERENTS COMPLEXES DE METAUX DE TRANSITION EN MILIEU BASIQUE

### 1- Le système de Head et Tabb [1]

#### a- Les résultats de la littérature

Le catalyseur est un complexe du platine :  $\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2$  où R est un groupement alkyle ou aryle. Les meilleurs résultats sont obtenus avec  $\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{p-tolyl})_3]_2$  ou  $\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2$  accompagné de N-éthylpipéridine.

**Tableau 2 : Résultats de Head et Tabb<sup>a</sup>**

cat. R (mmol)	mmol base	T(°C)	conversion MeOH (%)	sélectivité HCO <sub>2</sub> Me (%)	VR (h <sup>-1</sup> )
p-tolyl (0,37)	0,74	160	21,7	99	32
Et (0,26)	0,52	170	4,7	99	10
Et (0,79)	1,58	170	21,6	98	15

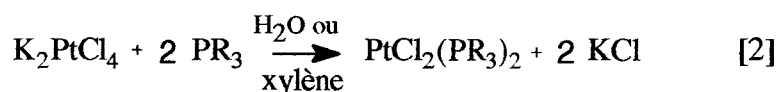
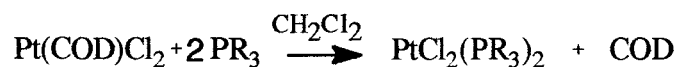
a- Autoclave de 100 ml. PCO = 160 bar. MeOH = 987 mmol. Temps de réaction = 18h.

A de telles températures, on est proche de l'équilibre si l'on extrapole les courbes du paragraphe II- A.

Nous avons donc adapté ce système dans des conditions plus douces, notamment en pression.

### b- Synthèse des complexes

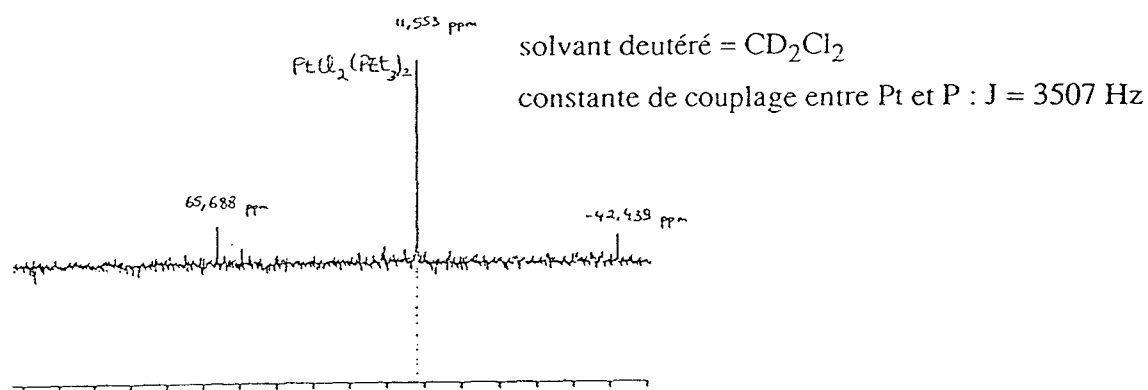
Les différents complexes du platine employés ont été synthétisés selon deux procédés [1, 2]:



### c- Analyse de ces complexes

Nous avons vérifié par RMN <sup>31</sup>P que les complexes formés étaient bien ceux que l'on attendait.

Figure 1 : Exemple de spectre du complexe  $\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2$  en RMN  $^{31}\text{P}$



La présence de pics satellites est due au couplage platine - phosphore ( $^{195}\text{Pt} - \text{P}$ , abondance du  $^{195}\text{Pt}$  : 33%). La constante de couplage de 3520 Hz est caractéristique, selon la littérature [3], du complexe cis.

#### d- Résultats expérimentaux

La pression utilisée est beaucoup plus faible que dans les conditions de la publication.

Tableau 3 : Résultats expérimentaux<sup>a</sup>

R (mmol)	mmol N-éthyl pipéridine	T(°C)	PCO (bar)	temps de réaction (h)	conversion MeOH (%)	VR (h <sup>-1</sup> )	sélectivité HCO <sub>2</sub> Me (%)
p-tolyl (0,4)	0,8	160	95	24	1,4	1,4	100
Ph (0,2)	0,4	150	80	20	0,1	0,2	100
Et (0,3)	0,6	170	70	22	0,4	0,6	100

a- 987 mmoles MeOH

Néanmoins, les résultats obtenus sont très éloignés de ceux de Head et Tabb, ce qui pourrait être justifié par la pression nettement plus faible.

## e- Bilan

Ce système, si l'on veut avoir des conversions du méthanol significatives, nécessite de très fortes pressions. Ceci est peu envisageable dans l'industrie, surtout à de telles températures.

Les résultats obtenus sont trop faibles pour considérer ce système comme solution possible pour une catalyse en présence de CO<sub>2</sub>.

## 2- Le système de Jenner [4]

### a- Les résultats de la littérature

D'après notre étude bibliographique, le ruthénium semble être un des métaux les plus favorables pour la synthèse du FM. Partant de RuCl<sub>3</sub> ou Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> en milieu basique, Jenner a obtenu de bons résultats pour la carbonylation du méthanol, mais dans des conditions expérimentales particulièrement sévères.

Tableau 4 : Résultats<sup>a</sup> de Jenner

Catalyseur	pyridine mmol	conversion MeOH (%)	VR (h <sup>-1</sup> )	sélectivité HCO <sub>2</sub> Me (%)
RuCl <sub>3</sub> , 3H <sub>2</sub> O	25	40	144	88
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	25	46	174	93

a- T = 200°C. P<sub>CO</sub> = 400 à 450 bar. Temps de réaction = 2 h. MeOH = 62 mmol. Catalyseur = 76. 10<sup>-3</sup> mmol. Volume du réacteur non indiqué.

Il faut noter la pression très importante et les faibles quantités de réactifs employées. On remarque aussi les proportions inhabituelles de la base par rapport au méthanol.

## b- Résultats expérimentaux

### \* *Adaptation des conditions de Jenner*

Ne pouvant travailler à une pression aussi importante, nous avons utilisé le système de Jenner avec des quantités 10 fois plus grandes sauf pour le catalyseur (autoclave de 100 ml) et une pression 4 fois plus faible.

**Tableau 5 : Les résultats expérimentaux<sup>a</sup>**

Catalyseur (mmol)	pyridine mmol	MeOH mmol	temps de réaction (h)	conversion MeOH (%)	VR (h <sup>-1</sup> )	sélectivité HCO <sub>2</sub> Me (%)
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> (0,3)	250	620	24	2,3	2	100

a- T = 180°C. PCO = 95 bar.

La quantité de catalyseur et la pression moins forte peuvent contribuer à ce résultat faible.

### \* *Autres systèmes apparentés*

En notant que des complexes du ruthénium en présence d'une base permettaient à la fois de catalyser la synthèse du FM et la décarbonylation du formiate de méthyle en MeOH et CO [5], nous avons testé des systèmes catalytiques récemment décrits comme très efficaces en décarbonylation du FM.



**Tableau 6 : Synthèse du FM avec des systèmes catalytiques de décarbonylation**

Catalyseur <sup>a</sup>	NEt <sub>3</sub> (mmol)	temps de réaction (h)	conversion MeOH (%)	VR (h <sup>-1</sup> )	sélectivité HCO <sub>2</sub> Me (%)
RuCl <sub>3</sub> , 3H <sub>2</sub> O	1,6	24	2,3	2,6	100
Os(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>6</sub>	1,6	24	1,2	1,3	100

a- T = 150°C. P<sub>CO</sub> = 70 bar. Solvant : DMF<sup>b</sup> = 330 mmol. MeOH = 272 mmol. Catalyseur = 0,1 mmol.  
b- DMF : diméthylformamide.

Ces catalyseurs, dans nos conditions expérimentales, conduisent à des résultats voisins de ceux de Jenner et ne permettent pas de produire du formiate de méthyle en quantité satisfaisante.

### 3 - Conclusion

Ces systèmes ne conduisent pas à des conversions suffisantes du méthanol en FM dans les conditions de réaction que nous avons choisies. Ils ne sont donc pas des catalyseurs suffisamment efficaces pour les utiliser en présence d'impuretés.

## II- C- LES COMPLEXES DU RUTHENIUM

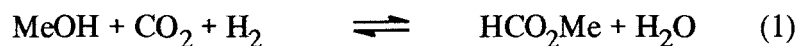
Le ruthénium est, comme on l'a vu, un des métaux les plus cités pour la synthèse du FM.

Un système catalytique à base de ruthénium a particulièrement retenu notre attention, celui de Darensbourg [6]. Ce catalyseur se révèle être actif aussi bien pour la carbonylation du méthanol que pour l'hydrocondensation de CO<sub>2</sub> avec MeOH.

Ce dernier point, CO<sub>2</sub> en tant que réactif, nous a semblé important vis-à-vis de notre objectif, à savoir la carbonylation de MeOH en FM en présence de CO<sub>2</sub>.

## 1- Le système de Darensbourg

Darensbourg a testé des complexes anioniques du ruthénium pour l'hydrocondensation de CO<sub>2</sub> avec MeOH :



L'espèce active serait H<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub><sup>-</sup> alors que dès que CO est présent, il semble que ce soit plutôt HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub><sup>-</sup> qui soit le catalyseur ou le précurseur efficace (espèces identifiées par IR).

**Tableau 7** : Résultats de Darensbourg<sup>a</sup> avec le cluster HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub><sup>-</sup>

Précurseur catalytique <sup>b</sup>	PCO <sub>2</sub> <sup>c</sup> (bar)	PH <sub>2</sub> <sup>c</sup> (bar)	PCO <sup>c</sup> (bar)	VR (h <sup>-1</sup> )	NR
HRu <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub> <sup>-</sup>	17,5	17,5	-	0,2	4,1
HRu <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub> <sup>-</sup>	-	17,5	17,5	1,7	40
HRu <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub> <sup>-</sup>	-	-	17,5	4,4	106

a- T = 125°C. Temps de réaction = 24h. Réacteur de 300 ml.

b- Concentration = 9,2. 10<sup>-3</sup> M . Contre - ion : PPN<sup>+</sup> (bis -(triphénylphosphine)-imminium).

c- Valeurs à température ambiante.

HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub><sup>-</sup> se révèle être un meilleur précurseur de la carbonylation de MeOH que de l'hydrocondensation de CO<sub>2</sub> avec MeOH. On peut penser qu'en fait, ces deux réactions ont des mécanismes catalytiques différents, l'une ayant lieu sur des complexes HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub><sup>-</sup>, l'autre sur H<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub><sup>-</sup>.

D'ailleurs, l'ajout de CO à CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> diminue l'activité du catalyseur de la réaction (1). Un mécanisme via la réaction du gaz à l'eau semble peu probable selon Darensbourg :



puisque l'on ne détecte que peu de CO en fin d'expérience.

Pourtant, une autre étude similaire de Darensbourg, cette fois-ci avec des complexes carbonyles anioniques de métaux du groupe VI [7], le conduit à poser l'hypothèse de la formation de CO par la réaction (2).

La diminution de l'activité lors de l'hydrocondensation de CO<sub>2</sub> avec MeOH en présence de CO catalysée soit par des complexes du groupe VIII (Ru) soit par des complexes du groupe VI (Cr, Co), proviendrait du fait que la réaction (2) est alors déplacée dans le sens de la formation de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. De plus, H<sub>2</sub> retarde la réaction de carbonylation de MeOH en HCO<sub>2</sub>Me.

Il semble donc que cette réaction soit finalement une carbonylation de MeOH. Le CO<sub>2</sub>, transformé par H<sub>2</sub> en CO, est présent dans le milieu et n'empoisonne pas le catalyseur. Le mécanisme de catalyse proprement dit n'est pas vraiment explicité dans le cas du ruthénium.

## 2- Etude de la synthèse du FM catalysée par HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub><sup>-</sup>

### a- Synthèse du catalyseur [8-9]

Les principaux contre-ions utilisés dans cette partie sont K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et PPN<sup>+</sup> (bis-(triphénylphosphine)-imminium, [N(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>). Leur synthèse est décrite en partie expérimentale.

Ces complexes anioniques HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub><sup>-</sup> ont été identifiés par IR [8, 9, 10] (bandes caractéristiques : CO pontants et CO non pontants), également par RMN du proton pour caractériser l'hydrure [9a, 11] et par RMN du carbone [9a] (cf annexes 1, 2, 3).

### b- Propriétés de ce complexe

HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub><sup>-</sup> est une espèce très réductrice [12] et une base, bien que très faible [11a]. Sous atmosphère de CO, à 25°C, ce cluster se décomposerait en Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> [11a] selon l'équilibre :



Cette réaction est un exemple des propriétés de donneur d'hydrure de HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub><sup>-</sup> en présence de CO.

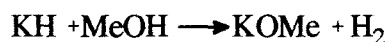
Cette décomposition nous a amené à tester Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> comme catalyseur.

**Tableau 8 : Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> en tant que catalyseur de la carbonylation de MeOH**

Catalyseur (mmol)	mmol MeOH <sup>a</sup>	conversion MeOH en FM (%)	VR (h <sup>-1</sup> )	NR
NaHRu <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub> (0,5)	1012	2,4	1,8	42
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> (0,3)	741	0,1	0,1	3

a- Concentration du catalyseur de 10<sup>-2</sup> M. Temps de réaction = 24h. T = 125°C. P<sub>CO</sub><sup>b</sup> = 80 bar.  
b- Pression à 125°C- Dans [6], pressions à 25°C.

L'absence d'un milieu basique, même faible (comme avec HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub><sup>-</sup>) peut expliquer la faible activité de Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>. Ou encore, l'hydrure joue un rôle important dans la catalyse : on peut envisager après la réaction (3) la réaction suivante :



On peut rappeler que Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (tableau 5) est faiblement actif en présence d'une grande quantité de pyridine, ce qui favoriserait l'hypothèse d'un rôle actif de l'hydrure.

### c- Problèmes de reproductibilité

Du fait de la sensibilité à l'air de HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub><sup>-</sup>, il est préparé en petite quantité et conservé sous azote.

**Tableau 9 : Non reproductibilité des résultats**

Précautions	mmol <sup>a</sup> cat.	mmol MeOH <sup>b</sup>	conversion de MeOH en FM (%)	VR (h <sup>-1</sup> )	NR
MeOH non dégazé	0,58	1012	2,5	1,8	43
MeOH non dégazé	0,62	1086	0,3	0,2	5
MeOH dégazé et distillé fraîchement	0,58	1012	2,4	1,8	42
MeOH dégazé et distillé fraîchement	0,71	1234	2,8	2,1	49

a- Concentration en  $\text{NaHRu}_3(\text{CO})_{11}$  de  $10^{-2}$  M.

b- Temps de réaction : 24h. T = 125°C.  $\text{PCO}^c = 80$  bar.

c- Pression à 125°C.

Du fait de la sensibilité du catalyseur à l'air, nous avons en plus soupçonné  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$  de réagir avec l'oxygène dissout dans les liquides justes distillés avec lesquels il est en contact : THF et MeOH lors de sa synthèse et MeOH lors de la réaction de carbonylation. Une première précaution a donc été de dégazer tout solvant employé et en plus de distiller fraîchement le méthanol.

#### d- Choix d'un contre - ion

Darensbourg a employé  $\text{PPN}^+$ . La grosseur de ce cation facilite la récupération des complexes anioniques carbonyles. Les sels ainsi formés, solubles en milieu organique sont souvent plus stables et cristallisent plus facilement que les sels formés avec des cations métalliques [13].

Nous avons testé plusieurs autres cations plus ou moins gros dont la synthèse est plus rapide (1 seule étape).

**Tableau 10** : Etude de différents contre-ions de  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$ 

contre-ion	mmol <sup>a</sup> cat.	mmol MeOH <sup>b</sup>	conversion de MeOH en FM(%)	VR (h <sup>-1</sup> )	NR
K <sup>+</sup>	0,49	864	1,8	1,3	31
Na <sup>+</sup>	0,49	864	2,8	2,1	49
PPN <sup>+</sup>	0,5	888	2,9	2,1	51
NHEt <sub>3</sub> <sup>+</sup> d	0,42	740	1,6	1,2	28
NEt <sub>4</sub> <sup>+</sup> e	0,47	839	1,8	1,3	32

a- Concentration en catalyseur de  $10^{-2}$  M.

b- Temps de réaction : 24h. Température = 125°C.  $\text{PCO}^c = 80$  bar.

c- Pression à 125°C.

d- [14].

e- [9a]

L'encombrement du contre-ion n'intervient pas : Na<sup>+</sup> donne de meilleurs résultats que K<sup>+</sup> et voisins de PPN<sup>+</sup> alors que les ions plus gros NEt<sub>4</sub><sup>+</sup> et NHEt<sub>3</sub><sup>+</sup> donnent de moins bons résultats.

Avec Na<sup>+</sup> et PPN<sup>+</sup> comme contre-ion, on obtient les meilleurs rendements en FM. Pour les autres cations, ils sont plus faibles mais cependant suffisamment proches pour considérer que le contre-ion n'a pas d'influence notable. Les études suivantes se poursuivront donc avec PPNHRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub> ou NaHRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>.

### e- Ajout de promoteurs

#### \* *Choix des promoteurs*

L'étude bibliographique de la synthèse du FM nous montre qu'à des catalyseurs métalliques, sont souvent additionnées d'autres cocatalyseurs.

Deux types de promoteurs se rencontrent : les bases d'une part et les dérivés halogénés d'autre part.

Darensbourg lui-même, a utilisé des systèmes composés de complexes de Ru et d'une base : MeO<sup>-</sup> [15]. Les amines, qui sont des bases moins fortes mais également moins sensibles à CO<sub>2</sub>, se révèlent être de bons promoteurs pour la synthèse de composés organiques catalysée par des complexes de métaux de transition comme par exemple l'hydroestérification d'oléfines [16].

Dans de nombreuses réactions également, par exemple la carbonylation du méthanol en acide acétique [17], la présence de promoteurs halogénés est indispensable.

*\* Influence des promoteurs*

Nous inspirant de cela et du système catalytique développé par C. Legrand pour l'hydroesterification d'oléfines par des formiates d'alkyle catalysée par des complexes du ruthénium [18], nous avons donc testé les promoteurs NEt<sub>4</sub>I et NEt<sub>3</sub>.

**Tableau 11** : Ajout de promoteurs à HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub><sup>-</sup>

contre-ion	mmol cat. <sup>a</sup>	mmol MeOH	mmol NEt <sub>3</sub>	mmol NEt <sub>4</sub> I	temps de réaction (h)	conversion de MeOH en FM (%)	VR <sup>b</sup> (h <sup>-1</sup> )	NR
Na	0,6	1037	-	-	67	3,8	1,7	66
Na	0,66	1160	6,6	6,6	72	14,5	3,8	255
PPN	0,61	1086	6,1	6,1	69	12,5	3,4	222
PPN	0,61	1086	-	6,1	71	1,8	0,2	32
PPN	0,61	1086	6,1	-	65	1,6	0,1	28
-	-	1086	6,1	6,1	72	0,7	-	-

a- Concentration : 10<sup>-2</sup> M. T = 125°C. P<sub>co</sub> = 80 bar à 125°C.  
b- VR à t = 24h.

