

N° d'ordre 54

50.376
1966
11

50376
1966
11

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ
DE LILLE

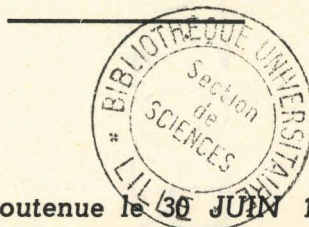
pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3^{me} CYCLE

PAR

LIONEL BOVE

SYNTHÈSE ET ISOMÉRISATION DES MÉTHYL - 3 PENTÈNES et des n HEXÈNES



Thèse soutenue le 30 JUN 1966.
devant la Commission d'examen.

Président : Monsieur J. E. GERMAIN

Examineurs { Monsieur M. BLANCHARD
Monsieur R. MAUREL

UNIVERSITE de LILLE
FACULTE des SCIENCES

DOYENS HONORAIRES :

MM. PRUVOST, LEFEBVRE, PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. ARNOULT, BEGHIN, CAU, CHAPELON, CHAUDRON,
CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY,
GERMAIN, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG,
Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT,
PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU,
ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY, KAMPE de FERLET.

DOYEN :

Monsieur TILLIEU, Professeur de Physique

ASSESSEURS :

MM. DURCHON Professeur de Zoologie
HEUBEL Professeur de Chimie Minérale

PROFESSEURS :

MM. BACCHUS Astronomie Calcul Numérique
BECART Physique
BERKER Mécanique des Fluides
BLOCH Psychophysiologie
BONNEMAN-BEMIA Chimie et Physico-Chimie Industrielles
BONTE Géologie appliquée
BOUGHON Mathématiques
BOUISSET Physiologie animale
BOURIQUET Botanique
CELET Géologie
CORSIN Paléobotanique
DECUYPER Mathématiques
DEDEKER Professeur associé de Mathématiques
DEFRETIN Biologie Marine
DEHORS Physique Industrielle
DELATTRE Géologie
DELEAU Géologie
DELHAYE Chimie Minérale
DESCOMBES Calcul différentiel et intégral
GABILLARD Radioélectricité et Electronique
GERMAIN Chimie Générale et Chimie Organique
GLACET Chimie
GONTIER Mécanique des Fluides
HEIM de BALZAC Zoologie
HOCQUETTE Botanique Générale et Appliquée
LEBEGUE Botanique
Mme LEBEGUE Physique

M. LEBRUN	Radioélectricité et Electronique
Mlle LENOBLE	Physique
MM. LIEBART	Radioélectricité
LINDER	Botanique
LUCQUIN	Chimie Minérale
MARION	Chimie
Mlle MARQUET	Mathématiques
MM. MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
MAUREL	Chimie
MENESSIER	Géologie
MONTREUIL	Chimie Biologie
PARREAU	Mathématiques
PEREZ	Physique Expérimentale
PHAM MAU QUAN	Mécanique Rationnelle et Expérimentale
POUZET	Calcul Numérique
PROUVOST	Géologie
SAVARD	Chimie Générale
SCHALLER	Zoologie
SCHILTZ	Physique
Mme SCHWARTZ	Analyse Supérieure
MM. TRIDOT	Chimie
VIVIER	Biologie animale
WATERLOT	Géologie et Minéralogie
WERTHEIMER	Physique

MAITRES de CONFERENCES :

MM. BEAUFILS	Chimie appliquée
BLANCHARD	Chimie Générale
BOILLET	Physique
BUI TRONG LIEU	Mathématiques
CHASTRETTE	Chimie Générale
COMBET	Mathématiques
CONSTANT	Physique
DERCOURT	Géologie & Minéralogie
DEVRAINNE	Chimie Minérale
Mme DRAN	Chimie appliquée
MM. FOATA	Mathématiques
FOURET	Physique
GAVOÛRET	Physique
HERZ	Mathématiques
HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
LACOMBE	Mathématiques
MAËS	Physique
METTETAL	Zoologie
MONTARIOL	Chimie
MORIAMEZ	Physique
MOUVIER	Chimie
NGUYEN PHONG CHAU	Physique
PANET	Electromécanique
RAUZY	Mathématiques
SAADA	Physique

M. LEBRUN	Radioélectricité et Electronique
Mlle LENOBLE	Physique
MM. LIEBART	Radioélectricité
LINDER	Botanique
LUCQUIN	Chimie Minérale
MARION	Chimie
Mlle MARQUET	Mathématiques
MM. MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
MAUREL	Chimie
MENESSIER	Géologie
MONTREUIL	Chimie Biologie
PARREAU	Mathématiques
PEREZ	Physique Expérimentale
PHAM HAU QUAN	Mécanique Rationnelle et Expérimentale
POUZET	Calcul Numérique
PROUVOST	Géologie
SAVARD	Chimie Générale
SCHALLER	Zoologie
SCHILTZ	Physique
Mme SCHWARTZ	Analyse Supérieure
MM. TRIDOT	Chimie
VIVIER	Biologie animale
WATERLOT	Géologie et Minéralogie
WERTHEIMER	Physique

MAITRES de CONFERENCES :

MM. BEAUFILS	Chimie appliquée
BLANCHARD	Chimie Générale
BOILLET	Physique
BUI TRONG LIEU	Mathématiques
CHASTRETTE	Chimie Générale
COMBET	Mathématiques
CONSTANT	Physique
DERCOURT	Géologie & Minéralogie
DEVRAINNE	Chimie Minérale
Mme DRAN	Chimie appliquée
MM. FOATA	Mathématiques
FOURET	Physique
GAVOËRET	Physique
HERZ	Mathématiques
HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
LACOMBE	Mathématiques
MAES	Physique
METTETAL	Zoologie
MONTARIOL	Chimie
MORLAMEZ	Physique
MOUVIER	Chimie
NGUYEN PHONG CHAU	Physique
PANET	Electromécanique
RAUZY	Mathématiques
SAADA	Physique

....

A Monsieur J.E. GERMAIN,

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille,
qui m'a permis d'entrer dans son Laboratoire. Qu'il trouve
ici le témoignage de ma profonde gratitude.

A Monsieur R. MAUREL,

Professeur à la Faculté des Sciences de Poitiers,
qui a dirigé cette étude. Je lui dois une reconnaissance parti-
culière pour la sollicitude avec laquelle il m'a guidé et pour
la confiance qu'il m'a témoignée.

A Mes Parents,

avec toute ma reconnaissance.

A Ma Femme,

qui a suivi ce travail et dont
les encouragements m'ont été un
précieux soutien.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de
Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Lille.

Je remercie Monsieur le Professeur M. BLANCHARD
qui a bien voulu faire partie du Jury, de sa bienveillance
à mon égard.

Je remercie aussi mes camarades de Laboratoire
et particulièrement Messieurs L. BASSERY et M. GUISET qui
m'ont conseillé utilement. Leur amitié à tous m'a été un
encouragement.

INTRODUCTION

L'isomérisation des oléfines sur catalyseurs acides donne des mélanges souvent complexes car le squelette même de la chaîne carbonée peut être modifié..

Ainsi l'isomérisation d'un hexène conduit au mélange, difficile à analyser, des dix sept oléfines en C_6 .

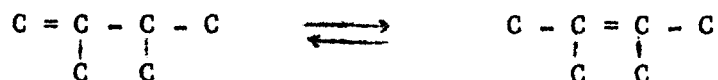
Par hydrogénation de ce mélange, on obtiendrait cinq hydrocarbures saturés seulement :

- Le diméthyl 2-2 butane	(4) Eb ₇₆₀ : 49,74°C
- Le diméthyl 2-3 butane	: 57,98°C
- Le méthyl 2 pentane	: 60,27°C
- Le méthyl 3 pentane	: 63,30°C
- L'héxane	: 68,74°C

Certains catalyseurs provoquent l'isomérisation de position de la liaison éthylénique sans changement de squelette, notamment :

- Les catalyseurs basiques tels que sodium-Alumine (5, 6, 7, 8, 9) ou le benzyl-sodium (10, 9) qui, cependant donnent des réactions secondaires de dismutation, deshydrogénation etc... (11, 9)

- Les catalyseurs métalliques comme le cobalt-alumine qui agit sans réaction parasite, s'encrasse peu, se réactive bien et présente donc une grande durée de vie (1). Deux équilibres ont ainsi été étudiés par MARCQ, celui des diméthyl 2-3 butènes (1),

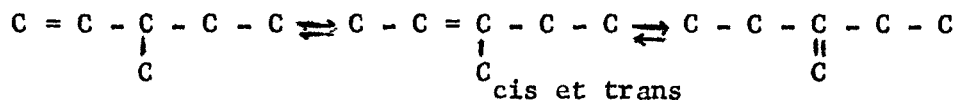


et celui des méthyl-2 pentènes (1, 2),

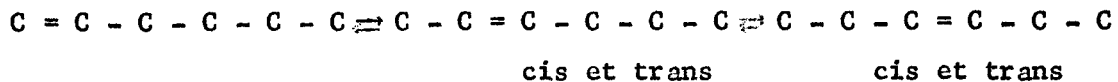


Le diméthyl 3-3 butène 1 ne se prêtant ni à l'isomérisation cis-trans, ni à l'isomérisation de position, nous nous sommes proposés de compléter cette série en étudiant les équilibres suivants :

Celui des méthyl-3 pentènes



et celui des n.hexènes



L'équilibre a été atteint à partir de chacun des isomères à l'aide d'un catalyseur Cobalt-Alumine à 5 % en Cobalt et ceci à des températures variables depuis 200°C jusqu'à 400°C de 50 en 50 degrés.

Nous avons en outre précisé la cinétique de transformation des divers isomères à 250°C sur ce catalyseur.

Notre travail comporte donc trois parties :

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

II - SYNTHÈSE ET ISOMERISATION DES METHYL-3 PENTÈNES.

III - SYNTHÈSE ET ISOMERISATION DES n. HEXÈNES.

PREMIERE PARTIE

-:-

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

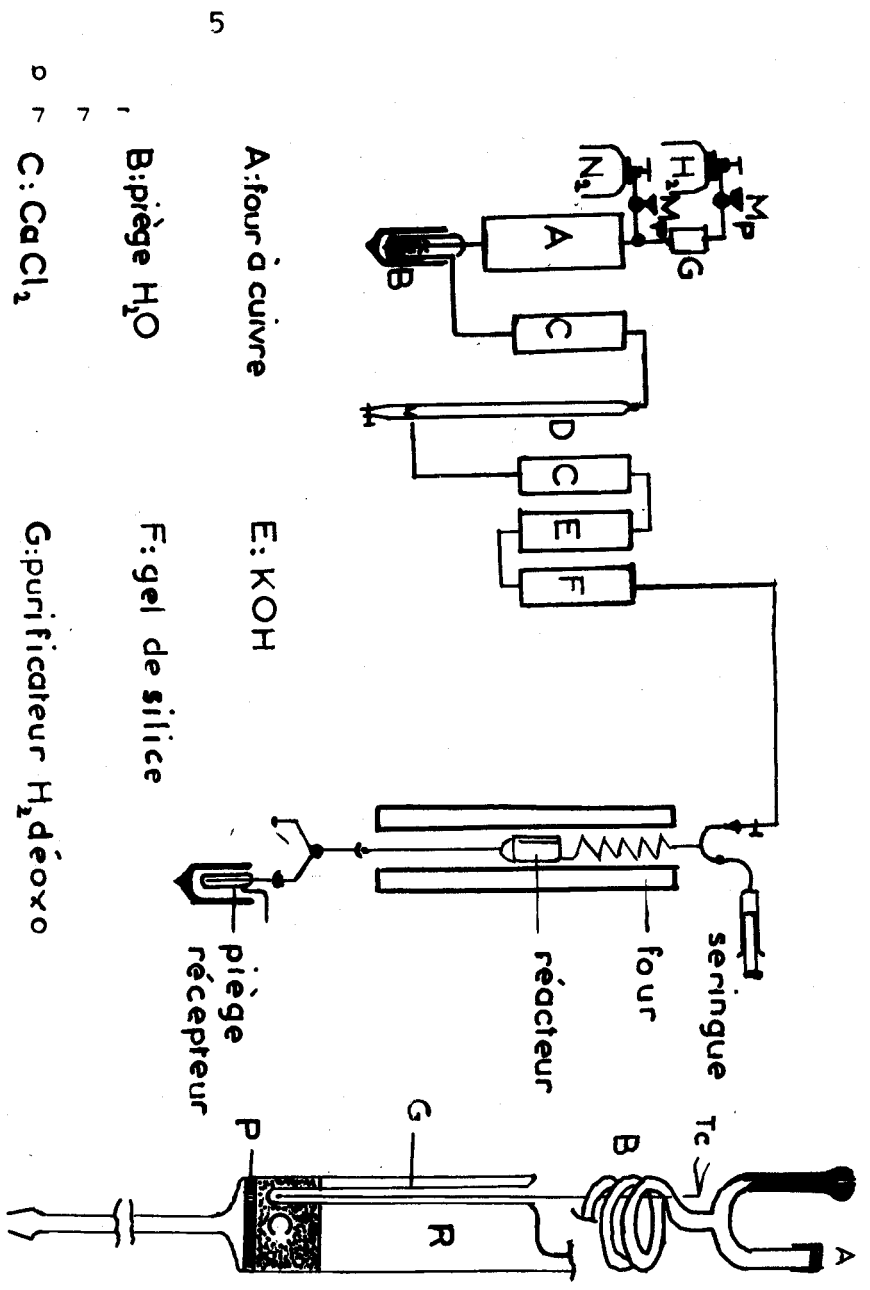
-:-:-:-:-

I-1 - MONTAGE ET FONCTIONNEMENT.

Le montage, couramment utilisé dans notre laboratoire, est représenté sur la figure 1.

Il se compose essentiellement d'un four, d'un réacteur (figure 1 bis), d'un système d'injection des produits et de circuits gazeux.

Le four est constitué de blocs de duralumin empilés et percés d'une cheminée pour glisser le réacteur. Des colliers chauffants de puissance plus grande aux extrémités donnent une plage de température constante. Le tout est isolé par du Kieselguhr tassé. Un régulateur électronique est associé à une thermorésistance placée dans la masse du four.



- A: pasilled injection
- B: prechauffage
- C: catalyseur
- R: réacteur
- G: puits thermométrique
- P: plaque filtrée
- Tc: thermocouple

Figure 1 : schéma d'installation

Figure 1 bis : réacteur

D: débitmètre à bulles Mp: manomètre pointe au

A: four à cuivre E: KOH
 B: piège H₂O F: gel de silice
 C: CaCl₂ G: purificateur H₂ déoxo

Les hydrocarbures sont introduits dans le réacteur sous forme liquide par un pousse seringue automatique BRAUN (Melsungen-Allemagne). Cet appareil est étalonné avec une seringue de 5cm³ pour les vitesses utilisées qui vont de 0,45 à 30 cm³/heure.

A la sortie du réacteur, les produits d'isomérisation sont retenus par un piège baignant dans l'acétone-carboglâce.

L'azote est débarrassé de ses traces d'oxygène par un passage sur du cuivre chauffé à 350°C dans un four auxiliaire dont le chauffage est réglé par un Simmerstat.

Puis l'azote est séché en circulant dans des tubes remplis de chlorure de calcium de potasse et de silicagel.

L'hydrogène est purifié par un purificateur catalytique "Déoxo" et séché sur la même batterie de desséchants que l'azote.

I-2 - LE CATALYSEUR.

a) Préparation

Le catalyseur $\text{Co} - \text{Al}_2 \text{O}_3$ est préparé en déposant sur l'alumine, par imprégnation, du nitrate de cobalt qui est ensuite décomposé et réduit.

On dissout 50 g. de $\text{Co} (\text{NO}_3)_3, 6 \text{H}_2\text{O}$ (10 g. de Co métal) dans 200 g. d'eau bidistillée. On ajoute 190 g. d'alumine Pechiney activée A (stock P.F., aire spécifique $350 \text{ m}^2/\text{g}.$) en poudre 20-21 Afnor.

Après évaporation lente de l'eau sur bain de sable et sous agitation, l'alumine imprégnée est mise à l'étuve à 200°C pendant 15 heures. La poudre est alors noire.

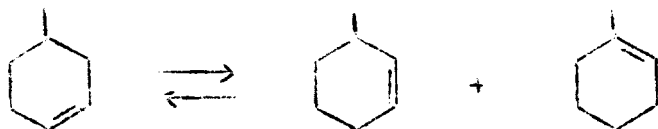
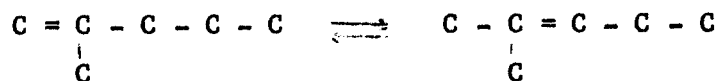
Une fraction est réduite dans le four par traitement à l'hydrogène à 515°C pendant 8 heures. On obtient 15 g. de catalyseur utilisable (Co- B- 19) contenant 750 mg de cobalt.

b) Essais d'activité

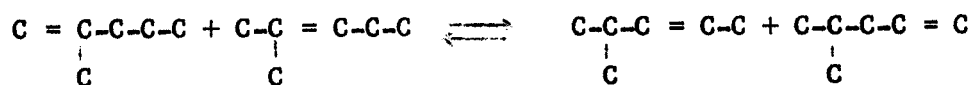
Après la première réduction, ou entre deux expériences d'isomérisation, il importe de s'assurer que le catalyseur est actif ; surtout lorsque le mélange injecté est proche de l'équilibre et que le passage sur le catalyseur ne modifie pas sa composition.

Nous n'avons pas mesuré de façon précise l'activité du catalyseur, mais seulement cherché à l'apprécier qualitativement

par le taux de transformation obtenu dans les réaction suivantes :



et



Ces diverses réactions ont déjà été étudiées par M. GUISET (2). Nous connaissons le taux de transformation à l'équilibre : 73 % pour la première, 82 % pour la deuxième et 20 % pour la troisième et nous savons que la première est la plus facile et la dernière la plus lente.

Ainsi pour un catalyseur donné, en choisissant judicieusement la réaction test, la vitesse d'injection et, s'il le faut, la température, on peut obtenir un taux de transformation non nul et inférieur au taux d'équilibre, qui permet de vérifier si l'activité du catalyseur reste constante.

