

N° d'ordre :

THESE

50376
1996
184

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

Par

Georges FREMY

Ingénieur ESIPSOI



**Catalyse en Phase Aqueuse Supportée
et Catalyse par Transfert de Phase Inverse :
Deux Nouvelles Approches pour
l'Hydroformylation des Esters α,β -Insaturés
et des Oléfines Grasses**

Soutenu le 27-04-1996 devant la commission d'examen :

MM. A. MORTREUX
S. DELAVARENNE
D. NEIBECKER
Y. CASTANET
C. DEMAY
G. HECQUET
E. MONFLIER
J. TELLIER

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

Ce travail a été effectué au laboratoire de catalyse hétérogène et homogène de l'université de Lille I sous la direction de Monsieur A. Mortreux. Je le remercie vivement pour l'accueil qu'il m'a réservé.

La direction scientifique a été assurée par Messieurs Y. Castanet et E. Monflier. Je les prie de trouver ici le témoignage de ma profonde gratitude pour les discussions, les suggestions, les conseils, les critiques, les encouragements constants qu'ils m'ont prodigués et pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je remercie la société Elf-Atochem pour m'avoir apporté un soutien financier.

J'adresse mes remerciements à Messieurs S. Delavarenne, C. Demay, G. Hecquet, J. Tellier de la société Elf-Atochem et à Monsieur D. Neibecker du laboratoire de chimie de coordination de Toulouse pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

J'associe à ces remerciements tous les membres du laboratoire de catalyse hétérogène et homogène pour leur coopération, leur amitié et leur sympathie.

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : LES VOIES D'ACCES AU METHACRYLATE DE METHYLE	3
I.1 A partir d'acétone	3
I.2 A partir d'éthylène	5
I.3 A partir d'isobutène ou d'isobutane	6
I.4 A partir de propylène	8
I.5 A partir de propyne, d'allène ou de bromure d'isopropényle	11
<i>I.5.1 A partir de propyne</i>	12
<i>I.5.2 A partir d'allène</i>	12
<i>I.5.3 A partir de bromure d'isopropényle</i>	12
I.6 A partir d'acrylate de méthyle	13
I.7 Références bibliographiques	16
CHAPITRE II : HYDROFORMYLATION DES ACRYLATES EN MILIEU HOMOGENE	18
II.1 Etude bibliographique	18
<i>II.1.1 Systèmes à base de rhodium et de triphénylphosphine</i>	19
<i>II.1.2 Systèmes à base de rhodium et de diphosphines</i>	21
<i>II.1.3 Systèmes à base de rhodium et de phosphites</i>	24
II.2 Résultats expérimentaux	28
<i>II.2.1 Nature du ligand</i>	28
<i>II.2.2 Nature du précurseur</i>	29
<i>II.2.3 Influence de la pression</i>	30
<i>II.2.4 Influence du rapport P/Rh</i>	31
<i>II.2.5 Influence de la température</i>	31

	Page
II.2.6 <i>Nature du substrat</i>	32
II.3 Hypothèses mécanistiques	32
II.3.1 <i>Etapas élémentaires du cycle catalytique</i>	33
II.3.2 <i>Mécanisme avec PPh₃</i>	38
II.3.3 <i>Mécanisme avec la DPPB</i>	46
II.3.4 <i>Mécanisme avec le triphénylphosphite</i>	48
II.4 Conclusion sur les milieux homogènes	52
II.5 Références bibliographiques	53
CHAPITRE III : HYDROFORMYLATION DES ACRYLATES EN MILIEU BIPHASIQUE	55
III.1 Choix de la méthode de recyclage	55
III.2 Résultats expérimentaux	56
III.2.1 <i>Choix du système catalytique</i>	56
III.2.2 <i>Nature du substrat</i>	62
III.3 Conclusion sur le système biphasique	64
III.4 Références bibliographiques	65
CHAPITRE IV : HYDROFORMYLATION DES ACRYLATES PAR CATALYSE EN PHASE AQUEUSE SUPPORTEE	67
IV.1 Etude bibliographique	67
IV.2 Résultats expérimentaux	73
IV.2.1 <i>Choix des conditions</i>	73
IV.2.2 <i>Influence de la teneur en eau</i>	74
IV.2.3 <i>Influence de la température</i>	78
IV.2.4 <i>Nature de la silice</i>	80
IV.2.5 <i>Influence de la granulométrie</i>	86
IV.2.6 <i>Autres supports</i>	88
IV.2.7 <i>Nature du substrat</i>	93
IV.3 Conclusion sur les systèmes en phase aqueuse supportée	98
IV.4 Perspectives pour les nouvelles voies de synthèses du MAM	99
IV.5 Références bibliographiques	103

	Page
CHAPITRE V : HYDROFORMYLATION D'OLEFINES PAR CATALYSE DE TRANSFERT DE PHASE INVERSE (CTPI)	105
V.1 Etude bibliographique	105
<i>V.1.1 La catalyse biphasique en présence de cosolvant</i>	106
<i>V.1.2 La catalyse biphasique en présence de tensioactifs</i>	106
<i>V.1.3 L'utilisation de ligands amphiphiles</i>	107
<i>V.1.4 La catalyse par transfert de phase</i>	108
V.2 Tests catalytiques avec une oléfine modèle : le décène-1	111
<i>V.2.1 Choix des conditions</i>	111
<i>V.2.2 Les cyclodextrines non modifiées</i>	111
<i>V.2.3 Les cyclodextrines modifiées</i>	116
V.3 Tests catalytiques avec d'autres oléfines	121
<i>V.3.1 Les oléfines terminales linéaires</i>	121
<i>V.3.2 Styrènes substitués</i>	122
<i>V.3.3 Oléfines terminales possédant un substituant aromatique</i>	123
<i>V.3.4 Oléfines internes</i>	124
<i>V.3.5 L'acrylate d'éthyl-2hexyle</i>	124
V.4 Conclusion sur la catalyse de transfert de phase inverse	125
V.5 Références bibliographiques	126
 CONCLUSION GENERALE	 128
 PARTIE EXPERIMENTALE	 129

Abréviations et Calculs

Abréviations

MAM :	Méthacrylate de méthyle
TPPMS :	Sel de sodium de la triphénylphosphine monosulfonée en méta
TPPTS :	Sel de sodium de la triphénylphosphine trisulfonée en méta
DPPB :	1,4-bis(diphénylphosphino)butane
DPPBTS :	Sel de sodium de la 1,4-bis(diphénylphosphino)butane tétrasulfonée en méta
PNS :	N[1',1'-diméthyl 2'-éthanesulfonate] 3-diphénylphosphinopropanamide (sel de Li)
PC :	2-Diphénylphosphinométhyl succinate de lithium
COD :	1,5-Cyclooctadiène
Acac :	Acétylacétonate
CPG :	Controlled pore glass
CPAS :	Catalyse(ur) en phase aqueuse supportée
CTPI :	Catalyse de transfert de phase inverse
α -CD :	α -Cyclodextrine
β -CD :	β -Cyclodextrine
γ -CD :	γ -Cyclodextrine
DMCD :	Diméthyl β -cyclodextrine

Calculs

C% : Conversion = $100 \times \text{nbre moles substrat converties} / \text{nbre moles substrat au départ}$

Sald% : Sélectivité en aldéhydes = $100 \times \text{nbre moles d'aldéhydes} / \text{nbre moles substrat converties}$

Sdihydro% : Sélectivité en produit d'hydrogénation = $100 \times \text{nbre moles substrat hydrogéné} / \text{nbre moles substrat converties}$

α/β : Ratio aldéhyde ramifié/aldéhyde linéaire

FR : Fréquence de rotation = $\text{nbre moles aldéhydes} / \text{nbre moles catalyseur} / \text{temps}$

Les autres calculs sont détaillés au moment de leur utilisation

INTRODUCTION GENERALE

La catalyse homogène par des complexes de métaux de transition peut parfois être jugée suffisamment performante pour conduire à la mise en oeuvre de procédés industriels dans la chimie des grands intermédiaires.

Ainsi, des réactions telles que l'oxydation Wacker des oléfines, la carbonylation du méthanol, la télomérisation du butadiène, l'hydroformylation du propylène, etc... ont été industrialisées avec succès.

Ces procédés, pour des considérations économiques ou environnementales, sont en constante amélioration. Notamment, en ce qui concerne l'hydroformylation, on assiste depuis environ 15 ans à un remplacement progressif du cobalt par le rhodium. En effet, en 1980, seulement 10% des catalyseurs d'hydroformylation étaient à base de rhodium alors qu'ils représentent en 1995 plus de 80% (voire >90% pour le cas du propylène)⁽¹⁾.

Les raisons de ce changement sont que le rhodium, beaucoup plus réactif que le cobalt, permet d'adoucir les conditions de la réaction et il est également beaucoup plus sélectif.

L'utilisation du rhodium, métal excessivement coûteux, met clairement en évidence la contrainte majeure qui pénalise souvent la catalyse homogène. Cette contrainte concerne le recyclage du catalyseur.

Le recyclage du catalyseur, en particulier le rhodium pour la réaction d'hydroformylation, est à la base de très nombreux travaux qui ont permis d'aboutir récemment à la mise en oeuvre industrielle d'un nouveau système catalytique biphasique pour l'hydroformylation du propylène (procédé Ruhrchemie-Rhône Poulenc).

Les potentialités industrielles de la catalyse homogène dépendent donc fortement de la recyclabilité du système catalytique utilisé. De ce fait, les milieux biphasiques, en particulier ceux constitués d'une phase aqueuse, peuvent parfois remplacer très avantageusement les milieux homogènes.

La société Elf-Atochem nous a confié la recherche d'une nouvelle voie de synthèse du méthacrylate de méthyle (MAM). Nous proposons une voie qui a pour point de départ l'acrylate de méthyle et où la première étape est une réaction d'hydroformylation.

L'hydroformylation de l'acrylate de méthyle sera étudiée, dans un premier temps, en milieu homogène, puis en milieu biphasique et finalement en catalyse en phase aqueuse supportée. Cette méthode se situe à la frontière entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène et pourrait permettre, de ce fait, de conjuguer les atouts de ces deux techniques.

En parallèle, nous nous sommes intéressés à l'hydroformylation des oléfines grasses. En effet, les systèmes catalytiques biphasiques à base de rhodium classiquement envisageables ne conviennent pas à l'hydroformylation de cette catégorie d'oléfines. C'est la raison pour laquelle, industriellement, elles sont toujours hydroformylées avec le cobalt.

De nombreuses équipes de recherches ont pour objectif de trouver une solution à ce problème. Nous proposons, pour notre part, une nouvelle approche qui est la catalyse de transfert de phase inverse basée sur la reconnaissance moléculaire entre un récepteur, de type cyclodextrine modifiée, et l'oléfine grasse.

Références bibliographiques :

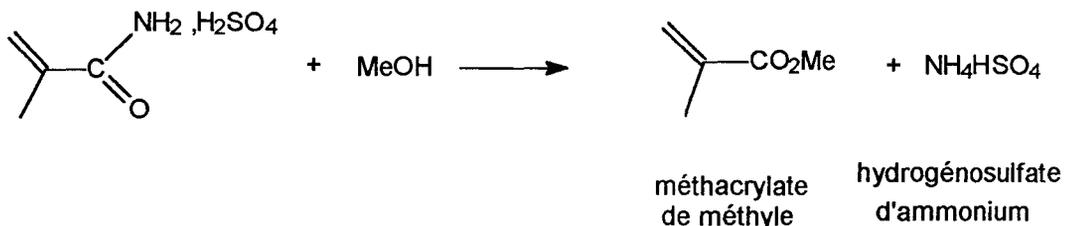
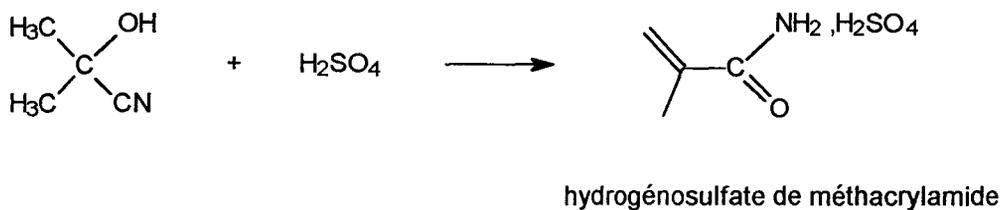
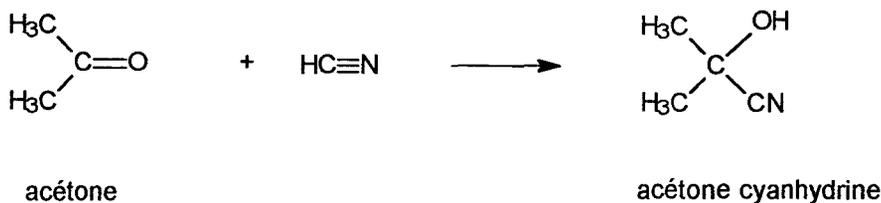
- (1) M. Beller, B. Cornils, C.D. Frohning, C.W. Kohlpaintner
J. Mol. Catal. 104, 1995, 17

I LES VOIES D'ACCES AU METHACRYLATE DE METHYLE

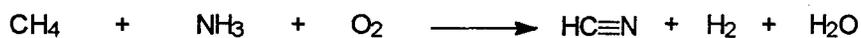
I.1 A PARTIR D'ACETONE

C'est le procédé utilisé par les plus importantes sociétés productrices à travers le monde.

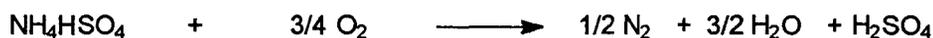
La première production industrielle date de 1933 (Rohm et Haas) et visait le méthacrylate d'éthyle⁽¹⁾. Le procédé actuel est très peu différent du procédé originel⁽²⁾.



Production d'acide cyanhydrique :



Régénération de l'acide sulfurique :



L'acide cyanhydrique est produit de cette façon par les sociétés qui n'ont pas d'unités d'acrylonitrile (c'est, en effet, un sous-produit de l'ammoxydation du propène).

L'acétone provient généralement des unités de phénol à partir de cumène ou de l'oxydation de l'isopropanol.

Les avantages de ce procédé sont évidents :

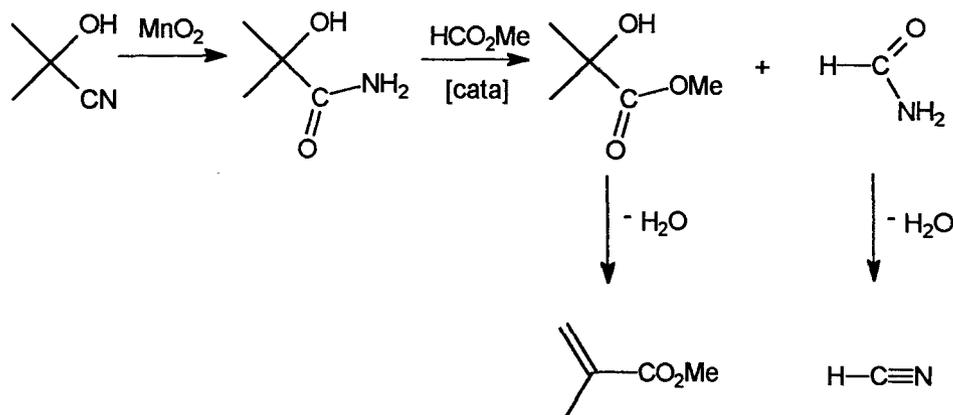
- des produits de base peu coûteux
- une technologie plus que cinquantenaire maîtrisée
- un produit obtenu avec une excellente pureté et un excellent rendement.

Cependant les motifs qui poussent les sociétés productrices ou non à chercher de nouvelles voies de synthèse du méthacrylate de méthyle prennent le dessus sur les avantages de ce procédé.

Ces motifs se situent pour l'essentiel au niveau de la production ou de l'utilisation de l'acide cyanhydrique, et également au niveau du recyclage de l'acide sulfurique à partir du sel d'ammonium.

On peut tout de même signaler que pour une tonne de méthacrylate de méthyle produite, on obtient en sous-produits 2.7 tonnes d'acides résiduaire, composés essentiellement de bisulfate d'ammonium, d'acide sulfurique et d'eau⁽²⁾.

La société Mitsubishi Gas Chemical propose une variante intéressante⁽³⁾ dans laquelle l'acétone-cyanhydrine est hydratée en présence de dioxyde de manganèse pour obtenir l' α -hydroxyisobutyramide :



Celui-ci est ensuite mis en présence de formiate de méthyle et de catalyseurs pour donner l' α -hydroxyisobutyrate de méthyle et du formamide. Le formamide est finalement

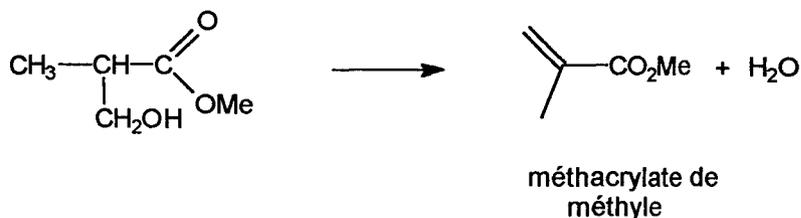
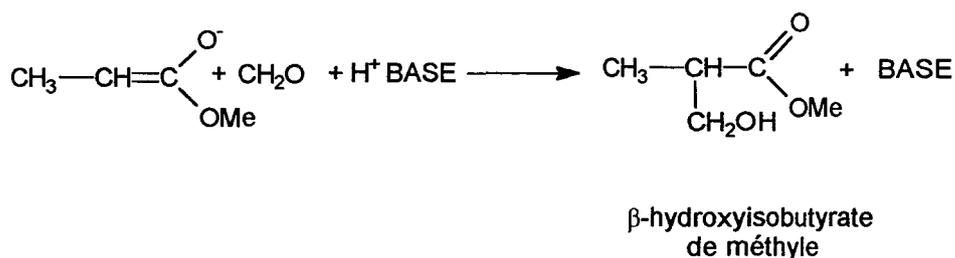
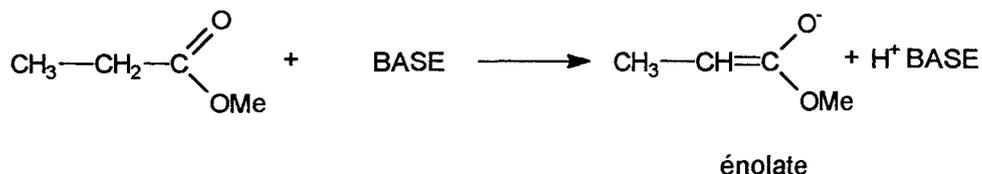
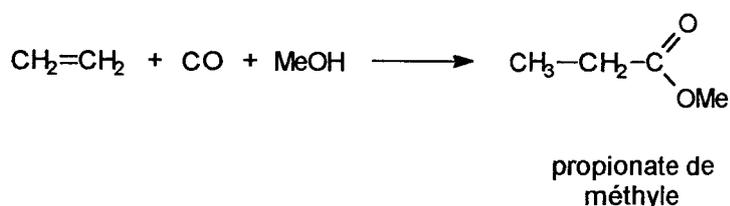
déshydraté pour redonner de l'acide cyanhydrique et l' α -hydroxyisobutyrate de méthyle est déshydraté pour donner le méthacrylate de méthyle.

Avec ce procédé, le seul sous-produit est théoriquement de l'eau.

I.2 A PARTIR D'ETHYLENE

Toutes les voies à partir d'éthylène sont caractérisées par une étape d'hydroestérification ou d'hydroformylation, suivie par une condensation avec le formaldéhyde ou un de ses dérivés.

La voie la plus intéressante économiquement est celle à partir de propionate de méthyle obtenu par carbonylation de l'éthylène en présence de méthanol.⁽⁴⁾



Au formaldéhyde, on préférera utiliser le méthylal ($\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$) pour éviter la réaction de Cannizzaro. Les meilleurs travaux sur la condensation et qui montrent les limitations de la voie éthylène sont ceux de Roehm :⁽⁵⁾

un mélange équimolaire de propionate de méthyle et de méthylal est porté à 350°C sur un catalyseur à base d'oxyde mixte Zr/P, la conversion est faible (30%), la sélectivité approche 90% et le catalyseur a une courte durée de vie.

On notera que dans ces conditions, le β -hydroxyisobutyrate de méthyle, bien qu'alcool primaire, se déshydrate spontanément en méthacrylate de méthyle. En effet, le proton qui doit former la molécule d'eau se trouve activé par la fonction ester. Il en résulte une labilité accrue de ce proton.

Cette remarque aura toute son importance dans le chapitre I.6.

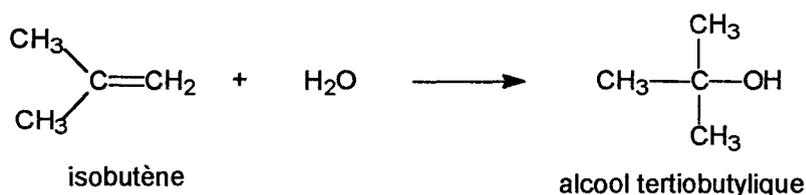
Plutôt que le propionate de méthyle, on peut utiliser le propanal, obtenu par voie oxo, pour la condensation avec le formaldéhyde, suivie d'une oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique et ensuite estérification avec le méthanol⁽⁶⁾. Les problèmes rencontrés se situent surtout au niveau de l'oxydation et de la pureté du produit final.

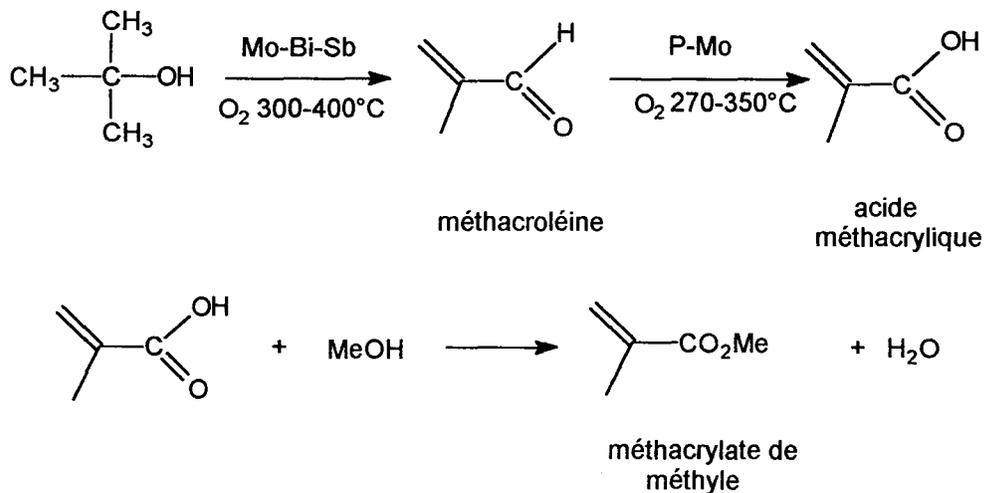
I.3 A PARTIR D'ISOBUTENE OU D'ISOBUTANE

Trois compagnies japonaises utilisent industriellement la voie isobutène pour produire le méthacrylate de méthyle.

L'isobutène peut être séparé de la coupe C_4 par hydratation pour donner l'alcool tertiobutylique. Contrairement aux USA et à l'Europe de l'ouest, l'isobutène ne sert pas à doper les carburants sous la forme de MTBE (MethylTertioButylEther). Son prix, au Japon, est donc resté tout à fait acceptable pour la production de méthacrylate de méthyle.⁽¹⁾

C'est donc à partir d'alcool tertiobutylique que la société Mitsubishi Rayon a développé un procédé d'oxydation en deux étapes couplées :⁽⁷⁾





Le rendement global par rapport à l'alcool tertiobutylique est d'environ 68%.

La technologie de la société Nippon Methacryl Monomer est similaire.

La société Asahi Chemical propose une variante en se servant d'unités existantes. En effet, ils réalisent l'ammoxydation de l'isobutène, pour obtenir le méthacrylonitrile, dans une installation d'acrylonitrile reconvertie. Le méthacrylonitrile est ensuite envoyé dans la partie hydrolyse d'une unité utilisant le procédé à l'acétone cyanhydrine.⁽⁸⁾

Il existe d'autres procédés à partir d'isobutène, utilisant l'acide nitrique comme oxydant, mais ils ont été abandonnés à cause de la complexité et des faibles rendements.⁽⁹⁾

On notera que la voie isobutène, bien qu'intéressante, est exclusivement réservée aux Japonais et que la voie isobutane lui est préférée aux USA et en Europe de l'ouest.

La société Rohm et Haas a décrit un procédé d'oxydation en une étape de l'isobutane en acide méthacrylique⁽¹⁰⁾. Les meilleures sélectivités obtenues sont de 50% en acide méthacrylique et de 20% en méthacroléine potentiellement recyclable. Les conversions sont très faibles et ce procédé nécessite de grands réacteurs car il faut une faible concentration en isobutane.

La société Halcon a développé, pour sa part, un procédé couplant la déshydrogénation de l'isobutane en isobutène, suivie d'une oxydation sélective en méthacroléine, puis d'une autre étape d'oxydation en acide méthacrylique et estérification en méthacrylate de méthyle.⁽¹¹⁾

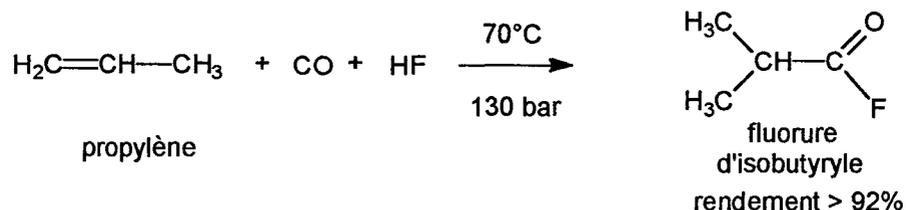
Beaucoup de sociétés se tournent ou se tourneront vers l'isobutane étant donné son faible coût et le peu d'utilisations. Cependant, vu la consommation croissante de carburant, on préférera peut-être l'oxyder directement en alcool tertiobutylique plutôt que de faire du méthacrylate de méthyle.

I.4 A PARTIR DE PROPYLENE

C'est la voie qui a fait l'objet du plus grand nombre de travaux car les possibilités sont nombreuses.

Le problème avec le propylène est surtout un problème de régiosélectivité qui est rencontré quelle que soit la variante étudiée du fait de la dissymétrie de l'oléfine. C'est pourquoi la carbonylation de Koch du propylène avec un procédé à base d'acide fluorhydrique s'est révélée très intéressante.

Ce sont les sociétés Elf-Atochem, Ashland, Roehm et Chem Systems qui ont le plus développé ce procédé.^(1,12)



l'isobutyraldéhyde, mais même dans les conditions les plus défavorables au n-butanal, on obtient très difficilement 50-60% de dérivé ramifié. ⁽¹⁶⁾

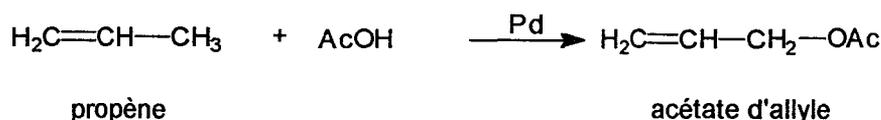
L'hydroestérification du propylène donne de manière un peu plus systématique un léger excès d'isobutyrate de méthyle, mis à part avec un système à base de Pd/HCl/triphénylarsine où la sélectivité peut atteindre 90% en ester branché⁽¹⁷⁾, mais qui nécessite un dérivé de l'arsenic (voir remarques sur HCN et HF). De plus, le co-produit, le n-butyrate de méthyle est difficilement valorisable.

En marge de ces deux grandes voies, on peut citer la carbonylation de l'isopropanol et des esters isopropyliques (de type isobutyrate d'isopropyle, formiate d'isopropyle...)⁽¹⁸⁾ qui donne des rendements ou des sélectivités trop faibles pour être détaillée. On peut noter tout de même un procédé mis au point par la société Mitsubishi Gas Chemical dans lequel l'isobutyrate d'isopropyle est carbonylé en présence de HF et où la conversion est de 99% et la sélectivité en acide isobutyrique de 95%. ⁽¹⁹⁾

Nous ne parlerons pas ici de la carbonylation des halogénures d'isopropyle, car c'est une voie qui fait l'objet d'une thèse actuellement dans notre laboratoire (E. Civade).

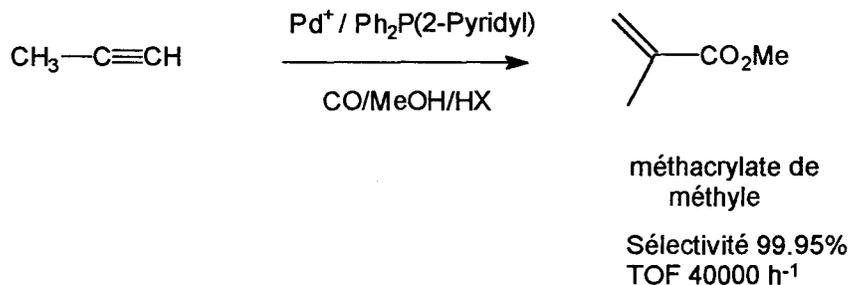
Une dernière catégorie de possibilités se révèle intéressante de par la démarche utilisée: une fonctionnalisation préalable du propylène avant hydroformylation, ce qui, sans augmenter considérablement la régiosélectivité, permet de s'affranchir de l'oxydéshydrogénation.

Ainsi les sociétés GE, Davy McKee, BASF, Roehm, Shell ont breveté des procédés d'hydroformylation de l'acétate d'allyle⁽²⁰⁾, obtenu par acétoxylation du propylène, ou d'éthers allyliques à partir d'oxyde de propylène. ⁽²¹⁾



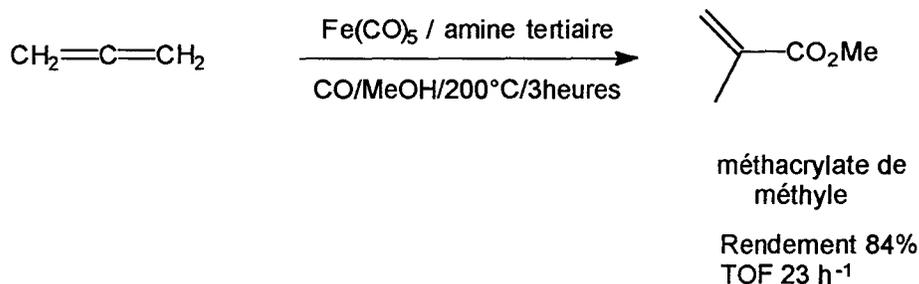
Il en va de même pour le bromure d'isopropényle, voie brevetée par la société Dow Chemical⁽²⁴⁾, qui peut être considéré comme un substrat de laboratoire.

I.5.1 A partir de propyne

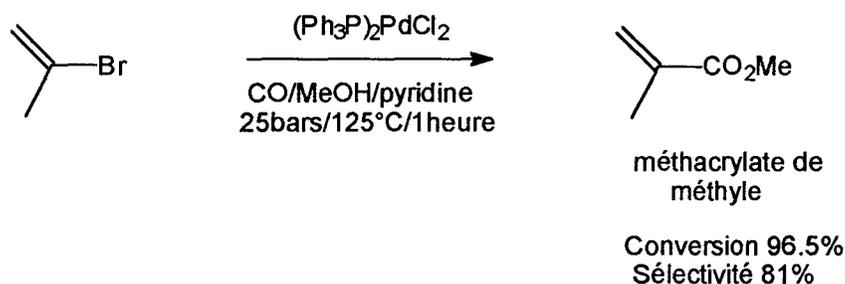


Ces résultats mériteraient que l'on s'intéresse à la déshydrogénation du propène en propyne.

I.5.2 A partir d'allène



I.5.3 A partir de bromure d'isopropényle



Le point commun de ces trois voies est d'aboutir au méthacrylate de méthyle en une étape à partir du substrat considéré et que la difficulté majeure n'est pas vraiment la synthèse du produit final mais plutôt l'accessibilité de la matière première.

I.6 A PARTIR D'ACRYLATE DE METHYLE

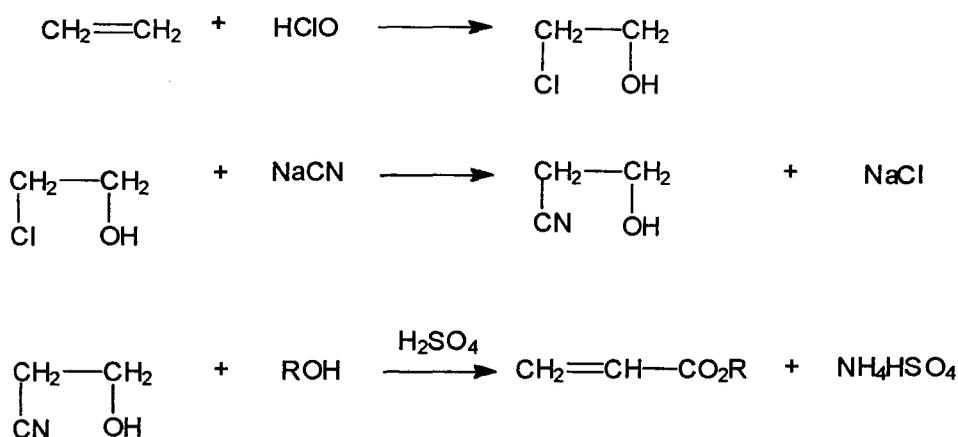
De toutes les voies précédemment décrites, il ressort qu'un nouveau procédé devra se soumettre à certaines contraintes :

- ne pas engendrer de sous-produit
- ne pas engendrer de co-produit
- utiliser des réactifs non toxiques
- utiliser des réactifs non corrosifs
- donner de bons rendements
- utiliser un substrat de départ facilement accessible
- être peu coûteux.

Ce dernier point est très relatif :

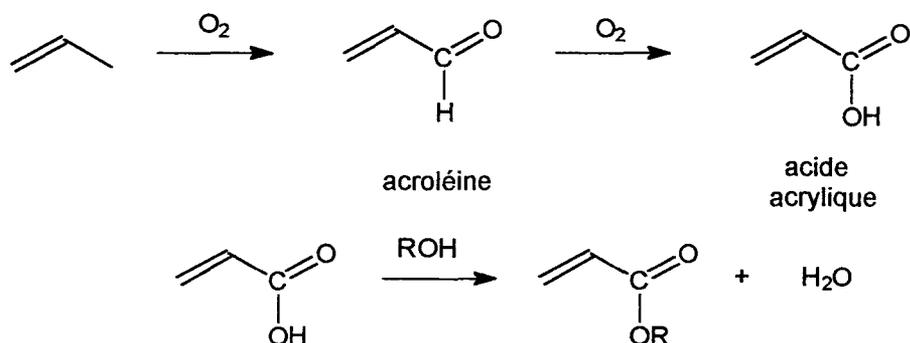
- relatif géographiquement, comme pour le cas de l'alcool tertiobutylique
- relatif par rapport aux sociétés, comme pour le cas de la société Asahi qui se sert d'unités converties ou existantes pour abaisser le coût de l'ammoxydation de l'isobutène
- relatif dans le temps. En effet, des produits de base coûteux dans le passé ne le sont plus aujourd'hui et des produits coûteux aujourd'hui ne le seront peut-être plus demain. Cela dépend des procédés de fabrication qui sont en constante amélioration.

Prenons l'exemple de la synthèse des acrylates : en 1927, la synthèse faisait intervenir la chlorhydrine de l'éthylène :⁽¹⁾



Cette synthèse, on le remarquera facilement, ne se soumet pas aux contraintes citées en début de chapitre et conduisait à un surcoût considérable de l'acrylate produit.

Le procédé actuel passe par l'oxydation en deux étapes du propylène :⁽²⁵⁾



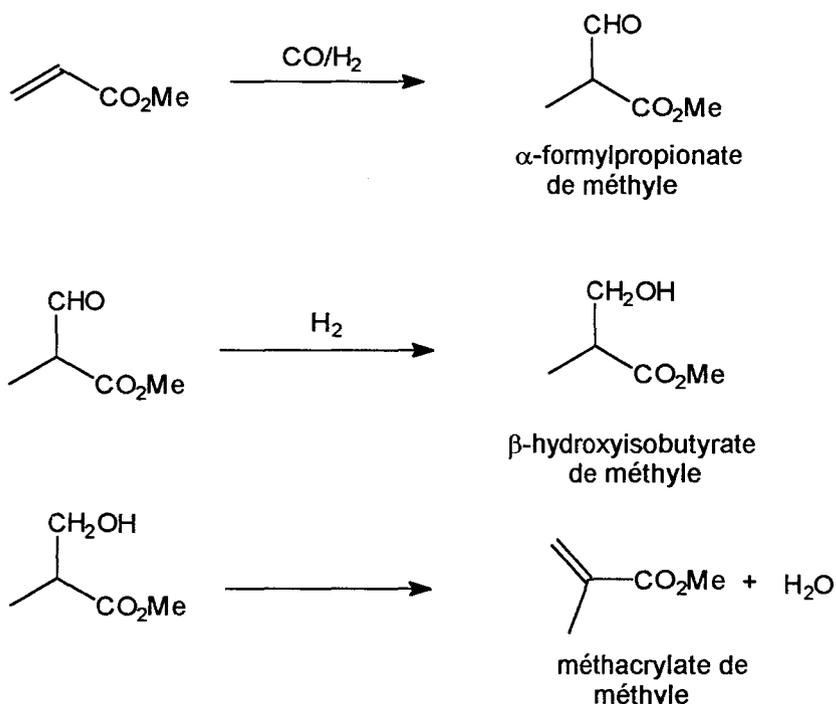
Cette synthèse est non seulement beaucoup plus propre mais elle a permis d'abaisser de façon importante le coût de production.

Le procédé de demain sera certainement un procédé basé sur le propane. A l'image de l'isobutane qui par oxydation donne la méthacroléine, l'oxydation du propane donnera l'acroléine. Les recherches actuelles vont dans ce sens et on imagine facilement les répercussions sur les coûts de production des acrylates. A l'heure actuelle, il existe déjà des procédés d'ammoxydation du propane en acrylonitrile mis au point par les sociétés Monsanto, Power Gas et ICI. Le propane se trouve déshydrogéné en propène aux températures assez élevées requises (485-520°C). Les sélectivités en acrylonitrile obtenues, de l'ordre de 30%, sont très inférieures à celles que l'on obtient dans le procédé direct au propène.⁽²⁶⁾

Le choix de la synthèse des acrylates comme exemple n'est pas innocent. En effet, la synthèse du méthacrylate de méthyle que nous allons proposer maintenant a pour point de départ l'acrylate de méthyle.

L'utilisation d'un tel substrat n'est acceptable que si la société, désirant développer cette voie, est productrice d'acrylate de méthyle. Elle possède de ce fait la technologie de l'oxydation allylique du propène et pourrait projeter dans le futur d'en faire la synthèse à un moindre coût, à partir de propane par exemple.

C'est le cas de la société Elf-Atochem pour laquelle nous travaillons et c'est pourquoi nous avons cherché à rendre cette voie la plus attractive possible pour la partie nous concernant, c'est à dire celle qui suit la synthèse de l'acrylate de méthyle.



Cette voie n'a jamais été décrite dans son intégralité. Seul un brevet allemand⁽²⁷⁾ de 1978 (brevet que nous détaillerons par ailleurs) précise que le produit obtenu lors de l'hydroformylation de l'acrylate de méthyle peut donner le méthacrylate de méthyle après hydrogénation et déshydratation.

On notera les similitudes de cette voie avec la voie acétate d'allyle, qui se résume à une fonctionnalisation préalable du propylène pour l'hydroformylation. L'intérêt est ici encore plus grand, car la régiosélectivité de l'hydroformylation peut, dans certaines conditions, être largement en faveur de l' α -formylpropionate de méthyle.

On notera également les similitudes avec la voie éthylène par la présence d'un intermédiaire commun, le β -hydroxyisobutyrate de méthyle mais avec l'avantage de s'affranchir de la réaction de condensation avec les résultats que l'on connaît.

La réaction d'hydroformylation est l'étape cruciale du procédé. En effet, les deux autres étapes, qui pourraient être regroupées en une seule, ne posent pas à notre avis et de l'avis de la société Elf-Atochem de problèmes insurmontables, surtout en catalyse hétérogène.

Pour obtenir de bonnes régiosélectivités en produit ramifié, il faut obligatoirement utiliser des systèmes catalytiques au rhodium, ce qui sous-entend un surcoût considérable si le recyclage n'est pas maîtrisé.

Tout notre travail a donc consisté à accroître la faisabilité industrielle de la réaction d'hydroformylation et c'est pourquoi nous nous sommes dirigés vers une hétérogénéisation de cette réaction en optimisant quatre paramètres essentiels :

- la chimiosélectivité
- la régiosélectivité
- l'activité
- la recyclabilité du système catalytique

Notre stratégie a été la suivante :

- étude des systèmes catalytiques en homogène
- mise au point d'un système biphasique
- mise au point d'un système en phase aqueuse supportée.

I.7 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) R.V. Porcelli, B. Juran
Hydrocarbon Processing, March, **1986**, 37
- (2) O. Ouss, Ingénieur procédé Elf-Atochem
Techniques de l'ingénieur, Traité Génie des Procédés, J-6400
- (3) Japan Chemical Week, May 11, **1989**
- (4) U.S. 3917677
- (5) G.B. 2001647
- (6) a) U.S. 4283564
b) U.S. 4433174
- (7) a) U.S. 4035418
b) U.S. 4051179

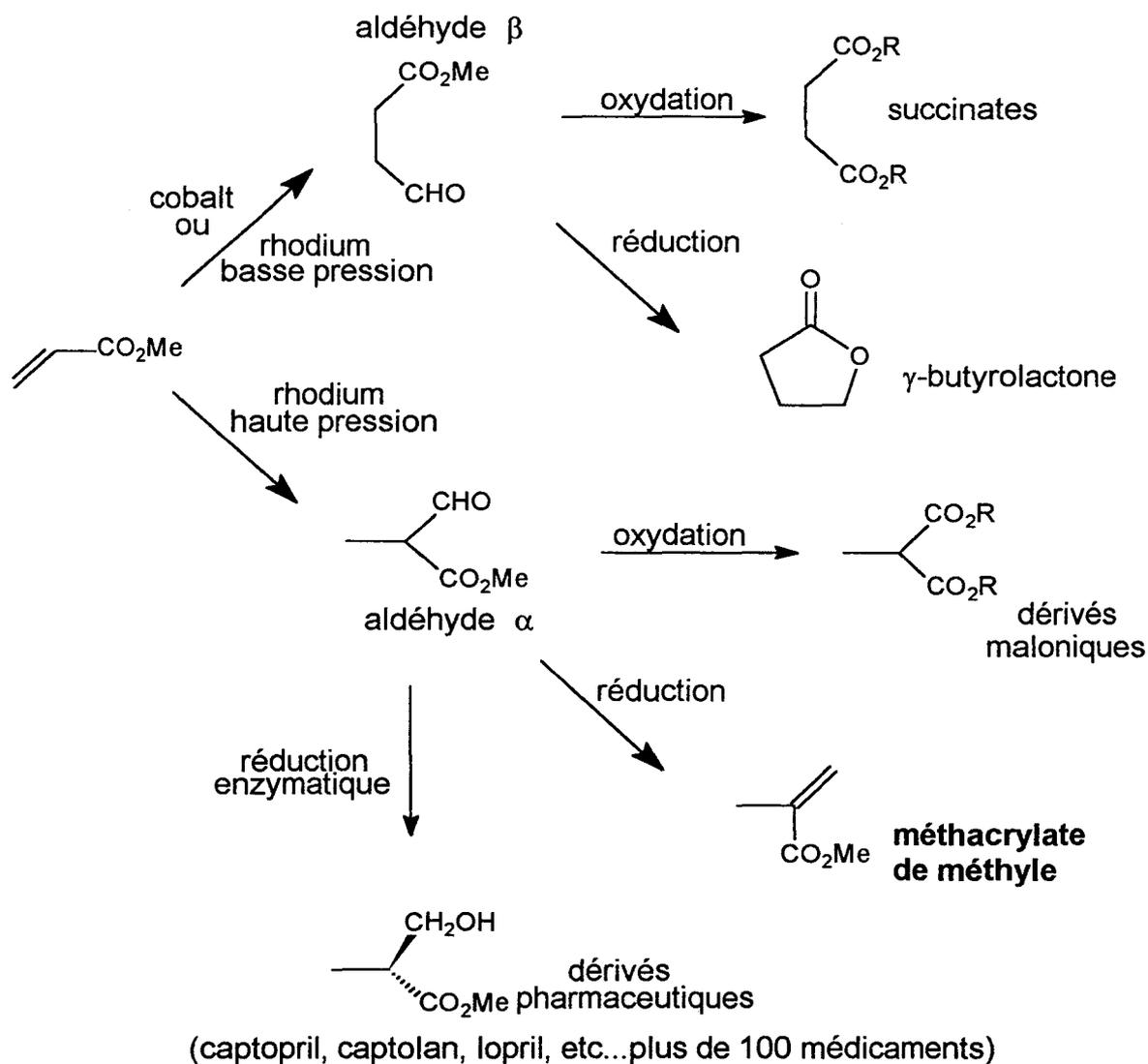
- (8) Chemical Economy and Engineering Review, 15/2, 1983, 42
- (9) a) U.S. 2847453
b) BE 619895
- (10)E.P. 10902
- (11)U.S. 4413147
- (12)DE 3213395
- (13)U.S.4370490
- (14)a) G.B. 201692
b) E.P. 88615
- (15)U.S. 4320227
- (16)I. Wender, P. Pino
Organic Syntheses via Metal Carbonyls
Wiley Interscience, New York
- (17)a) Brevet Français 2362819
b) U.S. 4245115
- (18)Brevet Français 2377368
- (19)J.P. 89-163150
- (20)a) E.P 18161-4
b) U.S. 3980670
- (21)G.B. 2077259
- (22)U.S.5081286
- (23)J.P. 72-37931
- (24)U.S. 4640831
- (25)K. Weissermerl, H.J.Arpe
Chimie Organique Industrielle
Masson, 1981
- (26)DE 2643205

II HYDROFORMYLATION DES ACRYLATES EN MILIEU HOMOGENE

II.1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'hydroformylation des acrylates a fait l'objet de nombreux travaux à finalités industrielles ou fondamentales⁽¹⁾. En effet, la différence essentielle avec les autres oléfines réside dans le fait que la régiosélectivité, suivant les systèmes utilisés, ne varie pas dans une gamme étroite mais plutôt d'un extrême à l'autre.

De plus, les potentialités industrielles, autres que celle à laquelle nous nous intéressons, sont nombreuses et sont liées à ces différences de régiosélectivité et à l'obtention d'un dérivé bifonctionnel.



Nous ne détaillerons pas les systèmes au cobalt qui, quelles que soient les conditions de pression, de température, ou la phosphine utilisée, donnent toujours majoritairement l'aldéhyde linéaire, avec parfois une régiosélectivité voisine de 95%. On peut noter que l'utilisation du cobalt permet la synthèse "one pot" de la γ -butyrolactone en faisant simplement varier la température.⁽¹⁾

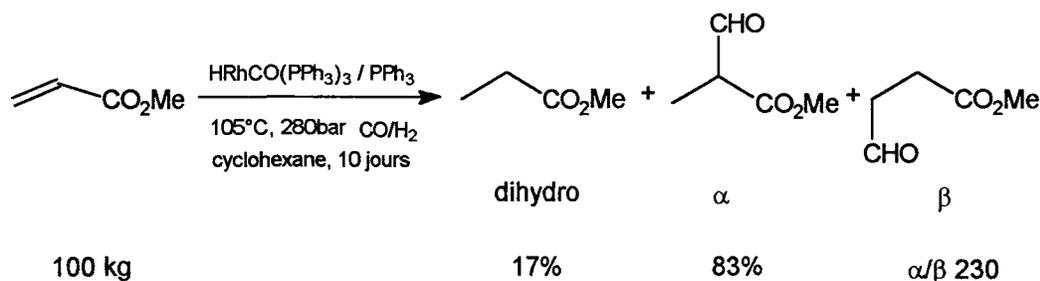
Nous nous limiterons donc aux systèmes au rhodium. De l'étude de ces systèmes, il ressort que trois grandes catégories de ligands ont été utilisées :

- les phosphines, essentiellement la triphénylphosphine PPh_3
- les diphosphines, essentiellement la 1,4-bis(diphénylphosphino)butane DPPB
- les phosphites, essentiellement le phosphite de triphényle $\text{P}(\text{OPh})_3$.

II.1.1 Systèmes à base de rhodium et de triphénylphosphine

Il s'agit du brevet allemand de la BASF de 1978 que nous avons cité dans le chapitre I.6.⁽²⁾

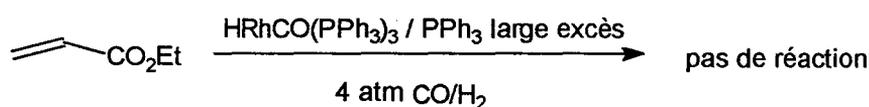
Ce brevet est intéressant car il envisage l'application de cette réaction à une nouvelle synthèse industrielle du méthacrylate de méthyle et, de ce fait, utilise un système pilote en continu fonctionnant pendant dix jours et hydroformylant 100 kg d'acrylate de méthyle avant que le catalyseur n'ait besoin d'être régénéré.



Une charge, constituée de 420g d'acrylate de méthyle, est introduite toutes les heures, et le système catalytique, constitué de 1.1g de $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, 100mg de PPh_3 , 1g d'hydroquinone (inhibiteur de polymérisation), est réintroduit avec 780g de cyclohexane revenant de la colonne de distillation sous pression réduite (50 mbar).

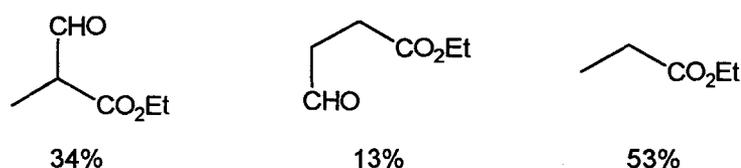
Ces données permettent de calculer une activité moyenne voisine de 4000 h⁻¹. Nous verrons, par la suite, ce que ces résultats ont d'exceptionnel et qu'ils sont à attribuer à l'énorme pression utilisée.

Matsumoto et Tamura dans un article paru en 1982⁽³⁾ sur l'hydroformylation d'oléfines terminales substituées à basse pression indique que l'acrylate d'éthyle n'est pas hydroformylé dans les conditions suivantes :



Les autres paramètres de la réaction ne sont pas mentionnés.

L'ajout à ce système de 2 équivalents par rapport au rhodium de 1,4-bis(diphénylphosphino)butane (DPPB) permet à cette réaction de se faire très lentement. Les sélectivités obtenues sont les suivantes :



Matsumoto et Tamura font de très nombreuses hypothèses sur le mécanisme d'hydroformylation des oléfines fonctionnalisées. Ils ont notamment mis en évidence par RMN ¹H la participation de ces fonctions sous la forme de chélation qui conduisent à des métallacycles. Ces chélation seraient responsables, selon ces auteurs, de la faible vitesse réactionnelle que l'on observe avec de tels substrats comparativement à des oléfines terminales non fonctionnalisées.

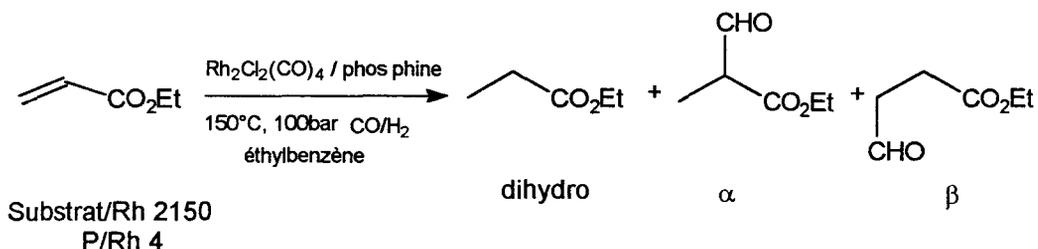
W. Drenth⁽⁴⁾ affine les hypothèses de Matsumoto et Tamura en précisant qu'un substrat chélatant diminuera la vitesse réactionnelle seulement si 1 ou 2 mais pas 3 "phosphores" sont présents dans la sphère de coordination du métal.

D'autres essais avec PPh₃, réalisés dans des conditions différentes, figurent dans les références qui vont suivre mais à titre de comparaison seulement.

II.1.2 Systèmes à base de rhodium et de diphosphines

Il s'agit des travaux de Tanaka parus en 1977⁽⁵⁾. Cette publication est incontournable, de par le nombre de citations dans les autres articles et la qualité de l'étude réalisée sur l'hydroformylation des esters α,β -insaturés.

Tanaka réalise l'hydroformylation de l'acrylate d'éthyle selon :



et obtient les résultats suivants :

Tableau 2.1 : Nature de la diphosphine

Phosphine	temps (min)	Conversion (%)	S Aldéhydes (%)	S Dihydro (%)	α/β
PPh ₃	180	27	98.5	1.5	3
(Ph ₂ PCH ₂) ₂	42	100	68.0	32.0	25
(Ph ₂ PCH ₂) ₂ CH ₂	22	100	75.2	24.8	25
(Ph₂PCH₂CH₂)₂	5	100	87.7	12.3	37
(Ph ₂ PCH ₂ CH ₂) ₂ CH ₂	550	100	66.9	33.1	5
(Cy ₂ PCH ₂ CH ₂) ₂	12	100	68.3	31.7	61

Il apparaît que la triphénylphosphine donne ici des résultats très différents de ceux obtenus dans le brevet précédemment décrit, mais les conditions sont très différentes également.

Il est aisé de remarquer que la DPPB ((Ph₂PCH₂CH₂)₂) conduit, d'une part, à la meilleure activité, et d'autre part, qu'elle donne également de bonnes chimiosélectivité et régiosélectivité en aldéhyde α . C'est la raison pour laquelle Tanaka a poursuivi son étude avec ce ligand en faisant varier la température et les pressions partielles de CO et de H₂.

Tableau 2.2 : Influence de la température

Phosphine	T (°C)	t (min)	Conversion (%)	S Ald (%)	S Dihydro (%)	α/β
DPPB	150	5	100	87.7	12.3	37
DPPB	100	12	100	94.0	6.0	66
DPPB	75	65	100	95.8	4.2	142

On retiendra qu'une baisse de température a pour effet d'améliorer la chimiosélectivité et la régiosélectivité. Une même conséquence est observée si l'on augmente indifféremment la pression partielle de CO ou celle de H₂.

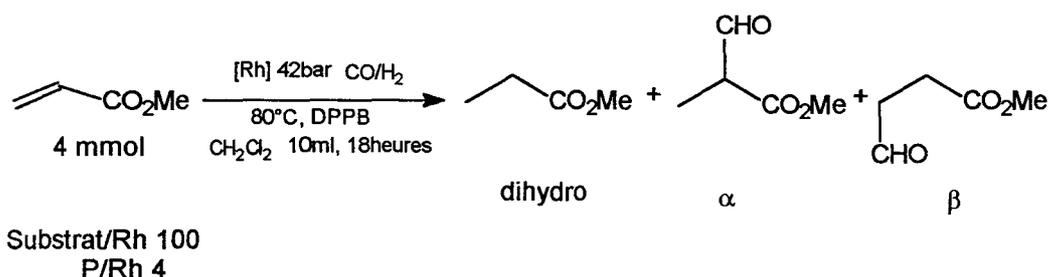
Tanaka indique clairement que les diphosphines, par leur aptitude à former des chélates, inhibent la réaction de β -élimination au niveau des alkylrhodiums. Il explique ainsi l'excellente régiosélectivité en aldéhyde α .

En regard des résultats avec l'acrylate et les autres esters α,β -insaturés, Tanaka pense que l'activité et la régiosélectivité en α optimales que l'on peut obtenir dépendent du pouvoir chélatant des diphosphines. Ce dernier ne doit pas être trop fort ni trop faible. La DPPB, de ce fait, représente un bon compromis.

Les travaux d'Alper⁽⁶⁾ découlent directement de ceux de Tanaka. Il utilise, en effet, la DPPB mais en association avec des précurseurs rhodiés originaux. Ces précurseurs sont :

- zwitterionique Rh(COD)(η^6 -PhBPh₃) Complexe 1
- cationique [Rh(COD)(DPPB)]⁺ BF₄⁻ Complexe 2
- neutre [Rh(COD)Cl]₂ Complexe 3

Ces complexes sont testés en hydroformylation de l'acrylate de méthyle selon :



et il obtient les résultats suivants :

Tableau 2.3 : Nature du précurseur

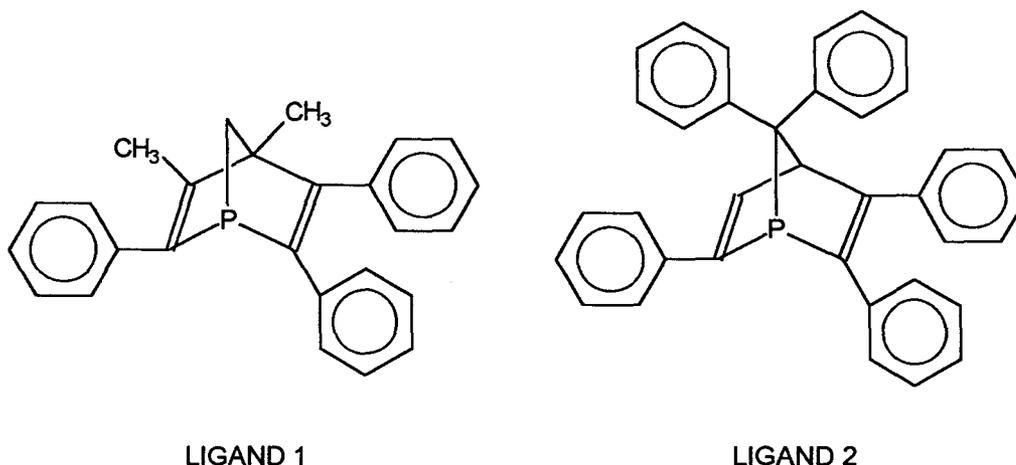
Complexe [Rh]	P/Rh	Conversion(%)	S Ald(%)	S Dihydro(%)	α/β
1	4	100	93	7	32
2	4	100	89	11	99
3	4	100	94	6	49

Alper revendique une meilleure régiosélectivité obtenue avec ses systèmes comparativement à Tanaka. Cette affirmation n'est pas justifiée. Il suffit de comparer l'essai de Tanaka à 75°C où le rapport α/β est de 142 au lieu de 100 dans le cas d'Alper à 80°C. De plus, si l'on calculait l'activité ($5h^{-1}$), les systèmes d'Alper sont à classer parmi les moins actifs existant en catalyse homogène. (On peut raisonnablement penser que la réaction est terminée bien avant 18 heures).

Alper pense que c'est en examinant les stabilités relatives des métallacycles linéaires et ramifiés au niveau des acylrhodiums que l'on peut expliquer la prédominance de l'aldéhyde α .

D'une manière systématique, comme nous le verrons dans le cas des phosphites, Alper compare ses systèmes avec les systèmes existants, en choisissant dans ces derniers les essais qui ont conduit à la moins bonne régiosélectivité en α , alors que dans des conditions similaires, les systèmes existants donnent très souvent de meilleurs résultats.