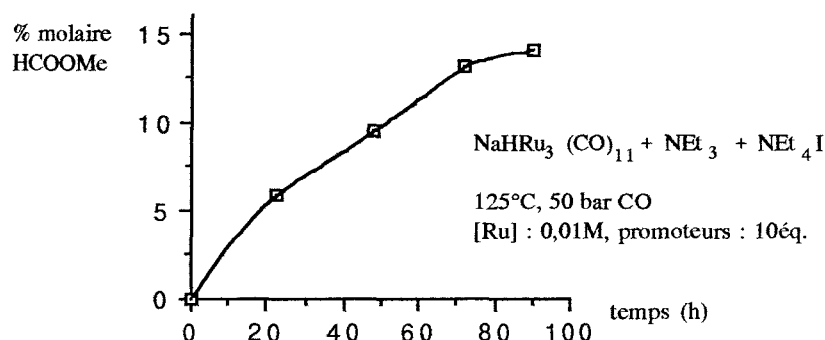
L'ajout d'une amine et d'un iodure d'ammonium au catalyseur multiplie par 3 la conversion du méthanol en FM.

Chaque promoteur joue un rôle puisque supprimer la base ( $\text{NEt}_3$ ) ou le sel d'amine quaternaire ( $\text{NEt}_4\text{I}$ ) ne permet plus d'obtenir une telle augmentation du rendement.

$\text{NEt}_3$  et  $\text{NEt}_4\text{I}$ , seuls, ne sont pas des catalyseurs de la synthèse du FM. Leur addition à  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$  conduit à des conversions du méthanol en FM nettement supérieures à celles obtenues sans ces promoteurs.

**Remarque :** Avec ces promoteurs, on s'est aperçu que la réaction ne s'essouffait qu'au bout de quatre jours :

**Courbe 6 :** Cinétique de la synthèse de  $\text{HCO}_2\text{Me}$  catalysée par le système décrit ci-dessus



**\* Quantités**

L'influence de la quantité des promoteurs ajoutés sur le rendement en FM a été examinée.

**Tableau 12 :** Influence de la quantité de promoteurs

mmol cat. <sup>a</sup>	mmol MeOH	mmol NEt <sub>3</sub>	mmol NEt <sub>4</sub> I	temps de réaction (h)	conversion de MeOH en FM (%)	VR <sup>e</sup> (h <sup>-1</sup> )	NR
0,66 <sup>c</sup>	1160	6,6	6,6	72	14,5	3,8	255
0,62 <sup>d</sup>	1111	12,4	12,4	71	10,2	2,8	183

a-  $\text{NaHRu}_3(\text{CO})_{11} = 10^{-2}$  M. T = 125°C. P<sub>CO</sub><sup>b</sup> = 50 bar.

b- Pression à 125°C.

c- 10 équivalents promoteur / cat.

d- 20 équivalents promoteur / cat.

e- VR à t = 24h.



L'addition d'une quantité double de promoteurs ne conduit pas à un meilleur taux de transformation de formiate. Il n'est donc pas nécessaire d'augmenter les nombres de moles de  $\text{NEt}_3$  et de  $\text{NEt}_4\text{I}$ .

*\* Changement de promoteurs*

Quelques essais ont été effectués en remplaçant un des deux promoteurs ou les deux par une autre cocatalyseur.

**Tableau 13** : Autres promoteurs de  $\text{NaHRu}_3(\text{CO})_{11}$

mmol cat. <sup>a</sup>	mmol MeOH	promoteurs <sup>b</sup>	temps de réaction (h)	conversion de MeOH en FM (%)	VR <sup>e</sup> (h <sup>-1</sup> )	NR
0,63	1111	$\text{NEt}_3$ , $\text{NEt}_4\text{I}$	91	10	3,6	176
0,63	1111	$\text{HNEt}_2$ , $\text{NEt}_4\text{I}$	68	2,2	0	39
0,34	617	$\text{ONMe}_3$ <sup>d</sup>	63	2,8	0,6	51

a-  $\text{NaHRu}_3(\text{CO})_{11} = 10^{-2}$  M. T = 125°C.  $P_{\text{CO}} = 50$  bar.

b- 10 équivalents / catalyseur.

c- Pression à 125°C.

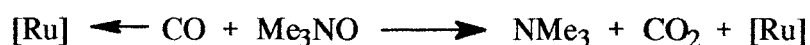
d- Oxyde d'amine.

e- VR à t = 24h

Ces autres composés n'ont pas d'effet promoteur sur le catalyseur puisque l'on obtient des conversions de l'ordre de celles obtenues avec le ruthénium seul (cf. tableau 11).

L'idée d'employer une amine secondaire à la place de l'amine tertiaire était d'utiliser un produit plus basique. Les résultats obtenus, dans ce cas, peuvent s'expliquer par la formation de formamides par exemple. Du fait de la faible quantité d'amine ou de FM formé, on ne détecte pas par CPV de tels produits.

L'oxyde d'amine est connu pour libérer sur les métaux carbonyles un site de coordination par élimination de CO [19] et formation d'une amine :



Son inefficacité dans notre système peut s'expliquer par la formation de CO<sub>2</sub> dans le milieu (cf. paragraphe suivant).

En conclusion de cette étude sur les promoteurs, le système HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub><sup>-</sup> (1 équivalent), NEt<sub>3</sub> (10 éq.) et NEt<sub>4</sub>I (10 éq.) est le plus performant, aussi sera-t-il conservé et testé en présence de CO<sub>2</sub>.

#### f- Ajout de gaz

Notre but étant de trouver un catalyseur permettant la synthèse du FM en présence de CO<sub>2</sub>, nous avons testé l'influence de ce gaz sur notre système.

#### \* Ajout de CO<sub>2</sub>

**Tableau 14** : Catalyse en présence de CO<sub>2</sub>

mmol cat. <sup>a</sup>	mmol MeOH	PCO <sub>2</sub> (bar) <sup>b</sup>	PCO (bar) <sup>b</sup>	temps de réaction (h)	conversion de MeOH en FM (%)	NR
0,62 <sup>c</sup>	1086	5	50	62	0,3	16
0,66	1160	-	50	72	14,5	255
0,66	1160	5	50	65	3,2	56

a- Concentration NaHRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub> = 10<sup>-2</sup> M. 10 équivalents de promoteurs / cat. T = 125°C.

b- Pressions à 125°C. 10 mmoles de CO<sub>2</sub> correspondent à 5 bar.

c- Réaction sans promoteurs.

Le CO<sub>2</sub> est ajouté à 125°C après avoir déjà introduit 20 bar de CO. On complète ensuite avec du CO pour une pression totale de 55 bar. Cette étape est effectuée sans agitation. On essaie ainsi d'éviter un contact immédiat entre CO<sub>2</sub> et le mélange liquide.

Pendant les quelques 60 heures, aucun prélèvement n'est fait pour ne pas modifier la composition du mélange gazeux.

Comme dans la publication de Darensbourg, en présence de CO<sub>2</sub>, on n'a pas empoisonnement du catalyseur mais une diminution de l'activité.

\* Ajout de H<sub>2</sub>

Ce gaz, testé par Darensbourg en présence de CO [6], présentait un effet de diminution de l'activité du catalyseur.

**Tableau 15 : Ajout de H<sub>2</sub>**

mmol cat. <sup>a</sup>	mmol MeOH	PH <sub>2</sub> (bar) <sup>b</sup>	PCO (bar) <sup>b</sup>	temps de réaction (h)	conversion de MeOH en FM (%)	NR
0,66	1160	-	50	72	14,5	255
0,61	1086	15	50	69	10,4	185

a- Concentration NaHRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub> = 10<sup>-2</sup> M. 10 équivalents de promoteurs / cat. T = 125°C. b- Pressions à 125°C.

On procède pour l'introduction des gaz de la même façon que pour CO<sub>2</sub>. Aucun prélèvement n'est effectué. En accord avec les résultats de la bibliographie, on note une diminution du rendement mais relativement faible.

**g- Association de deux métaux**

Il est bien connu que, parfois, l'association de plusieurs métaux dans une catalyse conduit par effet de synergie à des activités bien supérieures à celles résultant de la simple addition des activités de chaque catalyseur [20]. C'est ce que nous avons voulu tester ici.

**Tableau 16 : Addition d'un autre métal à Ru**

mmol NaHRu <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub> <sup>a</sup>	cocatalyseur <sup>b</sup> (mmol)	mmol MeOH	temps de réaction (h)	conversion MeOH en FM (%)	VR <sup>d</sup> (h <sup>-1</sup> )	NR
0,66	-	1160	72	14,5	3,8	255
0,56	PtCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1,1)	988	65	2,1	0,2	37
0,51	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1)	889	46	2	0,1	35

a- Concentration cat. = 10<sup>-2</sup> M. 10 équivalents de promoteurs / cat. T = 125°C. PCO<sup>c</sup> = 50 bar. b- 2 équivalents / HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>. c- Pression à 125°C. d- VR à t = 24h.

On a déjà rencontré le platine [1] en tant que catalyseur faiblement actif de la synthèse du formiate de méthyle (tableau 3). Allié à  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$ , il conduit à une diminution de l'activité par rapport à  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$  seul.

On obtient la même chose avec un cocatalyseur à base de palladium [20a].

Ces résultats peu encourageants ont limité à ces deux exemples nos recherches dans ce domaine de la catalyse bimétallique.

### **h- Conclusion**

La synthèse du FM catalysée par  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$  conduit à de meilleurs résultats si on ajoute  $\text{NEt}_3$  et  $\text{NEt}_4\text{I}$  comme promoteurs. Des problèmes de reproductibilité nous ont obligé à prendre un maximum de précautions sur la pureté des solvants. Ce système catalytique a une activité plus faible en présence de  $\text{CO}_2$  mais non nulle.

## **3- Catalyse par $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$ formé in situ**

### **a- Formation de $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$**

$\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$  peut se former à partir de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  en présence d'une base [4, 6, 8, 12]. Cette réaction a déjà été exploitée pour expliquer le mécanisme de la réaction de gaz à l'eau [11].

Nous inspirant des résultats obtenus avec  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$  promu par le couple  $\text{NEt}_3 - \text{NEt}_4\text{I}$  et de ce qui précède, nous avons testé le système  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} - \text{NEt}_3 - \text{NEt}_4\text{I}$  précurseur potentiel de  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$  du fait de la basicité de l'amine.

Une publication, très récente, parue à la fin de nos travaux, a d'ailleurs confirmé l'intérêt d'un tel système catalytique [12] puisqu'elle rapporte la synthèse du FM catalysée par un système particulièrement efficace :  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , N-méthyl-2-pyrrolidinone,  $\text{NEt}_4\text{Cl}$ .

## b- Influence des promoteurs

Comme nous l'avons déjà indiqué,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  seul ou l'association  $\text{NEt}_3 - \text{NEt}_4\text{I}$  seule ne catalyse pas la réaction (cf tableau 8 et tableau 11). Par contre,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  allié à ce couple permet la formation de FM.

Tableau 17 : Catalyse avec  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  et le couple  $\text{NEt}_3 / \text{NEt}_4\text{I}$

mmol $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ <sup>a</sup>	mmol promoteurs <sup>b</sup>	temps de réaction (h)	conversion MeOH en FM (%)	VR <sup>f</sup> ( $\text{h}^{-1}$ )	NR
0,56 <sup>d</sup>	5,6	65	12	1,5	212
0,56 <sup>e</sup>	5,6	67	15,3	1,3	270

a- Concentration cat. =  $10^{-2}$  M. T = 125°C. MeOH = 988 mmol.  $P_{\text{CO}}^c = 50$  bar.

b- 10 équivalents  $\text{NEt}_3$  et  $\text{NEt}_4\text{I}$  / cat.

c- Pression à 125°C.

d- Utilisation de  $\text{NEt}_4\text{I}$  synthétisé.

e- Utilisation de  $\text{NEt}_4\text{I}$  commercial.

f- VR à t = 24h.

Les résultats obtenus sont aussi bons qu'avec  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$  (cf tableau 11).

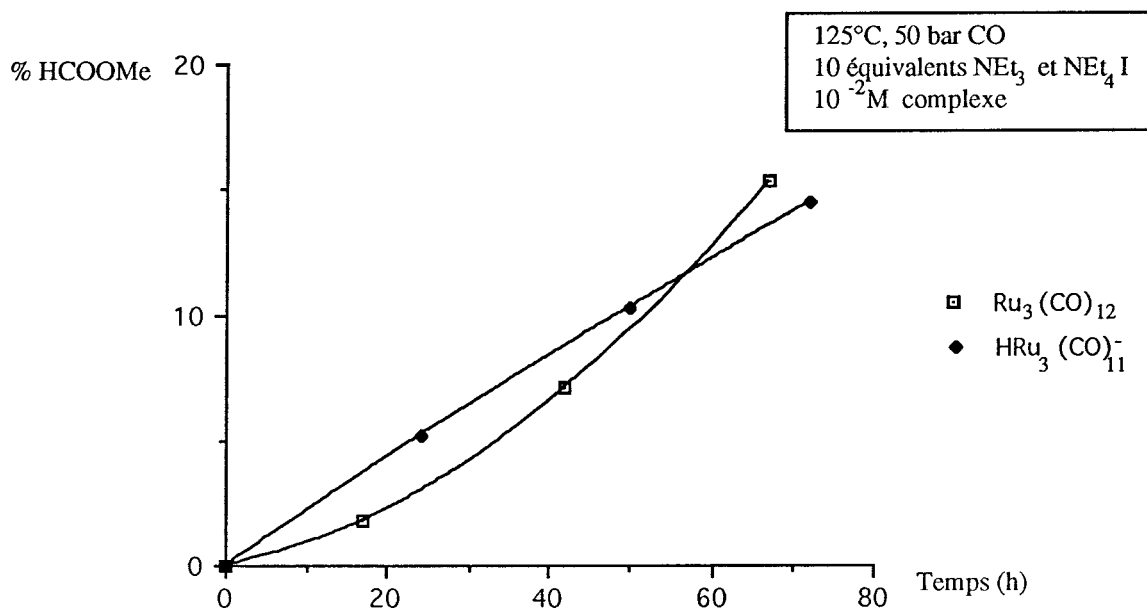
L'emploi de  $\text{NEt}_4\text{I}$  commercial sans doute plus pur conduit à un gain d'activité par rapport à celui synthétisé selon la référence [18].

## c- Comparaison cinétique $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} / \text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$

Les conversions finales de MeOH en FM sont au bout de 72h du même ordre de grandeur pour ces deux complexes du ruthénium.

Cependant, une étude au cours du temps de la conversion démontre une différence en début de réaction entre ces deux catalyseurs.

**Courbe 7** : Evolution au cours du temps de la synthèse du FM catalysée par des complexes du ruthénium



La réaction démarre plus rapidement avec  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$  qu'avec  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ . La période d'induction observée avec  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  pourrait correspondre à la formation lente de  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$ . On peut en effet soupçonner cette espèce de se former par la couleur rouge foncé du mélange réactionnel.

#### d- Paramètres physiques

Agir sur la température est délicat : la diminuer conduit à une diminution de la vitesse de la réaction déjà faible et l'augmenter déplace l'équilibre thermodynamique de la synthèse du FM dans le sens de la décomposition du FM.

Par contre, une augmentation de pression déplace l'équilibre vers la formation du FM (cf étude thermodynamique II- A).

**Tableau 18 : Variation de la pression de CO**

temps de réaction <sup>a</sup> (h)	PCO <sup>b</sup> (bar)	conversion MeOH en FM (%)	VR (h <sup>-1</sup> )	NR
67	50	15,3	4,0	270
66	80	26	6,9	458
71	120	30,7	7,6	541

a- Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> = 0,56 mmol, concentration = 10<sup>-2</sup> M. 10 équivalents de NEt<sub>3</sub> et NEt<sub>4</sub>I / cat. T = 125°C. MeOH = 988 mmol.

b- Pression à 125°C.

Selon l'étude du paragraphe II- A, pour une telle température, aux différentes pressions testées, la valeur maximum de la conversion de MeOH en FM correspondant à l'équilibre thermodynamique est pratiquement atteinte.

De même, la vitesse de rotation du catalyseur est proche de celle obtenue dans les mêmes conditions avec MeONa.

Ce système complexe du ruthénium - amine tertiaire - iodure d'amine quaternaire est une nouvelle voie de synthèse du FM très efficace du point de vue du rendement. Le problème majeur subsistant concerne la vitesse de réaction encore faible.

#### e- Ajout de solvant

Pour tenter d'augmenter la vitesse de la réaction, nous avons tenté d'ajouter des co-solvants. En nous inspirant des travaux de Ford [21] qui démontre que la réaction de gaz à l'eau catalysée par Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> en milieu basique est beaucoup plus rapide en présence de THF, nous avons testé ce solvant. Selon Ford, son système catalytique est plus actif dans un solvant moins protique.

D'autre part, nous avons essayé, dans nos conditions expérimentales, le système découvert récemment par Lee [12] qui obtient une conversion du méthanol en FM significative dès la deuxième heure de réaction en milieu NMP.

**Tableau 19 : Ajout de solvant**

solvant (mmol)	MeOH <sup>a</sup> (mmol)	promoteurs (mmol)	temps de réaction (h)	conversion MeOH en FM (%)	VR <sup>d</sup> (h <sup>-1</sup> )	NR
-	988	NEt <sub>3</sub> , NEt <sub>4</sub> I (5,6)	65	12	1,5	212
THF (625)	370	NEt <sub>3</sub> , NEt <sub>4</sub> I (5,6)	70	17,4	0,4	114
NMP <sup>c</sup> (100)	740	NEt <sub>4</sub> Cl (5,6)	65	3,4	0,1	45

a- Cat. : Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> = 0,56 mmol. Concentration = 10<sup>-2</sup> M. T = 125°C. P<sub>CO</sub><sup>b</sup> = 50 bar.

b- Pression à 125°C.

c- N-méthyl-2-pyrrolidinone.

d- VR à 24h.

L'utilisation du THF conduit à une conversion légèrement plus importante du méthanol en FM mais à une activité plus faible du catalyseur. Cette amélioration de la conversion peut être attribuée à la plus grande quantité de catalyseur et de promoteurs par rapport au méthanol que dans nos autres expériences. Néanmoins, on s'aperçoit que la vitesse de rotation du catalyseur (à t = 24h) est plus faible indiquant que le THF n'a pas permis d'améliorer la cinétique.

En ce qui concerne le système de Lee [12], nous avons modifié beaucoup de points puisque ses conditions expérimentales étaient :



**Tableau 20** : Comparaison de nos conditions expérimentales avec celles de Lee

conditions	valeurs de Lee	nos valeurs
mmol Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	1,33.10 <sup>-4</sup>	0,56
mmol solvant	NMP : 518	NEt <sub>3</sub> : 5,6
mmol sel d'ammonium	NEt <sub>4</sub> Cl : 1,2	NEt <sub>4</sub> I : 5,6
mmol MeOH	520	988
T (°C)	200	125
PCO (bar)	200	50
réacteur	300	100

Dans ces conditions de Lee, avec cette très faible quantité de catalyseur, celui-ci présente une grande activité (vitesse de rotation du catalyseur de 440h<sup>-1</sup>).