I-3 - ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DES PRODUITS.

a) Appareillage

Après chaque injection le catalysat recueilli est analysé par chromatographie en phase gaz. On utilise un appareil Perkin-Elmer F 20, à détection par ionisation de flamme, équipé d'une colonne capillaire de squalane de 50 m de longueur et de 0,5 mm de diamètre intérieur. Le gaz éluant est l'azote. Pour analyser un mélange de méthyl 3 pentènes la colonne est portée à 40°C et la pression d'azote à 0,4 Kg/cm². Pour un mélange de n.hexènes les conditions sont un peu plus sévères : 35°C pour la colonne et 0,35 Kg/cm² de pression du gaz éluant. Dans tous les cas, les injections chromatographiques sont de 0,2 µ l.

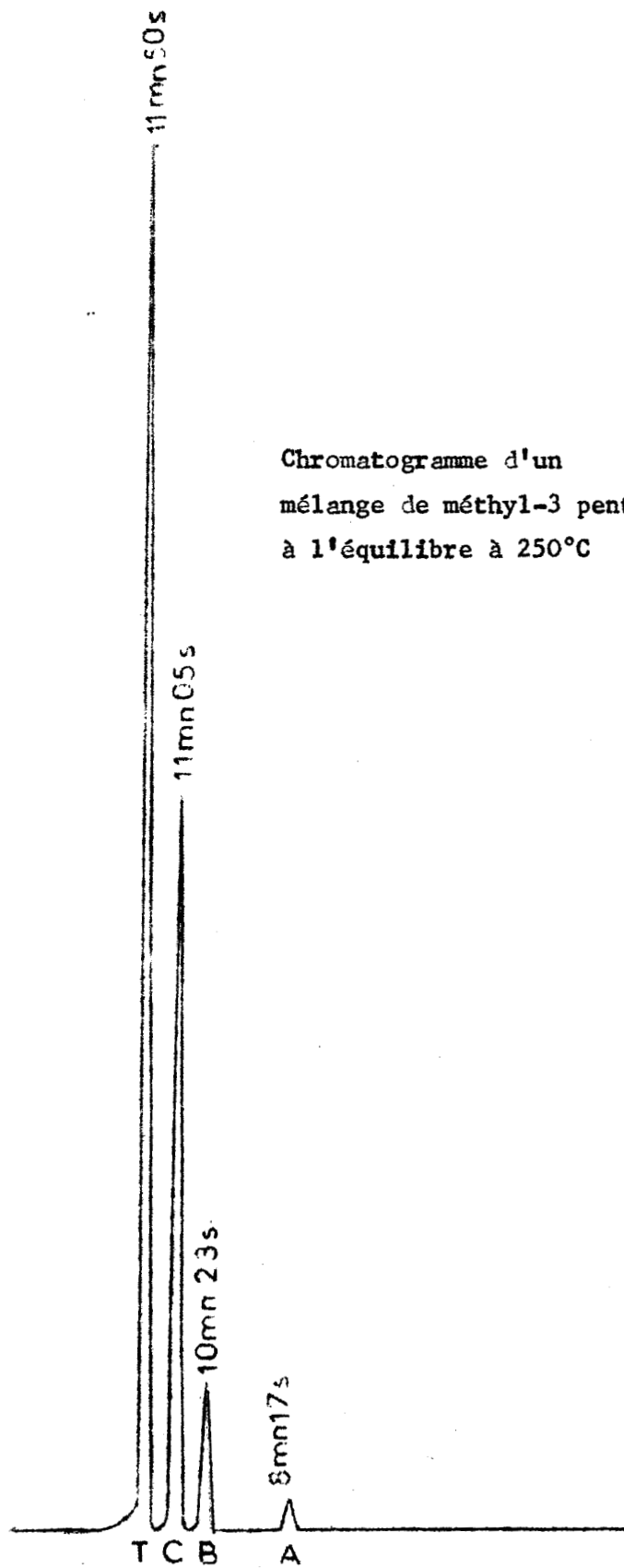
b) Analyse qualitative

Dans les conditions précitées, le chromatogramme d'un mélange de méthyl-3 pentènes présente 4 pics nettement séparés (figure 2). Chaque pic peut-être facilement identifié par addition au mélange chromatographié de tel ou tel isomère : la hauteur du pic correspondant augmente.

Les hexènes sont moins bien séparés sur colonne de squalane que les méthyl-3 pentènes (figure 2.b). De plus les deux hénènes 3 cis et trans ne donnent qu'un pic (voir IV - 1).

c) Analyse quantitative

Le dosage de chaque constituant d'un mélange est fait d'après le chromatogramme correspondant.



Chromatogramme d'un
mélange de méthyl-3 pentènes
à l'équilibre à 250°C

Figure 2

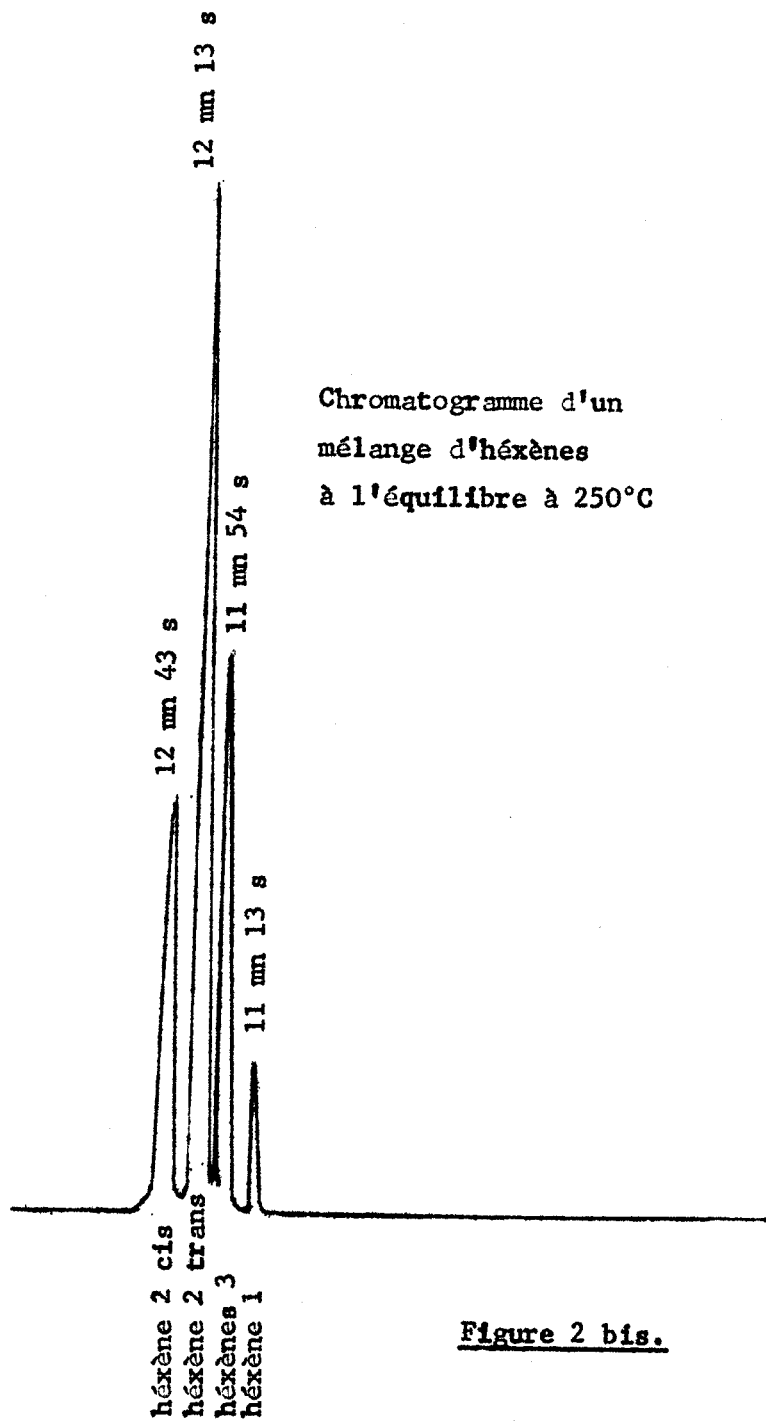


Figure 2 bis.



Le pourcentage est calculé d'après la hauteur relative des pics en se référant à une courbe d'étalonnage de l'appareil dans ses conditions d'utilisation. En effet, pour permettre le calcul, la hauteur du pic correspondant à tel isomère doit être affecté d'un coefficient correctif k_1 qui n'est égal à 1 que pour le produit de référence. Ces coefficients doivent donc d'abord être calculés à partir de mélanges étalons.

A cet effet, nous préparons par pesée des mélanges de composition différente connue. Par exemple, dans la série des méthyl-3 pentènes, nous prendrons le méthyl-3 pentène-2 trans (T) comme produit de référence ; $k_T = 1$. Nous préparons 5 étalons contenant "T" et du méthyl-3 pentène-1 ("A"). Traçons la courbe de

$$\log \frac{\text{masse "A"}}{\text{masse "T"}} \text{ en fonction de } \log \frac{\text{hauteur du pic "A"}}{\text{hauteur du pic "T"}}$$

On obtient une droite de pente 1 dont le coefficient k_A est indépendant de la hauteur du pic A. L'ordonnée à l'origine donne alors $\log.k_A$; ($k_A = 0,6$).

De la même façon, nous faisons 5 étalons du mélange "B" (méthylène-3, pentane) et "T" et la droite

$$\log \frac{\text{masse "B"}}{\text{masse "T"}} = \log \frac{\text{hauteur du pic "B"}}{\text{hauteur du pic "T"}}$$

de pente 1 donne $\log k_B$ d'où $k_B = 0,776$.

Le méthyl-3 pentène-2 cis ("C") n'ayant pas été préparé en quantité suffisante, le coefficient k_C a été déduit par interpolation de la façon suivante : on trace la courbe donnant les coefficients k_A , k_B , k_T en fonction du temps de rétention, la projection orthogonale du point correspondant à "C" donne $k_C = 0,87$. Un étalonnage semblable est fait pour la série de n.hexènes en prenant l'he-

xène-2 trans pour référence. On trouve alors $k_{\text{hex.1}} = 0,955$;
 $k_{\text{hex.3}} = 0,98$ et $k_{\text{hex.2 cis}} = 1,07$.

II - SYNTHESE ET ISOMERISATION DANS LA SERIE DES METHYL-3 PENTENES.

-:-:-:-:-

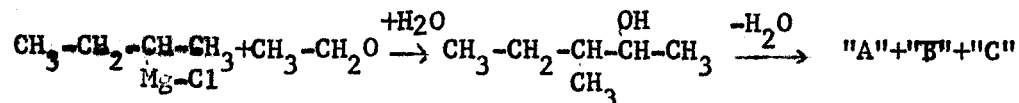
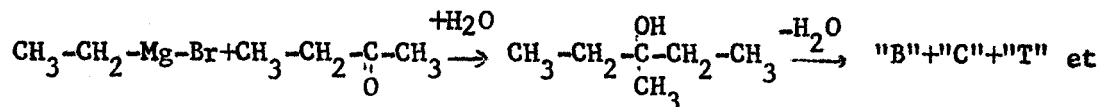
II-1 - SYNTHESE DES METHYL-3 PENTENES.

Les 4 oléfines dont le squelette est celui du méthyl-3 pentane ont les constantes suivantes (4) :

"A"	$\begin{array}{c} \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	Eb ₇₆₀	54,178°C
"B"	$\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	Eb ₇₆₀	64,682°C
"C"	$\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	cis Eb ₇₆₀	67,702°C
"T"	$\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	trans Eb ₇₆₀	70,438°C

Les points d'ébullition montrent qu'on doit pouvoir séparer le mélange par distillation à l'aide d'une colonne puissante. Nous n'avons pas cherché à préparer ces isomères purs mais

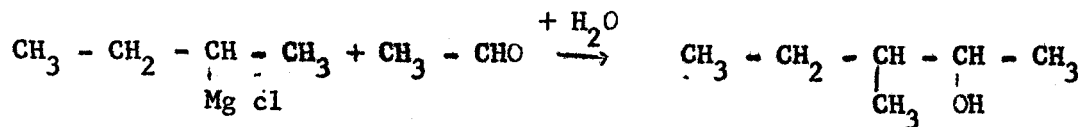
nous les avons isolés de mélanges ternaires obtenus par les réactions suivantes :



Par distillation systématique sur colonne Podbielniak "mini-cal", nous avons obtenu "A" pur très facilement, "B" et "T" plus difficilement, mais "C" a dû être isolé, en faible quantité, par chromatographie préparative (Autoprep modèle Aerograph 700). L'appareil est équipé d'une colonne de squalane (l=20 pieds, $\phi = 3/8$ de pouce) portée à 50°C. Le débit d'hydrogène (gaz éluant) est de 20 cm³/seconde et les injections de 0,1 cm³. La séparation de "B", "C" et "T" est alors satisfaisante.

a) Partie expérimentale

Préparation du méthyl-3 pentanol-2 :



Dans un tricol de 5 l, on prépare le magnésien du chloro-2 butane à partir de 101 g. de Magnésium (4,15 at.g.) et de 370 g. de dérivé halogéné (4 moles) dans 2 l d'éther anhydre. On ajoute alors goutte à goutte 180 g. d'acétaldéhyde (4,1 moles). Le composé d'addition est hydrolysé par un mélange glace-acide sulfurique concentré R.P. à 13 % en poids d'acide.

Cette opération est recommencée trois fois. Une partie de l'alcool est distillée pour obtenir un échantillon :

Eb.	: 134°C	Litt.		Eb.760	= 134,32°C
n ²⁰	: 1,420	(3)		n ²⁰ _D	= 1,4205

Le reste est directement acétylé, après évaporation de l'éther, par ébullition pendant 15 heures avec 3 moles par mole d'anhydride acétique. Après lavage et neutralisation à l'eau bicarbonatée, la couche supérieure séchée et distillée à 151°5 sous pression atmosphérique fournit 1024 g. d'acétate pur. Le rendement par rapport au chloro-2 butane de départ est de 60 %.

b) Mélange "A" + "C" + "T"

Par pyrolyse à 480°C dans un réacteur garni de laine de verre, (HLSV = 0,7), l'acétate donne une phase organique qui est neutralisée à l'eau bicarbonatée, lavée et séchée sur sulfate de magnésium anhydre. On en extrait, par distillation, un mélange de 500 g. d'oléfines (rendement de la pyrolyse 83 %) composé d'environ :

63 % de "A"

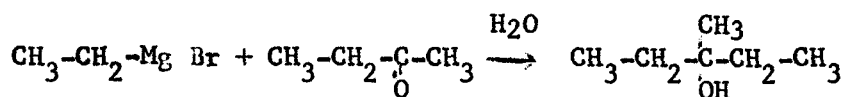
15 % de "C"

22 % de "T"

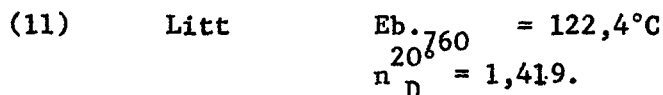
La distillation sur colonne Podbielniak "mini-cal" donne 315 g. de "A" pur.

c) Synthèse du méthyl-3 pentanol-3

Nous additionnons 288 g. de butanone-2 (4 moles) au bromure d'éthyl magnésium formé dans 1 200 cm³ d'éther anhydre par 120 g. de Magnésium (4,9 at.g.) et 436 g de bromure d'éthyle (4 moles). Le composé obtenu est hydrolysé par un mélange glace-chlorure d'ammonium à 25 % en NH₄ cl.



La phase organique est décantée, lavée et séchée sur sulfate de magnésium anhydre. On distille cette phase étherée sous pression atmosphérique avec un grain de potasse. On obtient 1085 g. d'alcool bouillant à 122°C et d'indice n²⁰ = 1,419.



Nous avons répété 3 fois cette synthèse dont le rendement moyen a été de 68 %.

e) Préparation de mélange "B" + "C" + "T"

Divers essais ont montré que le méthyl-3 pentanol-3 se déshydrate facilement sur alumine en grains de Péchiney (Ø 3 à 5 mm). L'oléfine la plus difficile à obtenir est "B". Nous avons donc choisi les conditions de déshydratation donnant le plus de "B" soit :

T = 225°C sur 25 g d'alumine
HLSV = 0,5

926 g. d'alcool deshydraté dans ces conditions ont fourni 623 g. d'hydrocarbures éthyléniques (rendement 83 %) dont la composition est la suivante :

"B"	20 %
"C"	30 %
"T"	50 %.

La distillation de ce mélange sur colonne Podbielniak ne nous a permis d'extraire, après une cinquantaine de tours de distillation, que :

9 g. de "B" pur à 98 %

87 g. de "T" pur.

"C" dont le point d'ébullition est intermédiaire entre celui de "B" et celui de "T", a dû être préparé par chromatographie préparative (II-4).

A partir de 28 g. d'un mélange enrichi à environ 50 % de "C", nous avons obtenu 11 g. de méthyl-3 pentène-2 cis pur.

II-2 - DETERMINATION DES EQUILIBRES DANS LA SERIE DES METHYL-3
PENTENES.

a) Mode opératoire

Nous avons toujours suivi le même processus qui sera détaillé ici sur l'exemple des méthyl-3 pentènes à 250°C.

Le catalyseur (Co-B-19) est constitué de 15 g. de $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ à 5 % soit 750 mg de Co. 5 cm^3 de l'un des isomères "A", "B", "C" ou "T", pur, sont injectés à la vitesse de 4,5 cm^3 /heure. Dès que l'injection est terminée, on balâie le réacteur à l'azote ; on recueille alors le catalysat, on l'analyse et on recommence.

Ces opérations sont répétées jusqu'à ce que la composition du mélange n'évolue plus. On vérifie de temps à autre (voir I-2, b) que le catalyseur est toujours actif, en injectant du méthyl-4 cyclohexène à 4,5 cm^3 /heure à 250°C. Si l'activité a trop baissé, on régénère le catalyseur par chauffage sous hydrogène à 520°C pendant la nuit.

b) Résultats

A 250°C, nous avons obtenu les résultats consignés dans les tableaux 1 à 4 et reportés sur les figures 3, 4, 5 et 6.