A l'opposé de cette démarche, nous citerons les travaux de Neibecker et Réau⁽⁷⁾ qui utilisent deux nouvelles phosphines de type phosphanorbornadiène dont la synthèse a été décrite pour la première fois par Mathey en 1981⁽⁸⁾. Ce ne sont pas des diphosphines mais elles sont comparées à la DPPB dans des conditions rigoureusement identiques.



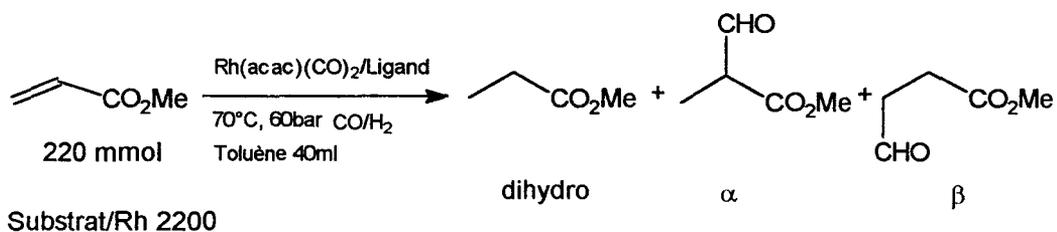


Tableau 2.5 : Hydroformylation de l'acrylate de méthyle dans différentes conditions

Ligand	P/Rh	S Ald(%)	S Dihydro(%)	α/β	FR(h ⁻¹)
P(OPh) ₃	3	90	10	13	5800
P(OPh) ₃	10	90	10	24	5250
P(OPh) ₃ à 18 bar	3	95	5	7	1200
PPh ₃	3	90	10	9	100
PBu ₃	3	30	70	2	180
Ph ₂ P(Pyridyl)	2	80	20	9	300

On remarquera que le phosphite de triphényle est beaucoup plus actif que la triphénylphosphine dans des conditions identiques. On notera également que plus le ligand est faiblement σ donneur (P(OPh)₃ < PPh₃ < PBu₃) plus la régiosélectivité et la chimiosélectivité augmentent et, dernier point, une baisse de pression fait chuter de manière importante la régiosélectivité et l'activité.

Cette dernière remarque concernant la régiosélectivité est illustrée par Trzeciak et Ziolkowski⁽¹⁰⁾.

Ces auteurs réalisent l'hydroformylation de l'acrylate de méthyle avec le système Rh(acac)(P(OPh)₃)₂/P(OPh)₃ sous 1atm de CO/H₂. Après 2h à 40°C, le seul produit obtenu est l'aldéhyde linéaire β avec un rendement de 60% (acrylate/Rh = 200).

Yamashita dans un article paru en 1993⁽¹¹⁾, réalise l'hydroformylation de l'acrylate d'éthyle également sous pression atmosphérique de CO/H₂ :

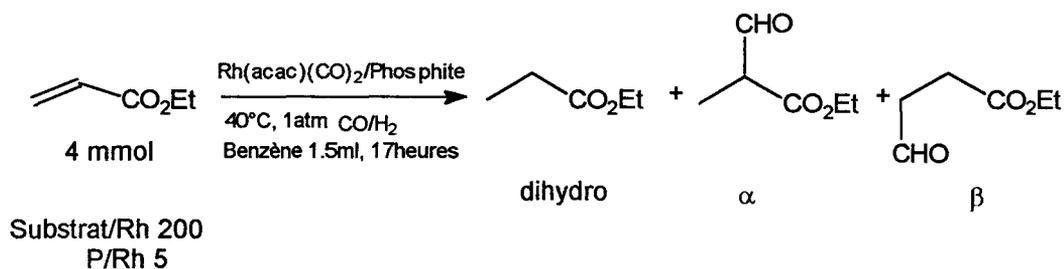


Tableau 2.6 : Hydroformylation de l'acrylate d'éthyle avec différents phosphites

Ligand	Conversion(%)	S Ald(%)	S Dihydro(%)	α/β
PPh ₃	0	0	traces	-
P(OPh) ₃	99.5	80.2	19.8	0.36
P(O-pCH ₃ C ₆ H ₄) ₃	100	75.6	24.4	0.59
P(O-pClC ₆ H ₄) ₃	76.2	84.0	16.0	0.48

On remarquera que la triphénylphosphine est complètement inactive dans ces conditions comparativement au phosphite de triphényle. Le point le plus important est que le produit principal obtenu est le β -formylpropionate de méthyle. Cette inversion de régiosélectivité est à attribuer à la pression utilisée.

En effet, Yamashita a effectué une étude sur l'influence de la pression et de la température avec le système Rh(acac)(CO)₂/P(OPh)₃ (P/Rh 5, 17 heures de réaction) :

Tableau 2.7 : Influences de la pression et de la température

T(°C)	Pression(atm)	Conversion(%)	S Ald(%)	S Dihydro(%)	α/β
40	1	99.5	80.2	19.8	0.36
60	1	99.9	53.2	46.8	0.02
80*	1	70.0	42.2	57.8	0
40	10	98.0	97.1	2.9	12
40	30	100	99.0	1.0	96

*La baisse de conversion peut s'expliquer par une décomposition partielle du phosphite de triphényle à cette température (la présence de phénol a été mise en évidence) ou par une diminution de la solubilité du mélange CO/H₂.

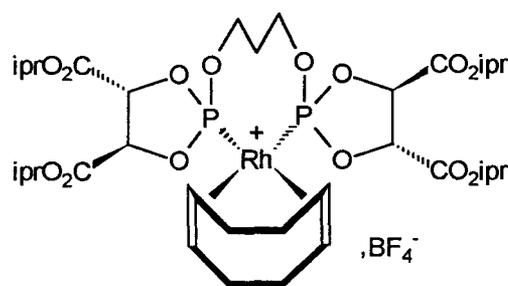
L'augmentation de la température conduit à une disparition totale du produit ramifié au profit du produit d'hydrogénation.

Inversement, l'augmentation de la pression conduit à une disparition quasi-totale de l'aldéhyde linéaire et du produit d'hydrogénation.

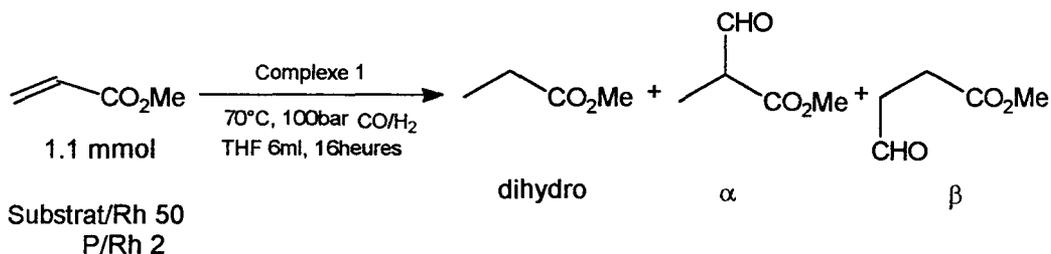
Yamashita pense que selon la pression appliquée, le centre métallique est plus ou moins riche en CO. Ces variations du nombre de CO sur le métal seraient responsables de l'inversion de régiosélectivité observée en fonction de la pression.

Alper a également testé le phosphite de triphényle avec le précurseur zwitterionique^(6b). Il obtient majoritairement le produit ramifié sous 42 bar de CO/H₂. Ce résultat, qu'il compare aux essais de Yamashita sous 1 atm, lui permet d'affirmer que ses précurseurs donnent des régiosélectivités totalement opposées. On remarquera facilement que s'il avait comparé son résultat à celui de Yamashita sous 30 atm, il n'aurait jamais pu tirer une telle conclusion.

Les derniers travaux que nous citerons sont ceux de Kwok et Wink⁽¹²⁾ parus en 1993. Dans cet article, basé pour l'essentiel sur l'hydroformylation du styrène, figure un essai avec l'acrylate de méthyle. L'originalité réside dans le fait que le système catalytique est constitué d'une espèce rhodiée cationique associée à un diphosphite (un bis(dioxaphospholane)) :



Complexe 1



La conversion est de 100% ainsi que la sélectivité en aldéhydes. Le rapport α/β est supérieur à 100.

Kwok et Wink ne font pas d'hypothèses mécanistiques avec l'acrylate et soulignent simplement que leur résultat est en accord avec la littérature. Nous pouvons préciser, en effet, que la pression utilisée de 100 bar pourrait à elle seule expliquer ce résultat.

Nous venons de voir un certain nombre de brevets et d'articles concernant l'hydroformylation de l'acrylate de méthyle ou d'éthyle. Ce nombre restreint permet de garder facilement à l'esprit les principaux résultats. Rappelons notre objectif qui n'est pas de trouver

un nouveau système homogène mais plutôt un système aisément recyclable en nous orientant par exemple vers les systèmes biphasiques voire polyphasiques.

Néanmoins, tout nouveau système doit passer par une compréhension préalable des systèmes existants.

Nous allons voir dans le chapitre qui suit, un certain nombre d'expériences que nous avons choisies de réaliser pour leur complémentarité avec celles de la littérature que nous venons de décrire.

II.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats qui vont suivre représentent les essais que nous avons réalisés en milieu homogène. Ils servent de base au chapitre suivant (chapitre II.3 : hypothèses mécanistiques). Les tableaux de résultats seront, dans cette partie, simplement commentés en soulignant les points remarquables.

Nous avons dans un premier temps fait varier la nature du ligand dans des conditions identiques puis la nature du précurseur rhodié.

L'influence de la pression est la reproduction des essais de Yamashita. Nous verrons comment l'infrarouge haute pression nous permet de caractériser *in situ* les complexes présents.

L'influence du rapport P/Rh et de la température a été étudiée brièvement avec pour objectif, entre autres, d'inviter à la prudence quant à la comparaison d'essais effectués dans des conditions très différentes.

La dernière étude concerne l'influence de la nature du substrat. Dans cette partie, la réaction d'hydroformylation est effectuée sur des acrylates d'alkyles supérieurs voire fonctionnalisés ou ramifiés (éthyle, butyle, éthyl-2 hexyle, éthoxyéthyle, etc...).

II.2.1 Nature du ligand

Nous avons testé les trois catégories de ligands, citées dans la littérature, dans des conditions rigoureusement identiques :

Tableau 2.8 : Nature du ligand

N°	Ligand	t (min)	Conversion (%)	S Ald (%)	S Dihydro (%)	α/β	FR (h ⁻¹)
1	PPh ₃	140	100	95.4	4.6	>200	210
2	DPPB	90	100	98.5	1.5	102	330
3	P(OPh) ₃	20	100	97.8	2.2	95	1500

Toluène 40ml, Acrylate 100mmol, Rh(acac)(CO)₂, Substrat/Rh 500, P/Rh 10

Température 50°C, Pression 50 bar CO/H₂ 1/1

La différence essentielle entre les trois systèmes est une différence d'activité, notamment pour le cas du phosphite de triphényle qui conduit de loin au système catalytique le plus actif.

On aurait pu s'attendre à une plus grande différence de comportement entre la triphénylphosphine et la DPPB si l'on se rappelle les résultats obtenus par Tanaka mais nous verrons que cela peut s'expliquer lorsque l'on examine plus attentivement le mécanisme de cette réaction.

II.2.2 Nature du précurseur

Nous avons cette fois testé trois précurseurs cités dans la littérature dans des conditions identiques et avec la DPPB comme ligand.

Tableau 2.9 : Nature du précurseur

N°	Précurseur	t (min)	Conversion (%)	S Ald (%)	S Dihydro (%)	α/β
2	Rh(acac)(CO) ₂	90	100	98.5	1.5	102
4	Rh ₂ Cl ₂ (CO) ₄	90	100	99.2	0.8	72
5	[Rh(COD)Cl] ₂	90	100	99.0	1.0	71

Toluène 40ml, Acrylate 100mmol, Substrat/Rh 500, Phosphine DPPB, P/Rh 10

Température 50°C, Pression 50 bar CO/H₂ 1/1

On se contentera de constater que vis à vis de la DPPB, la nature du précurseur importe peu. Ces résultats laissent supposer que, quel que soit le précurseur, on aboutit à une même espèce catalytique quand les conditions sont identiques.

En ce qui concerne la vitesse de formation de l'espèce catalytique, nous avons testé dans le tableau qui suit $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ que nous comparons à $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$. Il est vraisemblable que l'espèce catalytique se formera plus rapidement à partir de $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ qu'à partir de $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$.

Tableau 2.10 : Nature du précurseur

N°	Précurseur	t (min)	Conversion (%)	S Ald (%)	S Dihydro (%)	α/β
1	$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$	140	100	95.4	4.6	>200
6	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	140	100	96.0	4.0	>200

Toluène 40ml, Acrylate 100mmol, Substrat/Rh 500, Phosphine PPh_3 , P/Rh 10

Température 50°C, Pression 50 bar CO/H_2 1/1

Une nouvelle fois, nous ne constatons qu'une infime différence, ce qui laisse supposer que la formation de l'espèce catalytique est rapide.

II.2.3 Influence de la pression

Il était très surprenant de constater dans les essais de Yamashita, l'inversion de régiosélectivité en fonction de la pression. Ce comportement vis à vis de ce paramètre constitue, à notre avis, la clé de la compréhension du mécanisme. Nous avons donc cherché, dans un premier temps, à mettre ce phénomène en évidence.

Tableau 2.11 : Influence de la pression avec $\text{P}(\text{OPh})_3$

N°	Pression (bar)	T (°C)	t (min)	Conversion (%)	S Ald (%)	S Dihydro (%)	α/β
7	1	20	120	4	89.0	11.0	0
8	30	20	120	66	97.5	2.5	86

Toluène 40ml, Acrylate 100mmol, $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, Substrat/Rh 500, $\text{P}(\text{OPh})_3$, P/Rh 5

Température 20°C, CO/H_2 1/1

Ces résultats sont globalement en accord avec ceux de Yamashita. Nous décrivons ces essais dans le chapitre II.3 par le biais d'analyses infrarouge haute pression que nous avons

réalisées dans un autoclave équipé de l'instrumentation nécessaire. Nous verrons, en effet, que de telles différences ne peuvent s'expliquer que par des espèces catalytiques différentes.

II.2.4 Influence du rapport P/Rh

Nous avons voulu savoir si d'autres paramètres de la réaction, hormis la pression avaient une influence sur la régiosélectivité.

Tableau 2.12 : Influence de P/Rh avec PPh₃

N°	P/Rh	t (min)	Conversion (%)	S Ald (%)	S Dihydro(%)	α/β	FR (h ⁻¹)
1	10	140	100	95.4	4.6	>200	210
9	2	600	92.4	96.1	3.9	>200	46

Toluène 40ml, Acrylate 100mmol, Rh(acac)(CO)₂, Substrat/Rh 500, Phosphine PPh₃

Température 50°C, Pression 50 bar CO/H₂ 1/1

Nous pouvons constater qu'avec PPh₃, le paramètre P/Rh a une grande influence sur l'activité, faible sur la chimiosélectivité et non mesurable sur la régiosélectivité.

II.2.5 Influence de la température

Tableau 2.13 : Influence de la température avec PPh₃

N°	T (°C)	t (min)	Conversion(%)	S Ald (%)	S Dihydro(%)	α/β	FR (h ⁻¹)
9	50	600	92.4	96.1	3.9	>200	46
10	150	10	100	52.2	47.8	0.64	3000

Toluène 40ml, Acrylate 100mmol, Rh(acac)(CO)₂, Substrat/Rh 500, Phosphine PPh₃

P/Rh 2, Pression 50 bar CO/H₂ 1/1

Une élévation de température conduit à une diminution de la chimiosélectivité en aldéhydes et une diminution de la régiosélectivité en aldéhyde α . Ce comportement vis à vis de la température a également été mis en évidence par Tanaka avec la DPPB ainsi que par Yamashita avec P(OPh)₃.

II.2.6 Nature du substrat

Tableau 2.14 : Nature du substrat

N°	Substrat	t min	C%	Sald%	Sdihydro%	α/β
1	CH ₂ =CH-CO ₂ Me	140	100	95.4	4.6	>200
11	CH ₂ =CH-CO ₂ Et	165	100	93.5	6.5	137
12	CH ₂ =CH-CO ₂ But	150	100	95.6	4.4	140
13	CH ₂ =CH-CO ₂ (éthylhexyle)	150	100	93.4	6.6	63
14	CH ₂ =CH-CO ₂ (éthoxyéthyle)	240	100	86.5	13.5	62
15	CH ₃ -CH=CH-CO ₂ Me	360	100	43.8	56.2	77

Toluène 40ml, Acrylate 100mmol, Rh(acac)(CO)₂, Substrat/Rh 500

Phosphine PPh₃, P/Rh 10, Température 50°C, Pression 50 bar CO/H₂ 1/1

Le temps de réaction a été optimisé pour 100% de conversion

Pour les acrylates d'alkyles supérieurs, on remarquera un temps de réaction légèrement plus long par rapport à l'acrylate de méthyle, notamment pour l'acrylate d'éthyle.

Pour l'acrylate d'éthoxyéthyle, l'augmentation de la durée réactionnelle est telle qu'elle constitue une preuve de la participation de la fonction ester dans le mécanisme.

En ce qui concerne le crotonate de méthyle, l'observation principale est une très nette diminution de la chimiosélectivité en aldéhydes. Le produit majoritaire est en effet le produit d'hydrogénation. L'augmentation de la durée réactionnelle peut s'expliquer par le fait que le crotonate de méthyle est une oléfine interne, donc moins réactive.

II.3 HYPOTHESES MECANISTIQUES

Nous avons décrit dans le chapitre II.1 les essais de la littérature et dans le chapitre II.2 nos essais en commentant brièvement les aspects remarquables sans faire intervenir en détail le mécanisme de l'hydroformylation.

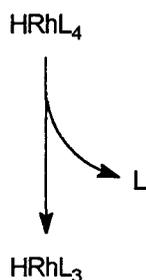
Dans ce chapitre, nous allons tenter d'harmoniser les hypothèses mécanistiques des différents auteurs afin de proposer un modèle réactionnel qui rendra compte de tous les résultats.

Dans un premier temps, nous détaillerons les étapes élémentaires du mécanisme sans faire intervenir la nature du ligand.

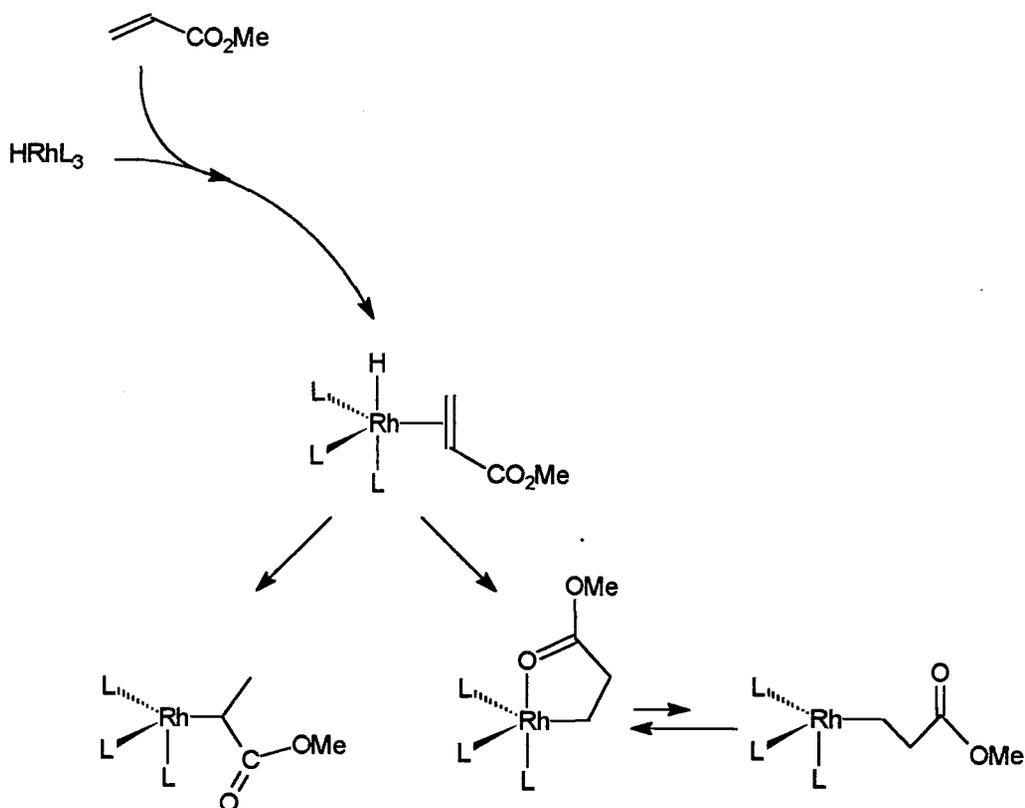
Ensuite, nous verrons l'influence de la nature du ligand sur ces étapes élémentaires, en détaillant successivement les trois catégories, c'est à dire PPh_3 pour les phosphines, la DPPB pour les diphosphines et P(OPh)_3 pour les phosphites.

II.3.1 Etapes élémentaires du cycle catalytique

Quel que soit le système utilisé, on peut raisonnablement supposer avoir à un moment donné HRhL_4 ($\text{L} = \text{CO}$ ou P) comme précurseur catalytique qui, par un mécanisme dissociatif, donnera HRhL_3 comme espèce catalytique.



L'acrylate peut alors former un complexe π oléfinique avec cette espèce sous-coordinée.



L'étape qui suit la formation du complexe oléfinique est l'insertion migratoire de l'hydrure pour former une espèce alkylrhodium et c'est à ce niveau que les acrylates ou plus généralement les esters α,β -insaturés ont un comportement radicalement différent de celui des autres oléfines :^(3,4,5,6,11)

- les polarités de l'acrylate $\text{CH}_2^{\delta+}=\text{CH}^{\delta-}-\text{CO}_2\text{Me}$ et de l'hydrure $\text{H}^{\delta-}-\text{Rh}^{\delta+}$ font que l'insertion est largement en faveur du produit ramifié contrairement à une oléfine classique.

- il y a accord dans la littérature pour reconnaître une participation de la fonction ester dans le mécanisme sous la forme d'une chélation pour donner des métallacycles à 5, 6 et 7 chaînons^(3,4,6,13). Dans le cas du produit d'insertion linéaire, nous avons un métallacycle à 5, donc une forte chélation par le groupement méthoxycarbonyle. Dans le cas du produit d'insertion ramifié, nous aurions un métallacycle à 4, donc une faible chélation voire pas de chélation.

Abatjoglou^(13a) ainsi que Deshpande et Chaudhari^(13b) pensent que, lors de l'hydroformylation de l'acétate de vinyle, la formation de métallacycles par chélation de la fonction ester au niveau des alkylrhodiums peut conduire à ce que l'insertion de CO soit fortement retardée. De plus, Abatjoglou indique que la nature de la fonction ester peut influencer sur la stabilité de ces métallacycles en considérant d'éventuelles gênes stériques.

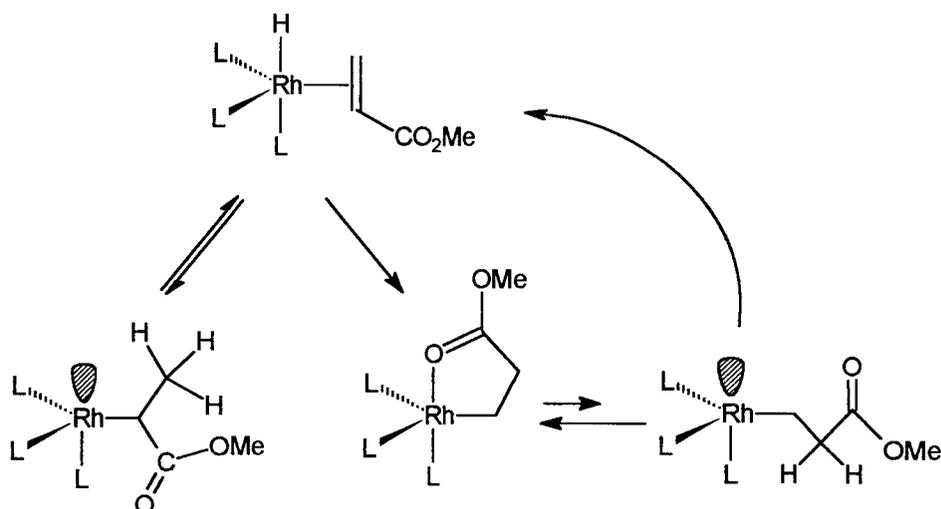
La chélation a pour effet de stabiliser une espèce en comblant un site de coordination vacant et donc de diminuer sa réactivité.^(6b)

Au niveau des alkylrhodiums, nous avons trois réactions en compétition :

- 1 - la β -élimination qui redonne le complexe π oléfinique
- 2 - l'addition oxydante de l'hydrogène qui conduit au produit d'hydrogénation
- 3 - l'insertion de CO pour former l'acylrhodium correspondant.

1 La β -élimination devrait se produire de façon prépondérante à partir du complexe ramifié, de par la présence de trois protons éliminables au lieu de deux dans le complexe d'insertion linéaire, mais surtout du fait de l'existence d'un site vacant indispensable à cette réaction.

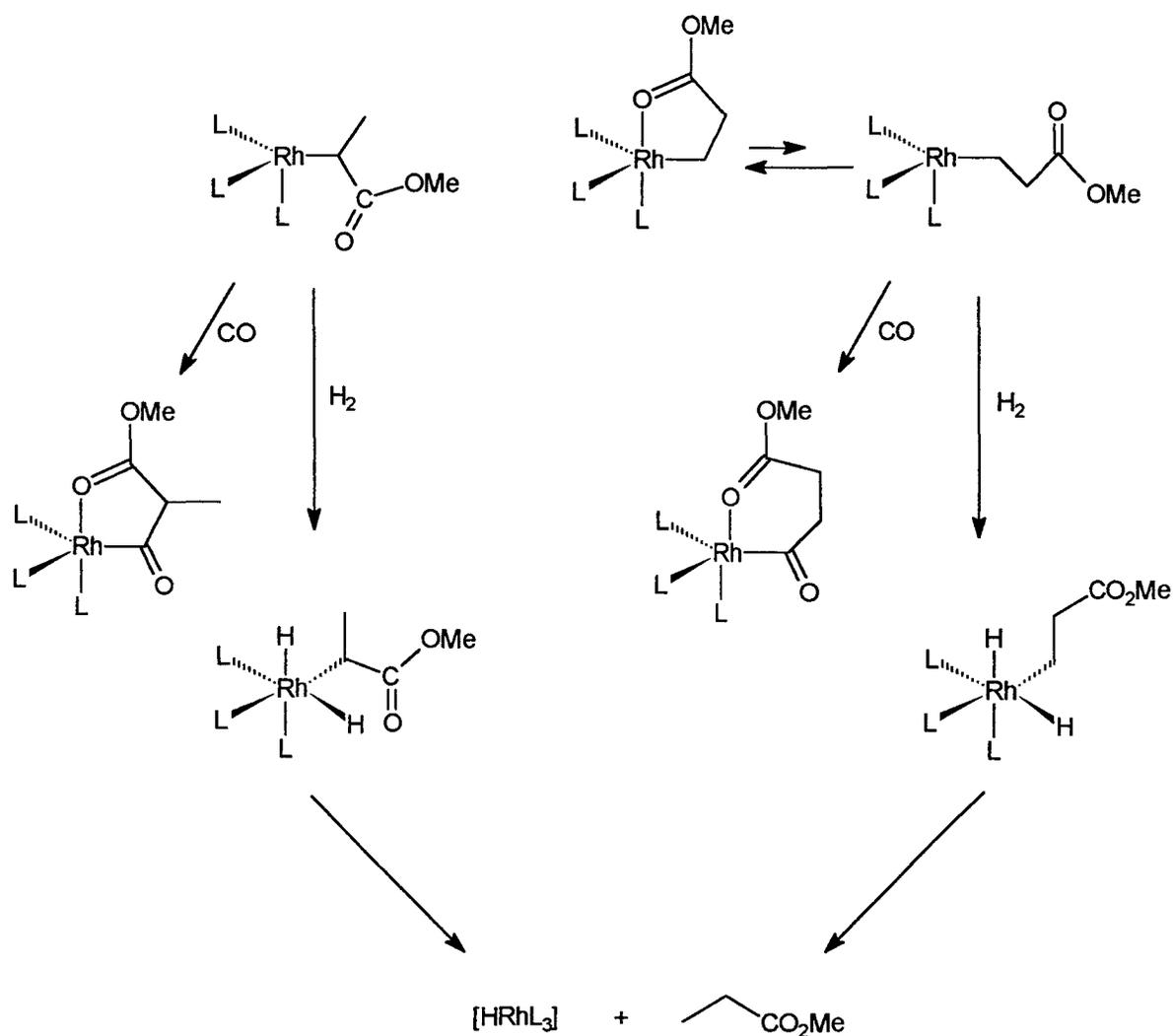
On notera , dans le cas du complexe linéaire, qu'en l'absence de chélation, la β -élimination serait favorisée. En effet, les deux protons susceptibles de s'éliminer sont dans ce cas en α de la fonction ester et se retrouvent activés. Cette activation se traduirait par une labilité accrue de ces protons.



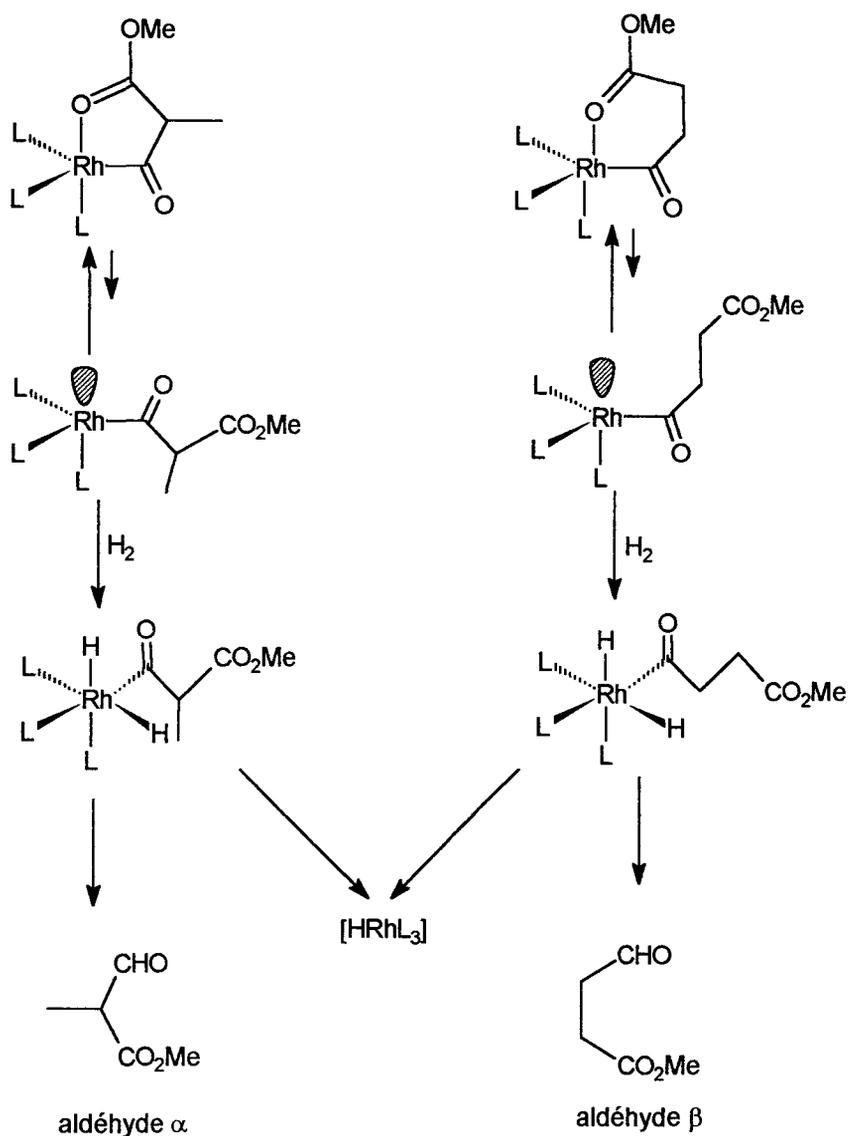
2 La cis addition oxydante de l'hydrogène nécessite un site de coordination vacant qui est présent dans le complexe ramifié. On peut penser raisonnablement que le produit d'hydrogénation provient majoritairement de ce complexe étant donné qu'il faudrait attendre, dans le cas du complexe linéaire une décomplexation préalable de la fonction ester.

3 L'insertion de CO qui correspond en fait à la migration du groupement alkyle (attaque nucléophile interne) sera favorisée dans le cas du complexe ramifié. En effet, l'absence de chélation fait que la mobilité du groupement alkyle est plus importante dans ce cas. De plus, l'insaturation au niveau de la coordination fait qu'une autre molécule de CO peut venir augmenter les chances d'insertion.

L'insertion de CO conduit à des acylrhodiums qui se présentent respectivement sous la forme d'un métallacycle à 5 chaînons pour le complexe ramifié et 6 chaînons pour le complexe linéaire.^(3,4,6)



Au stade des acylrhodiums, nous sommes en présence de deux métallacycles saturés coordinativement, donc stables. Ceci justifie le fait que certains auteurs^(6,13b) pensent que **l'addition oxydante de l'hydrogène sur l'acylrhodium est l'étape limitante cinétiquement**. Il faut en effet une décomplexation préalable de la fonction ester pour qu'elle se produise.



 représente un site de coordination vacant

Nous venons de voir que beaucoup d'arguments sont en faveur de la formation de l'aldéhyde α . Dans les parties qui vont suivre, nous verrons l'influence des différents ligands sur les étapes élémentaires de ce mécanisme.

Notre stratégie, pour chaque ligand, sera la suivante :

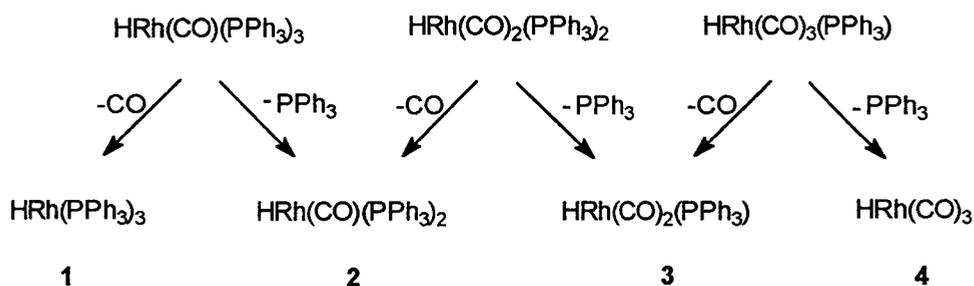
- déterminer l'espèce catalytique en fonction des conditions
- déterminer, dans le mécanisme, l'étape lente qui conditionne l'activité
- justifier les différents résultats expérimentaux obtenus.

II.3.2 Mécanisme avec PPh₃

Détermination de l'espèce catalytique :

Dans le cas de PPh₃, le précurseur catalytique donnera dans un premier temps HRh(CO)(PPh₃)₃, qui selon la pression appliquée évoluera en HRh(CO)₂(PPh₃)₂ voire HRh(CO)₃(PPh₃).

Après dissociation, on aura comme espèces catalytiques actives :



La dissociation de PPh₃ ou de CO dépend de la pression, de la température et du rapport P/Rh.

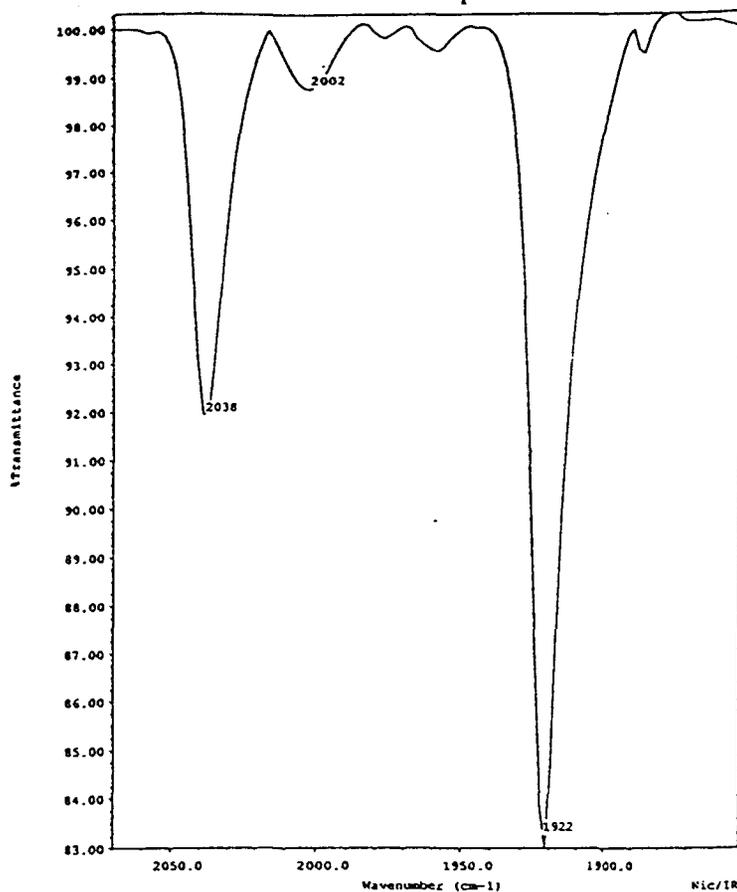
Pour connaître la nature du précurseur catalytique suivant les conditions, nous nous sommes intéressés à la caractérisation infrarouge *in situ* par l'intermédiaire de l'instrumentation haute pression dont nous disposons.

Nous allons décrire, dans un premier temps, HRh(CO)(PPh₃)₃ que nous avons caractérisé sous forme solide à l'aide d'une pastille de KBr (spectre 1).

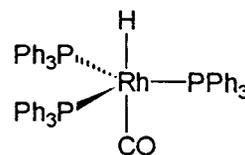
Nous avons observé ensuite le système Rh(acac)(CO)₂ + 5 PPh₃ sous 1 bar de CO/H₂ en solution dans le dichlorométhane (spectre 2).

Ce même système a finalement été observé sous différentes pressions de CO/H₂ et les modifications ont été comparées aux données de la littérature (spectres 3 et 4).

Spectre 1



Ce premier spectre IR a été réalisé sur $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ avec une pastille de KBr.



Pour ce composé, Wilkinson⁽¹⁴⁾ observe trois bandes en IR qu'il attribue à :

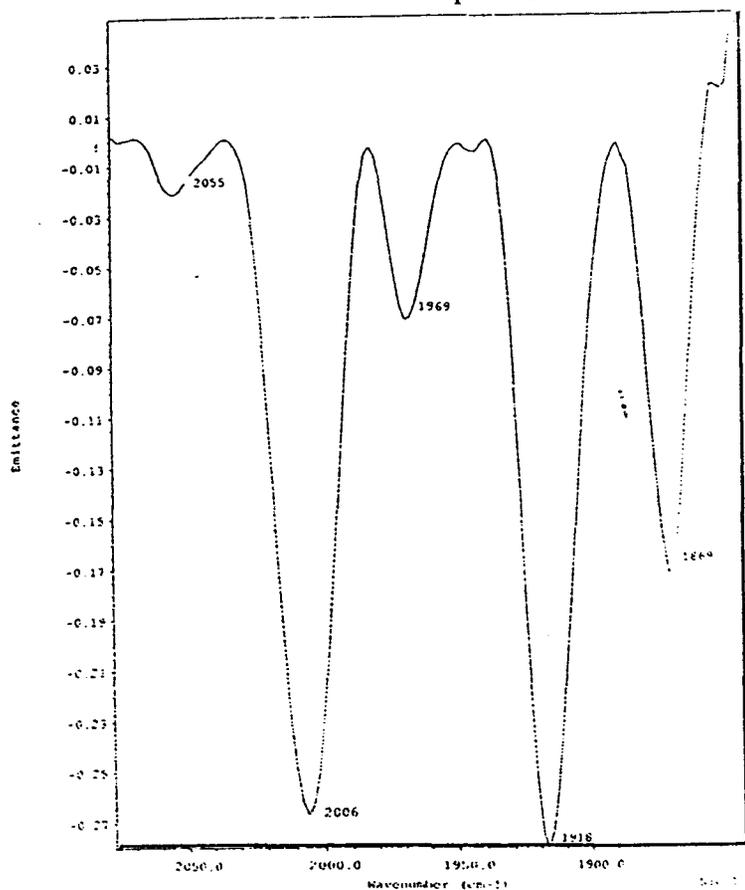
$$\nu_{\text{Rh-H}} : 2040 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CO}} : 2000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CO}} : 1920 \text{ cm}^{-1}$$

Le deuxième spectre que nous avons réalisé représente $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2 + 5 \text{ PPh}_3$ sous 1 bar de CO/H_2 .

Spectre 2

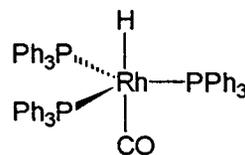


Vaska⁽¹⁵⁾ a observé en solution pour $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 2 bandes intenses qu'il attribue à :

$$\nu_{\text{Rh-H}} : 2004 \text{ cm}^{-1}$$

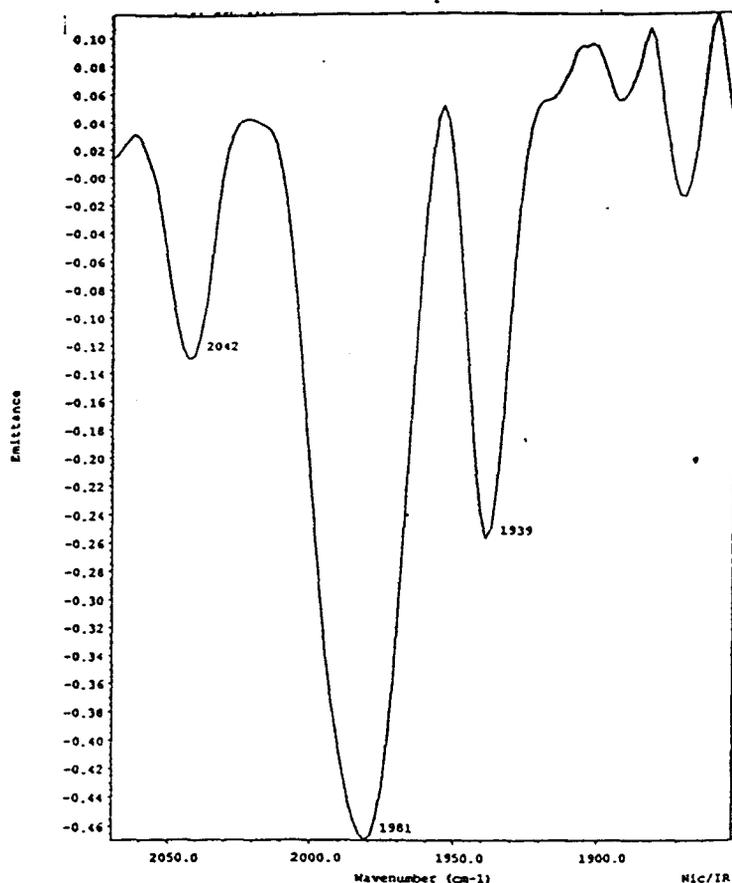
$$\nu_{\text{CO}} : 1926 \text{ cm}^{-1}$$

Dans notre cas, on peut dire que les bandes à 1918 et 2006 cm^{-1} correspondent bien à :



et que les autres bandes sont peut-être à attribuer à des formes dimériques de type $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_2$ ou autres.⁽¹⁴⁾

Spectre 3



Le spectre 3 représente la solution précédente soumise, cette fois, à une pression de 10 bar CO/H₂.

Moser⁽¹⁶⁾ a observé pour HRh(CO)₂(PPh₃)₂ sous 11 bar de CO/H₂ trois bandes :

$$\nu_{\text{Rh-H}} : 2039 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CO}} : 1981 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CO}} : 1937 \text{ cm}^{-1}$$

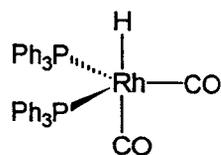
Wilkinson⁽¹⁴⁾ observe également trois bandes pour ce composé :

$$\nu_{\text{Rh-H}} : 2050 \text{ cm}^{-1}$$

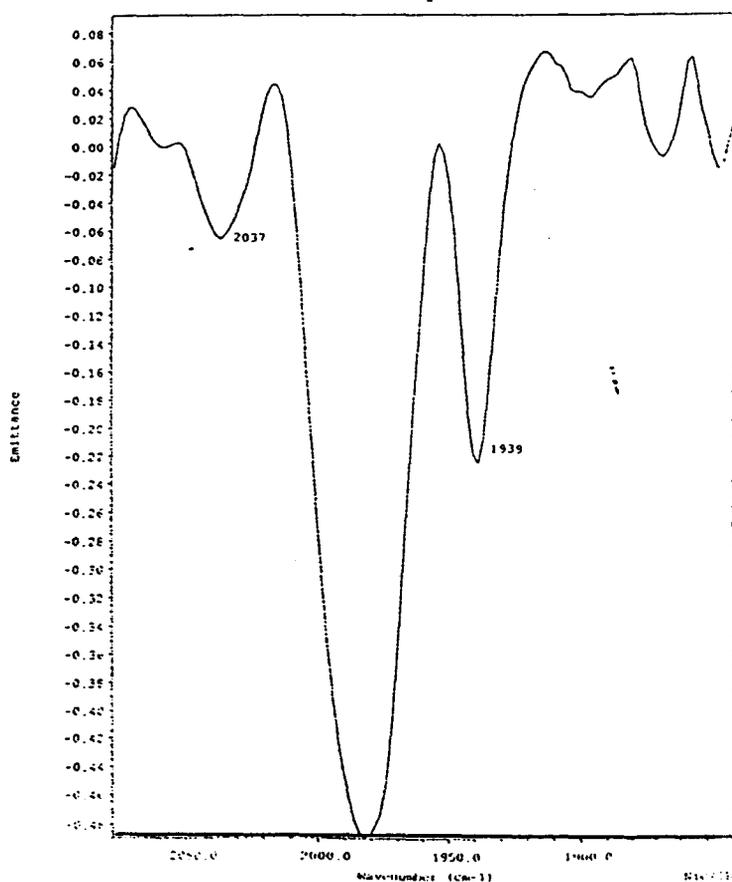
$$\nu_{\text{CO}} : 1980 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CO}} : 1942 \text{ cm}^{-1}$$

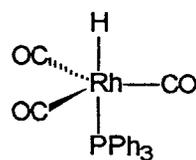
Il ne fait aucun doute que, dans notre cas, sous 10 bar de CO/H₂, nous avons bien :



Spectre 4



Morris⁽¹⁷⁾, ainsi que Pruett⁽¹⁸⁾, précisent que pour :



qu'ils obtiennent à haute pression, on n'observe qu'une bande très intense en IR correspondant à ν_{CO} à 1980 cm⁻¹.

Nous avons voulu voir si sous 30 bar (spectre 4) on observait ce composé et nous pouvons constater que l'on a toujours HRh(CO)₂(PPh₃)₂.

Il en va de même sous 50 bars.

Pour conclure sur cette étude, nous pouvons penser que sous une pression inférieure à 10 bars de CO/H₂, le précurseur catalytique sera HRh(CO)(PPh₃)₃ qui se dissociera en HRh(PPh₃)₃.

Pour une pression comprise entre 10 et 180 bar de CO/H₂ (180 bar est la pression minimale revendiquée dans le brevet de la BASF⁽²⁾ avec PPh₃), le précurseur catalytique sera HRh(CO)₂(PPh₃)₂ qui se dissociera en HRh(CO)(PPh₃)₂.

Pour une pression supérieure à 180 bar, nous aurons HRh(CO)₃(PPh₃) comme précurseur catalytique qui donnera HRh(CO)₂(PPh₃).

Détermination de l'étape limitante :

Pour l'étape limitante nous envisageons trois possibilités :

Au niveau des alkylrhodiums

1 - la réaction de β-élimination serait très rapide et redonnerait le complexe π oléfinique

2 - la réaction d'insertion de CO serait très lente du fait d'une éventuelle chélation

Au niveau des acylrhodiums

3 - la cis addition oxydante de l'hydrogène serait considérablement ralentie par la formation des métallacycles.

En ce qui concerne la formation de l'aldéhyde linéaire β, nous pensons que la réaction sera limitée par l'insertion de CO. En effet, la formation d'un métallacycle à 5 chaînons au niveau de l'alkylrhodium pourrait fortement ralentir cette réaction⁽¹³⁾.

L'aldéhyde ramifié α passe pour sa formation par un alkylrhodium vraisemblablement non chélaté présentant un site de coordination vacant. La β-élimination peut donc être très rapide. Cette réaction peut être ralentie si le site de coordination vacant est comblé par un ligand⁽⁵⁾. Or, un excès de ligand contribuerait également à ralentir la cis addition oxydante de l'hydrogène sur les acylrhodiums qui nécessite aussi un site vacant.

On peut donc raisonnablement penser que :

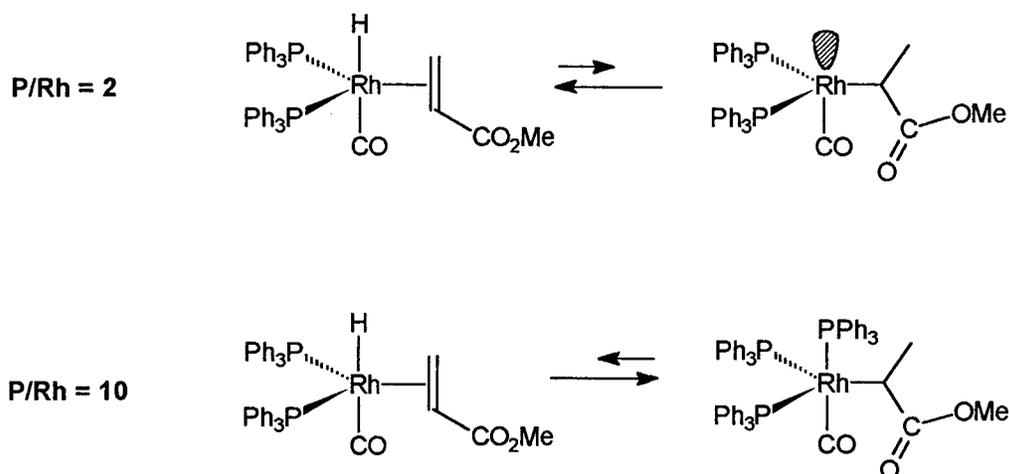
- pour un faible rapport P/Rh avec PPh₃, la β-élimination au niveau de l'alkylrhodium conduira à ralentir la formation de l'aldéhyde ramifié α

- pour un rapport P/Rh élevé, la β-élimination sera inhibée mais l'addition oxydante de l'hydrogène sera à son tour ralentie.

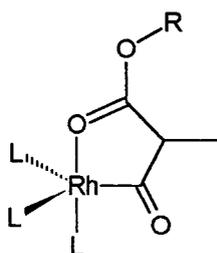
La vitesse réactionnelle optimale sera donc atteinte avec PPh₃ pour un rapport P/Rh ni trop faible, ni trop élevé.

Justification de ces hypothèses par les résultats expérimentaux :

Nos essais avec PPh₃ montrent que nous avons HRh(CO)(PPh₃)₂ comme espèce catalytique, ce qui, avec un rapport P/Rh de 2, conduit à avoir également la vitesse réactionnelle limitée par la β-élimination. Par contre, il est possible qu'avec un rapport P/Rh de 10, l'addition oxydante de l'hydrogène sur l'acylrhodium devienne l'étape limitante.



Les différents substrats que nous avons testés montrent clairement la participation de la fonction ester dans le mécanisme. Nous venons de supposer qu'un rapport P/Rh de 10 avec PPh₃ pouvait conduire à avoir l'addition oxydante de l'hydrogène sur les acylrhodiums comme étape limitante, donc si l'on considère l'acylrhodium ramifié :

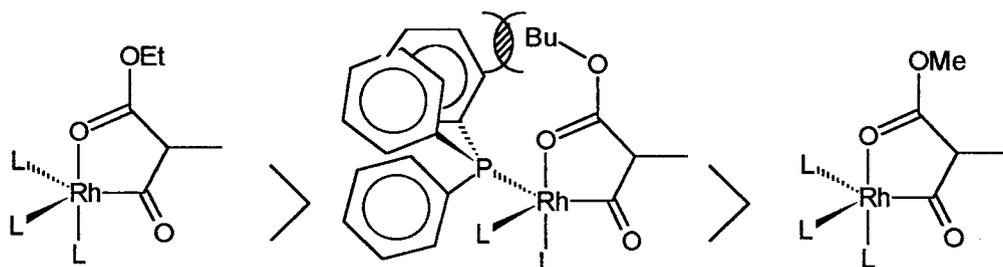


Il n'est pas interdit de penser que l'aptitude de la fonction ester à former des chélates dépend, par effet inductif, de la nature du groupement alkyle R. Cet effet inductif augmente avec la longueur de la chaîne alkyle, c'est pourquoi on observe une vitesse réactionnelle légèrement plus lente pour l'acrylate d'éthyle comparativement à l'acrylate de méthyle.

Cependant, pour les acrylates supérieurs à l'éthyle, la taille de la chaîne alkyle pourrait conduire à avoir des gênes stériques avec les autres ligands quand on a la forme chélatée. Ce phénomène viendrait contrebalancer l'augmentation de l'effet inductif.

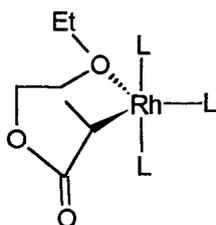
Il faut rappeler que la nature de la fonction ester peut engendrer des gênes stériques avec les intermédiaires catalytiques quand nous avons la forme chélatée^(13a).

C'est pourquoi, en tenant compte des effets inductifs et des gênes stériques éventuelles, il est possible de classer la stabilité relative des métallacycles selon :



La vitesse réactionnelle sera inversement proportionnelle à cette stabilité relative

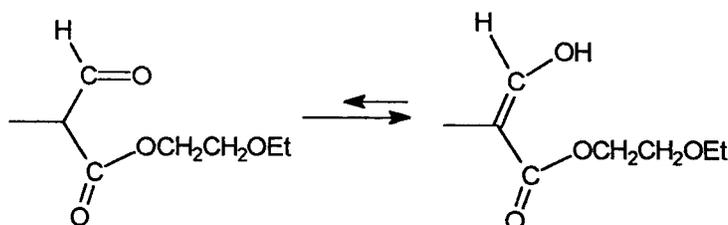
L'acrylate d'éthoxyéthyle est particulier dans le sens où il peut déjà former un chélate au niveau de l'alkylrhodium ramifié :



Ce qui provoque un ralentissement considérable de la réaction puisqu'une espèce chélatée est plus stable, donc moins réactive, qu'une espèce non chélatée. Dans ce cas, l'étape cinétiquement déterminante pourrait être l'insertion de CO. On observe, cependant, une augmentation exponentielle de la vitesse réactionnelle au cours du temps. Cette observation a été faite pour d'autres substrats mais dans des proportions très inférieures.

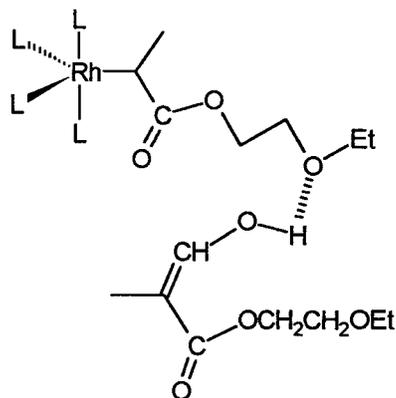
C'est à ce niveau qu'il nous faut préciser que le produit formé majoritairement, l' α -formylpropionate d'alkyle, prédomine sous sa forme énolique, et cela quel que soit l'acrylate testé. L'équilibre aldéhyde-énol a été mis en évidence par de nombreux auteurs et nous-mêmes par RMN ^1H .^(5,6)

Ce qui donne pour l'acrylate d'éthoxyéthyle, l'équilibre suivant :

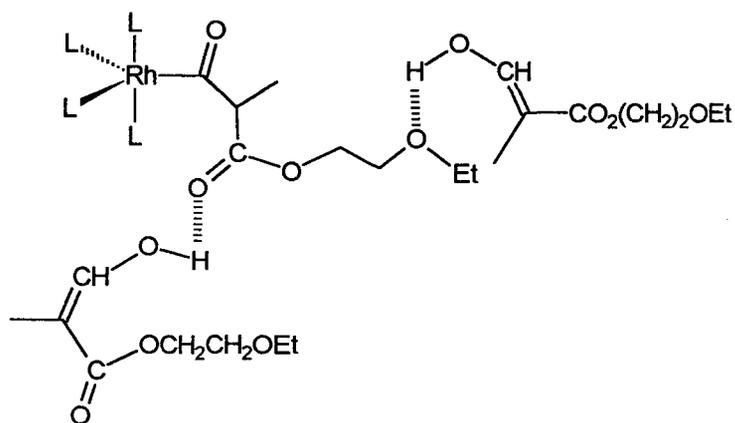


L'énol est majoritaire car il est stabilisé par conjugaison avec la fonction ester. (On peut noter, à ce propos, que pour l'aldéhyde linéaire, la forme énolique n'a jamais été observée.)

Cet énol pourrait venir former une liaison hydrogène avec l'alkylrhodium dans un premier temps :



Et dans un deuxième temps, avec l'acylrhodium :



Ces liaisons hydrogènes permettraient donc d'éviter la formation de chélates, ce qui provoquerait une augmentation croissante de la vitesse réactionnelle au cours de l'avancement de la réaction (c'est à dire avec une augmentation de la concentration en éno).

Abatjoglou⁽¹³⁾ a montré que l'utilisation de solvants coordinants (DMF, DMSO) permettait dans le cas de substrats chélatants d'avoir de très grandes augmentations de vitesse réactionnelle comparativement à des solvants non coordinants. Son hypothèse est que dans de tels solvants, il n'y a plus formation de métallacycles au niveau des alkylrhodiums et que l'insertion de CO est, de ce fait, favorisée. Dans le cas du 1-hexène, ce phénomène n'a pas été observé.

Les liaisons hydrogène que nous supposons responsables de l'augmentation d'activité dans le cas de l'acrylate d'éthoxyéthyle pourraient être considérées comme l'illustration d'un effet de solvant.

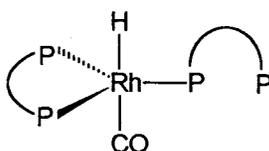
L'hypothèse que nous venons d'émettre est essentielle. Nous venons de supposer, en effet, que les liaisons hydrogènes permettraient d'augmenter l'activité en inhibant la chélation de la fonction ester. Notre objectif étant, par la suite, de nous intéresser aux systèmes biphasiques et notamment en phase aqueuse, cette remarque sur les liaisons hydrogènes pourrait avoir toute son importance.

II.3.3 Mécanisme avec la DPPB

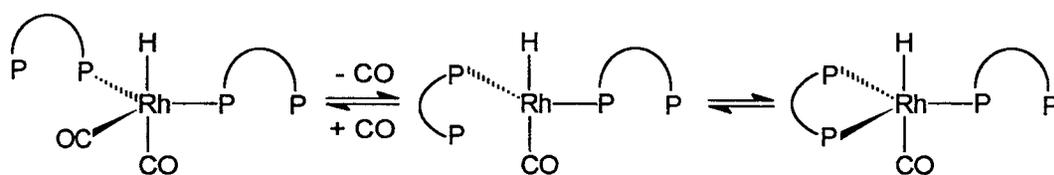
Détermination de l'espèce catalytique :

Les différences entre la DPPB et PPh_3 sont pour la DPPB un angle de cône légèrement plus petit, un caractère σ donneur un peu plus fort mais surtout l'aptitude à former des chélates, de par la présence des deux atomes de phosphore.