Si son système catalytique est très proche du notre, (solvant azoté, sel d'ammonium, Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>), les résultats sont très différents : notre cinétique est très lente et la conversion du méthanol faible. Néanmoins, il faut remarquer une certaine ambiguïté dans le système catalytique de Lee, notamment concernant la quantité exacte de Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (d'une part, 0,133.10<sup>-3</sup> mmol indiquées, d'autre part, 13,3.10<sup>-3</sup> mmol).

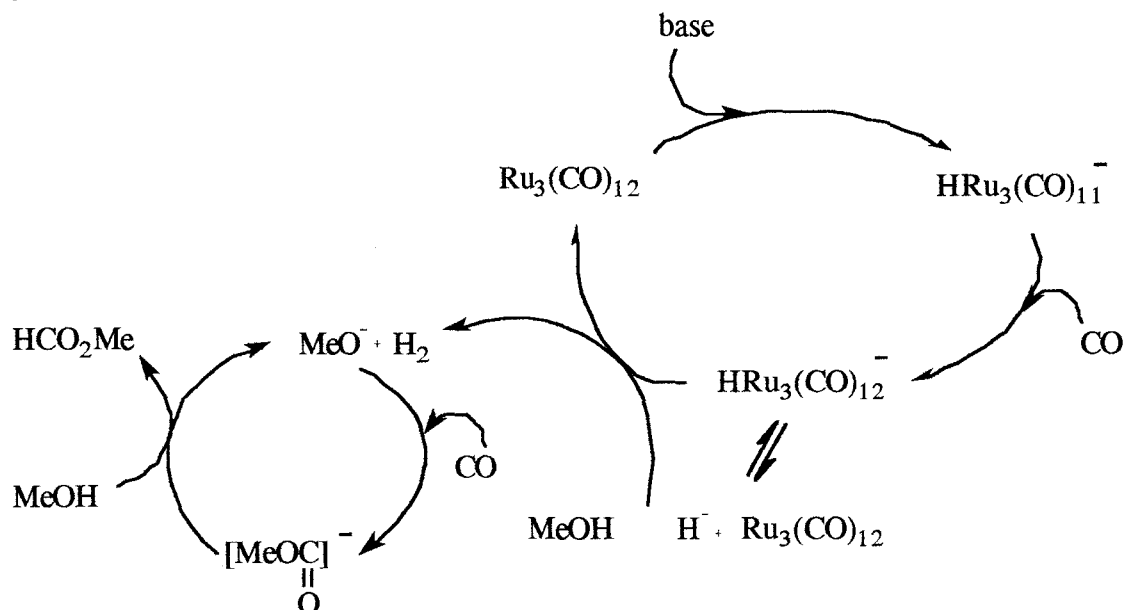
#### f- Conclusion

Le système Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> - NEt<sub>3</sub> - NEt<sub>4</sub>I conduit à des conversions en formiate équivalentes à celles obtenues avec HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub><sup>-</sup> - NEt<sub>3</sub> - NEt<sub>4</sub>I. Ces deux systèmes ont un comportement voisin du point de vue de la cinétique sauf peut-être en début de réaction où il y a formation de HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub><sup>-</sup> in situ dans le cas de Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>.

#### 4- Propositions mécanistiques

Au vu des remarques énoncées tout au long des paragraphes 3 et 4, on peut proposer un premier mécanisme s'inspirant de celui de la synthèse du gaz à l'eau avec de tels catalyseurs [11a] :

Cycle 1 :



Ce cycle rend compte à la fois de la catalyse avec  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  et de celle avec  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$ .

De plus, l'espèce réellement active dans la synthèse du FM étant  $\text{MeO}^-$ , ceci serait en accord avec une vitesse de rotation du catalyseur du même ordre de grandeur que  $\text{MeO}^-$ .

Par contre, si le rôle de  $\text{NEt}_3$  est de créer le milieu basique propice à la formation de  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$ , le rôle de  $\text{NEt}_4\text{I}$  n'est pas défini.

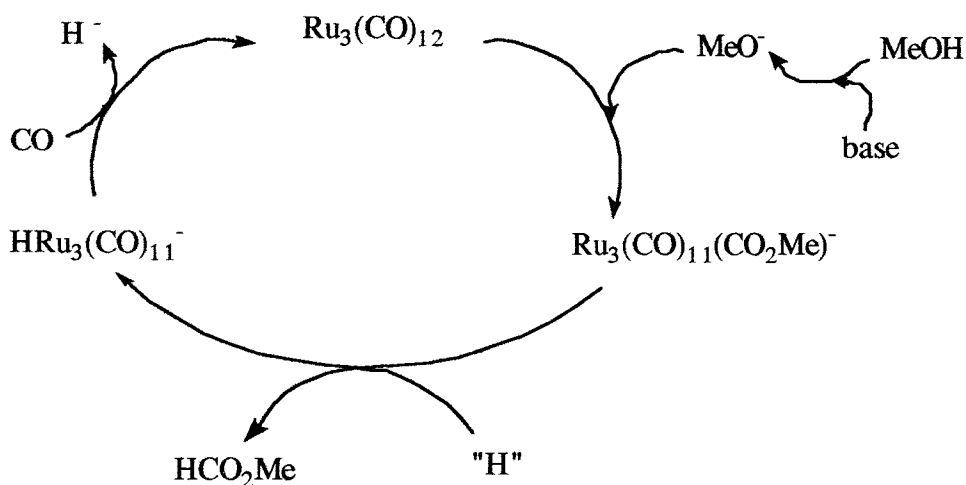
Lee [12] propose un mécanisme identique en considérant la NMP comme base (à la température de réaction de  $200^\circ\text{C}$ , il est fort possible qu'elle se décompose pour donner une amine). Il indique que l'effet de promoteur de  $\text{NEt}_4\text{Cl}$  pourrait provenir de la formation d'une espèce  $[\text{Ru}_3(\text{Cl})(\text{CO})_n]^-$  qui favoriserait la formation de  $\text{MeO}^-$  par une augmentation de la capacité de transfert d'hydrogène par rapport à une espèce non halogénée ou encore, augmenterait l'activité envers  $\text{CO}$ . Toutefois, dans ce cas,  $\text{NEt}_4\text{I}$  ou  $\text{NEt}_4\text{Br}$  ne sont pas d'aussi bons promoteurs que  $\text{NEt}_4\text{Cl}$ .

Des espèces  $[\text{Ru}_x(\text{CO})_y\text{I}_z]^-$  sont connues en tant qu'intermédiaires catalytiques [22], notamment lors de l'homologation du méthanol.

Une publication de Braca [22a] est intéressante car il s'agit en particulier de réactions de carbonylation en présence d'espèces halogénées et en présence de bases azotées qui augmentent à la fois la sélectivité et l'activité du catalyseur.

Un tout autre mécanisme nous a été suggéré par les travaux de Ford concernant  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  en présence de  $\text{MeO}^-$  [21-23] :

Cycle 2 :



Le donneur d'hydrogène peut être le méthanol.

Ce mécanisme est voisin de celui proposé par Jenner [24] (cf bibliographie). On peut expliquer l'utilité de  $\text{NEt}_3$  par la nécessité du milieu basique (déplacement de l'équilibre entre  $\text{MeOH}$  et  $\text{MeO}^-$ ) et celle de  $\text{NEt}_4\text{I}$  comme Jenner a expliqué le rôle de la pyridine :  $\text{NEt}_4^+$  peut servir de contre-ion aux espèces ioniques intermédiaires du cycle catalytique.

Le cycle 1 semble s'appliquer aux résultats de Darensbourg à savoir la formation de FM à partir de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$ . A savoir que la réaction de gaz à l'eau se produit pour donner du CO :



Cette réaction serait la clé de l'explication de la synthèse du FM à partir de CO ou de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$ .

L'intervention de  $\text{MeO}^-$  dans ces deux cycles expliquerait pourquoi ce système est moins actif en présence de  $\text{CO}_2$ .

## 5- Conclusion

Les systèmes  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} - \text{NEt}_4\text{I} - \text{NEt}_3$  et  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^- - \text{NEt}_4\text{I} - \text{NEt}_3$  permettent d'atteindre des conversions du méthanol en FM très proches des valeurs correspondant à l'équilibre thermodynamique, dans les conditions expérimentales employées.

On note cependant des temps de réaction importants.

Ces systèmes sont sensibles et demandent des précautions particulières, notamment envers l'oxygène. La présence de  $\text{CO}_2$  conduit à une diminution de l'activité de tels systèmes. Ceci peut s'expliquer par la formation de  $\text{MeO}^-$  lors de la catalyse.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] - R. A. Head, M. I. Tabb, *J. Mol. Catal.*, 26, (1984), 149-58.
- [2] - F. R. Hartley, "The chemistry of platinum and palladium", *Appl. Sc.*, Londres, (1973), 457.
- [3] - P. S. Pregosin, R. W. Kunz, "<sup>31</sup>P and <sup>13</sup>C NMR of transition metal phosphine complexes", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, (1979), 94.
- [4] - G. Jenner, G. Bitsi, *J. Mol. Catal.*, 45, (1988), 235-46.
- [5] - C. Legrand, Y. Castanet, A. Mortreux, F. Petit, *Tetrahedron Lett.*, 33, (1992), 3753-4.  
- G. Jenner, E. M. Nahmed, H. Leismann, *J. Organometal. Chem.*, 387, (1990), 315-21.
- [6] - D. J. Darensbourg, C. Ovalles, M. Pala, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, (1983), 5937-39.
- [7] - D. J. Darensbourg, C. Ovalles, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, (1984), 3750-4.
- [8] - C. R. Eady, P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980), 383-92.
- [9] a- B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, G. Süß, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979), 1356-61.  
b- G. Süß-Fink, Y. J. Chen, H. D. Kaesz, *Inorg. Synth.*, 26, (1989), 269-70.
- [10] a- D. J. Darensbourg, C. Ovalles, *Inorg. Chem.*, 25, (1986), 1603-09.  
b- K. P. Schick, N. L. Jones, P. Sekula, N. M. Boag, J. A. Labinger, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, 23, (1984), 2204-07.
- [11] a- J. C. Bricker, C. C. Nagel, A. A. Bhattacharyya, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, (1985) 377-84  
b- C. Ungermann, V. Landis, S. A. Moya, H. Cohen, H. Walker, R. J. Pearson, R. C. Rinker, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, (1979), 5922-29.
- [12] - S. J. Choi, J. S. Lee, Y. G. Kim, *J. Mol. Catal.*, 85, (1993), L109-16.
- [13] - J. K. Ruff, W. J. Schlientz, *Inorg. Synth.*, 15, (1974), 84.
- [14] - J. B. Keister, J. R. Shapley, D. A. Strickland, *Inorg. Synth.*, 27, (1990), 196-200.
- [15] - D. J. Darensbourg, R. L. Gray, C. Ovalles, *J. Mol. Catal.*, 41, (1987), 329-47.
- [16] - P. Isnard, B. Denise, R. P. A. Sneed, J. M. Cognion, P. Durvual, *J. Organometal. Chem.*, 240, (1982), 169.

- [17] - J. Gauthier-Lafaye, R. Perron, "Méthanol et carbonylation", Rhône-Poulenc Recherches, Techn. (Ed.), (1986).
- [18] - Thèse de C. Legrand, U. S. T. Lille, (1991).
- [19] - T. Kondo, S. Yoshii, Y. Tsuji, Y. Watanabe, J. Mol. Catal., 50, (1989), 31-8.
- [20] a- Y. Misumi, Y. Ishii, M. Hidai, J. Mol. Catal., 78, (1993), 1-8.  
b- M. Hidai, H. Matsuzaka, Polyhedron, 7, (1988), 2369-74.  
c- A. Basinka, F. Domka, Catal. Lett., 17, (1993), 327-32.
- [21] - D. C. Gross, P. C. Ford, J. Am. Chem. Soc., 107, (1987), 585-93.
- [22] a- G. Braca, G. Sbrana, G. Valentini, C. Barberini, C1 Mol. Chem., 1, (1984), 9-20.  
b- B. D. Dombek, J. Organometal. Chem., 250, (1983), 467-83.
- [23] - D. J. Taube, A. Rokicki, M. Anstock, P. C. Ford, Inorg. Chem., 26, (1987), 526-30.
- [24] - G. Jenner, Appl. Catal., 50, (1989), 90-103.



### **III- SYNTHÈSE DU FM CATALYSÉE PAR UNE ESPÈCE BASIQUE NON MÉTALLIQUE**

#### **III- A- LE MÉTHYLATE DE SODIUM**

De très bonnes sélectivités et conversions du méthanol en FM sont obtenues lorsque le méthylate de sodium est employé comme catalyseur de carbonylation du méthanol. Cette espèce a de plus l'avantage d'avoir un faible coût, surtout si l'on compare à n'importe quel complexe de métaux nobles.

Cependant, on a vu qu'il présente l'inconvénient de conduire à la formation de précipités. D'une part, MeONa est insoluble dans le formiate. D'autre part, il réagit avec l'eau ou le CO<sub>2</sub> et se transforme ainsi en composés solides inactifs pour la catalyse de la synthèse du FM. Ceci conduit à une quantité insuffisante de MeONa pour effectuer la réaction mais aussi à des problèmes d'obstruction de conduites imposant des filtrations coûteuses. De tels inconvénients risquent d'apparaître si l'on utilise comme source de CO le gaz d'aciérie brut ou épuré.

Une première solution a été d'envisager le remplacement de MeONa par un catalyseur organométallique. Si nous avons pu transformer le méthanol en formiate, cela s'est fait avec des temps de réaction très importants et un catalyseur, associé à des promoteurs, qui, en présence de CO<sub>2</sub>, a une activité encore diminuée.

Nous avons donc changé de stratégie, en cherchant à associer au système catalytique basique classique, un élément susceptible de réagir avec le CO<sub>2</sub> pour conduire à des composés ne présentant pas les inconvénients énoncés précédemment et permettant ainsi en piégeant le CO<sub>2</sub> de maintenir une bonne activité catalytique.

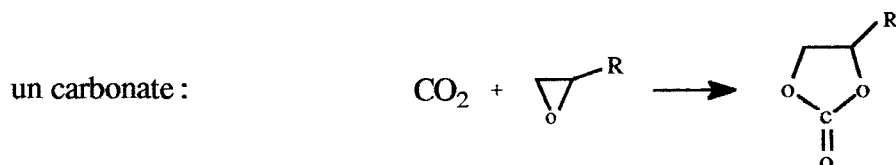


### III- B- MODIFICATION DU SYSTEME CATALYTIQUE

#### 1- Ajout d'un époxyde

L'idée est d'éviter la réaction stœchiométrique de  $\text{CO}_2$  sur  $\text{MeONa}$  en l'engageant dans une autre réaction. Celle-ci doit conduire à un composé facilement séparable des autres produits issus de la synthèse du FM et présenter un intérêt potentiel.

Nous avons donc ajouté au mélange réactionnel un époxyde afin de former avec  $\text{CO}_2$



Le point d'ébullition de ces carbonates est en général élevé et donc ils peuvent être facilement séparés de produits comme le formiate de méthyle par distillation. Certains carbonates sont de plus des solvants usuels (carbonate de propylène).

##### a- Les résultats

Le tableau 1 présente les premiers résultats obtenus en présence de  $\text{CO}_2$  après ajout d'époxybutène au système catalytique classique.

**Tableau 1 :** Catalyse avec  $\text{MeONa}^a$  en présence d'un époxyde<sup>b</sup>

N°	mmol MeOH	mmol époxyde	temps de réaction (h)	PCO (bar)	PCO <sub>2</sub> (bar)	conversion MeOH (%)	sélectivité en FM (%)	TTU <sup>c</sup> (%) FM
1	1000	-	4	80	-	82	100	82
2	1000	-	17	75	5	11,7	100	11,7
3	790	150	19	75	5	57,1	67	38,6

a-  $\text{MeONa}$  : 19 mmol. T : 80°C. Pt : 80 bar.

b- 1,2-époxybutane.

c- TTU : taux de transformation du méthanol en formiate de méthyle.

La formation de FM lors de l'essai n°2 s'explique par la façon dont est conduite la réaction. Sans agitation, on introduit tout d'abord un peu de CO puis le CO<sub>2</sub> et enfin le reste de CO. Ainsi, la réaction démarre vraiment lorsque l'on met en marche l'agitation. La pression totale diminue rapidement puis se stabilise après peu de temps pour ne plus changer. Le formiate se formerait donc tant que CO<sub>2</sub> n'a pas "neutralisé" la totalité de MeONa c'est-à-dire le temps de l'homogénéisation des mélanges liquides et gazeux.

En présence d'époxyde, le rendement en FM augmente fortement par rapport à la même réaction réalisée sans époxyde. Néanmoins, il reste plus faible que pour la catalyse sans CO<sub>2</sub>.


Ainsi, en présence de CO<sub>2</sub>, l'ajout d'époxyde au mélange réactionnel permet d'atteindre, lors de la synthèse du FM catalysée par MeONa, un taux de conversion en formiate beaucoup plus intéressant que celui observé sans époxyde. Bien que ce taux de conversion soit encore loin de celui obtenu en absence de CO<sub>2</sub> et que la quantité d'époxyde soit importante, ces premiers résultats semblent indiquer que cette procédure peut apporter un début de solution au problème de l'emploi du gaz d'aciérie dans la synthèse du FM avec une bonne activité catalytique et prouve la validité de notre stratégie.

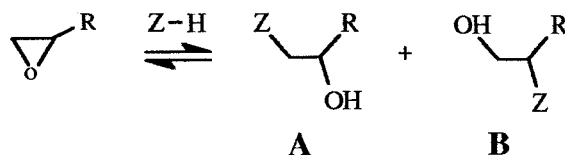
Dans la réaction, du fait de la présence de l'époxyde, le FM n'est produit qu'avec 67% de sélectivité. L'analyse chromatographique du mélange réactionnel révèle la présence de plusieurs autres produits que nous allons identifier avant de tenter d'optimiser le nouveau système catalytique.

#### **b- Identification des produits secondaires (annexe 4)**

##### *\* Les éther-alcools (annexe 5)*

Par ouverture du cycle constituant la fonction époxyde, on peut former de nombreux produits intéressants industriellement par leurs applications [1]. Ainsi, on peut synthétiser des glycols (solvants, liquides de refroidissement, résines...), des polymères (détergents, applications textiles et en cosmétique...). En particulier, avec des alcools, on forme des éthers de glycol ou éther-alcools.

A part l'oxyde d'éthylène, tous les époxydes de type oxyde d'alkylène :  (R différent de H), conduisent lors d'une réaction d'alkylation (addition d'un composé de type Z-H) à plusieurs isomères :



On forme ainsi des produits comportant une fonction alcool primaire (B) ou secondaire (A).

Dans le cas où Z est un groupement alcoxy, cette réaction de mécanisme de type  $\text{S}_{\text{N}}2$ , peut être catalysée par une base (KOH, NaOH, RONA) ou par un acide ( $\text{BF}_3$ ) [1]. Selon la nature du milieu réactionnel, le composé A ou B est favorisé [2]. Ainsi, en milieu acide, B se forme préférentiellement et en milieu basique, c'est A.