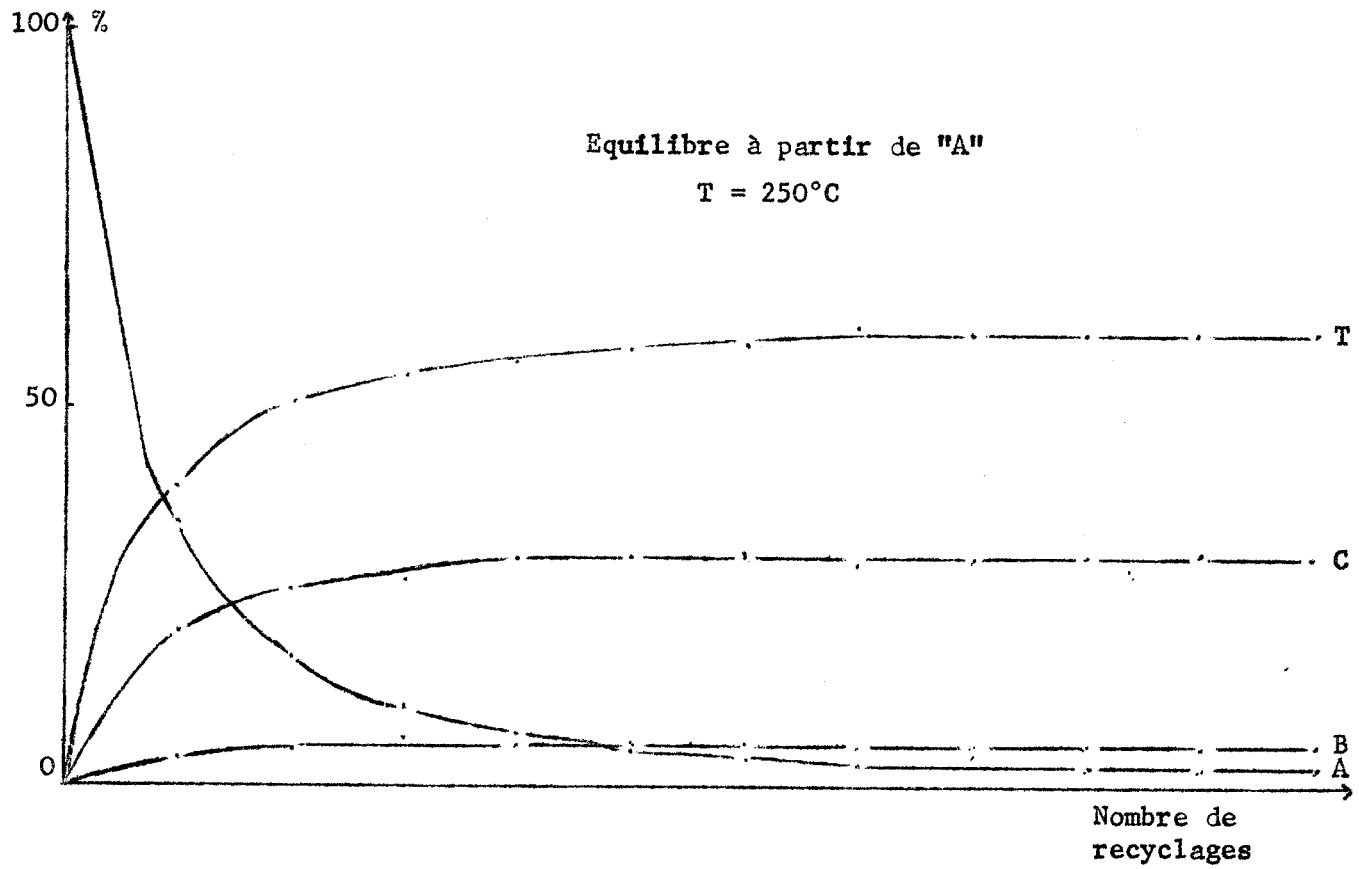


Figure 3.

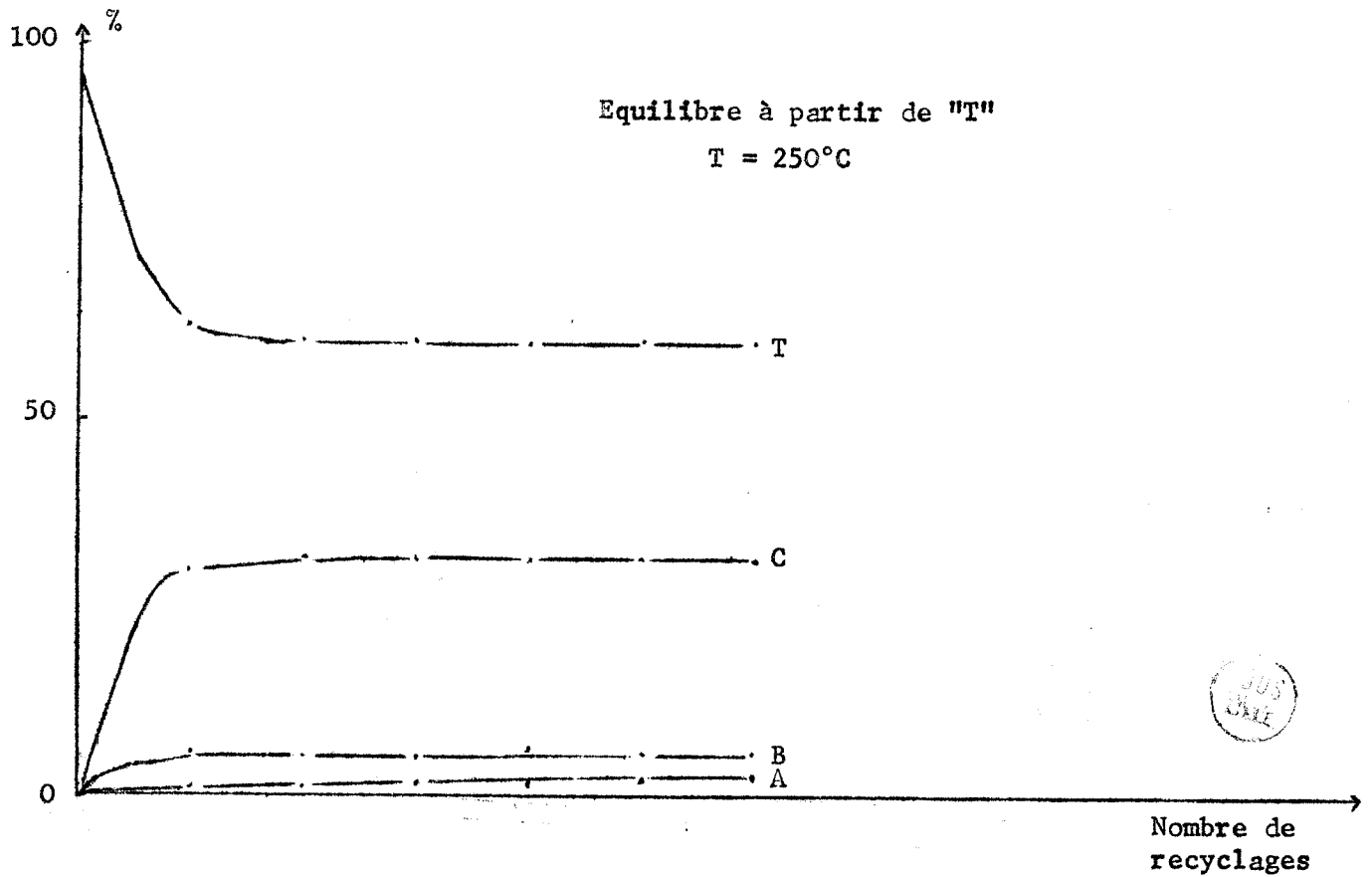


Figure 4.



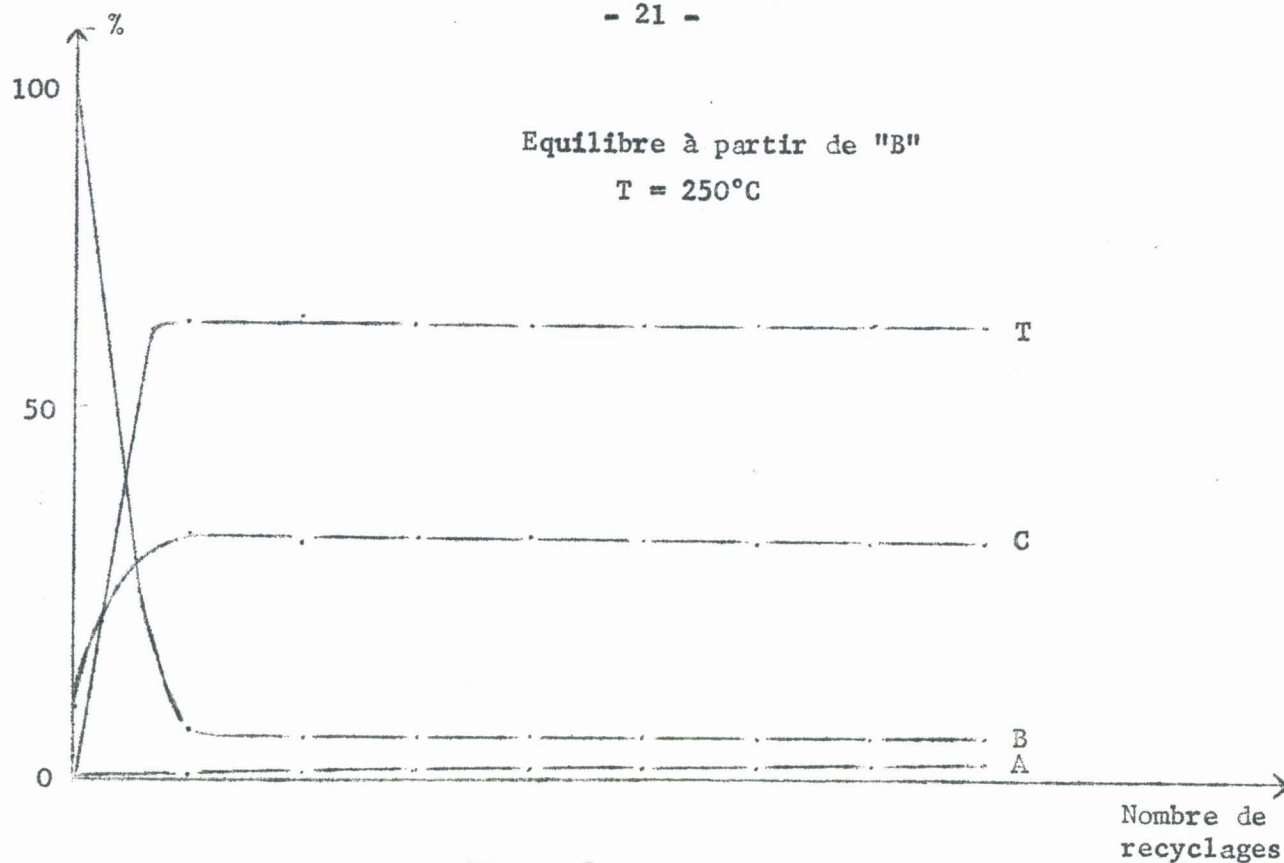


Figure 5.

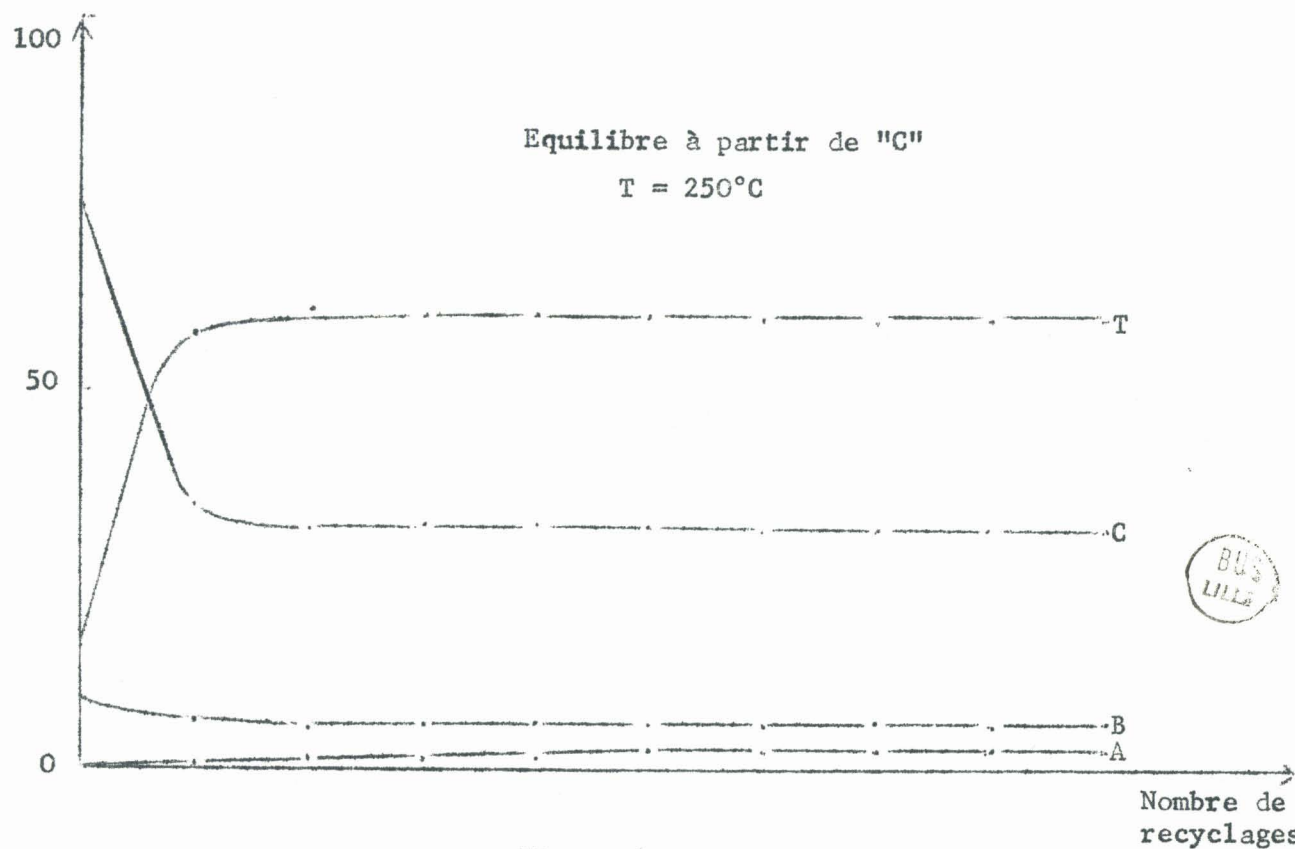


Figure 6.




	"A"	"B"	"C"	"T"	Taux de transformation de 
	%	%	%	%	
essai d'activité					41 %
1er passage	35,2	4	20,8	40	
2ème passage	17,1	5,2	26,7	51	
essai d'activité					40 %
3ème passage	11	6,8	27,7	54,5	
4ème passage	7,6	5,4	30,4	56,6	
essai d'activité					38,2 %
5ème passage	5,3	5,9	30,7	58,1	
6ème passage	4	6,2	30,7	59,1	
essai d'activité					32,3 %
7ème passage	3,1	5,6	29,8	61,5	
8ème passage	4,1	5,5	30,2	60,2	
9ème passage	2,8	5,8	31	60,4	
essai d'activité					32,3 %
10ème passage	2,8	5,9	31	60,3	
11ème passage	2,5	6	31	60,5	

Tableau 1 : Equilibre à partir de A.


	"A"	"B"	"C"	"T"	Taux de transformation de 
	%	%	%	%	
essai d'activité					34 %
1er passage	1	5,7	30,3	63	
2ème passage	1,4	5,6	32	61	
3ème passage	1,9	5,8	31,8	60,5	
4ème passage	2,0	5,9	31,7	60,4	
essai d'activité					30 %
5ème passage	2,2	6	31,6	60,2	
6ème passage	2,2	5,7	31,6	60,5	
essai d'activité					32 %

Tableau 2 : Equilibre à partir de "T".


	"A"	"B"	"C"	"T"	Taux de transformation de 
	%	%	%	%	
essai d'activité					32 %
mélange de départ:		90,5	9,5		
1er passage	0,48	6,32	32,5	60,7	
2ème passage	1	5,9	31,9	61,2	
essai d'activité					29 %
3ème passage	1,4	5,7	32	60,9	
4ème passage	1,6	6	32,2	60,2	
5ème passage	1,8	5,8	32	60,4	
essai d'activité					29 %
6ème passage	2	5,8	31,9	60,3	
7ème passage	2	5,8	32	60,2	
8ème passage	2,1	5,9	31,7	60,3	
essai d'activité					23 %

Tableau 3 : Equilibre à partir de "B".


	A	B	C	T	Taux de transfor- mation de 
	%	%	%	%	
essai d'activité					28 %
mélange initial		9,3	74,2	16,5	
1er passage	0,8	6,3	35,2	57,7	
2ème passage	1,2	5,8	32	61	
3ème passage	1,7	6,1	32,2	60	
essai d'activité					31 %
4ème passage	1,7	6	32,3	60	
5ème passage	2,1	6,1	32	59,8	
6ème passage	2,2	6,1	31,8	59,8	
essai d'activité					30 %
7ème passage	2,4	6,1	31,8	59,7	
8ème passage	2,4	6	31,9	59,7	
9ème passage	2,5	6	31,7	59,8	
essai d'activité					26,5 %

Tableau 4 : Equilibre à partir de "C".

L'équilibre est dûment établi à 250°C puisqu'il a été atteint de part et d'autre pour chacun des 4 isomères.

	% A	% B	% C	% T
A partir de A	2,46	5,94	31	60,5
A partir de B	2,2	5,7	31,6	60,5
A partir de C	2,1	5,9	31,7	60,3
A partir de T	2,5	6	31,7	59,8
Valeur moyenne	2,3	5,9	31,5	60,2

Tableau 5 : Rappel des valeurs trouvées.

Les quatre expériences ont donné des résultats extrêmement proches.

Le faible écart peut-être attribué à l'imprécision de l'analyse chromatographique.

Le catalyseur s'est montré stable. En effet, initialement le taux de transformation du méthyl-4 cyclohexène était de 41 %, il descend à 26 % après plusieurs dizaines d'heures de travail.

Le méthyl-3 pentène-1 étant plus lent à s'isomériser, il faut augmenter le temps de contact ; on observe alors une isomérisation de squelette non négligeable (11 % à la fin de l'expérience). Il s'agit surtout de méthyl-4 pentène-2 trans, de méthyl-2 pentène-1, de méthyl-2 pentène-2. Dans le cas de B, C et T, cette isomérisation ne dépasse pas 3 %. Nous n'en avons pas tenu compte dans le calcul des pourcentages donnés.

c) Déplacement de l'équilibre en fonction de la température.

Pour déterminer l'équilibre, il n'est pas nécessaire de partir des isomères purs dont la préparation est laborieuse.