L'hypothèse de Drenth⁽⁴⁾ précise que pour les systèmes Rh/diphosphines ou Rh/ PPh_3 /diphosphines utilisés pour l'hydroformylation de substrats chélatants, il est nécessaire d'avoir au moins trois phosphores dans la sphère de coordination du métal pour obtenir la vitesse réactionnelle maximale. Nous pouvons donc supposer que le précurseur catalytique avec la DPPB a la structure suivante :



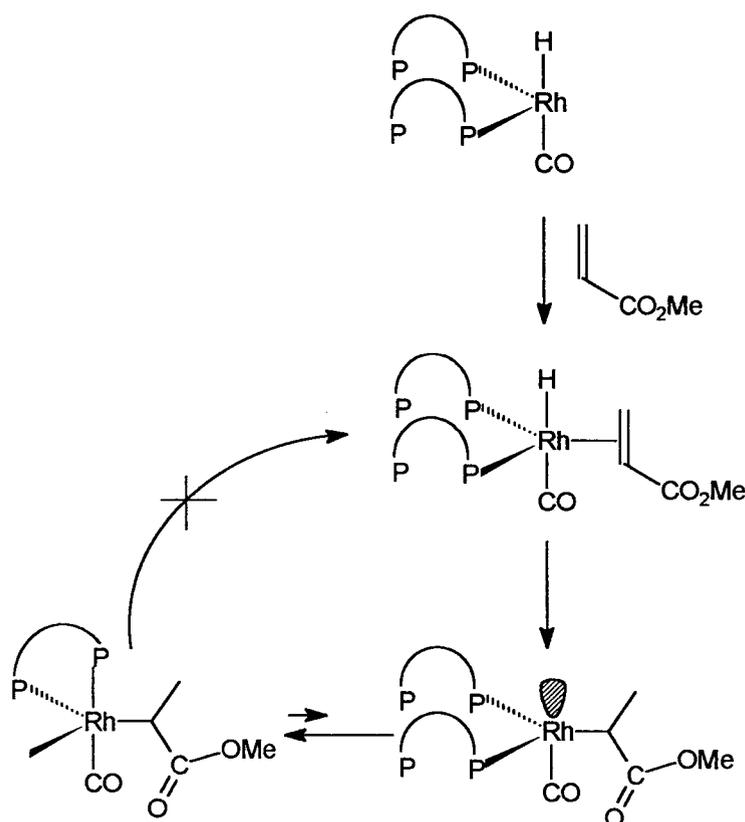
Ce précurseur, après dissociation, permet toujours d'avoir 3 phosphores au voisinage du centre métallique. De même, selon la pression, le précurseur présumé peut s'enrichir en CO et conduire à la même espèce catalytique après dissociation :



Espèce catalytique

Détermination de l'étape limitante :

L'espèce catalytique ci-dessus peut former un complexe π oléfinique avec l'acrylate. Après l'insertion migratoire de l'hydruire, la chélation par la diphosphine permet de combler le site vacant indispensable à la β -élimination.



La conséquence de cette chélation est que, comparativement à PPh_3 , un faible rapport P/Rh avec la DPPB est suffisant pour inhiber la réaction de β -élimination. La vitesse réactionnelle n'est donc pas limitée dans ce cas par cette réaction mais vraisemblablement par l'addition oxydante de l'hydrogène sur l'acylrhodium en ce qui concerne la formation de l'aldéhyde ramifié.

Justification des résultats expérimentaux :

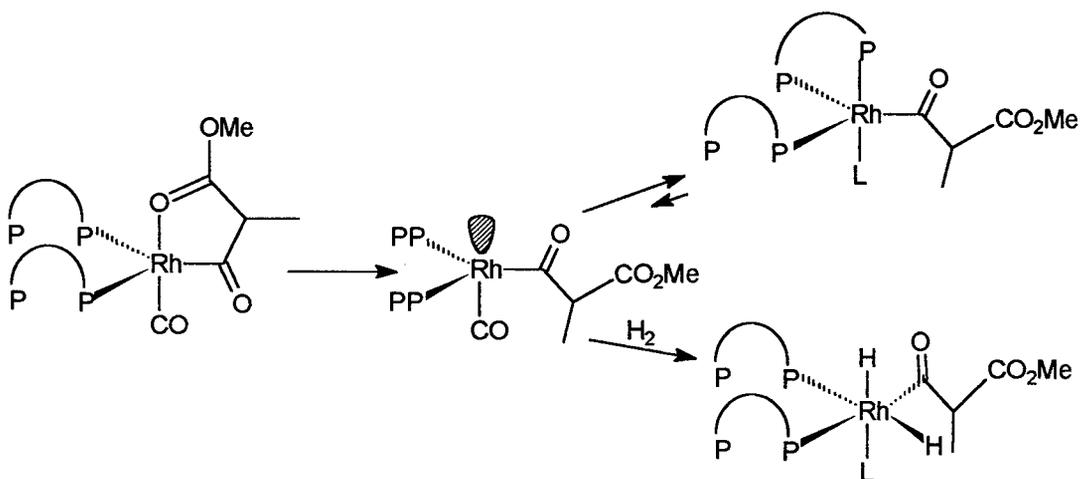
Il nous paraît intéressant de poursuivre notre réflexion en utilisant les résultats de Tanaka (cf. tableau 2.1).

Le pouvoir chélatant des diphosphines est dans l'ordre décroissant :^(3,5)

(diphénylphosphino est remplacé par dpp)

1,2-bis(dpp)éthane > 1,3-bis(dpp)propane > 1,4-bis(dpp)butane > 1,5-bis(dpp)pentane

Plus le pouvoir chélatant est fort, plus l'activité diminue, tout en restant bien supérieure à celle obtenue avec PPh_3 . L'explication est que la chélation par le groupement ester au niveau des acylrhodiums est remplacée par une chélation, plus forte, par la diphosphine. La conséquence est un ralentissement de l'addition oxydante de l'hydrogène sur ces acylrhodiums.



Quand le pouvoir chélatant devient trop faible, les résultats redeviennent similaires à ceux observés avec PPh_3 .

L'augmentation de la "basicité" de la diphosphine aurait selon nos hypothèses des effets antagonistes. Elle permettrait de favoriser l'addition oxydante de l'hydrogène en enrichissant le centre métallique en électrons mais elle augmenterait également le pouvoir chélatant de la diphosphine. Cela pourrait expliquer les résultats obtenus par Tanaka quand il utilise $[(\text{Cyclohexyl})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2]_2$ à la place de la DPPB (cf. tableau 2.1).

II.3.4 Mécanisme avec le phosphite de triphényle

Détermination de l'espèce catalytique

Le phosphite de triphényle se distingue de PPh_3 par un angle de cône légèrement plus petit mais surtout par un caractère σ donneur plus faible et une acidité π (caractère π accepteur) plus importante. Ceci se traduit par un pouvoir coordinant plus faible que la triphénylphosphine.

Au niveau des précurseurs catalytiques, on aura donc des espèces plus riches en CO que celles que l'on obtiendrait avec PPh_3 dans des conditions identiques.

On peut noter que Van Leeuwen a observé dans des conditions douces des espèces telles que $\text{HRh}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OPh})_2(\text{O}-o\text{-tbuPh})]$, complexe qui nécessiterait pour sa formation de grandes pressions avec l'homologue phosphiné.

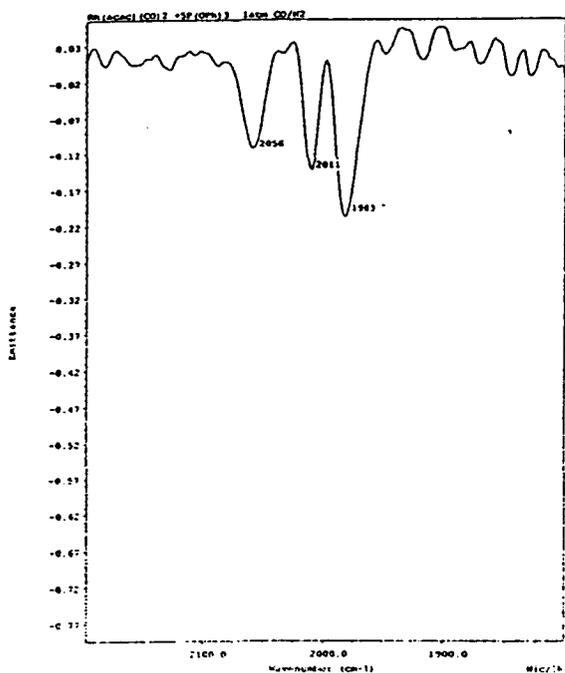
On peut donc raisonnablement penser que :

- à basse pression, nous aurons $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}(\text{OPh})_3)_3$ qui se dissociera en $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}(\text{OPh})_3)_2$ (et non en $\text{HRh}(\text{P}(\text{OPh})_3)_3$ comme dans le cas de PPh_3)

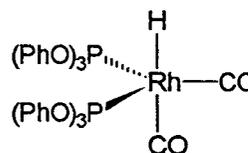
- à haute pression, nous aurons $\text{HRh}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OPh})_3)$ qui se dissociera en $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OPh})_3)$.

C'est une nouvelle fois par l'intermédiaire de infrarouge haute pression que nous allons tenter de justifier ces propos.

Spectre 1



Ce premier spectre a été réalisé avec le système $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2 + 5 \text{P}(\text{OPh})_3$ en solution dans le dichlorométhane sous 1 bar de CO/H_2 et à 20°C . Par analogie avec le spectre avec PPh_3 sous 10 bar, on peut supposer être en présence de $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OPh})_3)_2$:



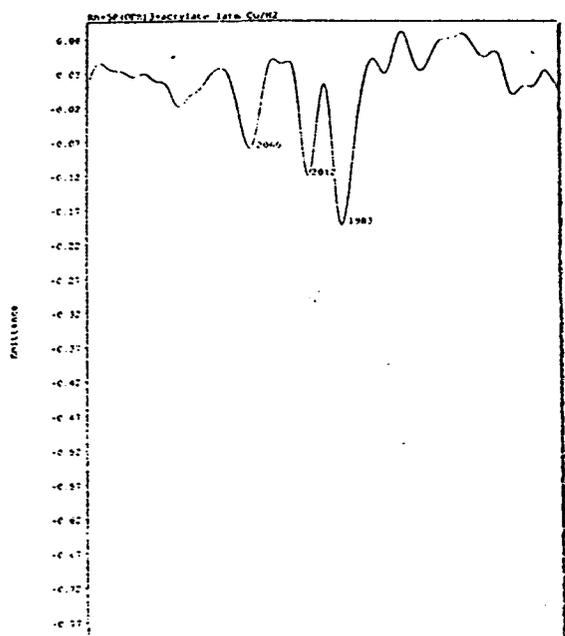
$\nu_{\text{Rh-H}}$: 2058 au lieu de 2042 cm^{-1} avec PPh_3

ν_{CO} : 2011 " " 1981 cm^{-1} " "

ν_{CO} : 1983 " " 1938 cm^{-1} " "

Il semblerait donc qu'à basse pression on observe avec $\text{P}(\text{OPh})_3$ des espèces plus riches en CO qu'avec PPh_3

Spectre 2

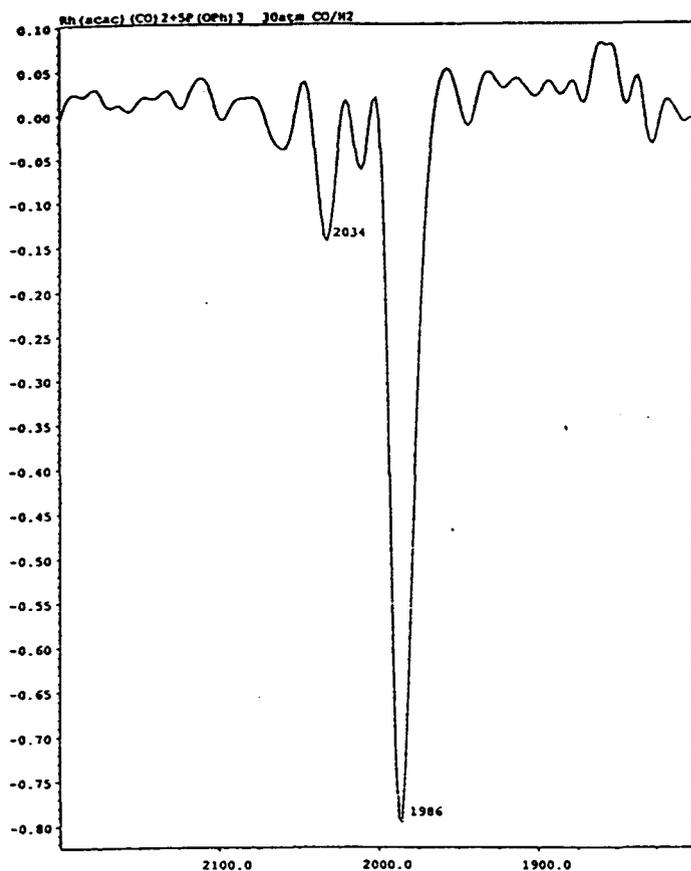


Le spectre ci-contre représente la solution précédente dans laquelle on a ajouté l'acrylate de méthyle et après 2h de réaction à 20°C .

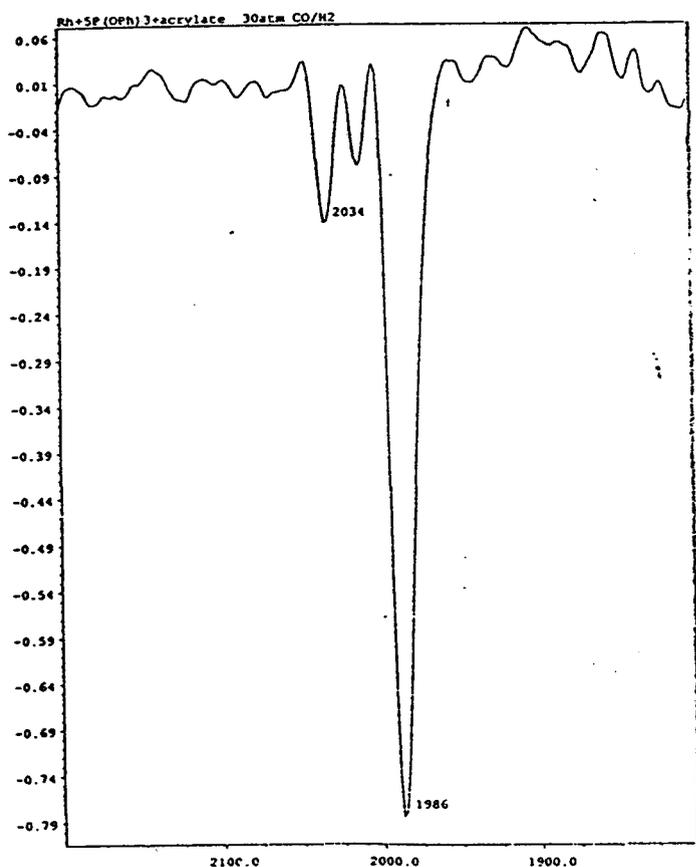
On remarquera qu'il n'y a presque pas de modifications dans la région étudiée par rapport au spectre sans acrylate.

L'analyse chromatographique du milieu réactionnel après 2h de réaction montre que dans ces conditions on n'obtient que l'aldéhyde linéaire β et le produit d'hydrogénation.

Spectre 3

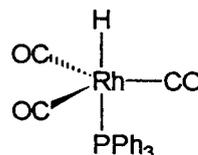


Spectre 4



Nous avons soumis, pour ce troisième spectre, une solution de $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2 + 5 \text{P}(\text{OPh})_3$ dans le dichlorométhane, à une pression de 30 bar de CO/H_2 . On remarquera que l'on n'observe plus qu'une seule bande CO très intense à 1986 cm^{-1} . Cette bande unique est une caractéristique d'un métal pentacoordiné de géométrie bipyramide triangulaire avec 3 CO équatoriaux.⁽²¹⁾

Cette caractéristique se retrouve dans :



observé par Morris⁽¹⁷⁾ et Pruett⁽¹⁸⁾.

La disparition de la bande Rh-H s'explique par le fait que son intensité dépend de la polarisation de cette liaison. En effet, plus le nombre de CO est important, plus cette liaison est faible. La bande Rh-H se trouve donc déplacé vers des nombres d'ondes de plus en plus élevés et avec une intensité de plus en plus faible.⁽²²⁾

La faible bande à 2034 cm^{-1} n'est donc pas attribuable à Rh-H mais c'est certainement la vibration symétrique des 3 CO. On peut déterminer, dans ce cas, l'angle existant entre 2 CO par la relation :⁽²²⁾

$$\frac{I(\text{sym})}{I(\text{asym})} = \cotg^2 \theta, \quad \theta \text{ est ici égal à } 115^\circ \text{ ce qui est proche des } 120^\circ \text{ attendus}$$

Le spectre 4 ci-contre avec acrylate et après 2h de réaction montre une nouvelle fois que notre étude est représentative d'un système catalytique dynamique puisqu'il n'y a pas de différences avec le spectre 3. L'analyse chromatographique n'a montré, pour cette solution, que l'aldéhyde α .

Cette étude a donc permis de confirmer que pour une même pression, les espèces catalytiques paraissent plus riches en CO avec $P(OPh)_3$ qu'avec PPh_3 .

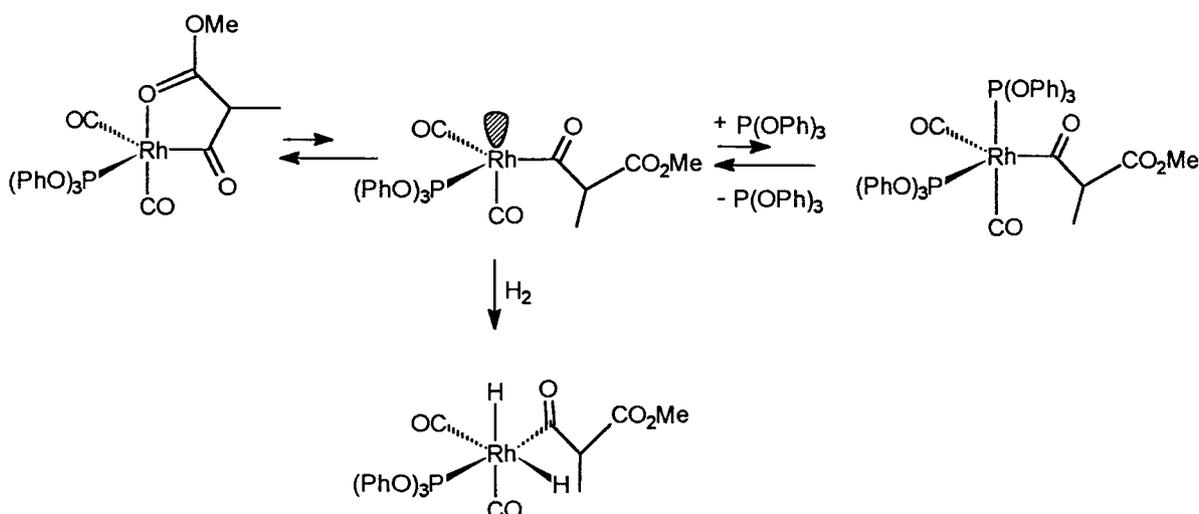
Détermination de l'étape limitante :

Il nous faut choisir entre la réaction de β -élimination et l'addition oxydante de l'hydrogène sur les acylrhodiums pour l'étape limitante.

La réaction de β -élimination suppose un transfert électronique des orbitales d occupées du métal dans la σ^* vacante de la liaison C-H⁽²³⁾. Ce transfert déstabilise la liaison C-H puisqu'il contribue à peupler une orbitale antiliante.

La β -élimination est donc facilitée quand le centre métallique est riche en électrons. Par analogie, plus le centre métallique est basique (riche en e^-), plus il est susceptible d'arracher un proton qui se trouve dans sa sphère de coordination. Comparativement à la triphénylphosphine, le phosphite de triphényle, de par son caractère σ donneur plus faible et l'acidité π plus importante, va appauvrir le centre métallique en électrons et défavoriser de ce fait la réaction de β -élimination. La vitesse réactionnelle sera donc vraisemblablement limitée par l'addition oxydante de l'hydrogène sur les acylrhodiums.

Ainsi, nous sommes, pour des raisons différentes, dans un cas similaire à la DPPB en ce qui concerne la nature de l'étape limitante. Néanmoins, la vitesse réactionnelle avec le phosphite de triphényle est nettement plus rapide. Les raisons sont, d'une part, que ce ligand a un pouvoir coordinant plus faible et, d'autre part, que les complexes présents sont plus riches en CO. Cela se traduirait, comparativement aux autres ligands, par un équilibre dissociatif, au niveau des acylrhodiums, nettement en faveur d'une espèce présentant un site vacant comparativement aux autres ligands.



Justification des résultats expérimentaux :

Le brevet Shell sur les phosphites illustre bien l'hypothèse de l'addition oxydante de l'hydrogène comme étape limitante. En effet, on constate que, quand on augmente le rapport P/Rh, la vitesse réactionnelle diminue, ce qui est en accord avec le fait que cet excès de ligand pourrait venir combler les sites en cis vacants nécessaires à l'addition oxydante de l'hydrogène.

En ce qui concerne les résultats de Yamashita, nous pensons qu'ils sont en grandes parties justifiés par le biais des analyses infrarouge que nous avons réalisées. En effet, Yamashita expliquait l'inversion de régiosélectivité en fonction de la pression en invoquant des espèces catalytiques différentes, plus ou moins riches en CO.

II.4 CONCLUSION SUR LES MILIEUX HOMOGENES

Les hypothèses que nous avons faites, dans ce chapitre consacré aux milieux homogènes, sont en partie justifiées par la littérature, les faits expérimentaux et les analyses infrarouge.

Elles nous permettent de mieux comprendre le mécanisme d'hydroformylation de l'acrylate de méthyle.

Le nouveau système catalytique recyclable que nous nous proposons d'élaborer dans les chapitres à venir, devra pour être efficace répondre à un certains nombres de critères qui découlent de ces hypothèses.

Ces critères sont les suivants :

- inhiber la chélation par la fonction ester
- favoriser l'addition oxydante de l'hydrogène sur les acylrhodiums
- être capable d'engendrer facilement des espèces catalytiques riches en CO.

Si le système catalytique que nous envisagerons répond à ces critères, nous aurons alors un système actif, chimiosélectif et régiosélectif en aldéhyde α .

II.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) C. Botteghi, R. Ganzerla, M. Lenarda, G. Moretti
J. Mol. Catal. 40, 1987, 129
- (2) DE 2643205
- (3) M. Matsumoto, M. Tamura
J. Mol. Catal. 16, 1982, 195
- (4) W. Drenth
J. Mol. Catal. 24, 1984, 77
- (5) M. Tanaka, T. Hayashi, I. Ogata
Bull. Chem. Soc. Jpn 50, 1977, 2351
- (6) a) H. Alper, J.Q. Zhou
J. Org. Chem. 57, 1992, 3729
b) C.W. Lee, H. Alper
J. Org. Chem. 60, 1995, 499
- (7) D. Neibecker, R. Réau
Angew. Chem. Int.Ed. Engl. 28, 1989, 500
- (8) F. Mathey, F. Mercier, C. Charrier
J. Am. Chem.Soc. 103, 1981, 4595
- (9) EP 0306094
- (10) A.M. Trzeciak, J.J. Ziolkowski
J. Mol. Catal. 43, 1987, 15
- (11) H. Yamashita, B.L. Roan, T. Sakakura, M. Tanaka
J. Mol. Catal. 81, 1993, 255
- (12) T.J. Kwok, D.J. Wink
Organometallics 12, 1993, 1954
- (13) a) A.G. Abatjoglou, D. Bryant, L.C. Desposito
J. Mol. Catal. 18, 1983, 381
b) R.M. Deshpande, R.V. Chaudhari
J. Mol. Catal. 57, 1989, 177
- (14) a) J.A. Osborn, G. Wilkinson, J.F. Young
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1965, 17
b) M.C. Baird, J.T. Mague, J.A. Osborn, G. Wilkinson
J. Chem. Soc., A, 1967, 1347
c) D. Evans, G. Yagupsky, G. Wilkinson

J. Chem. Soc., A, **1968**, 2660

- d) D. Evans, J.A. Osborn, G. Wilkinson
J. Chem. Soc., A, **1968**, 3133
 - e) G. Yagupsky, C.K. Brown, G. Wilkinson
J. Chem. Soc., A, **1970**, 1392
 - f) C.K. Brown, G. Wilkinson
J. Chem. Soc., A, **1970**, 2753
- (15) a) L. Vaska
J. Am. Chem.Soc. **88**, **1966**, 4100
- b) S.S. Bath, L. Vaska
J. Am. Chem.Soc. **85**, **1963**, 3500
- (16) W.R. Moser, C.J. Papile, R.A. Duwell, S.J. Weininger
J. Mol. Catal. **41**, **1987**, 271
- (17) D.E. Morris, H.B. Tinker
Chemtech, **2**, **1972**, 554
- (18) R.L. Pruett, J.A. Smith
J. Org. Chem **34**, **1969**, 327
- (19) C.A. Tolman
Chemical Reviews , **77**, **1977**, 3
- (20) T. Jongsma, G. Challa, P.W.N.M. Van Leeuwen
J. Organomet. Chem. **421**, **1991**, 121
- (21) J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton, R.G. Finke
Principles and Applications of
Organotransition Metal Chemistry
University sciences Books, **1987**
- (22) F.A. Cotton
Chemical Applications of Group Theory
Wiley Interscience, New York, **1967**
- (23) F. Mathey, A. Sevin
Introduction à la Chimie Moléculaire
des Elements de Transition
Ellipses, **1991**

III HYDROFORMYLATION DE L'ACRYLATE DE METHYLE **EN MILIEU BIPHASIQUE**

III.1 CHOIX DE LA METHODE DE RECYCLAGE

La recyclabilité ne doit pas se faire aux dépens des autres critères que sont la chimiosélectivité, la régiosélectivité et l'activité. C'est en gardant à l'esprit cette condition que nous avons étudié les différents concepts de recyclage.

L'hétérogénéisation des systèmes homogènes peut se faire selon trois grands principes :

- par greffage du catalyseur homogène sur des polymères ou des supports minéraux⁽¹⁾. Cette technique a fait l'objet de nombreuses recherches mais il ressort que l'on observe fréquemment un lessivage du catalyseur.

- par l'utilisation de la catalyse en phase liquide supportée⁽¹⁾. Cette méthode consiste à déposer des catalyseurs homogènes dans un support minéral poreux en présence d'un liquide à haut point d'ébullition, généralement la triphénylphosphine fondue. Le substrat et les produits de la réaction se trouvent en phase gazeuse. Ces systèmes catalytiques sont très complexes à mettre en oeuvre et sont généralement moins sélectifs que leurs homologues homogènes. Ils sont, de plus, de par l'utilisation d'une phase gazeuse, réservés à une gamme étroite de substrats.

- par l'utilisation de la catalyse biphasique. Le catalyseur peut être contenu dans une phase aqueuse⁽²⁾, alcoolique⁽³⁾, fluorée⁽⁴⁾ ou constituer une phase de sels fondus⁽⁵⁾. Le substrat et les produits se trouvent dans une phase organique non miscible avec la phase catalytique.

Pour des considérations économiques et environnementales, l'utilisation d'une phase aqueuse constitue la solution la plus attractive. Ce sont ces systèmes (phase aqueuse - phase organique) qui ont été le plus étudiés grâce au succès, notamment, de l'industrialisation par la société Hoechst du procédé Ruhrchemie - Rhône Poulenc d'hydroformylation du propylène en butyraldéhyde.⁽⁶⁾

Dans ce procédé, le rhodium est maintenu en phase aqueuse grâce à l'équivalent

hydrosoluble de la triphénylphosphine, la triphénylphosphine trisulfonée (TPPTS)⁽²⁾. Après 10 ans d'exploitation et une production actuelle de 300000 t/an de butyraldéhyde, les quantités de rhodium perdues peuvent être considérées comme négligeables (2kg de Rh en 10 ans).⁽⁶⁾

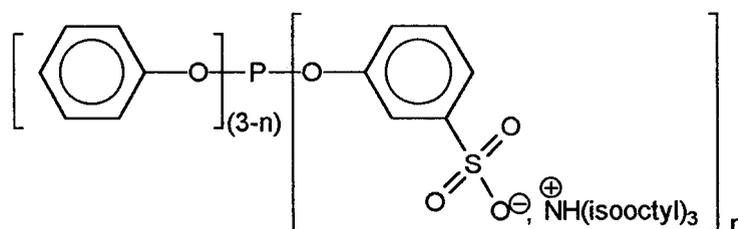
La chimiosélectivité et la régiosélectivité sont tout à fait similaires à celles obtenues en milieu homogène mais l'activité est nettement inférieure tout en restant à un niveau industrialisable. De nouvelles phosphines hydrosolubles, qui conduisent à des activités beaucoup plus grandes avec le propylène, ont été développées en laboratoire.⁽⁷⁾

Le procédé d'hydroformylation du propylène en milieu biphasique est l'illustration d'une transposition directe d'une réaction homogène en système biphasique. C'est donc également vers une transposition simple que nous nous sommes dirigés dans un premier temps.

III.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

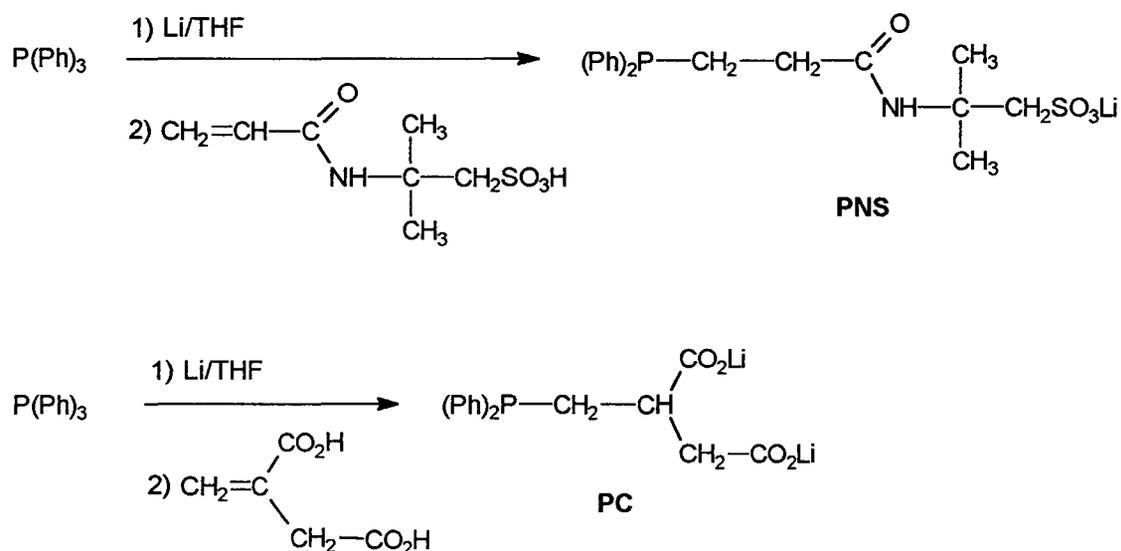
III.2.1 Choix du système catalytique

L'hydroformylation de l'acrylate de méthyle en milieu homogène nous a appris que le phosphite de triphényle était le ligand qui permettait d'avoir le système catalytique le plus actif. Néanmoins, l'utilisation d'une version hydrosoluble de ce ligand est difficilement envisageable car la liaison phosphore-oxygène n'est pas stable en présence d'eau. Il faut toutefois signaler que B. Fell a récemment décrit un phosphite hydrosoluble qui ne se décompose qu'après 24 heures à 70°C en présence d'eau.⁽⁸⁾



Dans les mêmes conditions, le phosphite de triphényle est totalement dégradé en 3 heures.

Nous avons donc testé les homologues hydrosolubles de la triphénylphosphine, c'est à dire la triphénylphosphine monosulfonée (TPPMS) et trisulfonée (TPPTS) et l'homologue hydrosoluble de la DPPB : La 1,4-bis(diphénylphosphino)butane tétrasulfonée (DPPBTS). Nous avons aussi testé deux nouvelles phosphines hydrosolubles, la PNS et la PC. Ces phosphines ont été synthétisées de la façon suivante :⁽⁹⁾



Les résultats obtenus avec ces différentes phosphines sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 3.1 : Hydroformylation de l'acrylate de méthyle avec différents systèmes biphasiques

N°	Ligand	t(min)	C(%)	Sald(%)	Sdihydro(%)	α/β
1	PPh ₃	140	100	95.4	4.6	>200
16	TPPMS	420	100	87.7	12.3	10
17	TPPTS	120	100	96.6	3.4	128
18*	TPPTS	120	100	96.4	3.6	115
19	PNS	900	100	71.4	28.6	38
20	PC	840	100	79.5	20.5	40
21	DPPBTS	180	100	31.7	68.3	>200

Toluène 40ml, H₂O 30ml, Acrylate 100mmol, Substrat/Rh 500, P/Rh 10, T 50°C, P 50bar CO/H₂. L'essai 1 a été réalisé sans eau et pour l'essai 18* nous avons utilisé HRh(CO)(TPPTS)₃ au lieu de Rh(acac)(CO)₂

Le dérivé monosulfoné de la triphénylphosphine (essai n°16) donne une réaction plus lente, moins chimiosélective et moins régiosélective par rapport au système homogène avec PPh_3 . Les mêmes conséquences sont observées quand on utilise la PNS et la PC (essais 19 et 20). De plus, ces trois ligands, la TPPMS, la PNS et la PC, de par leur caractère amphiphile, se retrouvent en quantités non négligeables dans la phase organique.

La présence du rhodium en phase organique est décelable visuellement par la coloration jaune-orangée que prend cette phase et par analyses qui donnent 15 ppm de Rh avec la TPPMS, et 9 ppm avec la PNS. Ces analyses ont été effectuées par les laboratoires Wolff (Clichy).

La DPPBTS (essai 21) s'est révélée très décevante si l'on considère la chimiosélectivité obtenue. En effet, l'activité et la régiosélectivité sont acceptables mais le produit majoritairement obtenu est le produit d'hydrogénation de l'acrylate de méthyle. Ce résultat laisse supposer que la transposition d'une réaction homogène en milieu biphasique ne se réduit pas à une opération de recyclage mais qu'elle peut également engendrer une modification de la réactivité des espèces catalytiques.

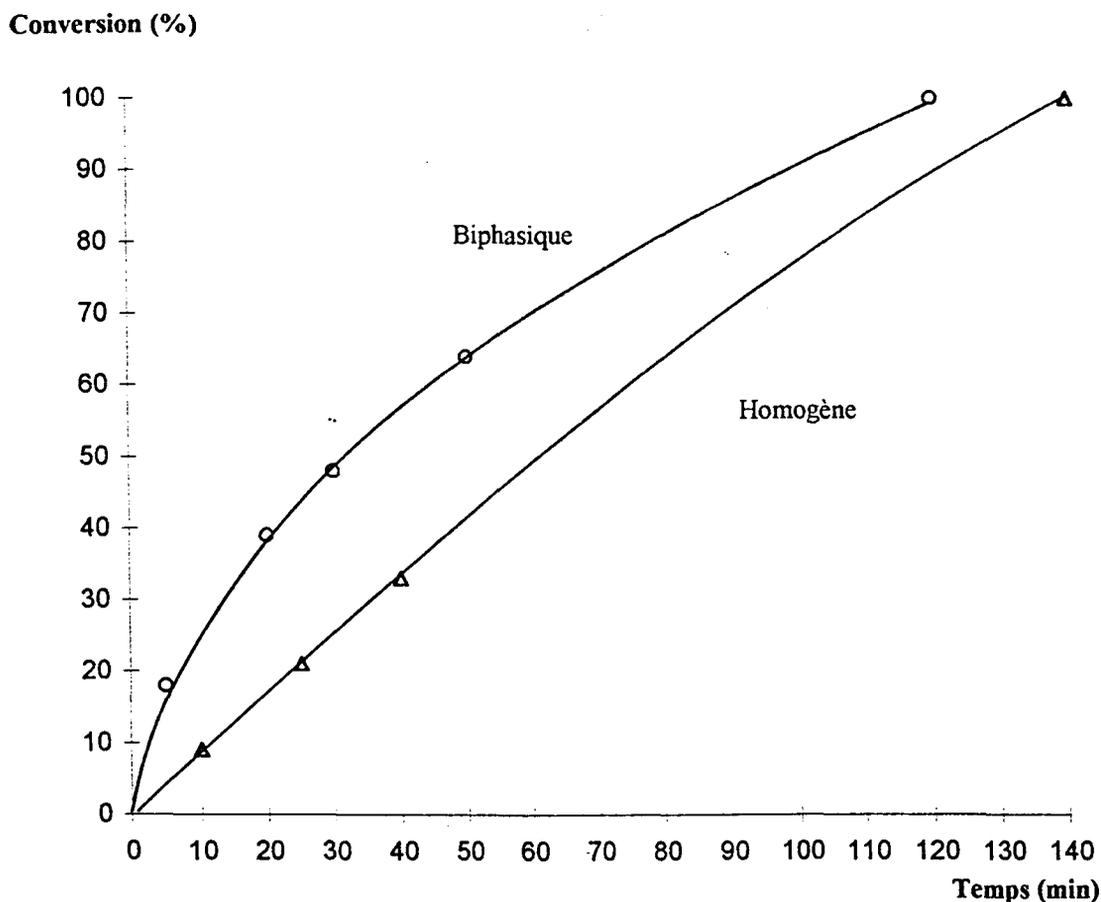
Cette dernière remarque est parfaitement illustrée par le comportement de la TPPTS (essais 17 et 18). En effet, ce ligand est le seul à être à la hauteur de nos espérances voire à les dépasser.

On remarquera que les résultats obtenus sont au niveau de la chimiosélectivité et de la régiosélectivité tout à fait similaires à ceux obtenus en milieu homogène avec la triphénylphosphine.

L'augmentation de la vitesse réactionnelle est beaucoup plus surprenante. Cette augmentation est plus importante en début de conversion où elle atteint un facteur 2. On notera, en comparant les essais 17 et 18, que le fait d'utiliser $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ comme précurseur à la place de $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ ne provoque pas de grandes variations dans les résultats.

Le graphe ci-après représente l'allure de la courbe de conversion de l'acrylate de méthyle en fonction du temps pour le système homogène avec PPh_3 et pour le système biphasique avec la TPPTS :

Figure 3.1 : Conversion de l'acrylate de méthyle en fonction du temps avec les systèmes homogène et biphasique



Ce comportement assez remarquable de la TPPTS nous amène à émettre trois hypothèses :

- les caractéristiques électroniques et stériques de la TPPTS ($\chi^{(10)} : 15.55\text{cm}^{-1}$, angle de cône⁽¹¹⁾ : 166°) pourraient être particulièrement bien adaptées à l'hydroformylation de l'acrylate de méthyle. Cette supposition est difficilement vérifiable. On pourrait penser utiliser un homologue électronique de la TPPTS en milieu homogène, notamment un sel d'ammonium soluble en milieu organique tel que $\text{P}(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-; ^+\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_{11})_3)_3$ mais la caractéristique stérique ne serait pas conservée.

- l'eau interagit avec le catalyseur pour former une nouvelle espèce catalytique. Il convient de signaler que des interactions entre l'eau et des complexes du rhodium ont pu être démontrées par D. Sinou lors de l'hydrogénation asymétrique de nombreux substrats⁽¹²⁾. La formation de nouvelles espèces et le comportement différent des complexes Rh/TPPTS par rapport aux complexes Rh/TPP ont également été mis en évidence par de nombreuses équipes de recherches⁽¹³⁾. Enfin, une interaction entre l'eau et le catalyseur a aussi été évoquée par B.E.

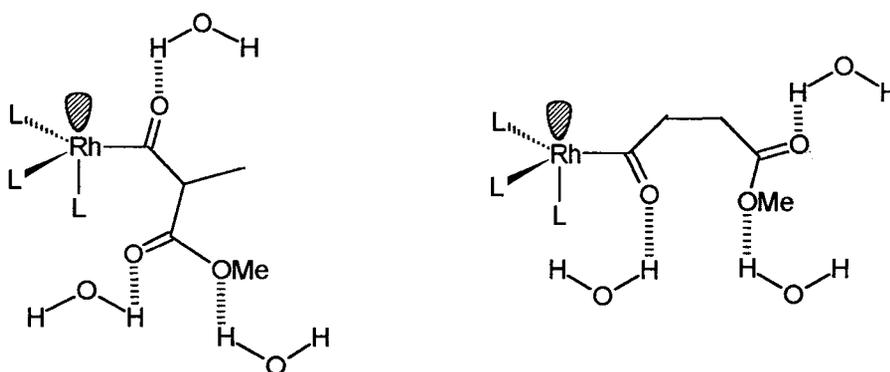
Hanson pour expliquer ses résultats lors de l'hydroformylation du 1-octène en milieu biphasique⁽¹⁴⁾.

- l'eau interagit avec le substrat dans le cycle catalytique. C'est à notre avis l'hypothèse la plus vraisemblable. Nous avons vu, en effet, dans la partie consacrée aux milieux homogènes, que dans certaines conditions l'addition oxydante de l'hydrogène sur les acylrhodiums était l'étape cinétiquement déterminante.

Ces acylrhodiums se présentent sous la forme de deux métallacycles :



Dans un milieu protique, comme l'eau par exemple, la chélation par la fonction ester pourrait être inhibée par la formation de liaisons hydrogène :



 représente un site de coordination devenu vacant

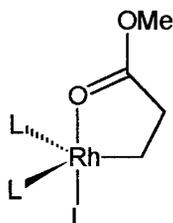
Rappelons que des interactions entre les solvants et des métallacycles ont été mises en évidence par Abatjoglou (cf. chapitre II).

L'absence de chélation, dans ce cas, conduirait à avoir un site vacant sur le centre métallique indispensable à la cis addition oxydante de l'hydrogène et permettrait, de ce fait, d'augmenter la vitesse réactionnelle.

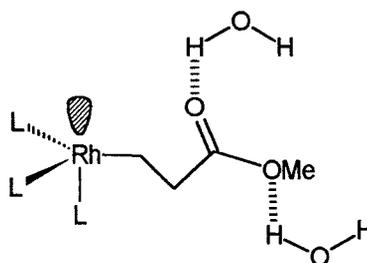
De plus, la formation de ces liaisons hydrogène peut permettre d'abaisser l'énergie d'activation nécessaire à la formation de l'état de transition conduisant aux acylrhodiums. Nous avons, en effet, la réaction d'hydrogénation de l'acrylate qui est en compétition avec l'hydroformylation et l'effet de solvant, ici l'eau, sera plus important avec les complexes des états de transition qui comportent plus d'atomes d'oxygène, lesquels sont susceptibles de former des liaisons hydrogène⁽¹⁵⁾. La réaction d'hydroformylation pourrait donc être encore plus favorisée en phase aqueuse comparativement à la réaction d'hydrogénation.

On observe effectivement une très légère diminution de la réaction d'hydrogénation quand on utilise la TPPTS en milieu biphasique par rapport à la triphénylphosphine en milieu homogène. Nous verrons si cette hypothèse se confirme plus nettement quand nous testerons d'autres substrats.

En ce qui concerne la régiosélectivité, on observe une légère baisse du rapport α/β par rapport à l'homogène. L'explication pourrait se situer au niveau des alkylrhodiums où se joue la régiosélectivité. En effet, en milieu homogène, le complexe d'insertion linéaire est supposé se présenter sous la forme d'un métallacycle :



en milieu homogène



en milieu biphasique

Le complexe en milieu homogène est stabilisé par la chélation, il est donc moins réactif. Ce métallacycle ralentirait la formation de l'aldéhyde linéaire (insertion de CO limitante); c'est pourquoi la formation de liaisons hydrogène, en milieu biphasique, permettrait d'éviter la chélation et conduirait à accélérer la formation de l'aldéhyde linéaire. Néanmoins, l'insertion migratoire de l'hydruce est, grâce aux polarités, toujours largement en faveur du complexe ramifié.

On s'attend cependant à observer le même phénomène, c'est à dire une légère diminution de la régiosélectivité en aldéhyde α avec les autres substrats.

Nous avons donc choisi comme système catalytique, le système Rh/TPPTS avec des conditions les plus proches possibles du système homogène :

Tableau 3.2 : Comparaison des conditions pour les systèmes homogène et biphasique

	Système Homogène	Système Biphasique
Toluène (ml)	40	40
Acrylate (mmol)	100	100
Rh(acac)(CO) ₂ (mmol)	0.2	0.2
Ligand	TPP	TPPTS
Substrat/Rh	500	500
Phosphore/Rh	10	10
H ₂ O (ml)	-	30
Pression CO/H ₂ 1/1 (bar)	50	50
T (°C)	50	50

III.2.2 Nature du substrat

Nous avons vu qu'en milieu homogène avec la TPP, l'étude des différents substrats montrait clairement la participation de la fonction ester pour la formation des chélates. Dans l'hypothèse où la formation de ces chélates est évitée en milieu biphasique, il nous paraît intéressant de tester les différents substrats avec le système Rh/TPPTS.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant (*en italique figurent les résultats que nous avons obtenus en milieu homogène*) :

Tableau 3.3 : Hydroformylation de différents substrats en milieu biphasique

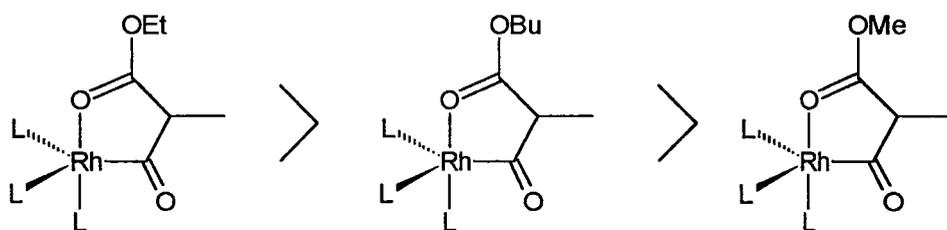
N°	Substrat	t min	C%	Sald%	Sdihydro%	α/β
17 (1)	CH ₂ =CH-CO ₂ Me	120 (140)	100 (100)	96.6(95.4)	3.4 (4.6)	128 (200)
22 (11)	CH ₂ =CH-CO ₂ Et	30 (165)	100 (100)	96.6(93.5)	3.4 (6.5)	121 (137)
23 (12)	CH ₂ =CH-CO ₂ But	90 (150)	100 (100)	98.2(95.6)	1.8 (4.4)	123 (140)
24 (13)	CH ₂ =CH-CO ₂ (éthylhexyle)	1200(150)	17 (100)	97.1(93.4)	2.9 (6.6)	59 (63)
25 (14)	CH ₂ =CH-CO ₂ (éthoxyéthyle)	40 (240)	100 (100)	94.0(86.5)	6.0 (13.5)	72 (62)
26 (-)	CH ₂ =CH-CO ₂ (tertiobutyle)	150 (-)	100 (-)	88.8 (-)	11.2 (-)	107 (-)
27 (15)	CH ₃ -CH=CH-CO ₂ Me	720 (360)	100 (100)	80.5(43.8)	19.5(56.2)	>200(77)

En regard du résultat que nous avons obtenu avec l'acrylate de méthyle, nous avons fait un certain nombre d'hypothèses qui semblent se vérifier dans ce tableau :

- en ce qui concerne la chimiosélectivité, on peut remarquer que l'utilisation du système biphasique permet effectivement de diminuer la réaction compétitive d'hydrogénation, parfois de façon importante, notamment pour l'acrylate d'éthoxyéthyle et le crotonate de méthyle (essais 25 et 27).

- la baisse de régiosélectivité, à laquelle nous nous attendions, ne se produit pas pour les substrats les plus lipophiles, tels que l'acrylate d'éthylhexyle et le crotonate de méthyle. On peut rapprocher cette constatation du fait que c'est également uniquement pour ces deux substrats que la réaction semble limitée par le transfert de matière (l'activité est en effet très inférieure à celle en milieu homogène).

Pour les essais 17, 22 et 23, l'étude en milieu homogène nous a permis de supposer que la vitesse réactionnelle était directement liée à la stabilité des chélates. Nous avons classé cette stabilité dans l'ordre suivant :



Or, l'aptitude à former des chélates est similaire à celle qui sert à former des liaisons hydrogènes. C'est l'effet inductif du groupement alkyle de la fonction ester, contrebalancé, comme nous l'avons déjà dit, par des effets stériques qui influent sur les deux phénomènes.

La différence est que les liaisons hydrogènes conduisent à avoir une augmentation de la vitesse réactionnelle contrairement à la formation des chélates. Ainsi, pour ces trois substrats, plus la réaction est lente en milieu homogène, plus elle est rapide en milieu biphasique.

L'essai 24 concernant l'acrylate d'éthyl-2-hexyle met clairement en évidence le phénomène dont nous avons peu parlé jusqu'à maintenant et qui est le transfert de matière. Il

faut savoir que les acrylates testés présentent tous une solubilité faible mais significative dans la phase aqueuse alors que l'acrylate d'éthyl-2 hexyle, de par la lipophilie de la chaîne alkyle, a très peu d'affinités pour la phase aqueuse. La conséquence est que le transfert de matière devient l'étape cinétiquement déterminante et que, de ce fait, la réaction procède très lentement.

L'acrylate d'éthoxyéthyle (essai 25) illustre une nouvelle fois que la formation de liaisons hydrogène pourrait permettre d'augmenter de façon très importante la vitesse réactionnelle. Il faut se rappeler qu'en milieu homogène la vitesse réactionnelle de cet acrylate est considérablement ralentie probablement par la formation d'un chélate au niveau de l'alkylrhodium ramifié.

L'essai 26 avec l'acrylate de tertiobutyle est à comparer à l'essai 23 avec l'acrylate de n-butyle. Il permet de constater que l'encombrement stérique a non seulement une influence néfaste sur l'activité (ralentissement de la réaction) mais également sur la chimiosélectivité (augmentation de la réaction d'hydrogénation).

III.3 CONCLUSION SUR LE SYSTEME BIPHASIQUE

Nous venons de mettre en évidence que le système catalytique que nous avons choisi (Rh/TPPTS en phase aqueuse) convenait parfaitement à l'hydroformylation des acrylates. En effet, il permet, pour les substrats dont la réaction n'est pas limitée par le transfert de matière, non seulement d'augmenter l'activité par rapport au système homogène avec la triphénylphosphine mais également la chimiosélectivité et la régiosélectivité en aldéhyde α .

De plus, l'utilisation d'un tel système introduit la possibilité de recyclage pour lequel on notera que la phase organique est parfaitement incolore, que la séparation avec la phase aqueuse est immédiate et qu'il n'y a pas formation d'émulsions stables.

Il existe dans les systèmes biphasiques, une méthode qui pourrait permettre d'augmenter encore la facilité de recyclage. Il s'agit de la catalyse en phase aqueuse supportée (CPAS). C'est cette approche que nous allons maintenant développer.

III.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) F.R. Hartley
Supported Metal Complexes-Catalysis by Metal Complexes
D. Reidel Publishing Company 1985
- (2) a) Brevet Français 2314910
b) E.G. Kuntz
Chemtech, 1987, 570
- (3) E.R. Gum, C.R. Freitas
Chem. Eng. Prog. 75, 1979, 73
- (4) a) I.T. Horvath, J.Rabai
Science, 266, 1994, 72
b) I.T. Horvath, J.Rabai
EP 633062
- (5) Y. Chauvin
Conférence USTL, 1995
- (6) a) B. Cornils, E. Wiebus
Chemtech, 1995, 33
b) B. Cornils, E. Wiebus
Chem. Ing. Tech. 66, 1994, 916
c) H. Bahrmann, H. Bach
Phosphorus and Sulfur 30, 1987, 611
- (7) a) W.A. Herrmann, C.W. Kohlpaintner, H. Bahrmann, H. Kottman
J. Mol. Catal. 97, 1995, 65
b) W.A. Herrmann, C.W. Kohlpaintner, H. Bahrmann, W. Konkol
J. Mol. Catal. 73, 1992, 191
- (8) B. Fell, G. Papadogianakis, W. Konkol, J. Weber, H. Bahrmann
J. Prakt. Chem 335, 1993, 75
- (9) R. Grzybek
Polish Patent 303912
- (10) T. Bartik, B. Bartik, B.E Hanson, I. Guo, I. Toth
Organometallics 12, 1993, 164
- (11) D.J. Darensbourg, C.J. Bischoff
Inorg. Chem 32, 1993, 47
- (12) a) M. Laghmari, D. Sinou
J. Mol. Catal. 66, 1991, L15
b) J. Bakos, R. Karaivanov, M. Laghmari, D. Sinou
Organometallics 13, 1994, 2951

- (13) a) I.T. Horvarh, R.V. Kastrup, A. Oswald, E.J. Mozeleski
Catal. Lett 2, **1989**, 85
b) H. Ding, B.E. Hanson, T.E. Glass
Inorganica Chimica Acta 229, **1995**, 329
- (14) T. Bartik, B. Bartik, B.E. Hanson
J. Mol. Catal. 85, **1993**, 121
- (15) L. Schuffenecker, B. Proust, J.F. Foucaut, L. Martel; M. Bouchy
Thermodynamique et Cinétique Chimiques , Collection Infochimie, **1991**

IV HYDROFORMYLATION DES ACRYLATES PAR CATALYSE EN PHASE AQUEUSE SUPPORTEE

L'application des complexes de métaux de transition hydrosolubles pour les réactions catalytiques en milieu biphasique a fait l'objet de nombreuses recherches⁽¹⁾. Comme nous l'avons déjà signalé, le système Rh/TPPTS a été industrialisé avec succès pour l'hydroformylation du propylène. Cependant, les potentialités industrielles de ce système sont limitées par la solubilité de l'oléfine dans la phase aqueuse; c'est pourquoi il est apparu très récemment une nouvelle technique où cette solubilité ne semble pas être un facteur limitant.

Cette technique, appelée Catalyse en Phase Aqueuse Supportée (CPAS)⁽²⁾, consiste à immobiliser la phase aqueuse contenant le système Rh/TPPTS sur un support minéral poreux hydrophile présentant une grande surface spécifique. Ainsi, des substrats tels que le 1-octène ou le 1-décène sont facilement hydroformylés contrairement à l'utilisation du système classique biphasique qui se révèle relativement inefficace pour ces substrats.

Nous allons voir, dans un premier temps, une étude bibliographique sur les phases aqueuses supportées qui nous permettra d'apprécier les potentialités de cette méthode.

Nous ferons suivre cette étude par nos résultats expérimentaux dans lesquels nous aurons fait varier un certain nombre de paramètres tels que la teneur en eau du support, la nature du support, la nature du substrat, etc...

IV.1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

C'est en 1989 qu'est apparue la technique des catalyseurs en phase aqueuse supportée. Les inventeurs, M.E. Davis et B.E. Hanson⁽³⁾, se sont inspirés du concept des phases liquides supportées⁽⁴⁾, dont nous déjà un peu parlé en introduction à la catalyse biphasique.

Les différences entre les deux approches sont cependant très importantes. En effet, en phase liquide supportée, le substrat sous forme gazeuse vient se dissoudre dans la phase liquide à haut point d'ébullition, qui se trouve imprégnée sur le support minéral. C'est donc une réaction homogène qui se limite à un petit nombre de substrat à point d'ébullition peu élevé, car les produits doivent ressortir sous forme gazeuse.⁽⁴⁾

En ce qui concerne les phases aqueuses supportées, le substrat, sous forme liquide, forme une phase non miscible avec le film aqueux contenant le catalyseur et réparti uniformément sur toute la surface spécifique du support poreux.

Hanson⁽³⁾ et Horvath⁽⁵⁾ ont montré indépendamment que la réaction d'hydroformylation se produisait à l'interface de ces deux phases et que le transfert de matière n'était plus un facteur limitant.

En effet, Hanson a montré que l'activité était proportionnelle à la surface que présentait le support et Horvath a montré que l'activité ne dépendait ni de la taille de l'oléfine, ni de la solubilité du substrat dans la phase aqueuse.

Il devenait donc possible d'hydroformyler des oléfines entièrement insolubles dans l'eau grâce à un système biphasique.

A titre d'exemples représentatifs, nous reproduisons ici les essais de Horvath⁽⁵⁾ sur l'hydroformylation d'un mélange équimolaire de trois oléfines, le 1-hexène, le 1-octène et le 1-décène avec trois systèmes différents : le système homogène Rh/TPP, le système biphasique classique Rh/TPPTS/H₂O, le système phase aqueuse supportée Rh/TPPTS/SiO₂.

Tableau 4.1 : Hydroformylation d'un mélange équimolaire de trois oléfines

Nature de l'oléfine	Activité en h ⁻¹ du système		
	Homogène	Biphasique	CPAS
1-Hexène	1728	16	430
1-Octène	1800	5	430
1-Décène	1800	1	400

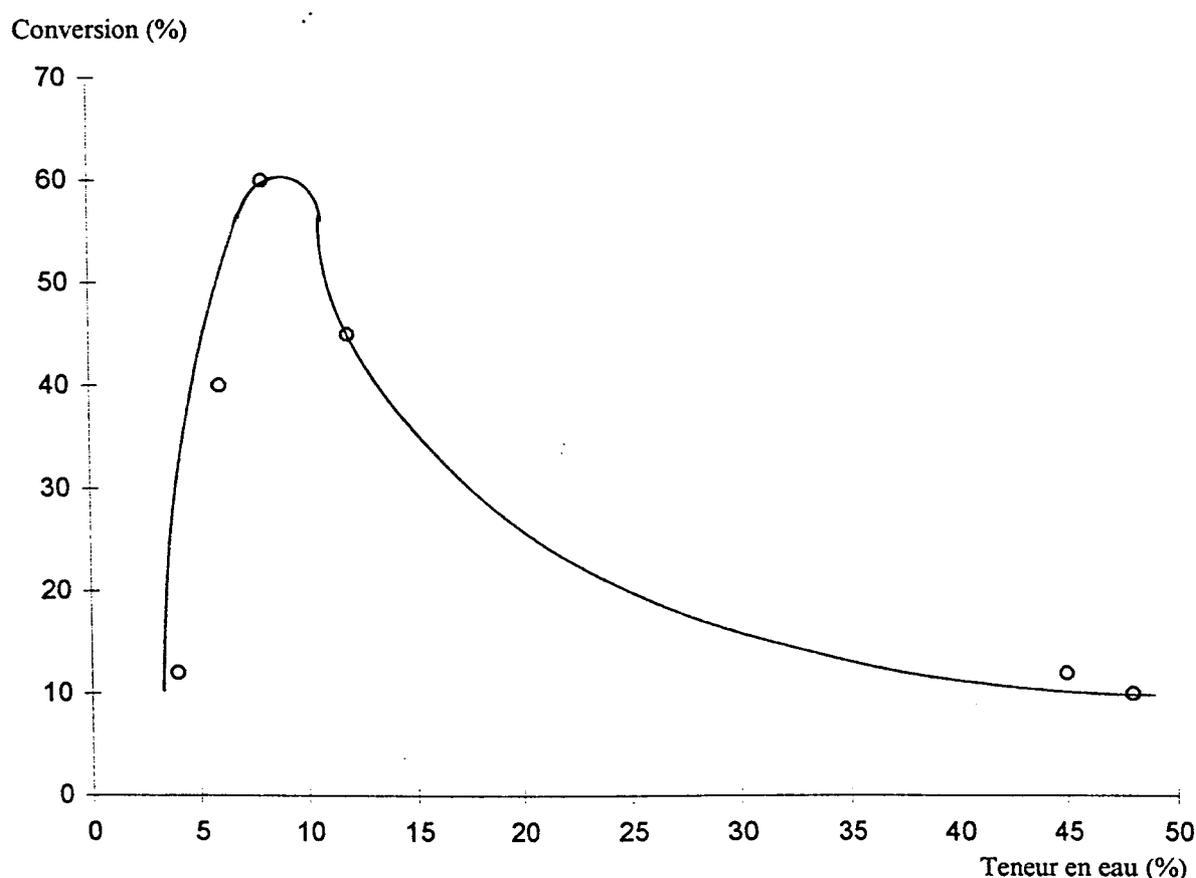
Comme le montre le tableau ci-dessus, les activités obtenues en CPAS sont indépendantes de la taille de l'oléfine et sont bien supérieures au système biphasique. Cependant elles restent toujours inférieures à celles obtenues en milieu homogène.

