

0 376
1 976
159

50376
1976
159

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPECIALITÉ

Mention : CHIMIE ORGANIQUE

par

Marc LASPEYRES

Maître ès Sciences

ETUDE CINETIQUE DE L'HYDROGENATION
DE NITRILES GRAS SUR NICKEL DE RANEY



Soutenue le 21 Décembre 1976, devant la COMMISSION D'EXAMEN

| | | |
|-------------------|---------------------------|---------------|
| Membres du Jury : | MM. A. LABLACHE - COMBIER | Président |
| | M. PECQUE | Rapporteur |
| | M. GUISET | Examineur |
| | F. GUERIN | Membre invité |

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. LOMBARD.

PROFESSEURS TITULAIRES

| | |
|---------------------------|----------------------------------|
| M. BACCHUS Pierre | Astronomie |
| M. BEAUFILS Jean-Pierre | Chimie Physique |
| M. BECART Maurice | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. BILLARD Jean | Physique du Solide |
| M. BIAYS Pierre | Géographie |
| M. BONNEMAN Pierre | Chimie Appliquée |
| M. BONNOT Ernest | Biologie Végétale |
| M. BONTE Antoine | Géologie Appliquée |
| M. BOUGHON Pierre | Algèbre |
| M. BOURIQUET Robert | Biologie Végétale |
| M. CELET Paul | Géologie Générale |
| M. CONSTANT Eugène | Electronique |
| M. DECUYPER Marcel | Géométrie |
| M. DELATTRE Charles | Géologie Générale |
| M. DELHAYE Michel | Chimie Physique |
| M. DERCOURT Michel | Géologie Générale |
| M. DURCHON Maurice | Biologie Expérimentale |
| M. FAURE Robert | Mécanique |
| M. FOURET René | Physique du Solide |
| M. GABILLARD Robert | Electronique |
| M. GLACET Charles | Chimie Organique |
| M. GONTIER Gérard | Mécanique |
| M. GRUSON Laurent | Algèbre |
| M. GUILLAUME Jean | Microbiologie |
| M. HEUBEL Joseph | Chimie Minérale |
| M. LABLACHE-COMBIER Alain | Chimie Organique |
| M. LANSRAUX Guy | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. LAVEINE Jean-Pierre | Paléontologie |
| M. LEBRUN André | Electronique |
| M. LEHMANN Daniel | Géométrie |

| | | |
|-----|-----------------------|-----------------------------------|
| Mme | LENOBLE Jacqueline | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. | LINDER Robert | Biologie et Physiologie Végétales |
| M. | LOMBARD Jacques | Sociologie |
| M. | LOUCHEUX Claude | Chimie Physique |
| M. | LUCQUIN Michel | Chimie Physique |
| M. | MAILLET Pierre | Sciences Economiques |
| M. | MONTARIOL Frédéric | Chimie Appliquée |
| M. | MONTREUIL Jean | Biochimie |
| M. | PARREAU Michel | Analyse |
| M. | POUZET Pierre | Analyse Numérique |
| M. | PROUVOST Jean | Minéralogie |
| M. | SALMER Georges | Electronique |
| M. | SCHILTZ René | Physique Atomique et Moléculaire |
| Mme | SCHWARTZ Marie-Hélène | Géométrie |
| M. | SEGUIER Guy | Electrotechnique |
| M. | TILLIEU Jacques | Physique Théorique |
| M. | TRIDOT Gabriel | Chimie Appliquée |
| M. | VIDAL Pierre | Automatique |
| M. | VIVIER Emile | Biologie Cellulaire |
| M. | WERTHEIMER Raymond | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. | ZEYTOUNIAN Radyadour | Mécanique |

PROFESSEURS SANS CHAIRE

| | | |
|------|----------------------|-------------------------------------|
| M. | BELLET Jean | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. | BODARD Marcel | Biologie Végétale |
| M. | BOILLET Pierre | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. | BOILLY Bénoni | Biologie Animale |
| M. | BRIDOUX Michel | Chimie Physique |
| M. | CAPURON Alfred | Biologie Animale |
| M. | CORTOIS Jean | Physique Nucléaire et Corpusculaire |
| M. | DEBOURSE Jean-Pierre | Gestion des entreprises |
| M. | DEPREZ Gilbert | Physique Théorique |
| M. | DEVRAINNE Pierre | Chimie Minérale |
| M. | GOUDMAND Pierre | Chimie Physique |
| M. | GUILBAULT Pierre | Physiologie Animale |
| M. | LACOSTE Louis | Biologie Végétale |
| Mme | LEHMANN Josiane | Analyse |
| M. | LENTACKER Firmin | Géographie |
| M. | LOUAGE Francis | Electronique |
| Mlle | MARQUET Simone | Probabilités |
| M. | MIGEON Michel | Chimie Physique |
| M. | MONTEL Marc | Physique du Solide |
| M. | PANET Marius | Electrotechnique |
| M. | RACZY Ladislas | Electronique |
| M. | ROUSSEAU Jean-Paul | Physiologie Animale |
| M. | SLIWA Henri | Chimie Organique |

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

| | | |
|----|----------------------|----------------------|
| M. | ADAM Michel | Sciences Economiques |
| M. | ANTOINE Philippe | Analyse |
| M. | BART André | Biologie Animale |
| M. | BEGUIN Paul | Mécanique |
| M. | BKOUCHE Rudolphe | Algèbre |
| M. | BONNELLE Jean-Pierre | Chimie |
| M. | BONNEMAIN Jean-Louis | Biologie Végétale |
| M. | BOSCO Denis | Probabilités |
| M. | BREZINSKI Claude | Analyse Numérique |
| M. | BRUYELLE Pierre | Géographie |

| | |
|---------------------------|----------------------------------|
| M. CARREZ Christian | Informatique |
| M. CORDONNIER Vincent | Informatique |
| M. COQUERY Jean-Marie | Psycho-Physiologie |
| Mlle DACHARRY Monique | Géographie |
| M. DEBENEST Jean | Sciences Economiques |
| M. DEBRABANT Pierre | Géologie Appliquée |
| M. DE PARIS Jean-Claude | Mathématiques |
| M. DHAINAUT André | Biologie Animale |
| M. DELAUNAY Jean-Claude | Sciences Economiques |
| M. DERIEUX Jean-Claude | Microbiologie |
| M. DOUKHAN Jean-Claude | Physique du Solide |
| M. DUBOIS Henri | Physique |
| M. DYMENT Arthur | Mécanique |
| M. ESCAIG Bertrand | Physique du Solide |
| Me EVRARD Micheline | Chimie Appliquée |
| M. FONTAINE Jacques-Marie | Electronique |
| M. FOURNET Bernard | Biochimie |
| M. FORELICH Daniel | Chimie Physique |
| M. GAMBLIN André | Géographie |
| M. GOBLOT Rémi | Algèbre |
| M. GOSSELIN Gabriel | Sociologie |
| M. GRANELLE Jean-Jacques | Sciences Economiques |
| M. GUILLAUME Henri | Sciences Economiques |
| M. HECTOR Joseph | Géométrie |
| M. HERMAN Maurice | Physique Spatiale |
| M. JOURNEL Gérard | Physique Atomique et Moléculaire |
| Mlle KOSMAN Yvette | Géométrie |
| M. KREMBEL Jean | Biochimie |
| M. LAURENT François | Automatique |
| Mlle LEGRAND Denise | Algèbre |
| Mlle LEGRAND Solange | Algèbre |
| M. LEROY Jean-Marie | Chimie Appliquée |
| M. LEROY Yves | Electronique |
| M. LHENAFF René | Géographie |
| M. LOCQUENEUX Robert | Physique Théorique |
| M. LOUCHET Pierre | Sciences de l'Education |
| M. MACKE Bruno | Physique |
| M. MAHIEU Jean-Marie | Physique Atomique et Moléculaire |
| Me N'GUYEN VAN CHI Régine | Géographie |
| M. MAIZIERES Christian | Automatique |
| M. MALAUSSENA Jean-Louis | Sciences Economiques |
| M. MESSELYN Jean | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. MONTUELLE Bernard | Biologie Appliquée |
| M. NICOLE Jacques | Chimie Appliquée |
| M. PAQUET Jacques | Géologie Générale |
| M. PARSY Fernand | Mécanique |
| M. PECQUE Marcel | Chimie Physique |
| M. PERROT Pierre | Chimie Appliquée |
| M. PERTUZON Emile | Physiologie Animale |
| M. PONSOLLE Louis | Chimie Physique |
| M. POVY Lucien | Automatique |
| M. RICHARD Alain | Biologie |
| M. ROGALSKI Marc | Analyse |
| M. ROY Jean-Claude | Psycho-Physiologie |
| M. SIMON Michel | Sociologie |
| M. SOMME Jean | Géographie |
| Mlle SPIK Geneviève | Biochimie |
| M. STANKIEWICZ François | Sciences Economiques |
| M. STEEN Jean-Pierre | Informatique |

M. THERY Pierre
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. WALLART Francis
M. WERNIER Georges
M. WATERLOT Michel
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Electronique
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Mécanique
Chimie
Informatique
Géologie Générale
Algèbre

Je dédie cette thèse

à Annie,

Tu m'as encouragé à poursuivre ces longues années d'études jusqu'à cette thèse.

Ta compréhension et ton aide efficace ont largement contribué à l'élaboration de ce travail.

Accepte cet ouvrage en gage de notre amour.

à Ingrid,

dont les gazouillis et les premiers pas ont égayé la rédaction de cette thèse.

A mes Parents,

Que cette thèse soit une récompense au-delà de vos espérances.

A mes Beaux-Parents,

*Vous m'avez accueilli dans votre foyer comme un fils.
Que ce travail soit pour moi l'occasion de vous exprimer toute
ma reconnaissance.*

A toute ma Famille, à mes Amis.

A Monsieur Marcel PECQUE,

- Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille
- Directeur du Laboratoire de Catalyse Organique
- Chef du Département Chimie de l'I.U.T. de Béthune

Je vous remercie vivement pour la confiance que vous m'avez témoignée en me chargeant d'un travail dans un domaine qui vous tient à coeur.

Lors de l'élaboration de cette thèse, j'ai pu apprécier votre ouverture d'esprit, votre rigueur scientifique et la générosité avec laquelle vous m'avez consacré une part de votre temps malgré vos lourdes responsabilités.

Que cette thèse soit pour moi l'occasion de vous témoigner ma profonde gratitude.

A mon Président de Thèse,

Monsieur le Professeur Alain LABLACHE-COMBIER,

- Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille
- Directeur du Laboratoire de Chimie Organique Physique

J'ai eu la chance de bénéficier de votre enseignement magistral, j'ai pu y admirer l'étendue de vos connaissances et la qualité de vos exposés.

Je vous exprime ici ma reconnaissance pour la spontanéité avec laquelle vous avez accepté de juger ce travail et pour l'honneur que vous me faites en présidant le Jury de cette thèse.