Nous avons utilisé les deux mélanges suivants :

1er : 90,4 % de T et 9,6 % de C

2ème : 8,5 % de A ; 51,7 % de B ; 38,8 % de C ; et 1 % de T.

dont l'isomérisation permet d'encadrer la valeur d'équilibre pour chacun des 4 constituants.

Le catalyseur est toujours Co - B.19 contenant 750 mg. de Cobalt (voir I-2 - a).

Les injections sont faites à des vitesses décroissantes pour atteindre rapidement l'équilibre.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 6.

(T en °C :	Mélange de départ :	A :	B :	C :	T :
(150 :	1er :	0,85 :	3,95 :	31,4 :	63,8)
(:	2ème :	1,4 :	4,1 :	31,4 :	63,1)
(200 :	1er :	1,8 :	4,7 :	31,3 :	62,2)
(:	2ème :	1,95 :	4,75 :	31,3 :	62,0)
(250 :	:	2,2 :	5,7 :	31,6 :	60,5)
(300 :	1er :	3,3 :	6,6 :	30,8 :	59,3)
(:	2ème :	3,2 :	6,5 :	30,7 :	59,6)
(350 :	1er :	4,3 :	7,7 :	30,3 :	57,7)
(:	2ème :	4,5 :	7,8 :	30,5 :	57,2)
(400 :	1er :	5,75 :	8,75 :	30,2 :	55,3)
(:	2ème :	5,7 :	9,6 :	30,1 :	54,6)

TABLEAU N° 6.

Il est intéressant de comparer nos résultats aux valeurs théoriques, calculables par interpolation d'après les tables des fonctions thermodynamiques des hydrocarbures (4), tableau 7 et figure 7.

T °C	A %	B %	C %	T %
150	0,17	5,84	37,5	56,2
200	0,67	7,2	37,0	55,5
250	2,2	8,6	35,7	53,6
300	3,37	9,75	35,1	52,7
350	4,4	10,6	34,0	51,0
400	7,0	11,7	32,5	48,7

TABLEAU N° 7.

Des écarts, tels ceux que nous constatons, entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales ont été souvent signalés (1-12-13).

La variation de l'équilibre avec la température nous donne l'enthalpie des réactions :

$$\Delta G^\circ = - R T \text{ Log } K = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\text{Log } k = - \frac{\Delta H^\circ}{R T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Pour la réaction "C" \longrightarrow nous résumons les valeurs théoriques à 127 - 227 et 327°C et les valeurs expérimentales calculées d'après la figure 7:

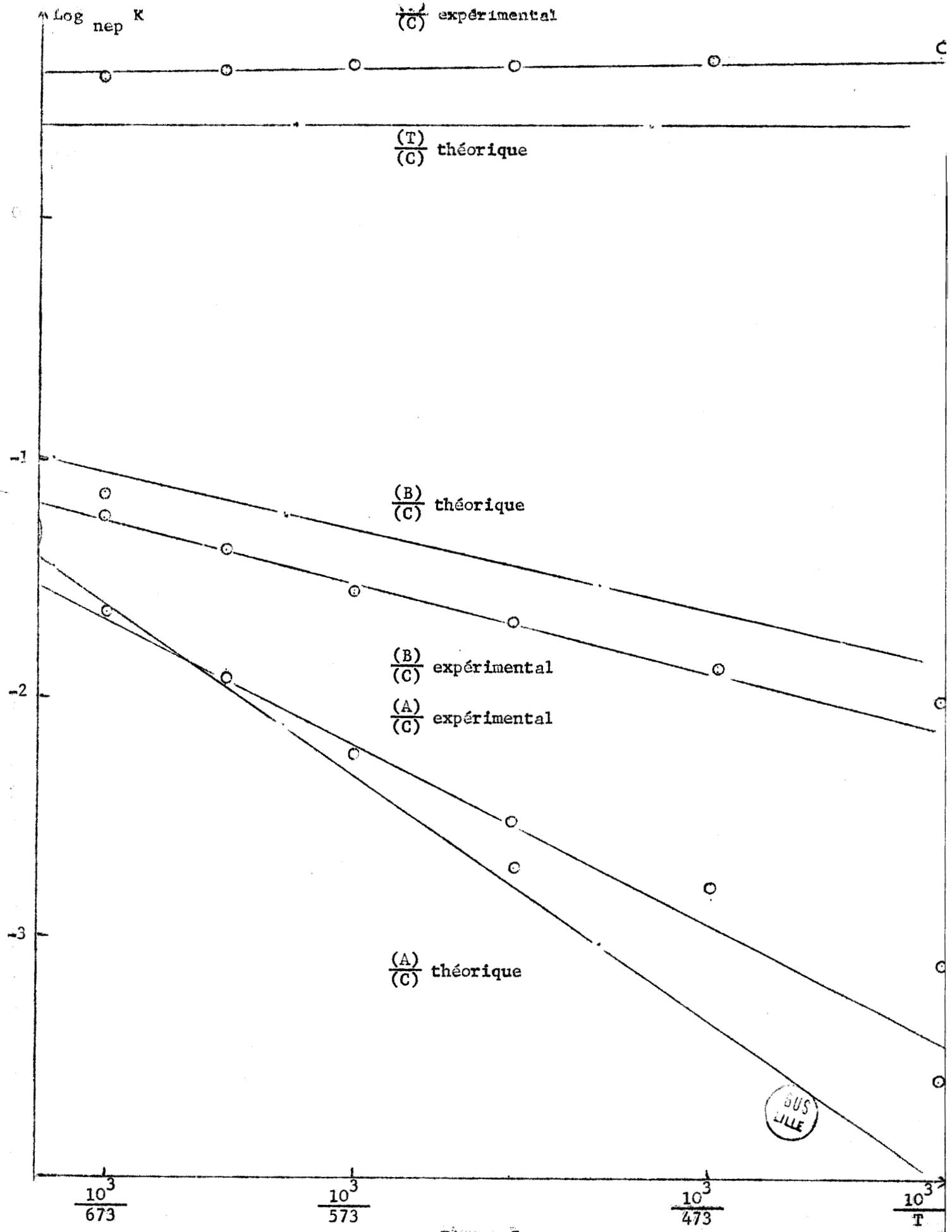


Figure 7.

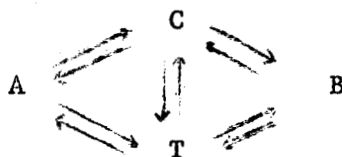
	ΔH° théorique			ΔH° expérimental
Réaction	127°C	227°C	327°C	
C → A	3,7 Kcal/mole	4,3 Kcal/mole	5 Kcal/mole	4,36 Kcal/mole
C → B	1,5 Kcal/mole	1,7 Kcal/mole	1,9 Kcal/mole	1,98 Kcal/mole
C → T	0 Kcal/mole	0 Kcal/mole	0 Kcal/mole	-0,12 Kcal/mole

Tableau 3 : Valeurs des ΔH° .

On admet généralement que les oléfines les plus substituées sont les isomères les plus stables (14-15) à basse température, ce qui se vérifie ici avec "C" et "T" favorisés dans l'équilibre à toutes les températures explorées.

II-3 - CINÉTIQUE DE L'ISOMÉRISEMENT DES METHYL PENTÈNES A 250°C.

Une analyse cinétique complète de l'isomérisation des méthyl-3 pentènes devrait conduire à un jeu de constantes de vitesse pour les dix réactions ci-dessous que l'on suppose du 1er ordre.



Les constantes de vitesse de deux réactions inverses sont reliées entre elles par des relations du type suivant :

$$\frac{k_{CT}}{k_{TC}} = \frac{(T)_{eq.}}{(C)_{eq.}}$$

a - Les expériences précédentes montrent nettement que les réactions partant de "A" ou y aboutissant sont plus lentes que les autres. On peut donc en première approximation négliger le constituant "A" qui est d'ailleurs peu abondant à l'équilibre.

Nous avons donc porté la composition du mélange "B" + "C" + "T" au cours de divers essais d'isomérisation à 250°C sur 3,75 g. de Co-Al₂O₃ et 5 %, dans le diagramme triangulaire de la figure 8.

Nous sommes partis des isomères "B", "C" et "T" purs et de deux mélanges contenant pour le premier : 60,5 % de "B" et 38,8 % de "T" et 0,7 % de "C", et pour le second : 54,3 % de "B" et 44,7 % de "C" et 1 % de "T".

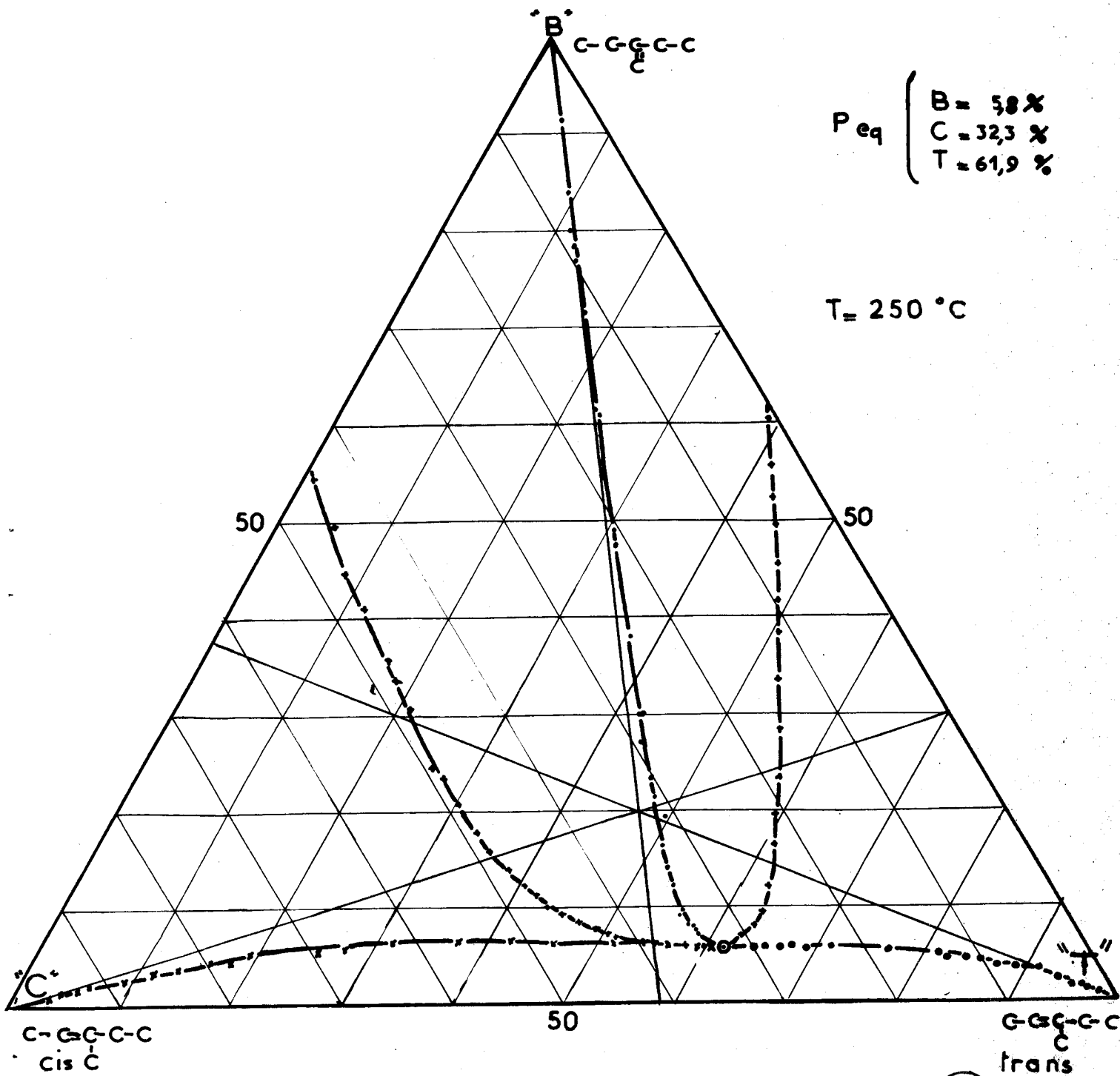


Figure. 8

Comme le veut la théorie :

- les cinq trajectoires se rejoignent au point d'équilibre : "B" = 5,8 %, "C" = 32,3 % et "T" = 61,9 % et y arrivent selon la même tangente.

- les tangentes à l'origine des trois courbes partant des isomères purs sont concourantes.

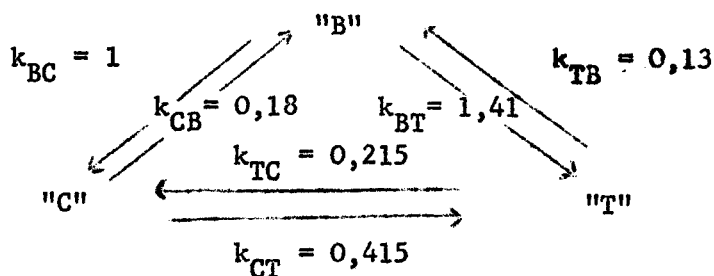
Les pentes de ces tangentes donnent les relations suivantes :

$$\frac{k_{BT}}{k_{BC}} = 1,41 \quad \frac{k_{CT}}{k_{CB}} = 2,33 \quad \frac{k_{TC}}{k_{TB}} = 1,63$$

et, on a d'autre part, d'après la position du point d'équilibre :

$$\frac{k_{BC}}{k_{CB}} = 5,57 \quad \frac{k_{TC}}{k_{CT}} = 0,52 \quad \frac{k_{TB}}{k_{BT}} = 0,094$$

D'où l'on tire le jeu de constantes de vitesse suivant, en prenant $k_{BC} = 1$.



On peut alors calculer les trajectoires du diagramme triangulaire précédent.

En effet, nous avons les trois équations suivantes :

$$-\frac{d(C)}{dt} = (k_{CB} + k_{CT}) (C) - k_{TC} (T) - k_{BC} (B)$$

$$-\frac{d(B)}{dt} = (k_{BC} + k_{BT}) (B) - k_{TB} (T) - k_{CB} (C)$$

$$-\frac{d(T)}{dt} = (k_{TB} + k_{TC}) (T) - k_{BT} (B) - k_{CT} (C)$$

La résolution de ce système conduit aux relations ci-après :

$$(T) = (T)_{eq} + A_1 e^{-\alpha t} + B_1 e^{-\beta t}$$

$$(C) = (C)_{eq} + A_2 e^{-\alpha t} + B_2 e^{-\beta t}$$

$$(B) = (B)_{eq} + A_3 e^{-\alpha t} + B_3 e^{-\beta t}$$

où α et β et les concentrations à l'équilibre sont indépendants du point de départ alors que A_i et B_i dépendent de ce point de départ.

Avec les constantes cinétiques ci-dessus, on a obtenu :

$$\alpha = 0,8280$$

$$\beta = 0,2567$$

et pour les diverses trajectoires, les valeurs des A_i et B_i don-

nées par le tableau suivant :

(CONCENTRATIONS INITIALES:							
(C) ₀	(B) ₀	(T) ₀	A ₁	A ₃	B ₁	B ₃	
0	0	1	0,027	- 0,049	0,354	-0,009	
0	1	0	- 0,519	0,939	- 0,100	0,003	
1	0	0	0,042	- 0,075	- 0,661	0,017	
0,007	0,605	0,388	- 0,311	0,564	0,072	-0,002	
0,447	0,543	0,01	- 0,272	0,493	- 0,347	0,009	

Les trajectoires théoriques, calculées d'après le jeu de constante de II-3 sont en bon accord avec les trajectoires expérimentales comme le montre la figure 8 bis.

BUS
LILLE

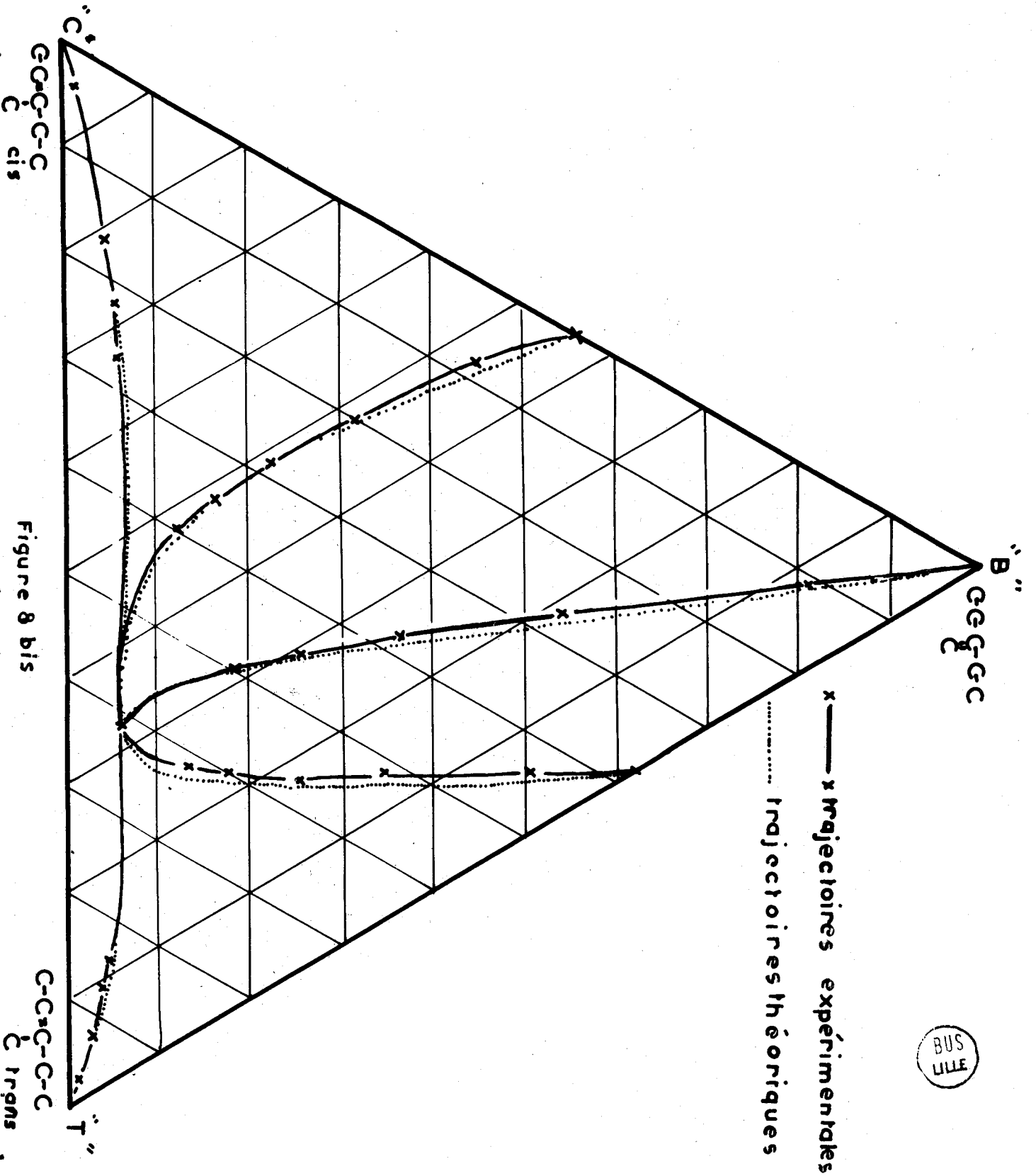


Figure 8 bis

b - Mesure directe des vitesses d'isomérisation de "A", "B", "C" et "T".