Y. Yuan et K. Tsai⁽⁶⁾ ont montré très récemment que l'on pouvait augmenter ces activités d'un facteur 2 en solubilisant des sels alcalins (NaCl, KCl) dans le film catalytique supporté. Ils ont également montré, par l'intermédiaire d'une étude infrarouge *in situ* et de résultats cinétiques, que cet effet de sel se traduisait par un abaissement de l'énergie

d'activation nécessaire à la formation de l'acylrhodium dans le cas de l'éthylène. En effet, la stabilisation de cet intermédiaire a été mise en évidence par la modification des fréquences de vibration des espèces carbonyles, attribuée à une interaction $C=O^{\delta-} \cdots K^{\delta+}$.

L'activité des systèmes en phase aqueuse supportée dépend également fortement de la teneur en eau de la silice. Il suffit pour s'en convaincre de regarder l'allure de la courbe obtenue par B.E Hanson⁽³⁾ concernant l'hydroformylation du 1-octène avec le système CPAS pour différentes teneurs en eau :

Figure 4.1 : Conversion de l'octène en fonction de la teneur en eau



Pour Hanson, cette courbe peut être divisée en trois parties :

- pour des teneurs en eau inférieures à 4%, les conversions sont relativement faibles et peuvent s'expliquer par une perte partielle de la mobilité du complexe $HRh(CO)(TPPTS)_3$. En effet des études RMN sur des silices déshydratées ont montré que ce complexe était statique dans ces conditions.⁽⁷⁾

- pour des teneurs en eau comprises entre 4 et 10%, B.E.Hanson et ses collaborateurs indiquent, toujours par RMN, que le complexe a alors la même mobilité qu'en milieu

biphasique simple⁽⁷⁾. Le maximum de conversion est atteint pour une teneur en eau optimale voisine de 8%.

- pour des teneurs en eau supérieures à 10%, les auteurs pensent que l'accroissement de l'épaisseur du film d'eau conduit à avoir un contact moins efficace entre le catalyseur et la phase organique.

C'est à ce niveau qu'il nous faut signaler que les silices généralement employées par les utilisateurs des phases aqueuses supportées sont particulières. Ce sont, en effet, des silices dont le diamètre poreux est parfaitement contrôlé. La CPG 240 (Controlled Pore Glass) est notamment celle qui est la plus utilisée et ses caractéristiques sont les suivantes :

Diamètre des pores : 242 Å

Volume poreux : 0.89 cm³/g

Aire spécifique : 79 m²/g

Granulométrie : 100-200 µm

Il faut cependant souligner que B.E.Hanson et ses collaborateurs revendiquent dans les brevets⁽⁸⁾ qu'ils ont déposés tous les supports hydrophiles qu'ils soient quelconques ou parfaitement contrôlés au niveau du diamètre poreux. De plus, Y.Yuan et K.Tsai, que nous avons déjà cités, utilisent une silice pour laquelle aucune spécificité n'est signalée.

D'une manière systématique, l'utilisation des phases aqueuses supportées a toujours conduit à une forte diminution de la régiosélectivité en aldéhyde linéaire ($n/i = 2$ à 3) comparativement au système biphasique simple ($n/i = 5$ à 6) dans des conditions similaires.

L'explication proposée par Horvath⁽⁹⁾ et reprise par un certain nombre d'auteurs⁽¹⁾ est qu'en phase aqueuse supportée, grâce à des interactions entre le support, la phase aqueuse et $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$, l'espèce catalytique serait $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{TPPTS})$. Cette espèce est coordinativement insaturée et plus riche en CO que l'espèce catalytique identifiée dans le système biphasique classique qui est $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2$.

Les espèces riches en CO sont en effet connues pour être peu régiosélectives.

En ce qui concerne la recyclabilité, de nombreux travaux⁽³⁾ et analyses ont été effectués pour montrer qu'il n'y avait pas, sauf quelques rares exceptions dans des conditions extrêmes,

de lessivage de rhodium ou de tout autre métal utilisé en CPAS. Il a cependant été montré que dans certaines conditions (après 38 heures de catalyse en système continu)⁽⁵⁾, on pouvait observer une perte d'eau. L'eau, en effet, s'équilibre avec le solvant ou le substrat et l'atmosphère de l'autoclave.

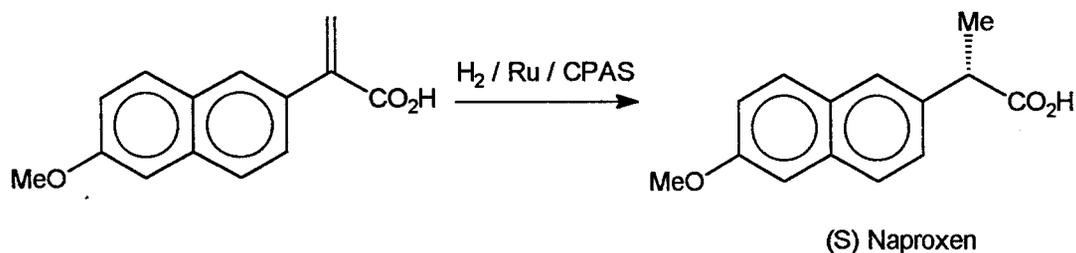
Le système Rh/TPPTS n'a pas été le seul système étudié en CPAS. Concernant la réaction d'hydroformylation, le système $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{TPPTS})_2$ a été utilisé en phase aqueuse supportée sur silice pour hydroformyler le 1-hexène. La température plus élevée (190°C) requise avec le cobalt a cependant conduit à une dégradation partielle du catalyseur.⁽¹⁰⁾

Le système $\text{Pt}(\text{TPPTS})_2\text{Cl}(\text{SnCl}_3)$ a également été utilisé pour hydroformyler le 1-hexène. Les meilleurs résultats en régiosélectivité ont été obtenus pour de très faibles teneurs en eau (1.5%). En effet, de plus fortes teneurs (7%) ont conduit à hydrolyser la liaison Pt-Sn et donc à réduire considérablement la régiosélectivité en aldéhyde linéaire.⁽¹¹⁾

L'hydroformylation du styrène a été effectuée avec le système $\text{PtCl}(\text{SKEWPHOS-p-}[\text{NMe}_3\text{BF}_4]_4)\text{-SnCl}_3$ en phase aqueuse supportée. Les excès énantiomériques obtenus (15%) sont nettement inférieurs à ceux obtenus avec les analogues en milieu homogène (35%).⁽¹²⁾

D'autres réactions que l'hydroformylation ont été étudiées en CPAS, notamment l'oxydation Wacker des oléfines⁽¹³⁾, l'hydrogénation asymétrique⁽¹⁴⁾ et même certaines catalyses enzymatiques de type hydroxylation du phénol.⁽¹⁵⁾

Les plus importants développements concernent l'hydrogénation asymétrique⁽¹⁴⁾. Ainsi, K. Wan et M.E.Davis utilisent pour la synthèse du Naproxen par hydrogénation asymétrique le système Ru/Binap-4SO₃Na en phase aqueuse supportée sur CPG 240 :



Davis a montré que l'activité de ce système dépendait également de la teneur en eau du support mais que l'optimum d'activité était atteint cette fois à la saturation en eau de la silice,

ce qui correspond à une teneur en eau voisine de 44%. M.E.Davis pense que la méthode d'imprégnation en eau du support qu'il utilise peut être responsable de ce phénomène.

En effet, l'eau pour imprégner le support complètement déshydraté est introduite par l'intermédiaire de la phase organique, laquelle est constituée du solvant et du substrat. Or, le solvant utilisé est l'acétate d'éthyle, ce qui conduit à un coefficient de partage de l'eau entre le support et ce solvant et, de ce fait, une teneur en eau du support certainement très inférieure au calcul théorique.

Les travaux très récents de Naughton et Drago⁽¹⁶⁾ reposent sur une extension des phases aqueuses supportées. Il s'agit des phases hydrophiles supportées.

Les auteurs réalisent l'hydroformylation du 1-hexène grâce au système Rh/TPPTS solubilisé, cette fois, dans une phase polyéthylèneglycol de poids moléculaire moyen 600 (PEG 600) supportée sur silice. L'utilisation de ce système permet d'obtenir des activités comparables à celles que l'on obtient en milieu homogène avec le système Rh/PPh₃. Il faut souligner que les phases hydrophiles supportées conduisent à se rapprocher des phases liquides supportées. En effet, le 1-hexène présente une relative solubilité dans la phase PEG 600, et la réaction se produit donc en milieu homogène après dissolution dans le film.

C'est pourquoi ils obtiennent également la meilleure activité quand la silice est complètement saturée par le PEG 600.

Nous venons de voir que la technique des phases aqueuses supportées et ses dérivées couvraient un large domaine de potentialités. Sa découverte récente n'a pas encore permis une mise en oeuvre industrielle mais l'utilisation de ligands chiraux hydrosolubles, dont les prix sont parfois supérieurs aux métaux de transition, fera que cette approche pourrait devenir une méthode de choix⁽¹⁴⁾ pour sa recyclabilité et pour son application industrielle à des réactions telles que l'hydrogénation ou l'hydroformylation asymétrique.

IV.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV.2.1 Choix des conditions

Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer les conditions avec lesquelles nous allons réaliser nos essais en phase aqueuse supportée. Pour cela, nous nous sommes inspirés des conditions employées généralement par les utilisateurs⁽³⁾ et des conditions que nous avons définies pour les systèmes homogène et biphasique simple.

A titre comparatif, nous les avons réunies dans le tableau suivant :

Tableau 4.2 : Comparaison des conditions entre les trois systèmes

	Homogène	Biphasique	CPAS
	Rh/PPh ₃	Rh/TPPTS/H ₂ O	Rh/TPPTS/SiO ₂
Rh(acac)(CO) ₂ (mmol)	0.2	0.2	0.2
Phosphine (mmol)	2.0	2.0	2.0
Phosphore/Rh	10	10	10
Acrylate (mmol)	100	100	100
Substrat/Rh	500	500	500
Toluène (ml)	40	40	40
H ₂ O (ml)	-	30	variable
SiO ₂ (g)	-	-	9
Pression CO/H ₂ (bar)	50	50	50
Température (°C)	50	50	50

On notera que les rares variations de conditions sont seulement dues aux spécificités des systèmes considérés et que tous les autres paramètres ont été pris identiques pour permettre la comparaison de l'activité, de la chimiosélectivité et de la régiosélectivité.

Le volume d'eau pour le système CPAS a été indiqué comme variable car c'est le paramètre que nous avons le plus souvent modifié. La teneur en eau de la silice a été définie par les utilisateurs⁽³⁾ comme suit :

$$\text{Teneur en eau (\% H}_2\text{O)} = \frac{\text{masse d'eau} \times 100}{(m_{\text{silice}} + m_{\text{TPPTS}} + m_{\text{Rh}} + m_{\text{eau}})}$$

($m_{\text{silice}} + m_{\text{TPPTS}} + m_{\text{Rh}} + m_{\text{eau}}$) représente la masse totale de CPAS.

La silice que nous avons utilisée pour les tests de base n'est pas une silice dont le diamètre des pores est parfaitement contrôlé. Il s'agit d'une silice commerciale Merck dont les caractéristiques moyennes sont les suivantes :

- Diamètre poreux : 60 Å
- Volume poreux : 0.73 ml/g
- Aire spécifique : 490 m²/g
- Granulométrie : 60-200 µm

IV.2.2 Influence de la teneur en eau

Le premier essai que nous avons réalisé se voulait être une reproduction plus ou moins fidèle du meilleur essai obtenu par Hanson, c'est à dire avec une teneur en eau de 8%. Cette teneur en eau est atteinte pour un volume d'eau égal à 0.9 ml. Les résultats de cet essai sont reproduits dans le tableau 4.3 avec, pour faciliter la comparaison, les résultats obtenus avec les autres systèmes.

Tableau 4.3 : Hydroformylation de l'acrylate de méthyle avec différents systèmes

N°	Système	t (min)	C (%)	Sald (%)	Sdihydro (%)	α/β
1	Homogène	140	100	95.4	4.6	>200
17	Biphasique	120	100	96.6	3.4	128
28	CPAS 8%	120	100	97.0	3.0	149

Le système CPAS 8% donne des résultats tout à fait similaires à ceux obtenus avec le système biphasique.

Notre silice présente des caractéristiques très différentes de celle utilisée par Hanson. Il est donc possible que la teneur en eau susceptible de conduire à une augmentation de l'activité par rapport au système biphasique ne soit pas 8%.

Nous avons donc entrepris une étude systématique de la teneur en eau et les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.4 :

Tableau 4.4 : Hydroformylation en CPAS pour différentes teneur en eau

N°	Système	V H ₂ O (ml)	temps (min)	C (%)	Sald (%)	Sdihydro (%)	α/β	FRi (min ⁻¹)	FR (min ⁻¹)
28	CPAS 8%	0.9	120	100	97.0	3.0	149	11	4.2
30	CPAS 17%	2.1	80	100	97.5	2.5	158	15	6.3
31	CPAS 24%	3.2	60	100	97.1	2.9	177	19	8.3
29	CPAS 35%	5.5	25	100	96.4	3.6	154	39	20
32	CPAS 37%	6.0	12	100	94.9	5.1	136	75	42
33	CPAS 41%	7.1	20	100	94.5	5.5	133	63	25
34	CPAS 50%	10	120	100	93.4	6.6	148	7	4.2

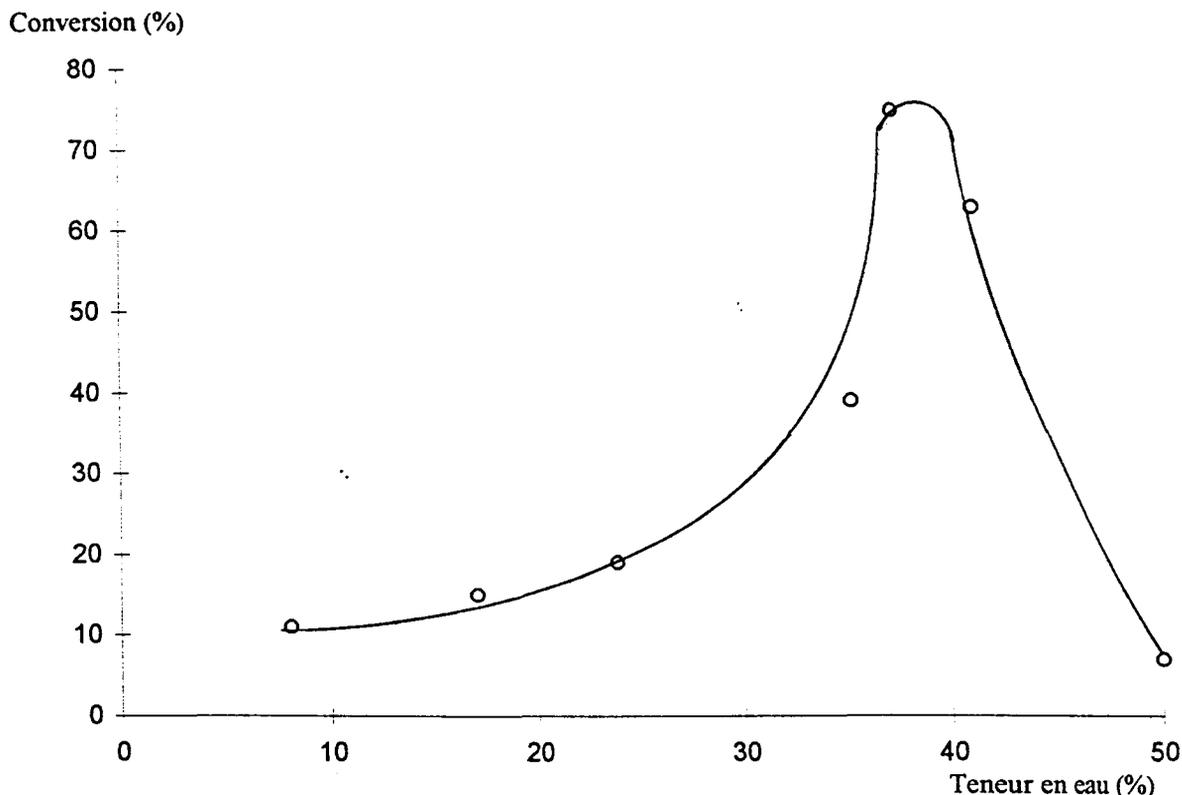
La saturation théorique de notre silice est atteinte pour une teneur en eau comprise entre 37 et 41%. Jusqu'à 37%, la silice avec le film catalytique a l'apparence d'une poudre bien sèche. Pour une teneur en eau de 41%, la saturation de la silice est dépassée et on observe même la formation d'une phase aqueuse distincte de la silice pour une teneur en eau de 50%.

Pour la teneur en eau de 37% (essai 32), nous constatons une considérable augmentation de l'activité. La chimiosélectivité et la régiosélectivité sont restées tout à fait acceptables.

Discussion :

Pour interpréter les résultats que nous avons obtenus, nous allons tracer la courbe de conversion de l'acrylate (**après 5 minutes de réaction**) en fonction de la teneur en eau :

Figure 4.2 : Conversion de l'acrylate en 5 minutes en fonction de la teneur en eau



L'allure générale de cette courbe rappelle celle obtenue par Hanson et ses collaborateurs. Le décalage de l'optimum vers de fortes teneurs en eau (37% au lieu de 8%) peut s'expliquer par deux hypothèses :

- l'utilisation d'une silice présentant une plus grande aire spécifique (490 au lieu de 79 m^2/g) conduit à la nécessité d'avoir, pour une répartition optimale du catalyseur sur le support, une teneur en eau beaucoup plus importante que dans la cas de Hanson.

- l'utilisation d'un substrat légèrement hydrophile, comme l'acrylate de méthyle, conduit à ce que la réaction se produise également dans le film catalytique et non uniquement à l'interface comme c'est le cas pour les substrats hydrophobes. De ce fait, de très fortes teneurs en eau ne conduiraient pas à avoir un contact moins efficace entre le substrat et le catalyseur.

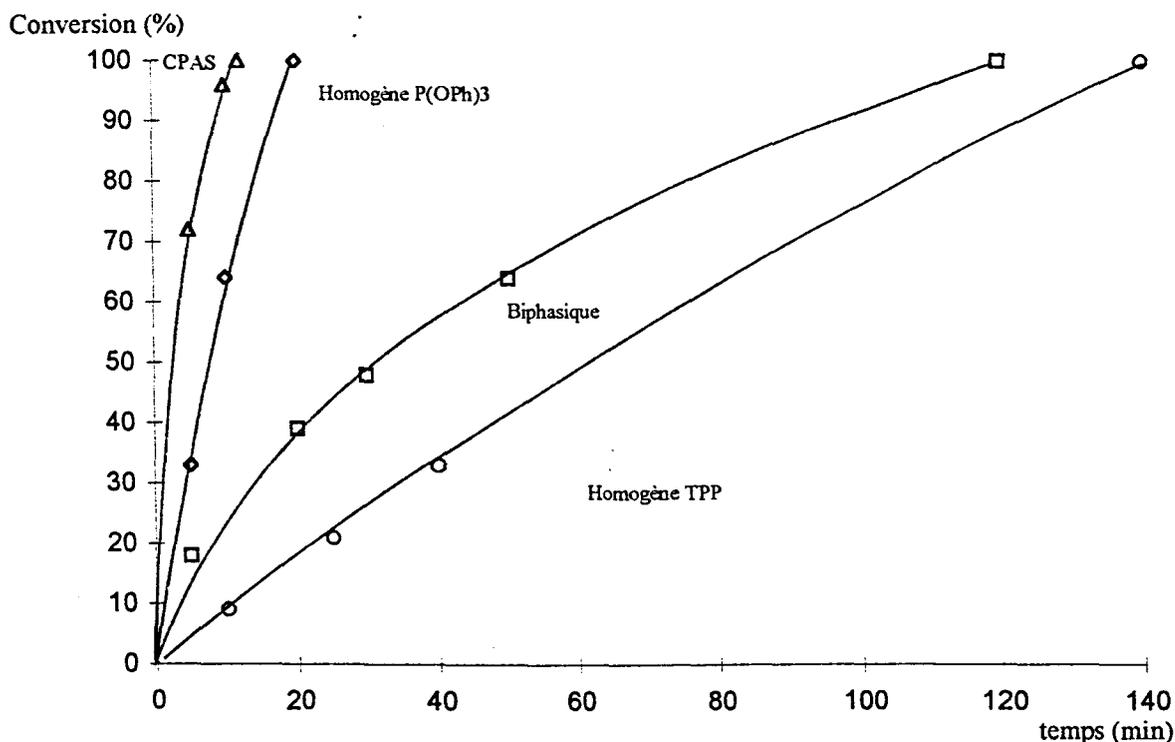
La décroissance rapide d'activité s'explique facilement par le fait que l'on a dépassé la saturation de la silice et que l'on se rapproche du système biphasique simple. On notera tout de même l'augmentation du produit d'hydrogénation pour une teneur en eau de 50% comparativement au système biphasique.

L'activité initiale maximale, atteinte à l'essai 32, est de loin la plus grande activité jamais

décrite pour l'hydroformylation de l'acrylate de méthyle dans des conditions similaires. Elle est, en effet, 10 fois supérieure à celle obtenue avec le système biphasique, 20 fois supérieure à celle du système homogène avec PPh_3 et plus de 2 fois supérieure à celle du système avec $P(OPh)_3$.

La figure 4.4, représentant les conversions en fonctions du temps pour les différents systèmes, illustre bien ces propos :

Figure 4.3 : Conversions de l'acrylate en fonction du temps pour différents systèmes



Les phases aqueuses supportées sont généralement utilisées pour des substrats dont la réaction en milieu biphasique est cinétiquement limitée par le transfert de matière.

Or, l'étude de l'hydroformylation des acrylates en milieu biphasique simple que nous avons réalisée (Chapitre III) permet de douter que le transfert de matière soit le facteur cinétiquement limitant en ce qui concerne l'acrylate de méthyle. En effet, les acrylates d'éthyle et de butyle ont conduit à des activités supérieures à l'acrylate de méthyle.

De ce fait, en phase aqueuse supportée, la répartition du catalyseur sur toute la surface spécifique du support devrait avoir peu ou pas d'influence sur l'activité de la réaction.

Nous observons cependant une très nette augmentation de l'activité par rapport aux systèmes homogènes et biphasique simple.

Pour expliquer ce phénomène, nous proposons deux possibilités :

- notre raisonnement concernant le système biphasique simple n'est pas correct et la réaction est tout de même cinétiquement limitée par le transfert de matière. Dans ce cas, plus l'aire interfaciale est importante, plus l'activité augmente.

- il est possible que les phases aqueuses supportées engendrent des espèces catalytiques différentes de celles des systèmes biphasiques simples. L'espèce pressentie par Horvath⁽⁹⁾, $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{TPPTS})$, pourrait en effet convenir parfaitement à l'hydroformylation de l'acrylate de méthyle car elle est riche en CO et coordinativement insaturée.

Dans le chapitre consacré aux milieux homogènes (Chapitre II), l'étude infrarouge haute pression que nous avons réalisée avec le phosphite de triphényle nous a permis de déterminer l'espèce catalytique responsable de l'importante activité obtenue avec ce système. Cette espèce, $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OPh})_3)$, présente beaucoup de similitudes avec l'espèce présumée d'Horvath $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{TPPTS})$.

C'est en gardant à l'esprit ces deux possibilités que nous avons fait varier d'autres paramètres de la réaction.

IV.2.3 Influence de la température

On peut remarquer que l'activité maximale avec le système CPAS 37% est obtenue dans conditions déjà très douces (T : 50°C, P : 50 bar) et il est légitime de penser que le système peut rester très actif à température ambiante, ce qui constituerait un atout supplémentaire à l'utilisation de ce système.

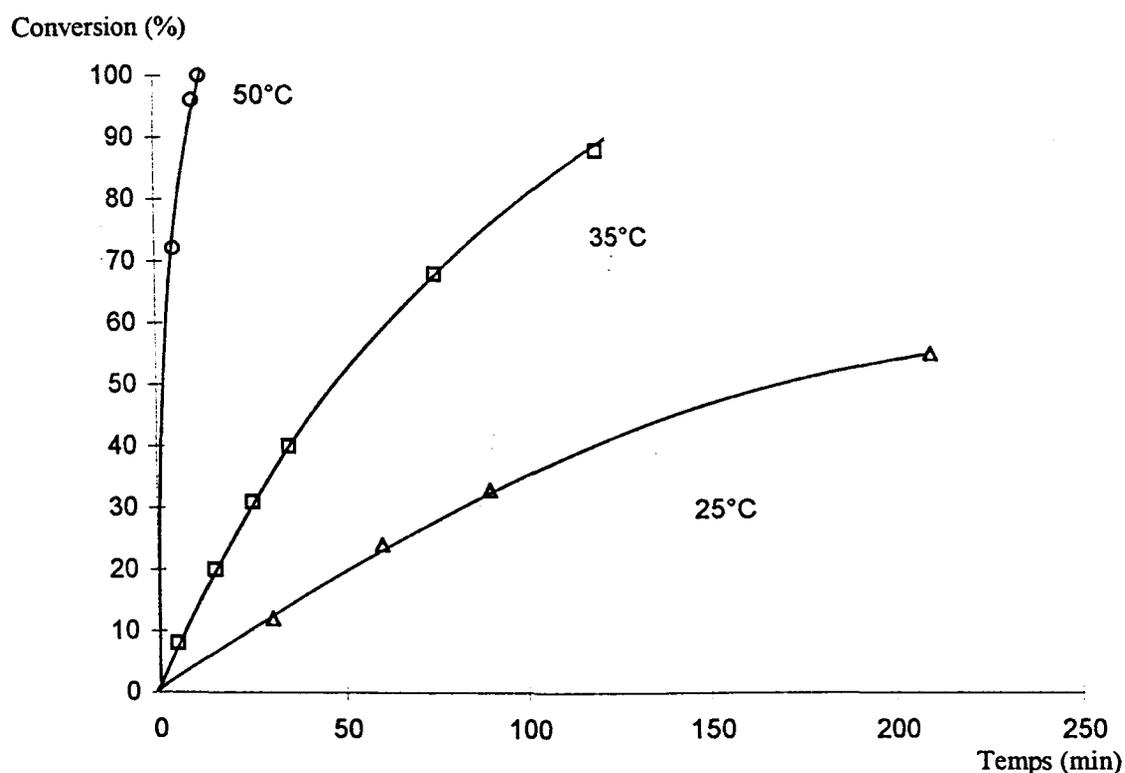
Nous avons effectué les essais avec le système CPAS 37% pour une température de 35°C et une température de 25°C :

Tableau 4.5 : Influence de la température avec le système CPAS 37%

N°	T(°C)	t(min)	C(%)	Sald(%)	Sdihydro(%)	α/β	FRi(min ⁻¹)	FR(min ⁻¹)
32	50	12	100	94.9	5.1	136	75	42
35	35	120	88	98.0	2.0	>200	6.7	3.7
36	25	210	55	99.1	0.9	>200	2.0	1.3

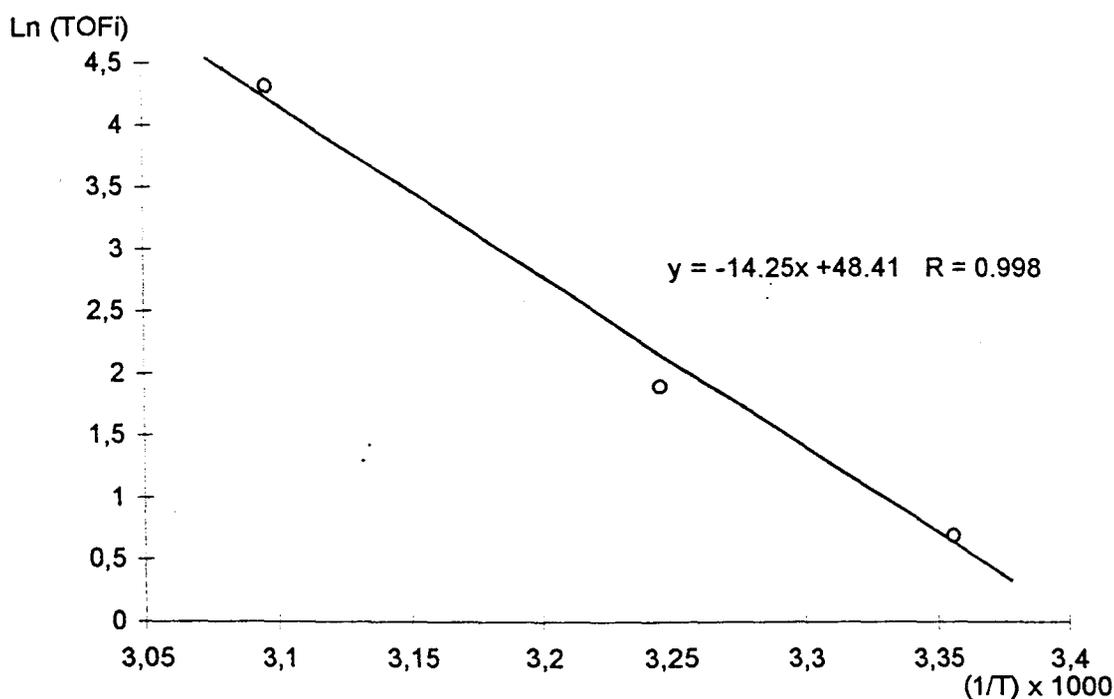
La première remarque que nous pouvons faire concerne la chimiosélectivité et la régiosélectivité qui deviennent excellentes avec la diminution de la température. On notera également la baisse considérable de l'activité.

Figure 4.4 : Conversions de l'acrylate en fonction du temps pour différentes températures avec le système CPAS 37%



Malgré le nombre restreint d'expériences, nous pouvons estimer l'énergie d'activation apparente en traçant la courbe $\ln(\text{FRi})$ en fonction de $1/T$ (Figure 4.6).

Figure 4.5 : Ln(FRi en min⁻¹) en fonction de 1/T



L'énergie d'activation apparente calculée est de 28 kcal/mol. Cette valeur est simplement donnée à titre indicatif car elle nous apporte en réalité peu de renseignements. On trouve seulement dans la littérature⁽¹⁷⁾ que cette énergie relativement élevée pourrait correspondre à l'étape élémentaire du processus catalytique d'addition oxydante de l'hydrogène sur les acylrhodiums. Cette étape est effectivement fortement endothermique alors que les autres sont pour la plupart exothermiques.

Dans l'étude bibliographique, nous avons vu que d'après Hanson, l'activité pouvait dépendre de la mobilité du précurseur catalytique. Cette mobilité a été définie comme dépendante de la teneur en eau. Or, l'effet unanimement reconnu de la température est justement d'augmenter la mobilité des espèces mises en jeu. Cela expliquerait également la si forte dépendance vis à vis de la température.

IV.2.4 Nature de la silice

Nous avons à notre disposition deux autres silices commerciales qui encadrent par leurs caractéristiques, la silice 60 Å que nous avons utilisée.

Les caractéristiques de ces silices sont les suivantes :

Tableau 4.6 : Caractéristiques des silices

Diamètre des pores (Å)	40	60	150
Volume poreux (cm ³ /g)	0.42	0.73	1.15
Aire spécifique (m ² /g)	750	490	300
Saturation théorique (%)	28	37	50
Granulométrie (µm)	60-200	60-200	100-200

Le tableau 4.7 représente les essais que nous avons réalisés avec les silices 40 et 150 Å pour différentes teneurs en eau :

Tableau 4.7 : Hydroformylation de l'acrylate de méthyle avec différents systèmes CPAS

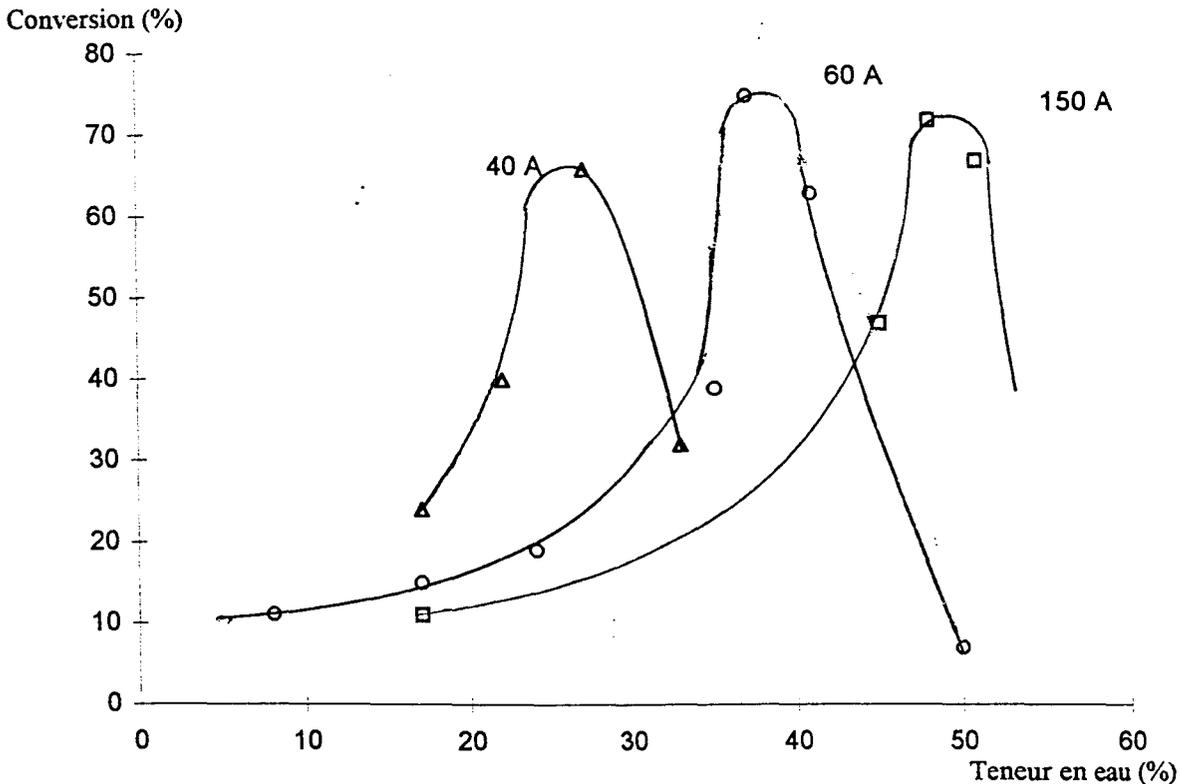
N°	pores (Å)	% H ₂ O	V H ₂ O (ml)	temps (min)	C (%)	Sald (%)	Sdihydro (%)	α/β	FRi (min ⁻¹)	FR (min ⁻¹)
37	40	17	2.1	40	100	97.9	2.1	169	24.1	12.5
38	40	22	2.9	20	100	96.6	3.4	132	39.6	25.0
39	40	27	3.8	11	100	95.0	5.0	135	65.6	45.4
40	40	33	5.0	25	100	93.5	6.5	108	31.6	20.0
41	150	17	2.1	120	100	98.0	2.0	191	12.4	4.2
42	150	45	8.3	20	100	96.4	3.6	148	47.1	25.0
43	150	48	9.4	12	100	96.1	3.9	133	72.1	41.7
44	150	51	10.6	15	100	93.5	6.5	115	66.7	33.3

Pour ces deux silices, l'optimum d'activité est obtenu pour des teneurs en eau proches de leurs saturations théoriques respectives (essai 39, silice 40 Å, 27% - essai 43, silice 150 Å, 48%). On remarquera également que pour des teneurs en eau supérieures à la saturation le pourcentage de produit d'hydrogénation augmente brutalement et il est supérieur à celui que l'on obtient avec le système biphasique simple.

Discussion :

Nous allons comparer les silices 40, 60 et 150 Å en examinant les courbes de conversion en 5 minutes en fonction de la teneur en eau :

Figure 4.6 : Conversion de l'acrylate en 5 min pour différentes silices et différents %H₂O



Pour chacune de ces silices, l'activité augmente de façon exponentielle avec la teneur en eau jusqu'au voisinage de la saturation où elle est à son maximum. On remarquera que ces activités maximales pour les trois silices sont sensiblement identiques. Pour les teneurs en eau supérieures à la saturation, l'activité chute rapidement et ces systèmes tendent à se rapprocher du système biphasique simple.

C'est à ce niveau qu'il nous faut signaler que l'excès d'eau par rapport à la saturation forme parfois une phase aqueuse distincte de la silice. Le rhodium ne se répartit pas équitablement entre la silice et cette phase. Il semblerait en effet que la majeure partie du catalyseur se retrouve dans cette phase aqueuse. Cette phase aqueuse est très colorée et la silice paraît blanche alors qu'elle était jaune initialement.

Nous avons donc une phase aqueuse fortement concentrée en Rh/TPPTS.

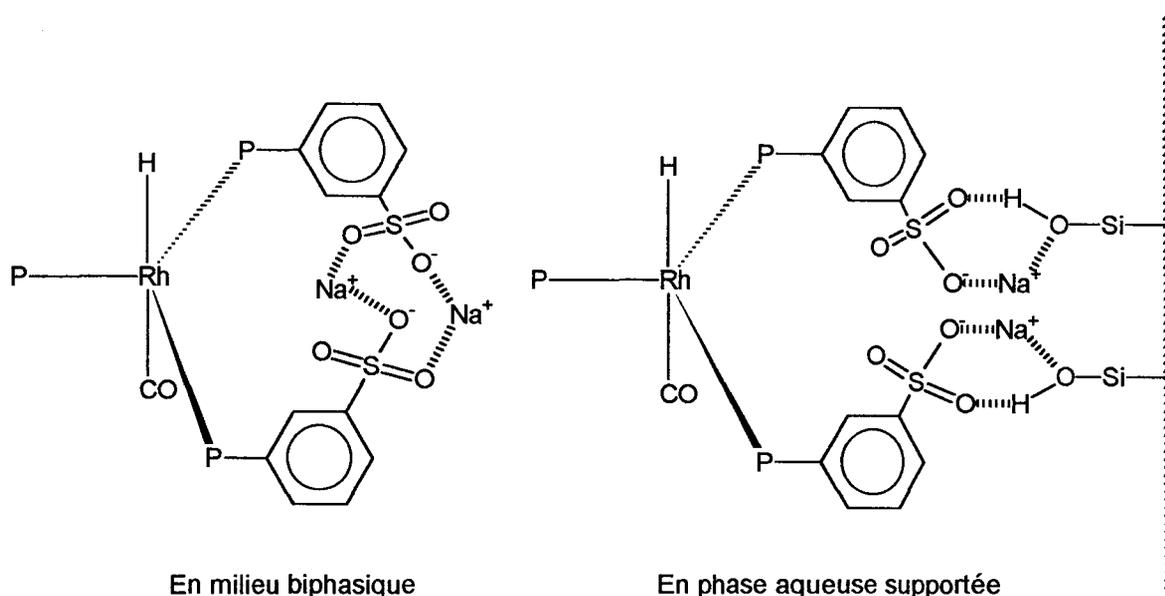
Hanson, dans une étude très récente consacrée au système biphasique simple⁽¹⁸⁾, a montré que la dissociation de la TPPTS à partir de $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ dépendait fortement de la concentration de cette espèce dans l'eau. Ainsi, pour de fortes concentrations, l'énergie d'activation nécessaire à la dissociation est de 30.6 kcal/mol. Pour de faibles concentrations, cette énergie diminue et est égale à 22.4 kcal/mol.

Horvath⁽⁹⁾ avait initialement montré que l'énergie de dissociation de la TPPTS de $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ était voisine de 30 kcal/mol alors que la dissociation de PPh_3 de $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ était de 19 kcal/mol. Les explications proposées font intervenir le cation Na^+ qui formerait des ponts entre les groupements sulfonates.

Pour de fortes concentrations, telles que celles que l'on a dans la phase aqueuse après saturation, on peut donc supposer avoir une espèce riche en phosphore qui conduirait dans notre cas à une augmentation du pourcentage d'hydrogénation par rapport au système biphasique simple.

Cette hypothèse permet également de supposer que la répartition du catalyseur sur toute la surface spécifique pourrait permettre d'avoir une concentration effective très nettement inférieure à celle que l'on aurait sans silice. Ce système serait donc capable d'engendrer des espèces riches en CO puisque la dissociation de la TPPTS serait facilitée.

De plus, la présence de fonctions Si-OH à la surface de la silice pourrait permettre d'éviter la formation de ponts Na^+ entre les groupements sulfonates, ce qui faciliterait également la dissociation :



Hanson a montré que l'activité était directement liée à l'aire spécifique que présentait le support⁽³⁾. Il semblerait que ce ne soit pas le cas pour l'acrylate de méthyle puisque la même activité optimale est obtenue à saturation pour des aires spécifiques très différentes (40 Å : 750 m²/g, 60 Å : 490 m²/g, 150 Å : 300 m²/g).

La saturation représente le remplissage total du volume poreux de toute la silice mise en jeu. Pour les teneurs inférieures ou supérieures à la saturation, il est intéressant de faire intervenir le paramètre δ que nous définissons comme étant le rapport entre le volume d'eau introduit et le volume poreux de toute la masse de silice.

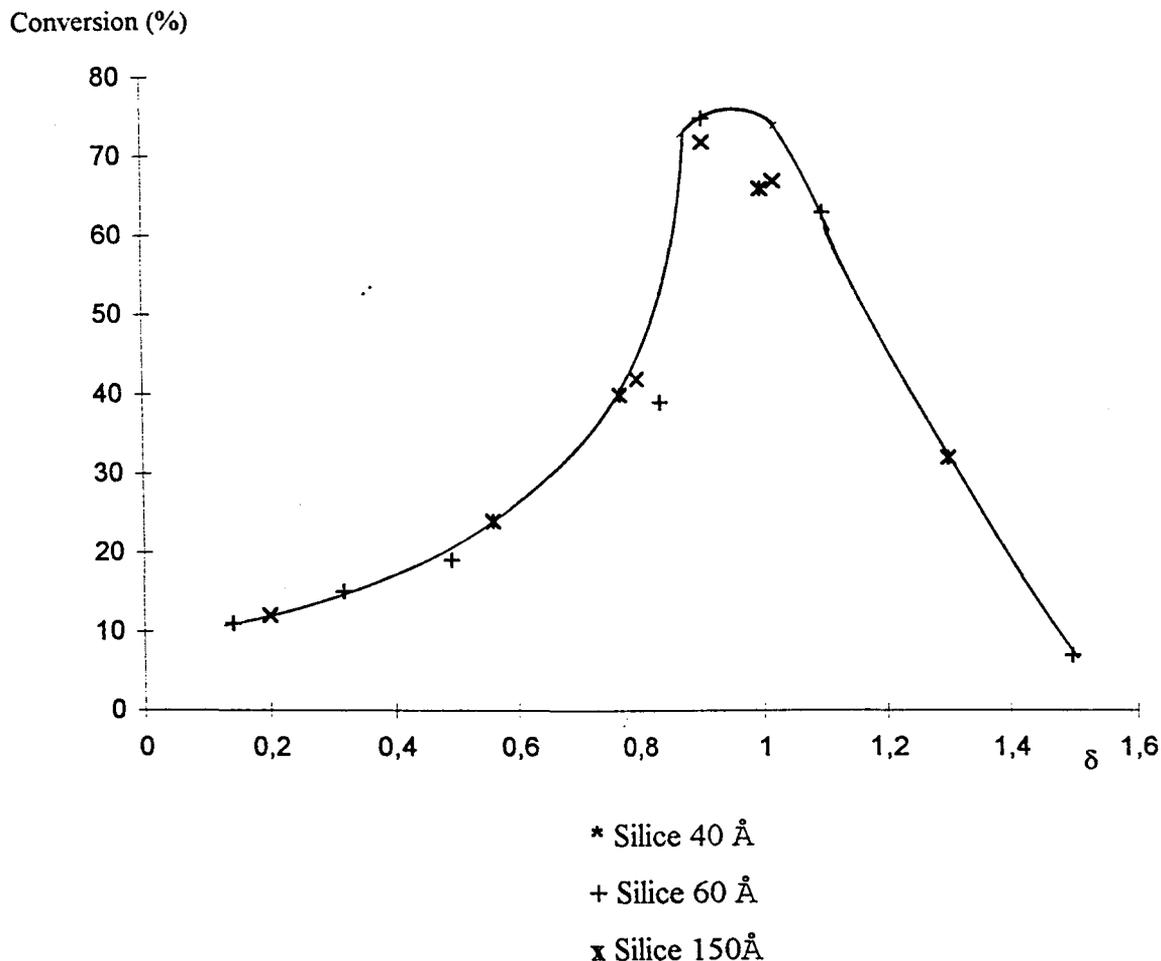
Ce paramètre prend la valeur 1 à la saturation de la silice et les valeurs suivantes pour les essais que nous avons réalisés avec les trois supports :

Tableau 4.8 : Valeurs du paramètre δ en fonction de la silice et de la teneur en eau

N°	Silice	% eau	V eau (ml)	V poreux (ml)	δ
28	60 Å	8	0.9	6.6	0.14
30	60 Å	17	2.1	6.6	0.32
31	60 Å	24	3.2	6.6	0.49
29	60 Å	35	5.5	6.6	0.84
32	60 Å	37	6.0	6.6	0.91
33	60 Å	41	7.1	6.6	1.1
34	60 Å	50	10	6.6	1.5
37	40 Å	17	2.1	3.8	0.56
38	40 Å	22	2.9	3.8	0.77
39	40 Å	27	3.8	3.8	1.0
40	40 Å	33	5.0	3.8	1.3
41	150 Å	17	2.1	10.4	0.20
42	150 Å	45	8.3	10.4	0.80
43	150 Å	48	9.4	10.4	0.91
44	150 Å	51	10.6	10.4	1.02

La figure 4.8 représente les conversions de l'acrylate de méthyle obtenues en 5 minutes en fonction du paramètre de remplissage δ pour les différentes silices :

Figure 4.7 : Conversions de l'acrylate de méthyle en 5 minutes en fonction de δ



On remarquera que l'on peut tracer une seule et même courbe pour les trois silices différentes. Cela laisse penser que l'activité ne dépend pas de la nature de la silice, ni de ses caractéristiques mais plutôt du pourcentage de remplissage des pores représenté par le paramètre δ .

Ce paramètre δ est incompatible avec l'hypothèse d'une répartition de l'eau en un film uniforme telle qu'elle est décrite dans la littérature.

En effet, cette notion de remplissage de volume poreux, serait plutôt en accord avec l'hypothèse de F. Di Renzo⁽¹⁹⁾. Selon lui, une silice hydratée mise en présence d'une phase organique va conduire à ce que toute l'eau supportée sur la silice se rassemble au coeur du

grain. Les répulsions hydrophobes entre l'eau et la phase organique seraient responsables de ce phénomène.

Cette hypothèse permettrait d'expliquer pourquoi l'aire spécifique du support semble avoir peu d'influence sur l'activité puisqu'à la saturation l'aire interfaciale est la même quelle que soit la silice et correspond à la surface externe des grains.

La surface externe des grains dépend de la granulométrie de la silice.

IV.2.5 Influence de la granulométrie

Tous les supports ont été choisis avec des granulométries très voisines (60-200 μm). Lorsque cette granulométrie n'était pas accessible commercialement, le support a fait l'objet d'un broyage et d'un tamisage jusqu'à l'obtention de cette valeur.

Notre première hypothèse, dès l'utilisation de la silice 60 \AA , a été de penser que la réaction se produisait à la surface externe des grains. Cette surface externe dépend bien évidemment de la taille des grains. Ainsi, nous expliquons l'optimum d'activité obtenu à la saturation en eau par le fait que ce n'est qu'à la saturation que l'eau permettait au rhodium de migrer de l'intérieur du grain vers l'extérieur, et d'accéder ainsi à la surface externe.

Une étude microscopique nous a appris, de plus, dans le cas de la silice 60 \AA , que la granulométrie variait très rapidement au cours de la réaction. En moins de 15 minutes, par l'intermédiaire de la forte agitation mécanique, la taille des grains se trouve réduite d'un facteur 10, c'est à dire que d'une taille initiale comprise entre 60 et 200 μm on passe à une taille de 5-20 μm . Cette taille semble être la limite de broyage obtenue avec notre appareillage.

Cette diminution de taille conduit à une forte augmentation de la surface externe, qui dans le cadre de notre hypothèse, pourrait elle-même conduire à une augmentation de l'activité.

Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, nous avons effectué un test catalytique avec une silice commerciale présentant les caractéristiques suivantes :

Aire spécifique : 500 m^2/g
Diamètre des pores : 60 \AA
Volume poreux : 0.73 ml/g
Granulométrie : 4-20 μm

On remarquera que seule la granulométrie change par rapport à notre silice de référence 60 Å. Cette granulométrie a été choisie car elle est très proche de celle que nous avons observée au microscope après réaction avec la silice 60-200µm.

Nous avons choisi comme teneur en eau une valeur inférieure à la saturation afin de déceler la plus petite variation d'activité :

Tableau 4.9 : Influence de la granulométrie

N°	Support	% H ₂ O	temps (min)	C (%)	Sald (%)	Sdihydro(%)	α/β
49	Silice 60Å 60-200µm	29%	5	29	97.0	3.0	125
			10	51	97.0	3.0	131
			15	67	96.8	3.2	132
			40	100	96.7	3.3	166
50	Silice 60Å 4-20µm	29%	5	31	97.4	2.6	142
			10	55	97.3	2.7	137
			15	72	96.9	3.1	112
			30	100	96.8	3.2	128

Bien que la réaction paraisse un peu plus rapide avec la silice 4-20µm, les différences sont suffisamment faibles pour dire que la taille des grains, donc la surface externe, a très peu d'influence sur l'activité. Il semblerait donc que la réaction se produit bien à l'intérieur du grain.

Pour s'en convaincre totalement, nous avons effectué un essai avec cette fois-ci un support non poreux, de la poudre de verre, commerciale chez Prolabo avec une granulométrie de 40-160µm.

Cette poudre de verre, de par l'absence de pores, ne permet pas d'avoir une quelconque teneur en eau. La teneur en eau a donc ici une valeur voisine de 0.

Tableau 4.10 : Test catalytique avec un support non poreux : le verre

N°	Support	% H ₂ O	temps (min)	C (%)	Sald (%)	Sdihydro(%)	α/β
51	Verre	0	1200	4	100	-	>200

Nous pouvons constater que, même avec le rhodium présent uniquement sur la surface externe du support, la réaction est excessivement lente.

IV.2.6 Autres supports

Pour les supports dont nous ne connaissons pas le volume poreux, nous avons déterminé expérimentalement la teneur en eau permettant d'obtenir la saturation. Cette méthode simple consiste à mettre un volume d'eau largement supérieur à la saturation et d'évaporer sous vide cette phase aqueuse jusqu'à ce que le support soit à la limite d'apparaître comme une poudre sèche. Cette limite correspond à la saturation du support.

Nous avons pu vérifier avec les silices 40, 60 et 150 Å que cette méthode permettait avec une bonne précision d'être au voisinage de la saturation théorique.

Pour le tamis moléculaire 13 X que nous allons utiliser, la saturation est atteinte pour une teneur en eau de 12%.

Ce support a fait l'objet d'un broyage puis d'un tamisage pour obtenir une granulométrie comprise entre 50 et 200µm. Le diamètre des pores est d'environ 10 Å mais l'aire spécifique n'est pas connue.

Tableau 4.11 : Hydroformylation de l'acrylate avec un système CPAS
à base de tamis moléculaire 13 X

N°	% H ₂ O	V H ₂ O (ml)	δ	temps (min)	C (%)	Sald (%)	Sdihydro (%)	α/β	FRi (min ⁻¹)	FR (min ⁻¹)
45	8	0.9	0.74	40	100	97.8	2.2	76	19	12.5
46	12	1.2	1.0	15	100	96.0	4.0	79	53	33.3
47	15	1.8	1.5	20	100	95.1	4.9	85	44	25.0
48	18	2.2	1.8	25	100	94.8	5.2	80	30	20.0

L'activité optimale est également atteinte à la saturation en eau du support mais on remarquera qu'elle est légèrement inférieure à celle que l'on obtient avec les silices.

On notera également la surprenante diminution de la régiosélectivité en aldéhyde α

avec ce support (α/β 80 au lieu de 130-140 en moyenne).

Pour l'alumine (diamètre des pores 58 Å, aire spécifique 150 m²/g), la valeur de la saturation que nous avons déterminée par expérience est de 20%.

Tableau 4.12 : Hydroformylation de l'acrylate avec un système CPAS à base d'alumine

N°	% H ₂ O	V H ₂ O (ml)	δ	temps (min)	C (%)	Sald (%)	Sdihydro (%)	α/β	FRi (min ⁻¹)	FR (min ⁻¹)
52	11	1.3	0.49	40	100	98.4	1.6	60	21	12.5
53	15	1.8	0.71	30	100	96.0	4.0	75	28	16.7
54	20	2.6	1.0	20	100	93.9	6.1	74	39	25.0
55	25	3.4	1.33	25	100	92.7	7.3	88	33	20.0

L'optimum d'activité est toujours atteint à la saturation en eau du support mais il est cette fois très inférieur à celui observé avec les silices et même inférieur à celui obtenu avec le tamis moléculaire.

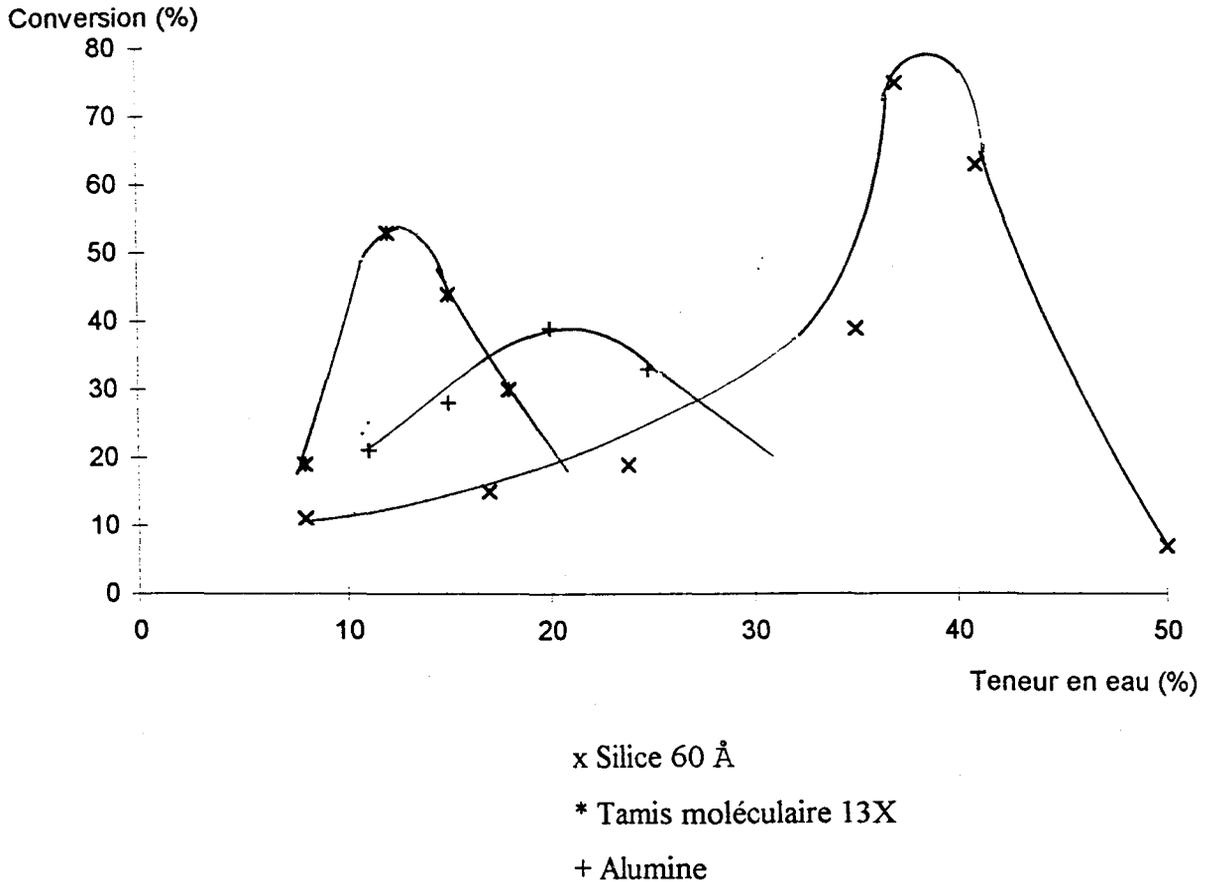
La baisse de la régiosélectivité en aldéhyde α est similaire à celle observée avec le tamis moléculaire.

Discussion :

La baisse de régiosélectivité en aldéhyde α observée avec le tamis moléculaire et l'alumine peut peut-être s'expliquer par la légère acidité de ces supports. Cette acidité conduirait à une faible diminution du caractère hydrure de l'espèce catalytique, donc à une diminution de la régiosélectivité en regard des polarités de l'acrylate de méthyle.

