

## L'utilisation des oxydes de carbone (2<sup>e</sup> partie) \*

par Raymond P. A. Sneed

(Institut de Recherche sur la Catalyse, 79 boulevard du 11 novembre 1918, 69626 Villeurbanne)

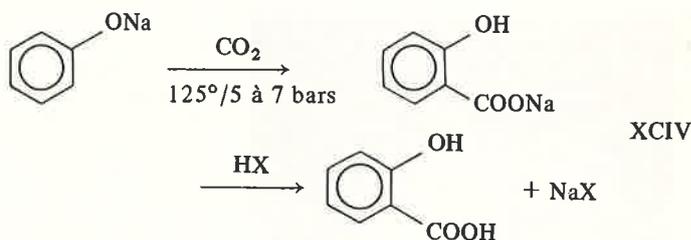
### 5. Synthèses industrielles à base de CO<sub>2</sub>



Le dioxyde de carbone connaît une utilisation commerciale très répandue (réfrigérant, extincteur, composant de boissons, etc...) mais contrairement au monoxyde de carbone, son emploi en chimie industrielle est encore très limité. Ainsi, mise à part la préparation de certains composés inorganiques (carbonates, bicarbonates), peu de synthèses industrielles utilisent le dioxyde de carbone comme produit de base ; parmi celles-ci se trouvent les quatre réactions suivantes :

#### 5.1. Synthèse d'acides carboxyliques (7,110)

Le dioxyde de carbone est à la base de synthèses, par carboxylation, d'acides organiques (7,110) :



Ces réactions font intervenir la réaction d'un carbanion, sous forme soit d'un énolate, soit d'un composé organométallique (80), avec le CO<sub>2</sub>. L'anion carboxylate est piégé, sous forme de sel, et comme l'indique la réaction XCIV, la libération de l'acide organique est accompagnée par la formation d'une quantité équivalente de sel NaX. Ce genre de réaction est donc toujours stœchiométrique.

Il convient de rappeler que plusieurs composés organométalliques M - R, où R = allyle, aryle, alkoxy, amide, réagissent avec le dioxyde de carbone, mais les produits de ces réactions dépendent de la nature du centre métallique et des ligands associés à ce centre. Ainsi, les quelques exemples rassemblés dans le tableau I permettent de tirer les conclusions suivantes :

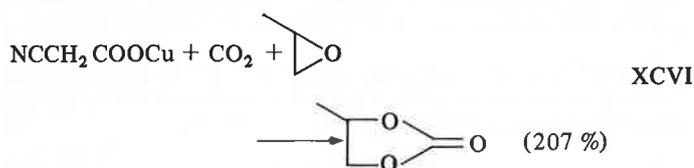
• Dans le cas de certains composés mixtes (N<sup>os</sup> 5, 6, 8, 9) « l'insertion » du dioxyde de carbone se ferait dans la liaison M - N (M - O) plutôt que dans la liaison M - C. Ce qui impli-

\* 1<sup>re</sup> partie : *L'actualité chimique*, 1979, 1 (Janvier), p. 31.

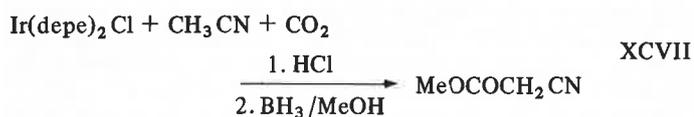
querait des mécanismes réactionnels différents. Effectivement Brederveld (120) et Chisholm (112, 113, 115) ont constaté que la réaction entre les amides et le dioxyde de carbone est catalysée par des traces d'amines. D'où il ressort que si l'« insertion » du CO<sub>2</sub> dans la liaison M—R se fait par un mécanisme dipolaire (110, 121), son « insertion » dans la liaison M—N(M—OR) pourrait se faire par l'intermédiaire de l'acide carbamique R<sub>2</sub>NCOOH (ROCOOH) :



• Dans plusieurs cas (N<sup>os</sup> 7, 11, 12, 13, 14, 15) la réaction avec le dioxyde de carbone est réversible sous des conditions réactionnelles douces (35 à 100 °C). De tels composés pourraient éventuellement effectuer le transport ou le transfert du dioxyde de carbone. Saegusa et ses collègues (126) ont effectivement constaté que le composé NCCH<sub>2</sub>COOCu effectuait et catalysait la transformation de l'oxyde de propylène en carbonate de propylène :

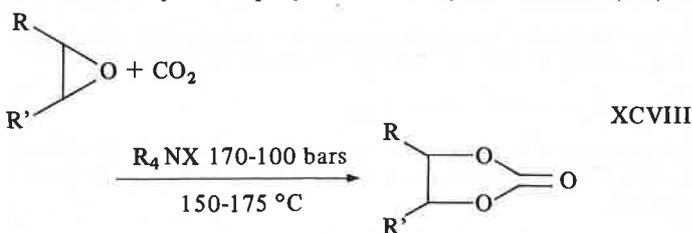


• Dans certains cas (N<sup>os</sup> 17, 19), la réaction du composé organométallique avec le dioxyde de carbone est accompagnée d'une transformation du groupement organique par clivage d'une liaison C—H. De telles réactions sont impliquées dans l'activation, voire la fonctionnalisation, des alcanes. Herskovitz et English ont réussi à faire réagir l'acétonitrile avec le dioxyde de carbone en présence d'un catalyseur à base d'irridium (134), (depe = Et<sub>2</sub>PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PEt<sub>2</sub>) :

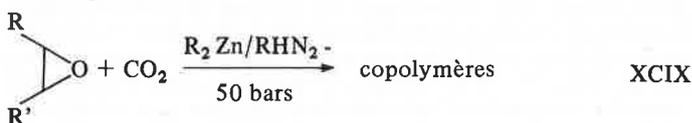


## 5.2. Synthèse de carbonates organiques

Les carbonates organiques monomères peuvent être préparés quantitativement à partir d'époxydes et de dioxyde de carbone (135) :

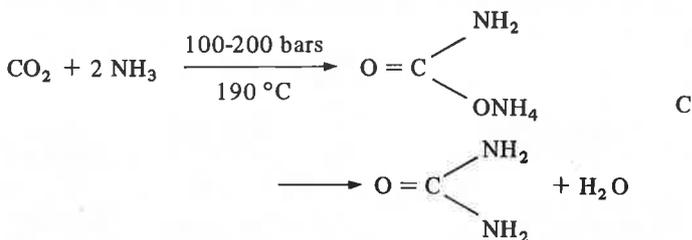


Ces carbonates constituent d'excellents solvants pour plusieurs polymères, tels que le polyacrylonitrile, le nylon, le térylène et le polychlorure de vinyle. Sous d'autres conditions, la réaction du dioxyde de carbone avec un époxyde mène à des polymères qui à leur tour peuvent être transformés thermiquement en un matériau flexible et transparent :



## 5.3. Synthèse de l'urée

La synthèse de l'urée, à partir de l'ammoniac et du dioxyde de carbone, se déroule suivant les deux étapes indiquées (136) :



La plupart de l'urée produite est utilisée comme engrais, comme

Tableau I. Réaction du dioxyde de carbone avec des composés organométalliques.

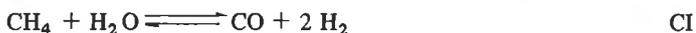
Composés	Produits	Remarques	Références
1. M(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	M(OCO.NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		111, 112, 113
2. M(NMe <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	M'OCO.NMe <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	X-Ray (117)	112, 113, 117
3. W <sub>2</sub> (NMe <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	W <sub>2</sub> (OCO.NMe <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	X-Ray (114, 115)	112, 113, 114, 115
4. W(NMe <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	W(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (OCO.NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	X-Ray (116)	112, 113, 116
5. W <sub>2</sub> (NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Me <sub>2</sub>	W <sub>2</sub> (OCO.NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Me <sub>2</sub>	X-Ray (114)	112, 113, 114
6. P(NMe <sub>2</sub> )(CH <sub>3</sub> )(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	P(OCO.NMe <sub>2</sub> )(CH <sub>3</sub> )(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	X-Ray (118)	118
7. Mo <sub>2</sub> (OCH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	Mo <sub>2</sub> (OCO.OCH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> R <sub>4</sub> R = OCH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub>	Réversible	119
8. M(NR <sub>2</sub> )R' <sub>3</sub>	M(OCO.NMe <sub>2</sub> )R'		25, 120, 121
9. Sn(OR) <sub>4-n</sub> R' <sub>n</sub>	Sn(OCO.OR) <sub>4-n</sub> R' <sub>n</sub>		25, 121, 122, 123
10. CuMe(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CuOCO.Me(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		124
11. CuC≡CPh(L) <sub>3</sub>	CuOCO.C≡CPh(L) <sub>3</sub>	Réversible, pas isolé	125
12. Cu(CH <sub>2</sub> CN)	Cu(OCO.CH <sub>2</sub> CN)	Réversible, pas isolé	126
13. Cu(OMe) <sub>2</sub>	Cu(OCO.OMe) <sub>2</sub>	Réversible, pas isolé	127
14. Cu(OBu <sub>t</sub> )L	Cu(OCO.OBu <sub>t</sub> )L <sub>3</sub>	Réversible	128
15. M(OH)(CO)(L) <sub>2</sub>	M(CO <sub>2</sub> )(CO)(L) <sub>2</sub> (OH) ou M(OCO.OH)(CO)(L) <sub>2</sub>	Réversible	129
16. RhPh(L) <sub>3</sub>	Rh(OCO.Ph)(L) <sub>3</sub>	X-Ray	130
17. Ir(dmpe) <sub>2</sub> Cl	IrH(MeCH <sub>2</sub> COO)PC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PMe <sub>2</sub> ) (dmpe)Cl		131
18. PdMe <sub>2</sub> L <sub>2</sub>	Pd(OCO.OH)Me(L) <sub>2</sub>	X-Ray	132
19. Ti(Cp) <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub>	Ti(OCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )(Cp) <sub>2</sub>	X-Ray	133

additif dans la nutrition du bétail et pour la production de produits de condensation avec le formaldéhyde.