Pour estimer les constantes de vitesse des réactions partant de "A" ou y arrivant, nous avons essayé de comparer directement les vitesses d'isomérisation des diverses oléfines.

A cet effet, chacune est injectée sur un catalyseur peu actif et à une vitesse telle que le taux de transformation soit faible. On calcule la vitesse d'isomérisation exprimée en moles par heure et par gramme de cobalt ; l'activité du catalyseur est chiffrée avant et après l'expérience par une réaction test : l'isomérisation du méthyl-2 pentène-1. La vitesse est alors corrigée en fonction de cette activité test : on a pris arbitrairement comme activité normale celle d'un catalyseur donnant un taux de transformation de 20 % dans la réaction test.

Le tableau 9 ci-dessous résume les essais effectués et les résultats obtenus.

Isomère injecté	Opération et vitesse d'injection	Taux d'isomérisation	Vitesse d'isomérisation	Coefficient de Correction de réaction test	Vitesse d'isomérisation corrigée	
		%	moles/h.gramme de Co	$\frac{20}{\text{test}}$	moles/h.gramme de Co	
"A"	essai d'activité	15,3				
	1er passage 3 cm ³ /h	0,74	0,907 .10 ⁻³	$\frac{20}{15,3}$	1,18 .10 ⁻³	
	2ème passage 3 cm ³ /h	0,22	0,27 .10 ⁻³	$\frac{20}{16}$	0,33 .10 ⁻³	
	3ème passage 3 cm ³ /h	0,37	0,45 .10 ⁻³	$\frac{20}{17}$	0,52 .10 ⁻³	
	essai d'activité	17				
	essai d'activité	19				
	1er passage 0,6 cm ³ /h	2,7	0,62 .10 ⁻³	$\frac{20}{20}$	0,62 .10 ⁻³	
	essai d'activité	22				
	"T"	essai d'activité	17			
		1er passage 12 cm ³ /h	1,93	9,96 .10 ⁻³	$\frac{20}{17}$	11,7 .10 ⁻³
2ème passage 12 cm ³ /h		1,47	7,6 .10 ⁻³	$\frac{20}{14,5}$	10,4 .10 ⁻³	
3ème passage 12 cm ³ /h		1,22	6,3 .10 ⁻³	$\frac{20}{11}$	11,4 .10 ⁻³	
essai d'activité		11				
essai d'activité		22				
1er passage 2,25 cm ³ /h		15,5	14,9 .10 ⁻³	$\frac{20}{22}$	13,5 .10 ⁻³	
2ème passage		11,9	11,44 .10 ⁻³	$\frac{20}{20}$	11,4 .10 ⁻³	
essai d'activité		20				

PREMIERE PARTIE DU TABLEAU 9.

Isomère injecté	Opération et vitesse d'injection	Taux d'isomérisation	Vitesse d'isomérisation	Coefficient de Correction	Vitesse d'isomérisation corrigée
		%	moles/h.gramme de Co	$\frac{20}{\text{de réaction test}}$	moles/h.gramme de Co
"B"	essai d'activité	23			
	1er passage 22,5 cm ³ /h	21,8	207,6.10 ⁻³	$\frac{20}{23}$	180.10 ⁻³
	essai d'activité	21,4			
	1er passage 22,5 cm ³ /h	20	191,4.10 ⁻³	$\frac{20}{21,4}$	178.10 ⁻³
	essai d'activité	22			
	essai d'activité	10,5			
	1er passage	8,5	108,5.10 ⁻³	$\frac{20}{10,5}$	206.10 ⁻³
	essai d'activité	9			
	1er passage 9 cm ³ /h	5,5	21,2.10 ⁻³	$\frac{20}{9}$	47.10 ⁻³
	2ème passage 9 cm ³ /h	7,7	29,7.10 ⁻³	$\frac{20}{8}$	74.10 ⁻³
3ème passage 9 cm ³ /h	6	23,1.10 ⁻³	$\frac{20}{7}$	66.10 ⁻³	
"C"	essai d'activité	7			
	essai d'activité	8			
	1er passage 30 cm ³ /h	2,55	32,6.10 ⁻³	$\frac{20}{8}$	81,7.10 ⁻³
	2ème passage 30 cm ³ /h	1,99	25,5.10 ⁻³	$\frac{20}{9}$	56,7.10 ⁻³
	3ème passage 30 cm ³ /h	2,91	37,3.10 ⁻³	$\frac{20}{9}$	82,9.10 ⁻³
	4ème passage 30 cm ³ /h	3,45	44,2.10 ⁻³	$\frac{20}{10}$	88,4.10 ⁻³
	essai d'activité	10			

Les valeurs ainsi obtenues sont très dispersées et donc très imprécises. On peut retenir en moyenne :

$$\begin{aligned} V_A &= 0,5 \pm 0,15 && 10^{-3} \text{ mole/h. g. de Co} \\ V_B &= 190 \pm 15 && 10^{-3} \text{ mole/h. g. de Co} \\ V_C &= 70 \pm 20 && 10^{-3} \text{ mole/h. g. de Co} \\ V_T &= 12 \pm 1,5 && 10^{-3} \text{ mole/h. g. de Co.} \end{aligned}$$

Ce qui donne :

$$\begin{aligned} 2 &< \frac{V_B}{V_C} < 4 && \text{alors que } \frac{k_{BC} + k_{BT}}{k_{CB} + k_{CT}} = 4 \\ 3,7 &< \frac{V_C}{V_T} < 8 && \text{alors que } \frac{k_{CB} + k_{CT}}{k_{TC} + k_{TB}} = 1,7 \\ 13 &< \frac{V_B}{V_T} < 20 && \text{alors que } \frac{k_{BT} + k_{BC}}{k_{TC} + k_{TB}} = 7 \end{aligned}$$

(k_{CA} et k_{TA} peuvent être considérés comme négligeables ; d'ailleurs, aux taux d'isomérisation où nous nous trouvons, on ne décèle pas la présence de "A" sur les chromatogrammes.)

Cette imprécision peut-être dûe à diverses causes :

- L'encrassement du catalyseur peut varier avec l'isomère introduit et avec les impuretés que celui-ci comporte.
- Le passage d'azote après chaque injection peut modifier de façon variable l'activité du catalyseur.
- La réaction test n'a de valeur qu'à l'instant où elle est faite. Les suppositions sur l'activité du catalyseur avant ou

après chaque réaction test et le coefficient de correction que nous en avons tiré (tableau 9) sont peut-être tout-à-fait arbitraires.

- Le temps de contact, au début et à la fin de chaque injection, est mal défini et, dans cette méthode par recyclage, on analyse la totalité du catalysat.

Tout ceci souligne la difficulté des mesures de cinétique en catalyse hétérogène.

De toute façon, ces expériences ne permettent pas d'atteindre séparément k_{AC} et k_{AT} mais seulement de se rendre compte de l'ordre de grandeur de leur somme. On obtient :

$$270 < \frac{V_B}{V_A} = \frac{k_{BC} + k_{BT}}{k_{AC} + k_{AT}} < 585$$

$$75 < \frac{V_C}{V_A} \neq \frac{k_{CT} + k_{CB}}{k_{AC} + k_{AT}} < 260$$

$$16 < \frac{V_T}{V_A} \neq \frac{k_{TC} + k_{TB}}{k_{AC} + k_{AT}} < 39$$

Soit finalement :

$$2,3 \cdot 10^{-3} < k_{AC} + k_{AT} < 21 \cdot 10^{-3}$$

III - SYNTHÈSE ET ISOMÉRISEMENT DANS LA SÉRIE DES n. HEXÈNES.

---:---:---:---:---:---:---:---:---

III-1 - SYNTHÈSE DES n. HEXÈNES.

a) Partie théorique.

Les 5 hexènes ont les constantes suivantes (4) :

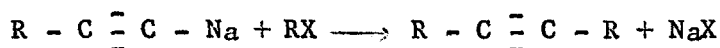
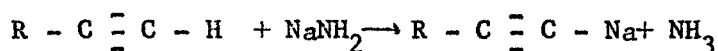
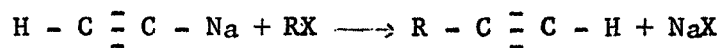
C = C - C - C - C - C		63,485°C
C - C = C - C - C - C	cis	68,891°C
C - C = C - C - C - C	trans	67,884°C
C - C - C = C - C - C	cis	66,450°C
C - C - C = C - C - C	trans	67,088°C.

Les points d'ébullition sont trop proches pour que l'on puisse espérer isoler chaque constituant d'un mélange d'héxènes par les méthodes habituelles.

Excepté pour l'hexène-1 qui se prépare facilement par pyrolyse de l'hexanol-1 commercial, chaque isomère est préparé par des réactions stéréo-spécifiques.

La méthode retenue (16) consiste à préparer les hexynes 2 et 3 et à les hydrogéner par le sodium dans l'ammoniac liquide pour obtenir respectivement les hexènes-2 trans et -3 trans, ou par l'hydrogène sur Nickel de Raney dans l'éthanol pour obtenir les hexènes-2 cis et -3 cis.

Les hexynes sont préparés selon le processus décrit par Edward A. BIED et G.H. HENNION(17). Il se fait dans l'ammoniac les réactions suivantes :



Il est possible de conduire la préparation en une seule étape si l'acétylénique final est symétrique. (ex.: hexyne-3)

Après essai, il a paru cependant préférable d'isoler $\text{R} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$ et de condenser ensuite son dérivé métallique avec le bromure d'alcoyle.

Nous avons ainsi préparé les 2 hexènes-2 et les 2 hexènes-3. Ces derniers ne sont pas séparés par chromatographie sur colonne capillaire de squalane de 50 m. Plusieurs autres colonnes ont été essayées, en particulier une colonne capillaire de poly-propylène glycol de 100 m ($\varnothing = 1$ mm) et une colonne en pyrex de deux mètres remplie de brique pilée imprégnée d'une solution de diéthylène glycol saturée de nitrate d'argent ; le gaz

éluant est alors l'hélium.

La séparation des hexènes est moins bonne que sur la colonne de squalane.

Dans tout ce qui suit, nous donnons donc les pourcentages des 2 hexènes-3 groupés.

b) Partie expérimentale.

1-Préparation de l'hexène-1 :

Dans un ballon de 2 litres, 2,5 moles d'hexanol-1 commercial et 7,5 moles d'anhydride acétique sont mises à reflux pendant 15 heures. Après neutralisation, lavage à l'eau et distillation de la phase organique, on obtient 2,39 moles d'acétate d'hexyle pur (rendement 96 %). Après pyrolyse sur laine de verre à 520°C, on récupère une phase organique qui est neutralisée à l'eau bicarbonatée, lavée et séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Une distillation permet d'extraire 1,48 mole d'hexène-1 pur (rendement 59 %).

Eb	:	64°C		Eb ₇₆₀	=	63,485°C
n _D ²⁰	:	1,387	Litt.	(4)	n _D ^{20°C}	= 1,38788

Le spectre R.M.N. présente pour :

3,85 < τ < 5,2	3 H	éthyléniques couplés
7,7 < τ < 8,15	2 H	allyliques
8,15 < τ < 8,85	4 H	du squelette
8,85 < τ < 9,3	3 H	du groupe méthyle,

et le spectre Infra-rouge les bandes caractéristiques d'un composé méthylénique :

3.050 cm ⁻¹	ν (C - H) éthylénique
1.645 cm ⁻¹	ν (-CH = CH-) des composés CH ₂ = C R ₁ R ₂
890 cm ⁻¹	δ (C - H) éthylénique des composés CH ₂ = C R ₁ R ₂ .

2-Préparation du butyne-1 :

Dans un tricol de 5 litres surmonté d'un réfrigérant à acétone-carboglance et muni d'un agitateur à joint de mercure, on fait couler environ 2 litres d'ammoniac liquide. Un bain réfrigérant placé sous le ballon maintient celui-ci vers -40°C .

On pulvérise alors par une vive agitation 1,5 g. de nitrate ferrique cristallisé puis 2 grammes de sodium. La solution devient bleue. Lorsque le milieu a pris une teinte grise, on injecte de l'air pendant une minute pour former des peroxydes qui catalyseront la réaction. (18)

En une heure et demie, on ajoute 101 g. de sodium (4,4 at. g.) par fractions de 10 à 15 g. en attendant avant chaque addition que le milieu réactionnel soit redevenu gris. On fait alors passer un gros excès d'acétylène, lavé par deux barboteurs à acide sulfurique concentré, à raison de 2 à 3 litres par minute.

En deux heures et demie, 275 litres d'acétylène ont été absorbés. L'acétylène est encore agité pendant une heure puis, on ajoute goutte à goutte 700 g. de sulfate d'éthyle (4,7 moles) en trois heures. Le bain réfrigérant est enlevé et remplacé par une caisse contenant 10 Kg. de carboglance en morceaux (19) qui refroidit le ballon à -80°C pour la nuit.

Le lendemain, on remplace la carboglance par un bain à -50°C .

On hydrolyse alors par 2,5 litres d'eau dont l'addition demande sept heures, car elle doit être très lente, surtout au début, à cause de la vivacité de la réaction.

La couche organique est rapidement décantée et la phase aqueuse est réchauffée jusque 25°C pour évaporer le butyne dissous qui est récupéré par une trappe plongeant dans un bain à -80°C et rajouté à la couche organique.

Après distillation sur une colonne munie d'un réfrigérant à carboglace acétone maintenu à -15°C, on obtient 147 g. de butyne-1 pur (2,72 moles). Le rendement est de 62 %.

Nous avons préparé en tout 244 g. de butyne.

3-Préparation de l'hexyne-3 :

Pour 77,5 g. de butyne (1,43 mole), on prépare selon la méthode indiquée ci-dessus 1,61 mole d'amidure de sodium par l'addition de 37 g. de sodium à 1 litre d'ammoniac liquide.

Le butyne-1 est additionné goutte à goutte en agitant. On prolonge encore l'agitation pendant deux heures.

On ajoute ensuite 158 g. de bromure d'éthyle (1,45 mole) de préférence au sulfate d'éthyle (17). On agite pendant 3 heures à -35°C avec une interruption de 14 heures pour la nuit. On refroidit alors le ballon à -80°C. L'hydrolyse est faite lentement avec 1,5 Kg. d'eau, le bain réfrigérant étant à -50°C. La décantation fournit une couche organique dont on tire par distillation 75,7 g. d'hexyne-3 pur.

Eb	:	80,7°C		Eb ₇₆₀	=	81,5°C
n ²⁰	:	1,410	LH (22)	n ²⁰ _D	=	1,4112

Le rendement est de 64 % par rapport au butyne introduit. Nous avons préparé en tout 130 g. d'hexyne-3.

Le spectre R.M.N. présente pour :

7,65 < τ < 8,15	4 H	des	CH ₂ (quadruplet)
8,7 < τ < 9,1	6 H	des	CH ₃ (triplet) (J = 7 cps)

Le spectre Infra-rouge ne présente pas de raies caractéristiques de la liaison C \equiv C en raison de la symétrie de la molécule.

4-Hydrogénation catalytique de l'hexyne-3. (16)

On hydrogène à pression atmosphérique 45 g. d'hexyne-3 (0,55 mole) avec environ 8 g. de nickel de Raney et 137 cm³ d'éthanol distillé.

En quatre heures, 9,4 litres d'hydrogène sont absorbés. On est alors à 75 % de la semi-hydrogénation.

Après filtration du nickel, lavage et décantation de la couche organique, on récupère 37 g. de produit dont la distillation donne une fraction de 23,5 g. d'hexène-3 cis et un résidu de 14 g. riche en hexyne-3 et qui peut être recyclé (rendement 75 % par rapport à l'hexyne utilisé).

L'isomère ainsi préparé n'est pur qu'à 98 %. On décèle un peu d'hexène-2. Une distillation lente sur colonne Podbielniak fournira un échantillon d'hexène-3 cis quasi pur.

Eb	:	66,5°C		Eb ₇₆₀	=	66,450	
n ²⁰	:	1,394 (5)	Litt.	(4)	n ²⁰ _D	=	1,39479

Le spectre R.M.N. présente pour :

4,4	<	τ	<	4,95	2 H	vinyliques (triplet) (J = 5 cps)
8,15	<	τ	<	8,24	4 H	allyliques (double quadruplet)
8,85	<	τ	<	9,2	6 H	des groupes CH ₃ (triplet) (J = 7,5 cps)

Le spectre Infra-rouge présente une raie à 705 cm⁻¹ caractéristique d'un composé -HC = CH cis.

5-Hydrogénation chimique de l'hexyne-3. (16)

On additionne 38 g. de sodium (1,65 at. g.) à 1,5 litre d'ammoniac liquide dans un tricol de 5 litres muni d'un réfrigérant à carboglace-acétone et d'un agitateur à joint de mercure. Un bain réfrigérant maintient le ballon vers -40°C.

Dès que tout le sodium est introduit (par fractions), on ajoute 45 g. d'hexyne-3 (0,55 mole) goutte à goutte sous le niveau du liquide.

Après deux heures d'agitation à -35°C, on porte le bain réfrigérant à -50°C et on hydrolyse en trois heures par 1,5 kg. d'eau et 300 g. de chlorure d'ammonium.