Dans notre cas, les deux composés, le 1-méthoxy-2-butanol et le 2-méthoxy-1-butanol, ont été identifiés dans le mélange réactionnel par plusieurs méthodes. Comme nous travaillons en présence d'une base (MeONa ou  $\text{NEt}_3$ ), le premier se forme très majoritairement. Son isomère B, le 2-méthoxy-1-butanol, est présent en très faible quantité parfois non intégrée sur les chromatogrammes (cf annexe 4).

#### *\* Formiate de l'éther-alcool majoritaire*

Le 1-méthoxy-2-butanol possède une fonction alcool, or le système base - époxyde catalyse la carbonylation des alcools. Il peut donc y avoir formation du formiate du 1-méthoxy-2-butanol.

Ce produit a donc été synthétisé à partir de l'acide formique et du 1-méthoxy-2-butanol. Il a été analysé par SM-CPV (annexe 6).

#### *\* Diol*

Bien que les réactifs soient parfaitement séchés, il semble pourtant que de l'eau soit présente au cours de la réaction. Ceci peut provenir, comme nous le verrons plus tard, de la synthèse du carbonate de diméthyle.

L'eau est donc susceptible de réagir avec l'époxyde pour former un diol, le 1,2-butanediol. Ce produit a été séparé du milieu réactionnel final par chromatographie préparative (cf chap. VI) et identifié d'après ses caractéristiques spectrales (RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  et SM-CPV) (cf annexe 7).

### *\* Le carbonate de butène*

Les produits de ce type sont synthétisés couramment à partir d'alcools et de chloroformiates mais aussi par insertion de CO<sub>2</sub> dans des époxydes [3]. Les catalyseurs possibles sont variés : à base de métaux de transition [3, 4] (60-120°C, 50 bar, 1% catalyseur / époxyde), d'amines [5] (50-100°C, 40-60 bar, 0,01 à 0,05% de catalyseur / époxyde), de sels de métaux alcalins [6] (170-230°C, 50-150 bar, 1% catalyseur / époxyde).

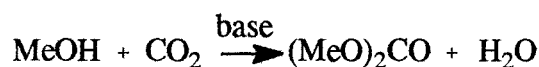
Nous avons surtout détecté sa présence par CPV lors de notre étude concernant la pression de CO<sub>2</sub> (cf chap. IV) (cf annexe 8).

Isolé du mélange réactionnel par chromatographie préparative, il a été identifié par plusieurs méthodes (RMN, SM-CPV) (annexe 9).

### *\* Le carbonate de diméthyle*

La synthèse classique du carbonate de diméthyle est la carbonylation oxydante du méthanol, catalysée par des complexes métalliques à base de cuivre ou de palladium [7]. La synthèse à partir de CO<sub>2</sub> est moins fréquente [8] (catalyseur à base d'étain : 10 mmol, 60 bar de CO<sub>2</sub>, 200°C, 5 mmol I<sub>2</sub>, (MeO)<sub>2</sub>CO / cat. : 145).

Pourtant, dans notre cas, en absence de CO<sub>2</sub>, le carbonate de diméthyle n'est pas détecté mais plus la quantité de CO<sub>2</sub> augmente, plus il s'en forme (cf chap. IV) selon la réaction suivante, avec coproduction d'eau :



On note aussi que ce composé se forme uniquement lorsque le système catalytique est époxyde - NEt<sub>3</sub>.

Ce produit a été analysé par SM-CPV (annexe 10). Son spectre de masse a déjà été décrit [9].

La figure ci-dessous permet de schématiser la formation des différents produits secondaires :

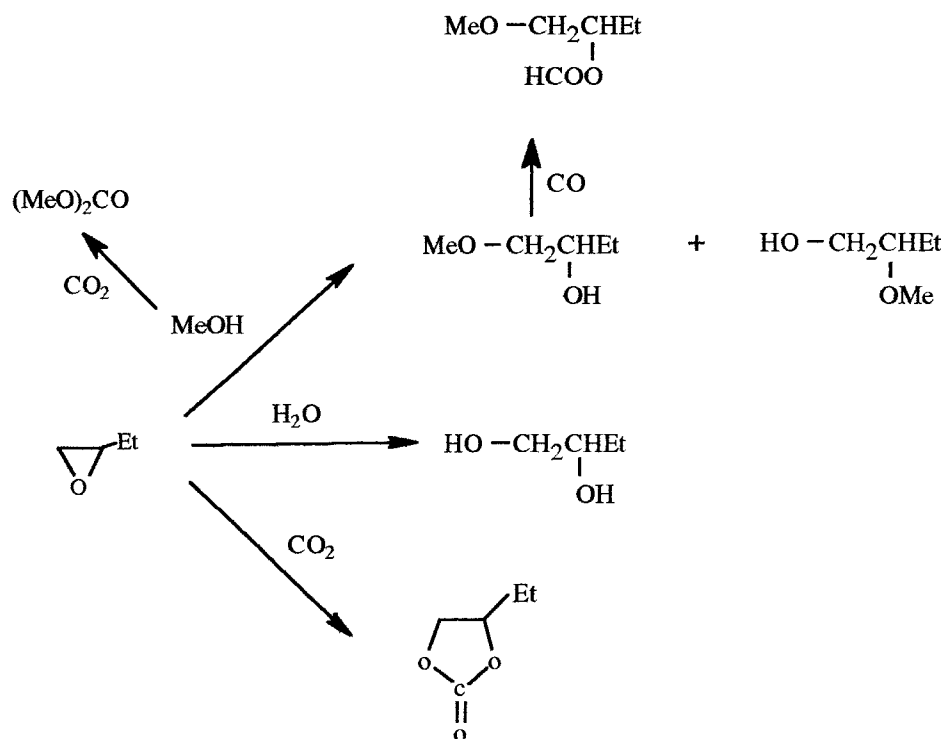


Fig 1 : Les différents produits secondaires

## 2- Les problèmes rencontrés et résolus

Comme pour les complexes du ruthénium, nous avons rencontré des problèmes de reproductibilité résolus également par un dégazage des solvants et une distillation de MeOH juste avant chaque réaction.

Plusieurs autres points dans la mise en oeuvre de la réaction ont dû être étudiés.

### a- Chauffage préliminaire

Il est également apparu que, pour obtenir des résultats reproductibles, le préchauffage du mélange réactionnel avant l'introduction des gaz dans le réacteur était capital.

**Tableau 2 : Nécessité d'un chauffage préliminaire**

température de préchauffage (°C)	temps de réaction <sup>a</sup> (h)	conversion MeOH (%)	sélectivité en FM (%)	TTU (%) FM
20 <sup>b</sup>	17	-	-	-
30	21	10	50	5
60	19	57,1	67	38,6
80	20	57,9	65	37,8

a- T : 80°C. Pt : 80 bar. 5 bar de CO<sub>2</sub>. Vt : 46 ml. MeONa : 19 mmol. 1,2-époxybutane : 150 mmol. MeOH : 790 mmol.

b- Introduction des gaz immédiatement après le transfert des liquides soit à 20°C.

Cette étape préliminaire indispensable peut s'expliquer par la formation de l'espèce catalytique qui semblerait liée à l'ouverture de l'époxyde. En effet, lorsque le FM ne se forme pas, il n'y a pas non plus de produits dérivés de l'époxyde bien que tous les éléments nécessaires à leur obtention soient présents : le méthanol, une base et une température de 80°C lorsque la réaction est démarrée.

Cette phase de préchauffage consiste à n'introduire les gaz qu'à chaud. On remarque donc qu'une température de 30°C est insuffisante alors que 80°C n'est pas nécessaire puisque l'on obtient un résultat voisin de celui obtenu à 60°C.

Les gaz ne seront donc introduits dans le réacteur que lorsque la température atteint 60°C. Ce temps de chauffe restera le même pour toutes les expériences (environ 1/4h) du fait de l'utilisation de la même programmation de température.

### **b- Autres précautions opératoires**

*\* Les gaz*

Dans le chapitre précédent, nous avons déjà évoqué la façon dont les deux gaz CO et CO<sub>2</sub> sont introduits dans l'autoclave. On procède de la même façon.

Cette opération a lieu sans agitation, pour éviter toute réaction. L'agitation est remise en marche en fin d'introduction des gaz puis on augmente le chauffage du réacteur pour atteindre la température choisie pour la réaction.

Pendant le temps de l'expérience, on ne fait aucun prélèvement afin de ne pas perturber aussi bien le mélange liquide que gazeux.

#### *\* Les quantités*

Pour avoir des essais comparables, plusieurs choix ont été faits.

Dans toutes les expériences, on maintient constants la quantité de catalyseur et le volume total (sauf lors des expériences d'étude de l'influence de la concentration en catalyseur). La concentration en catalyseur reste la même. Mais le volume d'époxyde change, ainsi que celui du méthanol.

Ce volume liquide constant entraîne que le volume des gaz a une même valeur dans toutes les réactions. Donc les nombres de moles de CO et de CO<sub>2</sub> sont constants (sauf si l'on fait varier la pression de l'un de deux gaz).

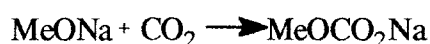
#### *\* Temps de réaction*

La réaction est généralement terminée en 4 à 5 heures. Cependant, lorsque la réaction est plus lente par suite de modifications de paramètres, il est nécessaire de la poursuivre au-delà de 5 heures. Aussi, pour être sûr qu'elle soit terminée, chaque test dure au moins 12 heures (le temps de réaction comprend une nuit).

Le protocole opératoire étant établi, nous allons poursuivre l'étude de ce système époxyde - base.

### **3- Changement de base**

Même si CO<sub>2</sub> est consommé dans d'autres réactions, une partie de MeONa est transformée en méthylcarbonate de sodium inactif et insoluble dans le mélange réactionnel :



Cela se traduit donc par moins de catalyseur disponible pour la synthèse du formiate de méthyle, ce qui expliquerait éventuellement la moindre quantité de formiate formé par rapport à la synthèse catalysée par MeONa en absence de CO<sub>2</sub> et d'époxyde. Pour éviter cet inconvénient, on a cherché une autre base qui réagirait moins avec CO<sub>2</sub> et permettrait d'améliorer le rendement en formiate.

Nous avons donc testé différentes bases. La plupart ont l'avantage d'être liquides, ce qui facilite la mise en oeuvre des expériences.

### a- Les phosphines

Notre choix s'est porté sur des phosphines tertiaires.

Ces composés ont également été utilisées en tant que catalyseur de la synthèse du FM en présence d'alcyne [10]. De plus, les phosphines tertiaires seules catalysent la décarbonylation du FM en MeOH et CO [11] de façon très satisfaisante.

Nous les avons tout d'abord testées en absence d'époxyde et de CO<sub>2</sub>, puis en ajoutant l'un et l'autre.

**Tableau 3 : Emploi de phosphines comme catalyseur<sup>a</sup>**

Phosphine <sup>b</sup>	mmol MeOH	mmol époxyde <sup>c</sup>	temps de réaction (h)	PCO <sub>2</sub> (bar)	conversion MeOH (%)	sélectivité FM (%)	TTU (%) FM
PPh <sub>3</sub>	1100	-	18	-	-	-	-
PPh <sub>3</sub>	810	150	19	5	65,5	75	49,3
P(nBu) <sub>3</sub>	988	-	19	-	-	-	-
P(nBu) <sub>3</sub>	720	150	19	5	70,4	77	54

a- T : 80°C. Pt : 80 bar. Vt : 46 ml.

b- Phosphine : 19 mmol.

c- 1,2-époxybutane.



La phosphine PCy<sub>3</sub> a également été testée mais elle est complètement insoluble dans le mélange réactionnel. De ce fait, les résultats ont tous été négatifs.

Les deux phosphines employées sont de basicité différente [12] : PPh<sub>3</sub> est moins basique que P(nBu)<sub>3</sub>. Cependant, elles ne sont pas suffisamment basiques pour catalyser seules la réaction comme cela est possible pour MeONa. En présence d'époxyde, la plus basique conduit à la meilleure conversion de MeOH en FM. Les résultats obtenus dans les deux cas, sont supérieurs à ceux obtenus pour la catalyse avec MeONa en présence de CO<sub>2</sub> et d'époxyde.

### b- Les amines

Nous avons également essayé des amines tertiaires. Les amines sont des bases faibles dont les pKa sont compris entre 10 et 11. Utilisées pour rendre le milieu basique avec des complexes métalliques, comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique, nous les avons testées en tant que catalyseurs, accompagnées ou non d'époxyde et de CO<sub>2</sub>.

**Tableau 4** : Catalyse avec des amines<sup>a</sup>

amine	mmol MeOH	mmol époxyde <sup>b</sup>	temps de réaction (h)	PCO <sub>2</sub> (bar)	conversion MeOH (%)	sélectivité FM (%)	TTU (%) FM
DBU <sup>c</sup>	1000	-	17	-	-	-	-
DBU <sup>c, d</sup>	740	29	4	-	77	10	76,9
DBU <sup>c</sup>	770	150	18	5	80,7	79	63,7
NEt <sub>3</sub>	1000	-	16	-	-	-	-
NEt <sub>3</sub>	770	150	19	-	82,8	73	60,7
NEt <sub>3</sub>	770	150	21	5	81,9	76	62,4

a- T : 80°C. Pt : 80 bar. Vt : 46 ml. Amine : 19 mmol.

b- 1,2-époxybutane.

c- DBU : amidine : 1,8-diazabicyclo-[5, 4, 0]-undec-7-ène.

d- Expérience dans les conditions du brevet [13].

La synthèse du FM [13] ou sa décarbonylation [14] ont été décrites en présence d'époxyde et catalysée par des bases de type amidines (DBU), guanines ou guanidines.

En l'absence de  $\text{CO}_2$ , le couple DBU - époxyde permet d'obtenir des résultats aussi bons qu'avec MeONa seul. Néanmoins, le tableau 4 indique qu'en présence de  $\text{CO}_2$  des résultats aussi bons sont obtenus avec des bases beaucoup plus classiques telles que  $\text{NEt}_3$ .

$\text{NEt}_3$ , comme les phosphines ou DBU, n'est pas actif seul. On attribue ce fait à la faible basicité de ces composés comparées à MeONa.

Les conversions de MeOH en présence du système amine-époxyde, sont toutes du même ordre de grandeur (80%), voisines de celles obtenues avec MeONa seul (cf tableau 1).

On note une sélectivité en FM plus faible, du fait de la réaction entre MeOH et l'époxyde.

Pour l'amidine DBU, en l'absence de  $\text{CO}_2$ , la quantité d'époxyde utilisée est faible comme dans le brevet [13], d'où une meilleure sélectivité. On verra plus tard que l'on peut obtenir des résultats identiques avec  $\text{NEt}_3$  en absence de  $\text{CO}_2$ .

### **c- Les amino-alcools**

Ces composés bifonctionnels ont été employés pour la décarbonylation du FM (sans époxyde) avec succès [11]. Ils comportent une fonction amine tertiaire.

En plus de leur fonction basique, nous avons été attirés par leur ressemblance avec les produits d'ouverture d'un époxyde par une amine.

**Tableau 5 : Catalyse<sup>a</sup> avec des amino-alcools**

amino-alcool	mmol MeOH	mmol époxyde <sup>b</sup>	temps de réaction (h)	PCO <sub>2</sub> (bar)	conversion MeOH (%)	sélectivité FM (%)	TTU (%) FM
CH <sub>2</sub> OH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	989	-	18	-	-	-	-
CH <sub>2</sub> OH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	770	150	18	-	80,1	72	57,8
CH <sub>2</sub> OH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	770	150	19	5	73,7	72	52,9
CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	989	-	18	-	-	-	-
CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	770	150	17	-	74,8	68	50,6
CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	770	150	16	5	70,7	74	52

a- T : 80°C. Pt : 80 bar. Vt : 46 ml. Amino-alcool : 19 mmol. b- 1,2-époxybutane.

Ces composés ont été testés dans le but de s'affranchir de l'époxyde avec l'idée que l'intermédiaire catalytique pouvait être issu du produit d'ouverture de l'époxyde par une base, et particulièrement une amine. On voit qu'en fait, comme les amines et les phosphines, les amino-alcools ne catalysent pas seuls la réaction. On peut donc en déduire que c'est leur fonction amine tertiaire qui intervient en catalyse en présence d'époxyde.

Il est à noter que les TTU en FM sont d'environ 10% plus faible qu'avec NEt<sub>3</sub>.

### III- C- BILAN - CHOIX DU SYSTEME CATALYTIQUE

L'ajout d'un époxyde permet donc de synthétiser le FM en présence de CO<sub>2</sub> avec un catalyseur basique.

On obtient de meilleures conversions de MeOH en FM lorsque la base est de type phosphines tertiaires ou mieux amines tertiaires que lorsque l'on utilise MeONa comme base, en présence d'époxyde.

En ce qui concerne les amines, les conversions de MeOH sont du même ordre grandeur que celles observées avec MeONa, sans CO<sub>2</sub> : 80%. Elles sont légèrement plus faibles pour les phosphines.

En revanche, la conversion du méthanol en formiate (et donc la sélectivité en FM) est inférieure à celle obtenue dans la synthèse de référence, à savoir catalysée par MeONa seul. Ceci est dû en partie à la formation de produits secondaires entre MeOH et l'époxyde, voire comme cela était prévu entre CO<sub>2</sub>, MeOH et l'époxyde.

Les deux systèmes catalytiques : MeONa - époxyde et amine ou phosphine - époxyde ont un comportement similaire en présence de CO<sub>2</sub>. On peut penser à un même mécanisme catalytique. C'est ce que nous essayerons de déterminer (chap. V) après avoir optimisé le système le plus intéressant : amine - époxyde.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] - D. Aftalion, J. M. Plecety, Techniques de l'ingénieur, "Oxyalkylations", J 5 890, 1-12.
- [2] - R. T. Morrison, R. N. Boyd, Organic Chem., 5<sup>e</sup> Ed., Allyn and Bacon (Ed.), (1987), 720-21.
- [3] - T. Aida, S. Inoue, J. Am. Chem. Soc., 105, (1983), 1304-09.
- [4] - H. Matsuda, A. Ninagawa, R. Nomura, Chem. Lett., 10, (1979), 1261-62.
- [5] - DE 3, 529, 263, (1987), Hoechst A. G.  
- US 4, 663, 467, (1987), Dow Chemical Company.  
- DE 2, 611, 087, (1978), Anic S. p. A.
- [6] - Ge 1, 135, 490, (1962), BASF.  
- DE 3, 600, 602, (1987), Hoechst A. G.  
- EP 0, 297, 647, (1989), Union Carbide Corp.
- [7] - F. Rivetti, U. Romano, J. Organometal. Chem., 174, (1979), 221.  
- M. Y. Lee, D. C. Park, Stud. Surf. Sci. Catal., 66, (1991), 631.  
- G. Cavinato, L. Toniolo, J. Organometal. Chem., 444, (1993), C65-66.
- [8] - J. Kizlink, Collect. Czech. Chem. Commun., 58, (1993), 1399-1402.
- [9] - S. R. Heller, G. W. A. Milne, Mass Spectral Data Base, 1, (1978), 53.
- [10] - F. Piacenti, M. Bianchi, P. Frediani, G. Menchi, J. Mol. Catal., 83, (1993), 83-94.
- [11] - F. Ramirez-Vegas, J. C. Clément, H. des Abbayes, Tetrahedron Lett., 34, (1993), 8117-8.
- [12] - T. Allman, R. G. Goel, Canadian J. Chem., 60, (1982), 716.
- [13] - EP 0, 104, 875, (1984), BP Chem. Ltd.
- [14] - EP 0, 115, 387, (1987), BP Chem. Ltd.