Ainsi, en variant les proportions de méthane, d'eau et de dioxyde de carbone, il est possible de produire les proportions de monoxyde de carbone et d'hydrogène requises d'une part par la synthèse du méthanol :

## 5.4. Synthèse du CO

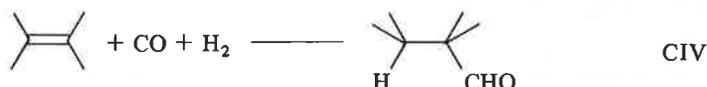
La synthèse du monoxyde de carbone par reformage du méthane à la vapeur d'eau fournit un « syn-gas » riche en hydrogène :



L'introduction du dioxyde de carbone dans le mélange réactionnel permet d'augmenter la proportion de monoxyde de carbone dans ce syn-gas :



d'autre part, par la réaction d'hydroformylation :

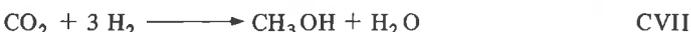


## 6. Synthèses potentielles à base du CO<sub>2</sub>

Il est évident que l'exploitation du dioxyde de carbone dans la synthèse de composés organiques nécessite un apport considérable en énergie (hydrogène, électrons, photons) mais il faut aussi souligner que du point de vue des matières premières le dioxyde de carbone représente une source de carbone non fossile pratiquement inépuisable. Mis à part la polémique énergie contre matières premières, il importe de rappeler ici que le dioxyde de carbone, tout comme le monoxyde de carbone, pourrait être à la base de la synthèse d'une famille de composés telle que celle illustrée dans le schéma 6. Il ressort de ce schéma que le mélange CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> peut remplacer le CO (voire le méthanol) dans plusieurs réactions. Toutefois, il faut signaler que les rendements de ces diverses synthèses sont parfois médiocres.

il semblerait que la spécificité accrue de la méthanation du dioxyde de carbone soit associée avec le deuxième atome d'oxygène (137).

De même, dans la synthèse du méthanol, à partir du dioxyde de carbone, les travaux de Yu B. Kagan et ses collaborateurs (141, 142) indiqueraient que la transformation en méthanol :



se produit indépendamment de celle en monoxyde de carbone :

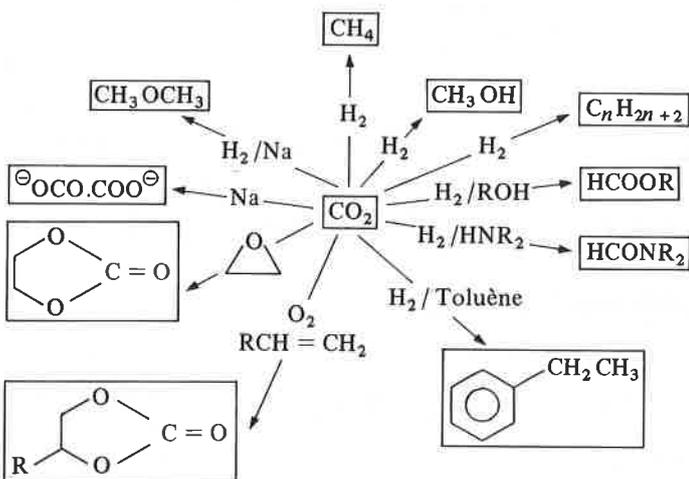
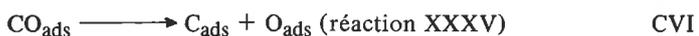


Schéma 6. Famille du CO<sub>2</sub>.

### 6.1. Interaction du dioxyde de carbone et de l'hydrogène

Le dioxyde de carbone, tout comme le monoxyde de carbone, peut servir comme réactif de base dans la synthèse du méthane, du méthanol et des produits Fischer-Tropsch (e.g. 13, 42, 49, 137 à 140, 27). Les mécanismes de ces transformations sont pour l'instant mal définis et l'existence d'un intermédiaire commun dans la réduction du dioxyde de carbone d'une part, et du monoxyde de carbone d'autre part est remise en doute.

Ainsi, si dans la méthanation des oxydes de carbone sur divers métaux (Ni, Rh, Ru) leur adsorption s'avère dissociative (49, 137, 139, 140) :

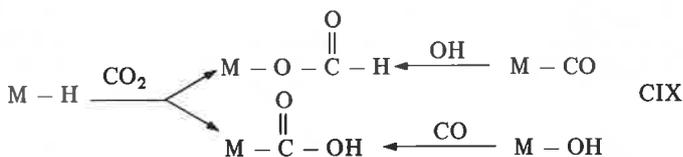


Finale, dans la synthèse Fischer-Tropsch, l'influence de la composition des réactifs gazeux sur la sélectivité est plutôt complexe, mais il semblerait que dans le cas des réactions s'effectuant à des températures élevées, la pression partielle du dioxyde de carbone influence cette sélectivité (138, 143). Le problème consiste à identifier les intermédiaires dans la réduction du monoxyde de carbone d'une part, et du dioxyde de carbone d'autre part, ce qui le ramène aux études des étapes fondamentales de la co-adsorption des oxydes de carbone et de l'hydrogène et de leur interaction initiale sur divers catalyseurs voire support (section 4,1).

Il convient de souligner que les produits formés par l'interaction, en phase homogène, entre le dioxyde de carbone et les hydrures des métaux de transition dépendent des conditions réactionnelles, de la nature du centre métallique et des ligands associés avec ce centre. Ainsi, comme le démontrent les quelques exemples cités dans le

tableau II, cette réaction peut mener à des formiates (MOCH), à des composés hydroxycarbonylés (MCOH), ou bien à des carbamates (MOCNR<sub>2</sub>), ou monoalkylcarbonates (MOCOR).

La formation des deux premiers types de composés (N<sup>os</sup> 1, 3, 4, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, tableau II) se déroule en milieu inerte et correspond à une addition dipolaire du CO<sub>2</sub> à l'hydruire métallique :

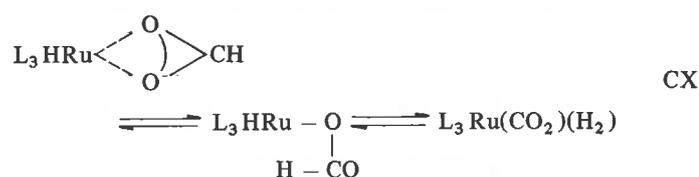


Des études spectroscopiques et diffractométriques ont établi que le produit de réaction entre le dioxyde de carbone et l'hydruire de ruthénium (Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RuH<sub>4</sub> était bien le formiate (Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>H<sub>3</sub>RuOCO<sub>2</sub>H (148). Pourtant, ce même complexe en solution

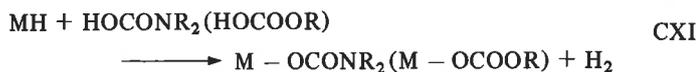
Tableau II. Réaction du dioxyde de carbone avec des hydrures organométalliques.

Composés	Produits	Remarques	Références
1. $t\text{-PtH}_2\text{L}_2$ L = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ solvant, benzène	$t\text{-HPt}(\text{OCO.H})\text{L}_2$	X-Ray Réversible	144
2. $t\text{-PtH}_2\text{L}_2$ L = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ solvant, méthanol	$t\text{-HPt}(\text{OCO.OMe})\text{L}_2$	X-Ray	144
3. $\text{PtHL}_2\text{Cl}$ L = $\text{PPh}_3$	« Formiate »		145
4. $\text{RuH}_2\text{L}_4$ $\text{RuH}_2(\text{N}_2)\text{L}_3$ $\text{RuH}_4\text{L}_3$ L = $\text{PPh}_3$ } L = $\text{PPh}_3$ }	$\text{HRu}(\text{OCO.H})\text{L}_3$	X-Ray Réversible	146, 147, 148
5. $\text{RuHL}_5.\text{PF}_6$ L = $\text{PMe}_2\text{Ph}$ solvant ROH, R = Me, Et	$\text{Ru}(\text{OCO.OR})\text{L}_4.\text{PF}_6$		149
6. $\text{RuHL}_5.\text{PF}_6$ L = $\text{PMe}_2\text{Ph}$ , en présence $\text{HNMe}_2$	$\text{Ru}(\text{OCO.NMe}_2)\text{L}_4.\text{PF}_6$	X-Ray	150
7. $\text{RuH}_2\text{L}_4$ L = $\text{PPh}_3$ , en présence $\text{HNMe}_2$	$\text{Ru}(\text{OCO.NMe}_2)\text{L}_3\text{H}$		150
8. $\text{RuH}_2\text{L}_4$ L = $\text{PPh}_3$ solvant ROH R = Me, Et	$\text{Ru}(\text{H})(\text{OCO.OR})\text{L}_3$		149
9. $\text{Os}(\text{CO})(\text{H})\text{ClL}_3$ L = $\text{PPh}_3$	« Formiate »		145
10. $\text{IrH}_3\text{L}_3$ L = $\text{PPh}_3$	« Formiate »		145
11. $\text{IrHL}_3\text{Cl}_2$ L = $\text{PPh}_3$	« Formiate »		145
12. $\text{FeH}_2(\text{N}_2)\text{L}_3$ $\text{FeH}_4\text{L}_3$ L = $\text{PEtPh}_2$ } L = $\text{PEtPh}_2$ }	$\text{Fe}(\text{OCO.H})_2\text{L}_2$		151
13. $\text{Re}(\text{CO})_2\text{HL}_3$ L = $\text{PPh}_3$	$\text{Re}(\text{OCO.H})(\text{CO})_2\text{L}_2$		152
14. $\text{CoH}(\text{N}_2)\text{L}_3$ $\text{CoH}_3\text{L}_3$ L = $\text{PPh}_3$ , en présence de $\text{PPh}_3$ } L = $\text{PPh}_3$ , en présence de $\text{PPh}_3$ }	$\text{Co}(\text{OCO.H})\text{L}_3$	+ MeBr donne $\text{HCOOMe}$	153, 154
15. $\text{Co}(\text{N}_2)\text{L}_3$ L = $\text{PPh}_3$	$(\text{Co}(\text{COO})\text{L}_2)_n$	+ MeI donne $\text{CH}_3\text{COOMe}$	155
16. $\text{Co}(\text{N}_2)\text{HL}_3$ L = $\text{PPh}_3$	$\text{Co}(\text{OCO.H})\text{L}_n$ et $\text{Co}(\text{COO})\text{L}_n$	+ MeI donne $\text{HCOOMe}$ et $\text{CH}_3\text{COOMe}$	121, 156, 157, 158
17. $\text{RhH L}_4$ L = $\text{PPh}_3$	$\text{H}_2\text{Rh}_2(\text{CO}_2)\text{L}_6(\text{S})$	Réversible	146