La décantation fournit une phase organique qui est lavée à l'eau distillée, à l'acide chlorhydrique normal, avec une solution bicarbonatée et à nouveau à l'eau. La phase supérieure séchée sur sulfate de magnésium anhydre est de l'hexène-3 trans pur à la chromatographie. (38,5 g., rendement 83 %)

Eb. = 66,5°C

Eb₇₆₀ = 67,088

n²⁰ = 1,394

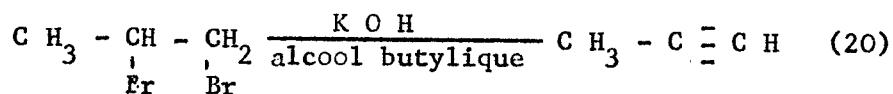
Litt.
(4)

n²⁰ = 1,39429

4,4 < τ <	4,65	2 H	vinyliques
7,7 < τ <	8,25	4 H	allyliques
8,85 < τ <	9,26	6 H	des groupes CH ₃ (triplet) (J = 7,5 cps)

Le spectre Infra-rouge présente dans la région de 950 à 970 cm⁻¹ une bande caractéristique des composés (-CH = CH-) trans.

6-Préparation du propyne :



On introduit 1.100 g. de butanol et 750 g. de potasse en pastilles dans un tricol de 3 litres muni d'un agitateur à joint de mercure et surmonté d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant efficace. On agite à reflux puis, on ajoute lentement 707 g. de dibromo-1-2 propane commercial (3,5 moles). Le réfrigérant étant relié à un piège plongé dans un mélange d'acétone carbo-glace, le propyne dégagé est recueilli liquide.

On obtient de cette manière 110 g. de propyne soit 2,75 moles (rendement 79 %).

7-Préparation de l'hexyne-2.

Selon la méthode indiquée (IV-1 paragraphe b - 3), on prépare 3,2 moles d'amidure de sodium dans 2 litres d'ammoniac liquide.

Les 110 g. de propyne sont introduits lentement en reliant à un injecteur le piège contenant le produit liquide et en laissant celui-ci se réchauffer lentement jusqu'à température ambiante.

Après l'addition de 338 g. de bromure de propyle (2,75 moles), on agite les réactants pendant 3 heures à -35°C (durant la nuit, l'agitation est interrompue et le ballon est conservé à -80°C).

L'hydrolyse est ensuite faite par 3 Kg. d'eau et la décantation permet de récupérer une phase organique qui donne par distillation 130 g. d'hexyne-2 pur (1,59 mole). Le rendement est de 58 %.

Eb	=	35°C	Litt.	Eb	=	35°C
n_{D}^{20}	=	1,413	(22)	n_{D}^{20}	=	1,4136

Le spectre R.M.N. montre pour :

7,75	<	τ	<	8,15	CH_2 en α de la triple liaison
8,15	<	τ	<	8,35	CH_3 en γ de la triple liaison (triplet : J 2,5cps)
8,3	<	τ	<	8,2	CH_2 en β de la triple liaison
8,9	<	τ	<	9,2	CH_3 en bout de chaîne (triplet J = 7 cps).

δ -Hydrogénation chimique de l'hexyne-2 :

Comme on l'avait fait pour l'hexyne-3, on pèse 6 g. de nickel de Raney qui est mis dans 125 g. d'éthanol distillé.

50,5 g. d'hexyne-2 (0,615 mole) sont alors additionnés et on agite sous hydrogène jusqu'à ce que 11,1 litres aient été ab-

sorbés (31 % de semi-hydrogénation).

Le nickel est filtré et la phase organique obtenue après lavage à l'eau est séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Il reste alors 44 g.

L'hexène-2 ainsi obtenu contient, outre l'hexyne-2 non réduit, un peu d'hexène-1 et d'hexène-3. La distillation sur colonne Podbielniak (mini-cal) donne 23,7 g. d'hexène-2 cis (0,35 mole) dont une partie est pure à plus de 99 % et un résidu de 10,3 g., riche en hexyne-2, à recycler. (rendement 70 % par rapport à l'hexyne utilisé)

Eb.	=	63°C		Eb ₇₆₀	=	63,891
			Litt.			
n ²⁰ _D	=	1,3972	(4)	n ²⁰ _D	=	1,39761

Le spectre R.M.N. montre pour :

4,4	<	?	<	4,95	2 H	vinyliques
7,8	<	?	<	8,65	5 H	allyliques
8,65	<	?	<	9,3	5 H	du groupe -CH ₂ - CH ₃

Le spectre Infra-rouge présente à 690 cm⁻¹ une raie des composés - CH = C - H cis.

9-Hydrogénation chimique de l'hexyne-2 :

De la même façon que cela a été fait pour l'hydrogénation de l'hexyne-3 (IV-1 paragraphe b - 5), on prépare 1,83 g. d'amidure de sodium par addition de 42 g. de sodium à 2 litres d'ammoniac liquide.

L'hexyne-2 (51 g soit 0,625 mole) est introduit sous le niveau du liquide en une heure. Après deux heures d'agitation, on ajoute lentement 2 litres d'eau contenant 400 g. de chlorure d'ammonium.

La phase organique est décantée, lavée à l'eau, à l'acide chlorhydrique normal, avec une solution bicarbonatée et à nouveau à l'eau.

On récupère 43,5 g. d'hexène-2 trans chromatographiquement pur (rendement 84 %).

Eb	:	67,2°C		Eb ₇₆₀	=	67,884°C	
n ²⁰	:	1,393 (7)	Litt.	(4)	n _D ²⁰	=	1,39363

Le spectre R.M.N. présente pour :

4,5	<	τ	<	4,8	2 H	vinyliques
7,85	<	τ	<	8,55	5 H	allyliques
8,55	<	τ	<	10,3	5 H	du groupe -CH ₂ - CH ₃ .

Le spectre Infra-rouge a une raie de vibration des C H hors du plan des composés éthyléniques trans à 965 cm⁻¹.

III-2 - DETERMINATION DES EQUILIBRES DANS LA SERIE DES n.HEXENES.

Le mode opératoire a été décrit dans la première partie, paragraphe II-2 ; deux différences cependant :

- Les injections ne sont pas toutes faites à $4,5 \text{ cm}^3/\text{h}$ mais à des vitesses de plus en plus faibles au fur et à mesure que l'on approche de l'équilibre.

- Lorsqu'on isomérisé l'hexène-1, les pourcentages d'hexènes-2 cis et -2 trans passent par un maximum (figure 9), tandis qu'on n'en observe pas à partir de l'hexène-3. Il n'est donc pas nécessaire d'injecter chaque isomère pur pour encadrer l'équilibre. Il suffit en effet, lorsque cet équilibre est déterminé à partir de l'hexène-1, d'injecter un stock d'oléfines exempt d'hexène-1 et riche en hexènes-3 (mélange 2).

a) Résultats.

Nous avons consigné dans les tableaux 10 et 11 les résultats obtenus à 250°C .


	vitesse d'in- jection en cm ³ /h	hexène-1 %	hexènes-3 %	hexènes-2 trans %	hexènes-2 cis %	de trans- formation de 
essai d'activité	4,5 cm ³ /h					46 %
1er passage	12 cm ³ /h	10,4	11	53,1	25,5	
2ème passage	12 cm ³ /h	6,45	16,15	54,2	23,2	
3ème passage	12 cm ³ /h	5,8	18,8	53,0	22,4	
4ème passage	6 cm ³ /h	5,5	21,3	50,7	22,4	
5ème passage	6 cm ³ /h	5,5	22,9	50,2	21,4	
essai d'activité	4,5 cm ³ /h					22 %
6ème passage	3 cm ³ /h	5,6	23,9	49,6	20,9	
7ème passage	3 cm ³ /h	5,6	24,1	49,3	21	
essai d'activité	4,5 cm ³ /h					11 %
8ème passage	1,2 cm ³ /h	5,6	25,4	47,6	21,4	
essai d'activité	4,5 cm ³ /h					8 %
REGENERATION DU CATALYSEUR.						
essai d'activité	4,5					75 %
9ème passage	1,2	5,6	25,8	47,8	20,8	
essai d'activité	4,5					66 %

TABLEAU 10 : EQUILIBRE A PARTIR DE L'HEXENE-1.


	vitesse d'in- jection en cm ³ /h	h ₆ -1 %	h ₆ -3 %	h ₆ -2 trans %	h ₆ -2 cis %	γ de transfor- mation de 
Composition du mélange initial			54,7	32,8	12,5	
essai d'activité	4,5					56 %
1er passage	30	3,5	47,4	34,3	18,8	
2ème passage	30	4,1	43,3	36,7	15,9	
3ème passage	12	4,7	38,0	40,0	17,3	
4ème passage	12	5,0	35,1	41,5	18,4	
essai d'activité	4,5					17 %
5ème passage	3	5,0	32,4	43,6	19,0	
6ème passage	3	5,2	31,0	44,3	19,5	
7ème passage	1,2	5,5	28,4	47,8	20,3	
essai d'activité	4,5					14 %
REGENERATION DU CATALYSEUR.						
essai d'activité	4,5					80 %
8ème passage	1,2	5,7	26,1	47,5	20,7	
9ème passage	1,2	5,6	25,9	47,7	20,8	
essai d'activité	4,5					78 %

TABLEAU 11 : EQUILIBRE A PARTIR D'UN MELANGE D'HEXENES.

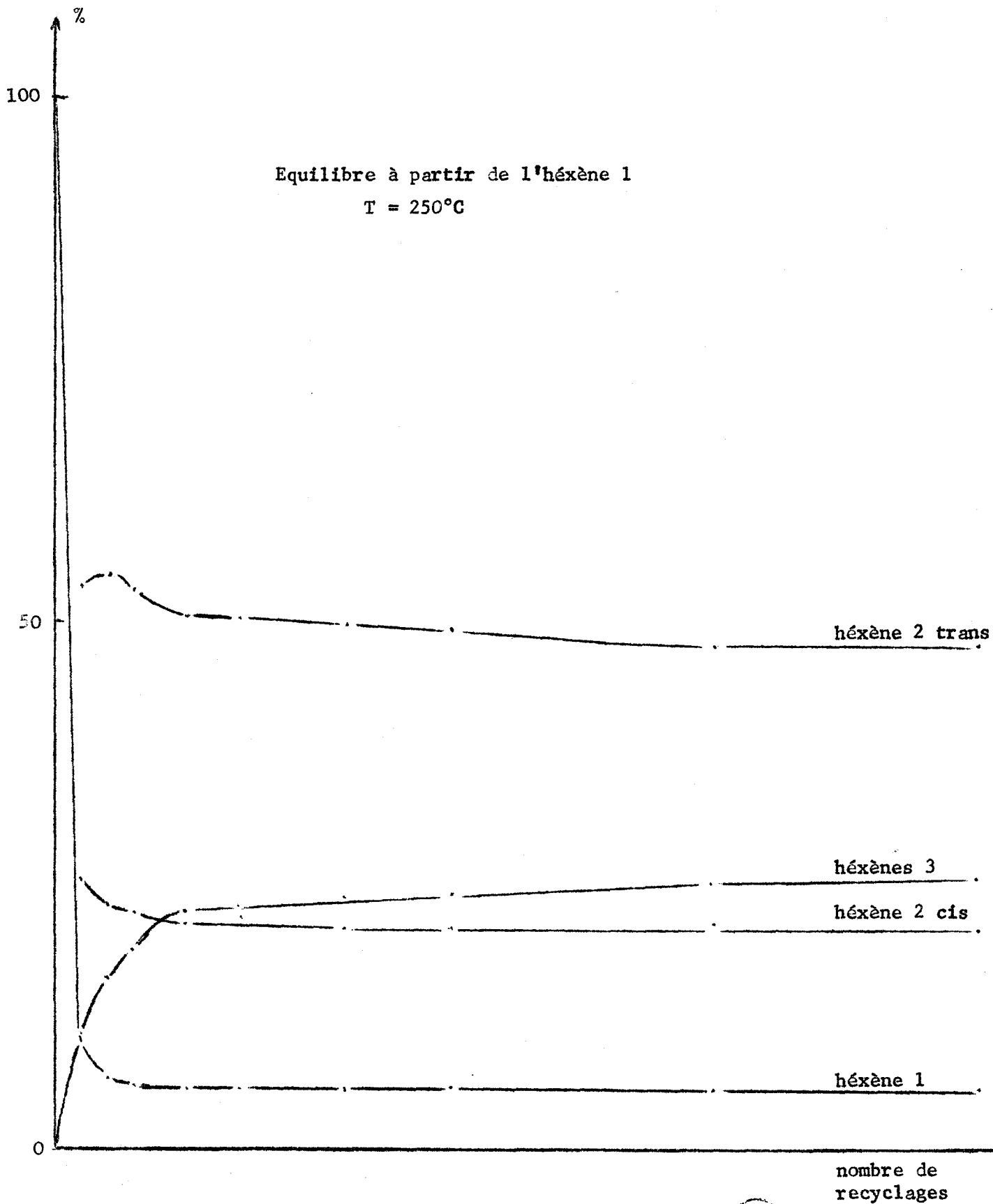


Figure 9.



nombre de recyclages

Equilibre à partir d'un mélange d'héxènes
T = 250°C

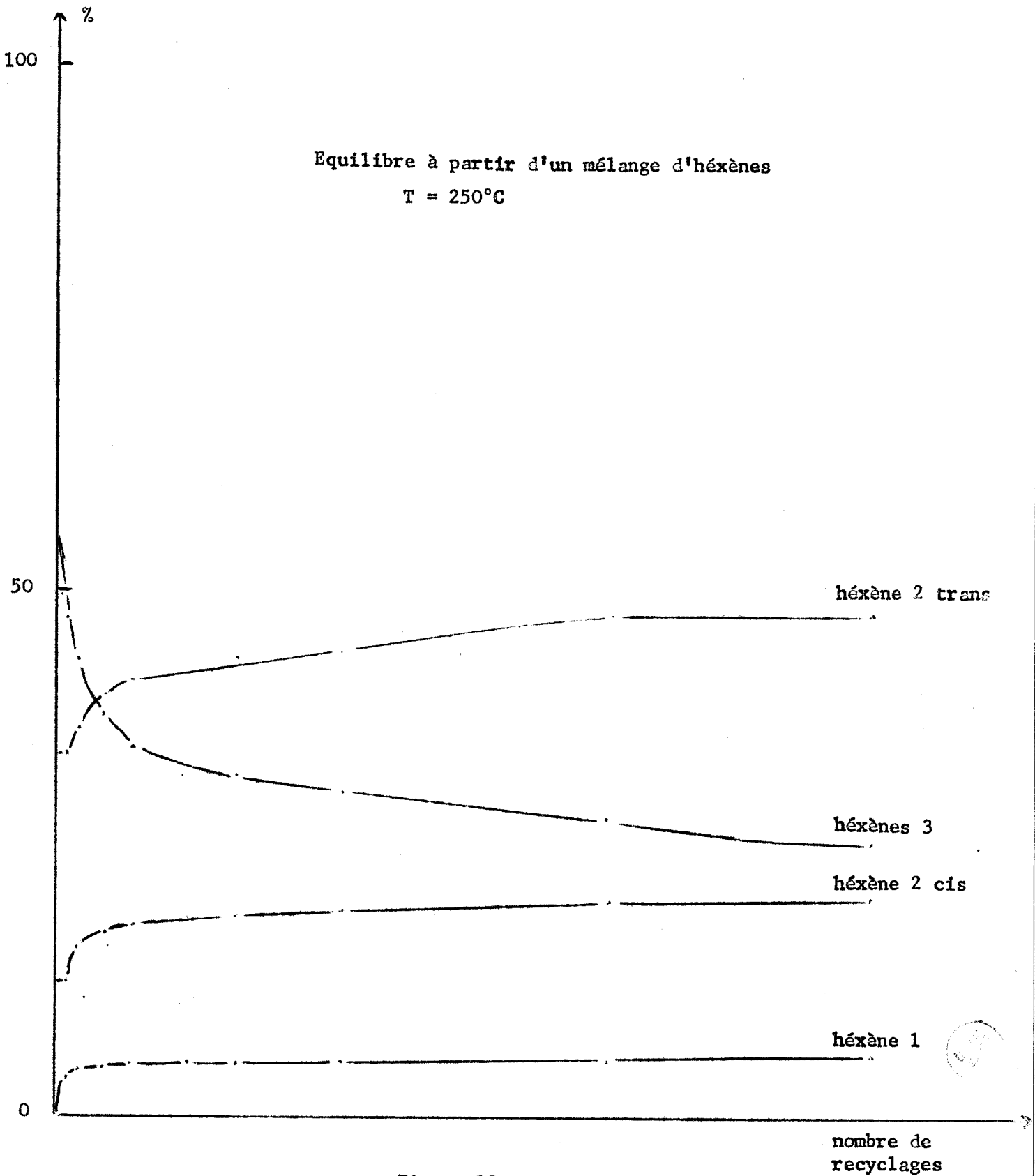


Figure 10.

L'équilibre a bien été établi pour chaque isomère (figures 9 et 10).

L'activité du catalyseur a été moins stable dans la série des méthyl-3 pentènes (II-2) pour des raisons que nous ignorons.

Dans aucun cas d'isomérisation des hexènes à 250°C, on n'a noté plus de 1 % d'isomérisation de squelette.

b) Déplacement de l'équilibre en fonction de la température.

Nous avons utilisé les 2 stocks d'oléfines précédents (III-2 - a) pour la recherche des équilibres à 200 et 300°C, mais les maxima pour les hexènes-2 n'existent plus à 350 et 400°C ; nous avons pris deux mélanges différents contenant : 40 % d'hexènes-3, 50 % d'hexènes-2 trans et 10 % d'hexènes-2 cis (mélange 3), et 43 % d'hexènes-3, 26 % d'hexène-2 trans et 30,2 % d'hexène-2 cis (mélange 4). Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

(T en °C)	(mélange de départ)	(hénène-1 %)	(hénène-3 %)	(hénène-2 trans %)	(hénène-2 cis %)
(200)	(1)	(4,3)	(25,0)	(50,5)	(20,2)
()	(2)	(4,1)	(25,1)	(51,2)	(19,6)
(250)	(1)	(5,6)	(25,8)	(47,8)	(20,8)
()	(2)	(5,6)	(25,9)	(47,7)	(20,8)
(300)	(1)	(6,5)	(25,9)	(46,5)	(21,1)
()	(2)	(6,5)	(25,6)	(46,6)	(21,3)
(350)	(1)	(7,9)	(24,6)	(44,4)	(22,1)
()	(3)	(7,6)	(26,0)	(44,8)	(21,6)
(400)	(1)	(8,9)	(26,3)	(43,2)	(21,6)
()	(3 - 4)	(8,8)	(26,2)	(43,4)	(21,6)

TABEAU 12 : VARIATION DE L'EQUILIBRE AVEC LA TEMPERATURE.