## **IV- ETUDE ET OPTIMISATION DU SYSTEME CATALYTIQUE : AMINE - EPOXYDE**

### **IV- A- PRESENTATION**

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence un nouveau système catalytique de synthèse du formiate de méthyle en présence de  $\text{CO}_2$ . Ce système comporte nécessairement une base et un époxyde. Cette base peut être MeONa mais de meilleurs résultats ont été obtenus avec une amine tertiaire qui peut être une amidine, un amino-alcool ou une simple amine tertiaire aliphatique. Notre choix s'est porté vers cette dernière à raison de son prix plus faible.

L'étude qui va suivre va consister à tenter d'optimiser cette sélectivité en FM en faisant varier divers paramètres de la réaction, tout en diminuant si possible la quantité d'époxyde.

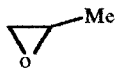
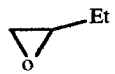
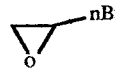
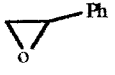
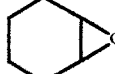
### **IV- B- INFLUENCE DE LA NATURE DES DIFFERENTS ELEMENTS DU SYSTEME**

Nous avons cherché à déterminer si la nature de l'époxyde et de l'amine constituant le système catalytique avaient une influence sur la sélectivité en FM.

#### **1- Nature de l'époxyde**

Nous avons donc testé des époxydes plus ou moins encombrés.

**Tableau 1** : Synthèse<sup>a</sup> de HCO<sub>2</sub>Me en présence de différents époxydes

époxyde <sup>b</sup>	mmol MeOH	conversion MeOH (%)	sélectivité		TTU (%)	
			FM (%)	FM	EA <sup>c</sup>	autres <sup>d</sup>
	840	77,4	78	60,5	13,3	3,7
	770	81,9	76	62,4	14,6	4,9
	640	81,7	76	61,8	15,8	4,2
	670	79,5	77	61,3	14,2	4
	720	-	-	-	-	-

a- T : 80°C. Pt : 80 bar. CO<sub>2</sub> : 5 bar. Vt : 46 ml. NEt<sub>3</sub> : 19 mmol. Temps de réaction : 19h.

b- 150 mmol.

c- Ether-alcool : 1-méthoxy-2-butanol.

d- Autres dérivés de MeOH : carbonate de diméthyle, 2-méthoxy-1-butanol, formiate de c.

Tous les époxydes étudiés, sauf l'époxyde cyclohexane, conduisent à des conversions de MeOH en FM équivalents. L'encombrement stérique ou la longueur de la chaîne de l'époxyde, s'il ne contient qu'une seule chaîne alkyle sur un des carbones portant la liaison C-O, n'intervient donc pas au niveau de la sélectivité des produits ni de la conversion de MeOH.

L'échec de l'expérience réalisée avec l'époxyde cyclohexane provient probablement de son encombrement stérique : l'accès de n'importe quel carbone de la fonction époxyde est difficile. On remarque dans cette expérience qu'il n'y a pas eu ouverture de cet époxyde malgré le milieu basique et la présence de MeOH. Ce phénomène, déjà rencontré lors de l'étude de la nécessité d'un préchauffage, nous conduit à penser que l'ouverture de l'époxyde peut être en relation directe avec la catalyse.



Au départ, au vu des quantités d'époxyde employées, on pouvait imaginer qu'il agissait en tant que de solvant. Dans cette optique, d'autres produits ont été testés à la place de l'époxyde.

**Tableau 2 : Remplacement de l'époxyde par un autre solvant**

solvant <sup>a</sup>	mmoles MeOH	temps de réaction <sup>b</sup> (h)	conversion MeOH (%)	TTU (%) FM
THF	760	19	-	-
carbonate de propylène	770	17	3 <sup>c</sup>	-
phénylacétylène	840	19	-	-

a- 150 mmoles.

b- T : 80°C. Pt : 80 bar. 5 bar de CO<sub>2</sub>. Vt : 46 ml. NEt<sub>3</sub> : 19 mmoles.

c- Formation de carbonate de diméthyle.

Ces autres solvants ne conviennent pas. Leur association avec NEt<sub>3</sub> ne permet pas de catalyser la réaction.

Le carbonate de propylène a été testé pour sa similitude fonctionnelle avec le sous-produit issu de la réaction entre CO<sub>2</sub> et l'époxyde.

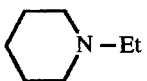
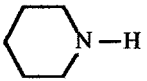
Il faut noter que dans le cas de l'alcyne, ces résultats ne sont pas en contradiction avec ceux de Piacenti et al. [1]. En absence de CO<sub>2</sub>, ils obtiennent de bonnes conversions de MeOH en FM en utilisant le couple phosphine - alcyne comme système catalytique. Par contre, si la phosphine est remplacée par une amine (NEt<sub>3</sub>), la conversion chute à 7%. Il n'est donc pas étonnant qu'en présence de CO<sub>2</sub> et d'amine, nous n'obtenions pas de FM.

## 2- L'amine

En testant différentes classes d'amines, nous voulions savoir si la basicité de l'amine pouvait jouer sur l'activité et la sélectivité de cette réaction.

Les amines ont des pKa voisins compris entre 10 et 11 sauf dans le cas des amines aromatiques qui sont beaucoup plus acides du fait de la conjugaison du doublet de l'azote avec le cycle benzénique. Les plus basiques sont les amines secondaires du fait de l'effet donneur des groupements alkyles envers l'atome d'azote. Ainsi, le doublet de l'azote est plus disponible pour réagir avec un acide par rapport à une amine primaire ou même l'ammoniaque [2]. Les amines tertiaires le sont moins car l'encombrement stérique l'emporte sur l'effet donneur.

**Tableau 3 :** Synthèse<sup>a</sup> de HCO<sub>2</sub>Me catalysée par différentes amines en présence d'époxybutane

amine <sup>b</sup>	pKa <sup>c</sup>	mmol MeOH	temps de réaction (h)	conversion MeOH (%)	sélectivité		TTU (%)		
					FM (%)	FM	EA <sup>d</sup>	autres <sup>e</sup>	
NEt <sub>3</sub>	10,75	770	21	81,9	76	62,4	14,6	4,9	
N(nBu) <sub>3</sub>	10,7	720	20	80,5	76	61,2	14,4	4,9	
 N-Et	10,45	770	19	78,2	79	61,8	11,8	4,6	
NPh <sub>3</sub>	-	840	19	1,8	-	-	1,8	-	
<hr/>									
HNEt <sub>2</sub>	11	790	17	44,4	57	25,4	15,8	3,2	
 N-H	11,12	790	18	48,8	60	29,4	16,4	3	
HNPh <sub>2</sub>	0,79	840	18	1,4	-	-	1,4	-	
<hr/>									
H <sub>2</sub> N(iPr)	10,61	790	20	11,9	27	3,2	2,9	5,7	

a- T : 80°C. Pt : 80 bar. 5 bar CO<sub>2</sub>. Vt : 46 ml. 1,2-époxybutane : 150 mmol. b- 19 mmol. c- Constante d'acidité en solution aqueuse [2]. d- 1-méthoxy-2-butanol. e- Autres dérivés de MeOH : voir tableau 1.

Les amines aromatiques, comme on pouvait le prévoir du fait de leur faible basicité, ne catalysent pas, en présence d'époxyde, la synthèse du FM. On note ici qu'il y a tout de même une très légère ouverture de l'époxyde et formation du 1-méthoxy-2-butanol correspondant à l'ouverture en milieu basique.

Les autres amines tertiaires réagissent toutes de la même façon avec formation de FM et des produits d'ouverture de l'époxyde dans des proportions équivalentes. L'encombrement stérique n'intervient pratiquement pas.

L'amine primaire testée donne les moins bons résultats des amines à groupements alkyles. Cette amine, très réactive puisqu'elle possède deux hydrogènes, est vraisemblablement engagée dans des réactions secondaires telles que la formation de formamides. De telles espèces n'ont cependant pas été détectées par chromatographie en phase vapeur, vraisemblablement du fait de la faible quantité initiale d'amine.

Avec cette amine, on remarque qu'il y a formation d'une plus grande quantité de carbonate de diméthyle et de 1,2- butanediol, alors que les formiates (FM et formiate du 1-méthoxy-2-butanol) et les éther-alcools sont nettement moins importants (cf annexe 11).

On peut faire des remarques similaires dans le cas des amines secondaires à groupements non aromatiques. Si on les compare aux amines tertiaires, il se forme moins de formiates mais plus d'éther-alcools, de carbonate de diméthyle et de diol.

Les amines secondaires sont donc de moins bons catalyseurs pour la carbonylation d'alcools. Plus basiques, elles favorisent essentiellement la synthèse des produits d'ouverture de l'époxyde ou du carbonate de diméthyle.

De plus, comme les primaires, possédant un hydrogène labile, par rapport à une amine tertiaire, une partie des amines secondaires peut être employée dans la production de formamides et être ainsi disponible en moindre quantité pour la catalyse de la formation de FM.

Nous avons donc voulu vérifier cette hypothèse en augmentant la quantité d'amine secondaire.

**Tableau 4 : Utilisation<sup>a</sup> d'une plus grande quantité d'amine secondaire**

HNEt <sub>2</sub> (mmol)	MeOH mmol	temps de réaction (h)	conversion MeOH (%)	sélectivité FM (%)	FM	TTU (%)	
						EA <sup>b</sup>	autres <sup>c</sup>
19	790	17	44,4	57	25,4	15,8	3,2
38	740	20	65,6	84	55,1	7,7	2,8

a- T : 80°C. Pt : 80 bar. 5 bar de CO<sub>2</sub>. Vt : 46 ml. 1,2-époxybutane : 150 mmol.

b- 1-méthoxy-2-butanol.

c- Autres dérivés de MeOH : voir tableau 1.

La conversion du MeOH en FM n'est pas encore aussi bonne que pour les amines tertiaires mais elle croît avec la concentration en amine.

De façon beaucoup plus surprenante, il se forme moins de 1- méthoxy-2-butanol.

Grâce à cette plus grande quantité d'amine, on a détecté par CPV la formation d'une formamide : la N, N-diéthylformamide. Cette espèce a été identifiée par spectroscopie de masse couplée à la CPV (voir annexe 12).

Ces observations confirment nos hypothèses, à savoir l'utilisation d'une partie des amines autres que tertiaires pour former d'autres produits.

Les amines qui conduisent aux meilleurs résultats restent donc les amines tertiaires.

### 3- Conclusion

L'emploi de différents époxydes et amines n'a pas permis d'augmenter la sélectivité en FM de manière significative par rapport aux résultats obtenus avec le système catalytique : 1,2-époxybutane - NEt<sub>3</sub>.

Les époxydes non cycliques comportant une chaîne alkyle sur un des deux carbones portant la fonction époxyde conviennent aussi bien que le 1,2-époxybutane.

En ce qui concerne les amines, seules les tertiaires (ne possédant pas de groupements phényles), permettent d'obtenir de bonnes conversions du MeOH en FM. Les amines secondaires pourraient convenir si on en employait une quantité plus importante, mais donneraient lieu à la formation de produits secondaires supplémentaires : les formamides.

Notre système catalytique sera donc celui de départ, c'est-à-dire le 1,2-époxybutane associé à  $\text{NEt}_3$ .

#### IV- C- INFLUENCE DE PARAMETRES PHYSIQUES

Avec le catalyseur MeONa, en absence de  $\text{CO}_2$ , une augmentation de pression et une diminution de température conduisent à une conversion du méthanol en FM plus importante.

##### 1- Variation de la pression de CO

Dans le cas du système catalytique époxyde -  $\text{NEt}_3$ , en présence de  $\text{CO}_2$ , nous avons vérifié qu'il se comportait bien de la même façon que le catalyseur MeONa seul, sans  $\text{CO}_2$ .

**Tableau 5 : Variation de la pression de CO**

Pt (bar) <sup>a</sup>	temps de réaction <sup>b</sup> (h)	conversion MeOH (%)	sélectivité FM (%)	TTU (%)		
				FM	EA <sup>c</sup>	autres <sup>d</sup>
40	18	67,8	60	40,8	24	3
80	21	81,9	76	62,4	14,6	4,9

a- Pression totale.  $\text{CO}_2$  : 5 bar.

b- T : 80°C. Vt : 46 ml.  $\text{NEt}_3$  : 19 mmol. 1,2-époxybutane : 150 mmol. MeOH : 770 mmol.

c- 1-méthoxy-2-butanol.

d- Autres dérivés de MeOH : voir tableau 1.

Ainsi, de façon classique, une augmentation de pression permet d'obtenir encore avec ce système un meilleur rendement en FM, bien que la sélectivité reste moins élevée qu'avec MeONa sans CO<sub>2</sub>. Plus la pression est élevée, plus grande est la vitesse de la réaction de carbonylation du méthanol en formiate au contraire de la réaction parallèle d'ouverture de l'époxyde par l'alcool.

## 2- Variation de la température

Comme pour la pression, nous allons étudier l'influence de la température dans le cas du système catalytique époxyde - NEt<sub>3</sub>.

**Tableau 6 : Variation de la température**

température (°C)	temps de réaction <sup>a</sup> (h)	conversion MeOH (%)	sélectivité FM (%)	TTU (%)		
				FM	EA <sup>b</sup>	autres <sup>c</sup>
60	17	54,3	61	33,2	18,1	2,8
80	21	81,9	76	62,4	14,6	4,9
120	19	55,7	55	30,4	22,4	2,8

a- Pt : 80 bar. 5 bar de CO<sub>2</sub>. Vt : 46 ml. NEt<sub>3</sub> : 19 mmol. 1,2-époxybutane : 150 mmol. MeOH : 770 mmol.

b- 1-méthoxy-2-butanol.

c- Autres dérivés de MeOH : voir tableau 1.

A 60°C, la réaction est très lente. On n'observe une diminution de pression de 10 bar de la pression totale lue sur le manomètre de l'autoclave qu'au bout de 2 heures alors qu'à 80°C, la pression a déjà chuté de 25 bar en 1/2 heure. Ainsi, même si une température plus basse déplace l'équilibre vers la formation du FM, cette amélioration est contre-balancée par la cinétique.

A 120°C, la conversion de MeOH en FM est proche de celle obtenue dans les mêmes conditions avec MeONa (cf II- A). Le phénomène inverse concernant l'effet cinétique et l'effet thermodynamique de celui observé à 60°C se produit. La cinétique est très rapide (au temps désigné par  $t = 0$ , il a déjà été consommé plus de 30 bar et on peut considérer la réaction terminée au bout de 1 h 30 mn) mais l'équilibre est déplacé dans le sens opposé à la formation de  $\text{HCO}_2\text{Me}$ .

Ces deux effets contraires peuvent expliquer qu'à 120 et 60°C, les résultats soient voisins et inférieurs à ceux à 80°C qui semble être la température la plus adaptée.

Il faut noter que le TTU en éther-alcool suit une évolution voisine de celui du FM, mais dans le sens opposé. Il se produit plus d'éther-alcool à 60°C et 120°C qu'à 80°C.

Ces deux études de la pression et de la température confirment notre choix d'une pression de réaction de 80 bar et d'une température de 80°C. Ces conditions permettent d'atteindre la meilleure sélectivité en FM et la meilleure conversion du MeOH. Apparemment, cela nous permet également d'obtenir le moins d'éther-alcool qui est le produit secondaire majoritaire. Ce produit semble être favorisé au dépend du FM lorsque les conditions expérimentales changent.

### **3- Influence de la pression partielle en $\text{CO}_2$**

Le gaz d'aciérie contient 15% molaire de  $\text{CO}_2$ . Comme on l'a vu dans la partie bibliographique, cette quantité de  $\text{CO}_2$  peut être facilement diminuée.

Dans nos expériences, nous introduisons 5 bar de  $\text{CO}_2$  pour 75 bar de CO. Ceci correspond à 6% molaire de  $\text{CO}_2$  dans le mélange gazeux CO- $\text{CO}_2$ .

En augmentant cette proportion, nous avons cherché à déterminer la limite du système catalytique vis-à-vis du  $\text{CO}_2$ .

**Tableau 7 : Variation de la quantité de CO<sub>2</sub>**

PCO <sub>2</sub> (bar)	mmol CO <sub>2</sub>	temps de réaction <sup>a</sup> (h)	conversion MeOH (%)	sélectivité FM (%)	FM	TTU (%)	
						EA <sup>b</sup>	autres <sup>c</sup>
5	10	21	81,9	76	62,4	14,6	4,9
10	20	19	74,9	81	60,6	9,8	4,5
15	30	18	60,3	77	46,2	8,5	5,6
20	40	20	41,4	64	26,5	6,5	8,4

a- Pt : 80 bar. Vt : 46 ml. NEt<sub>3</sub> : 19 mmol. 1,2-époxybutane : 150 mmol. MeOH : 770 mmol.

b- 1-méthoxy-2-butanol.

c- Autres dérivés de MeOH : voir tableau 1.

Pour une même pression totale, la pression de CO<sub>2</sub> a été augmentée de 5 à 20 bar. En fin d'expérience, la quantité de CO<sub>2</sub> restante (mesurée par CPV à catharomètre) est très faible (<1% par rapport à CO) pour 10, 15 et 20 bar. A 5 bar, il n'en reste plus.

Ces expériences nous ont permis de détecter la présence des carbonates de diméthyle et de butène. Au départ, nous pensions seulement former un carbonate avec l'époxyde. Mais l'augmentation de pression se traduit par une augmentation de la quantité de carbonate de diméthyle. Ce produit se forme donc à partir de CO<sub>2</sub> et non de CO comme on pouvait le penser tout d'abord.

Cette variation de la pression de CO<sub>2</sub> modifie la conversion du méthanol. A part le carbonate de diméthyle, tous les autres produits issus de MeOH et en particulier le FM et l'éther-alcool, voient leur taux de formation chuter lorsque l'on augmente la pression de CO<sub>2</sub>.



Il faut noter qu'il n'y a pas empoisonnement du système catalytique puisque même lorsque la quantité de  $\text{CO}_2$  est supérieure à la quantité de  $\text{NEt}_3$ , précurseur probable de l'espèce catalytique, il y a tout de même conversion de MeOH en FM.

Toutefois, une épuration en  $\text{CO}_2$  du gaz d'aciérie sera nécessaire si l'on veut obtenir un rendement en FM optimum.