A mes Juges,

Monsieur le Professeur François GUERRIN,

- Directeur du Laboratoire de Médecine Expérimentale
- Chef du Service d'Explorations Fonctionnelles Respiratoires de l'Hôpital Calmette
- Président du Comité de Coordination des U.E.R. Médicales
- Vice-Président de l'Université du Droit et de la Santé
- Directeur de l'U.E.R. III
- Officier des Palmes Académiques

Voici plus de 6 ans, vous m'avez intégré dans cette grande famille qu'est votre laboratoire et qui doit beaucoup à votre intégrité, à votre érudition et à votre sens profond des responsabilités.

En me prodiguant vos conseils éclairés et vos jugements clairvoyants, vous m'avez aidé à me familiariser avec la recherche parfois ingrate.

Je ne saurais trop vous remercier de la bonté dont vous avez toujours fait preuve à mon égard.

Acceptez ce travail en hommage de ma profonde reconnaissance et de mon très respectueux attachement.

Monsieur Michel GUISET,

- Maître de Conférences à l'Institut des Sciences et Techniques de l'Université de Poitiers
- Directeur du Laboratoire de Chimie VII

Je suis très touché par l'intérêt que vous voulez bien me porter en acceptant de juger ce travail.

Croyez en mes plus vifs remerciements.

A Mademoiselle Noëlla PHILIPPO,

*dont le dévouement et la haute conscience professionnelle
n'ont d'égal la gentillesse avec laquelle elle a accepté de sacrifier
ses loisirs pour la dactylographie de cette thèse.*

*Aux membres du Laboratoire qui m'ont témoigné toute
leur sympathie, en particulier Mesdames Claudette GUELTON et Monique
RIGOLE pour les services qu'elles m'ont rendus.*

*Je remercie vivement les membres des secrétariats de
l'U.E.R. de Chimie et du laboratoire de Médecine Expérimentale, dont la
gentillesse a facilité le tirage de cette thèse.*

TABLE DES MATIERES

--0000000--

PAGE :

INTRODUCTION..... 1

PREMIERE PARTIE : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE I : DESCRIPTION..... 7

A) APPAREILLAGE..... 7

1° - Circuits de fluide..... 7

2° - Réacteur..... 8

3° - Régulation thermique..... 8

4° - Absorbeur..... 8

5° - Bulleur..... 8

B) CATALYSEUR..... 9

1° - Nature..... 9

2° - Particularités..... 9

C) SOLVANT..... 10

D) MARCHE D'UNE HYDROGENATION..... 10

1° - Introduction du catalyseur..... 10

2° - Purge..... 11

3° - Introduction des réactifs..... 11

4° - Consommation d'hydrogène..... 11

5° - Prélèvement..... 12

.../...

| | |
|--|----|
| E) ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES..... | 12 |
| 1° - Conditions chromatographiques..... | 12 |
| 2° - Exploitation des chromatogrammes..... | 12 |

CHAPITRE II : PRÉSENTATION DES RÉSULTATS..... 14

| | |
|---|----|
| A) COMPOSITION DU CATALYSAT EN FONCTION DU TEMPS..... | 14 |
| 1° - Pourcentage en moles..... | 14 |
| 2° - Pourcentage en chaînes alkyles..... | 14 |
| B) COMPOSITION DU CATALYSAT EN FONCTION DU TAUX D'HYDROGENATION. τ | 16 |
| 1° - Définition du taux d'hydrogénation..... | 16 |
| 2° - Pourcentage en chaînes alkyles en fonction de τ . | 17 |
| C) INDICE DE TRANSALKYLATION ρ EN FONCTION DE τ D'HYDROGENATION..... | 17 |
| D) DOSAGE DE L'AMMONIAC..... | 18 |

DEUXIEME PARTIE : RESULTATS

CHAPITRE I : RÉACTIONS EN SÉRIE ISOLOGUE..... 19

| | |
|--|----|
| A) HYDROGENATION D'UN NITRILE PUR..... | 20 |
| 1° - Etude cinétique..... | 20 |
| 2° - Intermédiaire d'hydrogénation..... | 22 |
| 3° - Trajectoire réactionnelle..... | 24 |
| 4° - Influence des proportions nitrile/catalyseur/ solvant..... | 25 |
| 5° - Influence de la pression d'hydrogène..... | 27 |

.../...

| | |
|---|----|
| B) HYDROGENATION D'UN NITRILE EN PRESENCE DE L'AMINE PRIMAIRE..... | 27 |
| 1° - But de cette série d'expériences..... | 27 |
| 2° - Allure générale du phénomène..... | 28 |
| 3° - Proportions d'imine formée..... | 29 |
| C) TRANSALKYLATION DE L'AMINE PRIMAIRE..... | 29 |
| 1° - Nécessité de l'hydrogène..... | 30 |
| 2° - Trajectoire de transalkylation..... | 30 |
| D) CONCLUSION DU CHAPITRE I..... | 31 |

CHAPITRE II : HYDROGÉNATIONS "CROISÉES"..... 33

| | |
|--|----|
| A) COMPETITION ENTRE CAPRONITRILE ET LAURONITRILE..... | 35 |
| B) MELANGE DE NITRILE ET D'AMINE PRIMAIRE..... | 36 |
| 1° - Interprétation globale..... | 37 |
| 2° - Répartition des chaînes..... | 38 |
| C) ECHANGES ENTRE IMINE ET AMINE..... | 41 |
| 1° - Echange en présence de catalyseur..... | 41 |
| 2° - Echange en l'absence de catalyseur..... | 43 |
| 3° - Validité des analyses..... | 43 |
| D) CONCLUSION DU CHAPITRE II..... | 46 |

TROISIEME PARTIE : DISCUSSION

| | |
|-----------------------------------|----|
| A) LE MECANISME DE VON BRAUN..... | 48 |
| B) ETUDE CINETIQUE..... | 51 |
| 1° - Cas général..... | 52 |

| | |
|--|----|
| 2° - Cas de la transalkylation des amines primaires. | 54 |
| 3° - Validité du mécanisme de type Rideal..... | 57 |
| C) LA REACTION HOMOGENE D'ECHANGE DES CHAINES..... | 57 |
| CONCLUSION GENERALE..... | 62 |

QUATRIEME PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE

| | |
|---|----|
| A) CATALYSEUR..... | 64 |
| B) HYDROCARBURES..... | 64 |
| 1° - Solvant..... | 64 |
| 2° - Nitriles..... | 64 |
| 3° - Amines..... | 65 |
| 4° - Echantillons chromatographiques..... | 65 |
| C) ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES..... | 65 |
| 1° - Phase stationnaire..... | 65 |
| 2° - Conditions expérimentales..... | 65 |
| 3° - Temps de rétention..... | 66 |
| D) SPECTRE INFRA-ROUGE DE L'IMINE N ALCOYLEE..... | 67 |

| | |
|--------------------------------|----|
| B I B L I O G R A P H I E..... | 68 |
|--------------------------------|----|

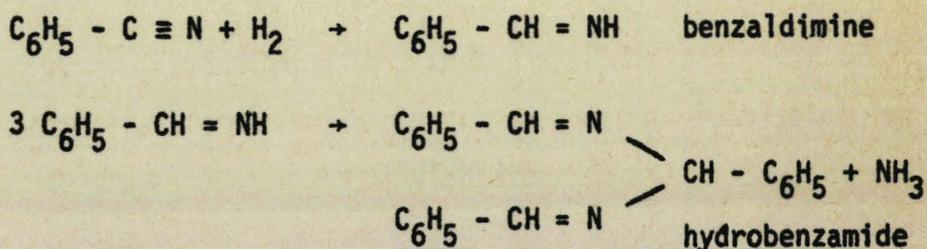
INTRODUCTION

--0000000--

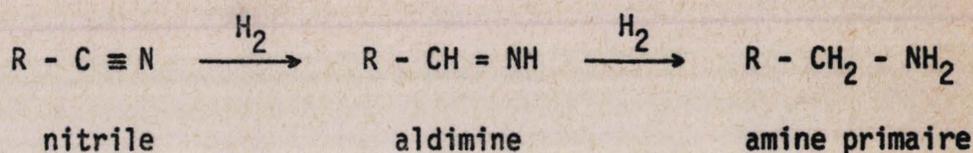
L'hydrogénation catalytique des nitriles conduit, à côté du produit attendu amine primaire, à des produits de condensation amines secondaires et même tertiaires avec perte d'ammoniac.

Divers mécanismes ont été proposés de longue date :

- Le plus ancien est celui de Mignonac (1) pour qui le premier intermédiaire aldimine se condense en hydrobenzamide qui évolue par hydrogénation ou hydrogénéolyse :



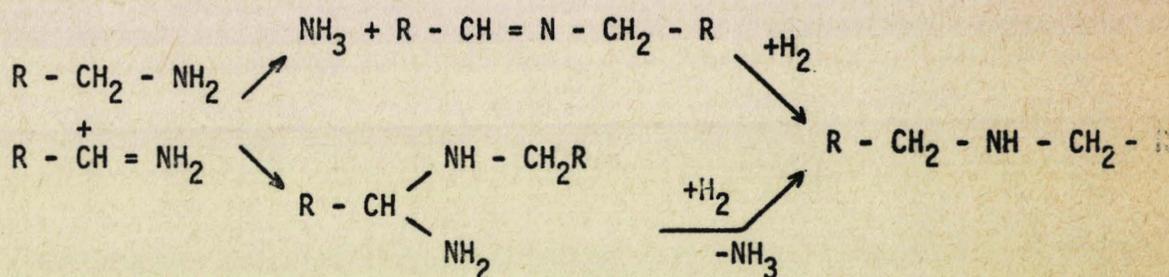
- Peu après Mignonac, Von Braun (2) proposait le mécanisme qui porte son nom et qui, pratiquement, est le seul qui soit régulièrement invoqué dans les travaux ultérieurs. Selon ce mécanisme, l'hydrogénation du nitrile procède en deux temps :



L'amine primaire produite réagit en partie sur l'aldimine intermédiaire pour donner :

- soit une imine substituée à l'azote avec départ d'ammoniac
- soit une gem diamine

Le mécanisme laisse le choix entre les deux chemins réactionnels qui de toute façon se rejoignent : l'imine substituée s'hydrogène, la gem diamine s'hydrogénéolyse, pour donner dans les deux cas l'amine secondaire.



De très nombreux travaux ont étayé ce mécanisme. Il ne peut être question de les citer tous. Nous tenterons de classer les plus caractéristiques d'entre eux en rubriques faisant référence aux paramètres étudiés :

1° - La pression d'ammoniac, qui conditionne la production sélective d'amines primaires, présente un grand intérêt économique, ce qui justifie le nombre de brevets qu'elle a inspiré (3→9)

D'un point de vue fondamental, le paramètre pression d'ammoniac a fait l'objet de quelques études systématiques (10→13) qui concluent à une orientation de la réaction vers les espèces primaires en présence d'ammoniac.