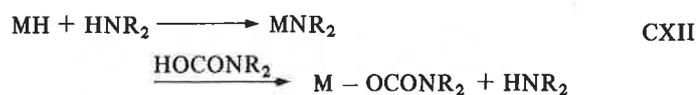
libère facilement le dioxyde de carbone même sous l'action de l'hydrogène ou de l'azote, d'où il faut conclure à l'existence d'un équilibre (121), qui ferait intervenir une élimination  $\beta\text{-MH}$  (L =  $\text{PPh}_3$ ) :



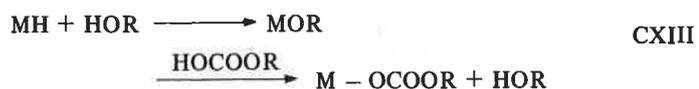
La formation des carbamates ou des alkylcarbonates a lieu en présence d'amines ou d'alcools ( $\text{N}^\circ\text{s}$  2, 5, 6, 7, 8, tableau II) et pourrait se dérouler par la réaction de l'acide carbamique  $\text{HOCONR}_2$  ou son analogue oxygéné  $\text{HOCOOR}$  soit avec l'hydrure métallique :



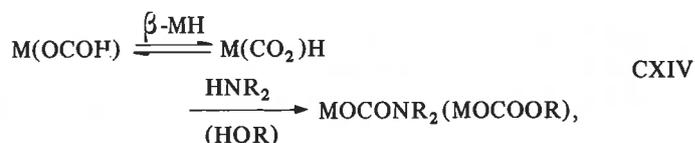
soit avec l'amide ou l'alkoxyde métallique (114) :



ou

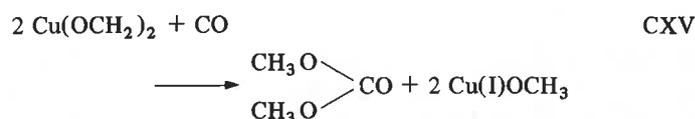


Les formiates de ruthénium  $\text{Ru}(\text{OCOH})\text{L}_4.\text{PF}_6$  (L =  $\text{PMe}_2\text{PPh}_3$ ) et  $\text{HRu}(\text{OCOH})\text{L}_3$  (L =  $\text{PPh}_3$ ) sont transformés en alkylcarbonate ( $\text{L}_4\text{RuOCO.OR.PF}_6$ ) et en carbamate  $\text{HRu}(\text{OCONMe}_2)\text{L}_3$  sous l'action d'un alcool (ROH) ou de la diméthylamine respectivement (149, 150). Ces réactions, qui pourraient faire intervenir un complexe du  $\text{CO}_2$  comme intermédiaire (149) (M = Ru et les ligands) :



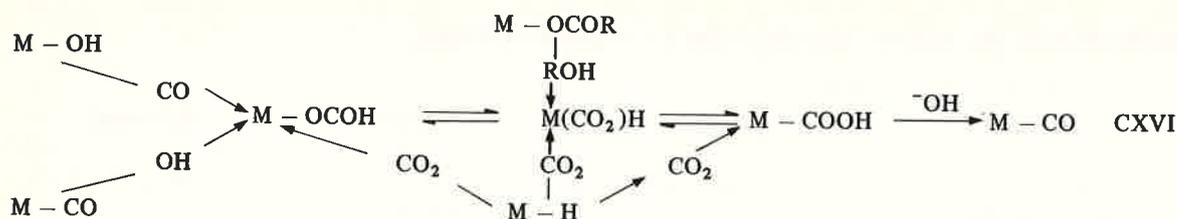
établissent un lien entre les composés carbamates (ou alkylcarbonates) et les formiates. Les formiates, à leur tour peuvent être préparés à partir soit du CO soit du  $\text{CO}_2$  (Réaction CIX).

Le monoxyde de carbone réagit avec le méthylate cuivrique pour donner, par une réaction d'oxydo-réduction, le carbonate de méthyle (159).

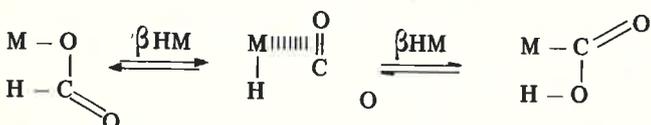


De plus les composés hydroxycarbonylés sont des intermédiaires dans la réaction des carbonyles métalliques avec des alcalins (voir réaction LIV, section 4.2).

Ainsi, les formiates, les composés hydroxycarbonylés, les alkylcarbonates (carbamates) et les complexes du  $\text{CO}_2$  constituent des points de jonction entre les chimies du CO et du  $\text{CO}_2$

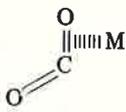


Les transformations des formiates et des composés hydroxycarbonylés en complexes métalliques du dioxyde de carbone pourraient se dérouler par des éliminations  $\beta - H - M$  :

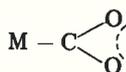


que l'association du  $CO_2$  avec un centre métallique peut se faire :

- sous forme d'un complexe  $\pi$  :



- sous forme d'un complexe oxycarbonyle :

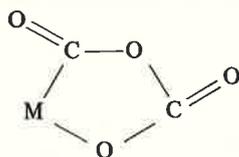


En effet, en ce qui concerne les complexes organométalliques du  $CO_2$ , les quelques exemples rassemblés dans le tableau III indiquent

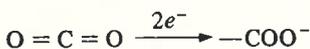
Tableau III. Complexes organométalliques du dioxyde de carbone.

Produits de départ	Composés	Produits	Remarques	Réf.
1. $NiL_3$ $[NiL_2]_2N_2$ $NiBr_2L_2$	$L = P(C_6H_{11})_3$ $L = P(C_6H_{11})_3$ $L = P(C_6H_{11})_3$ et Na	 $L_2Ni - OCO - NiL_2$	$V_{max} 1740(VS) 1698(V.W)$ $1150(S)$ X-Ray (160)	160
2. $L_2Ni(CO)_2$	$L = P(C_6H_{11})_3$	$L_2Ni - OCO - NiL_2$	$V_{max} 1742(Sh) 1736(VS)$ $1695(V.W.) 1148(S)$ $V_{max} 1550, 1230$	160, 161
3. $Ir(dmpe)_2Cl$ 4. $Ir(diars)_2Cl$	$dmpe = Me_2PC_2H_4PMe_2$ $diars = o-(Me_2As)_2C_6H_4$	$Ir(dmpe)_2COO$ $Ir(diars)_2COO$	$V_{max} 1550, 1220$	131 131
5. $IrCl(C_8H_{14})(PMe_3)_3$		 $(Me_3P)_3ClIr$	X-Ray (162) $V_{max} 1725(S) 1680(S) 1648(Sh)$ $1605(m) 1290(S) 1005(m) 790(m)$	162
6. $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$ 7. $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$	$L = P(Bu_n)_3$ En présence de L En présence de 6 L $L = PEtPh_2$	$ClL_2Rh - OCO - RhL_2$ $ClL_3RhCOO$	$V_{max} 1668, 1630, 1165, 1120$	163 163
8. $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$	En présence de 4 L $L = PEtPh_2$	$ClL_2Rh - OCO - RhL_2$	$V_{max} 1655, 1625$	163
9. $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$	En présence de 6L $L = PEt_2Ph$	$ClL_3Rh - COO$	$V_{max} 1670 VS, 1635 Sh, 1255,$ $963, 780, Réversible$	163
10. $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$	En présence de 4 L $L = PEt_2Ph$	$ClL_2Rh - OCO - RhL_2$	$V_{max} 1658, 1620, 1238, 827$	163
11. $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$	En présence de L $L = PMe_2Ph$	$ClL_2Rh - OCO - RhL_2$	$V_{max} 1657(S), 1627(S), 1217,$ $996, 823, Réversible$	163
12. $[RhCl(C_2H_4)_2]_2$	En présence de L $L = PMePh_2$	$ClL_3Rh - COO$	$V_{max} 1673 S, 1635 Sh, 1290,$ $1000, 822, 760, Réversible$	163
13. $Mo(N_2)_2L_4$ 14. $Mo(CO)_2L_4$	$L = PMe_2Ph$ $L = PMe_2Ph$ , en $C_4H_8O$	$Mo(CO)_2L_4$ $(OC)L_3Mo[O.CO.O]_2ML_3(CO)$	$V_{max} 1760, 1510, 1335$ $V_{max} 1835$ X-Ray	164 164
15. $PtL_n$ 16. $[Rh(CO)_2L]_2C_6H_6$	$L = PPh_3$ $n = 4, 3, 2$ $L = PPh_3$	$L_2Pt(O.CO.O)$ (carbonate) $L_3Rh_2(CO)_2(CO)_2.C_6H_6$ $L_3Rh_2(CO)_2(CO)_2.C_6H_6$	$V_{max} 1685, 1180, 980$ X-Ray $V_{max} 1970, 1600, 1355, 825$ $1498, 1368, 813$	165 166
17. $L_3RhCl$	$L = PPh_3$	$L_5Rh_2Cl_2CO_2$	$V_{max} 1630$	167

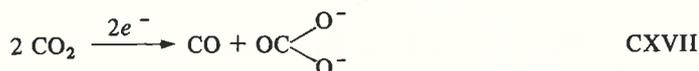
- sous forme d'un complexe métallocyclique :



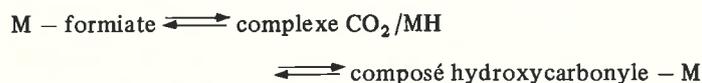
Un tel métallocycle pourrait intervenir dans la dismutation du  $\text{CO}_2$ , car si un apport de deux électrons à une molécule de  $\text{CO}_2$  mène à la transformation



l'apport de deux électrons à deux molécules de  $\text{CO}_2$  peut mener à la dismutation suivante (164) (voir N° 14, tableau III et section 6.6.4.) :



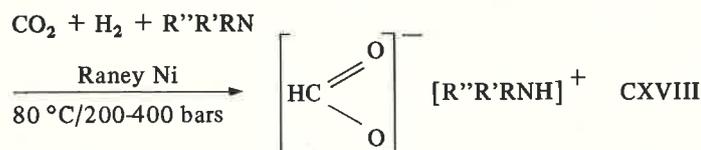
De même un équilibre



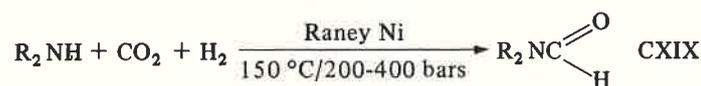
pourrait intervenir dans l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  en méthanol d'une part et en CO de l'autre (voir réactions CVII et CVIII).