#### IV- D- VARIATION DE LA QUANTITE D'EPOXYDE

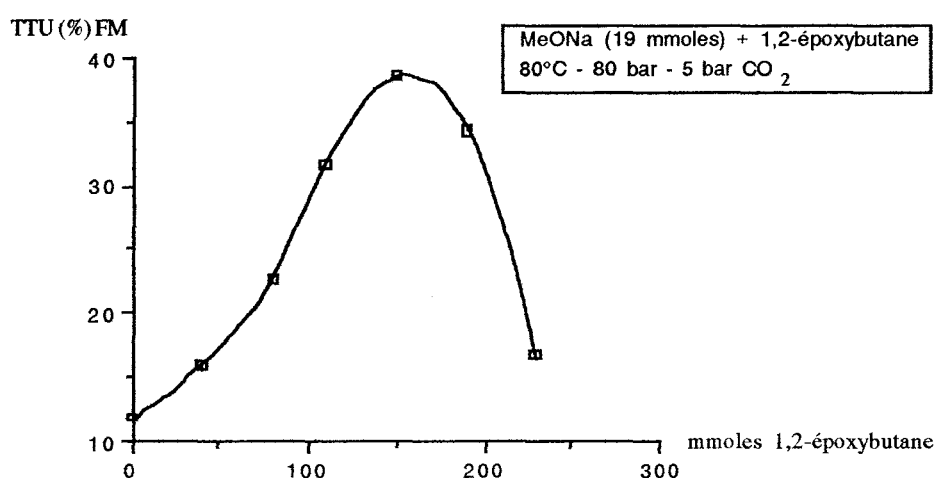
La quantité d'époxyde utilisée jusqu'à présent est importante : 16% molaire par rapport au méthanol. Notre objectif est de déterminer, dans ce paragraphe, la quantité minimum nécessaire pour obtenir une bonne conversion de MeOH en FM, c'est-à-dire une conversion équivalente à celle obtenue avec 150 mmoles de 1,2- époxybutane.

Pour cela, nous avons fait varier le nombre de mmoles d'époxyde de 0 à 270 pour les deux bases MeONa et  $\text{NEt}_3$ .

##### 1- Cas de la base MeONa

Avec MeONa comme catalyseur, le taux de transformation de MeOH en FM est beaucoup plus faible que lorsque l'on réalise la même expérience sans  $\text{CO}_2$  (38% au lieu de 80%). En faisant varier la quantité d'époxyde, on espère ainsi augmenter le TTU en FM.

**Courbe 1** : Influence de la quantité d'époxyde sur la catalyse avec MeONa



La courbe du rendement en formiate en fonction de la quantité d'époxyde présente un maximum pour 150 mmoles d'époxyde.

**Tableau 8** : Influence de la quantité d'époxyde sur les autres sous-produits

mmol époxyde <sup>a</sup>	mmol MeOH <sup>b</sup>	temps de réaction <sup>c</sup> (h)	conversion MeOH (%)	sélectivité FM (%)	FM	TTU (%) EA <sup>d</sup>	autres <sup>e</sup>
0	1111	17	11,7	100	11,7	-	-
40	1037	17	20,4	78	16	4,4	-
80	963	18	31,9	71	22,7	8,2	1
110	889	21	46,5	68	31,8	14,1	0,5
150	790	19	57,1	68	38,6	17,2	1,4
190	716	18	59,1	58	34,5	22,9	1,7
230	617	17	62	27	16,9	42,2	2,9

a- 1,2-époxybutane. b- Vt : 46 ml. c- T : 80°C. Pt : 80 bar. CO<sub>2</sub> : 5 bar. MeONa : 19 mmol. d- 1-méthoxy-2-butanol. e- Autres dérivés de MeOH : 2-méthoxy-1-butanol, formiate de d.

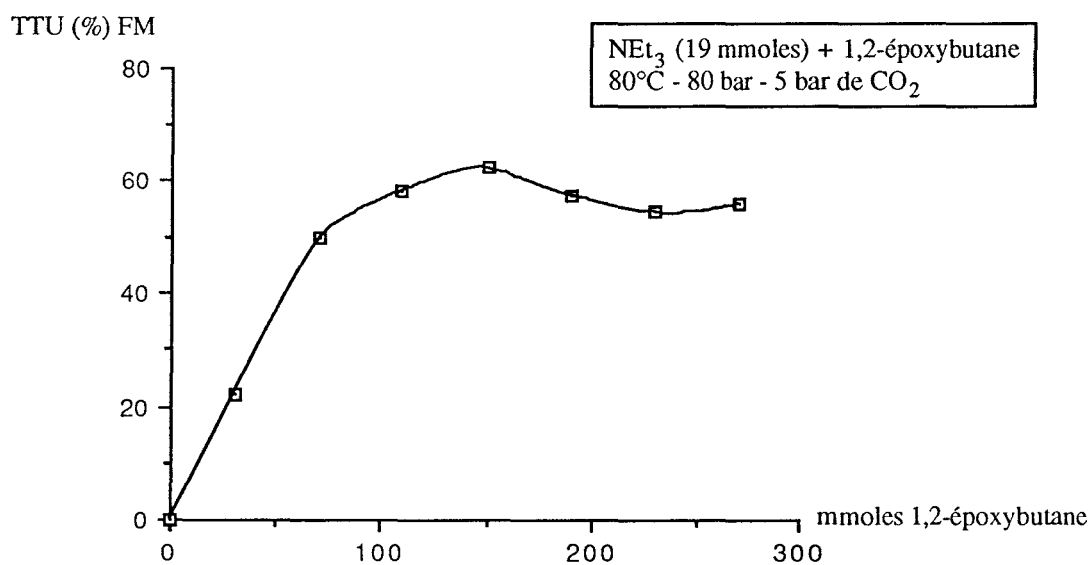
On remarque que plus la quantité d'époxyde est grande, plus il se forme de 1-méthoxy-2-butanol. La diminution du rendement en FM observée pour les fortes teneurs en époxyde n'est donc pas liée à la non-ouverture de l'époxyde comme on l'a déjà rencontré précédemment.

L'allure de la courbe 1 pourrait s'expliquer par la compétition entre la réaction de formation du FM et la synthèse de l'éther-alcool. La première dominerait la seconde jusqu'à 150 mmoles puis se serait la deuxième qui l'emporterait du fait de la consommation du MeOH pour former le 1-méthoxy-2-butanol, ceci conduisant à un déplacement de l'équilibre de la synthèse du FM dans le sens de la décarbonylation.

## 2- Cas de la base : $\text{NEt}_3$

Nous avons réalisé la même étude en remplaçant MeONa par  $\text{NEt}_3$ . En présence de  $\text{CO}_2$ , le système époxyde -  $\text{NEt}_3$  permet d'obtenir les meilleurs résultats dans les mêmes conditions qu'avec MeONa. Si 150 mmoles restent la meilleure quantité d'époxyde pour atteindre la plus haute conversion du MeOH en FM avec MeONa, nous allons tenter de voir si cette quantité peut être diminuée dans le cas de  $\text{NEt}_3$ .

**Courbe 2 :** Influence de la quantité d'époxyde sur la catalyse avec  $\text{NEt}_3$



On retrouve une valeur du TTU du FM maximum pour 150 mmoles d'époxyde mais l'allure de la courbe 2 est très différente de la courbe 1 au delà de cet optimum, puisque le TTU en FM reste quasiment constant.

**Tableau 9** : Influence de la quantité d'époxyde sur les autres dérivés de MeOH que le FM

mmol époxyde <sup>a</sup>	mmol MeOH <sup>b</sup>	temps de réaction <sup>c</sup> (h)	conversion MeOH (%)	sélectivité FM (%)	FM	TTU (%) EA <sup>d</sup>	autres <sup>e</sup>
0	1111	16	-	-	-	-	-
30	1037	18	24,1	92	22,2	1	1
70	938	19	59,9	83	49,9	8,4	1,6
110	889	18	72,3	81	58,3	11,1	2,9
150	790	21	81,9	76	62,4	14,6	4,9
190	716	19	84,2	68	57,6	19,8	6,8
230	617	18	85,5	64	54,4	23,3	7,8
270	518	18	87,6	64	55,8	23,5	8,3

a- 1,2-époxybutane.

b- Vt : 46 ml.

c- T : 80°C. Pt : 80 bar. CO<sub>2</sub> : 5 bar. NEt<sub>3</sub> : 19 mmol.

d- 1-méthoxy-2-butanol.

e- Autres dérivés de MeOH : voir tableau 1.

L'éther-alcool comme les autres dérivés de l'époxyde augmentent avec la quantité d'époxyde.

La conversion du méthanol, également, augmente avec la quantité d'époxyde. Cela provient principalement de la formation de l'éther-alcool. Jusqu'à 150 mmol de 1,2-époxybutane, les taux de transformation du FM et de l'éther-alcool produits augmentent. Au delà, si la formation du 1-méthoxy-2-butanol continue de progresser (ainsi que les autres dérivés de l'époxyde mais en moindres proportions), la quantité de FM produite diminue légèrement et se stabilise (courbe 2).

### 3- Comparaison $\text{NEt}_3$ / $\text{MeONa}$ - Conclusion

La grande différence entre les deux systèmes :  $\text{MeONa}$  - époxyde et  $\text{NEt}_3$  - époxyde réside dans l'allure des courbes 1 et 2, présentant l'évolution de la quantité de FM produite lorsque l'on fait varier le nombre de moles d'époxyde.

Jusqu'à 150 mmoles d'époxyde, pour les deux systèmes catalytiques, le TTU de FM augmente avec la quantité d'époxyde. Pour un plus grand nombre de moles de 1,2-époxybutane, le rendement en FM chute dans le cas de  $\text{MeONa}$  alors que pour  $\text{NEt}_3$ , ce taux a tendance à se stabiliser.

Pour  $\text{MeONa}$ , on a proposé comme explication de l'évolution du TTU de FM par un déplacement de l'équilibre de synthèse du FM dans le sens de la décarbonylation par consommation du méthanol pour former le produit d'ouverture majoritaire de l'époxyde.

Pour  $\text{NEt}_3$ , un autre phénomène semble intervenir influençant de manière différente par rapport à la catalyse avec l'alcoolate, la formation du FM et des autres composés.

Si la conversion de  $\text{MeOH}$  a pu être augmentée, ce n'est pas au profit du TTU de FM. Les conditions les plus favorables restent donc l'emploi de 150 mmoles d'époxyde. Cependant, il faut noter que dès 70 mmoles d'époxyde, les résultats sont déjà bons et en tout cas meilleurs qu'avec  $\text{MeONa}$  et 150 mmoles d'époxyde.

### IV- E- VARIATION DU RAPPORT EPOXYDE / AMINE

Notre objectif est toujours de diminuer la quantité d'époxyde nécessaire tout en conservant un bon rendement en FM voire en l'augmentant.

Jusqu'ici, le meilleur TTU en FM était obtenu pour un rapport époxyde / amine de 8.

Pour modifier ce rapport, nous avons fait varier les proportions d'époxyde et d'amine à quantité totale constante ou fait varier l'amine à quantité d'époxyde constante.

## 1- Nombre de moles d'amine + nombre de moles d'époxyde constant

Dans les essais qui vont suivre, la quantité d'époxyde est diminuée et donc la quantité d'amine augmente.

Tableau 10 : Variations des proportions époxyde - amine

rapport époxyde/amine	mmol époxyde <sup>a</sup>	mmol NEt <sub>3</sub>	temps de réaction <sup>b</sup> (h)	conversion MeOH (%)	sélectivité FM (%)	FM	TTU (%) EA <sup>c</sup>	autres <sup>d</sup>
8	150	19	21	81,9	76	62,4	14,6	4,9
4	140	34	19	80,1	79	63,0	13,1	3,9
2	110	57	19	78,5	83	65,7	8,8	3,9
1	85	85	17	71,3	87	61,8	7,8	1,7

a- 1,2-époxybutane.

b- T : 80°C. Pt : 80 bar. 5 bar de CO<sub>2</sub>. Vt : 46 à 50 ml. MeOH : 770 mmol.

c- 1-méthoxy-2-butanol.

d- Autres dérivés de MeOH : voir tableau 1.

Au départ, le choix de 19 mmoles de NEt<sub>3</sub> a été inspiré de la quantité de MeONa suffisante pour obtenir un maximum de conversion de MeOH en FM en absence de CO<sub>2</sub>. Le problème est qu'il faut ajouter beaucoup d'époxyde pour que NEt<sub>3</sub> ait un effet catalytique sur la synthèse de FM en présence de CO<sub>2</sub> (également en l'absence de CO<sub>2</sub> mais cette quantité peut être diminuée comme on le verra plus tard).

Diminuer le nombre de moles d'époxyde, tout en augmentant la quantité d'amine, conduit à une légère diminution de la conversion de MeOH. Cela se traduit par une diminution de la quantité d'éther-alcool formé et des autres dérivés de MeOH. Le rendement en FM reste plus ou moins constant et la sélectivité en FM est bien meilleure. Faire varier les proportions de chaque constituant du système catalytique n'améliore donc pas la production de FM mais augmente sa sélectivité.

Comme dans le cas où l'on a augmenté la quantité d'amine secondaire (tableau 4), on remarque en comparant les résultats des tableaux 9 et 10 pour 110 mmoles d'époxyde, qu'une augmentation du nombre de moles d'amine diminue la formation d'éther-alcool et donc améliore la sélectivité en FM de la réaction.

## 2- Variation du nombre de moles d'amine à teneur en époxyde constante

En exploitant cette dernière remarque, nous avons repris les résultats obtenus dans le tableau 9 pour les plus petites quantités d'époxyde, en augmentant la quantité d'amine.

### a- Variation du nombre de moles d'amine pour 30 mmoles d'époxyde

Tableau 11 : Variation du nombre de moles de  $\text{NEt}_3$  pour 30 mmoles d'époxyde<sup>a</sup>

mmol $\text{NEt}_3$	rapport époxyde/amine	mmol $\text{MeOH}^b$	temps de réaction (h)	conversion $\text{MeOH}$ (%)	sélectivité $\text{FM}$ (%)	$\text{FM}$	TTU (%) $\text{EA}^c$	autres <sup>d</sup>
19	1,6	1037	18	24,1	92	22,2	1	1
30	1	988	18	40,5	95	38,6	1,3	0,6
40	0,75	938	17	35,2	96	33,7	1	0,5
60	0,5	864	17	32	97	30,9	0,6	0,6

a- 1,2-époxybutane.

b- T : 80°C. Pt : 80 bar. 5 bar de  $\text{CO}_2$ . Vt : 46 ml.

c- 1-méthoxy-2-butanol.

d- Autre dérivé de  $\text{MeOH}$  : carbonate de diméthyle.

Avec cette quantité d'époxyde, même si on augmente la quantité d'amine, les réactions ont une cinétique très lente et la chute de pression n'est souvent observable qu'après une à deux heures (tableau 12), alors qu'elle est immédiate dans les conditions standards. Il y a donc une période d'induction importante. Néanmoins, les sélectivités en FM sont très bonnes.

**Tableau 12 : Baisse de la pression totale au cours du temps. Temps d'induction**

mmol NEt <sub>3</sub>	mmol époxyde	période d'induction <sup>a</sup> (h)	Pression totale <sup>b</sup> à cette période
19	150	1/2	54
19	30	2	76
30	30	1,5	68
40	30	2	71
60	30	2	76

a- Temps auquel on note la première chute de pression.

b- Pt initiale : 80 bar.

Au delà de ces temps la pression continue de baisser très lentement. Cette cinétique très lente explique peut-être en partie la faible conversion du méthanol et le faible rendement en FM formé.

On obtient néanmoins de meilleurs TTU en FM pour des quantités d'amine supérieures à la valeur jusque-là employée de 19 mmoles.

#### **b- Autres variations du rapport amine / époxyde**

Nous poursuivons donc cette étude en utilisant une plus grande quantité d'époxyde pour obtenir une cinétique plus proche de celle de la réaction standard.



**Tableau 13 : Variation des proportions époxyde - amine**

mmol époxyde <sup>a</sup>	mmol NEt <sub>3</sub>	rapport époxyde / amine	mmol MeOH <sup>b</sup>	période d'induction <sup>c</sup> (mn)	conversion MeOH (h)	sélectivité FM (%)	FM	TTU (%) EA <sup>d</sup>	autres <sup>e</sup>
50	25	2	963	90	51,2	92	47	2,8	1,4
70	19	3,7	938	30	59,9	83	49,9	8,4	1,6
70	35	2	889	30	75	91	68,1	5,5	1,3
70	70	1	765	25	76,7	91	69,6	5,4	1,8

a- 1,2-époxybutane.

b- T : 80°C. Pt : 80 bar. 5 bar de CO<sub>2</sub>. Vt : 46 ml. Temps de réaction : 19 heures.

c- Période au bout de laquelle on note une baisse de pression.

d- 1-méthoxy-2-butanol.

e- Autres dérivés de MeOH : carbonate de diméthyle et formiate de d.

Pour 50 mmoles, on constate, en comparant avec le tableau 11, une augmentation de la conversion de MeOH en FM. On se rapproche des résultats du tableau 10 mais avec des quantités plus faibles d'amine et d'époxyde pour un même rapport de 2 de ces deux composés. On remarque également une cinétique plus rapide que dans le cas de 30 mmoles d'époxyde mais encore lente par rapport aux réactions du tableau 10 par exemple.

Les améliorations apportées par l'utilisation d'une quantité d'époxyde de 50 mmoles nous ont conduit à continuer l'étude en employant cette fois-ci un nombre de moles d'époxyde plus grand mais cependant, toujours inférieur à 150 mmoles d'époxyde.

Pour 70 mmoles d'époxyde, l'augmentation de la quantité d'amine tertiaire améliore nettement la conversion de MeOH et la sélectivité en FM.



La cinétique également est pratiquement la même que pour la réaction de référence citée ci-dessus. La période d'induction est moins importante que pour 50 mmoles et la pression diminue rapidement dans les quatre premières heures de la réaction.

#### IV- F- CONCLUSION

Cette étude nous a permis de cerner les différents éléments de notre système catalytique, efficace pour la synthèse du formiate de méthyle en présence de CO<sub>2</sub>.

L'amine doit être tertiaire et l'époxyde primaire pour obtenir un rendement optimum.

Le choix d'effectuer nos essais à 80°C et 80 bar semble être judicieux puisque l'on s'est aperçu qu'une plus basse pression diminuait la conversion de MeOH et la sélectivité en FM. Augmenter ou diminuer la température fait intervenir des effets cinétiques qui contrarient les effets thermodynamiques attendus : une plus faible température déplace l'équilibre en faveur de la formation de FM mais diminue la vitesse de la réaction, augmente les périodes d'induction et conduit à plus de sous-produits. Une plus haute pression serait certainement favorable mais ne correspond pas à notre optique industrielle.

La diminution de la quantité d'époxyde entraîne, à teneur en amine constante, une chute du rendement en FM. Par contre, si l'on augmente la quantité d'amine tout en réduisant le nombre de moles d'époxyde, la sélectivité en FM augmente.

Ce dernier résultat est très intéressant : avec une quantité plus faible d'époxyde (70 mmoles soit 8% par rapport au méthanol), nous avons obtenu de meilleurs résultats concernant la conversion et la sélectivité en FM.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] - F. Piacenti, M. Bianchi, P. Frediani, G. Menchi, *J. Mol. Catal.*, 83, (1993), 83-94.
- [2] - R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Organic Chem.*, 5<sup>e</sup> Ed., Allyn and Bacon (Ed.), (1987), 933.
- [3] - D. M. Pond, *Chem. Eng. News*, 60, (1982), 43.