2° - La pression d'hydrogène a un effet semblable à celle de l'ammoniac. Une forte pression d'hydrogène favorise l'hydrogénation directe en amine primaire au détriment des réactions de condensation (7, 14, 15).

3° - La nature du catalyseur d'hydrogénation a été largement étudiée (15→20)

Les catalyseurs utilisés sont le plus souvent le Nickel (1,7,9) et en particulier le Nickel de Raney (5→8, 21, ...)

Il est très difficile de comparer entre eux les résultats annoncés sur d'autres métaux ou oxydes Pd (19), Rh (15,23), Pt (12,22), Co (24,25,26,27) car ils sont en général obtenus dans des conditions assez peu semblables.

Beaucoup de travaux (28, 29, 30, 31, 32) ont été consacrés aux effets de divers additifs, sels minéraux...

4° - De nombreuses tentatives ont été faites pour piéger chimiquement les intermédiaires postulés ou pour orienter la réaction.

- L'addition de bases comme la soude oriente la réaction vers la production d'amine primaire (22, 33→35). Cette observation est à la base de certains brevets (36→38).
- Des réactifs tels que l'anhydride acétique (12, 22, 39) ou des acides minéraux (40, 41) bloquent l'amine primaire en la salifiant.
- Des réactifs spécifiques (42) bloquent la réaction en piégeant l'aldimine intermédiaire.
- Le solvant d'hydrogénation a lui-même une influence (15, 27) : les solvants hydroxylés hydrolysent les imines en aldéhydes (43, 51).

- Une technique qui a été assez largement utilisée et que nous reprendrons pour notre propre compte, consiste à hydrogéner un nitrile en présence d'une amine primaire étrangère qui s'incorpore aux produits de condensation (hydrogénations "croisées") (33,44 → 46)

En général, les amines secondaires sont alors de deux types : l'amine symétrique qui dérive du nitrile et l'amine mixte dérivant pour moitié du nitrile et pour moitié de l'amine initiale. L'amine secondaire symétrique dérivant entièrement de l'amine primaire initiale n'est jamais citée.

Le problème de la transalkylation des amines est rarement sous-jacent dans les préoccupations des chercheurs qui étudient l'hydrogénation des nitriles. Les travaux les plus remarquables sur la transalkylation portent d'ailleurs sur des catalyseurs acides (47,48) et rarement sur des catalyseurs d'hydrodéshydrogénation (49).

La mise en évidence par des méthodes analytiques directes des intermédiaires postulés par le mécanisme de Von Braun :

- . aldimine
- . imine substituée
- . gem diamine

était encore, il y a quelques temps, très fragile.

La présence d'imines substituées lors de l'hydrogénation du benzoni-trile en présence d'aniline a été mise en évidence par spectroscopie infra-rouge par Rylander et Hasbrouck (44), alors qu'il semble bien qu'une équipe japonaise (45) était déjà, à l'époque, capable de doser quantitativement la benzyl benzyldène imine.

Nous n'avons trouvé aucun exemple de mise en évidence directe d'intermédiaire imine en cours d'hydrogénation de nitrile en série aliphatique.

C'est au cours d'un travail préliminaire (50) mené en collaboration entre notre laboratoire et une équipe extérieure, et portant sur l'hydrogénation catalytique de nitriles de série grasse, que des alkyl-alkylidène imines ont probablement été mises en évidence pour la première fois.

Nous avons pu largement bénéficier de la primeur de ces résultats que nous résumons ci-après :

- En cours d'hydrogénation de nitrile stéarique sur Nickel de Raney, dans des conditions relativement douces et en l'absence d'ammoniac (balayage continu par de l'hydrogène frais) apparaît, outre les amines primaire et secondaire, un intermédiaire qui culmine à quelques %.

- Cet intermédiaire est dosable par chromatographie en phase gazeuse : son temps de rétention l'apparente, du point de vue masse molaire, à l'amine secondaire. Il présente une alcalinité dosable par acidimétrie et on peut la distinguer des amines par dosage suivie en potentiométrie dérivée.

- Sa disparition en cours d'hydrogénation laisse place à l'amine secondaire.

- Il présente un spectre infra-rouge montrant une bande d'absorption à 1673 cm^{-1} qui peut être attribuée à la vibration de valence de $\text{C} = \text{N}$.

Tous ces arrangements montrent sans conteste qu'il s'agit là d'une imine substituée à l'azote.

La possibilité technique de doser par un moyen analytique commode un intermédiaire aussi important que l'imine N-alcoylée oblige à reconsidérer complètement le problème de l'hydrogénation des nitriles.

Le mécanisme de cette réaction est bien entendu déjà très solidement étayé par des faits expérimentaux, mais ne peut que gagner à être précisé à l'aide de mesures cinétiques. C'est l'objectif que nous nous sommes fixé.

L'exposé de notre travail commencera par une description de nos techniques expérimentales et de nos méthodes d'exploitation des résultats.

La deuxième partie exposera les résultats que nous avons obtenus lors d'hydrogénation de séries isologues (il faut entendre par là séries dans lesquelles amine et nitrile dérivent du même squelette carboné).

La troisième partie décrit les particularités des hydrogénations "croisées" entre nitrile et amine de familles différentes mais voisines.

Nous montrerons au cours de la discussion que la réaction étudiée comporte des processus homogènes, ce qui nous amènera à proposer quelques aménagements au mécanisme de Von Braun.

--0000000--

PREMIERE PARTIE



LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

--0000000--

C H A P I T R E I : DESCRIPTION

--0000000--0000000--

A - APPAREILLAGE -

Dans un premier temps, les réactions d'hydrogénations, menées à 140° et sous pression atmosphérique, ont été effectuées dans un appareillage classique d'hydrogénation en phase liquide (52) auquel nous avons apporté quelques modifications dépendantes de nos conditions opératoires : figure 1.

Dans un deuxième temps, pour mener à bien l'étude d'hydrogénations sous des pressions d'hydrogène différentes de la normale, tout en conservant la possibilité de suivre la cinétique d'hydrogénation, nous avons apporté d'importantes modifications au montage initial : figure 2.

Cet appareillage, dont nous avons fabriqué toute la verrerie, a été entièrement réalisé par nos soins au Laboratoire de Catalyse Organique.

1° - CIRCUITS DE FLUIDE :

Du fait de la grande facilité, bien connue, avec laquelle l'hydrogène diffuse, nous avons pris, afin d'obtenir une grande précision sur la cinétique d'hydrogénation, de nombreuses précautions :

- Les robinets sont à boisseau de polytétrafluoroéthylène (téflon) non lubrifié.
- Les jonctions rigides sont effectuées à l'aide de raccords à joints téflon.
- Les tuyaux souples de raccordement sont également en téflon.

Les liquides de garde sont constitués d'une solution aqueuse saturée de chlorure de calcium dans laquelle l'hydrogène ne peut se dissoudre.