## 6.2. Synthèse des formamides et des formiates

Les produits obtenus par hydrogénation du dioxyde de carbone dépendent non seulement des conditions réactionnelles (voir section 6,1) mais aussi des réactifs présents. Ainsi, Farlow et Adkins ont trouvé qu'en présence d'amines (primaires, secondaires ou tertiaires) le dioxyde de carbone est réduit en « formiate » sur un catalyseur de nickel à 80 °C (200 à 400 bars) (168) :



Dans le cas des amines primaires et secondaires, la température de réduction est importante car de 150 à 250 °C le produit n'est plus le sel formiate mais le formamide correspondant (168) :

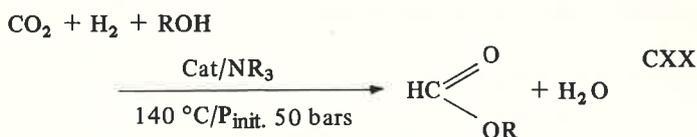


Cette même transformation, du dioxyde de carbone en diacyl formamides, peut être effectuée catalytiquement en phase homogène moyennant des complexes de faible valence des métaux de transition. Ainsi, Haynes, Slauch et Raley ont trouvé que les composés figurant dans le tableau IV catalysent la synthèse du diméthylformamide à partir de la diméthylamine, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène à une pression initiale de 50 à 60 bars (169).

L'emploi d'amines primaires dans cette réaction en phase homogène

mène à la formation soit de carbamates ( $\text{RNHCONH}_3\text{R}$ ) soit de formamides ( $\text{RNHCH}$ ) (169). Par contre, l'emploi d'amines tertiaires peut mener à un tout autre résultat. Ainsi, Inoue, Sasaki et

Hashimoto ont observé qu'en présence d'amines tertiaires et d'alcools les complexes des métaux de transition figurant dans le tableau V catalysent la formation de formiates (170).



**Tableau IV. Formation du diméthylformamide à partir de  $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  (169).**

Catalyseur	T °C	Rdt (mmoles DMF/mmmole catalyseur)
$(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{CoH}$	100	5
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$	100	43
$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{RhCl}$	100	1
$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{IrCl}$	100	28
$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO}_3)\text{Pd}$	100	126
$(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO}_3)\text{Pt}$	125	104
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}$	125	19
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuCl}_2$	125	8
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuCl}$	100	8
$\text{H}_2\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	125	11

**Tableau V. Formation du formiate d'éthyle à partir de  $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{EtOH}/\text{NEt}_3$  (170).**

Catalyseur	Rdt mmole HCOOEt/mmmole catalyseur
$(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{FeH}_2$	2
$(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{CoH}$	5
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Co} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{C} - \text{H}$	2
$(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Ni}$	1
$(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{RuH}_2$	26
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$	30
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{IrH}_3$	18
$(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$	4

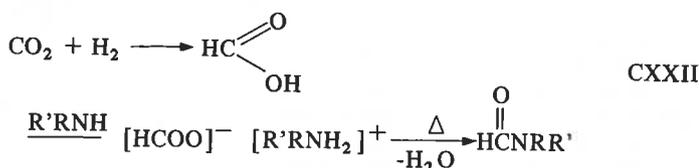
**Tableau VI. Formation du formiate de méthyle à partir de  $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{BF}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  (171).**

Catalyseur	T (°C)	Rdt mmole HCOOCH <sub>3</sub> /mmole catalyseur, L = PPh <sub>3</sub>
$\text{L}_4\text{RuCl}_2$	100	9,0
$\text{L}_4\text{RuCl}_2$	20	1,1
$\text{L}_4\text{RuH}_2$	100	4,2
$\text{L}_4\text{RuH}_2$	20	0,6
$\text{L}_3\text{Ru}(\text{H})\text{Cl}$	100	17,0
$\text{L}_3\text{RuCl}_2$	100	9,8
$\text{L}_3\text{IrH}_3$	100	38,2
$\text{L}_3\text{IrH}_3$	20	0,9
$\text{L}_3\text{Ir}(\text{H})\text{Cl}_2$	100	0,2
$\text{L}_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$	100	0,2
$\text{L}_3\text{Os}(\text{CO})(\text{H})\text{Cl}$	100	0,6
$(\text{Et}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$	100	0,1

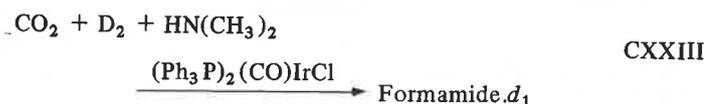
Kolomnikov, Lobevea et Vol'pin ont démontré que ces mêmes catalyseurs étaient actifs dans une autre synthèse du formiate de méthyle. En effet, en présence de réactifs estérifiants, la réduction du dioxyde de carbone moyennant les catalyseurs énumérés dans le tableau VI mène au formiate de méthyle (145, 171) :



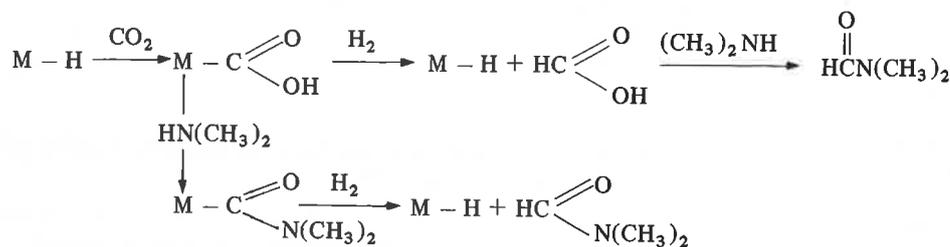
Il y a peu d'informations concernant le mécanisme de ces différentes réactions. En ce qui concerne la synthèse des formamides, Farlow et Adkins ont proposé que l'étape essentielle était la réduction du dioxyde de carbone en acide formique et ce dernier est ensuite transformé en sel puis en amide :



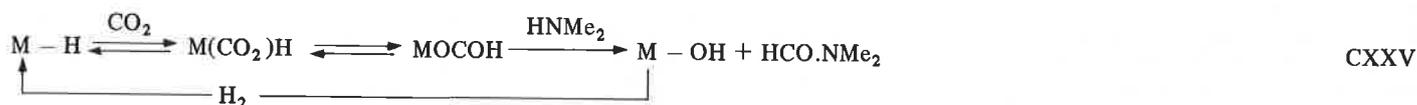
Mais vu l'instabilité de l'acide formique dans de tels milieux réactionnels (121), il est peu probable que l'acide formique libre soit un intermédiaire réactionnel, et il faut s'attendre à ce que cet intermédiaire soit plutôt un produit de transformation du dioxyde de carbone. Il a déjà été mentionné que la réaction du dioxyde de carbone avec des hydrures des métaux de transition peut mener entre autre soit à des formiates soit à des complexes hydroxycarbonyles (voir tableau II, section 6.1, 172, 173). De tels complexes ont été proposés comme étant des intermédiaires dans la transformation des dioxydes de carbone en formiates et en formamides (169, 121). Haynes, Slauch et Kohnle (169) ont constaté que dans la réaction :



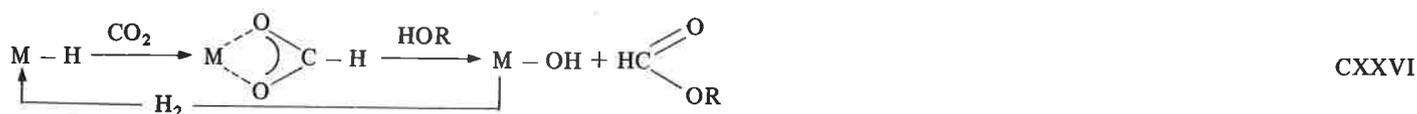
l'amine mais non le formamide subissait un échange isotopique, et que la composition isotopique du formamide dépendait de celle de la diméthylamine. D'où ils conclurent que la formation du formamide se faisait non par hydrogénolyse d'une liaison C - M :



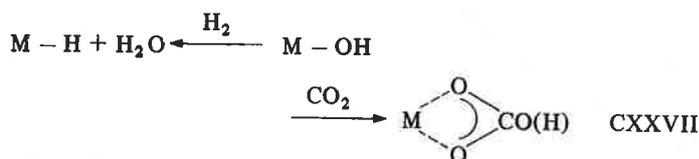
mais plutôt par ammonolyse (169) :



La formation des formiates se ferait par alcoolyse :



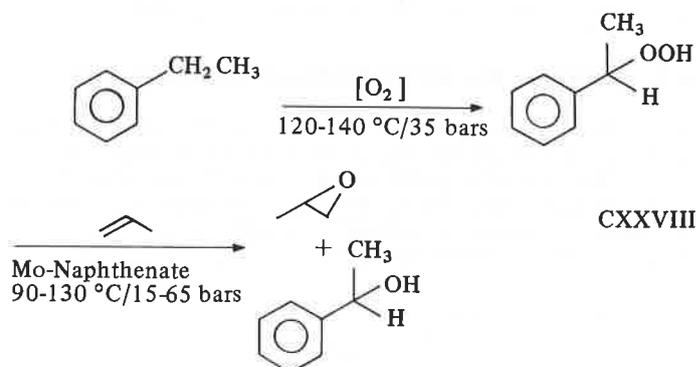
Ces mécanismes posent quand même quelques problèmes, ainsi pourquoi le composé « hydroxyde » n'est-il pas transformé en « carbonate » plutôt qu'en hydruure ? :

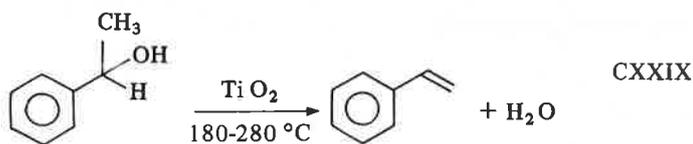


De plus, Ashworth, Nolte et Singleton ont démontré qu'un formiate de ruthénium réagit avec la diméthylamine pour donner non le formamide, mais un carbamate (réaction CXIV) et ils n'ont pas réussi à réduire ce dernier en formamide (150) : En vue de l'importance de ces transformations du dioxyde de carbone, il convient d'étudier plus profondément le rôle précis de ces « formiates-métalliques » et leur évolution réactionnelle en fonction de leur structure et du milieu réactionnel.