## V- APPROCHE CINETIQUE ET MECANISTIQUE

Deux systèmes catalytiques basiques permettent de synthétiser le formiate de méthyle en présence de  $\text{CO}_2$ . Ils comportent chacun un époxyde additionné pour l'un de MeONa et de  $\text{NEt}_3$  pour l'autre.

Ils ne sont vraiment efficaces que si la quantité d'époxyde est importante, ce qui entraîne la formation de sous-produits et diminue ainsi la sélectivité en FM.

Mais ces deux systèmes ne conduisent pas aux mêmes rendements en FM. Le système à base d'amine donne les meilleurs résultats bien que l'amine seule, en absence de  $\text{CO}_2$ , ne catalyse pas la synthèse du FM, alors que c'est le cas de MeONa qui pourtant en présence de  $\text{CO}_2$  et additionné d'époxyde, est moins actif. Ces faits impliquent probablement un aspect cinétique, voire mécanistique différent pour les deux bases en présence de  $\text{CO}_2$  et d'époxyde.

C'est ce que nous allons tenter de déterminer dans ce chapitre.

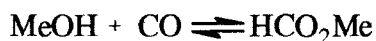
### V- A- ETUDE CINETIQUE

Nous allons rechercher si les différences observées entre les deux systèmes catalytiques basiques, efficaces en présence de  $\text{CO}_2$  pour synthétiser du FM, peuvent s'expliquer par un comportement cinétique différent.

Afin de comparer les différents systèmes catalytiques de synthèse du FM, plus ou moins efficaces en présence de  $\text{CO}_2$  nous avons étudié les vitesses de réaction en début d'expérience.

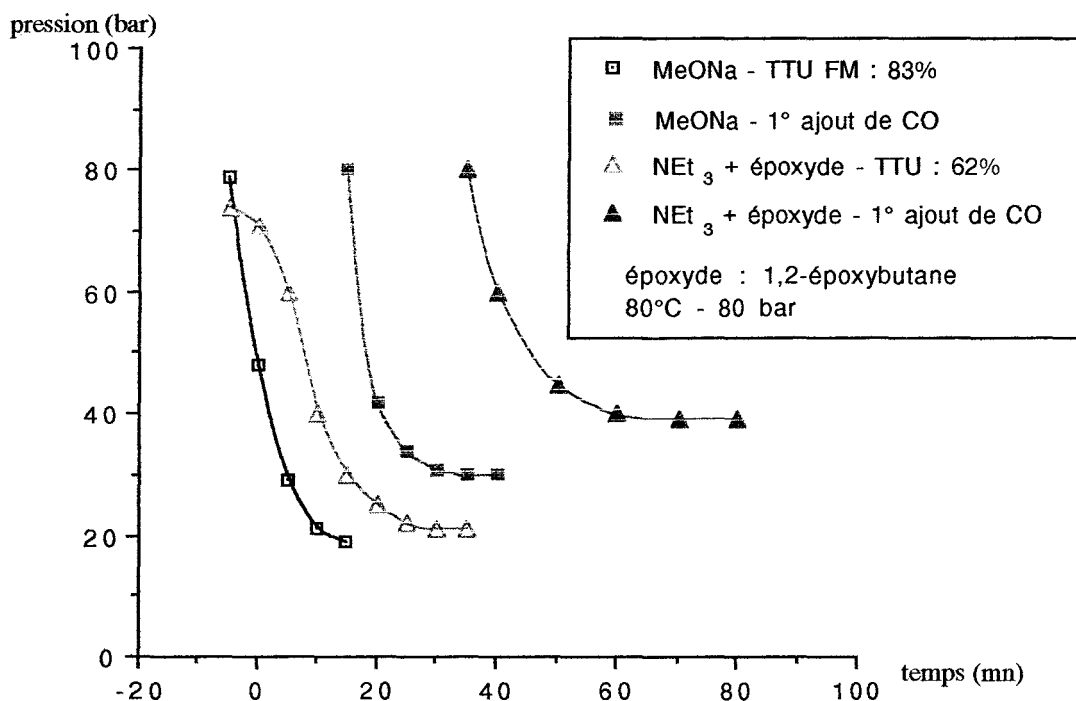
## 1- Vitesse initiale de réaction en absence de CO<sub>2</sub>

Pour cela, puisqu'on ne prélève pas de liquide en cours de manipulation, nous avons noté la valeur de la pression en fonction du temps. La baisse de pression observée au cours des expériences correspond essentiellement à la consommation de CO pour produire du formiate de méthyle et donc est représentatif de la cinétique de la réaction :



La courbe ci-dessous représente la pression totale au cours du temps dans le cas où le catalyseur est d'une part MeONa, d'autre part, NEt<sub>3</sub> additionné d'époxyde.

**Courbe 1 :** Comparaison des systèmes catalytiques en absence de CO<sub>2</sub> par leur vitesses initiales de réaction



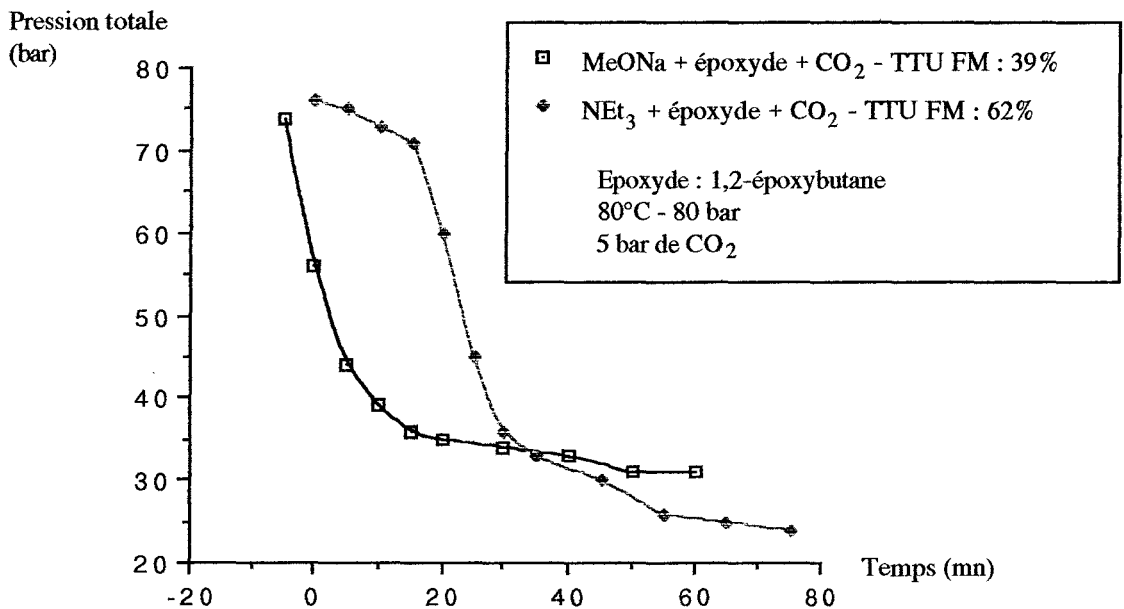
Les pentes des deux courbes sont proches. La différence la plus notable se situe en début de réaction où la chute de pression est beaucoup plus rapide pour MeONa dès les 5 premières minutes de réaction. On peut attribuer ce fait à la formation possible de l'espèce catalytique par réaction entre NEt<sub>3</sub> et l'époxyde.

Lorsque la pression s'approche de 20 bar, nous ajoutons du CO jusqu'à 80 bar de façon à ce que la réaction se poursuive. En effet, à une pression si basse, on se trouve quasiment à l'équilibre.

Après ces ajouts de gaz, la réaction continue mais les chutes de pression sont de moins en moins rapides, puisque'on se rapproche de plus en plus de l'équilibre.

## 2- Vitesse initiale de réaction en présence de CO<sub>2</sub>

**Courbe 2** : Vitesse initiale de réaction en présence de CO<sub>2</sub> pour les deux systèmes catalytiques étudiés



Si l'on compare avec la courbe 1, dans le cas de MeONa, la pente est moins forte (5 bar/mn sans CO<sub>2</sub>; 2,3 bar/mn avec CO<sub>2</sub>) indiquant une vitesse de réaction plus faible.

Dans le cas de NEt<sub>3</sub>, si l'on compare les courbes 1 et 2, les pentes sont très voisines (2,7 bar/mn sans CO<sub>2</sub>; 2,5 bar/mn avec CO<sub>2</sub>). On observe également le même comportement en début de réaction avec cependant une période d'induction encore plus longue (20mn au lieu de 5mn).

En présence de  $\text{CO}_2$ , si avec le système comportant  $\text{NEt}_3$ , la réaction démarre plus lentement par rapport à celui avec  $\text{MeONa}$  (courbe 2), par contre, il conduit à une première chute de pression plus importante.

Ainsi, il semble que les deux bases n'aient pas le même rôle catalytique dans la réaction de synthèse du FM en présence de  $\text{CO}_2$ .

### 3- Conclusion

Le rôle du catalyseur étant d'augmenter la vitesse de réaction, lorsqu'on le modifie, la cinétique change. Ainsi, faire varier la quantité d'époxyde en maintenant constante la quantité d'amine a entraîné, pour les faibles quantités d'époxyde (30 mmoles), une cinétique tout au long de la synthèse très lente.

On avait remarqué également une cinétique lente lors d'une réaction à  $60^\circ\text{C}$  (chap. IV).

D'autre part, en étudiant les différents systèmes en présence ou non de  $\text{CO}_2$ , les vitesses initiales de réaction sont différentes selon la base employée : importante pour  $\text{MeONa}$ , plus faible pour  $\text{NEt}_3$ .

De cela, on peut supposer que dans le cas du système  $\text{NEt}_3$  - époxybutane, le mécanisme catalytique n'est pas complètement le même que pour  $\text{MeONa}$ .

## V- B- APPROCHE MECANISTIQUE

En présence de  $\text{CO}_2$ , nous avons démontré qu'un époxyde était indispensable pour que les bases  $\text{MeONa}$  ou  $\text{NEt}_3$  catalysent la synthèse du FM. Les deux systèmes ainsi actifs ne semblent pas agir de la même façon comme on l'a observé en étudiant la cinétique mais aussi en faisant varier les quantités d'époxyde. Nous allons donc tenter de déterminer pour chaque système le rôle de chaque élément.

### 1- Rappels de quelques observations

Les problèmes de reproductibilité que l'on a rencontrés nous ont permis de remarquer qu'un chauffage du mélange réactionnel liquide était nécessaire avant d'introduire les deux gaz.



On peut penser que pendant ce préchauffage, il se forme une espèce essentielle qui, en présence des gaz, même si on chauffe, ne se forme pas. Une autre possibilité correspond à une plus grande dissolution de CO<sub>2</sub> à froid entraînant une neutralisation du catalyseur plus importante.

D'un autre côté, on s'est aperçu que lorsqu'il n'y avait pas formation de formiate de méthyle, il n'y avait pas non plus production de 1-méthoxy-2-butanol. Il semble donc que l'ouverture de l'époxyde soit liée à la catalyse.

## 2- Rôle catalytique de l'époxyde : étude en absence de CO<sub>2</sub>

Si en présence de CO<sub>2</sub>, la quantité d'époxyde indispensable est importante, on a voulu déterminer si cette même quantité ne pouvait être diminuée en absence de CO<sub>2</sub>.

**Tableau 1** : Variation de la quantité d'époxyde en absence de CO<sub>2</sub>

mmol époxyde <sup>a</sup>	mmol MeOH <sup>b</sup>	temps de réaction (h)	conversion MeOH (%)	sélectivité FM (%)	FM	TTU (%) EA <sup>c</sup>	autres <sup>d</sup>
150	765	19	85,7	72	61,6	18,4	5,7
70	938	19	78,4	89	69,5	7,4	1,6
30	1027	19	72,8	96	69,9	2,9	-
15	1037	18	70,5	97	68,7	1,7	-
7,5	1062	19	60,5	99	59,7	0,8	-
0	1086	19	-	-	-	-	-

a- 1,2-époxybutane.

b- T : 80°C. Pco : 80 bar. Vt : 46 ml. NEt<sub>3</sub> : 19 mmol.

c- 1-méthoxy-2-butanol.

d- Autre dérivé de MeOH : formiate de c.

La quantité minimale d'époxyde nécessaire à la catalyse est beaucoup plus faible sans CO<sub>2</sub> qu'en sa présence.

Il se forme aussi bien-sûr d'autant moins d'éther-alcool que la quantité d'époxyde est faible. On avait déjà remarqué ce phénomène en présence de CO<sub>2</sub> (cf chap. IV- D- 2). La conversion de MeOH diminue avec le nombre de moles d'époxyde mais le rendement en FM augmente sauf pour 7,5 mmoles d'époxyde. On atteint, même avec cette dernière quantité d'époxyde, des sélectivités en FM proches de 100%.

Ainsi, un rendement très proche du maximum est encore obtenu pour 15 mmoles d'époxyde, c'est-à-dire pour un nombre de mole inférieur à celui de l'amine, représentant seulement 1,5% par rapport au méthanol.

Les cinétiques sont très voisines pour tous les cas sauf pour 7,5 mmoles d'époxyde où la réaction présente encore une période d'induction mais ensuite se comporte de manière identique aux autres.

L'époxyde joue donc un rôle dans la catalyse. En absence de CO<sub>2</sub>, le système époxyde (15 mmoles) - amine (19 mmoles) est pratiquement aussi performant que MeONa pour la synthèse du FM.

### **3- Tentative de détermination de l'espèce active du système base / époxyde**

Nous avons utilisé comme catalyseur différentes combinaisons entre les éléments du système catalytique.

#### **a- Système MeONa / époxybutane**

Le produit principal qui se forme hormis le FM est le 1-méthoxy-2-butanol. Ayant remarqué dans l'étude effectuée au chapitre IV que l'ouverture de l'époxyde semblait liée à la catalyse, nous avons testé cet éther-alcool en tant que catalyseur ainsi que l'alcoolate de sodium correspondant.

**Tableau 2 : Catalyseurs dérivés de l'éther-alcool**

N°	catalyseurs <sup>a</sup> (mmol)	mmol MeOH	temps de réaction (h)	conversion MeOH (%)	sélectivité		TTU (%)	
					FM (%)	FM	EA <sup>b</sup>	autre <sup>c</sup>
1	EA (150)	741	19	-	-	-	-	-
2	EA (150)+ MeONa (19)	741	19	6,1	100	6,1	-	-
3	MeOCH <sub>2</sub> CH(ONa)Et (19)	1136	21	-	-	-	-	-
4	MeOCH <sub>2</sub> CH(ONa)Et (19)+ époxyde (150)	741	18	77,2	34	26,1	44,3	6,8

a- En présence de 5 bar de CO<sub>2</sub>. Pt : 80 bar. T : 80°C. Vt : 46 ml.

b- 1-méthoxy-2-butanol.

c- Autres dérivés de MeOH : 2-méthoxy-1-butanol. Formiate de b.

Il semble qu'une base soit indispensable. L'essai n°2 du tableau nous a fait penser que l'espèce active pouvait être MeOCH<sub>2</sub>CH(O<sup>-</sup>)Et. Aussi avons nous testé son alcoolate de sodium. Mais ce produit n'est actif, comme MeONa, qu'en présence d'un époxyde.

On retrouve donc avec cet alcoolate particulier les résultats obtenus pour MeONa avec un rendement faible en FM et un TTU important d'EA. Ce produit n'est donc vraisemblablement pas le catalyseur du fait de la nécessité d'ajouter un époxyde.

### **b- Système NEt<sub>3</sub> / époxybutane**

De la même façon, nous avons envisagé des dérivés de l'époxyde et de NEt<sub>3</sub>. Pour cela, nous avons employé des amino-alcools (cf chap. III- B- 3) dont la structure ressemble aux produits d'ouverture de l'époxyde par une amine.

**Tableau 3 : Catalyseurs dérivés des amino-alcools**

N°	catalyseurs <sup>a</sup> (mmol)	mmol MeOH	temps de réaction (h)	conversion MeOH (%)	sélectivité FM (%)	TTU (%)		
						FM	EA <sup>b</sup>	autres <sup>c</sup>
1	NMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHOHMe (19) - époxyde (150)	770	16	70,7	74	52	15,5	3,3
2	NMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHOHMe (150) - MeONa (19)	691	20	37,5	34	12,8	24,7	-
3	EtN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub> (150) - MeONa (19)	667	19	13,2	100	13,2	-	-

a- En présence de CO<sub>2</sub> : 5 bar. Pt : 80 bar. T : 80°C. Vt : 46 ml.

b- 1-méthoxy-2-butanol.

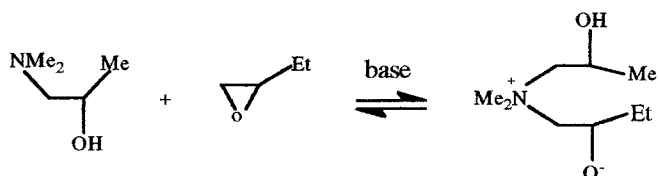
c- Autres dérivés de MeOH : carbonate de diméthyle, 2-méthoxy-1-butanol, formiate de b.

Comme on l'avait remarqué au chapitre III, l'amino-alcool réagit de la même façon que NEt<sub>3</sub>. Seul, il ne catalyse pas la réaction, mais en présence d'époxyde, le FM se forme avec un taux voisin de celui obtenu pour NEt<sub>3</sub>. On soupçonnait alors cette espèce d'agir par sa fonction amine tertiaire.

En lui ajoutant MeONa, nous avons voulu savoir si l'alcoolate de cet amino-alcool ne pouvait catalyser la réaction.

En fait, on retrouve avec ce test n°2 du tableau 3 ce que l'on avait obtenu avec MeONa sans époxyde et en présence de CO<sub>2</sub>. La pression diminue pendant peu de temps puis se stabilise pour ne plus bouger : il se forme du FM tant que CO<sub>2</sub> n'a pas totalement empoisonné le catalyseur.

Un autre produit peut se former à partir d'un amino-alcool et d'un époxyde : un amino-diol résultant de l'ouverture de l'époxyde par l'amine.



Nous avons donc testé une espèce voisine (essai n°3), en présence de MeONa, pour obtenir un alcoolate. Ce produit réagit comme l'amino-alcool en présence de MeONa.

Ces différents essais ne nous ont pas permis de déterminer la nature de l'espèce active. S'il s'agit d'un produit comportant une fonction alcoolate, il y a peu de chance que nous ayons réussi à la former avant que CO<sub>2</sub> n'empoisonne MeONa. Mais peut-être que de toute façon, ce n'est pas l'unique fonction jouant un rôle catalytique.