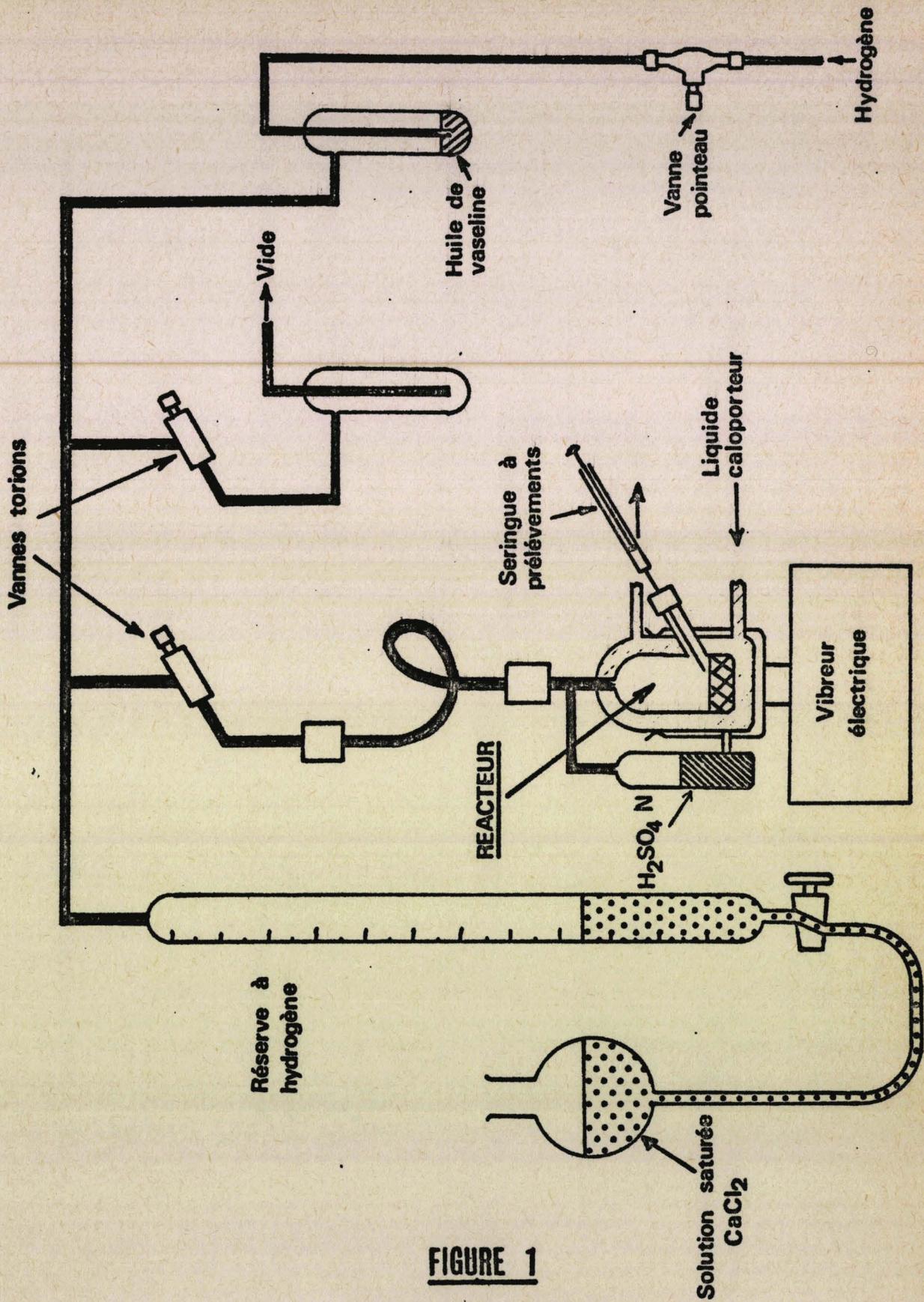


FIGURE 1
APPAREILLAGE

BUS
LILLE

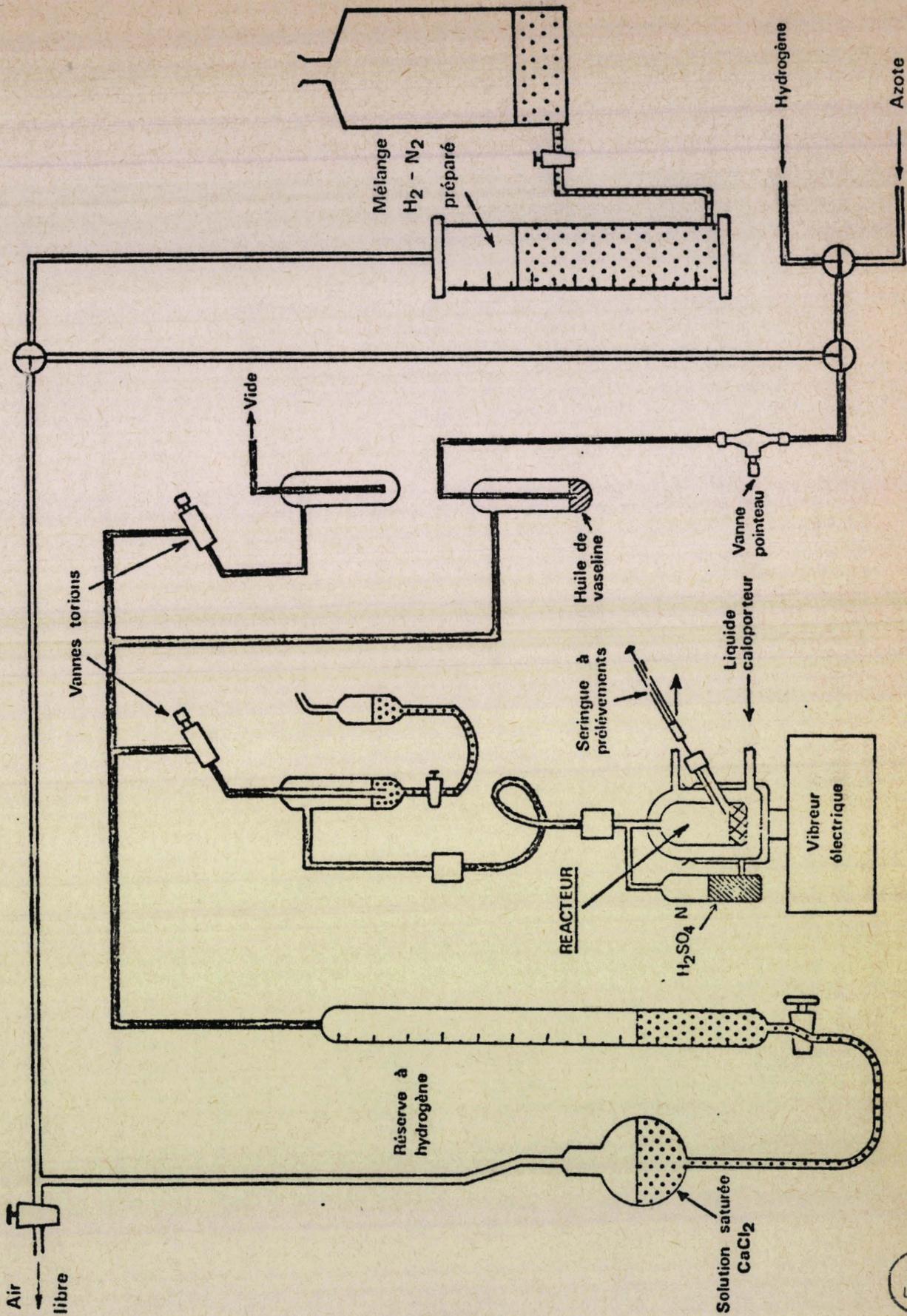


FIGURE 2
APPAREILLAGE

2° - REACTEUR :

Réalisé en verre boro-silicaté, il se compose d'une double enveloppe concentrique dans laquelle circule un liquide thermostaté assurant la régulation thermique.

Issu de la chambre interne, d'une contenance de 10 ml environ, un tube de prélèvement, traversant la double enveloppe et obturé par une pastille de néoprène, permet la prise d'échantillon directe dans la solution à l'aide d'une microseringue hypodermique.

3° - REGULATION THERMIQUE :

Après quelques essais préliminaires, nous avons relevé qu'à 140° l'activité du catalyseur assurait un avancement de la réaction, en l'espace d'une journée de travail, suffisant pour l'étude envisagée. Cette température est maintenue constante grâce à une circulation de fluide caloporteur (huile de vaseline) thermostaté par un ultra thermostat HOPPLER U 10.

4° - ABSORBEUR :

La condensation des espèces primaires en espèces secondaires entraîne un dégagement conjoint d'ammoniac (1, 2...). Afin d'éviter qu'une accumulation de cet ammoniac dans la phase gazeuse ne risque d'influer sur l'évolution de la réaction, en changeant les conditions opératoires, nous avons cherché à en maintenir la pression partielle, à un niveau sensiblement nul, en agitant à côté du réacteur un absorbeur rempli d'acide sulfurique N.

Nous aurons l'occasion d'examiner plus loin l'efficacité de cet absorbeur.

5° - BULLEUR :

Lors d'hydrogénations avec un mélange hydrogène-azote, nous pouvons suivre la cinétique d'hydrogénation en isolant la réserve à hydrogène pur du réacteur au moyen d'un petit bulleur rempli d'une solution saturée de chlorure

de calcium. Toute quantité d'hydrogène consommée au niveau du mélange réactionnel crée une légère dépression dans le réacteur, entraînant le bullage d'une quantité correspondante d'hydrogène pur lue sur la burette graduée. Ainsi, nous obtenons la consommation au cours du temps tout en gardant constantes les proportions du mélange gazeux au niveau du réacteur.

B - CATALYSEUR -

1° - NATURE DU CATALYSEUR :

Le catalyseur utilisé est un Nickel de Raney W 4 (53) conservé sous décaline. Le mode de préparation est décrit dans la partie expérimentale.

2° - PARTICULARITES DU NICKEL DE RANEY :

La structure et l'activité spécifique initiales d'un Nickel de Raney sont fortement dépendantes des différentes étapes préparatives (54).

De plus ces propriétés varient au cours du temps, leur variation diminuant avec l'âge du catalyseur.

D'ailleurs certains attribuent ce vieillissement à une oxydation lente par l'air diffus dans le solvant et, développant ce phénomène, pensent obtenir un Nickel de Raney stable au contact direct de l'air (55).

Pour toutes ces raisons nous nous sommes imposés l'utilisation d'un Nickel de Raney de même souche préparative ayant subi une étape de vieillissement. De plus, chacune des séries d'hydrogénation comparative a été effectuée au cours d'une même période suffisamment courte pour y admettre le catalyseur stable.

C - SOLVANT -

Effectuant nos hydrogénations à 140°C, nous avons dû choisir un solvant présentant une faible tension de vapeur à cette température. Ce solvant doit, avant tout, être un bon solvant de tous les produits et réactifs (certaines concentrations élevées seront parfois nécessaires) et ce, aussi bien à froid qu'à chaud (certains produits sont normalement solides à l'ambiante).

De plus la nature du solvant pouvant orienter la réaction (15,27,43, 51), nous avons choisi ce dernier neutre vis-à-vis des produits, c'est-à-dire ne contenant aucun hétéroatome.

Après de nombreux essais, notre choix s'est porté sur la décaline (mélange commercial) puis, finalement, nous n'en avons utilisé que l'isomère trans ($E_{b760} = 188^\circ\text{C}$) (MERCK) permettant une meilleure résolution chromatographique.

Ce solvant, bien que peu volatil, a une tension de vapeur non négligeable à 140°C (environ 180 mmHg). Nous corrigerons, à chaque fois que ce sera nécessaire, la p_{H_2} en tenant compte de cette tension de vapeur.

D - MARCHE D'UNE HYDROGÉNATION -

1° - INTRODUCTION DU CATALYSEUR :

Le catalyseur étant conservé sous solvant, la pesée précise d'une prise d'essai s'avère impossible.

Nous avons tourné la difficulté en utilisant la méthode volumétrique suivante : après agitation vigoureuse de la suspension de Nickel nous en prélevons, à l'aide d'une micropipette graduée surmontée d'une "aspirette", un certain volume que nous laissons décanter jusqu'à stabilisation complète du niveau de séparation des phases. De la sorte nous disposons d'un volume connu de catalyseur qui s'avère bien reproductible d'une expérience à l'autre ($\pm 5\%$).

2° - PURGE :

Après introduction du catalyseur et de la quantité voulue de solvant, afin d'éliminer toute trace d'air de l'ensemble de l'appareillage, nous effectuons successivement quatre mises sous vide chacune étant suivie d'un remplissage à l'hydrogène pur ou en mélange avec de l'azote suivant le type d'hydrogénation envisagée.

L'hydrogène et l'azote utilisés, de qualité U, sont fournis par l'AIR LIQUIDE et sont employés sans purification.

Nota : Le mélange hydrogène-azote est préparé par introduction successive dans un réservoir gradué des quantités nécessaires d'hydrogène et d'azote pur.

3° - INTRODUCTION DES REACTIFS :

Après avoir rempli l'absorbeur d'une certaine quantité d'acide sulfurique N à l'aide d'une seringue hypodermique, le réacteur, contenant catalyseur et solvant, est mis en chauffe jusqu'à stabilisation de température (en général 140°C).

A l'aide d'une seringue hypodermique on injecte alors au travers de la pastille de néoprène la quantité voulue de charge à hydrogéner.

A cet instant on enclanche l'agitation et simultanément on note le temps 0.

4° - CONSOMMATION D'HYDROGENE :

Le volume d'hydrogène absorbé est lu (à pression constante et température ambiante) à l'aide de la burette graduée (liquide de garde = solution saturée de chlorure de calcium). Indépendamment des analyses, cette lecture permet de suivre directement l'avancement de la réaction par la courbe ;

$$\text{Volume absorbé} = f(\text{temps})$$

5° - PRELEVEMENTS :

A intervalles réguliers, afin de pouvoir suivre cinétiquement la réaction, nous procédons au prélèvement d'un échantillon de catalysat :

- Arrêt de l'agitation dont la durée ne sera pas décomptée, cette dernière étant négligeable devant la durée de l'hydrogénation.
- A l'aide d'une microsiringue HAMILTON on prélève une fraction de catalysat identique pour chaque hydrogénation (15 μ l pour 2,5 ml) de telle sorte que les pertes afférentes aient une même incidence sur le déroulement de la réaction, quelle que soit la quantité initiale du mélange réactionnel.

E - ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES -

1° - CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES :

Les prélèvements sont immédiatement analysés par chromatographie en phase gazeuse sur un appareil INTERSMAT IGC 15 à détection par ionisation de flamme, équipé de colonnes 1/8^e de pouce.

La résolution chromatographique complète de mélange réactionnel, comportant jusqu'à 10 corps différents et de poids moléculaires très différents a été permise par l'utilisation d'une colonne dont l'élaboration s'est avérée très délicate et aléatoire, et par une technique d'injection rigoureuse. Nous reviendrons sur ces détails dans la partie expérimentale.

2° - EXPLOITATION DES CHROMATOGRAMMES :

La figure 3 représente l'un des chromatogrammes les plus complexes que nous ayons obtenus (hydrogénation partielle d'un mélange capronitrile-lauro-nitrile).

temps

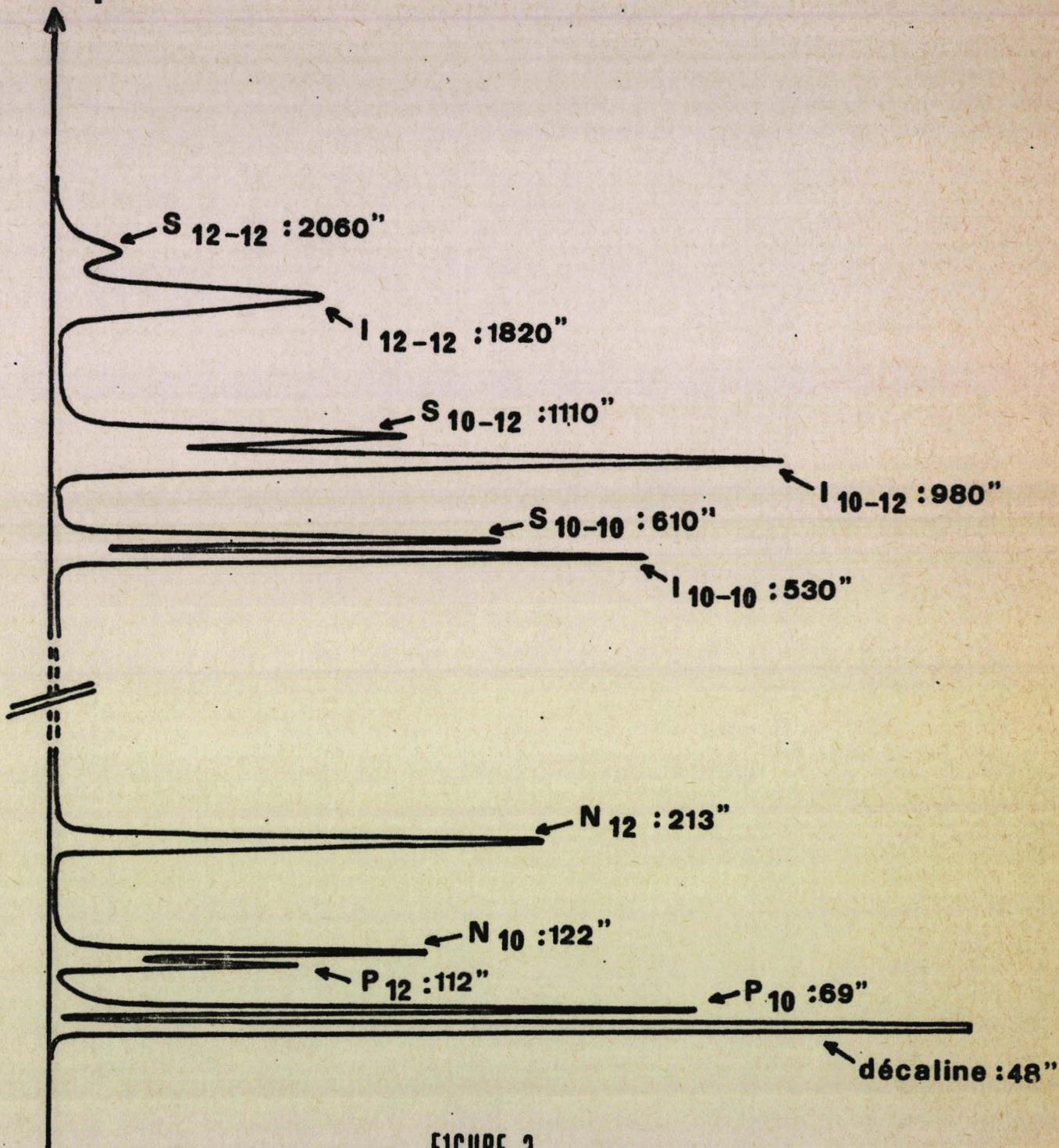


FIGURE 3

Chromatogramme lors d'une
hydrogénation "croisée"



La plupart des pics ont pu être identifiés grâce à des échantillons authentiques.

Si la réponse du détecteur est sensiblement proportionnelle au nombre de carbones présents dans la molécule du produit élué, nous affecterons à cette réponse un coefficient correcteur C_i égal au rapport du nombre de carbones d'une molécule de référence (par exemple en C_{10}) sur le nombre de carbones de la molécule considérée. De la sorte nous obtiendrons une réponse "molaire" du détecteur.

Le pourcentage molaire de chaque constituant est ensuite calculé selon l'expression :

$$\% A = \frac{h_A \cdot t_A \cdot C_A \cdot E_A}{\sum h_i \cdot t_i \cdot C_i \cdot E_i}$$

qui tient compte en plus d'un coefficient d'étalonnage E_A et où :

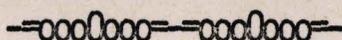
- h_A = hauteur du pic correspondant au produit A
- t_A = temps de rétention du produit A
- L'aire sous le pic A est assimilée à celle d'un triangle de hauteur h_A et de base proportionnelle à t_A , affectée des coefficients correcteurs C_A et d'étalonnage E_A .
- $\sum h_i \cdot t_i \cdot C_i \cdot E_i$ = la somme des aires corrigées de l'ensemble des constituants.

De nombreux mélanges confectionnés par pesée de corps purs nous ont permis d'établir des coefficients d'étalonnage E_i , au moins pour les corps isolables à l'état pur (nitriles, amines primaires et secondaires symétriques), comme suit :

- 0,93 pour le capronitrile
- 0,95 pour le lauronitrile
- 1 pour la décylamine
- 1,02 pour la dodécylamine
- $\neq 1$ pour les deux amines secondaires

Nous verrons dans la deuxième partie que nos calculs chromatographiques ont respecté de façon remarquable les exigences de conservation des chaînes carbonées (C_{10} et C_{12}) au cours de l'évolution de mélanges croisés.

CHAPITRE II : PRESENTATION DES RESULTATS



L'hydrogénation catalytique d'un nitrile pur, ou en mélange avec une amine, conduit à la formation d'un mélange réactionnel complexe (catalysat) comprenant :

- nitrile de départ N
- amine primaire P
- imine N-alcoylée I
- amine secondaire S
- (parfois de l'amine tertiaire T)

Nous utiliserons très souvent, pour des raisons de commodité, ces sigles N, P, I, S, et T .

A - COMPOSITION DU CATALYSAT EN FONCTION DU TEMPS -

1° - POURCENTAGE EN MOLES

A partir des résultats d'analyses on obtient directement les pourcentages en moles des différents corps présents dans le catalysat en fonction du temps. Seulement, au cours de la réaction, une fraction non négligeable de molécules se condense en espèces secondaires (ou même tertiaires), ce qui a pour effet de diminuer le nombre total de molécules mises en cause. Ceci entraîne une surestimation apparente des espèces non condensées et de plus une sous estimation des espèces condensées. Pour palier cet état de chose, nous avons dû introduire une nouvelle définition de la composition du catalysat.

2° - POURCENTAGE EN CHAINES ALKYLES

Le pourcentage de chaque corps sera défini comme étant le rapport du nombre de chaînes alkyles simples sous forme de ce corps sur le nombre total de chaînes alkyles simples du mélange.

- Les espèces primaires (nitriles et amines) comportent 1 chaîne alkyle/mole.
- Les espèces secondaires (imines et amines) comportent 2 chaînes alkyles/mole.
- Les espèces tertiaires (amines) comportent 3 chaînes alkyles/mole.

Le nombre total de chaînes alkyles simples est forcément constant au cours de la réaction et est égal au nombre de chaînes introduites initialement, c'est-à-dire, en général, le nombre de moles de nitrile de départ.

- expression : instant $t = 0$: C_0 chaînes alkyles

N_0 moles de nitriles

P_0 moles d'amines primaires

I_0 moles d'imines substituées

S_0 moles d'amines secondaires

(T_0) moles d'amines tertiaires

soit

$$C_0 = N_0 + P_0 + 2 I_0 + 2 S_0 + (3 T_0)$$

instant t : C_0 chaînes alkyles

% en chaînes de nitriles = $n = \frac{N}{C_0}$ N moles de nitriles à t

% en chaînes d'amines primaires = $p = \frac{P}{C_0}$ P moles d'amines primaires à t

% en chaînes d'imines = $i = \frac{2 I}{C_0}$ I moles d'imines à t

% en chaînes d'amines secondaires = $s = \frac{2 S}{C_0}$ S moles d'amines secondaires à t

% en chaînes d'amines tertiaires = $t = \frac{3 T}{C_0}$ T moles d'amines tertiaires à t

- A partir de ces données nous obtenons l'évolution exacte de la réaction au cours du temps :

exemple simple lors de l'hydrogénation d'un nitrile pur : figure 4, ou complexe lors de l'hydrogénation d'un mélange : figure 5.

A l'aide de ces courbes nous définirons en chaque point la vitesse d'apparition ou de disparition de tel ou tel corps par la pente de la tangente à la courbe au point considéré.

B - COMPOSITION DU CATALYSAT EN FONCTION DU TAUX D'HYDROGENATION

1° - DEFINITION DU TAUX D'HYDROGENATION

Le temps étant un paramètre souvent très aléatoire en catalyse hétérogène, l'avancement de la réaction peut être mesuré indépendamment de ce dernier par le taux d'hydrogénation .