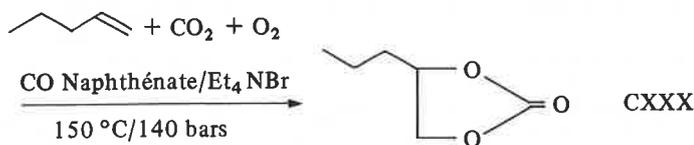
### 6.3. Synthèse de carbonates d'alkyle (esters carboniques)

La synthèse de carbonates d'alkyle à partir du dioxyde de carbone (section 5.2) nécessite des époxydes. Ces derniers sont préparés par l'oxydation ménagée d'oléfines, soit avec de l'oxygène et un catalyseur en argent comme dans la synthèse de l'oxyde d'éthylène (réaction XCII, section 4.10) soit par l'intermédiaire d'un peroxyde organique et d'un catalyseur au molybdène comme dans le procédé « Oxiran » (27) :

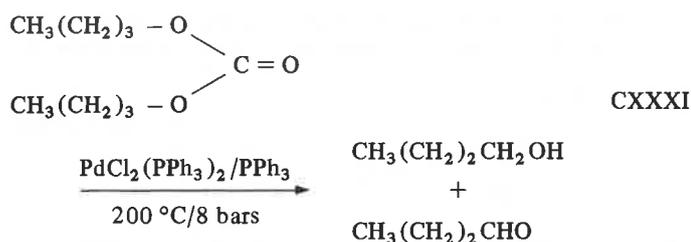




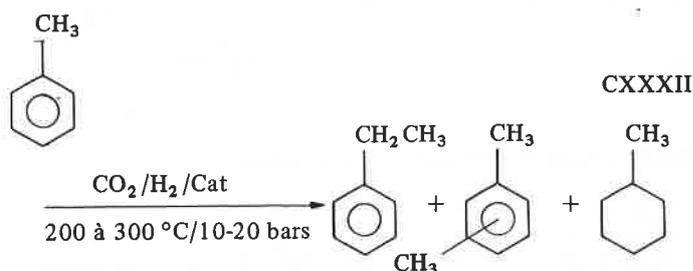
La possibilité d'effectuer le passage direct d'une oléfine au carbonate correspondant moyennant un catalyseur à base de cobalt a été revendiquée (174) :



Les rendements cités sont faibles, de l'ordre de 30 %, mais cette réaction est intéressante non seulement à cause de la valeur des produits, en tant que solvants, mais aussi à cause de leur éventuelle transformation. Ainsi, les carbonates de dialkyle ont été transformés en aldéhydes et en alcools (175) :



mélanges assez complexes renfermant des produits d'hydrogénation et de méthylation (transméthylation) :



Par contre, la pyridine peut être transformée, à faible conversion, en  $\alpha$ -picoline avec une très haute sélectivité (176) ; et le phénol réagit avec un mélange de dioxyde de carbone et d'hydrogène sur un catalyseur CuO - ZnO pour donner, avec 54 % de rendement, l'*o*-crésol (177).

## 6.5. Acide oxalique

L'hydrodimérisation du dioxyde de carbone en acide oxalique peut être effectuée soit par voie chimique avec l'amalgame de sodium (178) soit par voie électrochimique (e.g. 179, 180, 181, 182) :



## 6.6. Autres transformations du dioxyde de carbone

D'autres transformations du dioxyde de carbone ont été soit décrites soit revendiquées ainsi :

### 6.6.1. Synthèse d'alkylamines

Des catalyseurs de fer à 160°C/200 bars transforment un mélange de dioxyde de carbone, d'hydrogène et d'ammoniac en alkylamines (140). De même le dioxyde de carbone peut remplacer le monoxyde de carbone dans la synthèse d'alkylamines, avec un

## 6.4. Alkylation de composés aromatiques

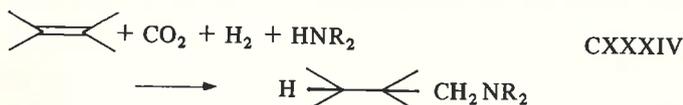
L'emploi du méthanol (un dérivé du monoxyde de carbone) dans la méthylation de divers composés aromatiques est bien connu, ainsi que la transformation du dioxyde de carbone en méthanol. La méthylation directe de composés aromatiques au moyen d'un mélange de dioxyde de carbone et d'hydrogène est d'autant plus intéressante qu'elle permet d'éviter la réaction :  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$  (176, 177).

Les catalyseurs sont du genre Fischer-Tropsch (voir tableau VII) et dans le cas des hydrocarbures aromatiques les produits sont des

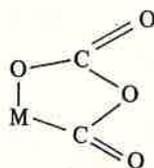
Tableau VII. Méthylation moyennant le dioxyde de carbone et l'hydrogène (176).

Catalyseurs	Réaction	Substrats	Conversion (%)	Temp. (°C)	Produits (%)
Co - ThO <sub>2</sub> - Kieselguhr	Flow	Toluène	18	250	Benzène (6,7); Méthylcyclohexane (62,3); Ethylbenzène (3,1); <i>m</i> et <i>p</i> -xylène (16,9) <i>o</i> -xylène (1,7)
Co - ThO <sub>2</sub> - Kieselguhr	Batch	Toluène	3	200	Benzène (9,9); Méthylcyclohexane (26,9); Ethylbenzène (12,2); <i>m</i> et <i>p</i> -xylène (51,0)
«Co-boride» diatomaceous earth	Batch	<i>o</i> -Xylène	6,4	225	 (4.1)
Ni - ThO <sub>2</sub> - Kieselguhr	Batch	Pyridine	4,3	230	 (88)

catalyseur Mo/Cu, à partir d'oléfines (183) :



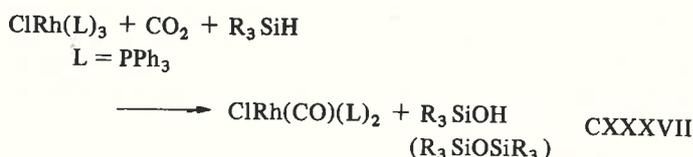
renferme un métalocycle



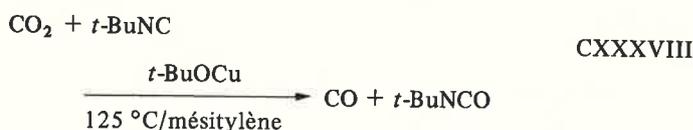
Or la décomposition thermique de ce composé mène à la formation d'un métalcarbonyle, il est donc possible que de tels métalocycles

entrent en jeu dans la dismutation du  $\text{CO}_2$  en  $\text{CO}$  et  $\text{OC} \begin{matrix} \text{O}^\ominus \\ \text{O}^\ominus \end{matrix}$  (162).

Les trialkyles et trialkoxydes silanes peuvent aussi agir en tant qu'accepteurs d'oxygène d'après la réaction stœchiométrique suivante (192, 196) :



Finalement, dans le cas de la réaction d'un complexe cuivreux, c'est le *t*-butyl isocyanate qui agit comme accepteur d'oxygène (194) :



La question d'accepteur d'oxygène revient dans les réactions de méthanation et de Fischer-Tropsch car l'oxygène qui, à l'origine est associé avec le carbone dans le dioxyde de carbone est éliminé en cours de réaction. Cette élimination d'oxygène pourrait se faire soit directement, soit indirectement par l'intermédiaire d'un accepteur d'oxygène, qui en l'occurrence pourrait être le catalyseur, le support ou l'additif. De même dans la formation du méthane, par l'interaction du  $\pi(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \text{Ti}(\text{CO})_2$  et le mélange  $\text{CO}/\text{H}_2$  (réaction LXI, section 4.2.) le titane pourrait jouer le rôle d'accepteur d'oxygène tout en favorisant le clivage de la liaison C - O.

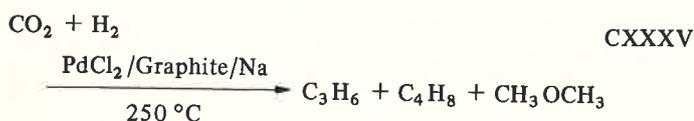
Le dioxyde de carbone ne joue qu'un rôle assez mineur aujourd'hui dans la chimie industrielle. Ceci découle non seulement de problèmes thermodynamiques, mais aussi d'un manque d'information concernant l'interaction de ce composé (en présence ou en absence d'hydrogène) avec différents complexes de métaux de transition voire de catalyseur hétérogène. Cette dernière lacune est en train d'être comblée car il est évident, d'après le texte présent, qu'il existe aujourd'hui non seulement des complexes qui effectuent l'activation du dioxyde de carbone dans des réactions stœchiométriques, mais aussi des composés qui permettent son utilisation dans des réactions catalytiques. Il importe donc d'étendre ces connaissances et de découvrir des nouvelles réactions qui résoudre le problème de l'apport d'énergie (voire d'hydrogène) nécessaire à l'exploitation du  $\text{CO}_2$  dans des synthèses catalytiques d'intermédiaires industriels (par

## 6.6.2. Aldéhydes, cétones, alcools, acides

Le dioxyde de carbone peut également remplacer le monoxyde de carbone dans des réactions d'hydroformylation avec des catalyseurs à base de silice (184) ou de cobalt (185). De plus, la formation de l'acide acétique à partir du méthane et du dioxyde de carbone, réaction peu favorable thermodynamiquement, a été revendiquée dans des vieux brevets (186).