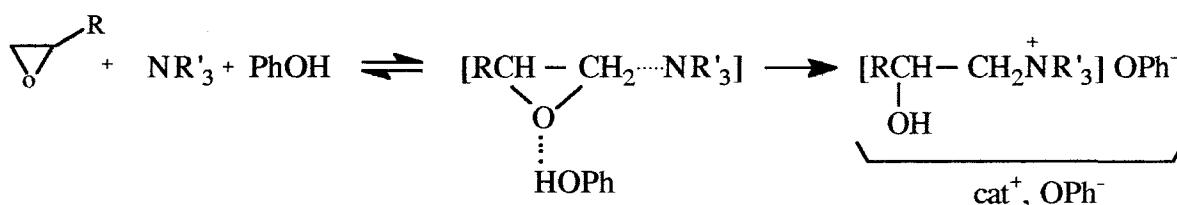
#### 4- Proposition d'un cycle catalytique pour le système époxyde - amine

L'action d'une amine tertiaire sur un époxyde conduit à la quaternisation de l'atome d'azote avec obtention d'un composé ionique [1]. Ce type de réaction est couramment utilisé dans l'industrie de la synthèse :

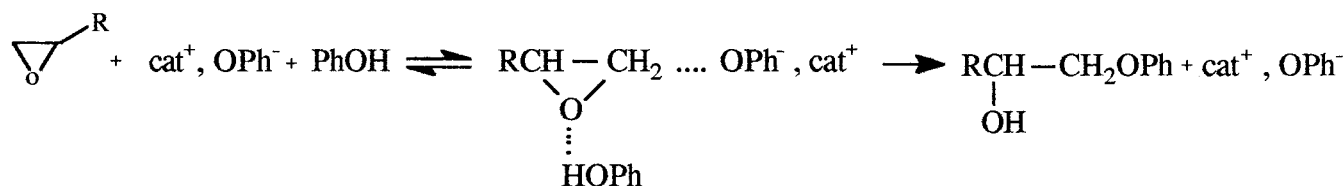
- de composés tensio-actifs de type ionique
- de chlorures de choline (constituants des lécithines que l'on trouve dans les jaunes d'oeufs, les tissus nerveux, les oléagineux).

Nous n'avons pu déterminer la formation de telles espèces mais elles ont déjà été proposées comme intermédiaires catalytiques de la synthèse de produits organiques tel que la cyclotrimérisation d'isocyanates [2, 4], la dégradation de polyuréthanes [3, 4].

Plus spécialement, une publication russe [5] étudie l'ouverture d'un époxyde par un phénol catalysée par une amine tertiaire. Il propose le mécanisme suivant :

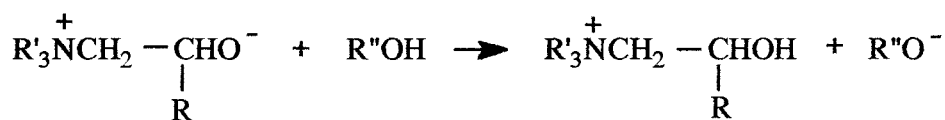
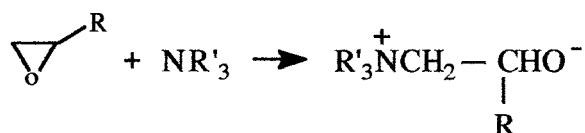


puis :



Ce mécanisme expliquerait la synthèse d'éther-alcool par catalyse avec une amine tertiaire.

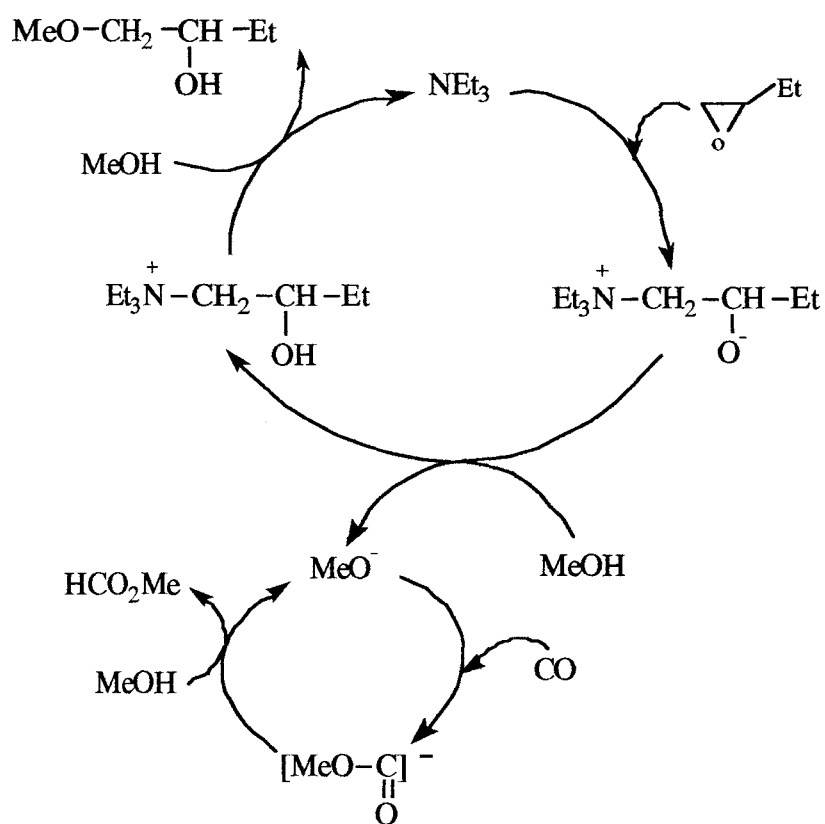
La publication de Andreev [4] ainsi que celle de Shechter [6] étudient les propriétés catalytiques d'un système formé par un époxyde, une amine tertiaire et un composé "donneur de proton" (alcool). Ils proposent le mécanisme suivant :



On remarque la formation de l'alcoolate  $\text{R}''\text{O}^-$ , catalyseur de la carbonylation de  $\text{R}''\text{OH}$  en  $\text{HCO}_2\text{R}''$ .

Dans notre cas, il n'y a formation de FM avec  $\text{NEt}_3$  qu'en présence d'époxyde. Mais également, lorsque l'éther-alcool n'est pas produit, il n'y a pas non plus de FM. Nous pouvons donc proposer comme mécanisme possible le cycle suivant :

**Proposition de cycle catalytique :**



Ce cycle rend compte de la nécessité de travailler avec une quantité importante d'époxyde pour régénérer  $\text{MeO}^-$ .

Il pourrait expliquer les phénomènes cinétiques différents observés entre  $\text{MeONa}$  et  $\text{NEt}_3$ .

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] - H. Rutzen, *Fette Seifen Anstrichmittel*, 3, (1982), 87-92.
- [2] - N. V. Kozak, Yu. N. Nizel'skii, *Teor. Eksp. Khim.*, 24, (1988), 155-6 ; CA, 110, (1989), 23029v.  
- E. A. Chernova, O. G. Tarakanov, A. K. Zhitinkina, *Deposited Doc. (VINITI)*, (1983), 1-26 ; CA, 100, (1984), 174020e.
- [3] - V. F. Antipova, V. I. Melamed, G. N. Petrov, L. Ya. Rappoport, *Kauch. Rezina*, 31, (1972), 14-16 ; CA, 76, (1972), 128390p.
- [4] - V. N. Andreev, G. N. Petrov, L. I. Starunskaya, F. K. Kogan, L. Ya. Rappoport, V. F. Antipova, *Epoksidnye Monomery Epoksidnye Smoly*, (1975), 292-303 ; CA, 85, (1976), 6136a.
- [5] - M. F. Sorokin, L. G. Shode, V. N. Stokozenko, *Zh. Org. Khim.*, 13, (1977), 576-80; CA, 87, (1977), 22091d.
- [6] - L. Shechter, J. Wynstra, *Ind. Eng. Chem.*, 48, (1956), 86-93.





## **VI- PARTIE EXPERIMENTALE**

### **VI- A- REACTIFS ET PURIFICATION**

#### **1- Les gaz**

Le monoxyde et le dioxyde de carbone sont utilisés sans purification préalable.

#### **2- Les liquides**

Ils sont purifiés selon des procédés décrits dans "Purification of laboratory chemicals" de D. D. Perrin et W. L. F. Armarego, 3<sup>e</sup> Ed., (1989), à savoir :

- MeOH : distillation sur magnésium
- THF : distillation sur potassium
- les époxydes : séchés sur CaSO<sub>4</sub> et distillés.

Puis ces solvants sont conservés sous azote dans des tubes de Schlenck.

### **VI- B- TECHNIQUES DE LABORATOIRE**

#### **1- La rampe**

Lors de la mise en oeuvre d'une réaction ou d'une distillation, toutes les opérations sont réalisées sous atmosphère inerte à l'aide d'une rampe mixte composée d'une ligne à vide et d'une ligne à azote.

#### **2- Le réacteur**

Les réactions sont effectuées dans des autoclaves SOTELEM de 100 ml pouvant supporter des pressions de 250 bar et des températures de l'ordre de 300°C. Ils sont équipés de deux pastilles d'éclatement (prévues pour des pressions de 200 bar), d'un manomètre gradué de 0 à

160 bar et d'une agitation mécanique. Le chauffage est assuré par un four électrique alimenté par un régulateur de température.

## **VI- C- APPAREILLAGE**

### **1- Séparation de produits**

#### **a- Distillation sur colonne à bande tournante**

L'appareil est un PERKIN ELMER 151.

#### **b- Chromatographie préparative**

Elles ont été effectuées sur un chromatographe de type CAP 12 de la société GIRA possédant un détecteur à catharomètre avec une colonne SE 30 Csorb WHP de 4 mètres. Le gaz vecteur est l'hélium

### **2- Analyses**

#### **a- CPV**

Les gaz et les liquides sont analysés par chromatographie en phase vapeur à l'aide d'un chromatographe CHROMPACK CP 9000 équipé d'un détecteur à microcatharomètre, sur une colonne capillaire CP Sil 5 CB de 25 mètres, de diamètre 0,32 mm. Le gaz vecteur est l'hélium.

Pour les gaz, la température du four est de 25°C et la pression de 0,2 bar.

Pour les liquides, cette température est de 100°C et la pression de 0,4 bar.

On a aussi utilisé parfois un chromatographe à détecteur à ionisation de flamme DELSI série 330, équipé d'une colonne CP Sil 5 CB de 25 mètres, de diamètre 0,32mm (température du four de 40 à 180°C, à 5°/mn, pression du gaz vecteur, l'azote, de 0,2 bar).

#### **b- SM-CPV**

Les spectres de masse sont obtenus à l'aide d'un spectromètre NERMAG - R - 10 - 10 - H couplé à un chromatographe à ionisation de flamme de type DELSI équipé d'une colonne BPX-5 de 25 mètres.

### c- RMN

Trois types d'appareil ont été utilisés : le spectromètre BRUKER AM 400 pour les complexes du ruthénium ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ), l'AC 300 pour les dérivés de l'époxyde ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) et le WP 80 pour les composés phosphorés ( $^{31}\text{P}$ ).

### d- IR

Les spectres infra - rouges des solides ont été enregistrés sous forme de pastilles de KBr ou de CsI. L'appareil est un spectromètre NICOLET série 510 FT à transformée de Fourier permettant une gamme de nombres d'onde compris entre 200 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

## VI- D- PROTOCOLE OPERATOIRE

### 1- Synthèse de complexes du ruthénium

#### • Synthèse de $\text{KHRu}_3(\text{CO})_{11}$

(C. R. Eady, P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1980), 383-92)

On mélange une solution de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  dans le THF avec une solution de KOH dans le méthanol :

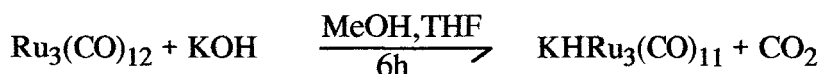


Tableau 1 : Quantités de réactifs et rendement

mmol $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	mmol KOH	ml MeOH	ml THF	rendement (%)
0,2	0,4	2	40	64

La solution orange de départ devient orange foncé, caractéristique de  $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}^-$ . Le produit est récupéré par filtration sous atmosphère d'azote.

• Synthèse de NaHRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub> [

(B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, G. Süß, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1979), 1356-61)



On mélange jusqu'à ce que la solution devienne rouge foncé qui est ensuite filtrée sous atmosphère d'azote puis le solide est séché par évaporation sous vide.

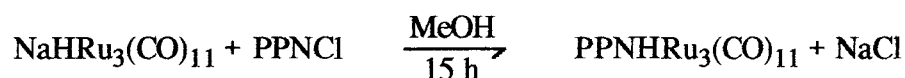
**Tableau 2 :** Quantités de réactifs et rendement

mmol Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	mmol NaBH <sub>4</sub>	ml THF	rendement (%)
0,5	2	50	72

• Synthèse de PPNHRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>

(B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, G. Süß, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1979), 1356-61)

Ce composé est formé à partir de NaHRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub> que l'on dissout dans du méthanol et auquel est ajouté une solution de PPnCl dans le méthanol. On concentre ensuite la solution à 10 ml puis après une nuit, on filtre et le précipité est séché par évaporation sous vide :



**Tableau 3 :** Quantités de réactifs et rendement

mmol NaHRu <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub>	mmol PPnCl	ml MeOH	rendement (%)
0,4	0,6	20 + 5	69

D'après la référence bibliographique, il y aurait formation d'un solide qui serait PPN[Ru<sub>6</sub>(CO)<sub>18</sub>] et PPNHRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub> resterait en solution et serait récupéré après filtration et évaporation du solvant.

Or une analyse du solide initialement formé (IR, RMN<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C) nous a montré qu'en fin de compte, il s'agirait de (PPN)HRu<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub> qui avait commencé à précipiter.

## **2- La synthèse du formiate de méthyle en présence de CO<sub>2</sub> - Réaction type**

Après distillation du méthanol, on mélange sous azote dans un tube de Schlenck, l'amine NEt<sub>3</sub> (19 mmoles soit 2,6 ml), l'époxyde distillé (150 mmoles soit 13 ml) et le méthanol (770 mmoles soit 31 ml). Ce mélange est alors dégazé grâce à l'azote liquide. Ensuite il est transféré dans l'autoclave toujours sous azote. On chauffe alors jusqu'à environ 60°C, sous agitation. L'agitation est arrêtée une fois cette température atteinte et l'on introduit les gaz : 20 bar de CO puis 5 bar de CO<sub>2</sub> et enfin on complète avec du CO jusqu'à 80 bar de pression totale. L'agitation est remise en marche et on augmente la température jusqu'à 80°C, l'instant où elle atteint cette valeur est considéré comme le temps initial (t=0) de réaction. La pression est surveillée et dès qu'elle a baissé de 20 à 30 bar, on ajoute du CO de façon à maintenir la pression à 80 bar. Cette opération est renouvelée plusieurs fois.

On ne prélève qu'en fin d'expérience (après une nuit), quand l'autoclave est à température ambiante. Le gaz est prélevé à l'aide d'une ampoule et le liquide dans un tube plongeant dans de l'azote liquide pour ne pas perdre de formiate.

## **3- Synthèse du FM catalysée par un complexe du ruthénium**

On procède de la même façon sauf qu'il n'y a pas ajout de CO<sub>2</sub>, en général. La température est de 125°C.

## **4- Synthèse de produits secondaires pour identification**

### **a- 1-méthoxy-2-butanol**

Un mélange de méthanol (2 équivalents) et de 1,2-époxybutane (1 éq.) en présence d'une base (0,1 éq.) (NEt<sub>3</sub> ou MeONa) est chauffée au bain-marie à 50°C environ, pendant une nuit. L'époxyde est totalement converti en éther-alcool. On le sépare de ce mélange par distillation sur colonne à bande tournante (température d'ébullition de 130°C sous 1 atmosphère).

### **b- Le carbonate de butène**

Le mélange de 1 éq. de 1,2-époxybutane, de 2 éq. de MeOH et de 0,1 éq. de  $\text{NEt}_3$  est introduit dans l'autoclave, chauffé à  $60^\circ\text{C}$  puis présurisé à 60 bar de  $\text{CO}_2$ . Par chromatographie préparative (température du four : de 50 à  $180^\circ\text{C}$  à  $5^\circ/\text{mn}$ ; pression de l'hélium : 0,4 bar), on récupère le produit ayant le temps de rétention le plus grand et le plus abondant. Par RMN et SM-CPV, on caractérise le carbonate de l'époxyde (annexe 11).

### **c- Le 1,2-butanediol**

Ce produit s'obtient en faisant réagir le 1,2-époxybutane (1 éq.), et l'eau (2 éq.) en milieu basique ( $\text{NEt}_3$  : 0,1 éq.), à  $50^\circ\text{C}$  environ par bain d'eau. Il a été isolé par chromatographie préparative (mêmes conditions que précédemment) et caractérisé par RMN et SM-CPV (annexe 9).

### **d- Formiate du 1-méthoxy-2-butanol**

Nous avons formé cette espèce par estérification de l'acide formique (2 éq.) par l'alcool 1-méthoxy-2-butanol (1 éq.) sans catalyseur (J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> Ed., Wiley & Sons, New York, 1985). Non séparé de l'éther-alcool, nous l'avons caractérisé par SM-CPV (annexe 8).





## CONCLUSION

Notre objectif était la synthèse du formiate de méthyle avec pour source de monoxyde de carbone le gaz d'aciérie, contenant du  $\text{CO}_2$ . Cette impureté rend impossible l'utilisation comme catalyseur du méthylate de sodium. Cette base est pourtant un catalyseur très efficace et peu coûteux de la carbonylation du méthanol en formiate.

Après avoir testé différents complexes de métaux de transition susceptibles de convenir pour remplacer  $\text{MeONa}$ , selon la littérature, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à deux complexes carbonyles du ruthénium. En fait, ces complexes ne sont performants sans  $\text{CO}_2$  qu'en présence de promoteurs :  $\text{NEt}_3$  et  $\text{NEt}_4\text{I}$ . Grâce à cette combinaison, nous nous sommes fortement rapprochés du taux de FM accessible à l'équilibre thermodynamique.

Malheureusement, cette réaction est très lente et n'a pas lieu en présence de  $\text{CO}_2$ . Aussi, nous avons cherché un autre catalyseur efficace avec  $\text{CO}_2$  et conduisant à une cinétique plus rapide. Nous avons donc étudié le système époxyde - amine tertiaire. Ce système catalytique nous a permis d'atteindre plus rapidement un taux de formiate intéressant en présence de  $\text{CO}_2$ . Après avoir précisé la nature et les proportions des éléments du système, nous avons tenté de comprendre le mécanisme d'un tel système par une approche cinétique et en tentant de trouver sans succès l'espèce active. Ceci nous a amené à proposer un cycle catalytique possible qui n'explique pas tous les faits observés. Une étude mécanistique plus poussée pourrait résoudre ces problèmes mais on peut aussi envisager une analyse par RMN de l'azote ou encore en suivant la réaction in situ par IR pour apporter les preuves de la formation de l'espèce zwitterionique.

Nous avons donc trouvé un catalyseur actif en présence de  $\text{CO}_2$  (le système est performant jusqu'à 15 bar de  $\text{CO}_2$  soit 30 mmoles ou encore 20% par rapport à l'époxyde et 158% par rapport à l'amine) permettant de former de façon satisfaisante du FM, cette synthèse étant une voie possible de valorisation du gaz d'aciérie.