Comme l'hydrogénation totale d'un nitrile exige la fixation successive de deux molécules d'hydrogène, nous avons été amenés à définir le taux d'hydrogénation comme le nombre de moles d'hydrogène fixées par "mole d'insaturation" initiale.

$$\tau = 2 p + \frac{3}{2} i + 2 s + (2 t) \quad (1)$$

En effet :

- chaque mole d'amine primaire formée nécessite 2 molécules d'hydrogène,
- chaque mole d'imine formée nécessite 3 molécules d'hydrogène,
- chaque mole d'amine secondaire formée nécessite 4 molécules d'hydrogène,
- chaque mole d'amine tertiaire formée nécessite 6 molécules d'hydrogène,

en partant de N_0 moles de nitriles, on a alors :

70 en grammes

% produits = f(Temps)

| | |
|---|---------|
| x | N |
| o | I |
| Δ | P |
| □ | S |
| | nitrite |
| | imine |
| | amine |
| | amine |

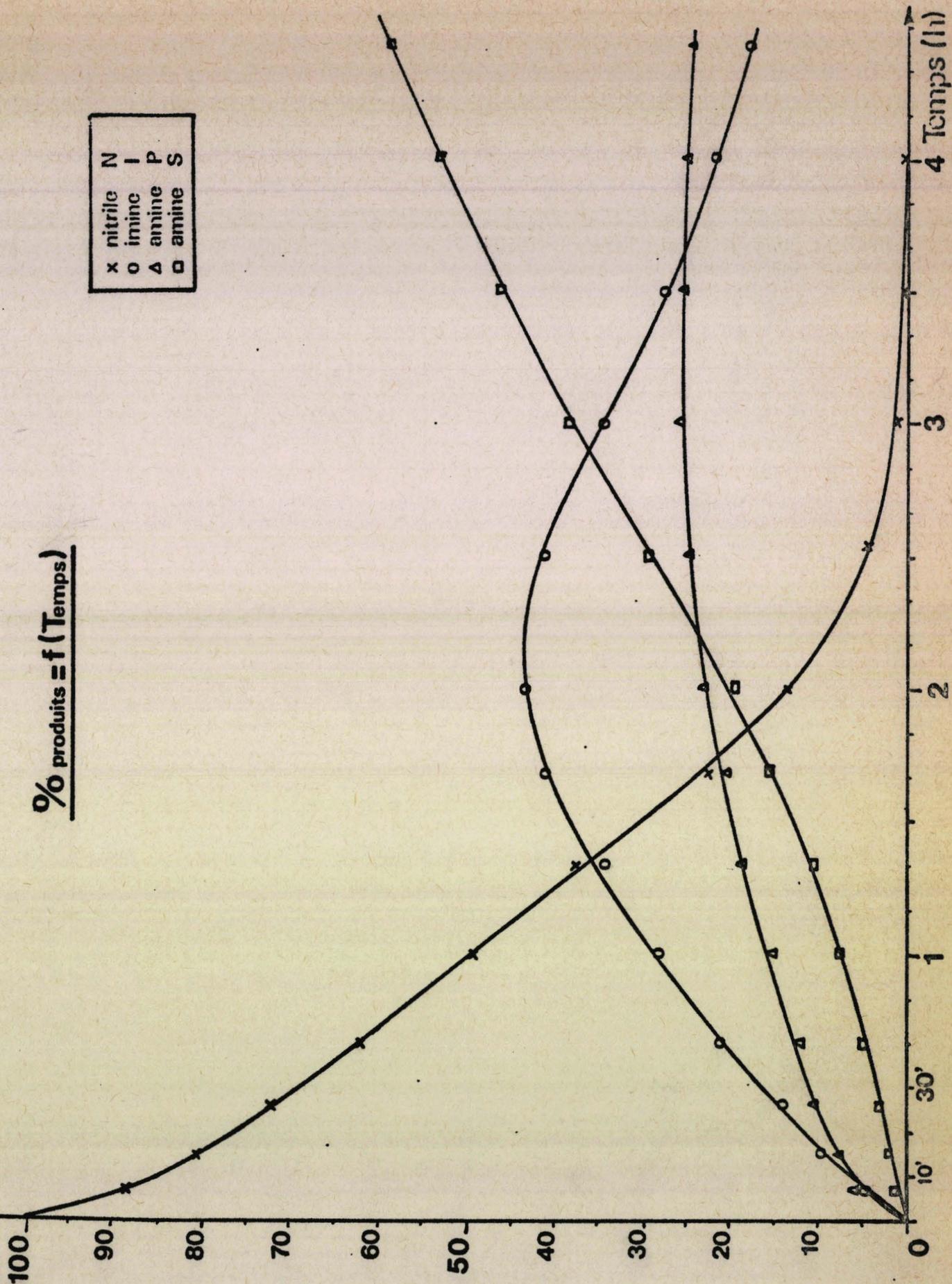
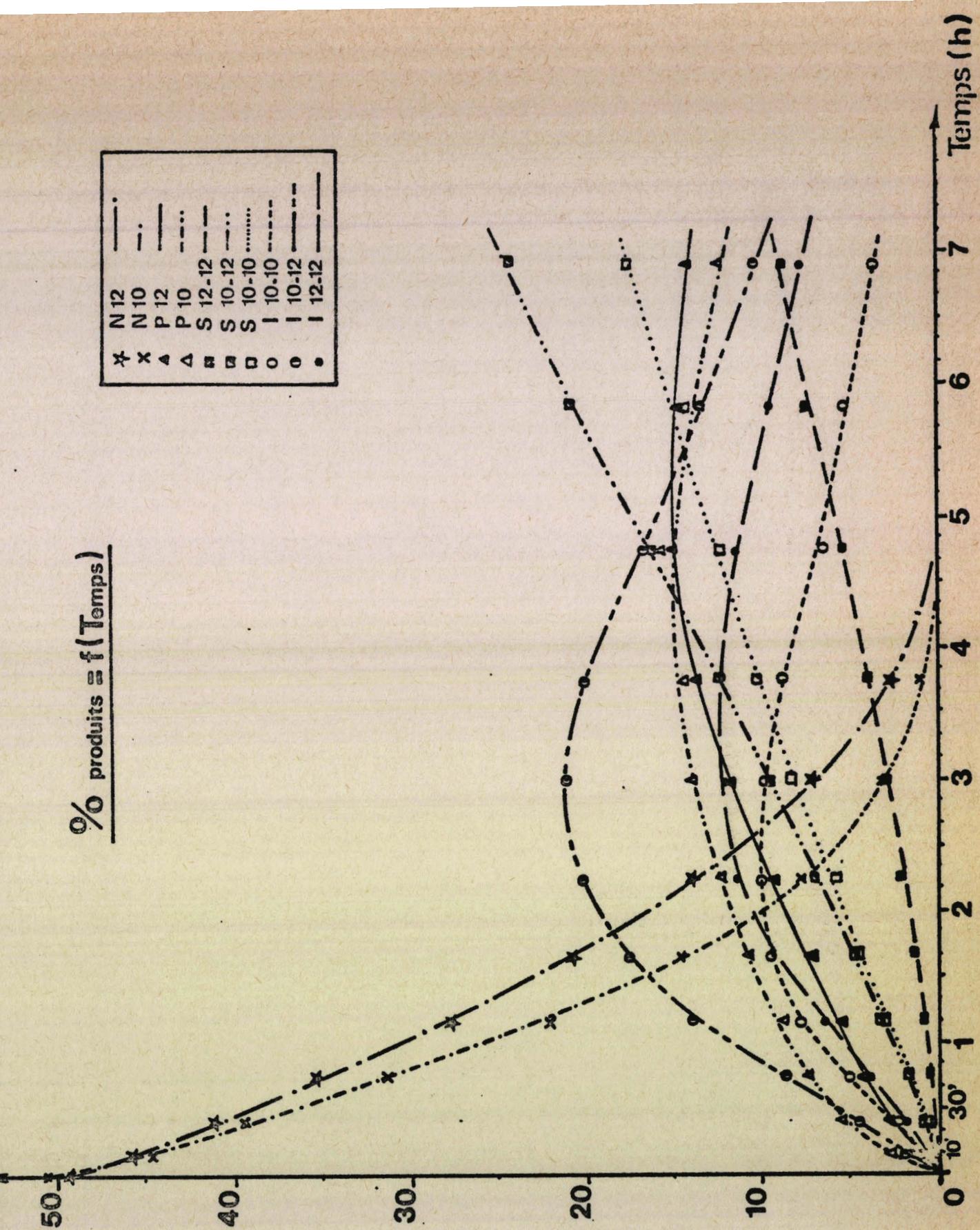


FIGURE 4



Hydrogénation d'un nitrile pur



Temps (h)

| | | |
|---|---------|-------|
| * | N12 | — |
| x | N10 | ⋯ |
| △ | P12 | — |
| △ | P10 | - - - |
| □ | S 12-12 | — |
| □ | S 10-12 | ⋯ |
| □ | S 10-10 | ⋯ |
| ○ | I 10-10 | - - - |
| ○ | I 10-12 | - - - |
| ● | I 12-12 | — |

FIGURE 5



Hydrogénation d'un mélange
capronitrile - lauronitrile

$$\tau = \frac{2 P + 3 I^2 + 4 S + (6 T)}{N_0}$$

au départ de nitrile pur, on a $N_0 = C_0$, d'où l'expression de τ en fonction des pourcentages en chaînes (formule (1)).

On remarque que l'hydrogénation totale ($I^2 = 0$ et $P = 100$) correspond à $\tau = 2$. (τ est aussi le nombre de moles d'hydrogène fixées par mole de nitrile initial).

2° - POURCENTAGE EN CHAINES ALKYLES FONCTION DE τ

Cette forme de représentation a l'avantage d'être indépendante du temps de l'activité du catalyseur et des quantités d'échantillons prélevées.

Une telle représentation (figure 6) doit nous fournir quelques renseignements sur les filiations des différents produits de réaction au cours de l'hydrogénation proprement dite, mais ne nous permet pas de visualiser l'évolution du catalysat après disparition des espèces insaturées, du fait de l'existence de réactions de condensation (transalkylation).

Afin d'éviter cet inconvénient nous serons amené, par la suite, à envisager d'autres formes de représentations (diagrammes triangulaires) indépendantes du temps et du taux d'hydrogénation.