## 6.6.3. L'éther méthylique

Schekawa et ses collègues ont constaté que des catalyseurs intercalaires du graphite dopés au sodium transformeraient le mélange de dioxyde de carbone et d'hydrogène en éther méthylique (187) :

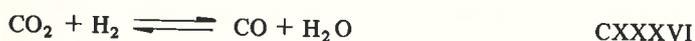


La formation de l'éther méthylique ne se fait qu'après un laps de temps et serait favorisée par la présence de méthanol ou de formaldéhyde dans le milieu réactionnel.

Les conversions et les sélectivités de ces réactions sont en général faibles et les produits sont souvent des mélanges assez complexes. Néanmoins, il ressort de ces travaux que le dioxyde de carbone, en présence d'un catalyseur, peut agir comme accepteur d'hydrogène, et, en plus, que le dioxyde de carbone mélangé peut remplacer le monoxyde de carbone dans certaines réactions.

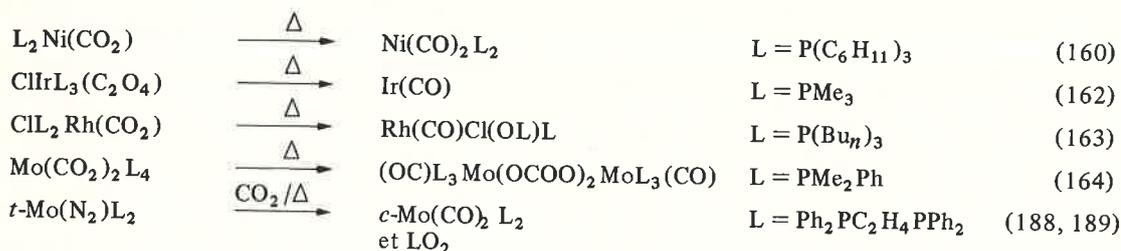
## 6.6.4. Réduction (désoxygénation) du dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est relié au monoxyde de carbone par la réaction du gaz à l'eau :



et dans cette réaction, l'hydrogène agit en tant qu'accepteur d'oxygène. Mais il importe de rappeler que la transformation du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone peut être accomplie en utilisant d'autres accepteurs d'oxygène (160, 162, 163, 164, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194).

Ainsi plusieurs complexes du dioxyde de carbone avec des métaux de transition (voir tableau III) subissent cette transformation stœchiométriquement (160, 162, 163, 164, 188, 189) :



D'après les données il semblerait que la phosphine et le dioxyde de carbone, en tant que ligand, seraient respectivement les accepteurs d'oxygène. Il a déjà été fait allusion au complexe  $\text{ClIrL}_3(\text{C}_2\text{O}_4)$  qui

exemple la combinaison de deux réactions utiles :



Ceci nécessite une étude approfondie de la chimie du dioxyde de carbone surtout en ce qui concerne les deux points clefs :

- l'étude des étapes fondamentales de la co-adsorption du  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  ainsi que leur interaction initiale sur divers catalyseurs hétérogènes et homogènes,
- l'étude de la formation et des réactions des divers composés organométalliques dérivés du  $\text{CO}_2$ , tels que les formiates, carbonates,

## 7. Conclusions

La catalyse homogène a permis une extension importante de l'utilisation des oxydes de carbone dans la synthèse de certains produits organiques d'importance industrielle sous des conditions réactionnelles relativement douces. Cependant le plein développement de l'exploitation des oxydes de carbone dans la chimie industrielle est entravé par certains problèmes cruciaux. Ces différents problèmes, voire verrous, qui ont été traités dans les diverses sections du présent texte peuvent être résumés ainsi :

1. En ce qui concerne la préparation et la purification du monoxyde de carbone, l'essentiel est de pouvoir exploiter le plus économiquement possible, les diverses sources de CO-brut. Ceci implique la recherche de nouvelles méthodes de séparation et de purification du CO-brut, de nouveaux catalyseurs permettant l'utilisation directe du CO-brut et finalement la recherche de nouveaux catalyseurs pour effectuer la réaction du gaz à l'eau sous des conditions douces.

2. Les problèmes associés avec les synthèses à partir du monoxyde de carbone et un autre produit pétrolier sont liés étroitement avec la nature des produits recherchés.

Ces derniers sont effectivement des alcanes linéaires fonctionnalisés, tels que des alcools (diols), des acides (diacides) des amines (diamines), et leurs synthèses impliquent l'utilisation de réactions régio- ou stéréo-spécifiques. En attendant la fonctionnalisation directe des alcanes, moyennant les oxydes de carbone, les problèmes sont, entre autres, l'utilisation des mélanges d'oléfines internes et terminales dans des synthèses régio- et stéréo-spécifiques d'alcools, d'acides et d'amines linéaires terminaux. Ceci nécessite la découverte de catalyseurs capables d'effectuer l'isomérisation et la carbonylation d'oléfines et de ligands permettant des réactions asymétriques.

Il existe aussi des problèmes concernant les substrats et les catalyseurs. Il est ainsi souhaitable d'étendre ces réactions de carbonylation par exemple, aux oléfines substituées, aux dioléfines et aux composés aromatiques ce qui permettrait la synthèse directe des acides aminés, des  $\alpha, \omega$ -diols ou des acides aromatiques. Les problèmes du côté des catalyseurs concernent, entre autres, leur régénération, leur recyclage et leur séparation du produit réactionnel. Mention a déjà été faite dans le texte de réactions stœchiométriques où le « catalyseur » se trouve réduit ou oxydé au cours de la réaction ; sa régénération, par un système rédox pourrait donc transformer ces réactions stœchiométriques en réactions catalytiques utiles.

3. Les problèmes associés à l'exploitation du monoxyde de carbone comme unique source de carbone dans des synthèses de composés d'intérêt industriel concernent surtout le développement de synthèses spécifiques de composés en  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ , avec ou sans rétention d'oxygène, et de synthèses directes d'amines à partir de  $\text{CO}/\text{NH}_3/\text{H}_2$ . Des solutions dans ces domaines seraient à rechercher dans une

les composés hydroxycarbonyles, formyles, etc., qui représentent les points communs des chimies du  $\text{CO}_2$  et le CO.

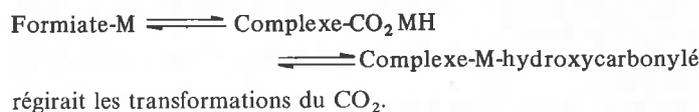
De telles études ouvriraient la voie vers l'éventuel remplacement du monoxyde de carbone par le dioxyde de carbone dans la synthèse catalytique des différents produits légers essentiels à la chimie industrielle.

meilleure compréhension des mécanismes réactionnels régissant la transformation du CO en produits  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_n$  et la découverte de nouveaux catalyseurs en phase homogène qui effectuent l'hydrocondensation du CO.

Une autre solution au problème de l'extension de la « famille de l'OC » serait à rechercher dans l'utilisation des dérivés simples du CO, tels que le  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOOCH}_3$  ou  $\text{HCHO}$ . Plusieurs réactions radicalaires, mais non catalytiques, des deux premiers composés sont connues de la chimie organique et le problème est donc de transposer ces réactions au domaine catalytique.

Il y a aussi des problèmes d'ordre technique ou technologique associés avec la chimie du monoxyde de carbone. Ainsi le caractère exothermique de certaines réactions, telle que la synthèse Fischer-Tropsch, a des inconvénients. Une solution serait de chercher à effectuer ces mêmes réactions en phase liquide ou en phase homogène. Aussi la nature corrosive de certains milieux réactionnels (acides et super acides) peut poser des problèmes pour la construction des réacteurs. Finalement la vitesse de certaines réactions en phase homogène sont insuffisantes pour permettre une exploitation économique d'une nouvelle réaction.

4. La préparation et la purification du dioxyde de carbone ne posent aucun problème majeur. Le grand problème dans la chimie du  $\text{CO}_2$  est l'apport d'énergie (voire d'hydrogène) qui est nécessaire pour son exploitation dans des synthèses de composés organiques. Des solutions seraient à rechercher d'une part dans des réactions de redistribution ( $\text{C} + \text{CO}$ ) ou de déshydrogénation (« Alcanes +  $\text{CO}_2$ ), et d'autre part dans une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ . Les connaissances actuelles concernant la chimie du  $\text{CO}_2$  suggèrent que le système  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  peut remplacer celui de  $\text{CO}/\text{H}_2$  dans plusieurs réactions. Mais il n'est pas évident que ces transformations du  $\text{CO}_2$  soient simplement une conséquence de la réaction  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  ; au contraire il semblerait qu'un éventuel équilibre



Les oxydes de carbone et leurs dérivés simples, tels que le méthanol, le formiate de méthyle représentent des matières premières de choix pour des nouvelles synthèses de produits clefs de l'industrie chimique. Toutefois, il faut souligner que certains composés en  $\text{C}_2$ , tels que l'acide acétique et l'éthanol, qui sont dérivés des oxydes de carbone et des produits agrochimiques peuvent être pris en considération en tant que matière première. Le choix final des matières premières restera un problème de la conjoncture de l'époque.

## 8. Bibliographie

- (1) G. T. Austin, *Chem. Eng.*, Jan., 1974, **21**, 128.
- (2) J. F. Roth, J. H. Craddock et A. Hershman, *Chem. Tech.*, 1971, p. 603.
- (3) I. Wender, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1976, **14**, 97.
- (4) R. Fowler, H. Connor et R. A. Baehl, *Chemtech.*, 1976, p. 773.
- (5) Ya. T. Eidus, A. L. Lapidus, K. V. Puzitskii et B. K. Nefedov, *Russian Chem. Rev.*, 1973, **42**, 199.
- (6) Y. T. Shah et A. J. Perrota, *Ind. Eng. Prod. Res. Dev.*, 1976, **15**, 123.
- (7) A. Rieche, *Outline of Industrial Organic Chemistry*, Butterworths, London, 1964, p. 137.
- (8) W. S. Knowles et M. J. Sabacky, *Chem. Commun.*, 1968, p. 1445.