Les tables des fonctions thermodynamiques (4) nous donnent le tableau de comparaison suivant déduit de la figure 10.

(T en °C)	(hénène-1 %)	(hénènes-3 %)	(hénène-2 trans %)	(hénène-2 cis %)
(200)	(3,5)	(30,2)	(38,9)	(27,4)
(250)	(4,8)	(31,0)	(37,9)	(29,3)
(300)	(5,6)	(30,1)	(35,1)	(29,0)
(350)	(6,5)	(30,0)	(33,9)	(29,7)
(400)	(7,6)	(29,8)	(32,5)	(30,1)

TABEAU 13.

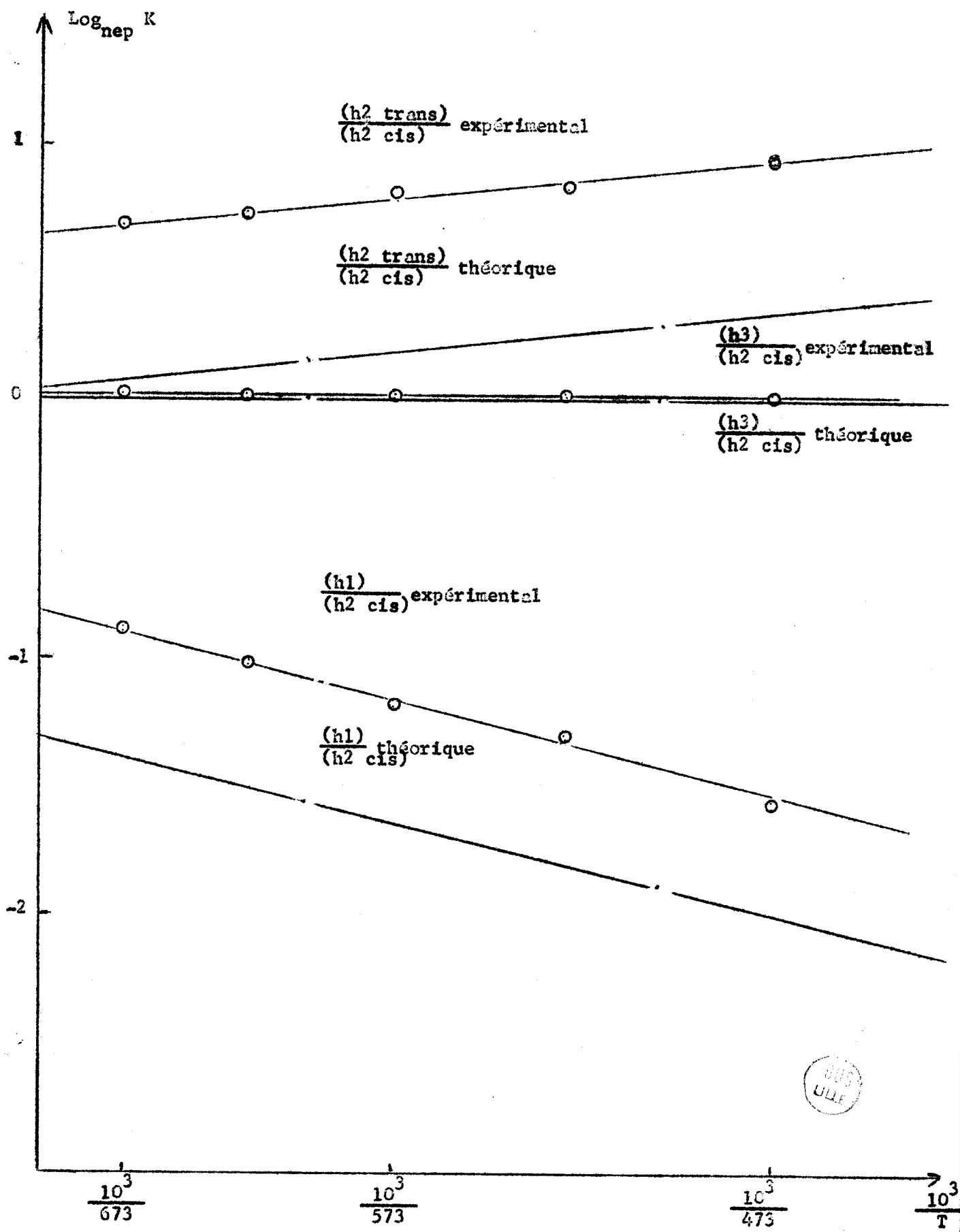


Figure 11.

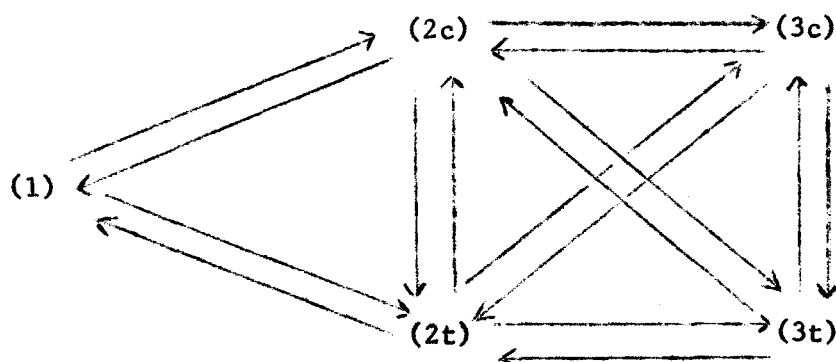
Un calcul identique à celui du paragraphe II-2 - c, nous permet d'estimer l'enthalpie des réactions de passage de l'héxène-2 cis aux autres isomères.

(Réaction	: Δ H° Théorique			: Δ H° Expérimental
	: 127°C	: 227°C	: 327°C	
(héxène-2 cis \rightarrow hexène-1	: 1,86	: 1,96	: 2,06	: 1,9
(héxène-2 cis \rightarrow héxène-2	: - 0,9	: - 0,8	: - 0,7	: - 0,36
(trans	:	:	:	:
(héxène-2 cis \rightarrow héxène-3	: 0	: - 0,1	: - 0,7	:
(cis	:	:	:	:
(héxène-2 cis \rightarrow héxène-3	: - 0,9	: - 0,8	: - 0,6	:
(trans	:	:	:	:

TABLEAU 14.

III-3 - CINÉTIQUE DE L'ISOMÉRIISATION DES HEXÈNES À 250°C.

En supposant que l'isomérisation se fait pas à pas, (sans passage direct (1) \rightleftharpoons (3)) le schéma cinétique est le suivant :



Il comporte donc 16 constantes de vitesse.

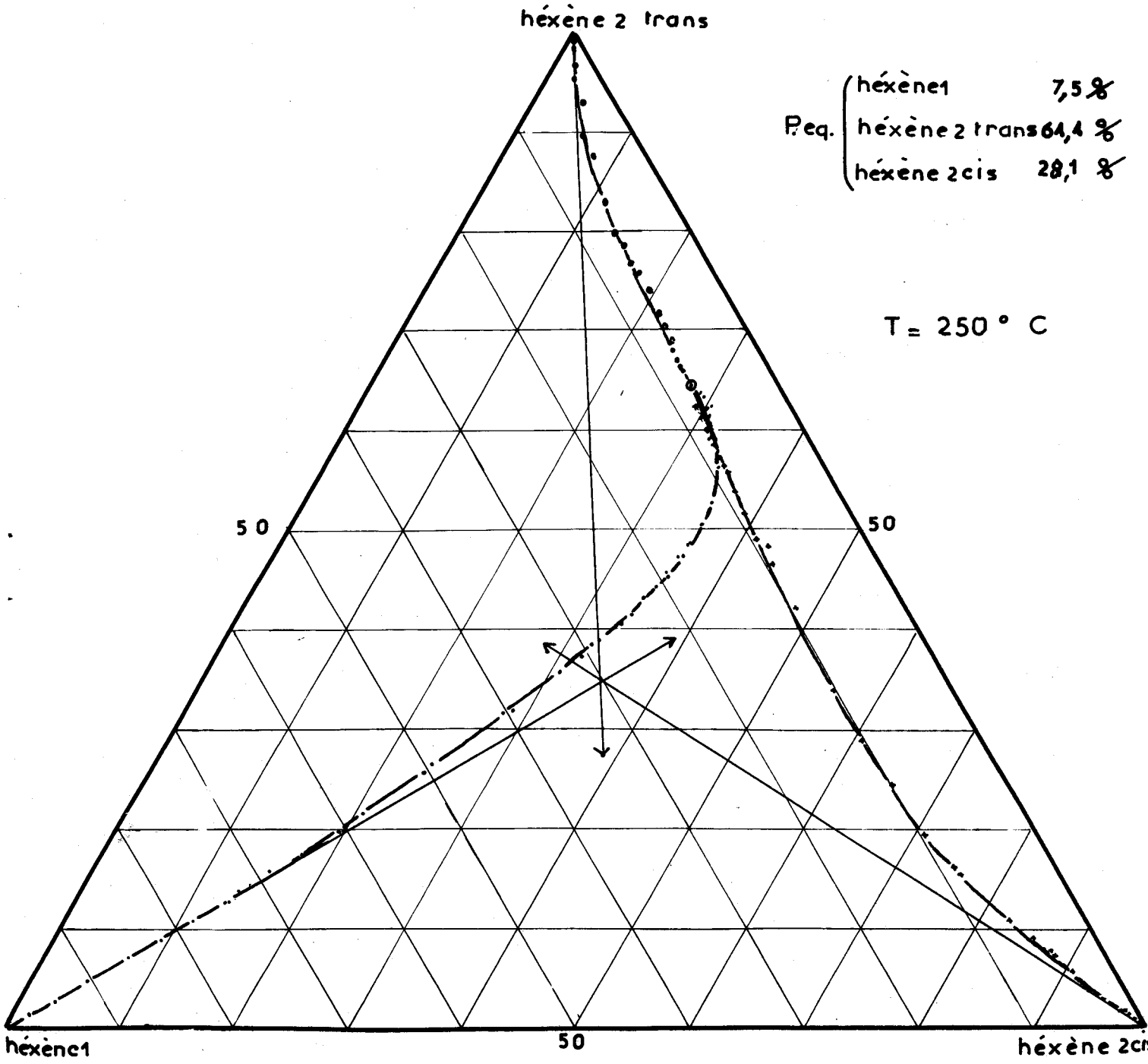
Nous appellerons $k_{i,j}$ la constante de vitesse de la réaction $i \rightleftharpoons j$.

a) Diagrammes triangulaires.

Pour représenter l'évolution du système vers le point d'équilibre (sur 5 g de Co - Al₂O₃ à 5 %), nous avons tracé les diagrammes triangulaires suivants :

- hézène-1 - hézène-2 cis - hézène-2 trans (figure 12)
- hézène-1 - hézènes-2 - hézènes-3 (figures 13 et 14)
- hézènes-3- hézène-2 cis - hézène-2 trans (figure 15).

1-Ces diagrammes triangulaires (figures 13 et 14) permettent de vérifier que l'isomérisation se fait bien pas à pas : les tangentes au départ de l'hézène-1 et de l'hézène-3 sont les



Req.	hène 1	7,5 %
	hène 2 trans	64,4 %
	hène 2 cis	28,1 %

T = 250 ° C

Figure.12



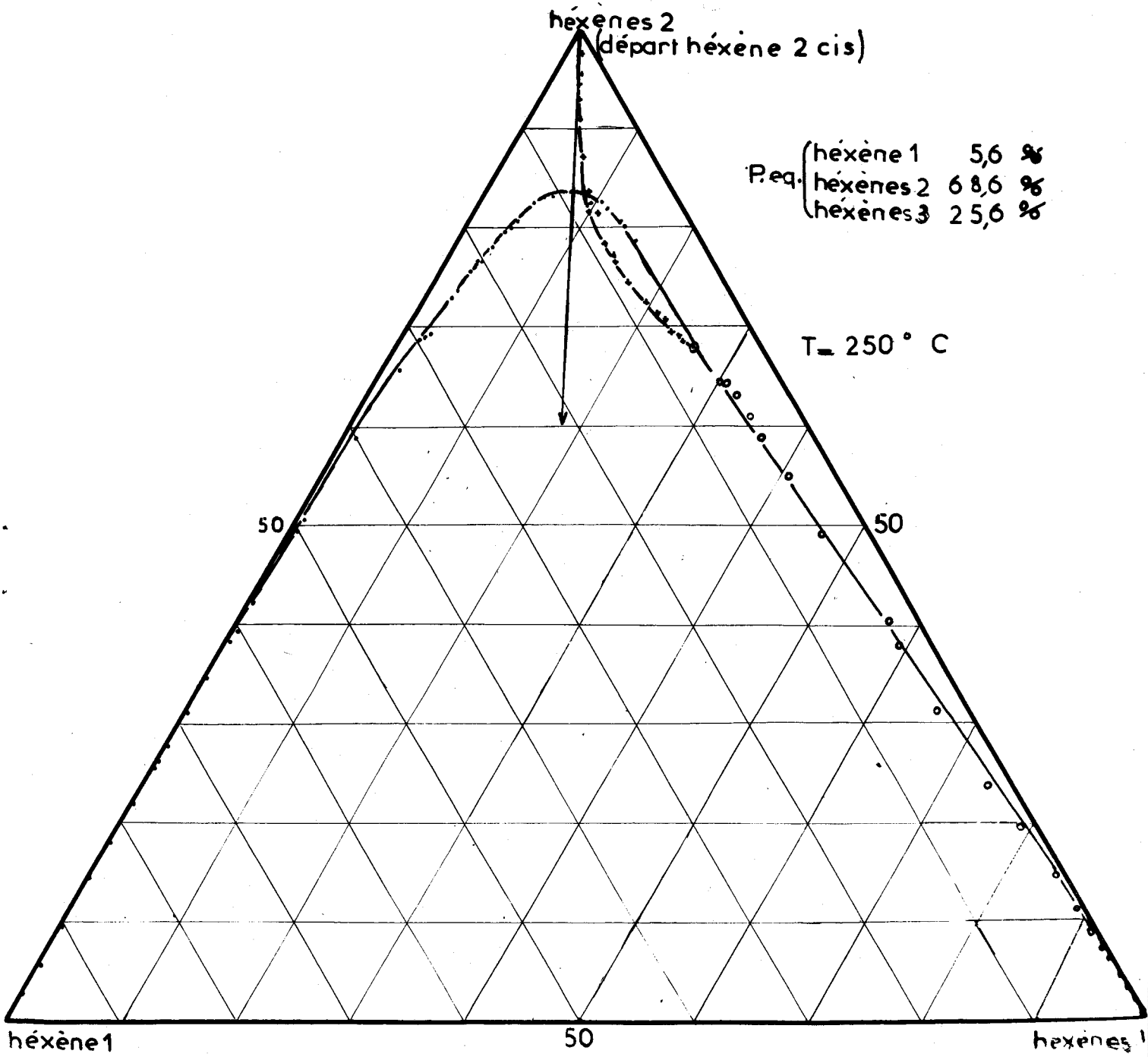


Figure.13



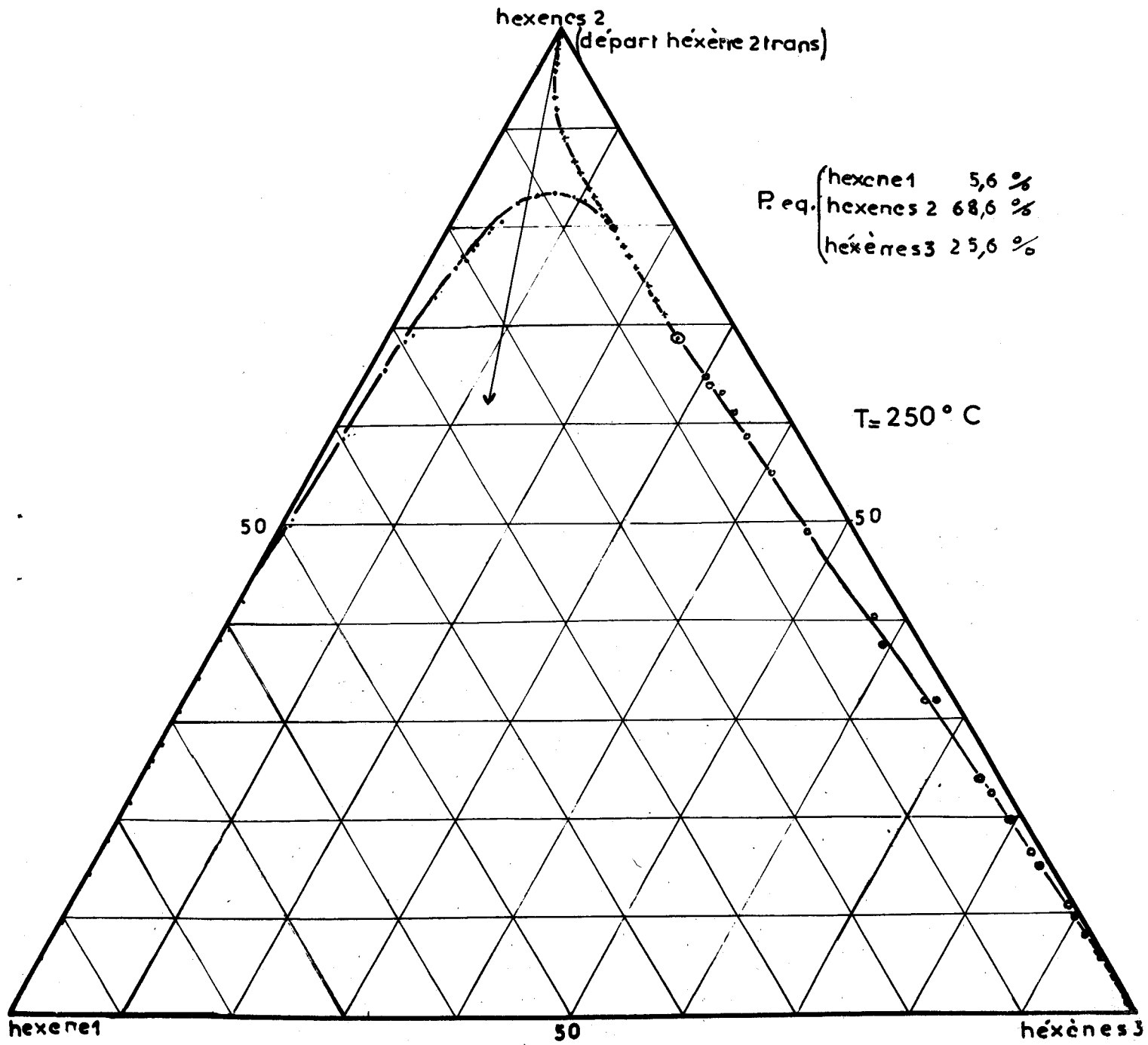


Figure (4).