C - INDICE DE TRANSALKYLATION ρ EN FONCTION DE τ

Cet indice représente l'état de condensation des molécules, c'est-à-dire le nombre moyen de chaînes carbonées (alkyle ou alkylidène) par molécule :

$$\text{soit } \rho = \frac{N + P + 2 I + 2 S + (3 T)}{N + P + I + S + (T)}$$

$$\rho = 1 + \frac{I + S + (2 T)}{N + P + I + S + (T)}$$

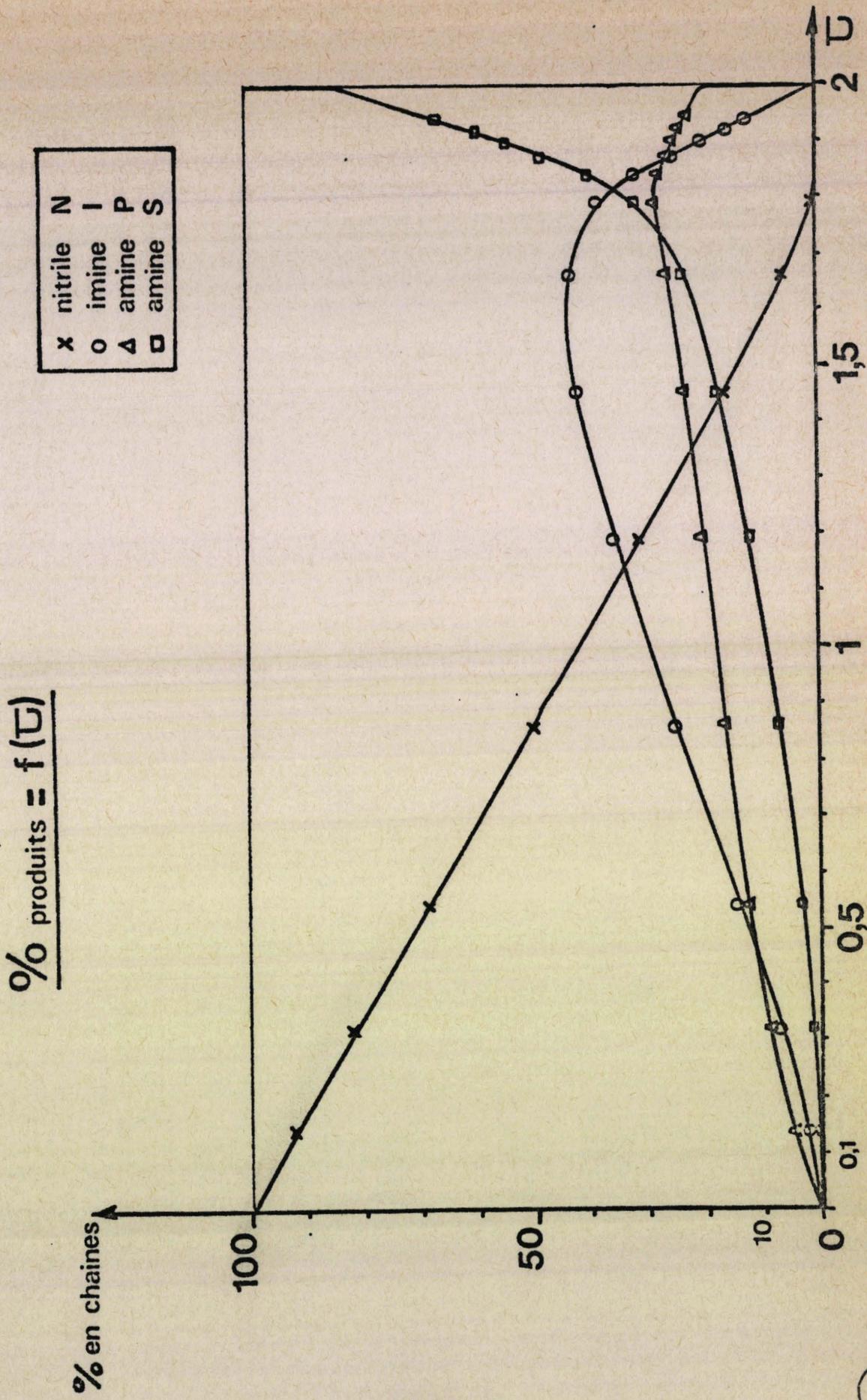


FIGURE 6

Diagramme d'hydrogénation d'un nitrile pur

$$\rho = 1 + I\% + S\% + (2 T\%)$$

ou en considérant son inverse $v = \frac{1}{\rho}$

$$\frac{1}{\rho} = v = \frac{N + P + I + S + (T)}{N + P + 2 I + 2 S + (3 T)}$$

$$v = n + p + \frac{1}{2} i^2 + \frac{1}{2} s + \left(\frac{1}{3} t\right)$$

La représentation de $\rho = f(\tau)$ (figure 7) a l'avantage de donner une vision immédiate de l'évolution de l'état de condensation, sans se préoccuper des proportions respectives entre espèces condensées.

D - DOSAGE DE L'AMMONIAC -

Les réactions de transalkylation s'accompagnent d'un dégagement d'ammoniac ; nous avons profité de son absorption par l'acide sulfurique N du barboteur pour en effectuer un dosage précis.

Pour cela nous procédons au classique dosage en retour de l'acide sulfurique N à l'aide d'une solution de potasse étalonnée. On obtient :

nombre de moles d'ammoniac dosées $n_D \text{NH}_3$

$$n_D \text{NH}_3 = (A - BN_B) \cdot 10^{-3}$$

A = nombre de cm^3 d'acide N

B = nombre de cm^3 de base

N_B = normalité de la base

Afin de corroborer l'hypothèse faite sur la nature chimique de certains produits (comme l'imine), il est intéressant de comparer ce dosage avec la quantité théorique d'ammoniac dégagée déduite des analyses chromatographiques.

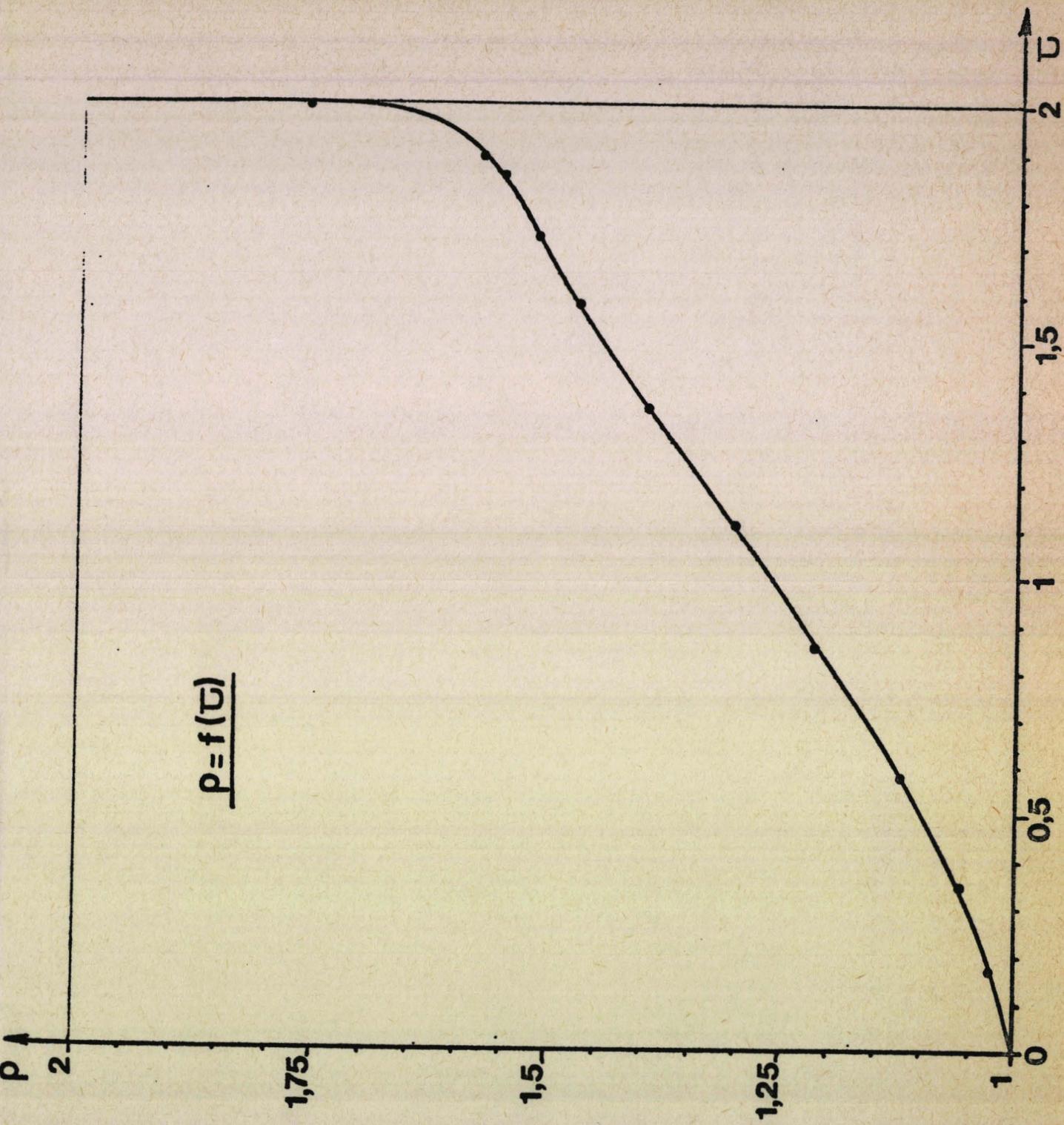


FIGURE 7

Diagramme d'hydrogénation d'un nitrile pur



DEUXIEME PARTIE

RESULTATS

--0000000--

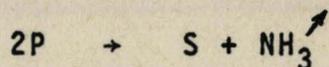
CHAPITRE I

RÉACTIONS EN SÉRIE ISOLOGUE

--0000000--0000000--

Nous décrivons dans ce chapitre :

- L'hydrogénation d'un nitrile pur.
- L'hydrogénation de divers mélanges nitriles-amine primaire de la même famille (par exemple : nitrile en C₁₀ en présence d'amine primaire en C₁₀).
- La transalkylation d'une amine primaire :



dans les mêmes conditions opératoires que les hydrogénations précédentes.

A - HYDROGÉNATION D'UN NITRILE PUR -

1° - ETUDE CINÉTIQUE :

a) Consommation d'hydrogène :

Le premier élément descriptif de la cinétique d'hydrogénation, accessible directement au cours de l'expérience (lecture sur une burette graduée), est le volume d'hydrogène absorbé en fonction du temps, représenté figure 8.

Cette figure met en évidence deux stades d'hydrogénation. Ce phénomène, signalé par Ritter (56), peut s'interpréter par une espèce insaturée s'hydrogénant à la suite du nitrile.

b) Masse de catalyseur - Dissolution de l'hydrogène :

Une première série d'expériences nous a permis de préciser la quantité de catalyseur avec laquelle nous devons opérer pour obtenir une réaction :

- assez rapide pour terminer une expérience complète dans la durée d'une journée de travail,
- mais suffisamment lente pour nous permettre de suivre, par de fréquentes analyses, son évolution.

La figure 9 montre l'évolution de la vitesse de réaction en cm^3 d'hydrogène absorbé par minute en fonction de la quantité (en μl) de catalyseur introduit.

On voit que, au-delà de 23 μl de catalyseur, la proportionnalité vitesse/catalyseur n'est plus respectée, la vitesse globale est limitée par un processus non catalytique, probablement la dissolution de l'hydrogène à l'interface gaz-liquide. En effet, nous avons pu constater, en accélérant la vitesse d'agitation de notre réacteur, une élévation du pseudo palier de vitesse limite.

Les expériences dont nous rendons compte et que nous exploitons du point de vue cinétique ont été effectuées sur moins de 23 μl de catalyseur, dans des conditions où la dissolution de l'hydrogène n'est pas le processus limitant.