- (9) W. S. Knowles, M. J. Sabacky et B. D. Vineyard, *Chem. Commun.*, 1972, p. 10.
- (10) J. W. Scott et D. Valentine, *Science*, 1974, **184**, 9.
- (11) W. L. Faith, D. B. Keyes et R. L. Clark, *Industrial Chemicals*, J. Wiley and Sons Inc., New York, 1950.
- (12) F. Asinger, *Die Petrolchemisches Industrie*, Vol. 1, Akademie Verlag, Berlin, 1971.
- (13) J. B. Schmidt, *Das Kohlenoxyde*, Akad. Verlag, Leipzig (1950).
- (14) D. G. Walker, *Chemtech*, 1975, p. 308.
- (14a) Je remercie Tenneco Chemicals Inc., U.S.A. pour ce cliché.
- (15) R. W. Turner et E. L. Amma, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 1877.

- (16) B. Cornils, R. Payer et K. C. Traenckner, *Hydrocarbon Processing*, 1975, p. 83.
- (17) F. J. Smith, *Plat. Met. Rev.*, 1975, **19**, 93.
- (18) F. Asinger, *Die Petrolchemische Industrie*, Vol. 2, Akademie Verlag, Berlin, 1971.
- (19) Anon., *Chem. and Eng. News*, 1976, p. 25.
- (20) R. F. Heck, *Organotransition Metal Chemistry*, Academic Press, 1974.
- (21) *Organic Syntheses via Metal Carbonyls (Volume II)*, Editeurs I. Wender et P. Pino, J. Wiley and Sons, New York, 1977.
- (22) F. E. Paulik, *Catalysis Reviews*, 1972, **6**, 49.
- (23) M. Orchin et W. Rupilius, *Catalysis Reviews*, 1972, **6**, 85.
- (24) R. Kummer, H. J. Nienburg, H. Hohenschutz et M. Strohmeier, Chap. 2 *Advances in Chemistry Series N° 132, Homogeneous Catalysis*, Am. Chem. Soc., Washington D.C., 1974.
- (25) F. A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Troisième édition, Interscience New York, 1972.
- (26) K. Weissermel et H. J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1976.
- (27) H. C. Kang, C. H. Mauldin, T. Cole, W. Slegeir, K. Cann et R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 8323.
- (28) W. Reppe et H. Kroper, *Ann.*, 1953, **582**, 38.
- (29) J. Falbe, *Carbon Monoxide in Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin, 1970.
- (30) G. T. Austin, *Chem. Eng.*, Jan., 1974, **21**, 127.
- (31) K. L. Olivier, D. M. Fenton et J. Biale, *Hydrocarbon Processing*, 1972, **51**, 95.
- (32) D. M. Fenton, *Chem. Eng. News*, Sept., 1969, **22**, 72.
- (33) P. M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Vol. II, Academic Press Inc., New York, 1971.
- (34) M. M. T. Kahn, A. E. Martell, *Homogeneous Catalysis by Transition Metal Complexes*, Vol. I, Academic Press Inc., New York, 1974.
- (35) Ya. T. Eidus et K. Y. Puztskii, *Russ. Chem. Rev.*, 1964, **33**, 438.
- (36) J. K. Stille, L. F. Hines, R. W. Fries, P. K. Wong, D. E. James and K. Lau, Chapitre 7 dans référence (24).
- (37) D. M. Fenton et P. J. Steinwand, *J. Org. Chem.*, 1972, **37**, 2034.
- (38) D. E. James et J. K. Stille, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 1810.
- (39) *Catalysis*, Vol. 1, *Specialist Periodical Reports of the Chemical Society*, Senior Reporter C. Kembal, 1977.
- (40) *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8 Auflage, Kohlenstoff, Teil C.2, Springer Verlag, Berlin, 1974.
- (41) P. R. Wentreck, B. J. Wood et H. Wise, *J. Catal.*, 1976, **43**, 363.
- (42) M. Araki et V. Ponc, *J. Catal.*, 1976, **44**, 439.
- (43) A. M. Bradshaw, D. Menzel et M. Steinkilberg, *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **28**, 516.
- (44) S. J. Atkinson, C. R. Brundle et M. W. Roberts, *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **24**, 175.
- (45) K. Kishi et M. W. Roberts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1975, **71**, 1715.
- (46) R. W. Joyner et M. W. Roberts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1974, **70**, 1819.
- (47) R. D. Kelley, T. E. Madey et J. T. Yates Jr., *J. Catal.*, 1977, **50**, 301.
- (48) R. W. Joyner, *J. Catal.*, 1977, **50**, 176.
- (49) G. A. Martin, M. Primet et J. A. Dalmon, *J. Catalysis*, 1978, **53**, 321.
- (50) R. A. Dalla Betta et M. Shelef, *J. Catal.*, 1977, **49**, 383.
- (51) A. Deluzarche, R. Keiffer et A. Muth, *Tetrahedron Lett.*, 1977, p. 3357.
- (52) G. Natta, U. Colombo et I. Pasquon, Chapitre 3, *Catalysis Vol. V*, Edit., P. H. Emmett, Reinhold Publ. Corp., New York, 1957.
- (53) H. H. Storch, N. Golumbic et R. B. Anderson, *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*, Edit., J. Wiley and Sons, New York, 1951.
- (54) B. N. Chaudret, D. J. Cole-Hamilton, R. S. Nohr et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1977, p. 1546.
- (55) F. Fischer et H. Tropsch, *Brennst. Chem.*, 1926, **7**, 97.
- (56) S. R. Craxford et E. K. Rideal, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1604.
- (57) H. Pichler et H. Schulz, *Chem. Ing. Tech.*, 1970, **42**, 1162.
- (58) G. A. Mills et F. W. Steffgen, *Cat. Rev.*, 1973, **8**, 159.
- (59) M. A. Vannice, *Cat. Rev.*, *Sci. Eng.*, 1976, **14**, 153.
- (60) A. Deluzarche, J. P. Hindermann, R. Kieffer, A. Muth, M. Papadopoulos et C. Tanielian, *Tetrahedron Lett.*, 1977, p. 797.
- (61) H. Schulz et A. Zein el Deen, *Fuel Processing Tech.*, 1977, **1**, 45.
- (62) H. Schulz, Erdöl, Kohle, Erdgas, *Petrolchem. Brenn.*, 1977, **30**, 123.
- (63) G. T. Austin, *Chem. Eng.*, June, 1974, **24**, 149.
- (64) B. V. Matischenski et G. N. Friedlin, *Zh. Vses. Khim. Ova.*, 1967, **12**, 710, *Chem. Abs.*, 1968, **68**, 113957.
- (65) *Chimie Information*, 1976, **160**, 95.
- (66) S. L. Meisel, J. P. McCulloch, C. H. Lechthaler et P. B. Wiesz, *Chemtech.*, 1976, **6**, 86.
- (67) C. D. Chang et A. J. Silvestri, *J. Catal.*, 1977, **47**, 249, U.S.P., 3911041, U.S.P. 3979472, Ger. Offen 2615150.
- (68) P. H. Spitz, *Chemtech.*, 1977, p. 295.
- (69) D. E. Pearson, *Chem. Commun.*, 1974, p. 397.
- (70) G. Albanesi, *La Chimica e l'Industria*, 1973, **55**, 319.
- (71) R. M. Laine, R. G. Rinker et P. C. Ford, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 252.
- (72) C. H. Cheng, D. A. Hendriksen et R. Eisenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 2791.
- (73) W. O. Siegl, *J. Organometal. Chem.*, 1975, **92**, 321.
- (74) C. P. Casey et S. M. Neumann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 5395.
- (75) S. R. Winter, G. W. Cornett et E. A. Thompson, *J. Organometal. Chem.*, 1977, **133**, 339.
- (76) J. M. Manriquez, D. R. McAlister, R. D. Sanner et J. E. Bercaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 6733.
- (77) P. M. Treichel et R. L. Shubkin, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 1328.
- (78) M. G. Thomas, B. F. Beier et E. L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 1296.
- (79) G. C. Demitras et E. L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 2796.
- (80) R. Pettit et collaborateurs, C.N.R.S. International Symposium, St. Raphael, France (Septembre, 1976).
- (81) J. P. Collman et S. R. Winter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 4089.
- (82) J. C. Huffman, J. G. Stone, W. C. Krusell et K. G. Caulton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 5829.
- (83) L. I. Shoer et J. Schwartz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 5831.
- (84) G. T. Austin, *Chem. Eng.*, May, 1974, **27**, 101.
- (85) C. L. Thomas, *Catalytic Processes and Proven Catalysts*, Academic Press, New York, 1970.
- (86) M. Orchin et I. Wender, Chapitre 1, *Catalysis Vol. V*, Ed. P. H. Emmett, Reinhold Publ. Corp. New York, 1957.
- (87) Ger. Offen 2, 147, 115.
- (88) U.S.P. 3716619.
- (89) Ger. Offen 2.240,778, Jap. Pat. 73 35 053 (Catalyseur HgX<sub>2</sub>).
- (90) V. S. P. 3, 849, 456, W. H. Urry et E. S. Huyser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 4876.
- (91) Brit. P. 690, 131.
- (92) W. Riemenschneider, *Chemtech.*, 1976, **6**, 658.
- (93) A. Rieche, E. Schmitz et E. Gründemann, *Z. Chem.*, 1964, **4**, 177.
- (94) D. Elad, *Chem. and Ind. London*, 1962, p. 362.
- (95) D. Elad, *Chem. Commun.*, 1962, p. 225.
- (96) D. Elad et J. Rokach, *J. Org. Chem.*, 1964, **29**, 1855.
- (97) D. Elad et J. Rokach, *J. Org. Chem.*, 1965, **30**, 3361.
- (98) B. Dederichs, A. Saus et H. P. Rath, *Erdöl und Kohle*, 1975, **28**, 430.
- (99) H. P. Rath, A. Saus and B. Dederichs, *Z. Naturforsch.*, 1975, **30b**, 740.
- (100) G. T. Austin, *Chem. Eng.*, Jan., 1974, **21**, 127.
- (101) F. E. Paulik et J. F. Roth, *Chem. Commun.*, 1968, p. 1578.
- (102) D. Forster, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 846.
- (103) S. K. Battacharyya et D. Vir, *Adv. in Catalysis*, 1967, **9**, 625.
- (104) U.S.P. 3, 754, 028.
- (105) Ger. Offen. 2, 534, 073.
- (106) G. T. Austin, *Chem. Eng.*, April, 1974, **29**, 143.
- (107) Brit. P. 1, 424, 007.
- (108) Belg. P. 815, 841.
- (109) U.S.P. 3833634 ; 3944588 ; 3948965.
- (110) R. P. A. Sneeden, Chapter IV, *Chemistry of Carboxylic Acids and Esters*, Ed. S. Patai Publ., J. Wiley and Sons Ltd London, 1969.
- (111) G. Chandra, A. D. Jenkins, M. F. Lappert et R. Srivastava, *J. Chem. Soc.*, 1970, A. 2550.
- (112) M. H. Chisholm et M. W. Extine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 782.
- (113) M. H. Chisholm et M. W. Extine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 792.