C'est toujours avec les courbes de conversion de l'acrylate en 5 minutes en fonction de la teneur en eau et du paramètre δ que nous allons commenter ces résultats plus en détails. nous représenterons également sur ces graphes les courbes obtenues avec la silice 60 Å pour faciliter la comparaison :

Figure 4.8: Conversion de l'acrylate en 5 min pour différents supports



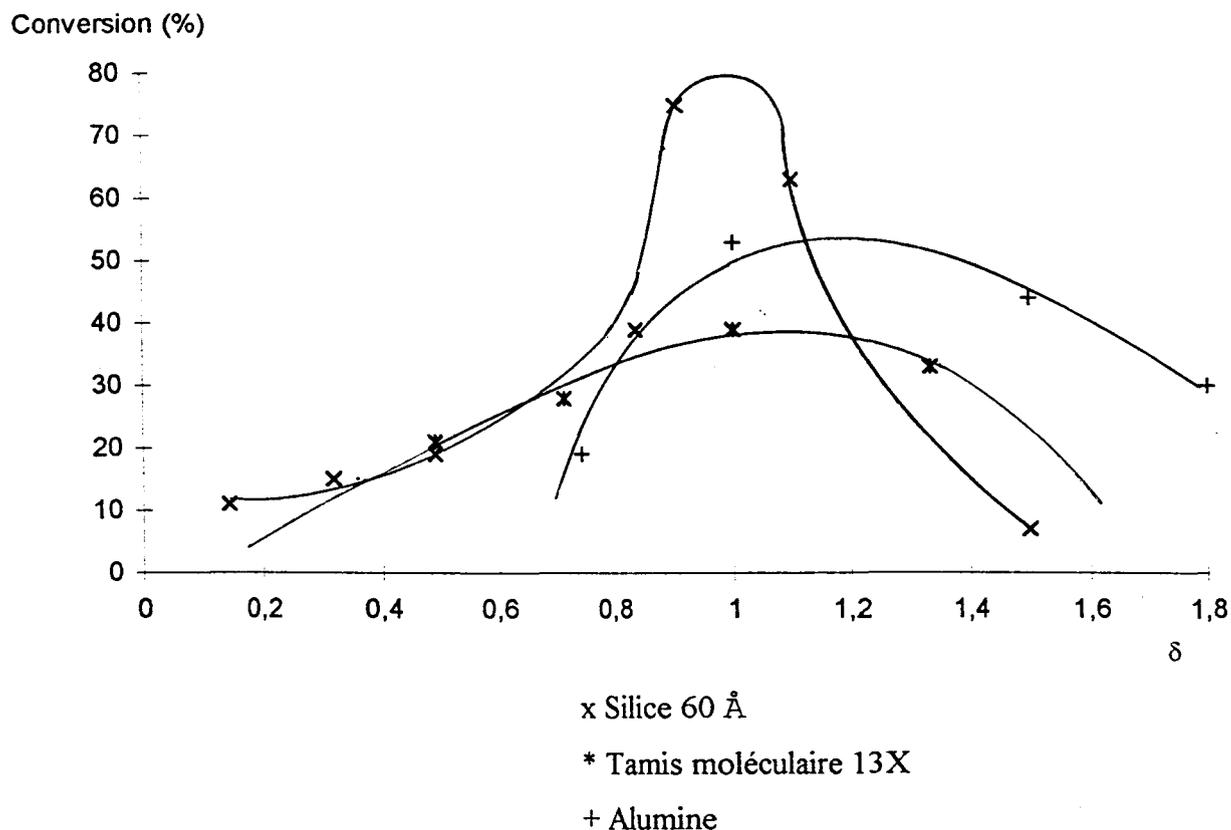
Les courbes obtenues avec le tamis moléculaire et l'alumine mettent en évidence un phénomène d'étalement de l'activité en fonction du remplissage en eau.

Cette particularité peut se révéler un atout essentiel pour ce type de support. En effet, nous avons vu que l'inconvénient des phases aqueuses supportées était qu'au cours du temps on pouvait observer une perte d'eau.

Or, les supports utilisés jusqu'à maintenant ont montré qu'une faible variation de la teneur en eau au voisinage de la saturation conduisait à une très forte diminution de l'activité, ce qui semble être moins prononcé avec le tamis moléculaire et l'alumine.

Nous allons maintenant tracer les courbes de conversion en fonction du paramètre δ :

Figure 4.9 : Conversion en 5 min pour différents supports en fonction de δ



Ces courbes montrent également un important étalement de l'activité en fonction du paramètre δ pour le tamis moléculaire et plus particulièrement pour l'alumine.

Dans le cas de l'alumine, il semblerait qu'un effet bénéfique du support persiste pour des teneurs en eau supérieures à la saturation ($\delta > 1$).

Nous savons très peu de choses sur la formation des espèces catalytiques présumées de type $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{TPPTS})$ qui pourraient être responsables des très grandes activités obtenues avec ces systèmes. Il est possible que leur formation soit conditionnée par la nature du support. Nous avons dit auparavant que l'activité ne semblait pas dépendre de la nature de la silice mais il en est peut-être tout autrement avec la nature du support. Cela expliquerait ainsi les variations d'activité à la saturation quand on passe d'une silice à un tamis moléculaire ou à une alumine.

L'alumine a conduit à la plus faible activité à la saturation et c'est également le support qui présente la plus petite aire spécifique ($150 \text{ m}^2/\text{g}$). Nous pouvons penser qu'une aire spécifique minimale est nécessaire au bon déroulement de la réaction.

Les silices CPG 240 et 350 ont des aires spécifiques de 79 et 55 m²/g respectivement.

En regard des quantités dont nous disposons, nous ne pouvons effectuer qu'un essai avec ces silices. Nous avons choisi de réaliser, pour chacune de ces deux silices, l'essai correspondant au voisinage de la saturation en eau.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant dans lequel nous faisons également apparaître les résultats des silices 40, 60, et 150 Å à saturation :

Tableau 4.13 : Hydroformylation de l'acrylate avec les silices CPG 240 et 350

N°	Support	% H ₂ O	A m ² /g	δ	t (min)	C (%)	Sald (%)	Sdihydro (%)	α/β	FRi (min ⁻¹)
39	SiO ₂ 40Å	27	750	1.0	11	100	95.0	5.0	135	66
32	SiO ₂ 60Å	37	490	0.93	12	100	94.9	5.1	136	75
43	SiO ₂ 150Å	48	300	0.91	12	100	96.1	4.9	133	72
56	CPG 240	44	79	1.0	20	100	96.4	4.6	94	38
57	CPG 350	39	55	0.90	40	100	96.1	4.9	123	24

On peut constater une très nette diminution de l'activité à saturation pour les silices CPG 240 et 350.

D'après ces résultats, nous pouvons penser qu'un aire spécifique minimale de 300 m²/g (qui correspond à celle de la silice 150Å - essai 43) est nécessaire pour obtenir l'activité maximale voisine de 75 min⁻¹.

La nécessité d'une aire spécifique minimale pourrait s'expliquer par le fait qu'un volume d'eau important pour une faible aire spécifique conduirait à rendre peu nombreuses les interactions, qu'elles soient physiques ou chimiques, entre le support et les espèces catalytiques. Le système aurait donc tendance à se rapprocher du système biphasique simple.

IV.2.7 Nature du substrat

Les substrats que nous avons testés sont les mêmes que ceux que nous avons utilisés en milieu homogène et en milieu biphasique.

Nous avons testé ces substrats avec le système silice 60 Å et une teneur en eau de 37%. Ce système donnait la meilleure activité avec l'acrylate de méthyle :

Tableau 4.14 : Hydroformylation de différents substrats avec le système CPAS 37%

N°	Substrat	t(min)	C(%)	Sald(%)	Sdihydro(%)	α/β
32	CH ₂ =CHCO ₂ (Méthyle)	12	100	94.9	5.1	136
58	CH ₂ =CHCO ₂ (Ethyle)	25	100	96.9	3.1	115
59	CH ₂ =CHCO ₂ (Butyle)	120	100	98.0	2.0	121
60	CH ₂ =CHCO ₂ (Ethylhexyle)	1200	100	93.3	6.7	79

Nous pouvons constater que l'activité décroît fortement avec la lipophilie du substrat ou avec la taille de la fonction ester mais la chimiosélectivité et la régiosélectivité sont toujours très bonnes. Le transfert de matière avec les phases aqueuses supportées peut être envisagé de deux façons différentes :

- la solubilité du substrat décroît avec la taille de la chaîne lipophile de la fonction ester et si la réaction est limitée par le transfert de matière, l'activité sera proportionnelle à cette solubilité.

- l'augmentation de la taille de la chaîne alkyle peut engendrer des gênes stériques à l'intérieur du réseau poreux. Le substrat ne pourrait donc pas accéder à la totalité du catalyseur. Ce problème de diffusion est indépendant de la solubilité.

Dans le tableau 4.15, nous comparons ces résultats à ceux obtenus avec les autres systèmes :

Tableau 4.15 : Comparaison entre les systèmes homogène, biphasique et CPAS 37%

N°	Substrat	Système	t(min)	C(%)	Sald(%)	Sdihydro(%)	α/β
1	CH ₂ =CHCO ₂ (Méthyle)	Homogène	120	100	95.4	4.6	200
17		Biphasique	120	100	96.6	3.4	128
32		CPAS 37%	12	100	94.9	5.1	136
11	CH ₂ =CHCO ₂ (Ethyle)	Homogène	165	100	93.5	6.5	137
22		Biphasique	30	100	96.6	3.4	121
58		CPAS 37%	25	100	96.9	3.1	115
12	CH ₂ =CHCO ₂ (Butyle)	Homogène	150	100	95.6	4.4	140
23		Biphasique	90	100	98.2	1.8	123
59		CPAS 37%	120	100	98.0	2.0	121
13	CH ₂ =CHCO ₂ (Ethylhexyle)	Homogène	150	100	93.4	6.6	63
24		Biphasique	1200	17	97.1	2.9	72
60		CPAS 37%	1200	100	93.3	6.7	79

On remarquera dans ce tableau que le système CPAS 37% n'est plus le système le plus actif à partir de l'acrylate de butyle.

En ce qui concerne l'acrylate d'éthoxyéthyle, les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 4.16 : Comparaison des trois systèmes pour l'acrylate d'éthoxyéthyle

N°	Substrat	Système	t(min)	C(%)	Sald(%)	Sdihydro(%)	α/β
14	CH ₂ =CHCO ₂ (Ethoxyéthyle)	Homogène	240	100	86.5	13.5	62
25		Biphasique	40	100	94.0	6.0	72
61		CPAS 37%	40	100	97.0	3.0	103

La durée totale de la réaction pour l'acrylate d'éthoxyéthyle est identique pour le système CPAS 37% et le système biphasique. Cependant, l'activité initiale est tout de même légèrement supérieure.

L'acrylate d'éthoxyéthyle a une taille comparable à l'acrylate de butyle mais il est plus hydrophile grâce à la fonction éther. Cette comparaison nous permet de dire que jusqu'à l'acrylate de butyle inclu, la réaction d'hydroformylation est limitée par la solubilité du substrat dans l'eau et non par des gênes stériques éventuelles à l'intérieur du réseau poreux. En effet, pour une taille comparable, l'acrylate d'éthoxyéthyle a été hydroformylé trois fois plus rapidement que l'acrylate de butyle. (comparer les essais 59 et 61)

On remarquera également, dans le cas de l'acrylate d'éthoxyéthyle, une faible augmentation de la chimiosélectivité en aldéhydes et de la régiosélectivité en α avec le système CPAS 37% comparativement aux autres systèmes (tableau 4.16).

L'observation d'infimes variations de ce genre est souvent la source d'enseignements supplémentaires. Ainsi, celle-ci, serait à notre avis indicatrice une nouvelle fois d'espèces catalytiques différentes par rapport au système biphasique mais les essais avec le crotonate de méthyle, ci-dessous, sont encore plus représentatifs de cette hypothèse :

Tableau 4.17 : Comparaison des trois systèmes avec le crotonate de méthyle

N°	Substrat	Système	t(min)	C(%)	Sald(%)	Sdihydro(%)	α/β
15	CH ₃ CH=CHCO ₂ Me	Homogène	360	100	43.8	56.2	77
27		Biphasique	720	100	80.5	19.5	200
62		CPAS 37%	1200	47	95.8	4.2	200

Avant de parler de l'activité, il faut remarquer la très nette augmentation de la chimiosélectivité en aldéhydes avec le système CPAS 37%. La réaction d'hydrogénation qui était majoritaire en milieu homogène, encore importante en biphasique, est ici très minoritaire. Pour nous répéter, nous pouvons dire que seules des espèces catalytiques différentes, vraisemblablement sous-coordinées en phosphore, peuvent expliquer un tel phénomène.

L'amélioration sur la régiosélectivité en α n'est pas décelable car déjà en biphasique nous étions en dessous du seuil de détection chromatographique de l'aldéhyde linéaire (aldéhyde β).

Nous pouvons remarquer que, dans le cas du crotonate, l'activité en phase aqueuse supportée est cette fois inférieure à celles des deux autres systèmes. Le crotonate de méthyle est un substrat relativement lipophile comparativement à l'acrylate de méthyle. C'est surtout une oléfine interne donc moins réactive.

C'est ce substrat que nous avons choisi pour effectuer une variation de la teneur en eau:

Tableau 4.18 : Influence de la teneur en eau dans le cas du crotonate de méthyle

N°	Substrat	Système	t(min)	C(%)	Sald(%)	Sdihydro(%)	α/β
63	CH ₃ CH=CHCO ₂ Me	CPAS 6%	1200	73	98.0	2.0	200
64		CPAS 23%	1200	33	97.1	2.9	200
62		CPAS 37%	1200	47	95.8	4.2	200

Ces résultats montrent clairement que nous nous rapprochons des hypothèses de B.E. Hanson. En effet, il a montré pour les substrats lipophiles de type 1-hexène ou 1-octène que l'optimum d'activité était atteint pour une faible teneur en eau. C'est le cas pour le crotonate de méthyle où l'optimum est atteint pour une teneur en eau de 6%.

Lorsque l'on augmente la teneur en eau (CPAS 23%) le contact interfacial est moins efficace et la teneur en eau est encore insuffisante pour que la réaction ait lieu dans le film, on observe donc un minimum d'activité. Quand la teneur en eau augmente encore (CPAS 37%), le système tend à se rapprocher sans l'atteindre du système biphasique; c'est pourquoi l'activité augmente légèrement tout en restant inférieure à celle du système biphasique.

Ce profil de conversion en fonction de la teneur en eau est certainement très spécifique à cette catégorie de substrats, lesquels sont peu réactifs, ni tout à fait lipophiles, ni tout à fait hydrophiles.

C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris de réaliser une étude de l'influence de la teneur en eau avec l'acrylate de butyle.

Tableau 4.19 : Influence de la teneur en eau dans le cas de l'acrylate de butyle

N°	Substrat	Système	t(min)	C(%)	Sald(%)	Sdihydro(%)	α/β
65	CH ₂ =CHCO ₂ (Butyle)	CPAS 19%	120	100	99.4	0.6	114
66	"	CPAS 26%	80	100	99.0	1.0	101
67	"	CPAS 30%	100	100	98.9	1.1	128
59	"	CPAS 37%	120	100	98.0	2.0	121

L'optimum d'activité n'est plus atteint pour la saturation de la silice mais pour une teneur en eau de 26% (essai 65). Il semblerait donc que la teneur en eau qui conduit à l'activité maximale dépende fortement de la nature du substrat.

Pour s'en convaincre totalement, nous avons procédé à un certain nombre d'essais avec une oléfine terminale non fonctionnalisée, le propylène. Cette oléfine est notamment revendiquée dans les brevets sur les phases aqueuses supportées de M.E.Davis :

Tableau 4.20 : Hydroformylation du propylène avec différents systèmes

N°	T (°C)	Système	t(min)	Rendement Ald(%)	n/i	FR(h ⁻¹)
68	100	Homogène	< 5	96	2.0	8500
69	100	Biphasique	90	73	5.1	1120
70	100	CPAS 8%	45	99	2.3	2250
71	100	CPAS 36%	90	71	2.8	860
72	50	Biphasique	1080	38	5.5	16
73	50	CPAS 36%	1080	52	2.6	20

L'activité pour ce type de substrat n'est donc pas maximale à la saturation de la silice. Le système est pourtant le même que celui que nous avons utilisé pour l'acrylate de méthyle. On notera, de plus, qu'avec cette catégorie de substrats, l'activité à 100°C reste bien inférieure à celle que nous obtenons pour l'acrylate de méthyle à 50°C. On pourra constater que l'activité à 50°C pour le propylène en milieu biphasique ou en phase aqueuse supportée, est très faible.

IV.3 CONCLUSION SUR LES PHASES AQUEUSES SUPPORTEES

L'étude que nous venons de réaliser sur les systèmes en phase aqueuse supportée met clairement en évidence que les hypothèses que l'on peut faire pour expliquer certains résultats doivent être adaptées aux substrats testés. Néanmoins, il n'existe pas autant d'hypothèses que de substrats envisageables. Nous pouvons, en effet, classer les substrats en trois catégories :

- les substrats lipophiles
- les substrats hydrophiles
- les substrats intermédiaires.

A chacune de ces catégories, correspond un certain nombre d'hypothèses bien distinctes qui ont été développées tout au long de cette étude.

La catégorie de substrats qui a été plus particulièrement étudiée ici concerne, par l'intermédiaire de l'acrylate de méthyle, les substrats hydrophiles. Il faut rappeler que par hydrophile nous ne considérons pas les substrats entièrement solubles en phase aqueuse, qui constituent à eux seuls une catégorie pour laquelle la catalyse biphasique perdrait son sens.

En ce qui concerne, donc, les substrats hydrophiles, il faut retenir que nous avons montré que :

- l'optimum d'activité est atteint à la saturation en eau du support, et cela quelque soit le support.
- cet optimum d'activité ne semble pas dépendre, dans une large mesure, de l'aire spécifique du support mais une aire spécifique minimale de 300 m²/g paraît nécessaire..
- l'activité dépend fortement du paramètre δ qui représente le pourcentage de remplissage des pores, ce qui va à l'encontre de l'hypothèse d'un film d'eau uniforme.
- la surface externe des grains du support a peu d'influence sur la réaction.
- la nature du support a une influence non négligeable sur l'activité et la régiosélectivité
- pour les supports autorisant de très fortes teneurs en eau avec une faible aire spécifique, l'effet de ce support sur les espèces catalytiques mises en jeu décroît.

L'énumération que nous venons de faire montre que notre étude n'est ni en désaccord avec la littérature, ni redondante. Elle contribue pour une modeste part à la compréhension des systèmes en phase aqueuse supportée.

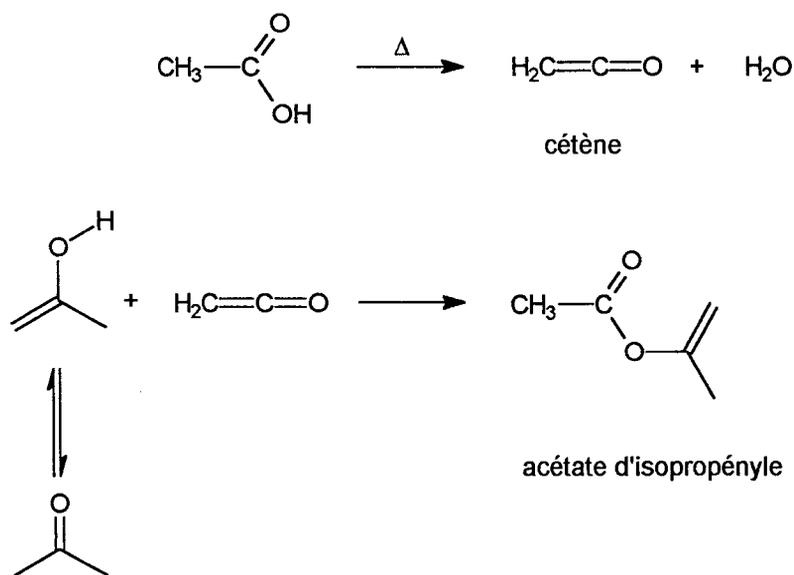
IV.4 PERSPECTIVES POUR LES NOUVELLES VOIES DE SYNTHÈSES DU MAM

En regard des résultats obtenus en hydroformylation de l'acrylate de méthyle, nous pensons qu'une synthèse du méthacrylate de méthyle faisant intervenir cette réaction est sérieusement envisageable industriellement.

Malheureusement, des considérations économiques, concernant le coût de production actuel de l'acrylate de méthyle par rapport au MAM, font que cette voie ne peut être qu'un projet à long terme, conditionnée par la mise au point d'une nouvelle synthèse des acrylates à moindre coût.

C'est la raison pour laquelle nous proposons une autre voie, tout à fait innovante, qui pourrait faire l'objet d'une étude approfondie.

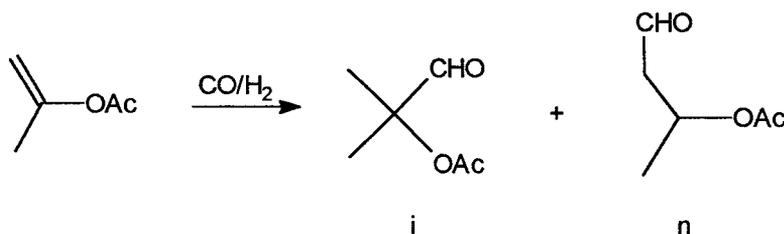
Cette voie a pour point de départ l'acétone et l'acide acétique selon :



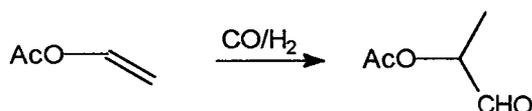
A partir de l'acétate d'isopropényle, deux réactions sont envisageables :

- l'hydroformylation
- la carbonylation.

Hydroformylation de l'acétate d'isopropényle :



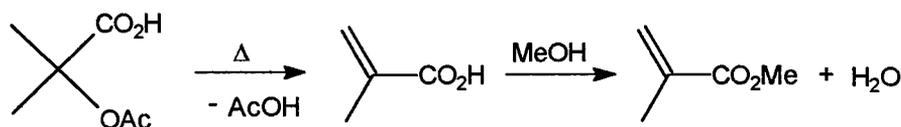
Par similitude avec l'acétate de vinyle, on peut espérer obtenir majoritairement le dérivé ramifié i (c'est en effet la participation par chélation de la fonction acétate qui conditionne la régiosélectivité) : ⁽²⁰⁾



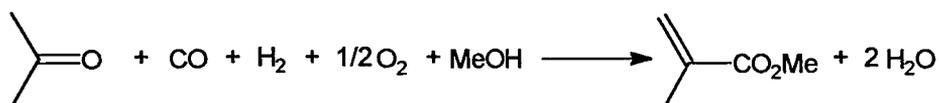
L'oxydation de l'aldéhyde ramifié obtenu avec l'acétate d'isopropényle conduit à un composé (l'acide α -acétoxyisobutyrique) qui ressemble beaucoup à l'acétonecyanhydrine :



L'obtention d'acide méthacrylique ou de méthacrylate de méthyle se fait ensuite selon :

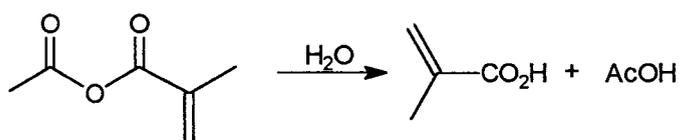
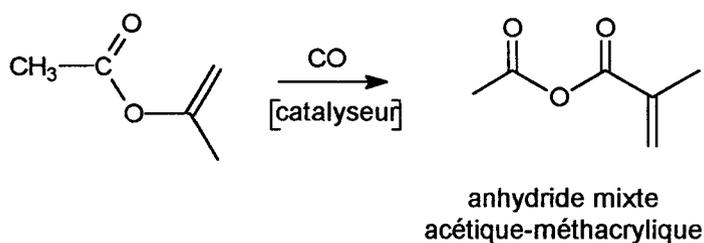


Le bilan global de la réaction est le suivant :



Carbonylation de l'acétate d'isopropényle

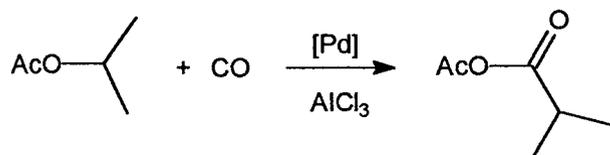
La carbonylation de l'acétate d'isopropényle vise à l'obtention de l'anhydride mixte acétique-méthacrylique selon :



Le bilan de la réaction est :

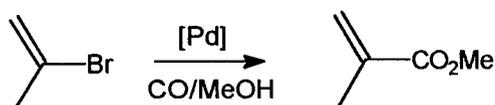
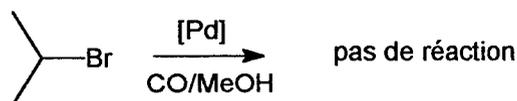


Nous savons qu'un système à base de palladium et de AlCl₃ est capable de carbonyler l'acétate d'isopropényle : ⁽²¹⁾



Il est possible que la faible activité obtenue (31 h⁻¹ à 230°C sous 100 bar de CO) soit due au fait que le substrat a peu de possibilités pour être dans la sphère de coordination du palladium. Dans le cas de l'acétate d'isopropényle, la présence de la double liaison oléfinique pourrait faciliter cette coordination.

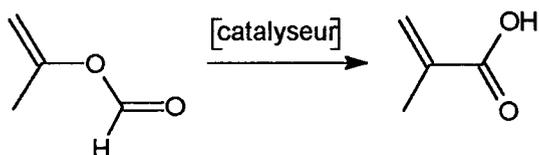
L'exemple des bromures⁽²²⁾ est également encourageant pour confirmer cette hypothèse:



A la différence des voies que nous avons décrites dans le chapitre I.5 où l'accessibilité de la matière première était un inconvénient majeur, la voie acétate d'isopropényle peut être envisagée sérieusement. La condition est qu'une petite étude exploratoire permette de cerner le système catalytique adapté.

Nous pouvons déjà dire que les systèmes catalytiques biphasiques en phase aqueuse ne conviendront pas pour ce substrat. En effet, ce dernier peut réagir avec l'eau pour redonner l'acétone et l'acide acétique.

Dans le cadre de l'étude exploratoire, il serait également intéressant de regarder le comportement du formiate d'isopropényle en isomérisation :



Nous ignorons la synthèse du formiate d'isopropényle mais il est accessible commercialement.

Il existe de nombreuses autres voies imaginables pour une nouvelle synthèse du méthacrylate de méthyle mais celle à partir d'acétate d'isopropényle nous paraît la plus prometteuse.

IV.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) a) M. Beller, B. Cornils, C.D. Frohning, C.W. Kohlpaintner
J. Mol. Catal. 104, **1995**, 17
b) W.A. Herrmann, C.W. Kohlpaintner
Angew. Chem. Int.Ed. Engl. 32, **1993**, 1524
c) P. Kalck, F. Monteil
Ad. Organomet. Chem. 34, **1992**, 219
- (2) F.R. Hartley
Supported Metal Complexes-Catalysis by Metal Complexes
D. Reidel, Publishing Company, **1985**
- (3) a) J.P. Arhancet, M.E. Davis, J.S. Merola, B.E. Hanson
Nature 339, **1989**, 454
b) J.P. Arhancet, M.E. Davis, J.S. Merola, B.E. Hanson
J. Catal. 121, **1990**, 327
c) J.P. Arhancet, M.E. Davis, B.E. Hanson
J. Catal. 129, **1991**, 94
d) M.E. Davis
Chemtech, **1992**, 498
- (4) a) L.A. Gerritsen, W. Klut, J.J.F. Scholten
J. Mol. Catal. 9, **1980**, 257
b) L.A. Gerritsen, W. Klut, J.J.F. Scholten
J. Mol. Catal. 9, **1980**, 265
c) L.A. Gerritsen, W. Klut, J.J.F. Scholten
J. Mol. Catal. 9, **1980**, 157
d) L.A. Gerritsen, W. Klut, J.J.F. Scholten
J. Mol. Catal. 9, **1980**, 139
e) L.A. Gerritsen, W. Klut, J.J.F. Scholten
J. Mol. Catal. 9, **1980**, 241
- (5) I.T. Horvath
Catal. Lett. 6, **1990**, 43
- (6) Y. Yuan, J. Xu, H. Zhang, K. Tsai
Catal. Lett. 29, **1994**, 387
- (7) B.B. Bunn, T. Bartik, B. Bartik, W. Rebout, T.E. Glass, B.E. Hanson
J. Mol. Catal. 94, **1994**, 157
- (8) a) US 4994427
b) US 4947003
- (9) I.T. Horvath, R.V. Kastrup, A. Oswald, E.J. Mozeleski
Catal. Lett. 2, **1989**, 85

- (10) I. Guo, B.E. Hanson, I. Toth, M.E. Davis
J. Organomet. Chem. 403, **1991**, 221
- (11) I. Guo, B.E. Hanson, I. Toth, M.E. Davis
J. Mol. Catal. 70, **1991**, 363
- (12) I. Guo
Ph.D Thesis, Virginia Tech., **1991**
- (13) J.P. Arhancet, M.E. Davis, B.E. Hanson
Catal. Lett. 11, **1991**, 29
- (14) a) K.T. Wan, M.E. Davis
J. Catal. 148, **1994**, 1
b) K.T. Wan, M.E. Davis
J. Catal. 152, **1995**, 25
- (15) a) R.Z. Kazandjian, A.M. Klibanov
J. Am. Chem.Soc. 107, **1985**, 5448
b) J. Grunwald, B. Wirz, A.M. Klibanov
J. Am. Chem.Soc. 108, **1986**, 6732
- (16) M.J. Naughton, R.S. Drago
J.Catal. 155, **1995**, 383
- (17) D.G. Musaev, T. Matsubara, A.M. Rebel, N. Koga, K. Morokuma
Pure and App. Chem. 67/2, **1995**, 257
- (18) H. Ding, B.E. Hanson, T.E. Glass
Inorganica Chimica acta 229, **1995**, 329
- (19) F. Di Renzo
Directeur de Recherche CNRS
URA 418, ENSC Montpellier
Communication privée
- (20) A.G. Abatjoglou, D. Bryant, L.C. Desposito
J. Mol. Catal. 18, **1983**, 381
- (21) Brevet Français 2377368
- (22) US 4640831

V HYDROFORMYLATION D'OLEFINES PAR CATALYSE DE TRANSFERT DE PHASE INVERSE (CTPI)

V.1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les industriels, pour hydroformyler les oléfines grasses, utilisent toujours les catalyseurs au cobalt⁽¹⁾. En effet, les aldéhydes à haut point d'ébullition produits par cette réaction nécessitent de hautes températures pour être séparés du catalyseur. La conséquence est une dégradation et une perte non négligeable de catalyseur. L'utilisation du rhodium en milieu homogène, plus actif et plus sélectif, n'est pas de ce fait économiquement envisageable.

En ce qui concerne l'utilisation du rhodium en milieu biphasique, nous avons signalé, dans les chapitres consacrés à l'hydroformylation des acrylates que l'activité du système Rh/TPPTS/phase aqueuse était limitée par la solubilité de l'oléfine dans l'eau.

Ainsi, lors de l'hydroformylation en milieu purement biphasique du 1-hexène, du 1-octène et du 1-décène, les activités chutent et sont respectivement 17, 5 et 1 h⁻¹ ⁽²⁾. L'activité est quasiment nulle avec le tétradécène⁽³⁾.

Nous avons vu que l'utilisation de la technique des phases aqueuses supportées permettait de s'affranchir du paramètre de solubilité de l'oléfine dans l'eau. Néanmoins, la mise en oeuvre industrielle de ces catalyseurs n'a pas encore été sérieusement envisagée ^(1,4). En effet, les industriels concernés et les spécialistes de la catalyse biphasique se sont plutôt orientés vers des méthodes qui entraînent peu de modifications du système biphasique initial.

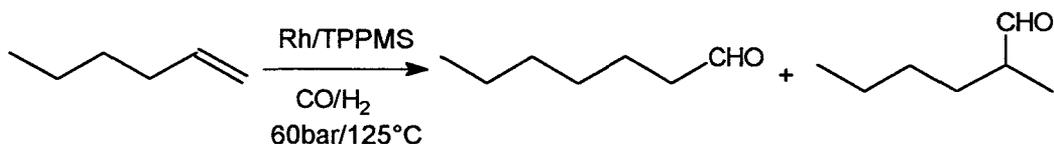
Ces méthodes sont les suivantes :

- la catalyse biphasique en présence de cosolvant
- la catalyse biphasique en présence de tensioactifs
- l'utilisation de ligands amphiphiles
- la catalyse de transfert de phase.

Il serait très long de faire ici une étude bibliographique exhaustive sur toutes ces

peuvent être utilisées en quantités stoechiométriques ou catalytiques par rapport au substrat.

L'action des cyclodextrines dans des réactions catalysées par des métaux de transition a été relativement peu étudiée. Notamment, en ce qui concerne l'hydroformylation, nous ne disposons que d'une seule référence. Ainsi, W.R.Jackson réalise l'hydroformylation du 1-hexène en milieu biphasique en présence d' α -cyclodextrine selon :⁽²¹⁾



sans α -cyclodextrine : Rdt aldéhydes 55% et n/i 2.3

avec α -cyclodextrine : Rdt aldéhydes 11% et n/i 2.3

La cyclodextrine aurait donc un effet inhibiteur sur la réaction d'hydroformylation. Les auteurs pensent que la cyclodextrine se comporterait comme un ligand de seconde sphère de coordination et éviterait de ce fait la formation de l'espèce active $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPMS})_2$.

Nous pensons plutôt que l'utilisation d'un ligand amphiphile, tel que la TPPMS, présent dans les deux phases, avec un agent de transfert de phase inverse est peu judicieux. De plus, le fait que les groupements phényles du ligand ne soient pas tous sulfonés peut conduire à des complexes d'inclusion avec la cyclodextrine peut-être plus favorisés qu'avec l'oléfine.

Ces incertitudes nous ont amenés à réaliser un certain nombre d'expériences d'hydroformylation en milieu biphasique en présence de cyclodextrines que nous allons maintenant décrire.

méthodes, c'est pourquoi nous ne donnerons que quelques commentaires sur chacune de ces approches en référençant des revues ou des articles très récents qui font le point sur l'état de l'art et qu'il serait difficile d'égaliser.

V.1.1 La catalyse biphasique en présence de cosolvant

Le cosolvant permet d'augmenter le transfert de matière entre la phase aqueuse et la phase organique en modifiant la polarité de ces deux phases. Il est soluble dans la phase aqueuse et dans la phase organique.

Les cosolvants mis en oeuvre sont généralement :

- des alcools (méthanol, éthanol)
- des cétones (acétone)
- des nitriles (acétonitrile)
- des éthers (THF).

Il faut savoir que les cosolvants ne jouent pas uniquement sur le transfert de matière mais peuvent également influencer sur la sélectivité de la réaction.

Ainsi, P. Kalck a montré en 1994, que la nature du cosolvant modifiait le rapport n/i lors de l'hydroformylation du 1-octène.⁽⁵⁾

L'inconvénient majeur de l'utilisation d'un cosolvant est fortement lié à l'avantage qu'il procure. En effet, en augmentant le transfert de matière, il conduit également à transférer le catalyseur hydrosoluble dans la phase organique. Cette dernière remarque fait que, pour une application industrielle, le problème du recyclage du catalyseur n'est pas résolu.

V.1.2 La catalyse biphasique en présence de tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles composées d'une partie hydrophobe (une ou plusieurs chaînes alkyles) et d'une partie hydrophile :

- ammonium, phosphonium (tensioactifs cationiques)
- sulfate, sulfonate (tensioactifs anioniques)
- chaîne polyoxyéthylénée (tensioactifs neutres).

Au-dessus d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique (CMC), ces molécules se rassemblent pour former des agrégats micellaires sphériques.

Ces micelles peuvent augmenter la solubilité d'un composé dans une phase. Elles améliorent ainsi le transfert de matière entre deux phases non miscibles.

Elles peuvent également contribuer à stabiliser ou déstabiliser des intermédiaires réactionnels chargés. Ces effets sont dus aux interactions électrostatiques au niveau de la surface de la micelle.

L'application de la catalyse micellaire à l'hydroformylation des oléfines grasses est parfaitement illustrée par des brevets de la société Hoechst de 1994.^(6,7)

Dans ces brevets, les tensioactifs mis en oeuvre sont des tensioactifs cationiques tels que le chlorure de triméthyl dodécyl ammonium ou le bromure de triméthyl dodécyl phosphonium. Ce dernier a permis d'atteindre 74% de conversion lors de l'hydroformylation du tétradécène alors qu'en l'absence de tensioactifs, la conversion ne dépasse pas 1%.

L'utilisation de cette méthode conduit généralement à avoir en fin de réaction une émulsion stable qui gêne le recyclage de la phase aqueuse. De plus, une nouvelle fois, une partie non négligeable de catalyseur peut se retrouver en phase organique.

V.1.3 L'utilisation de ligands amphiphiles

Dans les ligands amphiphiles, on peut distinguer trois catégories :

- les phosphines solubles en phase aqueuse et organique
- les phosphines tensioactives
- les phosphines qui peuvent changer de phase suivant les conditions.

Les deux premières catégories conduisent pour les mêmes raisons que nous avons évoquées pour les cosolvants et les tensioactifs, à avoir du rhodium en phase organique. Les phosphines tensioactives, découvertes en 1991⁽⁸⁾ et fortement développées en 1994⁽⁹⁾, ne sont pas cependant dénuées d'intérêts en regard des gains d'activité et de régiosélectivité qu'elles engendrent. Les performances de ces phosphines peuvent encore être améliorées en ajoutant des sels comme Na_2SO_4 et Na_2HPO_4 ⁽¹⁰⁾. La société Hoechst a également développé de telles phosphines.⁽⁶⁾

Nous allons illustrer la troisième catégorie par un article très récent de 1995 de

P.W.N.M. Van Leeuwen⁽¹¹⁾. Dans cette article, une grande variété de phosphines amphiphiles est testée en hydroformylation du 1-octène en milieu biphasique. La particularité de ces phosphines est que pendant la réaction, si la phase aqueuse est à un pH voisin de 6, la phosphine se trouve uniquement dans la phase organique. Le catalyseur peut alors hydroformyler le substrat en milieu homogène avec les activités correspondantes. En fin de réaction, le pH de la phase aqueuse est ajusté à 1.5 et la phosphine se retrouve uniquement dans la phase aqueuse après avoir entraîné le catalyseur.

On reprochera tout de même à ces auteurs d'avoir apprécié la quantité de rhodium en phase organique uniquement en observant la couleur que prend cette phase.

V.1.4 La catalyse par transfert de phase

Pour éviter de retomber sur les problèmes rencontrés avec les méthodes précédentes, la catalyse de transfert de phase ne doit pas amener le catalyseur vers le substrat qui se trouve en phase organique. En effet, si tel était le cas, en fin de réaction, nous nous retrouverons avec une quantité non négligeable de catalyseur en phase organique.

Nous allons plutôt nous intéresser à la catalyse de transfert de phase inverse qui consiste à amener le substrat vers le métal qui se trouve en phase aqueuse grâce à ce que l'on peut appeler un "transporteur" ou agent de transfert de phase inverse.⁽¹²⁾

Les agents de transfert de phase inverse peuvent être classés en deux grandes catégories :

- les agent réactifs
- les agents inertes.

Dans la première catégorie, le transporteur réagit avec le substrat pour donner un composé soluble dans l'eau. Après réaction dans la phase aqueuse, le transporteur libéré retourne dans la phase organique.

L.J.Mathias⁽¹³⁾, pour l'acylation de l'alanine, utilise comme agent de transfert de phase inverse, des dérivés de la pyridine.

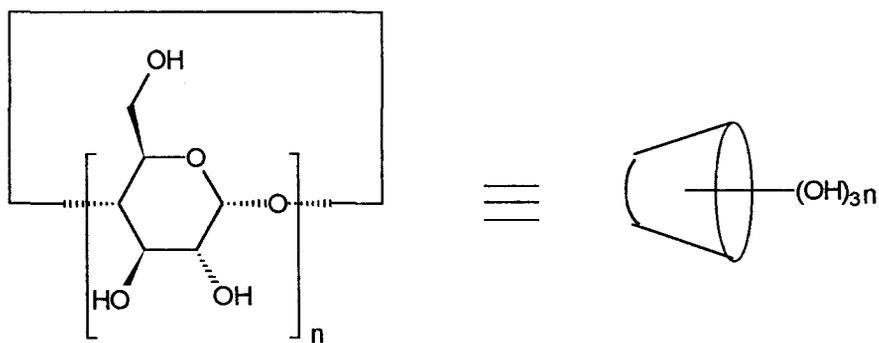
W.K.Life⁽¹⁴⁾, pour synthétiser des anhydrides mixtes, utilise l'oxyde de pyridine.

Sans aller plus loin, on peut dire que cette catégorie ne convient pas au problème qui

nous intéresse. En effet, il est difficile de concevoir un agent de transfert de phase pouvant réagir avec une oléfine grasse, sachant que le dérivé obtenu soluble en phase aqueuse, doit ensuite être hydroformylé.

La deuxième catégorie, les agents de transfert de phase inverse inertes, est plus intéressante car le principe est basé sur la reconnaissance moléculaire⁽¹²⁾. Le transporteur est un récepteur moléculaire qui reconnaît le substrat en formant un complexe d'inclusion soluble en phase aqueuse.

Les agents répondant à ces caractéristiques sont généralement des macrocycles. Les macrocycles les plus utilisés en transfert de phase inverse sont les cyclodextrines. Ces molécules sont constituées de 6, 7 ou 8 unités glucosiques pontées en α (1,4) :⁽¹⁵⁾



$n = 6$ α -cyclodextrine

$n = 7$ β -cyclodextrine

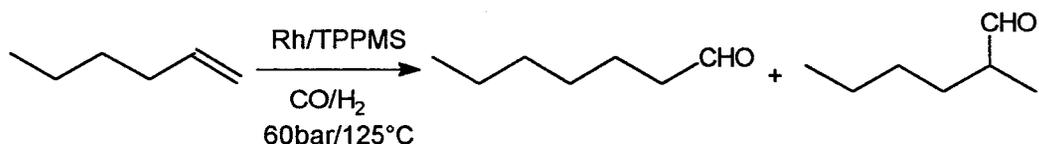
$n = 8$ γ -cyclodextrine

L'arrangement des unités glucosiques permet la formation d'une cavité hydrophobe de forme conique⁽¹⁶⁾. Cette cavité est capable de reconnaître une grande variété de molécules organiques (alcanes, alcènes, aromatiques, etc...). Les groupements -OH se situent sur la surface du cône et assurent ainsi la solubilité de la cyclodextrine et des complexes d'inclusion dans l'eau.⁽¹⁷⁾

Les cyclodextrines ont été mises en oeuvre en transfert de phase inverse pour réaliser des oxydations⁽¹⁸⁾, des halogénations⁽¹⁸⁾, des réductions⁽¹⁹⁾ ou des époxydations⁽²⁰⁾. Elles

peuvent être utilisées en quantités stoechiométriques ou catalytiques par rapport au substrat.

L'action des cyclodextrines dans des réactions catalysées par des métaux de transition a été relativement peu étudiée. Notamment, en ce qui concerne l'hydroformylation, nous ne disposons que d'une seule référence. Ainsi, W.R.Jackson réalise l'hydroformylation du 1-hexène en milieu biphasique en présence d' α -cyclodextrine selon :⁽²¹⁾



sans α -cyclodextrine : Rdt aldéhydes 55% et n/i 2.3

avec α -cyclodextrine : Rdt aldéhydes 11% et n/i 2.3

La cyclodextrine aurait donc un effet inhibiteur sur la réaction d'hydroformylation. Les auteurs pensent que la cyclodextrine se comporterait comme un ligand de seconde sphère de coordination et éviterait de ce fait la formation de l'espèce active $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPMS})_2$.

Nous pensons plutôt que l'utilisation d'un ligand amphiphile, tel que la TPPMS, présent dans les deux phases, avec un agent de transfert de phase inverse est peu judicieux. De plus, le fait que les groupements phényles du ligand ne soient pas tous sulfonés peut conduire à des complexes d'inclusion avec la cyclodextrine peut-être plus favorisés qu'avec l'oléfine.

Ces incertitudes nous ont amené à réaliser un certain nombre d'expériences d'hydroformylation en milieu biphasique en présence de cyclodextrines que nous allons maintenant décrire.

V.2 TESTS CATALYTIQUES AVEC UNE OLEFINE MODELE : LE 1-DECENE

V.2.1 Choix des conditions

Le meilleur système catalytique, qui permet d'éviter qu'une partie du catalyseur se retrouve en phase organique, est le système Rh/TPPTS/phase aqueuse. La phase organique ne sera constituée que du substrat. En effet, l'absence de solvant organique peut contribuer à rendre encore plus attractif un nouveau système catalytique.

En ce qui concerne le substrat, nous avons choisi, dans un premier temps, le 1-décène, qui est, à notre avis, représentatif des oléfines grasses.

Les conditions que nous avons choisies sont les suivantes :

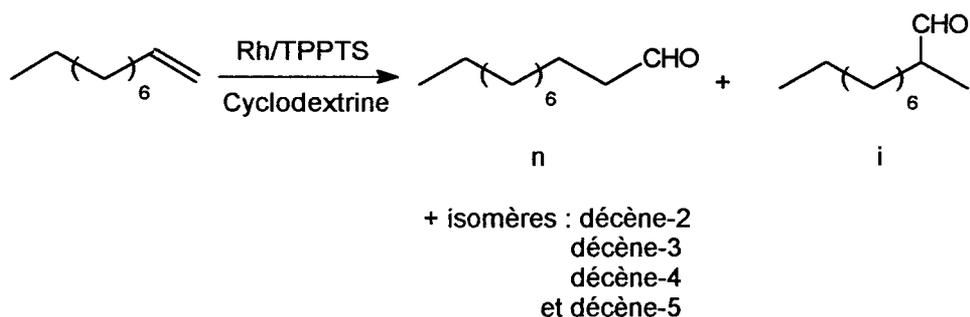
Rh(acac)(CO) ₂ : 0.16 mmol	1-Décène : 80 mmol
TPPTS : 0.8 mmol	Oléfine/Rh : 500
P/Rh : 5	
H ₂ O : 45 ml	T : 80°C
Cyclodextrine : 1.12 mmol	P : 50 bar CO/H ₂ 1/1
Cyclodextrine/Rh : 7	

Ainsi, pour tous les essais à venir, si aucune modification n'est signalée, ces conditions auront été utilisées.

V.2.2 Les cyclodextrines non modifiées

Nous avons, dans un premier temps, testé les cyclodextrines simples, c'est à dire l' α , β et γ -cyclodextrine (quand un certain nombre de -OH de la cyclodextrine est remplacé par des groupements -OR, on parle alors de cyclodextrines modifiées).

L'hydroformylation du 1-décène conduit à différents produits selon :



Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 5.1 : Nature de la cyclodextrine non modifiée

N°	Cyclodextrine	temps (h)	Conversion (%)	S ald (%)	S isom (%)	n/i
	sans	8	10	60	40	2.7
	α -CD	8	10	85	15	3.2
	β -CD	8	19	78	22	2.1
	γ -CD	8	9	66	34	2.5

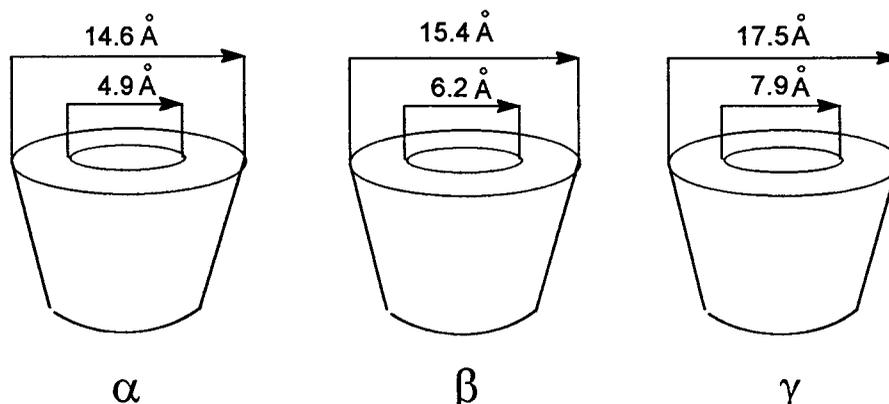
Nous pouvons constater que la γ -cyclodextrine est totalement inefficace et que les résultats sont tout à fait similaires à l'essai sans cyclodextrine. L' α -cyclodextrine, sans augmenter la conversion, permet cependant d'améliorer significativement la chimiosélectivité en aldéhydes.

La β -cyclodextrine semble plus prometteuse. En effet, la conversion est multipliée par deux et la chimiosélectivité est également améliorée.

Ces résultats pourraient paraître en contradiction avec ceux de W.R.Jackson si l'on remarque que les cyclodextrines n'ont pas d'effets inhibiteurs dans nos conditions. L'utilisation de la TPPTS au lieu de la TPPMS peut expliquer en partie ces différences. De plus, nos résultats laissent présager que pour une oléfine donnée correspond une taille spécifique de cavité de cyclodextrine.

Dans notre cas, avec le 1-décène, la reconnaissance moléculaire semble optimale avec la β -cyclodextrine.

Les cavités des cyclodextrines sont les suivantes :^(16,17)

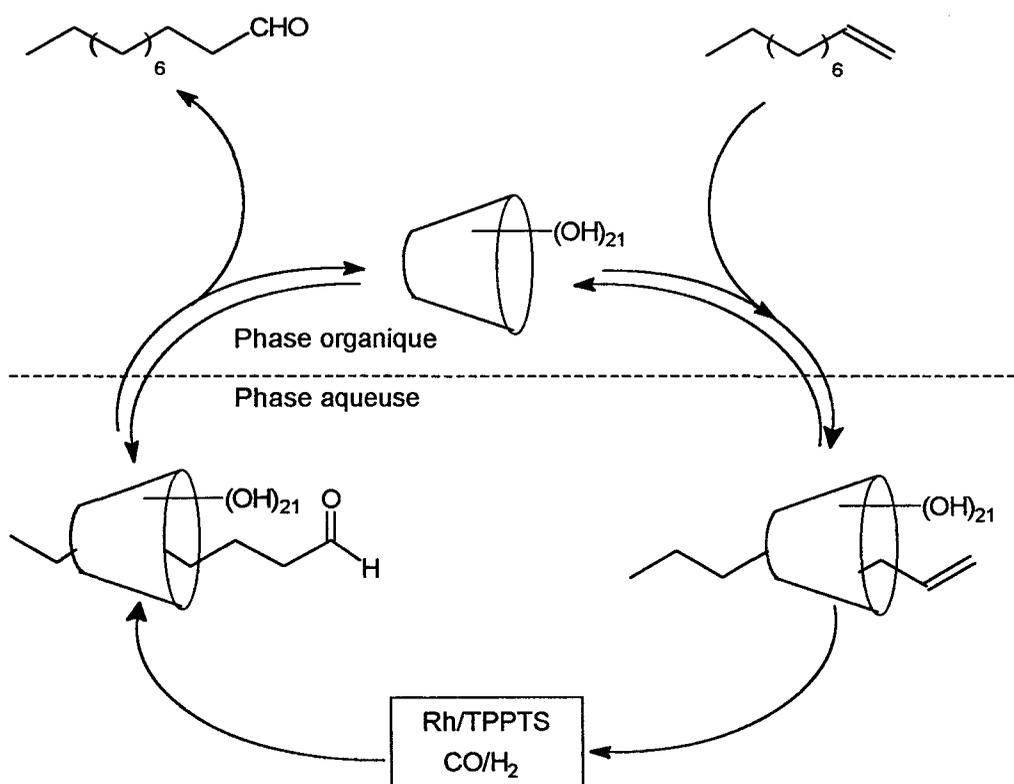


La stabilité des complexes d'inclusion dépend fortement de la taille de la cavité.

Nous pouvons penser que l' α -cyclodextrine présente une cavité trop petite pour former un complexe d'inclusion avec le décène. Il est possible également, si le complexe d'inclusion est formé, que les interactions hydrophobes ou de Van Der Waals entre la cavité et l'oléfine⁽²²⁾, soit trop fortes pour permettre la dissociation de la cyclodextrine après réaction.

La γ -cyclodextrine, pour sa part, présenterait une cavité trop grande et le complexe d'inclusion formé ne serait pas assez stable pour entraîner le substrat dans la phase aqueuse.

La stabilité des complexes d'inclusion est la clé du mode d'action des cyclodextrines. Ce mode d'action présumé est le suivant :



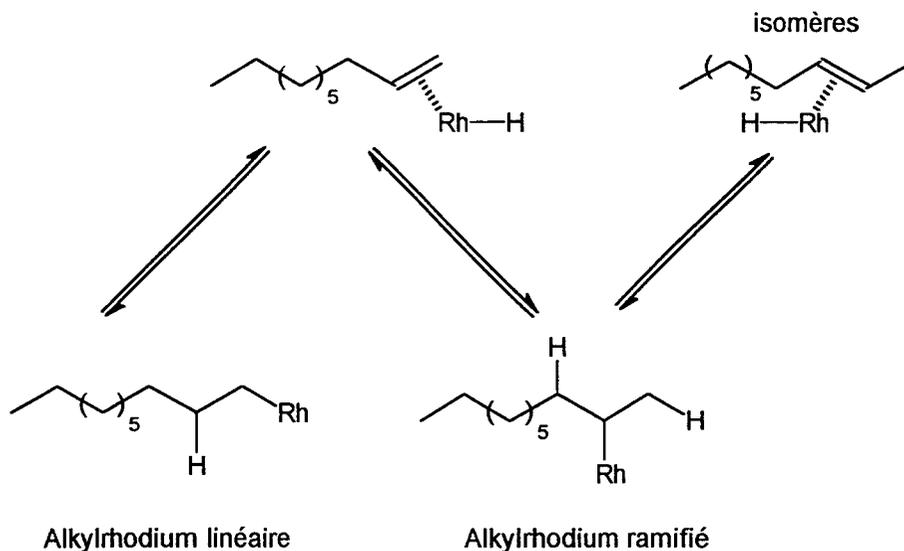
Ce schéma permet de faire un certain nombre d'hypothèses sur les effets de la β -cyclodextrine :

Chimiosélectivité : l'augmentation de la chimiosélectivité en aldéhydes peut s'expliquer par le fait que la cyclodextrine a un effet protecteur en enveloppant l'oléfine. En effet, pour isomériser le décène, le rhodium, par insertions et β -éliminations successives, doit migrer le long de la chaîne alkyle. Or, cette chaîne alkyle se trouve à l'intérieur de la cavité et l'isomérisation est ainsi défavorisée.

Régiosélectivité : la diminution de régiosélectivité en aldéhyde linéaire observée avec la β -cyclodextrine peut s'expliquer de différentes façons :

- la cyclodextrine pourrait permettre de stabiliser des espèces sous-coordinées en phosphore et, de ce fait, plus riches en CO. De telles espèces sont connues pour être moins régiosélectives en aldéhyde linéaire.

- il est troublant de remarquer que c'est au niveau des alkylrhodiums que se joue l'isomérisation du substrat en oléfine interne et la régiosélectivité des aldéhydes.

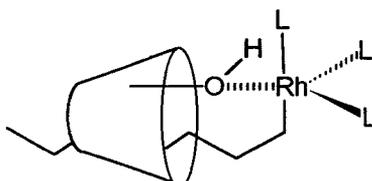


Sans cyclodextrine, la β -élimination au niveau de l'alkylrhodium ramifié se produit normalement pour donner des isomères et redonner le complexe π oléfinique qui conduira en majorité à l'aldéhyde linéaire.

Avec cyclodextrine, il y a diminution de la réaction d'isomérisation et augmentation de

l'aldéhyde ramifié, ce qui laisse supposer que la réaction de β -élimination est partiellement inhibée. La réaction de β -élimination a besoin d'un site vacant sur le centre métallique et nous pouvons penser que la proximité de la β -cyclodextrine vis à vis de la sphère de coordination du métal peut conduire à ce que ce site vacant soit comblé.

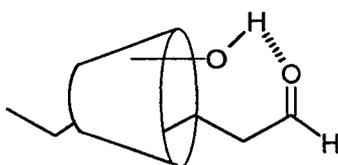
Le schéma suivant illustre ces propos :



L = TPPTS ou CO

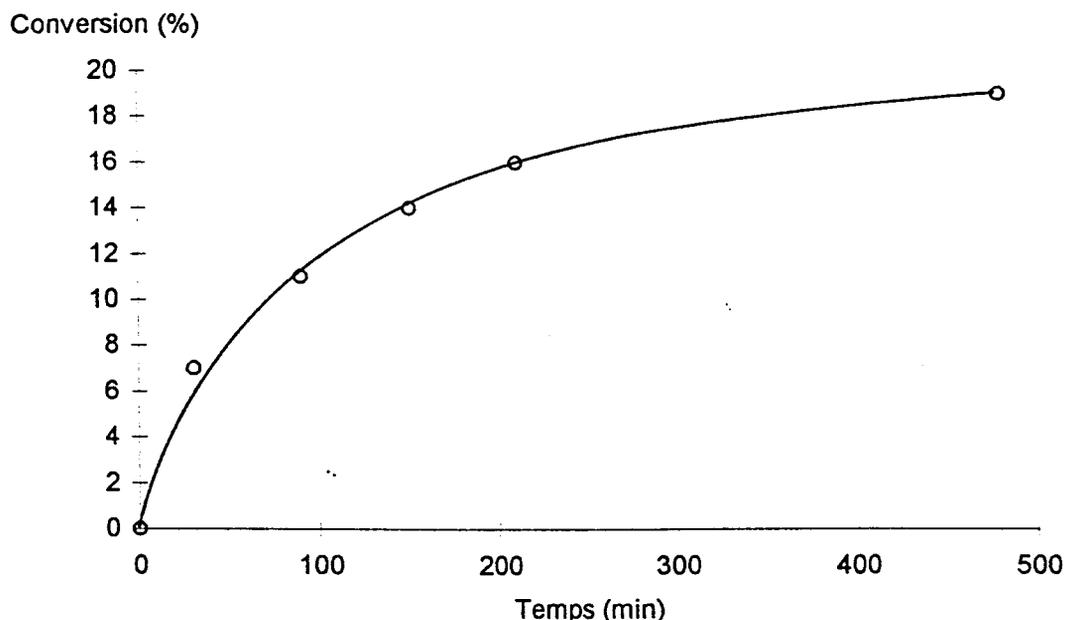
Activité : l'augmentation de l'activité s'explique facilement en considérant le transfert de matière. On aurait pu s'attendre cependant à une augmentation plus importante. Il faut savoir que la β -cyclodextrine non modifiée que nous avons utilisée est très soluble dans l'eau mais insoluble en phase organique. Ce n'est donc qu'à l'interface entre les deux phases que pourra se former le complexe d'inclusion.

De plus, il est raisonnable de penser que le complexe d'inclusion avec l'aldéhyde est plus stable que celui formé avec l'oléfine. En effet, la fonction aldéhyde introduit des possibilités de liaisons hydrogènes par les fonctions -OH de la cyclodextrine :



En regard des quantités catalytiques de cyclodextrine que nous utilisons (oléfine/cyclodextrine : 70), une plus grande stabilité de ce complexe d'inclusion peut conduire à un empoisonnement de la cyclodextrine. Cela pourrait expliquer l'allure de la courbe suivante qui représente la conversion de l'oléfine en fonction du temps avec la β -cyclodextrine :

Figure 5.1 : Conversion du décène en fonction du temps avec la β -cyclodextrine



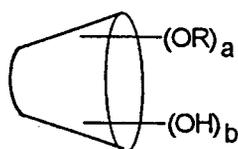
Nous pouvons constater que l'activité décroît fortement avec l'avancement de la réaction.

Pour pallier le problème de la solubilité de la β -cyclodextrine en phase organique et la stabilité du complexe d'inclusion formé avec l'aldéhyde, il existe une solution commune qui consiste à remplacer un certain nombre de fonctions -OH de la cyclodextrine par d'autres fonctions.

Les β -cyclodextrines obtenues sont alors appelées β -cyclodextrines modifiées.

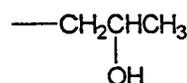
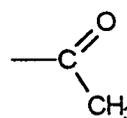
V.2.3 Les cyclodextrines modifiées

Pour représenter les cyclodextrines modifiées, nous utiliserons le schéma suivant :



Avec $a + b = 21$ pour la β -cyclodextrine

R = —Me



Le tableau suivant représente les résultats obtenus avec ces différentes cyclodextrines après 8 heures de réaction dans les conditions définies page .