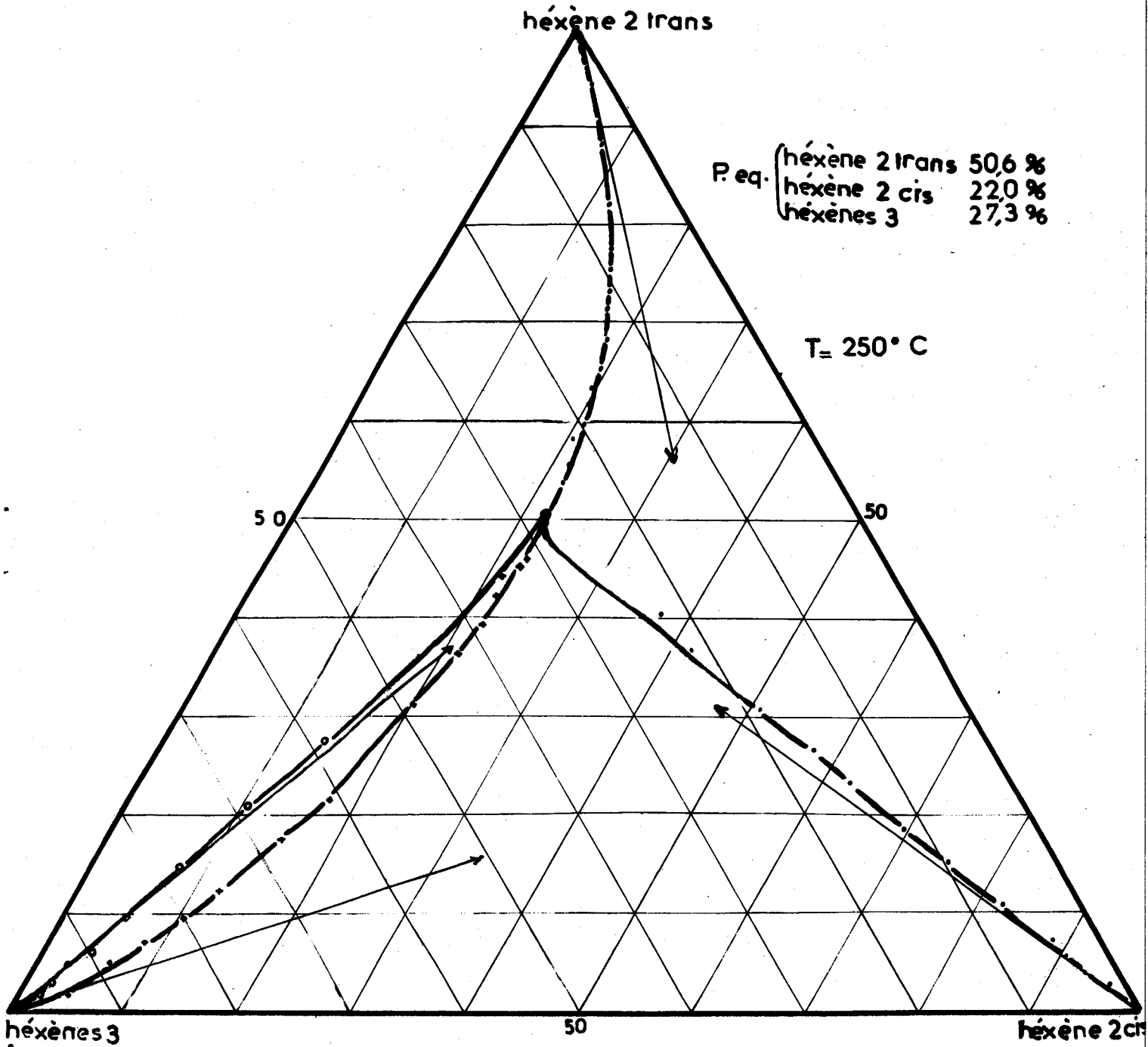


Figure 15



côtés du triangle.

2-Toutefois, cette représentation ne jouit pas des mêmes propriétés que lorsqu'il s'agit vraiment d'un mélange de 3 constituants seulement (21), surtout lorsque (figures 13, 14 et 15) l'un des sommets représente la somme de deux isomères :



Si toutes les trajectoires aboutissent au même point d'équilibre et doivent toujours y arriver selon la même tangente, ces trajectoires peuvent ici présenter des points d'inflexion et se couper (figure 13).

Les tangentes au départ des sommets ne sont plus forcément concourantes, car un sommet représente une infinité de mélanges de composition variée. La tangente au départ de ce sommet dépend alors de la composition exacte du mélange étudié.

Ainsi dans les figures 13 et 14, les trajectoires au départ des hénènes-2 cis et -2 trans sont différentes. De même, il est remarquable de constater que les hénènes-3 cis et -3 trans, qui ne se distinguent pas à l'analyse donnent des trajectoires réactionnelles nettement distinctes (figure 15).

3-Bien que nous n'ayons pas pu analyser le mélange $3c + 3t$, les expériences ci-dessus suffiraient pour calculer 14 des 16 constantes de vitesses du schéma cinétique (à un facteur près), si l'on connaissait l'équilibre partiel $(3c) \rightleftharpoons (3t)$.

Nous supposerons que pour cet équilibre, les valeurs des fonctions thermodynamiques des tables de constantes (4) sont exactes. Elles donnent à 250°C :

$$\frac{(3t)}{(3c)} = 1,54.$$

Nous prendrons alors comme composition d'équilibre :

$$(1) : 5,6 \% \quad (2c) : 20,8 \% \quad (2t) : 47,8 \% \quad (3c) : 10,2 \% \\ (3t) : 15,6 \%$$

Ces données permettent d'écrire 8 relations d'équilibre partiel du type :

$$\frac{k_{i,j}}{k_{j,i}} = \frac{(j) \text{ eq.}}{(i) \text{ eq.}}$$

D'autre part, les tangentes à l'origine des diagrammes triangulaires précédents donnent les relations suivantes :

$$\text{figure (12) : } \quad 12-1 : \frac{k_{1,2t}}{k_{1,2c}} = 1 \quad 12-2 : \frac{k_{2t,2c}}{k_{2t,1}} = 1,17 \quad 12-3 : \frac{k_{2c,2t}}{k_{2c,1}} = 1,17.$$

$$\text{figure (15) : } \quad 15-1 : \frac{k_{2t,2c} + k_{2t,3t}}{k_{2t,2c}} = 0,41$$

$$15-2 : \frac{k_{2c,3c} + k_{2c,3t}}{k_{2c,2t}} = 0,70$$

$$15-3 : \frac{k_{3c,2c}}{k_{3c,2t}} = 0,43 \quad 15-4 : \frac{k_{3t,2c}}{k_{3t,2t}} = 2,12.$$

Deux de ces relations nous sont inutiles :

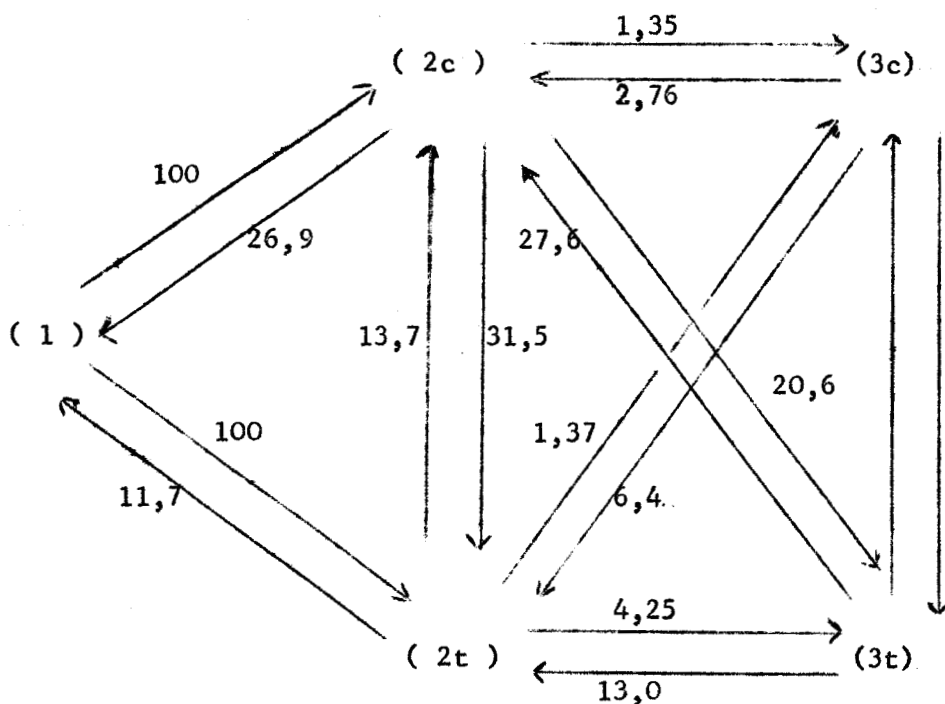
- L'égalité 12-3 qui est une conséquence de 12-1, 12-2 et des relations d'équilibre partiel entre (1), (2c) et (2t).

- La relation $\frac{k_{3c,3t}}{k_{3t,3c}} = \frac{15,6}{10,2}$ est la seule à faire intervenir ces deux constantes de vitesse, que nous ne pourrions pas

calculer.

Il reste donc 13 équations pour les 14 constantes de vitesse autres que $k_{3c,3t}$ et $k_{3t,3c}$.

Nous avons posé arbitrairement $k_{1,2c} = 100$ et obtenu les valeurs portées sur le schéma ci-dessous :



A titre de vérification, on peut tirer de là, la pente de la tangente au départ des hexènes-2 dans les figures 13 et 14 : on trouve :

$$\frac{k_{2c,3c} + k_{2c,3t}}{k_{2c,1}} = \frac{22}{26,9} = 0,82$$

$$\frac{k_{2t,3c} + k_{2t,3t}}{k_{2t,1}} = \frac{5,62}{11,7} = 0,48.$$

On a porté sur les figures 13 et 14 les tangentes correspondant à ces valeurs. La vérification n'est pas très bonne pour l'héxène-2 trans (figure 14), mais est excellente pour l'héxène-2 cis (figure 13).

Nous n'avons pas cherché à calculer les trajectoires, comme dans le cas plus simple des méthyl-pentènes. Nous considérons seulement que ces diagrammes sont un moyen commode de reporter les résultats de façon imagée. (paragraphe II-3 - a)

b) Mesure directe des vitesses d'isomérisation des
hékènes à 250°C.

Comme pour les méthyl-pentènes, nous avons cherché à recouper les résultats donnés par les diagrammes triangulaires en mesurant directement les vitesses initiales d'isomérisation de chacun des produits. Nous avons tenté de supprimer dans cette mesure deux causes d'erreur importantes (III-3 - b) :

- Chaque injection engage du produit pur (pas de recyclage) et vers la fin de cette injection, une goutte de catalysat est prélevée et immédiatement chromatographiée.

- L'expérience a été faite sur un catalyseur ayant beaucoup travaillé et se montrant particulièrement stable.

Deux essais ont été faits :

Dans le premier, les chiffres de conversion sont donnés sans tenir compte de la variation possible d'activité du catalyseur. Au contraire, dans le second, l'hékène-1 est injecté alternativement avec les quatre autres isomères et c'est cette réaction test qui fournit le coefficient de correction pour le calcul de chaque vitesse.

Isomère injecté	Vitesse d'injection	Taux de transformation	Vitesse d'isomérisation
	en cm ³ /h	%	moles/h.x g de Cobalt
hexène-1	22,5	3,4	23,8 . 10 ⁻³
hexène-2 trans	3	3,4	3,1 . 10 ⁻³
hexène-2 cis	3	8,8	8,3 . 10 ⁻³
hexène-3 trans	3	3,2	2,9 . 10 ⁻³
hexène-3 cis	3	6,3	5,9 . 10 ⁻³

Premier essai : TABLEAU 15.

Isomère injecté	Vitesse en cm ³ /h	Taux de transformation	Coefficients de correction	Vitesse d'isomérisation moles/hxg de Co
hézène-1	12	3,4		12,5 . 10 ⁻³
hézène-2 trans	2,25	2,5	1	1,75 . 10 ⁻³
hézène-2 cis	3	4,8	1	4,45 . 10 ⁻³
hézène-1	12	3,4		12,5 . 10 ⁻³
hézène-3 trans	2,25	2,8	1	1,9 . 10 ⁻³
hézène-3 cis	3	3,5	1,2	4,0 . 10 ⁻³
hézène-1	12	2,8		10,2 . 10 ⁻³

Deuxième essai : TABLEAU 16.

On voit que ces deux essais ne sont pas comparables entre-eux (le palier d'activité est différent) mais, si dans chaque essai, on prend pour égale à 1 la vitesse d'isomérisation de l'héxène-1, on trouve :

<u>1er essai :</u>		<u>2ème essai :</u>	
V_1	= 1	V_1	= 1
V_{2t}	= 0,13	V_{2t}	= 0,14
V_{2c}	= 0,34	V_{2c}	= 0,36
V_{3t}	= 0,12	V_{3t}	= 0,15
V_{3c}	= 0,25	V_{3c}	= 0,32,

Alors que l'on avait par le calcul :

$$\begin{aligned}
 V_1 &= \frac{k_{1,2c} + k_{1,2t}}{200} = 1 \\
 V_{2t} &= \frac{k_{2t,1} + k_{2t,2c} + k_{2t,3}}{200} = 0,155 \\
 V_{2c} &= \frac{k_{2c,1} + k_{2c,2t} + k_{2c,3}}{200} = 0,39 \\
 V_{3c} &= \frac{k_{3,2t} + k_{3,2c}}{200} = 0,5 \\
 V_{3t} &= \frac{k_{3t,2t} + k_{3t,2c}}{200} = 0,203.
 \end{aligned}$$

Les résultats sont en général concordants, sauf à partir de l'isomère (3c). Contrairement à ce qu'on avait observé dans la série précédente, les vitesses sont toutes ici du même ordre de grandeur.

CONCLUSION

-:-:-:-

Le but essentiel de ce travail était d'établir les équilibres des méthyl-3 pentènes et des n.héxènes à 250°C à partir des isomères purs. Ce but a été atteint bien que l'impossibilité d'analyser quantitativement les héxènes-3 cis et trans avec notre matériel, empêche de connaître parfaitement l'équilibre des n.héxènes.

L'étude de la variation des équilibres avec la température, nous a permis de comparer nos résultats avec la théorie et de calculer l'enthalpie des réactions.

Le Co - Al₂ O₃ a donné de bons résultats car il apparait peu d'isomérisation de squelette aux températures exploitées surtout dans la série des n.héxènes où il n'y a pas de carbone tertiaire.

Les diagrammes triangulaires rendent compte de l'évolution des mélanges en cours d'isomérisation à 250°C et permettent de comparer les constantes de vitesse des réactions.

Nous avons vu, en outre, au cours de la préparation des méthyl-3 pentènes, que l'extraction d'isomères purs par distillation était difficile lorsque les points d'ébullition sont trop proches. Par contre, la préparation des hénènes-2 et -3 cis et trans par hydrogénation des hexynes correspondants s'est montrée très intéressante tant pour le rendement que pour la pureté des produits.

---ooo00ooo---

BIBLIOGRAPHIE

-:-:-:-:-:-:-

- 1 - M. MARCQ - Thèse. Lille. Mai 1963.
- 2 - M. GUISET - Laboratoire de Chimie Générale. Lille.
Thèse en cours.
- 3 - HOVORKA - Lankelma Bishop Am. Soc. 63.1967.
- 4 - Amer. Pétroleum Institute, table 8 a-23-2 (5-1201) ou
23-2 (1-1201).
- 5 - H. PINES & H.E. ESCHINAZI - J. Amer. Chem. Soc. 1965-77-6314.
- 6 - V. MARK & H. PINES - J. Amer. Chem. Soc. 1956-78-5946.
- 7 - W.O. HAAG & H. PINES - J. Amer. Chem. Soc. 1960.82.387.
- 8 - H. PINES - Journal of Organic Chemistry - 1958.23.328.
- 9 - L. BASSERY - Thèse. Lille. Octobre 1965.
- 10 - J. SHABTAI & E. GIL AV - Tetrahedron Letters 9-1964-p.467.
- 11 - HOWARD - J. Res. Bur. Stand. 38-(1947)-391.
- 12 - V.R. ZHARKOVA & B.L. MOLDAVSKII - Zh. Obshch Khim.
1948.18.1674. Chem. Abstr. 1949.43.3343.
- 13 - SCHRIESHEIM et S.H. KHOOBIAR - J. Am. Chem. Soc. 1960.82.832.
- 14 - A. LABBAUF & F.D. ROSSINI - J. Phys. Chem. 1961.65.
- 15 - F.D. ROSSINI - Chem. Rev. 1940.27.1.
- 16 - K.N. CAMPBELL and L.T. EBY - J. Amer. Chem. Soc. 1941-63-216..
- 17 - E.A. BRIED and G.F. HENNION - J. Amer. Chem. Soc. 1937-59-1310.
- 18 - E. KOPKA - Thèses. Octobre 1965. Lille.
- 19 - A.I. VOGEL - Pratical organic chemistry, 3ème édition. Long-
mans, Green and Co, Londres. 1956. p.899.

- 20 - G.B. DAVIS & H.M. DAVIS - J. Amer. Chem. Soc.
1935-57- 329.
- 21 - Advances in Catalysis, Academic Press, New-York and
London. J. WEI & C.D. PRATER. 1962. T. 13.
- 22 - B. WOJTKOWIAK - Mémoire. Ann. Chim. t.9.1964. p.7.



Titre de la Thèse de 3ème cycle "Mention Chimie Organique
Physique"

SYNTHESE ET ISOMERISATION DES METHYLS-3 PENTENES ET DES n.HEXENES.

Vu et approuvé

Lille le 22 Juin 1966

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Lille,

Pour le Doyen empêché
L'Assesseur.

J. HEUBEL

Vu et permis d'imprimer,

Le Recteur de l'Académie de Lille,

G. DEBEYRE