- (114) M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. Extine et B. R. Stults, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 603.
- (115) M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. Extine et B. R. Stults, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, **96**, 4683.
- (116) M. H. Chisholm et M. Extine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 6214.
- (117) M. H. Chisholm et M. Extine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 1623.
- (118) K. I. The, L. V. Griend, W. A. Whitla et R. G. Cavell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 7379.
- (119) M. H. Chisholm, W. W. Reichert, F. A. Cotton et C. A. Murillo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 1652.
- (120) H. Breederveld, *Rec. Trav. Chim., Pays Bas*, 1962, **81**, 276.
- (121) M. E. Volpin et I. S. Kolomnikov, *Organometallic Reactions*, Vol. 5, Eds. E. I. Becker et M. Tsutsui, Publ. Wiley Interscience, New York, 1975.
- (122) A. J. Bloodworth, A. G. Davies et S. C. Vashista, *J. Chem. Soc., C*, 1967, p. 1309.
- (123) A. G. Davies et P. G. Harrison, *J. Chem. Soc. C*, 1967, p. 1313.
- (124) A. Miyashita et A. Yamamoto, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **49**, C 57.
- (125) T. Tsuda, Y. Chujo et T. Saegusa, *Chem. Commun.*, 1975, p. 963.
- (126) T. Tsuda, Y. Chujo et T. Saegusa, *Chem. Commun.*, 1976, p. 415.
- (127) T. Tsuda et T. Saegusa, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 2561.
- (128) T. Tsuda, S.-I. Sanada, K. Ueda et T. Saegusa, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 2329.
- (129) B. R. Flynn et L. Vaska, *Chem. Commun.*, 1974, p. 703 et B. R. Flynn et L. Vaska, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 5081.
- (130) I. S. Kolomnikov, A. O. Gusev, T. S. Belopotapova, M. Kh. Grigoryan, T. V. Lysyak et M. E. Volpin, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **69**, C 10.
- (131) T. Herskovitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 2391.
- (132) R. J. Crutchley, J. Powell, R. Faggianni et C. J. L. Lock, *Inorg. Chim. Acta*, 1977, **24**, L 15.
- (133) I. S. Kolomnikov, T. S. Lobeveva, V. V. Gorbachevskaya, G. G. Aleksandrov, Yu. T. Struchlov et M. E. Volpin, *Chem. Commun.*, 1970, p. 411.
- (134) A. D. English et T. Herskovitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 1648.
- (135) Ref. 18 page 1028.
- (136) Réf. 18 page 1459.
- (137) B. A. Sexton et G. A. Somorjai, *J. Catalysis*, 1977, **46**, 167.
- (138) M. E. Dry, *Informations Chimie*, 1977, **164**, 133.
- (139) P. J. Lunde et F. L. Kester, *J. Catal.*, 1973, **30**, 428.
- (140) F. S. Karn, J. F. Schultz and R. B. Anderson, *Ind. Eng. Chem. Ind. Res. Develop.*, 1965, **4**, 265.
- (141) A. Ya. Rozovskii, Yu. B. Kagan, G. I. Lin, E. V. Slivinskii, S. M. Loktev, L. G. Liberov et A. N. Bashkirov, *Kinet. i. Katal.*, 1976, **17**, 1314.
- (142) Yu. B. Kagan, L. G. Liberov, E. V. Slivinski, S. M. Loktev, G. I. Lin, A. Ta. Rozovskii et A. N. Bashkirov *Doklady, Akad. Nauk, SSSR*, 1975, **221**, 1093.
- (143) M. E. Dry, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1976, **15**, 282.
- (144) A. Immirzi et A. Musco, *Inorg. Chim. Acta*, 1977, **22**, L 35.
- (145) I. S. Kolomnikov, T. S. Lobeveva et M. E. Volpin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 1970, **11**, 2650.
- (146) S. Komiya et A. Yamamoto, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **46**, C 58.
- (147) A. I. Gusev, G. G. Aleksandrov et Yu. T. Struchkov, *Zhur. Strukt. Khimii*, 1973, **14**, 685.
- (148) I. S. Kolomnikov, A. I. Gusev, G. G. Aleksandrov, T. S. Lobeveva, Yu. T. Struchkov et M. E. Volpin, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **59**, 349.
- (149) T. V. Ashworth et E. Singleton, *Chem. Commun.*, 1976, 204.
- (150) T. V. Ashworth, M. Nolte et E. Singleton, *J. Organometal. Chem.*, 1976, **121**, C 57.
- (151) V. D. Bianco, S. Doronzo et M. Rossi, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **35**, 337.
- (152) G. La Monica, S. Ceinini, F. Porta et M. Pizzotti, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1976, p. 1777.
- (153) L. S. Pu, A. Yamamoto et S. Ikeda, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 3896.
- (154) A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai et T. Kuse, *Chem. Commun.*, 1968, p. 981.
- (155) G. Speier, A. Simon et L. Marko, *Acta Chem. Acad. Scien. Hung.*, 1977, **92**, 169.
- (156) I. S. Kolomnikov, G. Stepovska, S. Tyrlik et M. E. Volpin, *Zh. Obshch Khim.*, 1972, **42**, 1652.
- (157) M. E. Volpin, *Pure Appl. Chem.*, 1972, **30**, 607.
- (158) M. E. Volpin et I. S. Kolomnikov, *Pure Appl. Chem.*, 1973, **33**, 567.
- (159) T. Saegusa, T. Tsuda, K. Isayama, *J. Org. Chem.*, 1970, **35**, 2976.
- (160) M. Aresta, C. F. Nobile, V. C. Albano, E. Forni et M. Manassero, *Chem. Commun.*, 1975, p. 636.
- (161) P. W. Jolly, K. Jones, C. Kruger et Y. H. Tsay, *J. Organometal. Chem.*, 1971, **33**, 109.
- (162) T. Herskovitz et L. J. Guggenberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 1615.
- (163) M. Aresta et C. F. Nobile, *Inorg. Chim. Acta*, 1977, **24**, L 49.
- (164) J. Chatt, M. Kubota, G. J. Leigh, F. C. March, R. Mason et D. J. Yarrow, *Chem. Commun.*, 1974, p. 1033.
- (165) F. Cariati, R. Mason, G. B. Robertson et R. Ugo, *Chem. Commun.*, 1967, p. 408.
- (166) I. S. Kolomnikov, T. S. Belopotapova, T. V. Lysyak et M. E. Volpin, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **67**, C 25.
- (167) M. E. Volpin, I. S. Kolomnikov, T. S. Lobeveva, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 1969, **9**, 2084.
- (168) M. W. Farlow et H. Adkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2222.
- (169) P. Haynes, L. H. Slauch and J. F. Kohnle, *Tetr. Lett.*, 1970, p. 365.
- (170) Y. Inoue, Y. Sasaki et H. Hashimoto, *Chem. Commun.*, 1975, p. 718.
- (171) I. S. Kolomnikov, T. S. Lobeveva et M. E. Volpin, *Izvest Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim.*, 1972, p. 2329.
- (172) B. Jezowska-Trzebiatowska et P. Sobota, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **76**, 43.
- (173) B. Jezowska-Trzebiatowska et P. Sobota, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **80**, C 27.
- (174) U.S.P. 3025305.
- (175) U.S.P. 3721714.
- (176) U.S.P. 3822271.
- (177) Ger. Offen 2251553.
- (178) Ital. Pat. 875 730.
- (179) Ger. Offen 2250522.
- (180) A. W. B. Aylmer-Kelly, A. Bewick, P. R. Cantrill et A. M. Tuxford, *Far. Discuss. Chem. Soc.*, 1973, **56**, 96.
- (181) Ger. Offen 2301032.
- (182) D. A. Tyssee, J. H. Wagenknecht, M. M. Baizer et J. L. Churma, *Tetr. Lett.*, 1972, **47**, 4809.
- (183) U.S.P. 2422631.
- (184) Ger. 539 990.
- (185) Ger. Offen 2415902.
- (186) Brit. P. 226 248 ; U.S.P. 1916041 ; U.S.P. 1704965.
- (187) S. Naito, O. Ogawa, M. Ichikawa et K. Tamaru, *Chem. Commun.*, 1972, p. 1266.
- (188) T. Ito, T. Kokubo, T. Yamamoto, A. Yamamoto et S. Ikeda, *Chem. Commun.*, 1974, p. 136.
- (189) T. Ito et A. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1975, p. 1398.
- (190) H. Felkin et P. J. Knowles, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **37**, C 14.
- (191) R. A. Forder, M. L. H. Green, R. F. Mackenzie, J. S. Poland et K. Prout, *Chem. Commun.*, 1973, p. 426.
- (192) P. Svoboda, T. S. Belopotapova et J. Hetflejs, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **65**, C 37.
- (193) P. Svoboda et J. Hetflejs, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1975, **40**, 1746.
- (194) T. Tsuda, S. Sanada et T. Saegusa, *J. Organometal. Chem.*, 1976, **116**, C 10.