Tableau 5.2 : Nature de la cyclodextrine modifiée

N°	R	a	b	Conversion (%)	S ald (%)	S isom (%)	n/i
74	-	-	-	10	60	40	2.7
75	-	-	21	19	78	22	2.1
78	Me	12.6	8.4	76	91	9	1.8
79	COCH ₃	14	7	46	57	43	2.6
80	CH ₂ CH(OH)CH ₃	6.3	14.7	32	84	16	2
81	SO ₃ Na	9	12	7	69	31	2.8

La β -cyclodextrine correspondant à R = Me, a = 12.6, b = 8.4, est communément appelée DiMéthyl- β -CycloDextrine (DMCD). Nous pouvons remarquer que cette cyclodextrine donne les meilleurs résultats en ce qui concerne l'activité et la chimiosélectivité.

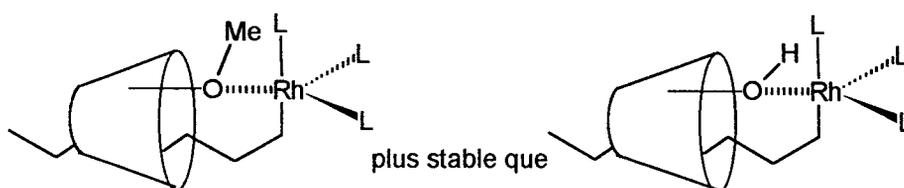
On notera, avec les autres essais, la bonne corrélation entre l'augmentation des isomères et l'augmentation du rapport n/i. L'hypothèse de l'action de la cyclodextrine sur la réaction de β -élimination est donc, une nouvelle fois, pressentie.

La DMCD semble convenir parfaitement à l'hydroformylation du 1-décène. L'amélioration par rapport à la β -cyclodextrine non modifiée s'explique avec les hypothèses que nous avons faites dans le chapitre précédent.

A savoir :

- augmentation de la solubilité de la cyclodextrine en phase organique
- déstabilisation du complexe d'inclusion formé avec l'aldéhyde grâce à un nombre moins important de fonctions -OH.

Avec la DMCD, l'augmentation de la chimiosélectivité en aldéhydes et la diminution du rapport n/i s'expliquent d'autant plus que le pouvoir coordonnant de la fonction -OMe est plus fort que celui de la fonction -OH :



L = TPPTS ou CO

Nous avons ensuite testé la β -cyclodextrine perméthylée et la β -cyclodextrine peracétylée. Après 8 heures de réaction, les résultats sont les suivants :

Tableau 5.3 : Influence du taux de substitution

N°	R	a	b	Conversion (%)	S ald (%)	S isom (%)	n/i
78	Me	12.6	8.4	76	91	9	1.8
82	Me	21	0	30	57	43	2.5
79	COCH ₃	14	7	46	57	43	2.6
83	COCH ₃	21	0	6	66	34	2.6

La solubilité de ces cyclodextrines complètement substituées est quasiment nulle en phase aqueuse. De ce fait, leur fonction d'agent de transfert de phase inverse est inhibée.

Il se peut, cependant, que la cyclodextrine perméthylée, par ces groupements polaires, modifie les propriétés physiques de l'interface et conduise à une légère augmentation de l'activité sans pour autant faire bénéficier au substrat de son effet protecteur.

La β -cyclodextrine peracétylée possède certainement un pouvoir coordonnant très important et il est possible qu'une partie du catalyseur soit complexée à l'interface par la cyclodextrine. On observe dans ce cas une diminution de l'activité par rapport à l'essai sans cyclodextrine.

En ce qui concerne les cyclodextrines méthylées, il existe donc un compromis entre la solubilité dans la phase aqueuse et celle dans la phase organique. La DMCD n'est peut-être pas le compromis optimal, il existe certainement des valeurs de a et b pour lesquelles le gain d'activité serait supérieur à celui que nous avons observé avec la DMCD.

Néanmoins, la DMCD possède une particularité excessivement intéressante. En effet, la

DMCD, à température ambiante, est parfaitement soluble en phase aqueuse mais pratiquement insoluble en phase organique. Ce n'est qu'en augmentant la température que la solubilité dans la phase aqueuse décroît et qu'elle augmente dans la phase organique (température réactionnelle : 80°C).

Nous avons pu confirmer ceci en évaporant à sec la phase organique à la suite d'un test catalytique. Il résulte que moins de 2% en masse de la DMCD initialement introduite dans la phase aqueuse se retrouve à température ambiante dans la phase organique.

Le recyclage de la cyclodextrine peut donc se faire en même temps que le recyclage de la solution catalytique.

Il existe également un compromis pour la stabilité des complexes d'inclusion formés entre la cyclodextrine et l'aldéhyde. Plus ce complexe d'inclusion sera instable et moins l'aldéhyde sera un poison pour la cyclodextrine. Une nouvelle fois, il doit exister des valeurs de a et b pour lesquelles ces conditions sont mieux remplies qu'avec la DMCD.

Nous pouvons également augmenter la quantité de cyclodextrine. En effet, jusqu'à maintenant, nous avons travaillé avec un rapport oléfine/cyclodextrine de 70 et le système catalytique ne perdrait pas de son intérêt si on travaille avec un rapport de 35. Cela correspond à environ 3% molaire par rapport au substrat et à un rapport DMCD/Rh de 14 au lieu de 7 initialement.

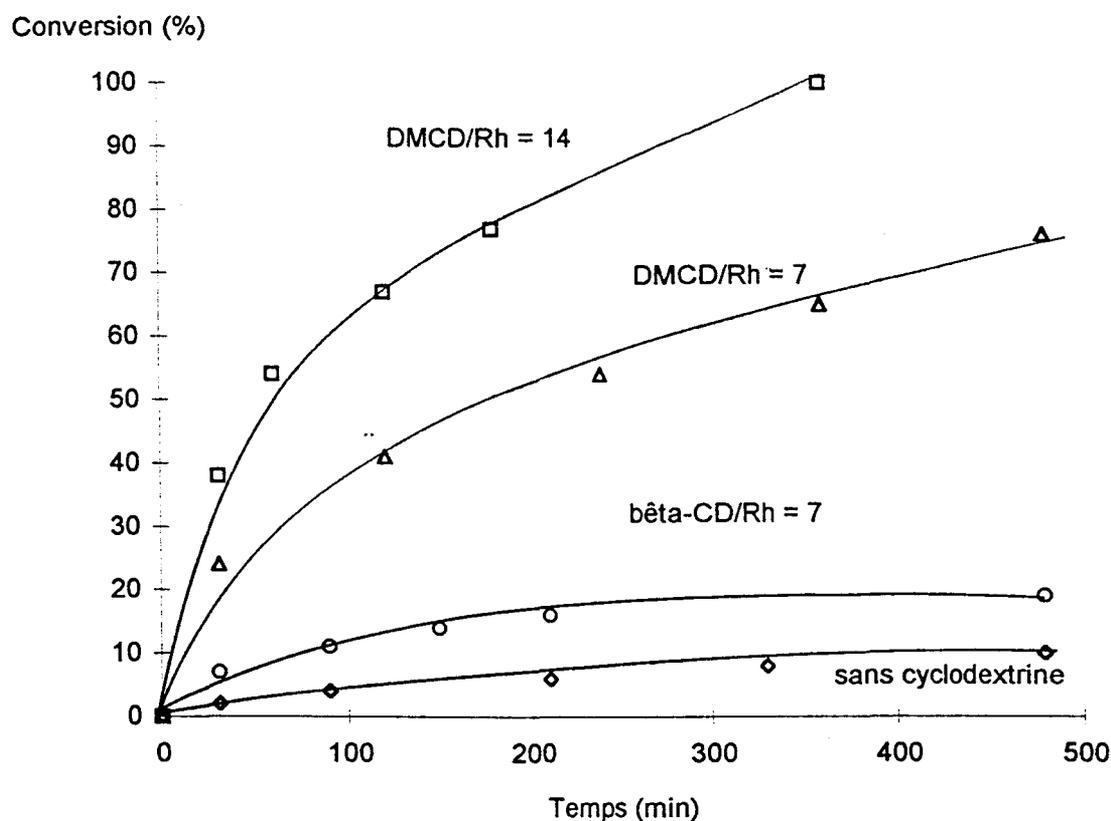
Les résultats de cet essai figure dans le tableau suivant :

Tableau 5.4 : Influence du rapport DMCD/Rh

N°	DMCD/Rh	temps (h)	Conversion (%)	S ald (%)	S isom (%)	n/i
74	0	8	10	60	40	2.7
78	7	8	76	91	9	1.8
84	14	6	100	95	5	1.9

Le graphe ci-dessous représentant les conversions de l'oléfine en fonction du temps permet de mieux apprécier ces résultats :

Figure 5.2 : Conversions du décène avec différents systèmes en fonction du temps



Ce graphe permet de supposer que plus la quantité de DMCD sera importante, plus l'activité sera grande et cela jusqu'à ce que l'étape limitante ne soit plus le transfert de matière mais une autre étape du cycle catalytique.

En comparaison avec les systèmes existants, nous pensons avoir un système très performant car :

- la séparation entre les deux phases est immédiate, il n'y a pas formation d'émulsions stables
- la phase organique est parfaitement incolore. L'analyse du rhodium dans cette phase donne $< 0.5\text{ppm}$ qui est la limite de détection pour les Laboratoires Wolff basés à Clichy
- les cyclodextrines sont des composés facilement accessibles par synthèse, peu coûteux, non toxiques et biodégradables
- ce système ne nécessite aucun solvant organique.

Il ne faudrait pas, cependant, que ce système ne soit efficace que pour le 1-décène. Nous avons donc entrepris de tester une large gamme de substrats.

V.3 TESTS CATALYTIQUES AVEC D'AUTRES OLEFINES

V.3.1 Les oléfines terminales linéaires

Le tableau suivant présente les résultats obtenus avec le dodécène et le tétradécène avec cyclodextrine (DMCD/Rh = 14) et sans cyclodextrine. Les résultats sans cyclodextrine figurent entre parenthèses :

Tableau 5.5 : Nature de l'oléfine terminale linéaire

N°	Substrat	temps (h)	Conversion (%)	S ald (%)	n/i
	1-Décène	6	100 (9)	95 (60)	1.9 (2.7)
	1-Dodécène	6	64 (7)	90 (60)	1.9 (2.5)
	1-Tétradécène	6	45 (8)	85 (55)	1.6 (2.5)

Pour ces oléfines, l'utilisation de la DMCD permet toujours d'augmenter l'activité de manière significative. Cependant, la décroissance d'activité en fonction de la longueur de la chaîne alkyle peut s'expliquer de deux façons :

- la reconnaissance moléculaire est moins efficace qu'avec le décène. Le complexe d'inclusion oléfinique n'est donc pas suffisamment stable pour transférer le substrat dans la phase aqueuse. Dans ce cas, l'utilisation de γ -cyclodextrines méthylées, possédant une cavité hydrophobe plus large, pourrait résoudre ce problème.

- la reconnaissance moléculaire est la même qu'avec le décène-1 mais le complexe d'inclusion oléfinique est moins soluble dans l'eau du fait de la longueur de la chaîne alkyle. Il serait dans ce cas possible d'augmenter la solubilité de ce complexe dans l'eau en réduisant le nombre de fonction -OMe par rapport au nombre de fonctions -OH.

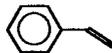
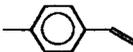
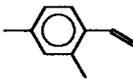
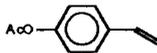
Ces résultats et ces nombreuses possibilités nous font dire que le système catalytique que nous avons élaboré est efficace pour l'hydroformylation des oléfines grasses en milieu biphasique.

V.3.2 Styrènes substitués

la littérature nous a indiqué qu'il y a une bonne reconnaissance moléculaire entre les groupements phényles et les β -cyclodextrines.

Le tableau suivant présente les résultats obtenus en hydroformylation du styrène et de styrènes substitués avec DMCD (DMCD/Rh = 14) et sans DMCD entre parenthèses :

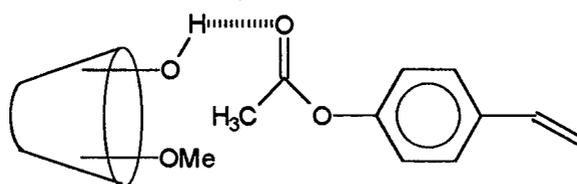
Tableau 5.6 : Nature du styrène substitué

N°	Substrat	temps (h)	Conversion (%)	S ald (%)	α/β
87		2	100 (65)	100 (100)	11 (8)
88		4	100 (48)	100 (100)	10 (7)
89		12	100 (32)	100 (100)	5 (3)
90		0.75	100 (70)	100 (100)	11(8)

D'une manière générale, plus le substrat est polaire, plus la réaction est rapide avec ou sans cyclodextrine. Néanmoins, l'augmentation d'activité avec la DMCD est beaucoup plus nette quand le substrat est hydrophobe (cas du diméthylstyrène).

On remarquera, une nouvelle fois, que l'aldéhyde ramifié est toujours en quantités plus importantes avec la DMCD.

A notre avis, l'acétoxy-4 styrène ne rentre pas dans la cavité de la DMCD mais il est plutôt entraîné dans la phase aqueuse par association par liaisons hydrogènes avec les fonctions -OH de la surface externe de la cyclodextrine :

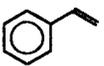
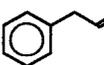
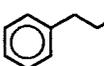


Cette hypothèse ouvre la voie à toutes les oléfines fonctionnalisées par des groupements esters, cétones ou autres (voir V.3.5 : L'acrylate d'éthyl-2hexyle).

V.3.3 Oléfines terminales possédant un substituant aromatique

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

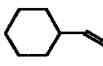
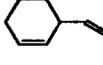
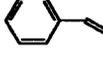
Tableau 5.7 : Nature du substrat

N°	Substrat	temps (h)	Conversion (%)	S ald (%)	n/i
87		2	100 (65)	100 (100)	0.09 (0.13)
91		2	100 (49)	99 (99)	1.9 (2.3)
92		1.5	100 (39)	99 (95)	1.4 (3)

L'utilisation de la DMCD permet, une nouvelle fois, d'augmenter les activités significativement. Avec cette série, on peut voir que l'augmentation de la lipophilie n'a pas d'influence sur la durée totale de la réaction en présence de DMCD. Il semblerait donc que pour ces substrats, l'étape limitante ne soit plus le transfert de matière mais une autre étape du processus catalytique.

La série qui va suivre illustre également ces propos :

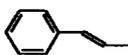
Tableau 5.8 : Nature du substrat

N°	Substrat	temps (h)	Conversion (%)	S ald (%)	n/i
93		2	100 (34)	100 (100)	3.8 (9)
94		1.5	100 (40)	100 (100)	3.3 (10)
87		2	100 (65)	100 (100)	0.09 (0.13)

Alors que l'augmentation croissante de la polarité du substrat, donc de l'hydrophilie, conduit avec les essais sans cyclodextrine à une augmentation croissante de l'activité, on peut remarquer que l'activité plafonne avec la DMCD.

V.3.4 Oléfines internes

Tableau 5.9 : Nature de l'oléfine interne

N°	Substrat	temps (h)	Conversion (%)	S ald (%)	n/i
95		2	5 (4)	100 (100)	- (-)
96		6	10 (2)	100 (100)	0.07 (0.09)
97	Décène-5	6	3 (3)	70 (65)	- (-)

L'effet de la DMCD sur les oléfines internes est très faible bien qu'il soit intéressant de remarquer qu'avec le cyclohexène et le 5-Décène, la double liaison, au niveau du complexe d'inclusion, se trouve dans la cavité de la cyclodextrine et elle est donc inaccessible au catalyseur. L'activité n'est, de ce fait, quasiment pas modifiée. Par contre, avec le β -méthylstyrène, seul le groupement phényle est dans la cavité. Il en résulte une conversion multipliée par 5 par rapport à l'essai sans DMCD.

V.3.5 L'acrylate d'éthyl-2hexyle

Tableau 5.9 : Hydroformylation de l'acrylate d'éthyl-2hexyle avec DMCD

N°	Cyclodextrine	temps (h)	Conversion (%)	S ald (%)	Sdihydro(%)	α/β
24	sans	20	17	97.1	2.9	72
98	DMCD/Rh=14	3	100	96.6	3.4	93

Les conditions sont les suivantes : H₂O 30 ml, Acrylate 100mmol, Toluène 40ml, Rh 0.2 mmol, TPPTS 2 mmol, T : 50°C, P : 50 bar, (pour l'essai 98 : DMCD/Rh = 14).

La vitesse réactionnelle est environ **40 fois** plus rapide avec le système à base de DMCD. Nous pensons que cet essai permet d'élargir la gamme de substrats hydroformylables avec notre système.

V.4 CONCLUSION

Le travail que nous venons de décrire a mis en évidence que le système Rh/TPPTS/ β -cyclodextrine est tout à fait adapté à l'hydroformylation des oléfines grasses en milieu biphasique.

Notre objectif a également été de montrer, tout au long de cette étude, les nombreuses possibilités d'améliorations.

Les objectifs du laboratoire concernant les cyclodextrines sont les suivants :

- Intéresser les industriels à l'hydroformylation des oléfines grasses avec ce système.
- Caractériser avec les techniques d'analyses adaptées, les complexes d'inclusions d'une part, et les espèces catalytiques qui auraient pu être modifiées par les cyclodextrines, d'autre part.
- Etendre le champ d'application des cyclodextrines modifiées à d'autres réactions de catalyse homogène.
- Profiter de la chiralité des cyclodextrines pour des réactions telles que l'hydrogénation asymétrique ou autres.
- Concevoir de nouveaux récepteurs moléculaires de type calixarènes hydrosolubles ou amphiphiles, ou certains dérivés de l'amylose.

Une thèse est actuellement en cours (S. Tilloy) pour faire fructifier et mieux comprendre ces premiers résultats que nous avons décrits.

V.5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) M. Beller, B. Cornils, C.D. Frohning, C.W. Kohlpaintner
J. Mol. Catal. 104, **1995**, 17
- (2) I.T. Horvath
Catal. Lett. 6, **1990**, 43
- (3) J.P. Arhancet, M.E. Davis, B.E. Hanson
J. Catal. 129, **1991**, 94
- (4) W.A. Herrmann, C.W. Kohlpaintner
Angew. Chem. Int.Ed. Engl. 32, **1993**, 1524
- (5) F. Monteil, R. Quéau, P. Kalk
J. Organomet. Chem. 480, **1994**, 177
- (6) EP 602442
- (7) EP 602463
- (8) B. Fell, G. Papadogionakis
J. Mol. Catal. 66, **1991**, 143
- (9) a) T. Bartik, B. Bartik, B.E. Hanson
J. Mol. Catal. 88, **1994**, 43
b) T. Bartik, B. Bartik, I. Guo, B.E. Hanson
J. Organomet. Chem. 480, **1994**, 15
c) T. Bartik, B. Bartik, H. Ding, B.E. Hanson
Organometallics 13, **1994**, 3761
- (10) H. Ding, B.E. Hanson
J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1994**, 2747
- (11) A. Buhling, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. Van Leeuwen
J. Mol. Catal. 98, **1995**, 69
- (12) Y. Goldberg
Phase Transfer Catalysis, Selected Problems and Applications
Gordon and Breach Science Publishers, **1992**
- (13) L.J. Matthias, R.A. Vaidya
J. Am. Chem.Soc. 108, **1986**, 1093
- (14) W.K. Wife, Y. Xin
J. Am. Chem.Soc. 109, **1987**, 1278
- (15) D. Duchene, D. Wouessidjewe
J. Coord. Chem. 27, **1992**, 223

- (16) W. Saenger
Angew. Chem. Int.Ed. Engl. 19, **1980**, 344
- (17) G. Wenz
Angew. Chem. Int.Ed. Engl. 33, **1994**, 803
- (18) a) K. Takahashi, K. Hattori
J. Inclu. Phen. Mol. Recogn. 17, **1994**, 1
b) J.J. Aaron, B. Laassis, M. Carmen Mahedro, F. Salinas
J. Inclu. Phen. Mol. Recogn. 18, **1994**, 69
c) R. Ravichandran, S. Divakar
J. Mol. Catal. 88, **1994**, L117
d) Y. Hu, A. Harada, S. Takahashi
J. Mol. Catal. 60, **1990**, L13
- (19) R. Fornassier, F. Marcuzzi, U. Tonellato
J. Inclu. Phen. Mol. Recogn. 18, **1994**, 81
- (20) Y. Hu, A. Harada, S. Takahashi
Synthetic. Comm. 18, **1988**, 1607
- (21) J.R. Anderson, E.M. Campi, W.R. Jackson
Catal. Lett. 9, **1991**, 55
- (22) B. Casu, M. Reggiani, G.R. Sanderson
Carbohydr. Research. 76, **1979**, 59

CONCLUSION GENERALE

Nous avons décrit, dans la première partie, une nouvelle voie de synthèse du méthacrylate de méthyle en nous intéressant uniquement à la première étape qui concerne l'hydroformylation de l'acrylate de méthyle.

Nous pensons que le système catalytique que nous avons élaboré en phase aqueuse supportée rend très attractif cette réaction.

Tout au long de cette étude, que ce soit en milieu homogène, en milieu biphasique ou en phase aqueuse supportée, nous avons dû faire de nombreuses hypothèses pour expliquer nos résultats expérimentaux.

En effet, l'hydroformylation de l'acrylate de méthyle ou plus généralement des esters α,β -insaturés n'a jamais fait l'objet d'une étude mécanistique sérieuse en milieu homogène. Les différents auteurs de la littérature se sont souvent contentés également d'émettre un certain nombre d'hypothèses.

En milieu biphasique, cette réaction n'a même pas été envisagée et concernant les phases aqueuse supportées, pour d'autres substrats, les utilisateurs adaptent généralement les hypothèses à leurs résultats. La découverte récente de cette technique fait que la compréhension de ces systèmes est en constante progression. Nous avons montré, pour notre part, la spécificité des substrats de type acrylate en hydroformylation par catalyse en phase aqueuse supportée.

Dans la deuxième partie, nous avons décrit une nouvelle approche pour l'hydroformylation des oléfines grasses en milieu biphasique. Le système catalytique à base de β -cyclodextrines modifiées est, d'une part, très performant et n'a aucun des inconvénients des autres systèmes envisageables pour cette catégorie d'oléfines, d'autre part.

Le travail actuel du laboratoire ainsi que l'engouement de la communauté scientifique vis à vis des cyclodextrines devraient conduire également très prochainement à une meilleure compréhension du mode d'action de cette catégorie d'agent de transfert de phase inverse en hydroformylation.

PARTIE EXPERIMENTALE

I PRODUITS UTILISES

I.1 Produits commerciaux

I.1.1 Substrats

Acrylate de méthyle :	Aldrich - 99%
Acrylate d'éthyle :	Aldrich - 99%
Acrylate de butyle :	Aldrich - 99%
Acrylate de 2-éthylhexyle :	Aldrich - 98%
Acrylate d'éthoxyéthyle :	Aldrich - 98%
Crotonate de méthyle :	Aldrich - 98%

1-Décène :	Acros - 95%
1-Dodécène :	Acros - 95%
1-Tetradécène :	Acros - 92%
Styrène :	Acros - 99%
Paraméthylstyrène :	Acros - 98%
2,4-Diméthylstyrène :	Aldrich - 97%
4-Acétoxystyrène :	Aldrich - 97%
β -Méthylstyrène :	Acros - 97%
Allylbenzène :	Acros - 98%
4-Phényl 1-butène :	Aldrich - 99%
Vinylcyclohexane :	Aldrich - 98%
Vinylcyclohexène :	Aldrich - 97%
Cyclohexène :	Aldrich - 99%
5-Décène :	Acros - 99+%

I.1.2 Catalyseurs

Rh(acac)(CO) ₂ :	Aldrich - 98%
Rh(COD)Cl :	Acros - dimère
Rh ₂ Cl ₂ (CO) ₄ :	Acros
HRh(CO)(PPh ₃) ₃ :	Exxon Chemicals - Noroxo (don)

I.1.3 Ligands

PPh ₃ :	Strem - 99%
P(OPh) ₃ :	Acros - 97%
DPPB :	Strem - 99%
TPPMS :	Elf-Atochem - CRRA (don)
PNS :	Institut de chimie - Wroclaw - Pologne (don)
PC :	Institut de chimie - Wroclaw - Pologne (don)

I.1.4 Supports minéraux

Silice 60 Å :	Merck - 0.75ml/g, 480m ² /g, 70-230 mesh
Silice 60 Å :	Aldrich - Davisil grade 710 - 0.75ml/g, 480m ² /g, 4-20µm
Silice 40 Å :	Aldrich - Merck - 0.42ml/g, 750m ² /g, 70-230 mesh
Silice 150 Å :	Aldrich - Davisil grade 644 - 1.15ml/g, 300m ² /g, 100-200 mesh
CPG 240 :	Electronucleonics (don) - 0.89ml/g, 79m ² /g, 120-200 mesh, 242 Å
CPG 350 :	Electronucleonics (don) - 0.84ml/g, 55m ² /g, 120-200 mesh, 337 Å
Alumine 58 Å :	Aldrich - 155m ² /g, 150 mesh, activée, faiblement acide
Tamis 13X :	Acros - 8-12 mesh, 10 Å
Poudre de verre :	Prolabo - 40-160 µm

I.1.5 Cyclodextrines

α -cyclodextrine :	Aldrich
β -cyclodextrine :	Aldrich
γ -cyclodextrine :	Aldrich
DMCD :	Aldrich
β -cyclodextrine diacétylée :	Cyclolab
β -cyclodextrine triacétylée :	Aldrich
β -cyclodextrine triméthylée :	Cyclolab
β -cyclodextrine hydroxypropylée:	Aldrich
β -cyclodextrine sulfatée:	Aldrich

I.1.6 Divers

CO/H ₂ :	Air Liquide - mélange 1/1 - 99.9+%
Undécane :	Acros - 99%
Oléum :	Merck - 65% SO ₃
Dipentylamine :	Aldrich - 99%

I.2 Produits synthétisés

I.2.1 Synthèse de la TPPTS

Mode opératoire pour obtenir environ 70g de TPPTS à 98% de pureté :

Préparation d'acide sulfurique à 100% :

Dans un tricol de 500 ml à double enveloppe, on introduit 125g d'acide sulfurique commercial à 96%. Par une ampoule de coulée, on introduit ensuite lentement 35g d'oléum à 65%.

Sulfonation de la TPP :

L'acide sulfurique à 100% est maintenu à 15°C pendant toute l'introduction de 40g de triphénylphosphine (durée : 30min). Puis, en ne dépassant pas 18°C, on introduit 224g d'oléum à 65% (durée : 45min). L'agitation est ensuite maintenue 72 heures à température ambiante.

Neutralisation de l'oléum en excès :

On refroidit à 10°C par la double enveloppe et à cette température, on coule très lentement 33 g d'eau (la réaction est fortement exothermique)(durée : 2 heures).

On dilue ensuite à 50% d'acide sulfurique en versant le milieu réactionnel dans 1 litre d'un mélange eau-glace.

Formation du sel d'ammonium :

Dans la solution ci-dessus on introduit 72g de dipentylamine, on agite pendant 1 heure et on observe la formation d'un précipité blanc que l'on sépare ensuite par filtration sur un fritté N°5.

Le précipité est lavé de nombreuses fois à l'eau très froide pour éliminer le maximum d'acidité (10-15 lavages pour un pH du filtrat voisin de 6).

Formation du sel de sodium :

Le précipité ci-dessus est mis en suspension dans un minimum d'eau (170 ml) et on coule une solution de soude 2N jusqu'à la dissolution totale du précipité (volume de soude 2N : 220 ml). Il ne faut pas dépasser le volume juste nécessaire à la dissolution.

On laisse décanter une nuit pour séparer l'amine relarguée. La phase aqueuse est ensuite

évacuée à sec et on finit de sécher au dessiccateur.

On obtient alors 70g de TPPTS (rendement 82%)

Analyses de la TPPTS :

La pureté de la TPPTS est déterminée par :

- analyse élémentaire (Laboratoires Wolff à Clichy)
- infra-rouge
- RMN ^{31}P

Le produit synthétisé avec ce mode opératoire contient 98% de TPPTS et 2% d'oxyde de TPPTS.

I.2.2 Synthèse de la DPPBTS

Le mode opératoire est le même que celui utilisé pour la TPPTS en ajustant les quantités de réactifs à l'augmentation du nombre de groupements phényles. Le produit final, déjà décrit par D. Sinou, a été identifié par IR, analyse élémentaire et RMN du phosphore. Cette dernière méthode a permis de voir des traces de DPPB mono, di et trisulfonée en méta. L'oxyde de DPPB n'a pas été décelé.

I.2.3 Synthèse de $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$

La synthèse a été effectuée en suivant rigoureusement le mode opératoire décrit par Arhancet, Davis et Hanson dans *J. Catal* 129, 1991, 94 à partir de $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, CO/H_2 et la TPPTS. Le rendement n'a pas été calculé mais le produit a été identifié par IR (bandes CO et Rh-H) ainsi que par RMN du proton (quadruplet à -9.75 ppm) et RMN du phosphore.

II DESCRIPTION DES TESTS CATALYTIQUES

II.1 Hydroformylation des acrylates

II.1.1 En milieu homogène

Sous atmosphère inerte, 0.2 mmol de $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, 2 mmol de PPh_3 , 100 mmol d'acrylate de méthyle et 10 mmol de undécane (étalon interne) sont dissouts dans 40 ml de toluène dégazé. La solution obtenue est chargée dans un autoclave de 100 ml.

Le chauffage est réglé pour une température de 50°C , l'agitation à 1000 tr/min et la pression à 50 bar de CO/H_2 1/1. La pression est maintenue constante tout au long de la réaction par l'intermédiaire d'un ballast.

Des échantillons de milieu réactionnel sont pris au cours du temps et analysés en chromatographie en phase gazeuse (Appareil Chrompack équipé d'une colonne CP SIL 5-CB 25m x 0.32mm).

Les produits de réaction (quelque soit le substrat) ont été préalablement identifiés par couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse.

Dans le cas de l'acrylate de méthyle, l'aldéhyde ramifié a pu être obtenu relativement pur après distillation sous vide (appareil Büchi-100 plateaux théoriques). Un spectre RMN du proton a confirmé la nature de ce produit et la présence de la forme énolique. L'aldéhyde isolé doit impérativement être conservé cristallisé à -30°C car les produits de condensation apparaissent rapidement à température ambiante quand le produit n'est pas en solution.

Cette méthode d'obtention d'échantillons purs n'est applicable que pour l'acrylate de méthyle car dans le cas des autres substrats, la température nécessaire à la distillation conduit à une dégradation des aldéhydes dans la colonne de distillation.

Pour les autres substrats, les tests en milieu biphasique ou en phase aqueuse supportée ont été réalisés avant les tests en milieu homogène (les tests en milieu homogène n'ont servi que de comparaison). Il s'est donc avéré possible pour l'acrylate d'éthyle, de butyle et le crotonate de méthyle d'obtenir les aldéhydes ramifiés avec une pureté suffisante pour l'étalonnage interne (97%) par simple évaporation du toluène et des produits d'hydrogénation dans le cas d'essais réalisés sans étalon interne. En milieu homogène, cette opération conduit à un produit très coloré et impur du fait de la présence du catalyseur et du ligand.

Pour les quatre substrats que nous venons de citer, nous nous sommes aperçus que le coefficient de réponse de l'aldéhyde était très peu différent voire identique à celui de l'acrylate correspondant (ce qui vérifie la théorie selon laquelle la réponse d'une fonction carbonyle au niveau d'un détecteur à ionisation de flamme est nulle). Ceci nous a permis, dans le cas de l'acrylate d'éthoxyéthyle et de 2-éthylhexyle, de prendre arbitrairement égaux les coefficients de réponse des aldéhydes à ceux des acrylates correspondants. En effet, pour ces deux substrats, les produits d'hydrogénation ont des points d'ébullition trop élevés pour être éliminés par simple évaporation.

II.1.2 En milieu biphasique

Sous atmosphère inerte, 0.2 mmol de $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ et 2 mmol de TPPTS sont dissouts dans 30 ml d'eau distillée et dégazée. La dissolution de $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ n'est pas immédiate.

Parallèlement, 100 mmol d'acrylate de méthyle et 10 mmol d'undécane sont introduits dans 40 ml de toluène dégazé.

Les deux solutions sont ensuite introduites dans l'autoclave. Le chauffage est réglé pour une température de 50°C, l'agitation à 1000 tr/min et la pression à 50 bar de CO/H_2 1/1. La pression est maintenue constante tout au long de la réaction par l'intermédiaire d'un ballast.

Des échantillons de milieu réactionnel sont pris au cours du temps sous agitation et, après décantation, la phase organique est analysée en chromatographie en phase gazeuse (Appareil Chrompack équipé d'une colonne CP SIL 5-CB 25m x 0.32mm) par la méthode de l'étalon interne. L'analyse uniquement de la phase organique est identique à celle de la solution que l'on obtient en homogénéisant les deux phases avec de l'acétone ou de la NMP, ce qui montre que les produits, bien que légèrement solubles en phase aqueuse, sont très bien extraits par le toluène.

II.1.3 En phase aqueuse supportée

Sous atmosphère inerte, 0.2 mmol de $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ et 2 mmol de TPPTS sont dissouts dans 15 ml d'eau distillée et dégazée.

La solution obtenue est versée sur 9g de silice préalablement déshydratée (180°C

pendant 18 heures). L'eau est ensuite partiellement évaporée jusqu'à la teneur en eau désirée (approximativement par différence de pesée). Un échantillon permet de déterminer précisément cette teneur en eau par analyse thermogravimétrique (sous air avec un appareil SETARAM MTB8 et un programme de température de 5°C/min).

Le solide est rapidement introduit dans l'autoclave ainsi qu'une solution de 100 mmol d'acrylate de méthyle et 10 mmol d'undécane dans 40 ml de toluène dégazé. Le chauffage est réglé pour une température de 50°C, l'agitation à 1000 tr/min et la pression à 50 bar de CO/H₂ 1/1. La pression est maintenue constante tout au long de la réaction par l'intermédiaire d'un ballast. Des échantillons sont prélevés au cours du temps après arrêt de l'agitation (risque de bouchage du tube de prélèvement par la silice). Les analyses sont alors rigoureusement identiques à celles effectuées en milieu homogène.

II.1.4 Essais infrarouge sous pression

La méthode utilise le principe de la réflexion interne CIR (Cylindrical Internal Reflectance). Pour de plus amples détails sur la méthode et sur l'appareillage que nous avons utilisés, on peut se référer à l'article de W. R. Moser dans *J. Catal* 95, 1985, 21-32.

Les différences des essais infrarouge avec les tests catalytiques habituels au niveau des solutions sont :

- 10ml de dichlorométhane (une bande parasite du toluène gênait l'observation des bandes CO)

- 0.5mmol de catalyseur (solution concentrée pour améliorer l'observation)

- 20mmol d'acrylate de méthyle (pour les essais avec P(OPh)₃)

Des spectres peuvent être pris au cours du temps sans perturber la réaction et une analyse chromatographique nous a renseigné qualitativement sur les produits de la réaction.

II.2 Hydroformylation des oléfines grasses

Sous atmosphère inerte, 0.16 mmol de $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ et 0.8 mmol de TPPTS sont dissouts dans 45 ml d'eau distillée et dégazée. Après dissolution de $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, on ajoute 1.12 mmol de diméthyl β -cyclodextrine.

Cette solution est alors introduite dans l'autoclave, suivie de 80 mmol de décène-1 qui a été préalablement dégazé. Le chauffage est réglé pour une température de 80°C, l'agitation à 1000 tr/min et la pression à 50 bar de CO/H_2 1/1. La pression est maintenue constante tout au long de la réaction par l'intermédiaire d'un ballast.

Des échantillons sont prélevés au cours du temps sous agitation et, après décantation, la phase organique est analysée en chromatographie en phase gazeuse par la méthode de l'étalon interne. Pour tous les substrats cités, nous avons utilisé l'undécane (4 mmol) comme étalon interne. Les coefficients de réponse des aldéhydes ont toujours été pris identiques à ceux des oléfines correspondantes. Le couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse s'est révélé suffisant pour identifier les produits formés sans ambiguïtés.

REPRODUCTION IN EXTENSO DES PUBLICATIONS

1 : Enhancement of Catalytic Activity for Hydroformylation of Methyl Acrylate Using Biphasic and Supported-Aqueous-Phase Systems

Angewandte Chemie, Int. Ed. Engl, 1995(34) 1474-1475

2 : New, Highly Selective, Water Soluble Rhodium Catalyst for Methyl Acrylate Hydroformylation

Journal of Organometallic Chemistry, 1995(505) 11-16

3 : Supported Aqueous Phase Catalysis : Rhodium Catalyzed Hydroformylation of α , β -Unsaturated Esters

Journal of Catalysis, sous presse

4 : A Very Useful and Efficient Wacker Oxidation of Higher Olefins in the Presence of Per (2,6-di-O-methyl)- β -Cyclodextrin

Tetrahedron Letters, 1995(36) 387-388

5 : Molecular Recognition between Chemically Modified β Cyclodextrin and Dec-1 ene : New Prospects for Biphasic Hydroformylation of Water Insoluble Olefins

Angewandte Chemie, Int. Ed. Engl, 1995(34) 2269-2271

6 : A Further Breakthrough in Biphasic, Rhodium-Catalyzed Hydroformylation : the Use of Per (2,6-di-O-methyl)- β -Cyclodextrin as Inverse Phase Transfer Catalyst

Tetrahedron Letters, 1995(36) 9481-9484

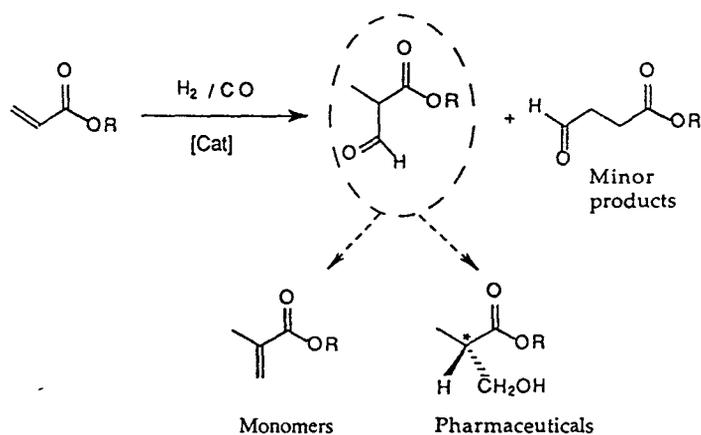
Enhancement of Catalytic Activity for Hydroformylation of Methyl
Acrylate Using Biphasic and Supported-Aqueous-Phase Systems

Angewandte Chemie, Int. Ed. Engl., **1995**(34) 1474-1475

Enhancement of Catalytic Activity for Hydroformylation of Methyl Acrylate by Using Biphasic and "Supported Aqueous Phase" Systems**

Georges Fremy, Eric Monflier, Jean-François Carpentier, Yves Castanet, and André Mortreux*

Among the numerous hydroformylation reactions, those of α,β -unsaturated esters are of particular interest. In this area, much attention has been focused on the hydroformylation of acrylate esters to give 2-formylpropanoate esters, since the latter are used extensively for the synthesis of pharmaceuticals^[1] and may also be considered a potential source of the extremely important methacrylate esters (Scheme 1).^[2] Generally, rhodium-based homogeneous catalytic systems show good catalytic activities as well as high *iso/n* regioselectivities for acrylate esters, and



Scheme 1.

many examples have been reported.^[3] However, due to the high cost of rhodium, alternative ways for recovering the catalyst have been developed for many hydroformylation reactions, for example through the use of biphasic^[4] and "supported aqueous phase" (SAP)^[5] systems using water-soluble phosphanes. Despite their advantages, these catalytic systems almost always suffer from poor activities; put simply, they are always far slower than analogous reactions in the homogeneous phase. However, very recently, an acceleration effect on the rhodium-based biphasic hydroformylation of 1-octene using trisulfonated triphenylphosphane (TPPTS) in the presence of triphenylphosphane (TPP) was reported.^[6] Under these biphasic conditions, turnover frequencies (TOFs) were almost comparable to those obtained with homogeneous systems.^[5e, 6] In this paper, we describe biphasic and heterogeneous catalytic systems for the hydroformylation of methyl acrylate which have much higher activities than the homogeneous variant.

[*] Prof. Dr. A. Mortreux, Dipl.-Chem. G. Fremy, Dr. J.-F. Carpentier, Prof. Dr. Y. Castanet

Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène
Université des Sciences et Technologies de Lille, BP 108
F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex (France)
Telefax: Int. code + 20436585

Dr. E. Monflier
Université d'Artois, Faculté des Sciences Jean Perrin, Lens (France)

[**] This work was supported by ELF-ATO Co.

Table 1. Catalytic hydroformylation of methyl acrylate with various systems [a].

Entry	Phosphane	Toluene Water [mL:mL]	<i>t</i> [min] [b]	Yield		α : β ratio [c]	Initial TOF [h ⁻¹] [d]
				Methyl propionate [mol %]	Aldehydes [mol %]		
1	TPP	40:0	140	4.6	95.4	> 200	225
2	DPPB	40:0	90	1.5	98.5	102	350
3	TPPMS	40:30	420	12.3	87.7	10	150
4	TPPTS	40:30	120	3.4	96.6	128	545
5 [e]	TPPTS	40:30	120	3.6	96.4	115	583
6	DPPBTS	40:30	180	68.3	31.7	> 200	220
7 [f]	TPPTS/SiO ₂	40:0.9	120	3.0	97.0	149	870
8 [f]	TPPTS/SiO ₂	40:6	12	5.1	94.9	136	4300
9 [f]	TPPTS/SiO ₂	40:10	120	6.6	93.4	148	570

[a] Reaction conditions: 0.2 mmol of [Rh(acac)(CO)₂], 2 mmol (equiv P) of phosphane, 100 mmol of methyl acrylate; *T* = 50 °C; *p* = 50 bar (CO:H₂ = 1). [b] Optimized time for total conversion of methyl acrylate. [c] Ratio α -aldehyde β -aldehyde. [d] Defined as mole of initially converted methyl acrylate per mole of rhodium per hour. [e] [HRh(CO)(TPPTS)₃] was used as catalyst. [f] SiO₂ (60 Å, 490 m² g⁻¹, 70–230 mesh): 9 g.

We first compared the activities and selectivities obtained with sulfonated phosphanes in the hydroformylation of methyl acrylate under conventional biphasic conditions with those obtained with triphenylphosphane (TPP) and 1,4-bis(diphenylphosphino)butane (DPPB), the ligands typically used under homogeneous conditions (Table 1). The (DPPB)Rh system is the most active and selective (entry 2),^[3a] and served as a comparison.

The respective mono- and tetrasulfonated analogues (TPPMS and DPPBTS, respectively) gave lower activities and very poor chemo- and/or regioselectivities for the desired branched aldehyde (entries 3 and 6). This was particularly the case for DPPBTS which led to the predominant formation of the hydrogenated product. Surprisingly, when the trisulfonated triphenylphosphane (TPPTS) was used, we observed a significant increase in the reaction rate relative to that of the homogeneous reaction (cf. entries 1 and 4).^[7] Selectivities for the hydroformylated products were similar, and both ligands led almost exclusively to the branched aldehyde. The hydridorhodium(I) species [HRh(CO)(TPPTS)₃] gave comparable results (cf. entries 4 and 5). This indicated the rapid formation of the catalytic species from the precursors under our conditions. To our knowledge, such an increase in activity from the transposition of an homogeneous reaction to aqueous biphasic conditions has never been reported. In fact, catalytic rates under biphasic conditions, even with TPP as promoter ligand,^[5c, 6] are almost always lower than those in a homogeneous medium.^[4a, 8]

The above findings led us to examine the behavior of SAP systems, in which the catalyst precursors—a rhodium complex and a water-soluble phosphane—are deposited on silica gel with a variable amount of water. Under these conditions, the catalytic rates could be greatly improved. Methyl acrylate could be hydroformylated with an exceptionally high TOF of 2370 h⁻¹ (entry 9) compared to 330 h⁻¹ for DPPB (entry 2). Typical kinetic data for systems based on TPP derivatives are illustrated in Figure 1.

The results obtained with silica gel supported catalysts were strikingly dependent on the water content (entries 7–9, Fig. 2). The maximum initial activity (4300 h⁻¹) was obtained for a water content of 37% by weight^[9] (entry 8); even slight deviations from this water content led to decreased activities. When larger amounts of water were present, the catalytic rates observed were similar to those found under classical biphasic conditions (cf. entries 4 and 9). These results are in sharp contrast with the previously reported examples in which these techniques were employed with higher α -olefins (e.g. heptene, tetradecene).^[5] In these studies the activities of heterogeneous catalytic systems were much lower than the corresponding homoge-

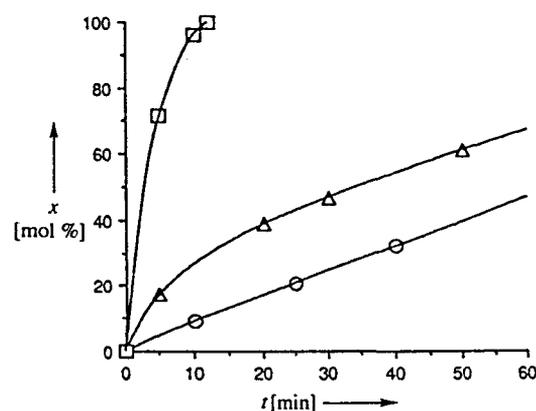


Fig. 1. Conversion *x* of methyl acrylate as a function of time for TPP (o), TPPTS (Δ), and TPPTS/SiO₂ (□) rhodium catalyst systems. See Experimental Procedure for reaction conditions.

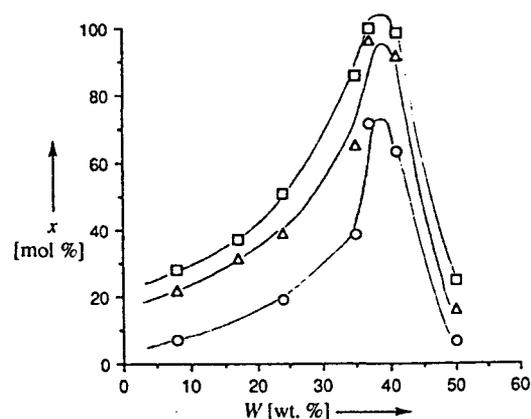


Fig. 2. Conversion *x* of methyl acrylate as a function of water content *W* for supported aqueous phase Rh/TPPTS/SiO₂ systems. Reaction times: 5 min (o), 10 min (Δ), and 15 min (□). See Experimental Procedure for reaction conditions.

neous systems. We assume that in our case, polar interactions between methyl acrylate and silica gel and/or the water phase supported on the silica gel surface may be responsible for the high catalytic rates observed. In line with this hypothesis, several hydroformylation experiments conducted with propylene, a nonpolar substrate, did not show increased rates of reaction on transposition from biphasic to SAP conditions. Further experiments to confirm the above hypothesis and extend the range of substrates are currently under way.

Experimental Procedure

Preparation of the reaction mixtures. a) Homogeneous systems: Under an atmosphere of N_2 , 0.2 mmol of the rhodium precursor $[Rh(acac)(CO)_2]$, 2 mmol (equiv P) of phosphane, and 100 mmol of methyl acrylate were dissolved in 40 mL of toluene. b) Biphasic systems: 0.2 mmol of the rhodium precursor and 2 mmol (equiv P) of phosphane were stirred in 30 mL of water until total dissolution, and then 100 mmol of methyl acrylate in 40 mL of toluene was added. c) Silica gel supported systems: 0.2 mmol of the rhodium precursor and 2 mmol of TPPTS were stirred in 20 mL of water until total dissolution, and then added to 9 g of freshly dried silica. Water was then partially removed under vacuum until the desired water content was reached; this was precisely determined by gravimetric thermal analysis of an aliquot. The resulting powder was mixed with a solution of 100 mmol of methyl acrylate in 40 mL of toluene.

Catalytic reactions: A 100 mL stainless steel autoclave was charged under an atmosphere of N_2 with the reaction mixture, then heated at 50 °C, and pressurised with 50 bar of CO_2/H_2 (1/1). Mechanical stirring (1000 rpm) with a multipaddle unit was then started. The pressure was kept constant throughout the whole reaction by using a gas reservoir along with a pressure regulator. The reaction was monitored by quantitative gas chromatographic analysis (CP Si 5-CB, 25 m \times 0.32 mm).

Received: February 7, 1995 [Z 7698 IE]

German version: *Angew. Chem.* 1995, 105, 1608–1610

Keywords: biphasic catalysis · catalysis · hydroformylation · methyl acrylate · rhodium catalysts

- [1] a) M. F. Züger, F. Giovannini, D. Seebach, *Angew. Chem.* 1983, 95, 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1983, 22, 1012; b) K. Nakamura, T. Miyai, K. Ushio, S. Oka, A. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1988, 61, 2089.
- [2] K. Schwirten, H. W. Schneider, R. Kummer (BASF AG), DE-B 2643205, 1978 [*Chem. Abstr.* 1978, 89, 005946].
- [3] a) M. Tanaka, T. Hayashi, I. Ogata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1977, 50, 2351; b) D. Neibecker, R. Réau, *Angew. Chem.* 1989, 101, 479; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 500; c) E. Drent, A. J. M. Breed (Shell Co.), EP-B 306094, 1989 [*Chem. Abstract* 1989, 111, 099367]; d) H. Alper, J.-Q. Zhou, *J. Org. Chem.* 1992, 57, 3729; e) H. Yamashita, B. L. Roan, T. Sakakura, M. Tanaka, *J. Mol. Catal.* 1993, 81, 255.
- [4] a) Review: W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1524; b) B. Fell, G. Papadogianakis, *J. Prakt. Chem.* 1994, 336, 591; c) H. Ding, B. E. Hanson, T. Bartik, B. Bartik, *Organometallics* 1994, 13, 3761.
- [5] a) J. P. Arhancet, M. E. Davis, J. S. Merola, B. E. Hanson, *Nature (London)* 1989, 339, 454; b) I. T. Horvath, *Catal. Lett.* 1990, 6, 43; c) J. P. Arhancet, M. E. Davis, B. E. Hanson, *J. Catal.* 1991, 129, 94; d) *ibid.* 1991, 129, 100; e) M. E. Davis, *Chemtech* 1992, 498; f) B. B. Bunn, T. Bartik, B. Bartik, W. R. Bebout, T. E. Glass, B. E. Hanson, *J. Mol. Catal.* 1994, 94, 157; g) Y. Z. Yuan, J. L. Xu, H. B. Zhang, K. R. Tsai, *Catal. Lett.* 1994, 29, 387.
- [6] R. V. Chaudari, B. M. Bhanage, R. M. Deshpande, H. Deimas, *Nature (London)* 1995, 373, 501.
- [7] The purity of the TPPTS used was carefully controlled. In particular, ^{31}P NMR spectroscopy indicated that this product was not contaminated by unsulfonated ligand (TPP).
- [8] P. Kalck, F. Monteil, *Adv. Organomet. Chem.* 1992, 34, 219.
- [9] Amount of water defined as weight of water in the solid, including silica gel, water, TPPTS, and rhodium precursor.

New, Highly Selective, Water Soluble Rhodium Catalyst for Methyl
Acrylate Hydroformylation

Journal of Organometallic Chemistry, **1995**(505) 11-16

Reprinted from

Journal of Organometallic Chemistry

Journal of Organometallic Chemistry 505 (1995) 11–16

A new, highly selective, water-soluble rhodium catalyst for methyl acrylate hydroformylation

Georges Fremy ^a, Yves Castanet ^a, Ryszard Grzybek ^b, Eric Monflier ^c, André Mortreux ^{a,*},
Anna M. Trzeciak ^d, Jozef J. Ziolkowski ^{d,*}

^a *Laboratoire de Catalyse Homogène et Hétérogène, URA CNRS 402, ENSCL, Bâtiment C7, B.P. 108-59652, Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

^b *Institute of Chemistry, Silesian University, 9 Szkolna Street, 40-006 Katowice, Poland*

^c *Université d'Artois. Faculté des Sciences J. Perrin, Rue Jean Souvraz, Sac Postal 18, 62307-Lens Cedex, France*

^d *Institute of Chemistry, Wrocław University, 14 Joliot-Curie Street, 50-383 Wrocław, Poland*

Received 18 January 1995; in revised form 5 April 1995



A new, highly selective, water-soluble rhodium catalyst for methyl acrylate hydroformylation

Georges Fremy^a, Yves Castanet^a, Ryszard Grzybek^b, Eric Monflier^c, André Mortreux^{a,*},
Anna M. Trzeciak^d, Jozef J. Ziolkowski^{d,*}

^a Laboratoire de Catalyse Homogène et Hétérogène, URA CNRS 402, ENSCL, Bâtiment C7, B.P. 108-59652, Villeneuve d'Ascq Cedex, France

^b Institute of Chemistry, Silesian University, 9 Szkolna Street, 40-006 Katowice, Poland

^c Université d'Artois. Faculté des Sciences J. Perrin, Rue Jean Souwraz, Sac Postal 18, 62307-Lens Cedex, France

^d Institute of Chemistry, Wrocław University, 14 Joliot-Curie Street, 50-383 Wrocław, Poland

Received 18 January 1995; in revised form 5 April 1995

Abstract

Hydroformylation of methylacrylate to α -aldehyde can be achieved in a two-phase system in the presence of two new water-soluble phosphines. High yields and selectivities of α -aldehyde (ca. 80% with a α/β ratio of 1:20) were obtained. Spectroscopic studies have been carried out and some new rhodium complexes formed in situ in catalytic systems have been identified.

Keywords: Hydroformylation; Methyl acrylate; Water-soluble phosphines; Rhodium; Catalysis; Two phase system

1. Introduction

In transition-metal catalysed reactions, the high price of the catalyst makes it necessary to prevent losses of the precious metal and to separate the reaction products from the catalyst system with minimum impairment of the catalyst properties.

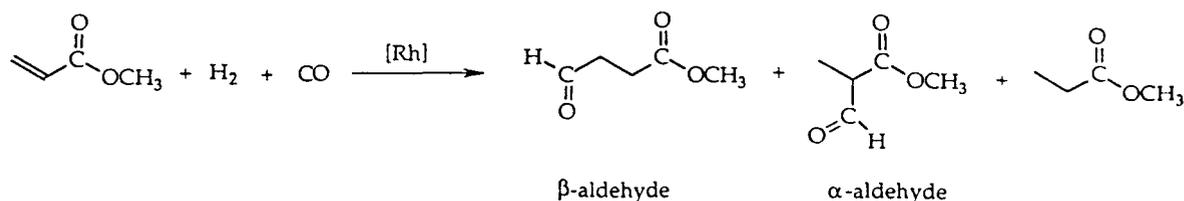
Two-phase systems containing a catalyst soluble in an aqueous or fluorous¹ phase and an organic phase in which both reaction substrates and products are soluble are of great interest [1,2].

Reactions in water solution or in aqueous–organic two-phase systems are possible when ligands and metal complexes are water soluble [1]. In these two-phase systems, the use of surfactants (i.e. ammonium salts) [3] or amphiphilic ligands [4] is also required to obtain good activities when substrates are totally water-insoluble. The more common water-soluble phosphines are diphenylphosphines with polar functional groups attached to phenyl ring ($-\text{SO}_3^-$; $-\text{CO}_2^-$; $-\text{NR}_3^+$) [1,2]. Usually, phosphites are not used in such systems because of their

easy hydrolysis. However, it was recently found that appropriately modified phosphites are quite stable in water [5]. Sulphonated phosphines have been studied particularly [6–13], and one of them, the trisulphonated triphenylphosphine (TPPTS), is even used for propylene hydroformylation on an industrial scale (Ruhchemie/Rhône-Poulenc) [14]. $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ with various water-soluble monodentate phosphines such as $\text{P}[(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}]_3$, $\text{P}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}]_3$, $\text{Ph}_2\text{P}[(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Na}]_3$ and $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{FSO}_3\text{Na})_3$ was found to be a very active catalyst for olefin hydroformylation [15,16]. Rhodium(III) acetate or $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$, modified with sulphonated diphosphines, such as the sulphonated 2,2'-bis(diphenylphosphinomethyl)-1,1'-biphenyl (BISBISNa) and 1,2-bis[di(*m*-sodiumsulphonatophenyl)phosphino]ethane (DPPETS), produce active catalysts for propylene and 1-octene hydroformylation [17]. Chiral sulphonated diphosphines also produce stereoselective catalysts for olefin hydrogenation [18,19]. Some rhodium complexes with sulphonated phosphines, such as $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SBu}^t)_2(\text{CO})_2(\text{TPPTS})_2]$ are catalytically active in the water gas shift reaction and may be also used as hydroformylation catalysts [20]. Metal complexes with ligands containing quaternary nitrogen, such as amphos, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3^+$ [20,21] or quaternary phosphorus, such as phosphos, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PMe}_3^+$

* Corresponding authors.

¹ "Fluorous" has been used to indicate the fluorocarbon-rich phase of a biphasic system [1b].



Scheme 1. Rhodium-catalyzed hydroformylation of methyl acrylate.

[23,24] may be also used, both in water and in two-phase systems.

In this paper, we report our results on methylacrylate hydroformylation in one- and two-phase systems with new water-soluble phosphines (Scheme 1).

Hydroformylation of methyl acrylate to α -branched aldehyde is a very useful reaction. 3-Hydroxy-2-methylpropanoic acid derivatives obtained by enzymatic hydrogenation of the racemic α -branched aldehyde are very important chiral building blocks [25]. Rhodium(I) complexes with new water-soluble phosphines PNS and PC (Scheme 2) were used as the catalyst precursors [26]. Studies of spectroscopy and catalytic activity have been carried out and some new rhodium complexes formed in situ in the catalytic systems have been identified.

2. Experimental section

2.1. Materials

Methyl acrylate was purchased from Aldrich and deoxygenated prior to use. Tetrahydrofuran (THF), toluene and diethyl ether were purchased from Janssen and were distilled prior to use. [3-(sodium sulphonato)phenyl] diphenylphosphine (TPPMS) was synthesised according to published procedures [27]. Distilled deionised water was used and $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ obtained from Strem (98% pure) was employed in all the cat-

alytic reactions. CO/H_2 (50/50) was from Air-Liquide and used without further purification.

2.2. Apparatus

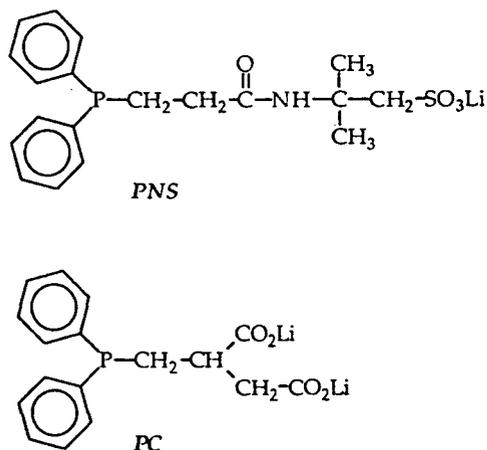
IR spectra were determined with an FTIR Nicolet Impact 400 spectrometer. For FTIR spectra in water, a CaF_2 cell was used. ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were obtained at 25°C with Bruker 300 and Varian VXR 300 spectrometers at observation frequencies of 300, 75.45 and 121.5 MHz, respectively. Hydrogen-1 and carbon-13 chemical shifts were referenced to external tetramethylsilane. Phosphorus-31 chemical shifts were referenced to external 85% H_3PO_4 .

All synthesis and catalytic reactions were performed under dinitrogen using standard Schlenk techniques. The catalytic reactions were carried out in a stainless steel 100 ml autoclave reactor equipped with arrangements for automatic temperature control and variable mechanical stirrer speeds. A rupture safety disc was also fitted to the reactor. In order to keep constant the CO/H_2 pressure, a gas reservoir was used with a constant-pressure regulator. Reaction products and starting materials were determined by gas chromatography on a Chrompack 9001 chromatograph equipped with a CPSIL 5 CB column $25\text{ m} \times 0.32\text{ mm}$ and FID detector.

2.3. Experimental procedure for synthesis of new water soluble phosphines [26]

2.3.1. Synthesis of *N*-[1',1'-dimethyl-2'-ethanesulfonate]-diphenylphosphine-3-propanamide, lithium salt (PNS)

To 13.5 g of triphenylphosphine in 50 ml of THF and 1 g of metallic lithium was added and stirred for 6 h. The solution, separated from the unreacted lithium metal, was slowly diluted with ca. 20 ml of THF, and 10.35 g of $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ dissolved in 50 ml of THF at 20°C was slowly added. The solution obtained was stirred for 1 h and then quickly added to 250 ml of diethyl ether. The precipitate obtained was characterised as $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$ (PNS) in 98% yield. ^1H NMR/ D_2O : δ (ppm) 1.3 (6H, CH_3); 2.2 (4H, CH_2); 3.3 (2H, CH_2); 7.3 (10H, Ph). ^{13}C NMR/ D_2O : δ (ppm) 25.7 (CH_2), 29.1 (CH_3), 35.7 (CH_2), 54.7 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 60.5 ($\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})$),



Scheme 2. New water-soluble phosphines PNS and PC.

Table 1
Methylacrylate hydroformylation in various solvents at 10 bar of CO/H₂^a

Entry	Phosphine	Phosphine/ rhodium ratio	methylacrylate/ rhodium ratio	Solvent	Time (h)	Conversion (mol%)	α -Aldehyde yield (mol%)	Methylpropionate yield (mol%)
1	PNS	4	210	water	24	40	0	40
2	PPh ₃	4.5	210	toluene ^b	4.5	40	2	38
3	PNS	4	210	toluene	5	100	12	88
4	PNS	2	480	toluene	8	34	6	28
5	PNS	4	210	THF	7	100	21	79
6	PNS	4	480	THF	8	100	20	80
7	PNS	4	210	toluene/water ^c	20	100	13	87
8	PNS	4	480	toluene/water ^c	20	35	5	30
9	PNS	2	210	toluene/water ^c	20	100	15	85

^a Reaction conditions: [Rh(acac)(CO)₂] 0.02 mmol; Solvent: 2.5 ml; T 80°C; P_{CO/H₂} = 10 bar (CO/H₂ = 1:1).

^b toluene: 1 ml.

^c toluene/water 2/0.5 ml.

131.3 (Ph), 131.4 (Ph), 131.5 (Ph), 135.2 (Ph), 135.4 (Ph), 176.4 (C(O)). ³¹P NMR/D₂O: δ (ppm) -17. IR/KBr (cm⁻¹): 1642 (CO) 1539, 1432, 1218 (SO₃), 1068, 741, 700/Nujol (cm⁻¹): 3400 (NH).

2.3.2. Synthesis of diphenylphosphinomethyl-2-succinate, dilithium salt (PC)

A suspension of 1 g of metallic lithium in 50 ml of THF containing 13.5 g of triphenylphosphine was stirred for 6 h. The solution, separated from the unreacted lithium metal was diluted with ca. 20 ml of THF, and 6.7 g of itaconic acid (CH₂=CH(COOH)(CH₂COOH)) dissolved in 50 ml of THF was slowly added at 20°C. The solution obtained was stirred for 1 h and then quickly added to 250 ml of diethyl ether. The precipitate obtained was characterised as Ph₂PCH₂-

CH(COOLi)(CH₂COOLi) (PC). The yield of this synthesis was 46%. ¹H NMR/D₂O: δ (ppm) 2.2 (4H, CH₂); 3.5 (1H, CH); 7.3 (10H, Ph). ³¹P NMR/D₂O: δ (ppm) -20.8. IR/KBr (cm⁻¹): 1580 (COO), 1410 (COO). The acid form of this phosphine has also been analysed: ¹H NMR/CDCl₃: δ (ppm) 2.4–3.2 (5H, CH₂-CH-CH₂), 7.3 (10H, Ph), 9.8 (2H, COOH). ¹³C NMR/CDCl₃: δ (ppm) 28.5 (CH₂), 31.5 (CH₂), 35 (CH), 138.5 (Ph), 140.5 (Ph), 142 (Ph), 174.5 (C(O)), 176 (C(O)).

2.4. Experimental procedure for catalytic reactions

In a typical experiment, 51.6 mg of [Rh(acac)(CO)₂] (0.2 mmol) and 312.2 mg of PNS (0.8 mmol) were dissolved in 20 ml of water. Methyl acrylate (9 ml, 100 mmol) was diluted with 40 ml of toluene. The two

Table 2
Methylacrylate hydroformylation with various water-soluble phosphines at 50 bar of CO/H₂^a

Entry	Phosphine	Phosphine/ rhodium ratio	Toluene/ water ratio ^b	Temperature (°C)	Time (h)	Conversion (mol%)	Aldehyde yield (mol%)	α/β ratio	Methyl propionate yield (mol%)
1	TPPMS	2	4	80	1	100	62	3.7	38
2	PNS	2	4	80	4	100	73	1.8	27
3 ^c	PNS	2	4	80	3	100	57	1.6	43
4 ^d	PNS	2	4	80	5	100	75	2.2	25
5	PNS	2	2	80	6	100	77	2.7	23
6	PNS	2	2	50	21	81	58	14	23
7	TPPMS	4	2	50	8	100	83	63	17
8	PNS	4	2	50	21	100	60	22	40
9	PC	4	2	50	21	100	83	18	17
10 ^e	PC	4	2	50	19	74	68	25	6
11 ^f	PC	4	2	50	21	100	76	22	24
12 ^g	PC	4	2	50	21	100	76	22	24

^a Reaction conditions: Rh(acac)(CO)₂, 0.2 mmol; methylacrylate 100 mmol.

^b Toluene and water volumes were 40/10 ml and 40/20 ml, respectively.

^c Reaction carried out at pH 7 (addition of H₂SO₄ for neutralisation).

^d [(RhCl(CO)₂)₂] was used instead of [Rh(acac)(CO)₂].

^e 100 mmol of methyl acrylate were added after a first reaction cycle had finished.

^f The reaction components were stirred during 1 h at 50°C and 50 atm CO/H₂ before methyl acrylate was introduced to the autoclave.

^g The reaction components were stirred during 1 h at 50°C before the pressure at 50 atm was applied.

mixtures were then transferred to the autoclave under dinitrogen. The autoclave was pressurised to 50 bar with CO/H₂ and heated at 50°C until completion of reaction (stirring speed: 800 r.p.m.). At the end of the reaction, the autoclave was cooled and degassed. The organic layer was then analysed by gas liquid chromatography. Products were identified by comparison of GLC retention times and spectral characteristics with authentic samples.

3. Results and discussion

Usually in the hydroformylation of alkyl acrylates, three products are formed: normal (β) and branched (α) aldehydes, and the corresponding propionate as a hydrogenation reaction product (Scheme 1). Reaction selectivities depend on phosphine, temperature and pressure. At high pressure, branched (α) aldehydes are usually main products [28,29].

3.1. Methyl acrylate hydroformylation with [Rh(acac)(CO)₂]/PNS and [Rh(acac)(CO)₂]/PC system

Hydroformylation reaction was studied at 10 and 50 bar (Tables 1 and 2). Results obtained with the [Rh(acac)(CO)₂]/PNS catalytic system in various solvents at 10 bar are summarised in Table 1. In water, hydroformylation of methylacrylate did not occur and the only product observed was methyl propionate (entry 1 in Table 1). In toluene, the yields of α -aldehyde are generally low (6–12%). In THF, α -aldehyde yields are higher than in toluene. The only hydroformylation product under such conditions was α -aldehyde. At two different methyl acrylate concentrations, the conversion was 100%, but only ca. 20% of α -aldehyde was obtained (entries 5 and 6 in Table 1). In the two-phase system water/toluene, the yield of α -aldehyde was similar to those obtained in pure toluene but the activity was lower (entries 3 and 7 in Table 1). A slight increase in PNS/Rh ratio has no influence on the hydroformylation reaction course. However, the reaction yield depends on the acrylate/Rh ratio and the conversion decreases at higher concentration of methyl acrylate (entries 7 and 8 in Table 1).

Consequently, the hydrogenation of methyl acrylate to methylpropionate is the main reaction at 10 bar whatever the solvent used. A comparable significant hydrogenation has also been observed in a typical homogeneous system modified with triphenylphosphine (entry 2 in Table 1). However, high selectivities in hydroformylation products can be achieved by using higher pressures of CO/H₂ (Table 2). Under such conditions, the [Rh(acac)(CO)₂]/PNS catalytic system gives ca. 75% yield of aldehyde at 50 bar CO/H₂ and

the hydrogenation was reduced to ca. 25% (entry 4 in Table 2).

The hydroformylation of methyl acrylate was also studied in the system containing [Rh(acac)(CO)₂] as catalyst precursor and the phosphine PC. The results in Table 2 show that the [Rh(acac)(CO)₂]/PC catalytic system is more active and selective than the [Rh(acac)(CO)₂]/PNS system (compare entries 9–12 with 8 in Table 2). High selectivity is demonstrated by the higher total yield of aldehydes (ca. 80%) as well as by the high α/β ratios, ca. 20. The hydroformylation selectivities obtained with PC or PNS are comparable with those obtained with the well-known water-soluble TPPMS (compare entries 1 and 2 with 7 and 9 in Table 2). However, the activities were lower. These results are probably due to the amphiphilic character of the TPPMS [30]. With this phosphine, the organic layers was yellow–red at the end of the reaction. This colour undoubtedly indicates that significant amounts of rhodium move into the organic phase, which led us to consider that hydroformylation could also occur in the organic layer. In contrast to TPPMS, the organic phase was colourless with PNS and PC. We assume that the hydroformylation occurs only in the aqueous phase with these phosphines. In this case, mass-transfer between aqueous and organic layers plays a more important role and could explain the lower activities.

Some in situ catalyst preparations have been tested to improve the reaction selectivity, especially to decrease hydrogenation and isomerization. In the first experiment, the mixture of catalyst precursor and methyl acrylate was heated during 1 h without CO/H₂ (entry 12 in Table 2). In the second experiment, the catalyst precursor under CO/H₂ but without methyl acrylate was also heated during 1 h (entry 11 in Table 2). However, in both experiments, almost identical selectivity was observed and the contribution of hydrogenation was slightly higher than that in a standard experiment (compare entries 11 and 12 with 9 in Table 2). The best results were obtained when the catalyst was reused. In this case, the α -aldehyde selectivity reached 92% (entry 10 in Table 2). This proves a high catalyst reactivity over 40 h.

3.2. Spectroscopic studies of the catalyst transformation in the system [Rh(acac)(CO)₂]/PNS

In the post-reaction mixture the organic phase was colourless whereas the water phase was intensive red–orange. The water phase contained a mixture of substituted rhodium carbonyls of general formula Rh₄(CO)_{12-x}(PNS)_x identified on the base of IR spectra (ν (CO) 2043, 2003, 1812 cm⁻¹) which are very similar to that of Rh₄(CO)_{12-x}(PPh₃)_x [32]. In some cases, when a higher concentration of methyl acrylate was used, additional small amounts of insoluble [Rh₆(CO)₁₆](IR: ν (CO) 2076, 1800 cm⁻¹) were found.

Spectroscopically monitored transformations of rhodium catalyst precursors under hydroformylation reaction conditions are illustrated in Scheme 3.

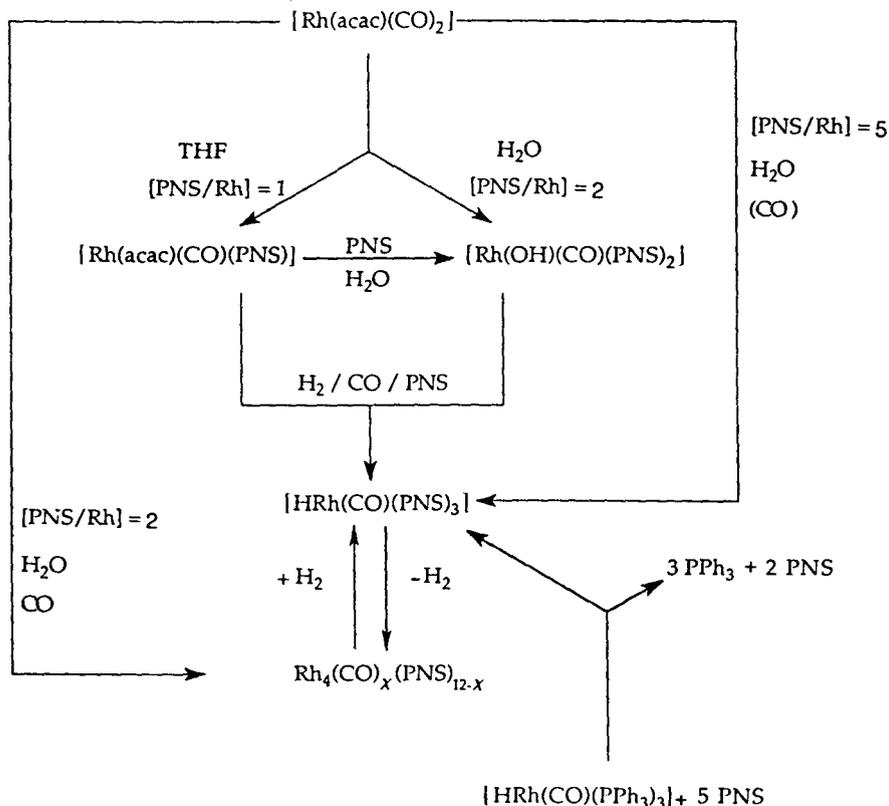
$[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{PNS})]$, the precursor of catalytically active form, is the reaction product of $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ and PNS ($[\text{PNS}]/[\text{Rh}] = 1$) in toluene or THF. It has the following spectroscopic data. IR $\nu(\text{CO})$ 1973 cm^{-1} , ^{31}P NMR (THF) 42.6 ppm $J_{\text{Rh-P}}$ 173.7 Hz, ^1H NMR (THF) 1.76 (3H, CH_3 , acac), 2.0 (3H, CH_3 , acac), 5.4 (1H, CH, acac). Similar complexes have been obtained recently with water-soluble phosphines of formula $\text{P}[(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-SO}_3\text{Na}]_3$ [15]. Further reaction of $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{PNS})]$ with an excess of PNS in water leads to elimination of acetylacetonate as Hacac and formation of $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{CO})(\text{PNS})_2]$ (IR $\nu(\text{CO})$ 1980 cm^{-1} , ^{31}P NMR 26 ppm $J_{\text{Rh-P}}$ 124 Hz). This complex has also been obtained in direct reaction of $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ with PNS in aqueous or water–toluene solution. Similar hydroxy derivatives of rhodium with TPPTS have already been reported [31].

A mixture of substituted carbonyls $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12-x}(\text{PNS})_x$ was obtained as the reaction product of $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ with PNS ($[\text{PNS}]/[\text{Rh}] = 2$) under 1 atm of CO after 15 h. Their IR characteristics are identical to those recorded for hydroformylation post-reaction mixtures.

At higher PNS concentration ($[\text{PNS}]/[\text{Rh}] = 5$) the reaction in water does not stop at $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{CO})(\text{PNS})_2]$, but runs further, producing the hydride complex $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PNS})_3]$. The main characteristics of this new hydride are: IR $\nu(\text{CO})$ 1923 cm^{-1} , $\nu(\text{Rh-H})$ 2003 cm^{-1} , ^{31}P NMR 29.7 ppm, $J_{\text{Rh-P}}$ 151 Hz, ^1H NMR -10.5 ppm, q, $J_{\text{P-H}}$ 18 Hz, $J_{\text{Rh-H}}$ 2 Hz. The presence of three PNS molecules is clearly indicated by the observation of a quartet for the hydride resonance at -10.5 ppm. Furthermore, all the above data are consistent with those reported for the water-soluble hydride rhodium complexes $[\text{HRh}(\text{CO})\{\text{P}[(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}]_3\}]$ and $[\text{HRh}(\text{CO})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3\}]$ [15,31], and similar to those of $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ [9,31].

The hydride complex $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PNS})_3]$ can be formed from $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ in water (a source of hydrogen) and in the absence of carbon monoxide. This differed from $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3]$ which was formed from $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$, only in the presence of CO [9,31]. $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PNS})_3]$ could also be prepared independently from $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ via an exchange reaction with a five-fold excess of PNS. The reaction was complete after ca. 30 min (Scheme 3).

The carbonyl complexes in the post-reaction mixtures are probably produced by the decomposition of hydride species containing less than three PNS per



Scheme 3. Transformations of $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ and $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ in the presence of PNS.

rhodium. Formation of carbonyl complexes due to the deficiency of phosphines was also observed in other systems [32].

4. Conclusion

We have demonstrated that the new water-soluble phosphines PNS and PC are suitable for hydroformylation of methylacrylate in a two-phase system. High yields and selectivity of α -aldehyde (ca. 80% with a ratio α/β :20) can be obtained. The use of these new water-soluble phosphines in other transition-metal-catalysed reactions in aqueous-organic two-phase system is being studied.

References

- [1] (a) W.A. Herrmann and C.W. Kohlpaintner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 1524; (b) I.T. Horvath and J. Rabai, *Science*, **266** (1994) 72.
- [2] P. Kalck and F. Monteil, *Adv. Organomet. Chem.*, **34** (1992) 219.
- [3] (a) E. Monflier, P. Bourdauducq, J.L. Couturier, J. Kervennal and A. Mortreux, *J. Mol. Catal.*, **97** (1995) 29; (b) E. Monflier, P. Bourdauducq and J.L. Couturier, US Pat. 5 345 007, 1994; (c) M.J.H. Russel, *Platinum Metals Rev.*, **32** (1988) 179; (d) H. Bahrmann and P. Lappe, Eur. Pat. Appl., 602463, 1994; (e) H. Bahrmann, G. Deckers, W. Greb, P. Heymanns, P. Lappe, T. Mueller, J. Szameitat and E. Weibus, Eur. Pat. Appl., 602442 1994; (f) I. Grassert, E. Paetzold and G. Oehme, *Tetrahedron*, **49** (1993) 6605; (g) H.N. Flach, I. Grassert and G. Oehme, *Macromol. Chem. Phys.*, **195** (1994) 3289.
- [4] (a) H. Ding, B.E. Hanson, T. Bartik and B. Bartik, *Organometallics* **13** (1994) 3761; (b) B. Fell and G. Papadogianakis, *J. Mol. Catal.*, **66** (1991) 143.
- [5] B. Fell, G. Papadogianakis, W. Konkol, J. Weber and H. Bahrmann, *J. Prakt. Chem.*, **335** (1993) 75.
- [6] P. Kalck, P. Escaffre, F. Serein-Spiran, A. Thorez, B. Besson, Y. Colleuille and R. Perron, *New J. Chem.*, **12** (1988) 687.
- [7] C. Larpent and H. Patin, *Appl. Organomet. Chem.*, **1** (1987) 529.
- [8] T.G. Southern, *Polyhedron*, **8** (1989) 407.
- [9] W.A. Herrmann, J.A. Kulpe, J. Kellner, H. Riepl, H. Bahrmann and W. Konkol, *Angew. Chem. int. Ed. Engl.*, **29** (1990) 391.
- [10] C. Larpent, R. Dabard and H. Patin, *New J. Chem.*, **12** (1988) 907.
- [11] J.T. Horvath, R.V. Kastrup, A.A. Oswald and E.J. Mozeleski, *Cat. Lett.*, **2** (1989) 85.
- [12] T. Bartik, B. Bartik, B.E. Hanson, K.H. Whotmire and I. Guo, *Inorg. Chem.*, **32** (1993) 5833.
- [13] A.F. Borowski, D.J. Cole-Hamilton and G. Wilkinson, *Nov. J. Chim.*, **2** (1978) 137.
- [14] (a) E. Wiebus and B. Cornils, *Chem. Ing. Tech.*, **66** (1994) 916; (b) E.G. Kuntz, *Chemtech*, (1987) 570; (c) H. Bahrmann and H. Bach, *Phosphorus and Sulfur*, **30** (1987) 611.
- [15] T. Bartik, B. Bartik and B.E. Hanson, *J. Mol. Catal.*, **88** (1994) 43.
- [16] (a) B. Fell and G. Papadogianakis, *J. Prak. Chem. Chem. Zeit.*, **7** (1994) 591; (c) A.G. Abatjoglou, U.S. Pat. 5180854, 1993.
- [17] (a) W.A. Herrmann, C.W. Kohlpaintner, H. Bahrmann and W. Konkol, *J. Mol. Catal.*, **73** (1992) 191; (b) T. Bartik, B.B. Bunn, B. Bartik and B.E. Hanson, *Inorg. Chem.*, **33** (1994) 164.
- [18] (a) Y. Amrani, L. Lecomte, D. Sinou, J. Bakos, I. Toth and B. Heil, *Organometallics*, **8** (1989) 542; (b) J. Bakos, R. Karaivanov, M. Laghmari and D. Sinou, *Organometallics*, **13** (1994) 2951.
- [19] J. Bakos, A. Orosz, B. Heil, M. Laghmari, P. Lhoste and D. Sinou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1684.
- [20] (a) F. Monteil, R. Queau and P. Kalk, *J. Organomet. Chem.*, **480** (1994) 177; (b) P. Escaffre, A. Thorez and P. Kalck, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 146.
- [21] R.T. Smith and M.C. Baird, *Inorg. Chim. Acta*, **62** (1982) L35.
- [22] M.K. Markiewicz and M.C. Baird, *Inorg. Chim. Acta*, **113** (1986) 95.
- [23] E. Renaud and M.C. Baird, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 2905.
- [24] E. Renaud, R.B. Russel, S. Frontier, S.J. Brown and M.C. Baird, *J. Organomet. Chem.*, **419** (1991) 403.
- [25] M.F. Züger, F. Giovaaini and D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22** (1983) 1012.
- [26] R. Grzybek, Polish Pat., 303912, 1994.
- [27] S. Arhland, J. Chatt, N.R. Davies and A.A. Williams, *J. Chem. Soc.*, (1958) 276.
- [28] A.M. Trzeciak and J.J. Ziolkowski, *J. Mol. Catal.*, **43** (1987) 15.
- [29] H. Yamashita, B.L. Roan, T. Sakakura and M. Tanaka, *J. Mol. Catal.*, **81** (1993) 255.
- [30] (a) P.J. Quinn and C.E. Taylor, *J. Mol. Catal.*, **13** (1981) 389; (b) T.D. Madden, W.E. Peel, P.J. Quinn and D. Chapman, *J. Biochem. Biophys. Meth.*, **2** (1980) 19.
- [31] W.A. Herrmann, J.A. Kulpe, W. Konkol and H. Bahrmann, *J. Organomet. Chem.*, **389** (1990) 85.
- [32] (a) E. Mieczynska, A.M. Trzeciak and J.J. Ziolkowski, *J. Mol. Catal.*, **73** (1992) 1; (b) A.M. Trzeciak and J.J. Ziolkowski, *J. Organomet. Chem.*, **429** (1992) 239.
- [33] D. Evans, G. Yagupsky and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2660.

Supported Aqueous Phase Catalysis : Rhodium Catalyzed
Hydroformylation of α , β -Unsaturated Esters

Journal of Catalysis, sous presse

Supported Aqueous Phase Catalysis: Rhodium Catalyzed Hydroformylation of α , β -Unsaturated Esters

Georges Fremy,^a Eric Monflier,^{b,*} Jean-François Carpentier,^a Yves
Castanet,^a and André Mortreux^a

^a*Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, URA CNRS 402, ENSCL, Bâtiment C7,
B.P. 108 - 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.*

^b*Université d'Artois, CRUAL, Faculté des Sciences J. Perrin, Rue Jean Souvraz, Sac postal
18 - 62307 Lens, France.*

Running title: Hydroformylation SAP Catalysts

This manuscript contains:

19 pages of body text

1 scheme

3 tables

6 figures with 2 pages of captions

* Corresponding author. Fax (33) 20436585, e-mail: monflier@univartois.fr

ABSTRACT

INTRODUCTION

Hydroformylation of olefins is an important, well-known commercial process for the production of aldehydes and alcohols. In the case of rhodium catalyzed hydroformylation of higher olefins, the separation of the catalyst from the reaction products is the major limitation of the process. Indeed, separation of high boiling aldehydes and catalyst requires generally vigorous distillation conditions which result in degradation of catalyst with concomitant loss of rhodium. Due to the rhodium cost, this loss can not be economically tolerated. To overcome this problem, several attempts to heterogeneize the homogeneous rhodium catalyst were made. Four major approaches have been developed for the hydroformylation of higher olefins: (i) anchoring of rhodium catalysts to resins, polymeric or mineral supports (1), (ii) homogeneous catalysis with amphiphilic complexes which can be extracted in another phase at the end of the reaction (2), (iii) aqueous-organic biphasic catalysis involving the use of particular ligands (3) or promoters such as surfactant (4), co-solvent (5) or cyclodextrin (6), and (iv) supported hydrophilic liquid phase catalysis (7, 10-17).

Although supported hydrophilic liquid phase catalysts have not been developed on an industrial scale for hydroformylation, this concept has attracted a great deal of attention during these last years and has even been extended to other reactions such as asymmetric hydrogenation (8) and Wacker oxidation (9). This approach consists of a water-soluble organometallic complex dissolved in a hydrophilic liquid film which is supported on a high surface area hydrophilic support (7). The hydrophilic liquid is immiscible with organic liquids and can be water, ethylene glycol or polyethylene glycol (10,11). Among these different liquids, water is the most attractive one from an economic and environmental standpoint.

The systems containing aqueous phase have been the subject of the most of studies and have been denoted by Davis supported aqueous phase catalysis (SAPC) (10). In the SAPC system, the organometallic complex is solubilized in the supported aqueous phase by using the water-soluble phosphine trisodium tris(*m*-sulfonatophenyl)phosphine (TPPTS) and is assumed to work at the aqueous-organic interface during the catalysis (12). The catalytic activity of these SAP catalysts strongly depends on the water content. For example, when 1-octene is

hydroformylated, the catalytic activity increases by a factor of six when the weight percentage of water in the SAP materials increases from 2.9 to 8.5 wt % and decreases rapidly above 8.5 wt % (12). At the maximum catalytic activity, Hanson showed from phosphorus-31 spin lattice relaxation times that the adsorbed phosphine TPPTS has mobility similar to that in aqueous solution (13). The major advantages of the rhodium SAP Catalysts on other immobilisation techniques is that rhodium is not leached into the organic phase and that the rate of hydroformylation is independent of size of the higher olefin (12). However, it must be pointed out that continuous-flow experiments performed in a trickle-bed reactor showed that significant amounts of water were lost during the SAP hydroformylation (14). Numerous water soluble complexes, such as $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ (12), $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{TPPTS})_2$ (15) and $\text{Pt}(\text{TPPTS})_2\text{Cl}_2\text{SnCl}_3$ (16) have proved to be effective in promoting the SAP hydroformylation of water-insoluble olefins and, recently, it has been reported that the activity of rhodium SAP catalysts can be increased by adding an adequate amount of alkali metal salt (17). Surprisingly, all works on SAP systems have been focused on the hydroformylation of higher olefins and no attention has been given to the hydroformylation of α,β -unsaturated esters such as methyl acrylate. Nevertheless, the hydroformylation of such substrates could give attractive chemical intermediates to make pharmaceuticals and methacrylate esters (18).

Recently, we have investigated the potential application of the SAP rhodium catalyst $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ to the hydroformylation of such functionalized olefins (19). Indeed, we have reported that SAP catalysis, under suitable experimental conditions, was an effective process for the hydroformylation of methyl acrylate as the turnover frequencies were higher than those obtained with comparable homogeneous single-phase and biphasic systems (19). Now, we wish to describe the effect of various parameters such as the water content and the nature of the support on the activity and selectivity of SAP rhodium catalysts during methyl acrylate hydroformylation. We wish also to report that the scope of the SAP rhodium catalyst can be also extended to other α,β -unsaturated esters (Scheme 1).

Insert Scheme 1

EXPERIMENTAL

Materials

Methyl acrylate (99 %), ethyl acrylate (99 %), butyl acrylate (99 %), 2-ethylhexyl acrylate (98 %), 2-ethoxyethyl acrylate (98 %), methyl crotonate (98 %) and rhodium(I) dicarbonyl acetylacetonate ($\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, 98 %) were purchased in their highest purity available from Aldrich Chemical Co. and were used as received without further purification. Triphenylphosphine (TPP) was obtained from Strem Chemicals (99 % pure). The silica gel 60 (pore volume $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$, surface area $480 \text{ m}^2/\text{g}$, 70-230 mesh, mean pore diameter 60 \AA) was purchased from Merck. The controlled pore glasses CPG-240 (pore volume $0.89 \text{ cm}^3/\text{g}$, surface area $79 \text{ m}^2/\text{g}$, 120-200 mesh, 242 \AA) and CPG-350 (pore volume $0.84 \text{ cm}^3/\text{g}$, surface area $55 \text{ m}^2/\text{g}$, 120-200 mesh, 337 \AA) was obtained as a gift from Electronucleonics. The following silica gel supports Silica gel, Davisil[®] (grade 710, pore volume $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$, surface area $480 \text{ m}^2/\text{g}$, particle size $4\text{-}20 \text{ }\mu\text{m}$, 60 \AA); silica gel, Davisil[®] (grade 644, pore volume 1.15 ml/g , surface area $300 \text{ m}^2/\text{g}$, 100-200 mesh, 150 \AA); silica gel, Merck[®] (grade 10180, pore volume $0.42 \text{ cm}^3/\text{g}$, surface area $750 \text{ m}^2/\text{g}$, 70-230 mesh, 40 \AA) and alumina (activated alumina, weakly acid, surface area $155 \text{ m}^2/\text{g}$, ~ 150 mesh, 58 \AA) were supplied by Aldrich Chemical Co.. The glass powder (particle size $40\text{-}160 \text{ }\mu\text{m}$) was purchased from Prolabo. Molecular sieve (13 X, 8-12 mesh) was obtained from Janssen Chemicals and was ground before use (particle size $< 200 \text{ }\mu\text{m}$). All supports were dried carefully before use ($180 \text{ }^\circ\text{C}$ under vacuum for 18 h). Carbon monoxide and hydrogen were used directly from cylinders (H_2/CO (1:1); $> 99.9 \%$ pure; Air Liquide). Distillated deionized water was used in all the experiments. Reagents and solvents including water were degassed by bubbling nitrogen for 15 min before each use or by freeze-pump-thaw cycles.

Apparatus and instrumentation

Unless stated otherwise, all experiments were performed under a nitrogen atmosphere using standard Schlenk techniques. All the hydroformylation experiments were carried out in a 100 ml stainless steel autoclave. The autoclave supplied by Autoclave Engineer was equipped

with arrangements for automatic temperature control, pressure regulation and variable stirrer speed. A safety rupture disk was also fitted to the reactor. Gas liquid chromatography analyses were carried out on a Chrompack apparatus equipped with a CP Sil 5-CB column (25 m x 0.32 mm). Thermogravimetric analyses (TGA) were obtained under air on a SETARAM MTB 8 thermogravimetric analyzer (Temperature programme: 5°C / min). Rhodium elemental analyses of the reaction filtrates were performed by the Laboratoires Wolff (Clichy, France).

Synthesis

Trisodium tris(m-sulfonatophenyl)phosphine (TPPTS) was synthesized as reported by Gärtner et al. [20]. The purity of the TPPTS was carefully controlled. In particular, ³¹P solution NMR indicated that the product was a mixture of TPPTS (ca. 98 %) and its oxide (ca. 2 %).

Preparation of the reaction mixtures was carried out as following: (i) *Homogeneous systems*: under an atmosphere of nitrogen, the rhodium precursor Rh(acac)(CO)₂ (0.2 mmol), triphenylphosphine (2 mmol) and substrate (100 mmol) were dissolved in 40 ml of toluene. (ii) *Biphasic systems*: rhodium precursor Rh(acac)(CO)₂ (0.2 mmol) and TPPTS (2 mmol) were stirred in 30 ml of water until total dissolution, and then 100 mmol of substrate were added in 40 ml of toluene. (iii) *Supported aqueous phase systems*: the rhodium precursor (0.2 mmol) and TPPTS (2 mmol) were stirred in 20 ml of water until total dissolution, and then added to 9 g of freshly dried support. Water was then partially removed under vacuum until the desired water content, which was precisely determined by gravimetric thermal analysis (Figure 1).

Insert Figure 1

The resulting powder was mixed with a solution of 100 mmol of substrate in 40 ml of toluene. It must be noticed that we did not systematically study the way of introducing water in the support. Nevertheless, preliminary experiments showed that SAP catalysts prepared either by impregnation with a water solution or by hydration with vapour pressure from a controlled-moisture flask, led to identical results. This point is in agreement with Davis's results (12). Due to its simplicity, the first technique was used for the overall study.

Catalytic run

A 100 ml stainless steel autoclave was charged under nitrogen with the reaction mixture, then heated at 50 °C, and pressurised with 50 atm of CO/H₂ (1:1). Mechanical stirring (1000 rpm) was then started. The pressure was kept constant throughout the whole reaction time by using a gas reservoir along with a pressure regulator. The reaction was monitored by quantitative gas chromatographic analysis. Products were identified by comparison of GLC retention times and spectral characteristics with authentic samples.

RESULTS AND DISCUSSION

Hydroformylation of methyl acrylate

In order to make direct comparisons of our SAP catalysts with classical systems, we determined first the activity under comparable homogeneous and biphasic conditions. Thus, when methyl acrylate was charged in the hydroformylation reactor along with a toluene solution of Rh(acac)(CO)₂ and triphenylphosphine, the acrylate conversion to aldehydes was completed after 140 min at 50 °C, H₂ / CO pressure = 50 bar (Table 1, entry 1). The reaction profile was linear with an average activity of 3.6 min⁻¹ (turnover frequency, TOF, over the whole reaction time) (Fig. 2). The results of the biphasic system Rh(acac)(CO)₂ and excess TPPTS in water with methyl acrylate in toluene, under the same reaction conditions, showed a moderate (completion time: 120 min), but surprising increase in the catalytic activity (entry 2) (21). This was particularly the case in the first stage of the reaction (initial TOF = 9.1 min⁻¹ vs average activity = 4.2 min⁻¹) (Fig. 2). In both cases, chemoselectivity to aldehydes was high, as only 4.6% and 3.4% of the hydrogenated product, *i.e.* methyl propionate, were formed respectively. Regioselectivity of both homogeneous and biphasic systems was almost exclusively directed towards the formation of the branched aldehyde, as classically expected from this type of functionalized olefin (22).

The results of SAP catalysis under proper conditions were dramatically improved. Namely, when a toluene solution of methyl acrylate was charged into the hydroformylation reactor with a SAP catalyst prepared from a 60 Å silica gel (surface area 500 m²/g, pore volume 0.75 cm³/g) containing 37 wt% of water and a combination of Rh(acac)(CO)₂ and TPPTS, the conversion to aldehydes was completed within 12 min, under the same conditions as those used for the homogeneous and biphasic systems (entry 7). This SAP material exhibited an average activity of 42 min⁻¹ but, as illustrated in Fig. 2, the turnover frequency was greatly dependent on the conversion of methyl acrylate. Namely, at the early stage of the reaction, the activity of this catalyst rose a maximum up to 75 min⁻¹, whilst it decreases down to 10 min⁻¹ in the last two minutes. Nonetheless, both data demonstrate the superiority of these SAPC over comparable homogeneous and biphasic catalysts.

Insert Table 1 and Figure 2

Influence of water content

It has been reported by Davis and co-workers that the weight percentage water in the SAP material affects considerably the hydroformylating activity of the catalysts (*vide supra* Introduction) (12). A similar observation was also made for the hydroformylation of 1-hexene with supported hydrophilic polyethylene glycol film catalysts (PEG-SHFC) (11). In this last case, by introducing the degree of pore filling δ , calculated by dividing the volume of the liquid film by the pore volume of the solid, it was found that optimal activities occur for materials with fully filled pore volume ($\delta = 1.00$).

Our SAP catalysts also presented such a behavior, as evidenced by the reactivity results reported in Table 1 and those depicted in Fig. 3. The aforementioned 60 Å silica gel was used to prepare solid catalysts with various water contents. The maximum activity, as determined by conversion (Fig. 3) and turnover frequency (Table 1), was observed at 37 wt% water, *i.e.* at $\delta = 1.00$ in terms of degree of pore filling. Below this value, at intermediate water contents of 8 to 35 wt% ($0.14 < \delta < 0.90$), the activity increased quite regularly with δ . Yet, further loading of water rapidly resulted in decreased activity. As a matter of fact, at 50 wt % water content ($\delta = 1.60$), the behavior of the SAP material approached that of the biphasic system (compare entries 2 and 9).

Insert Figure 3

The water content of SAP materials slightly affected the selectivity of the reaction. However, a regular increase in the amount of the hydrogenation product with the water content was observed. Parallely, the branched to linear aldehyde ratio α/β was not monotone since a maximum could be observed at ca. 24 wt% water content, but with minute variations. One of the most interesting features appears once again from the comparison of the biphasic system with the overloaded SAP material ($\delta = 1.60$, entry 9): whilst both catalytic systems exhibited similar activities (*vide supra*), the amount of the hydrogenation product was almost doubled. This may indicate that some of the physico-chemical properties of water are affected by the support.

Use of other supports for SAP catalysts

In order to know if all SAP materials exhibit their maximum activity at $\delta = 1$, the use of other supports was investigated.

In a first time, SAP catalyst precursors were prepared from a 40 Å silica gel (750 m²/g, 0.42 cm³/g) and a 150 Å silica gel (300 m²/g, 1.15 cm³/g). The results obtained for various water contents are reported in Figures 4a and 4b, and Table 2.

Insert Table 2 and Figures 4a and 4b

As expected, the results were strikingly dependent on the water content. Figure 4a clearly shows that these silica-based SAP materials exhibited a similar behavior, *i.e.* a maximum activity could be obtained for a well determined amount of water, depending on the physical characteristics of the silica used. In fact, as described above for the 60 Å silica gel, the best results for the hydroformylation of methyl acrylate with 40 Å and 150 Å derived SAP materials were obtained when the pores of the solid are totally filled ($\delta \# 1.00$) (27 wt% and 48 wt% H₂O, respectively; entries 10 and 12). This trend appears even more marked in Figure 4b as the three silica gave identical activity as a function of the degree of pore filling, δ . This figure also indicates that, at least for these three SAP materials, the catalytic performances seem to be independent of the mean pore diameter and the surface area. Slight deviation from this ideal value ($\delta \# 1.00$) also resulted in decreased activity. Moreover, the selectivity trend previously described for the 60 Å silica derived SAP catalyst was found to be general, that is an increase of hydrogenation with the water content (up to 6.5% for both 40 Å and 150 Å SAPC at 33 wt% and 51 wt%, respectively). Obviously, there was almost no difference in the optimized reaction times and selectivities of these three silica-supported catalysts, despite the differences in the surface area and the pore size.

These results suggest that the main role of the support is to spread the homogeneous aqueous film over the surface of the support, and thus to provide a film of high surface area in which the reaction occurs (11). Further loading to $\delta > 1.00$ probably produces droplets of water at the surface of the silica gel, that reduces mass transfer and consequently activity. At $\delta < 1.00$, the aqueous film containing the active rhodium catalyst lies inside the pores, that

hinders mass transfer between the aqueous and organic phases. In these conditions, it is assumed that the mobility of the rhodium catalyst is considerably reduced (12a), and this could also account for the lower activities observed at low water contents. However, ^{31}P NMR experiments conducted by Hanson and co-workers seem to indicate that adsorbed phosphine in SAP material has mobility similar to that in aqueous solution, even at relatively low water content (13).

In a second time, SAP materials were prepared from CPG-240 silica (surface area 79 m^2/g , pore volume 0.89 cm^3/g) and CPG-350 silica (surface area 55 m^2/g , pore volume 0.84 cm^3/g), which were the first supports used in SAP catalysis (10,12). For the aforementioned reason, the CPG-240 and 350 catalysts were evaluated at $\delta = 1.00$ (Table 2, entries 13 and 14). The catalytic performances were strongly reduced compared to those of the 40, 60, and 150 Å silica derived SAP materials. It is reasonable to assume that the lower surface area of the CPG materials (79 and 55 vs 300-500 m^2/g) account for this phenomenon. This explanation was confirmed by the inactivity of a SAP catalyst prepared from a pure glass (very weak surface area and pore volume). In fact, contrary to the previous trend stated for the 40, 60 and 150 Å derived SAP materials (*vide infra*), these results indicate that a minimal surface area (*ca.* 300 m^2/g) is a necessary condition for good catalytic activity. It is also noteworthy that with the mechanical stirring used in our experiments, SAP materials were ground during the reaction course. However, we checked that a SAP catalyst prepared from a lower granulometry silica (Davisil[®], 60 Å, 4-20 μm) led to identical results.

Finally, we investigated the behavior of chemically different supports. Thus, an alumina (150 m^2/g , 58 Å) (Table 2, entry 15) and a molecular sieve (60-200 μm , 10 Å) (entry 16) were used to prepare SAPC. Once again, the best results in terms of activity were obtained for fully filled pore materials (Fig. 5). The molecular sieve derived catalyst exhibited comparable activities and selectivities than the reference 60 Å silica gel. This is in agreement with the preponderance of the surface area over the pore diameter of the support to prepare efficient SAP catalysts, at least for the hydroformylation of methyl acrylate. In fact, it is most probable that in the first studies devoted to the hydroformylation of higher olefins (10,12), the use of expensive, mesoporous materials with a narrow pore distribution was not a prerequisite

to obtain good results. This was in a way confirmed by Naughton *et al.* who obtained too remarkable results by using an ordinary silica (13). On the other side, the relatively poor maximum activity of the alumina-based SAP catalyst can also be attributed to the small surface area of the starting support. Interestingly, the performances of this SAP material were less dependent on the water content than the other supports previously described. This could be an important factor for the development of such SAP materials, since it is known that the aqueous film leaves quite easily the support during the reaction course, thus strongly decreasing the activity of the catalyst (12). It must be pointed out that the chemoselectivity into aldehydes was somewhat worse (92.7% with a 25 wt% SAPC *vs.* 98.4% at 11 wt%), though no attempt at optimization was made.

Insert Figure 5

Leaching of the catalyst

Filtration of the reaction mixture to remove the solid catalyst yielded colourless to slightly reddish toluene solutions, due to the presence of the enolic form of the branched aldehyde, *i.e.* methyl 2-formyl-acrylate. Elemental analyses of organic solutions from different batches and silica indicated the presence of various amounts of rhodium, in the < 5 to 10 ppm range. Apparently, there was no obvious relation between the rhodium content in the organic phase and the characteristics of the SAP catalyst used. These results are quite surprising since it has been reported by most of authors that no leaching occurs under comparable SAP conditions, though extensive leaching could be detected in some cases (12c). It is noteworthy that SAPC systems are closely related to SLPC systems which have proved clear susceptibility to leaching, and our results will not surprise other authors (3f). Moreover, the nature of the substrate may account for this leaching. Erroneous analyses can not unfortunately be turned down.

Influence of temperature

As expected, SAP catalysts exhibited lower activity with decreased temperature. In the case of the reference 60 Å silica gel SAPC, an activation energy of *ca.* 28 kcal/mol was obtained

from the temperature dependence of initial turnover frequency by using an Arrhenius plot (Fig. 6). This value is rather high compared to those found by Davis *et al.* for the hydroformylation of 1-heptene, i.e 10-18 kcal/mol according to the water content of the SAP catalyst (7a). Nevertheless, it is consistent with recent computations conducted by Musaev *et al.* who found that for the rhodium-based hydroformylation of ethylene, the hydrogen oxidative addition is rate-determining with an energy barrier of 25 kcal/mol (23). This may indicate that in our case the rate-determining step is either an elementary step of the catalytic cycle (e.g H₂ oxydative addition) or a mass transport (e.g of the substrate in the aqueous film). Whatever it is, our results could not answer to this point.

The stability of the active catalytic species HRh(CO)(TPPTS)₃ was not affected in this temperature range (25—50 °C), as evidenced by the enduring intense yellow colour of a 37 wt% SAP catalyst throughout the whole reaction time. The loss of activity with decreased temperature was in part balanced by the significant improvement of the chemoselectivity (aldehydes yield = 98.0% at 35 °C; 99.1% at 25 °C) and of the regioselectivity ($\alpha/\beta > 200$ at 25 °C and 35 °C).

Insert Figure 6

Hydroformylation of related substrates

In order to gain better insight into the understanding of the behavior of the SAP catalysts, as well to determine the scope of their efficient utilization, we have examined the reactivity of related substrates. Thus, other acrylate esters and the related substrates methyl crotonate and propene were hydroformylated using SAP catalysis. On the basis of the results obtained for methyl acrylate, a 37 wt% SAP material derived from the reference 60 Å silica gel was first investigated, but several catalysts with various water contents were evaluated in a second time. For comparison purposes, all the substrates were also tested under homogeneous and biphasic conditions using the same procedure as the ones used for methyl acrylate. Typical results are summarized in Table 3.

Insert Table 3

The catalytic activities under SAP conditions for the hydroformylation of ethyl acrylate (Table 3, entry 19) were somewhat lower than those observed with methyl acrylate (Table 1, entry 7), but the performances of the SAP system remained the best compared to the classical ones (Table 3, entries 17 and 18). In the case of butyl acrylate, and above all for 2-ethylhexyl acrylate, the decrease in the activity of the SAP catalyst was even more drastic (entries 20-28). These results indicate that as the solubility of the substrate in the aqueous film decreases, the activity of the fully filled pore SAP catalyst decreases. The good results of SAP catalysis for the hydroformylation of ethoxyethyl acrylate, a substrate quite soluble in water, are in total agreement with this trend (entries 29-31). Therefore, it is reasonable to assume that, depending on the solubility of the substrate, hydroformylation can occur not only at the interface but also in the homogeneous liquid film on the support surface, as previously stated for the PEG-SHFC system (13).

The best SAP catalysts described by Davis and co-workers (12) for the hydroformylation of higher α -olefins, such as 1-octene, attained their optimal performances when the degree of filling the available pore volume is low ($\delta \sim 0.1$). Our experiments conducted with olefins having poor solubility in water are also in agreement with this trend. For example, the optimal activity for the hydroformylation of butyl acrylate, is obtained for a SAP material containing *ca.* 26 wt% of water ($\delta = 0.70$) (entries 20-25). In the case of propene, a SAP material containing 8 wt% of water ($\delta = 0.14$) exhibited double activity than a 37 wt% catalyst (entries 38-39), though the performances remained very modest when compared to the homogeneous system (entry 36).

Obviously, the surface area of the aqueous film at the surface of the silica increases with the water content; Since it is assumed that apolar olefins are hydroformylated at the interface, optimal activities should be obtained at $\delta = 1.0$. Nevertheless, it is noteworthy that at the same time hydrophobic-hydrophilic repulsions between the apolar substrate and the aqueous film also increase with the water content. In our opinion, this could be the reason why a compromise must be found. Interestingly, it has been reported by Naughton *et al.* (13) that the best PEG-SHFC catalysts for the hydroformylation of higher α -olefins are produced for a fully filled pore volume material ($\delta = 1.4$). It is reasonable to assume that these differences in the

behavior of SAPC and PEG-SHFC towards substrates of low solubility in water arise from the nature of the liquid film onto the support, and notably from the higher lipophilicity of PEG vs. water.

From a selectivity point of view, the results obtained under SAPC conditions for acrylic acid esters, except for 2-ethylhexyl acrylate, were at least equal and generally better than those obtained under biphasic conditions. A significant improvement was also observed in going from the homogeneous to the SAP catalytic system, especially for the hydroformylation of ethoxyethyl acrylate.

In the case of methyl crotonate, the results were strikingly different (entries 32-35). As a matter of fact, the highest activities were observed under homogeneous conditions, but along with a very poor selectivity for the aldehydes formation. The latter was greatly increased with biphasic, and above all with SAP catalysis; unfortunately, in this case, the turnover frequencies were despairingly low, whatever the water content we used for the support. In fact, it is well known that the hydroformylation of internal olefins is much slower than that of α -olefins.

CONCLUSIONS

We have shown that, under proper SAPC conditions, the hydroformylation reaction of some unsaturated esters can be achieved in high yields and selectivities. According to the nature of substrate, the TOF values were higher still, exceeding those obtainable with the comparable homogeneous single-phase system. Namely, our results suggest that two cases should be distinguished for the hydroformylation reaction using SAP catalysis: *i*) for polar substrates having high solubility in water (*e.g.* methyl, ethyl, ethoxyethyl esters of acrylic acid), the best results are obtained for a well determined water content that fills the pores and spread the homogeneous catalyst in a high surface area film over the surface of the support. *ii*) for substrates having quite poor to very low solubility in water (propene, higher olefins), an optimal water content of the support should exist for which a compromise exists between on the one side the highest surface area of the aqueous film, and on the other side the lowest hydrophobic-hydrophilic repulsions between the substrate and the aqueous film.

REFERENCES

1. (a) Terreros, P., Pastor, E., and Fierro, J. L. G., *J. Mol. Catal.* **53**, 359 (1989) and references therein; (b) Jongasma, T., Challa, G., and Van Leeuwen, P. W. N. M., *Macromol. Symp.* **80**, 241 (1994) and references therein; (c) Pittman, C.U., Honnick, W. D., and Yang, J. J., *J. Org. Chem.* **45**, 684 (1980).
2. (a) Buhling, A., Kamer, P. C. J., and Van Leeuwen, P. W. N. M., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **98**, 69 (1995) and references therein; (b) Kanagasabathy, S., Xia, Z., Papadogianakis, G., and Fell, B., *J. Prakt. Chem.* **337**, 446 (1995).
3. (a) Fell, B., and Papadogianakis, G., *J. Mol. Catal.* **66**, 143 (1991); (b) Ding, H., Hanson, B. E., Bartik, T., and Bartik, B., *Organometallics* **13**, 3761 (1994); (c) Ding, H., Glass, T. E., and Hanson, B. E., *Inorg. Chem. Acta* **229**, 3289 (1995); (d) Bahrmann, H., Deckers, G., Greb, W., Heymanns, P., Lappe, P., Mueller, T., Szameitat, J., and Weibus, E., *Eur. Pat. Appl.* 602,442, (1994); (e) Chaudari, R. V., Bhanage, B. M., Deshpande, R. M., and Delmas, H., *Nature* **373** 501 (1995); (f) Cornils, B., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1575 (1995) and references therein.
4. (a) Russel, M. J. H., and Murrer, B. A., *U.S. Pat.* 4,399,312 (1983); (b) Bahrmann, H., and Lappe, P., *Eur. Pat. Appl.* 602,463 (1994); (c) Bartik, T., Bartik, B., and Hanson, B. E., *J. Mol. Catal.* **88**, 43 (1994).
5. Purwanto, P., and Delmas, H., *Cat. Today* **24**, 135 (1995) and references therein.
6. (a) Monflier, E., Fremy, G., Castanet, Y., and Mortreux, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 2269 (1995); (b) Monflier, E., Fremy, G., Tilloy, S., Castanet, Y., and Mortreux, A., *Tetrahedron Lett.* (1996) in press.
7. (a) Davis, M. E., *Chemtech* 498 (1992); (b) Davis, M. E., Arhancet, J. P., and Hanson, B. E., *U.S. Pat.* 4,994,427 (1991); (c) Davis M. E., Arhancet J. P., and Hanson, B. E., *U.S. Pat.* 4,947,003 (1990).
8. (a) Wann, K. T., and Davis, M. E., *Nature* **370**, 449 (1994); (b) Wann, K. T., and Davis, M. E., *J. Catal.* **148**, 1 (1994); (c) Wann, K. T., and Davis, M. E., *J. Catal.* **152**, 25 (1994).

9. Arhancet, J. P., Davis, M. E., Merola, J. S., and Hanson, B. E., *Cat. Lett.* **11**, 129 (1991).
10. Arhancet, J. P., Davis, M. E., Merola, J. S., and Hanson, B. E., *Nature* **339**, 454 (1989).
11. Naughton, M. J., and Drago, R. S., *J. Catal.* **155**, 383 (1995).
12. (a) Arhancet, J. P., Davis, M. E., Merola, J. S., and Hanson, B. E., *J. Catal.* **121**, 327 (1990); (b) Arhancet, J. P., Davis, M. E., and Hanson, B. E., *J. Catal.* **129**, 94 (1991); (c) Arhancet, J. P., Davis, M. E., and Hanson, B. E., *J. Catal.* **129**, 100 (1991).
13. Bunn, B. B., Bartik, T., Bartik, B., Bedout, W. R., Glass, T. E., and Hanson, B. E., *J. Mol. Catal.* **94**, 157(1994).
14. Horvath, I. T., *Cat. Lett.* **6**, 43 (1990).
15. Guo, I., Hanson, B. E., Toth, I., and Davis, M. E., *J. Organomet. Chem.* **403**, 221(1991).
16. Guo, I., Hanson, B. E., Toth, I., and Davis, M. E., *J. Mol. Catal.* **70**, 363 (1991).
17. Yuan, Y., Xu, J., Zhang, H., and Tsai, K., *Cat. Lett.* **29**, 387 (1994).
18. (a) Züger, M. F., Giovannini, F., and Seebach, D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22**, 1012 (1983); (b) Nakamura, K., Miyai T., Ushio, K., Oka, S., and Ohno, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 2089 (1988); (c) Schwirten, K., Schneider, H. W., and Kummer, R., *DE patent* 2643205 (1978).
19. Fremy, G., Monflier, E., Carpentier, J. F., Castanet, Y., and Mortreux, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1474 (1995).
20. Gärtner, R., Cornils, B., Springer, H., and Lappe, P., *DE pat.* 3235030 (1982)
21. Fremy, G., Monflier, E., Carpentier, J. F., Castanet, Y., and Mortreux, A., to be published.
22. (a) Tanaka, M., Hayashi, T., and Ogata, I., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 2351 (1977); (b) Neibecker, D., and Réau, R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28**, 500 (1989), (c) Drent, E., and Breed, A. J. M., *EP Pat.* 306094 (1989); (d) Alper, H., and Zhou, J. Q., *J. Org. Chem.* **57**, 3729 (1992); (e) Yamashita, H., Roan, B. L., Sakakura, T., Tanaka, M., *J. Mol. Catal.* **81**, 255 (1993).

23. Musaev, D. G.; Matsubara, T.; Mebel, A. M.; Koga, N.; Morokuma, K. *Pure Applied Chem.* **67**, 257 (1995).

CAPTIONS FOR SCHEMES AND FIGURES

Scheme 1: Hydroformylation of various α - β -unsaturated esters catalyzed by supported aqueous phases catalytic systems

Figure 1: Thermogravimetric analysis of a SAP catalytic material (water content: 35 % weight). Water content = (weight of water in the solid) / (weight of the solid) x 100. In this case, the solid was constituted of 9 g silica gel (0.75 ml/g, 480 m²/g, 70-230 mesh, 60 Å), 5.5 g of water, 1.136 g of TPPTS (2 mmol) and 51.6 mg of Rh(acac)(CO)₂ (0.2 mmol). The weight loss at 450 °C has been attributed to TPPTS degradation and desorption of chemisorbed water.

Figure 2: Methyl acrylate conversion as a function of time for TPP (O), TPPTS (Δ), and TPPTS/SiO₂ (\square) rhodium catalytic systems. SiO₂ (0.75 ml/g, 480 m²/g, 70-230 mesh, 60 Å). See Experimental procedure for other reaction conditions.

Figure 3: Methyl acrylate conversion as a function of water content for the supported-aqueous phase system: Rh/TPPTS/SiO₂. Reaction times: 5 min (O), 10 min (Δ), 15 min (\square), SiO₂ (0.75 ml/g, 480 m²/g, 70-230 mesh, 60 Å): 9 g; Rh: 0.2 mmol; TPPTS: 2 mmol, methyl acrylate: 100 mmol, toluene: 40 ml, T: 50 °C, P(CO/H₂): 50 bar. Water content: see figure 1

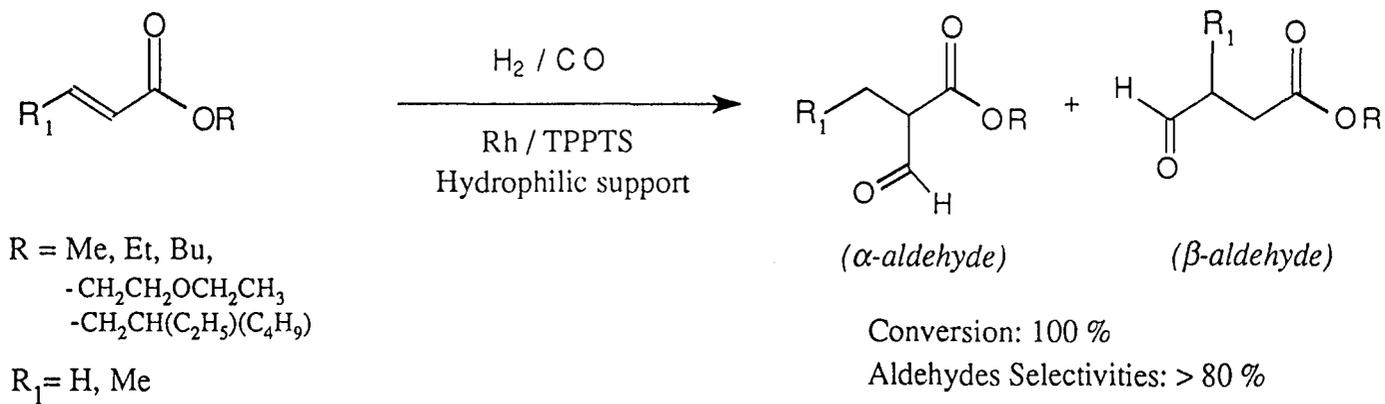
Figures 4: Methyl acrylate conversion as a function of the nature of silica gel for the supported-aqueous phase system Rh/TPPTS/SiO₂ and (a) the water weight content, wt % (see Figure 1), and (b) the degree of pore filling, δ .

Silica gel support: (\times): 0.42 ml/g, 750 m²/g, 70-230 mesh, 40 Å; (Δ): 0.75 ml/g, 480 m²/g, 70-230 mesh, 60 Å; (O): 1.15 ml/g, 300 m²/g, 100-200 mesh, 150 Å

SiO₂: 9 g; Rh: 0.2 mmol; TPPTS: 2 mmol, methyl acrylate: 100 mmol, toluene: 40 ml, T: 50 °C, P(CO/H₂): 50 bar. Reaction time: 5 minutes.

Figure 5: Methyl acrylate conversion as a function of water content for the supported-aqueous phase systems: Rh/TPPTS/alumina (Δ) and Rh/TPPTS/molecular sieve (Δ). Support: 9 g; Rh: 0.2 mmol; TPPTS: 2 mmol, methyl acrylate: 100 mmol, toluene: 40 ml, T: 50 °C, P(CO/H₂): 50 bar. Reaction time: 5 minutes. Water content: see figure 3.

Figure 6: Dependence of initial turnover frequency on the reaction temperature. SiO₂ (0.75 ml/g, 480 m²/g, 70-230 mesh, 60 Å): 9 g; Rh: 0.2 mmol; TPPTS: 2 mmol, methyl acrylate: 100 mmol, toluene: 40 ml, P(CO/H₂): 50 bar.



Scheme 1

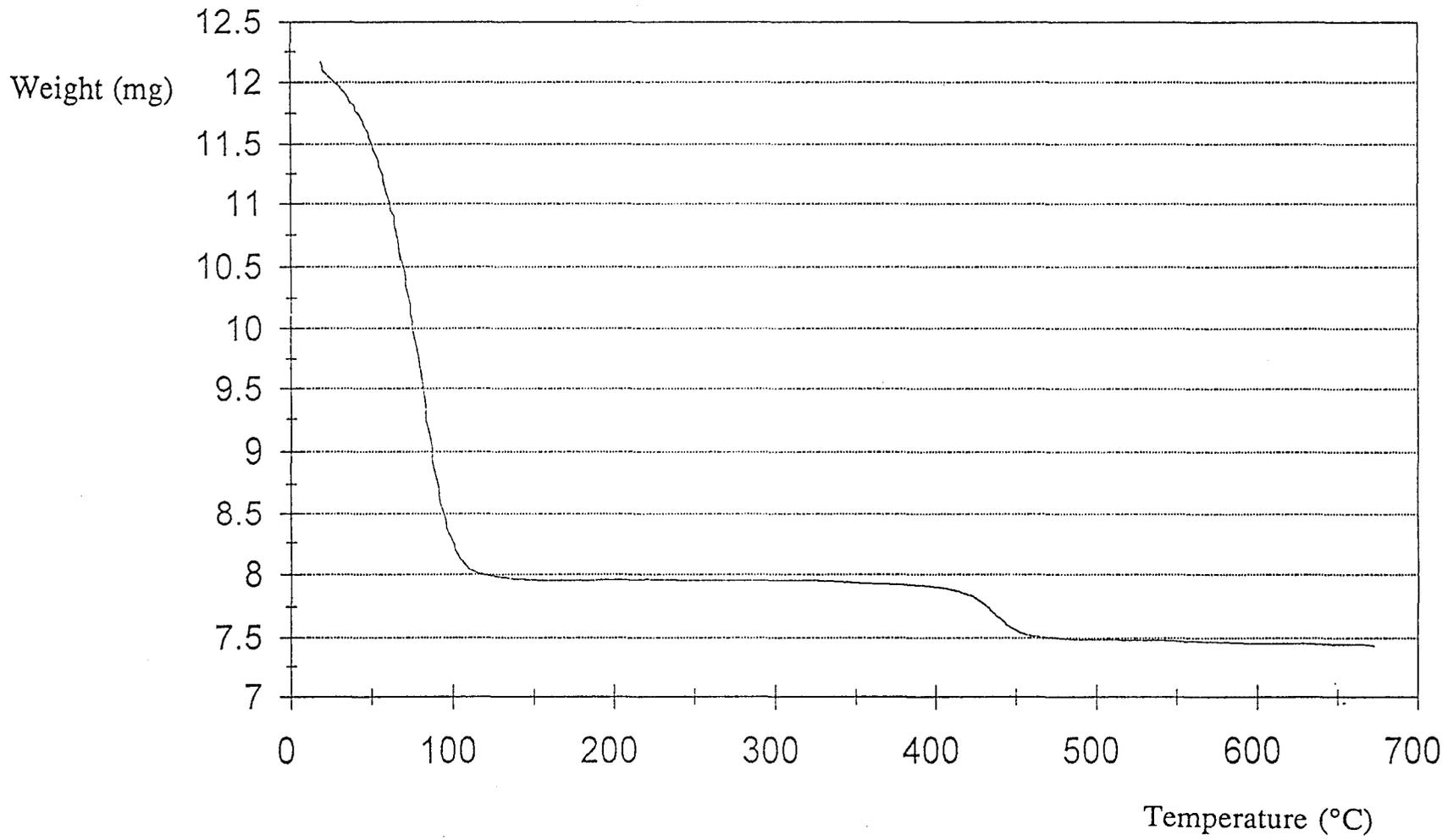


Figure 1

Methyl acrylate
conversion (mol %)

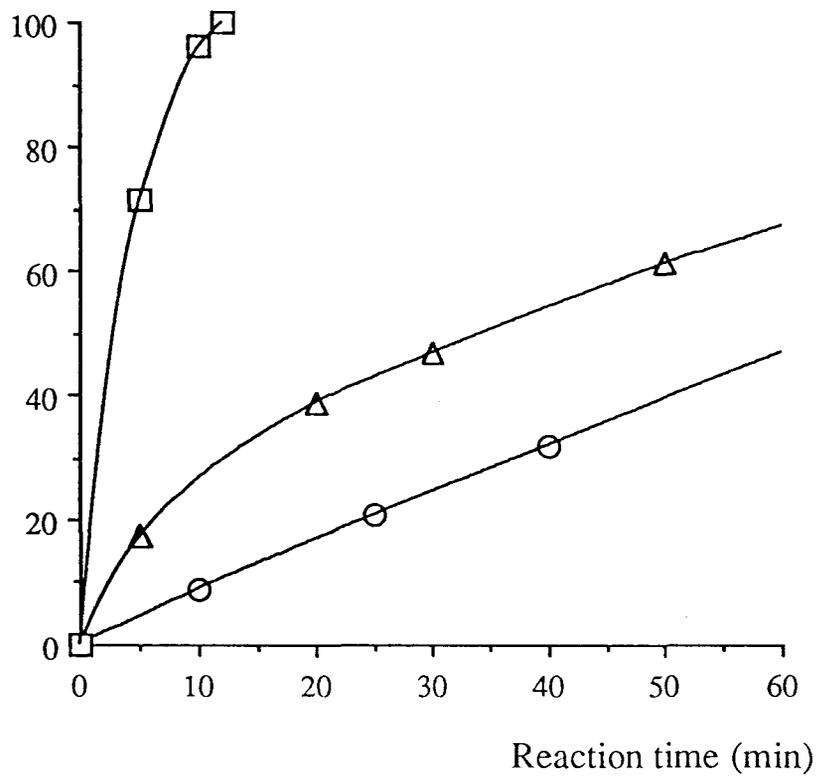


Figure 2

Methyl acrylate
conversion (mol. %)

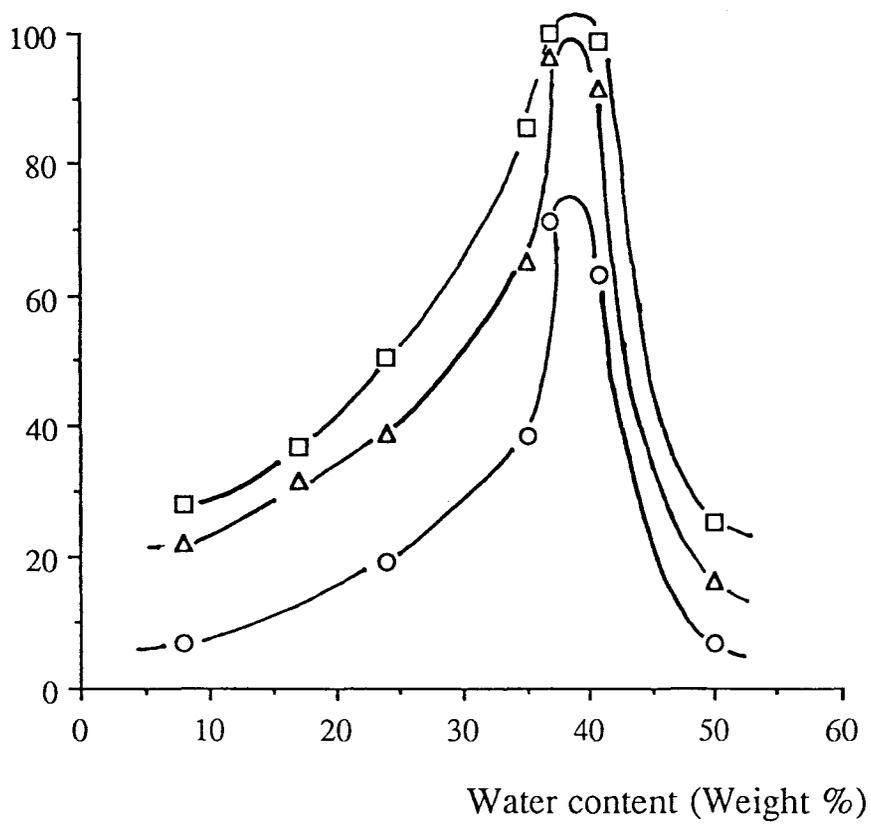


Figure 3

Methyl acrylate
conversion (mol %)

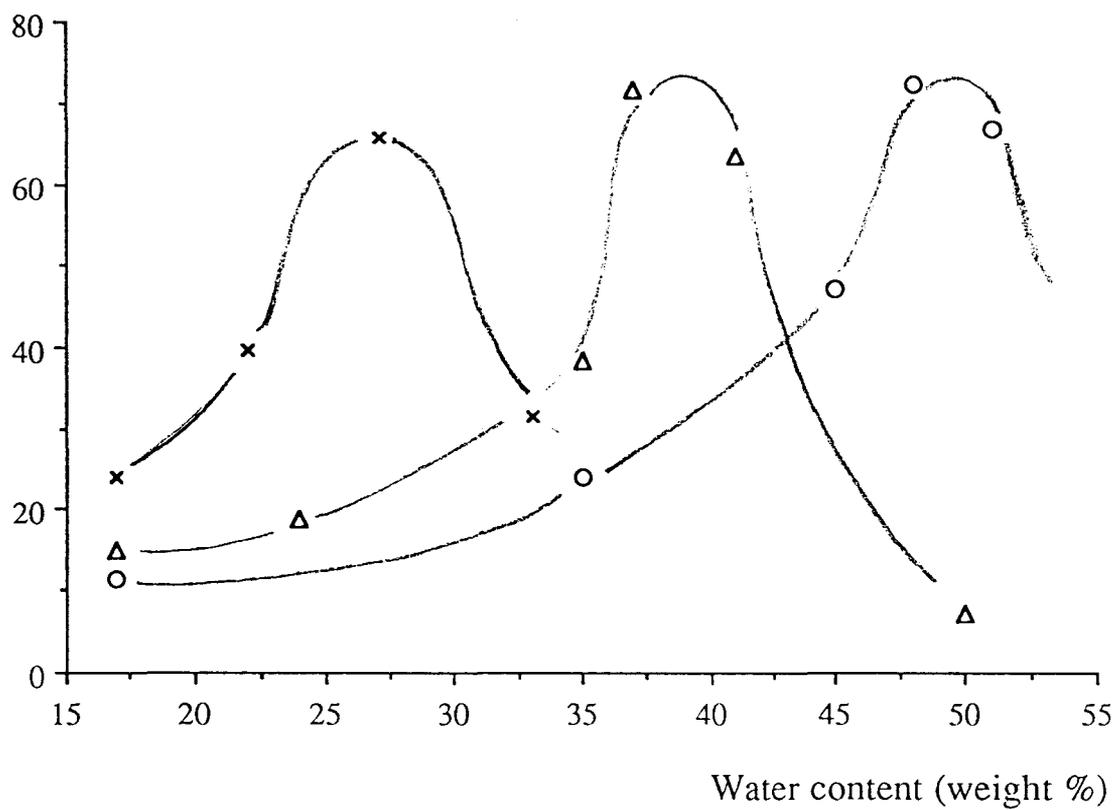


Figure 4

Methyl acrylate
conversion (mol %)

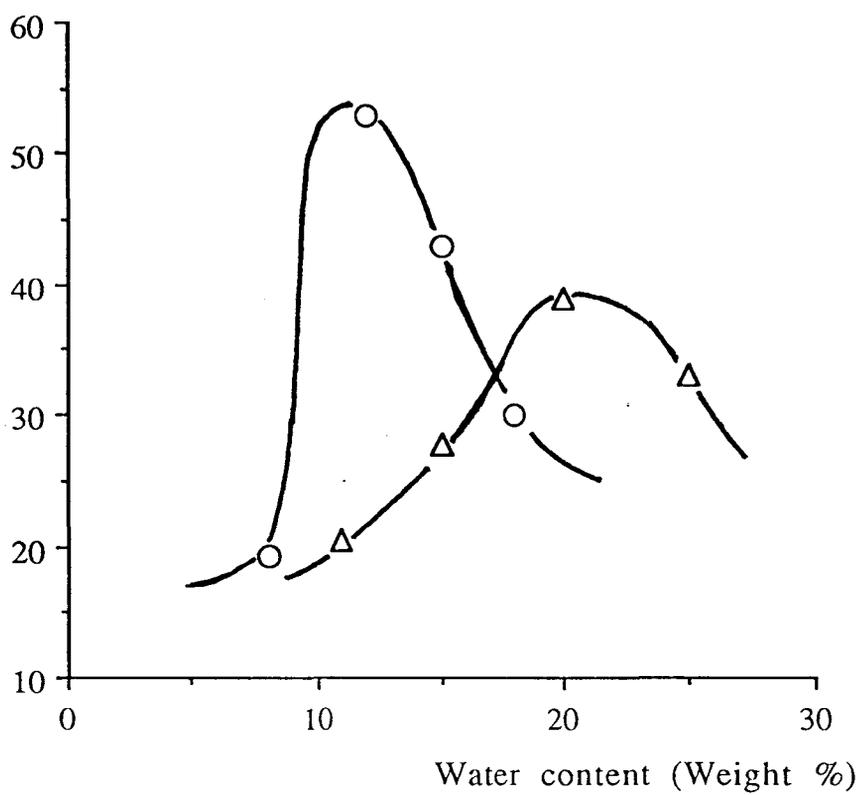


Figure 5

ln [initial turnover frequency (min⁻¹)]

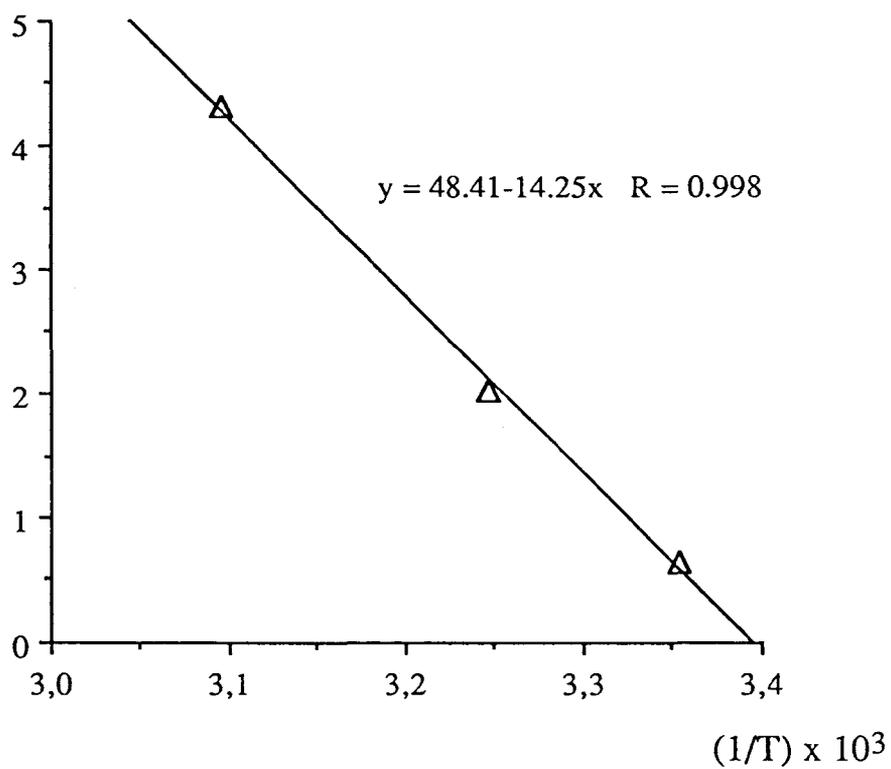


Figure 6

Table 1. Hydroformylation of Methyl Acrylate using Homogeneous, Biphasic and SAP Catalysts, Influence of Water Content.^a

entry	catalytic system	water content		time ^d (min)	ald sel. ^e (mol %)	α/β^f	activity (min ⁻¹) ^g	
		wt% ^b	δ^c				initial ^h	average ⁱ
1	homog	-	-	140	95.4	> 200	3.7	3.6
2	biphasic	100	-	120	96.6	128	9.1	4.2
3	SAP	8	0.14	120	97.0	149	11	4.2
4	SAP	17	0.32	80	97.5	158	19	6.3
5	SAP	24	0.50	60	97.1	177	19	8.3
6	SAP	35	0.85	25	96.4	154	39	20
7	SAP	37	0.93	12	94.9	136	75	42
8	SAP	41	1.10	20	94.5	133	63	25
9	SAP	50	1.57	120	93.4	148	6.9	4.2

^a Conditions: temperature 50 °C; pressure 50 bar (1:1 H₂/CO); 60 Å silica gel used for the preparation of SAP materials; toluene used as the organic solvent.

^b Weight % of water = water / (water + silica + TPPTS + Rh precursor).

^c Degree of pore filling calculated by dividing the volume of aqueous film by the pore volume of the support.

^d Optimized reaction time for total conversion of methyl acrylate (GC monitoring).

^e Hydrogenation product (methyl propionate) accounts for the balance.

^f Ratio of branched to linear aldehyde.

^g Expressed in mol of substrate transformed per mol of catalyst per minute

^h Activity at 10-20% conversion.

ⁱ Activity calculated over the whole reaction time.

Table 2. Hydroformylation of Methyl Acrylate using SAP Catalysis, Influence of the Support.^a

entry	support	water content		time ^d (min)	ald sel. ^e (mol %)	α/β^f	activity (min ⁻¹) ^g	
		wt% ^b	δ^c				initial ^h	average ⁱ
10	SiO ₂ 40 Å	27	1.00	11	95.0	135	65	45
11	SiO ₂ 60 Å	37	0.93	12	94.9	136	75	42
12	SiO ₂ 150 Å	48	0.91	12	96.1	133	72	42
13	CPG 240	44	1.00	20	96.4	94	38	25
14	CPG 350	39	0.90	40	96.1	123	24	12
15	Al ₂ O ₃ 58 Å	20	~ 1.0	20	93.9	74	39	25
16	MS 13 X	12	~ 1.0	15	96.0	79	53	33

^a Conditions and footnotes: see Table 1.

Table 3. Hydroformylation of Unsaturated Esters and Propene using SAP Catalysis.^a

substrate	entry	system	time ^b (min)	ald sel. ^c (mol %)	α/β ^d	activity (min ⁻¹) ^e	
						initial ^f	average ^g
Ethyl acrylate	17	homogeneous	165	93.5	137	2.4	3.0
	18	biphasic	30	96.6	121	28	17
	19	SAPC 37 wt%	25	96.9	115	36	20
Butyl acrylate	20	homogeneous	150	95.6	140	3.2	3.3
	21	biphasic	90	98.2	123	9.1	5.6
	22	SAPC 37 wt%	120	98.0	121	14	4.2
	23	SAPC 30 wt%	100	98.9	128	5.0	5.0
	24	SAPC 26 wt%	80	99.0	101	5.5	6.3
	25	SAPC 19 wt%	120	99.4	114	3.2	4.2
2-Ethyl- hexyl acrylate	26	homogeneous	150	93.4	63	3.2	3.3
	27	biphasic	1200 ^b	97.1	59	0.08	0.07
	28	SAPC 37 wt%	1200 ^h	93.3	79	0.04	0.42 ^h
Ethoxyethyl acrylate	29	homogeneous	240	86.5	62	1.3	2.1
	30	biphasic	40	94.0	72	18	12.5
	31	SAPC 37 wt%	40	97.0	103	26	12.5
Methyl crotonate	32	homogeneous	360	43.8	77	1.4	1.4
	33	biphasic	720	80.5	> 200	1.0	0.7
	34	SAPC 37 wt%	1200 ^b	95.8	> 200	0.2	0.2
	35	SAPC 6 wt%	1200 ^b	98.6	> 200	0.4	0.3
Propene (100 °C)	36	homogeneous	< 5	> 96	0.5	nd	> 96
	37	biphasic	90 ^b	nd	0.20	19	4.1
	38	SAPC 37 wt%	90 ^b	nd	0.36	14	3.9
	39	SAPC 8 wt%	45	> 99	0.43	38	11

Footnotes for Table 3

- a* Conditions: temperature 50 °C (except for propene = 100 °C); pressure 50 bar (1:1 H₂/CO); Homogeneous reaction performed in toluene using Rh(acac)(CO)₂ and TPP; Biphasic reaction performed in toluene (30 ml) / water (40 ml) using Rh(acac)(CO)₂ and TPPTS; SAP material prepared from 60 Å silica gel.
- b* Optimized reaction time for total conversion of the substrate (GC monitoring) except for entry 27: 17% conv; entry 34: 47% conv; entry 35: 73% conv; entry 37: 73% conv; entry 38: 71% conv.
- c* Hydrogenation product accounts for the balance.
- d* Ratio of branched to linear aldehyde.
- e* Expressed in mol of substrate[†] transformed per mol of catalyst per minute
- f* Activity at 10-20% conversion.
- g* Activity calculated over the whole reaction time.
- h* Non optimized reaction time and TOF.

A Very Useful and Efficient Wacker Oxidation of Higher Olefins in
the Presence of Per (2,6-di-*O*-methyl)- β -Cyclodextrin

Tetrahedron Letters, **1995**(36) 387-388

A Very Useful and Efficient Wacker Oxidation of Higher α -Olefins in the Presence of per(2,6-di-*O*-methyl)- β -Cyclodextrin

Eric Monflier *, Sébastien Tilloy , Georges Fremy, Yolande Barbaux and André Mortreux

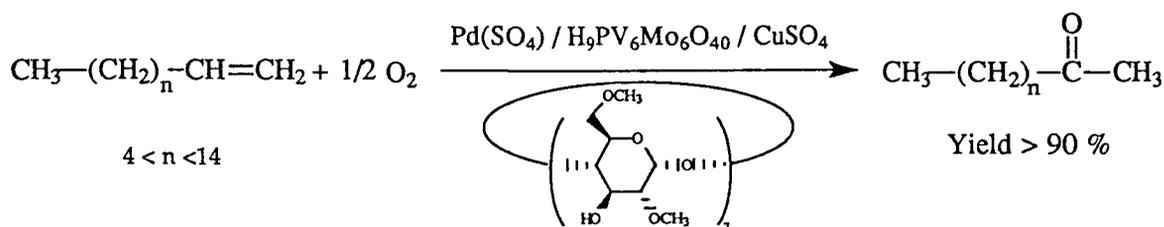
Laboratoire de Catalyse Homogène et Hétérogène. URA CNRS 402. ENSCL
Bâtiment C7, B.P. 108 - 59659 Villeneuve d'Ascq Cédex, France.

Key words: Wacker oxidation, higher α -olefin, per(2,6-di-*O*-methyl)- β -cyclodextrin

Abstract: Wacker oxidation of higher α -olefins (C_8 - C_{16}) in a two phase system with a multicomponent catalytic system, i.e. $PdSO_4 / H_9PV_6Mo_6O_{40} / CuSO_4 / O_2$ and per(2,6-di-*O*-methyl)- β -cyclodextrin gives 2-ketones in high yield (>90 %).

Wacker oxidation of olefins to ketones by palladium / copper or palladium / heteropoly acids systems is well known, and numerous olefins have been successfully oxidized [1]. Nevertheless, the oxidation of higher α -olefins (C_8 - C_{16}) proceeded at moderate rates and the yields were limited (65-75 %) [2]. Consequently, oxidation of higher olefins still remains a real challenge.

Recently, we have described an efficient catalytic system, i.e. $PdSO_4 / H_9PV_6Mo_6O_{40} / CuSO_4 / O_2$ and per(2,6-di-*O*-methyl)- β -cyclodextrin (DMCD), to oxidize 1-decene into 2-decanone in high yields [3]. We would like to report here that this multicomponent catalytic system allowed to oxidize a wide varieties of straight higher α -olefins (C_8 - C_{16}) in high yields in a two phase system [4] :



The results obtained for oxidation of higher olefins are summarised in the table. Oxidation of these higher olefins have also been carry out with the β -cyclodextrin (CD) and the 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD). In order to compare 2-ketone yields and selectivities obtained with these cyclodextrins and the DMCD, the reaction was stopped after 6 hours. Results are presented in figures 1 and 2. The latter indicates clearly that the oxidation rate and the ketone selectivity are higher with the DMCD than with the others cyclodextrin in spite of the increasing of the chain length.

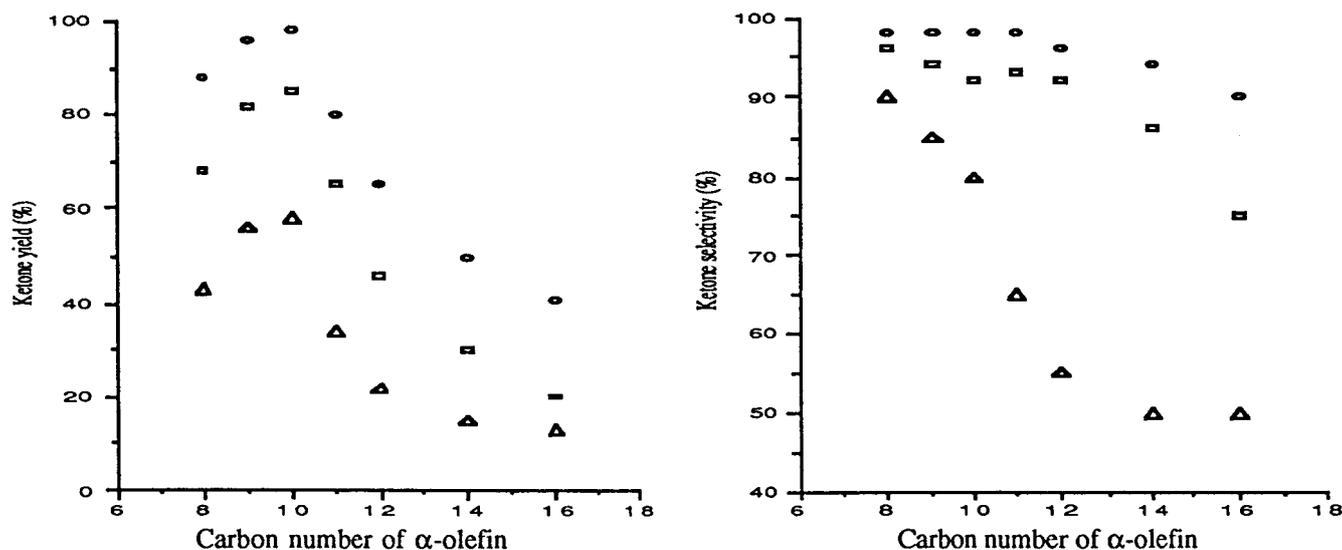
These results may be interpreted from the cyclodextrins solubilities and from the well known molecular recognition between the host cavity of cyclodextrins and organic compounds [5]. Indeed, contrary to the CD, the DMCD is probably soluble in water and in the organic layer [6] and can therefore transfer more rapidly olefin into the aqueous phase. Futhermore, as the stability constant of ketone-DMCD complex is probably weaker than that of ketone-DMCD complex (decrease of hydrogen bonding forces), the concentration of olefin-DMCD complex in the aqueous phase is higher during the reaction. The surprising high selectivities observed with DMCD could be due to the deeper hydrophobic host cavity of the DMCD [7] which would envelop more efficacely the higher olefin than the CD and woud avoid therefore the formation of the bulky isomerising palladium complex. The oxidation rate decrease with the carbon number increase can be explained by the weaker molecular recognition between the more and more large olefin and the cyclodextrin. The olefin optimal size and shape is reached with 1-decene.

In conclusion, we have demonstred that the Wacker oxidation of higher α -olefin in the presence of DMCD is a general and convenient method to synthesize higher 2-ketone. Work is underway in our laboratory to confirm the mechanistic understanding and to develop this concept in others reactions.

Table: Oxidation of higher α -olefins with per(2,6-di-*o*-methyl)- β -cyclodextrin^a

Entry	Olefin	Time required for total conversion (hours)	Ketones yield ^b (mol (%))	Isomeric olefins yield (mol (%))
1	C ₆ H ₁₃ CH=CH ₂	10	98	2
2	C ₇ H ₁₅ CH=CH ₂	8	97	3
3	C ₈ H ₁₇ CH=CH ₂	6	98	2
4	C ₉ H ₁₉ CH=CH ₂	24	98	2
5	C ₁₀ H ₂₁ CH=CH ₂	60	96	4
6	C ₁₂ H ₂₅ CH=CH ₂	90	94	6
7	C ₁₄ H ₂₉ CH=CH ₂	120	90	10

a) For quantities used, see *Experimental procedure*; b) 2-ketone gas chromatographic yield..

Figure 1 and 2: Effect of chain length of olefin on ketone yield and selectivity after 6 hours of reaction in the presence of various chemically modified cyclodextrins^a

a) Δ : CD; \square : HPCD; \circ : DMCD; t= 6 hours, For quantities used, see *Experimental procedure*.

REFERENCES AND NOTES

- Parshall, G.W.; Ittel, S.D. *Homogeneous Catalysis. The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*; 2nd ed., Wiley-Interscience: New York. 1992; pp. 138-142.
- a) Bäckvall, J.E.; Bruce, R.E. *Tetrahedron. Lett.* 1988, 29, 2885-2888. b) Tsuji, J.; Nagashima, H.; Nemoto, H. *Org. Synth.* 1984, 62, 9-13. c) Zahalka, H.A.; Januszkiwicz, K.; Alper, H. *J. Mol. Catal.* 1986, 35, 249-253. d) Harada, A.; Hu, Y.; Takahashi, S. *Chem. Lett.* 1986, 2083-2084.
- Monflier, E.; Blouet, E.; Barboux, Y.; Mortreux, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, in press.
- Experimental procedure*. 0.206 g (0.86 mmol) of PdSO₄·2H₂O, 1.64 g (10 mmol) of CuSO₄, 10 mmol of H₉PV₆Mo₆O₄₀ which was synthesized according to the method reported [8] and 1.3 g (1 mmol) of DMCD (average molar substitution: 1.8; average molecular weight: 1310 g.) were introduced with 30 mL of water and 40 mmol of 1-alkene in a 250 mL flask. Oxygen was bubbled through the solution which was vigorously stirred at 80 °C until complete reaction. Reaction course was monitored by GLC using an n-alkane as an internal standard. Products were identified by comparison of retention times and spectral properties with authentic samples.
- a) Wenz, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 803-822. b) Saenger, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1980, 19, 344-362.
- a) Duchene, D.; Wouessidjewe D. *J. Coord. Chem.* 1992, 27, 223-236. b) Ikeda, H.; Kojin, R.; Yoon, C.J.; Ikeda, T. *J. Incl. Phem. & Mol. Reg. Chem.* 1989, 7, 117-124.
- Czugler, M.; Ecke E.; Stezowski, J.J. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1981, 1291-1292.
- Davison, S.F.; Mann, B.E.; Maitlis, P.M. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 1984, 1223-1228.

Molecular Recognition between Chemically Modified β Cyclodextrin
and Dec-1 ene : New Prospects for Biphasic Hydroformylation of
Water Insoluble Olefins

Angewandte Chemie, Int. Ed. Engl., **1995**(34) 2269-2271

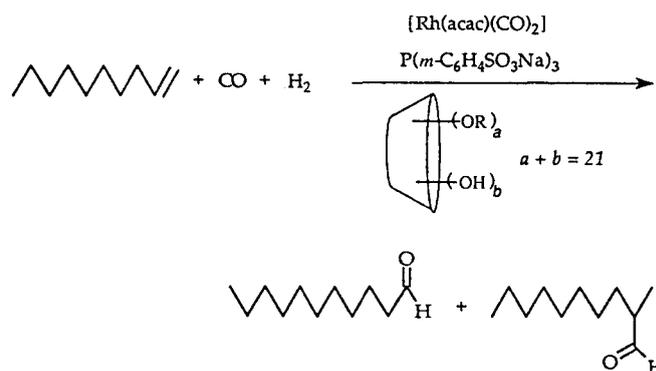
Molecular Recognition between Chemically Modified β -Cyclodextrin and Dec-1-ene: New Prospects for Biphasic Hydroformylation of Water-Insoluble Olefins**

Eric Monflier,* Georges Fremy, Yves Castanet, and André Mortreux

The development of water-soluble catalysts for the hydroformylation of olefins in a two-phase system has attracted a great deal of attention during the last years. The application of this concept to the hydroformylation of propylene has been developed industrially by Hoechst AG using a water-soluble rhodium catalyst containing triphenylphosphane trisulfonate as ligand.^[1] Although hydroformylation of long-chain olefins can be achieved in good yields in the presence of organic solvent, these olefins are generally hydroformylated slowly with low selectivities in two-phase systems owing to their poor solubility in water.^[2] To solve these problems, surfactants,^[3] catalyst-binding ligands,^[4] amphiphilic phosphanes,^[5] supported aqueous-phase catalysts,^[6] and/or cosolvents^[7] have been used. However, despite these numerous efforts, the hydroformylation of water-insoluble olefins remains a challenge, and research in this field is still being pursued.

We have previously reported in this journal that the Wacker oxidation of higher α -olefins could be achieved in high yields (up to 95%) in an aqueous two-phase system in the presence of β -cyclodextrins functionalized with hydrophilic or lipophilic groups.^[8] In this reaction, the chemically modified β -cyclodextrins behaved mainly as inverse phase-transfer catalysts. Indeed, owing to the formation of inclusion complexes, the chemically modified cyclodextrins can transfer the higher olefins into the aqueous phase and so improve the mass transfer between aqueous and organic layers. We wish now to report that these chemically modified β -cyclodextrins were also very effective for the hydroformylation of water-insoluble olefins in an aqueous two-phase system free of organic solvent (Scheme 1).^[9]

The typical results obtained with and without chemically modified cyclodextrins are given in Table 1. The catalytic activ-



Scheme 1. Rhodium-catalyzed hydroformylation of dec-1-ene in a two-phase system. The chemically modified cyclodextrins are schematically represented by a hollow truncated cone. R = CH₃, CH₂CH(OH)CH₃, COCH₃.

[*] Dr. E. Monflier

Université d'Artois, Faculté des Sciences J. Perrin
Rue Jean Souvraz, Sac postal 18, F-62307 Lens (France)
Telefax: Int. code + 21791717

Dipl.-Chem. G. Fremy, Prof. Dr. A. Mortreux, Prof. Dr. Y. Castanet
Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène
Villeneuve d'Ascq Cedex (France)

[**] This work was supported by the CNRS.

COMMUNICATIONS

Table 1. Hydroformylation of dec-1-ene in the presence of chemically modified cyclodextrins [a].

No.	type	R	Cyclodextrin[b]		M_r [c]	Conversion (dec-1-ene) [mol %]	Yield [mol %]	<i>n iso</i> -ratio [d]	Selectivity (aldehyde formation) [e][mol %]
			<i>a</i>	<i>b</i>					
1	-	-	-	-	-	10	6	2.7	60
2	α	-	0	18	973	10	8.5	3.2	85
3	γ	-	0	24	1297	9	6	2.5	66
4	β	-	0	21	1135	19	15	2.1	78
5	β	CH ₃	12.6	8.4	1310	76	69	1.8	91
6[f]	β	CH ₃	12.6	8.4	1310	100	95	1.9	95
7	β	CH ₃	21	0	1428	30	17	2.5	57
8	β	COCH ₃	21	0	2017	6	4	2.6	66
9	β	COCH ₃	14	7	1724	46	26	2.6	57
10	β	CH ₂ CH(OH)CH ₃	6.3	14.7	1500	32	27	2	84
11	β	SO ₃ Na	9	12	1253	7	5	2.8	69

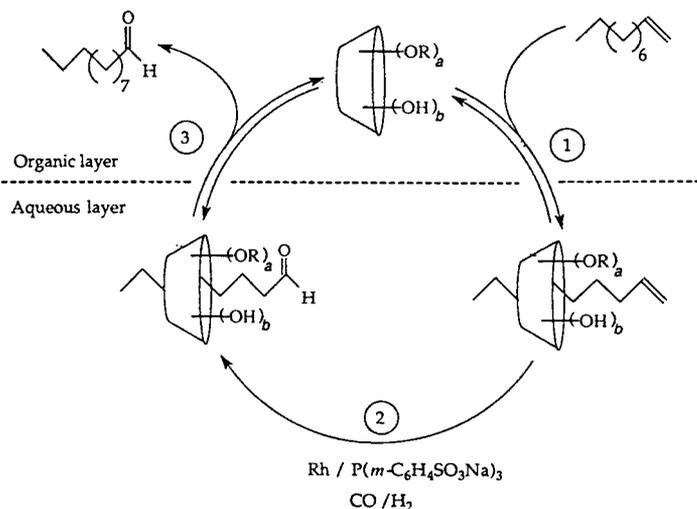
[a] Reaction conditions: [Rh(acac)(CO)₂] (0.16 mmol), P(*m*-C₆H₄SO₃Na)₃ (0.8 mmol), cyclodextrin (1.12 mmol), H₂O (45 mL), dec-1-ene (80 mmol), undecane (4 mmol); $p(\text{CO}/\text{H}_2) = 50$ atm, $T = 80$ °C, $t = 8$ h. [b] For the structures of cyclodextrins see ref. [14]. *a* = no. of hydrophilic or hydrophobic groups R; *b* = no. of free OH groups (Schemes 1 and 2). The chemically modified cyclodextrins were supplied by Cyclolab (Budapest, Hungary) and Aldrich Chemical Co. and used without further purification. [c] Relative molecular mass of the cyclodextrin. [d] Ratio of linear (*n*) to branched aldehyde (*iso*). [e] (Yield aldehydes)/(dec-1-ene conversion): the side products were mainly dec-2-ene, dec-3-ene, and dec-4-ene. [f] Cyclodextrin (2.24 mmol); the time required for complete conversion was 6 h; at the end of the reaction the phase separation was excellent and the Rh and P content in the organic phase was <0.5 and 1.2 ppm, respectively; that is, the water-soluble catalysts can be easily and completely recovered after the reaction.

ities of the classical α -, β -, and γ -cyclodextrins are rather disappointing.^[10] Actually, the only suitable cyclodextrin was the β -cyclodextrin, and the dec-1-ene conversion can only be enhanced by a factor of 2 (entry 4). Interestingly, the functionalization of this β -cyclodextrin with hydrophilic or hydrophobic groups such as methyl, acetyl, and 2-hydroxypropyl improved the dec-1-ene conversion greatly. The best results have been obtained with the dimethyl- β -cyclodextrin (entries 5 and 6). Indeed, in this case the dec-1-ene conversion reached 100%, and the aldehyde was formed with 95% selectivity (entry 6). However, the activity is strikingly dependent on the degree of substitution of the β -cyclodextrin. For example, the permethyl- β -cyclodextrin exhibited a much lower activity than the dimethyl- β -cyclodextrin. Acetylated cyclodextrins behaved similarly (entries 8 and 9).

As it has been suggested that hydroformylation under two-phase reaction conditions with water-insoluble olefins is limited by the rate of mass transfer,^[11] we think that the beneficial effect of the chemically modified cyclodextrins on the dec-1-ene conversion can be mainly explained by an improvement of the transfer of material between aqueous and organic layers according to Scheme 2.

The effectiveness of chemically modified cyclodextrins on the mass transfer is probably due to the solubility of these cyclodextrins in both the aqueous and organic layers. Indeed, in contrast to the β -cyclodextrin and the sulfonated β -cyclodextrin, which are totally insoluble in the organic phase, the dimethyl- β -cyclodextrin and the diacetylated- β -cyclodextrin dissolve well in water and partially in the organic layer, and can therefore transfer the olefin rapidly into the aqueous phase.^[11] This hypothesis is in agreement with the results obtained with the peracetylated and the permethylated- β -cyclodextrins. These cyclodextrins are weakly soluble in aqueous layer and are preferably localized in the organic layer. Consequently, transfer of dec-1-ene into the aqueous layer is unlikely. Another possible explanation could be the lower stability of the host-guest complexes. The stability constant of the inclusion complex between the aldehyde and chemically modified cyclodextrin is probably weaker than that of the aldehyde-cyclodextrin complex (fewer hydrogen bonds). Therefore, the organic compounds and cyclodextrins would dissociate and associate more readily (step 1 and 3 in Scheme 2).

The unusually high selectivities (up to 90%) observed with the dimethyl- β -cyclodextrin could be explained by the deeper hydro-



Scheme 2. Transfer of material between the aqueous and the organic phases in the presence of chemically modified cyclodextrin during the dec-1-ene hydroformylation.

phobic cavity in the host of this cyclodextrin, which would wrap the olefin efficiently and would so avoid isomerization by the rhodium catalyst.^[12] Finally, the variations of the normal to branched aldehyde ratio (1.8 to 3.2) could be attributed to the ability of modified cyclodextrins to cause preorientation of the dec-1-ene in the host cavity and/or to interactions between the cyclodextrin and the catalyst. Indeed, interactions between transition metal complexes and cyclodextrins can give rise to the formation of inclusion compounds.^[10, 13] To confirm this latter hypothesis, NMR investigations are now under way in our laboratory.

These results and our previous work on the Wacker oxidation of higher olefins support the idea that the beneficial effect of chemically modified cyclodextrins in an aqueous two-phase system is a phenomenon of general importance. As the chemically modified cyclodextrins are nontoxic, cheap, biodegradable, and bulk industrial chemicals, the use of these compounds in biphasic reactions catalyzed by transition-metal complexes should become general. Due to the chiral environment of cyclodextrins, some fruitful developments are possible, for example, in asymmetric catalysis.

Experimental Procedure

In a typical experiment, $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (0.16 mmol), $\text{P}(\text{meta-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$ (0.8 mmol—this sulfonated phosphane was synthesized as reported by R. Gärtner et al. [15]), and chemically modified cyclodextrin (1.12 mmol) were dissolved in water (45 mL). A stainless steel autoclave (100 mL) was charged under an atmosphere of N_2 with the resulting aqueous phase and an organic phase composed of dec-1-ene (80 mmol) and undecane (4 mmol, GC internal standard), and then heated at 80°C and pressurized with 50 atm of CO H_2 (1:1). A mechanical stirrer (1000 rpm) equipped with a multipaddle unit was then started. The pressure was kept constant throughout the whole reaction by using a gas reservoir along with a pressure regulator. The reaction was monitored by quantitative gas chromatographic analysis (CPSil 5-CB, 25 m, inner diameter 0.32 mm).

Received: June 3, 1995 [Z 78121E]

German version: *Angew. Chem.* 1995, 107, 2450–2452

Keywords: cyclodextrins · hydroformylation · phase transfer catalysis · rhodium compounds · Wacker oxidation

- [1] a) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1524; b) B. Cornils, E. Wiebus, *CHEMTECH* 1995, 33; c) *Chem. Ing. Tech.* 1994, 66, 916; d) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, R. B. Manetsberger, H. Bährmann, H. Kottman, *J. Mol. Catal.* 1995, 97, 65.
- [2] S. S. Divekar, B. M. Bhanage, R. M. Deshpande, R. V. Gholap, R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal.* 1994, 91, L1.
- [3] a) M. J. H. Russel, B. A. Murrer (Johnson Matthey), US-A 4399312, 1983 [*Chem. Abstr.* 1982, 97, P23291n]; b) H. Bährmann, P. Lappe (Hoechst AG), *Eur. Pat. Appl.* 602463, 1994 [*Chem. Abstr.* 1994, 121, P107982r]; c) T. Bartik, B. Bartik, B. E. Hanson, *J. Mol. Catal.* 1994, 88, 43.
- [4] R. V. Chaudhari, B. M. Bhanage, R. M. Deshpande, H. Delmas, *Nature* 1995, 373, 501.
- [5] a) H. Ding, B. E. Hanson, T. Bartik, B. Bartik, *Organometallics* 1994, 13, 3761; b) H. Ding, T. E. Glass, B. E. Hanson, *Inorg. Chem. Acta* 1995, 229, 3289; c) B. Fell, G. Papadogianakis, *J. Mol. Catal.* 1991, 66, 143; d) H. Bährmann, G. Deckers, W. Greb, P. Heymanns, P. Lappe, T. Mueller, J. Szameitat, E. Weibus (Hoechst AG), *Eur. Pat. Appl.* 602442, 1994 [*Chem. Abstr.* 1994, 121, P107978u].
- [6] J. P. Arhancet, M. E. Davis, J. S. Merola, B. E. Hanson, *J. Catal.* 1990, 121, 327.
- [7] F. Monteil, R. Queau, P. Kalck, *J. Organomet. Chem.* 1994, 480, 177.
- [8] a) E. Monflier, E. Blouet, Y. Barbaux, A. Mortreux, *Angew. Chem.* 1994, 106, 2183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 2100; b) E. Monflier, S. Tilloy, G. Fremy, Y. Barbaux, A. Mortreux, *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 387.
- [9] E. Monflier, Y. Castanet, A. Mortreux (Centre National de la Recherche Scientifique), FR-A 9500466, 1995.
- [10] The lack of activity of the α -cyclodextrin was also observed by W. R. Jackson during the biphasic hydroformylation but with hex-1-ene; J. R. Anderson, E. M. Campi, W. R. Jackson, *Catal. Lett.* 1991, 9, 55.
- [11] a) D. Duchene, D. Wouessidjewe, *J. Coord. Chem.* 1992, 27, 223; b) H. Ikeda, R. Kojin, C. J. Yoon, T. Ikeda, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 1989, 7, 11; c) C. M. Spencer, J. F. Stoddart, R. Zarzycki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* 1987, 1323; d) Y. Kubota, T. Tanimoto, S. Horiyama, K. Koizumi, *Carbohydr. Res.* 1989, 192, 159.
- [12] M. Czugler, E. Ecke, J. J. Stezowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1294.
- [13] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 1986, 98, 483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 487.
- [14] G. Wenz, *Angew. Chem.* 1994, 106, 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 803.
- [15] R. Gärtner, B. Cornils, H. Springer, P. Lappe (Ruhchemie AG), DE-B 3235030, 1982 [*Chem. Abstr.* 1984, 101, P55331t].

A Further Breakthrough in Biphasic, Rhodium-Catalyzed
Hydroformylation : the Use of Per (2,6-di-*O*-methyl)- β -Cyclodextrin
as Inverse Phase Transfer Catalyst

Tetrahedron Letters, **1995**(36) 9481-9484

A Further Breakthrough in Biphasic, Rhodium-Catalyzed Hydroformylation: the Use of Per(2,6-di-*O*-methyl)- β -Cyclodextrin as Inverse Phase Transfer Catalyst

Eric Monflier^{a,*}, Sébastien Tilloy^a, Georges Fremy^b, Yves Castanet^b and André Mortreux^b

^aUniversité d'Artois, Faculté des Sciences J. Perrin, Rue J. Souvraz
SP 18 - 62307 Lens Cedex, France

^bLaboratoire de Catalyse Homogène et Hétérogène associé au CNRS, ENSCL
Bâtiment C7, B.P. 108 - 59659 Villeneuve d'Ascq, France.

Key words: Hydroformylation, Inverse Phase Transfer Catalysis, Rhodium, Olefins, Per(2,6-di-*o*-methyl)- β -cyclodextrin.

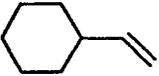
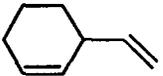
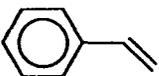
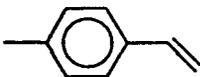
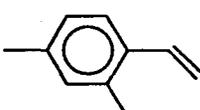
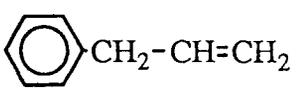
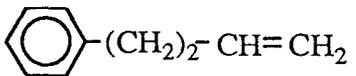
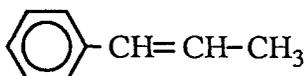
Abstract: Solvent free biphasic hydroformylation of various water-insoluble terminal olefins can be achieved in high yields and selectivities by using a water-soluble rhodium/triphenylphosphine trisulfonate catalyst and per(2,6-di-*o*-methyl)- β -cyclodextrin as inverse phase transfer catalyst. The catalytic activities were up to ten times higher than those observed without per(2,6-di-*o*-methyl)- β -cyclodextrin.

Since the discovery by E.G. Kuntz of the water soluble ligand tris(sodium-*m*-sulfonatophenyl) phosphine (TPPTS)¹, catalysis in an aqueous-organic two-phase system has emerged as an important method for achieving easier separation of homogeneous metal catalyst². Furthermore, its industrial feasibility has been demonstrated by Hoechst AG in the case of the hydroformylation of propene into butyraldehyde (Ruhchemie-Rhône Poulenc process)³. In all biphasic systems, the water solubility of the substrate is considered as a crucial parameter. Indeed, commercially viable reaction rates can only be obtained with substrates which have a significant solubility in water². So, the direct application of the Ruhchemie-Rhône Poulenc process to higher olefins (C₁₀ to C₁₄) is impossible. Although several approaches to overcome this problem have been suggested⁴, no industrial application has been reported and research in this field is still being pursued.

In this context, we have recently proposed a new approach for the biphasic rhodium catalyzed hydroformylation of dec-1-ene⁵. The latter involves the use of chemically modified β -cyclodextrins as inverse phase transfer catalysts⁶. Actually, owing to the formation of inclusion complexes, the chemically modified β -cyclodextrins can transfer the 1-decene into the aqueous phase and, therefore, improve the mass transfer between aqueous and organic layers and the water solubility of the olefin. Among the chemically modified β -cyclodextrins tested in 1-decene hydroformylation, the per(2,6-di-*o*-methyl)- β -cyclodextrin (DMCD) showed the best catalytic activity.

In the present paper, we would like to report that the use of this modified β -cyclodextrin can be generalized to a wide variety of water-insoluble α -olefins (Table 1)⁷. Furthermore, we wish also to emphasize the advantages of our new approach which requires no solvent nor cosolvent.

Table 1: Rhodium catalyzed hydroformylation of various olefins in the presence of per(2,6-di-*o*-methyl)- β -cyclodextrin (DMCD)^a

Entry	Olefin	Time (hour) ^b	Conversion (mol. %) ^c	Aldehydes selectivity ^{c,d}	n/i ratio ^{c,e} (mol. %)
1	$C_8H_{17}-CH=CH_2$	6	100 (9)	95 (63)	1.9 (2.7)
2	$C_{10}H_{21}-CH=CH_2$	6	64 (7)	90 (60)	1.9 (2.5)
3	$C_{12}H_{25}-CH=CH_2$	6	45 (8)	85 (55)	1.6 (2.5)
4		2	100 (34)	100 (100)	3.8 (9)
5		1.5	100 (40)	100 ^f (100)	3.3 (10)
6		2	100 (65)	100 (100)	0.09 (0.13)
7		4	100 (48)	100 (100)	0.1 (0.15)
8		12	100 (32)	100 (100)	0.21 (0.38)
9	$CH_3-C(=O)-O-C_6H_4-CH=CH_2$	0.75	100 (70)	100 (100)	0.09 (0.12)
10		2	100 (49)	99 (99)	1.9 (2.8)
11		1.5	100 (39)	99 (95)	1.4 (3)
12		2	5 (4)	100 (100)	(-) (-)
13		6	10 (2)	100 (100)	0.07 ^g (0.09 ^h)
14	$C_4H_9-CH=CH-C_4H_9$	6	3 (3)	70(65)	(-) (-)

^a Conditions: see *experimental procedure*. ^b Reaction time required for the corresponding conversion. ^c The values in brackets are obtained without DMCD ^d (mol. of aldehydes) / (mol. of converted olefin) x 100. The side products were mainly isomeric olefins. ^e normal to branched aldehyde ratio. ^f The internal double bond was not hydroformylated. ^g β -aldehyde to α -aldehyde ratio. The γ -aldehyde was not detected. ^h β -aldehyde to α -aldehyde ratio. The γ -aldehyde was also detected (α -aldehyde to γ -aldehyde ratio = 61).

Obviously, four important trends can be drawn from the experiments listed in Table 1:

- (i) The DMCD allows to increase significantly the hydroformylation rates of all the terminal olefins tested. The catalytic activities are up to ten times higher than those observed without DMCD. Although the process of inverse phase transfer catalysis by DMCD is based on the subtle molecular recognition between the olefin and the DMCD⁶, these results indicate clearly that the system can tolerate a wide range of size, shape and functionality for the terminal olefin. However, it must be pointed that the efficiency of the DMCD will be all the higher as the molecular recognition is strong. Indeed, the decrease in higher α -olefins hydroformylation rates with the increase in carbon number is probably due to a weaker molecular recognition between the DMCD and the larger olefins (entries 1 to 3). It must be noticed that a similar behaviour was observed during Wacker oxidation of higher α -olefins^{6b}.
- (ii) The internal olefins are very slightly hydroformylated (Entries 12 to 14). This disappointing result could be attributed to the lack of accessibility of the double bond. Indeed, the double bond of the internal olefins is probably localized inside the hydrophobic cavity of DMCD and the catalyst cannot reach it. Moreover, we think that the well-know poor reactivity of internal olefins contributes also to these low reaction rates⁸.
- (iii) Entries 6-11 indicate that the more water insoluble the substrate, the higher the activity winnings. This result emphasizes the role of the DMCD on the mass transfer between aqueous and organic phases. Indeed, when the water solubility of the olefin is too low, the mass transfer becomes the rate determining step and the transfer of the substrate into the aqueous phase via the formation of DMCD-olefin inclusion complex is essential.
- (iv) In all cases, the normal to branched aldehyde ratio decreases in the presence of DMCD. This decrease could be assigned to the ability of DMCD to cause preorientation of olefin in the host cavity and/or to interactions between the cyclodextrin and the catalyst or to the formation of ternary inclusion complex (olefin-DMCD-catalyst)⁹. In order to confirm these hypothesis, NMR investigations are currently under way in our laboratory.

Although the development of the DMCD and other chemically modified cyclodextrins in biphasic hydroformylation has not come to the end yet, several attractive features of this approach can already be highlighted: (i) the presence of solvent or cosolvent is not required. (ii) the chemically modified cyclodextrins are nontoxic, cheap, biodegradable and bulk industrial chemicals. (iii) the turnover frequencies values are in the range desired for industrial catalytic processes. For instance, the initial turnover frequency reached 300 h⁻¹ during 1-decene hydroformylation¹⁰. (iv) the Rh/TPPTS catalytic system can be quantitatively recovered by simple separation of the aqueous layer from the organic layer. Indeed, phase separation between organic and aqueous phases is fast and excellent (the formation of stable emulsion was not observed) and the analysis of rhodium and phosphorus content in the organic phase were found to be less than 0.5 and 1.2 ppm, respectively¹¹.

In conclusion, we have demonstrated that the hydroformylation of water-insoluble terminal olefins in the presence of DMCD is a general and convenient method to synthesize aldehydes. A more detailed investigation with the aim to go thoroughly into the mechanistic understanding and to extend the scope of chemically modified cyclodextrins to other biphasic transition-metal catalyzed reactions is now under way.

ACKNOWLEDGEMENT

Financial support from the Centre National de Recherche Scientifique (C.N.R.S.) is gratefully acknowledged.

REFERENCES AND NOTES

1. Kuntz E.G. *Chemtech*. 1987, 17, 570-575.
2. a) Cornils B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1575-1577. b) Chaudhari R.V.; Bhattacharya A.; Bhanage B.M. *Catalysis Today* 1995, 24, 123-133. c) Hermann W.A., Kohlpainter C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1524-1544.
3. a) Cornils B.; Wiebus E. *Chemtech* 1995, 33-38. b) Cornils B.; Wiebus E. *Chem. Ing. Tech.* 1994, 66, 916-923.
4. a) Fell B.; Schobben C.; Papadogianakis G. *J. Mol. Catal.* 1995, 101, 179-186 and references therein. b) Russel M.J.H.; Murrer B.A. (Johnson Matthey), U.S. Pat. 4,399,312, 1983. [*Chem. Abstr.* 1982, 97, P23291n]. c) Bahrmann H.; Lappe P. (Hoechst A.G.), Eur. Pat. Appl. 602,463, 1994. [*Chem. Abstr.* 1994, 121, P107982r]. d) Fremy G.; Monflier E.; Carpentier J.F.; Castanet Y.; Mortreux Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1474-1476. e) Davis M.E. *Chemtech* 1992, 22, 498-502. f) Bartik T.; Ding H.; Bartik B.; Hanson B.E. *J. Mol. Catal.* 1995, 98, 117-122 and references therein. g) Buhling A.; Kamer P.C.J.; Van Leeuwen P.W.N.M. *J. Mol. Catal.* 1995, 98, 69-80. h) Fell B.; Papadogianakis G. *J. Mol. Catal.* 1991, 66, 143-154. i) Bahrmann H.; Deckers G.; Greb W.; Heymanns P.; Lappe P.; Mueller T.; Szameitat J.; Weibus E. (Hoechst A.G.), Eur. Pat. Appl. 602,442, 1994 [*Chem. Abstr.* 1994, 121, P107978u]. j) Chaudhari R.V.; Bhanage B.M.; Deshpande R.M.; Delmas H. *Nature* 1995, 373, 501-503. k) Purwanto P.; Delmas H. *Catalysis Today* 1995, 24, 135-140 and references therein.
5. a) Monflier E.; Fremy G.; Castanet Y.; Mortreux A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, in press. b) Monflier E.; Castanet Y.; Mortreux A. (Centre National de la Recherche Scientifique), French Pat. Appl. 95,00466, 1995.
6. Recently, we have also reported the use of per(2,6-di-*o*-methyl)- β -cyclodextrin as inverse phase transfer catalyst during the Wacker oxidation of higher α -olefins: a) Monflier E.; Blouet E.; Barbaux Y.; Mortreux A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 2100-2102; b) Monflier E.; Tilloy S.; Fremy G.; Barbaux Y.; Mortreux A. *Tetrahedron Lett.* 1995, 3, 387-388.
7. *Experimental procedure.* Rh(acac)(CO)₂ (0.16 mmol), P(*m*-C₆H₄SO₃Na)₃ (0.8 mmol - this sulfonated phosphine was synthesized as reported by R. Gärtner et al.¹²) and per(2,6-di-*o*-methyl)- β -cyclodextrin (2.24 mmol - this cyclodextrin was purchased from Aldrich and was used as received without further purification) were dissolved in 45 ml of water. The resulting aqueous phase and an organic phase composed of the olefin (80 mmol) and an internal standard for GC (4 mmol) were charged under nitrogen into a 100 mL stainless steel autoclave, then heated at 80°C, and pressurized with 50 atm of CO/H₂ (1/1). Mechanical stirring (1000 rpm) equipped with a multipaddle unit was then started. The pressure was kept constant throughout the whole reaction by using a gas reservoir along with a pressure regulator. The reaction was monitored by quantitative gas chromatographic analysis (CP Sil 5-CB, 25 m x 0.32 mm). Products were identified by comparison of retention times and spectral properties with authentic samples.
8. Van Leeuwen P.W.N.M.; Roobeek C.F. *J. Organomet. Chem.* 1983, 258, 343-350 and references therein.
9. Joh T.; Harada A.; Takahashi S. *Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ.* 1989, 46, 37-50
10. Mol of initially converted 1-decene per mol of rhodium per hour.
11. This analysis was carried out on the catalytic solution of the 1-decene hydroformylation.
12. Gärtner R.; Cornils B.; Springer H.; Lappe P. (Ruhchemie A.G.), DE-B 3235030, 1982 [*Chem. Abstr.* 1984, 101, P55331t].