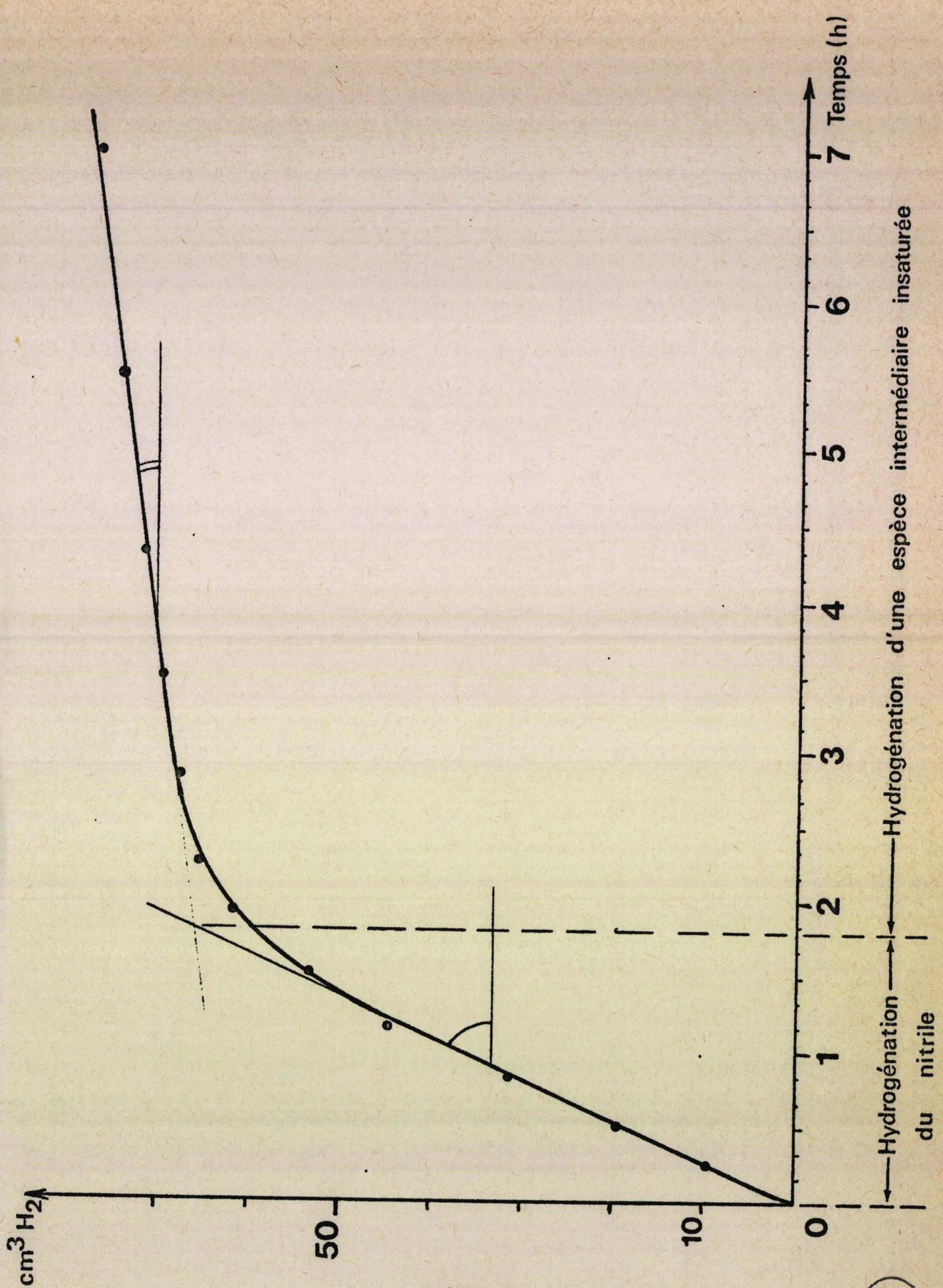


FIGURE 8



Volume d'hydrogène absorbé en fonction du temps

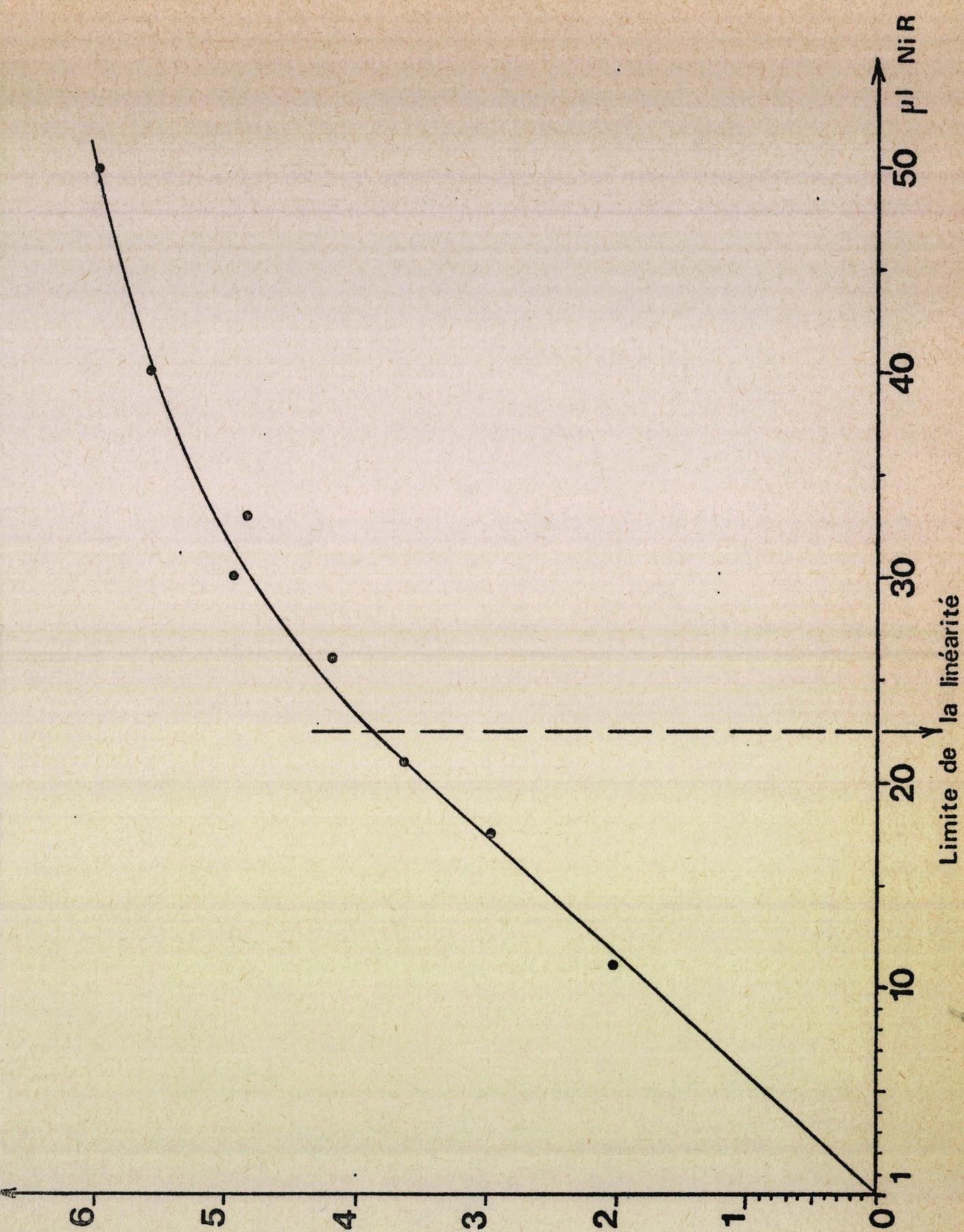


FIGURE 9

Vitesse d'hydrogénation
 en fonction de la quantité de catalyseur



c) Ordre par rapport au nitrile :

La disparition du nitrile, lors d'une expérience, est sensiblement linéaire au cours du temps (se reporter à la figure 4). Assez généralement on observe, au tout début de la réaction, une courte période où la vitesse est un peu plus forte qu'en régime établi. Mis à part ce phénomène transitoire, la disparition du nitrile est approximativement d'ordre zéro.

Cet ordre peut être déterminé avec plus de précision lors d'une série d'expériences où l'on fait varier systématiquement la concentration initiale en nitrile $\{N\}_0$.

Soit la formule générale :

$$-\frac{d\{N\}}{dt} = k \{K\} \{N\}^\alpha$$

α est l'ordre cinétique par rapport au nitrile

$\{K\}$ est la quantité de catalyseur par unité de volume

En intégrant, on obtient :

$$\{N\}_0^{1-\alpha} \left[1 - \left(\frac{\{N\}}{\{N\}_0} \right)^{1-\alpha} \right] = (1 - \alpha) k \{K\} t$$

Le temps de demi-réaction θ , pour lequel $\{N\} = \frac{\{N\}_0}{2}$ est donné par :

$$\theta = \frac{\{N\}_0^{1-\alpha}}{\{K\}} \cdot \frac{\left[1 - \left(\frac{1}{2} \right)^{1-\alpha} \right]}{(1 - \alpha) k}$$

Afin d'accéder directement à α , on peut écrire :

$$\theta \cdot \frac{\{K\}}{\{N\}_0} = \{N\}_0^\alpha \cdot \frac{\left[1 - \left(\frac{1}{2} \right)^{1-\alpha} \right]}{(1 - \alpha) k}$$

La représentation de la fonction : $\log \theta \frac{\{K\}}{\{N\}_0} = f(\log \{N\}_0)$ est une droite d'équation :

$$\log \theta \frac{\{K\}}{\{N\}_0} = \alpha \log \{N\}_0 + \text{Cte}$$

dont la pente est l'ordre α .

La droite expérimentale (figure 10) admet une pente, donc un ordre cinétique par rapport au nitrile, voisine de zéro dans une large gamme de concentrations (de 0,3 à plus de 20 moles par litre).

Ce résultat est conforme à l'hypothèse d'un nitrile très adsorbable assurant, presque à lui seul, le recouvrement total du catalyseur.

d) Ordre par rapport à l'hydrogène :

Nous n'avons pas étudié systématiquement l'influence du paramètre pression d'hydrogène sur la cinétique globale d'hydrogénation. Au cours d'un essai sous une pression totale de 2 atm., destiné à mettre en évidence le rôle de l'hydrogène sur la sélectivité de la réaction, nous avons cependant pu noter une accélération de sa consommation.

Corrigée dans chaque cas de la tension de vapeur de la solution (non négligeable à 140°C), une multiplication par un facteur voisin de 2 de la p_{H_2} entraîne une multiplication de la vitesse de la réaction par un facteur 1,3.

Aux erreurs près (incertitude sur la reproductibilité des prises d'essai de catalyseur), ceci est conforme à un ordre $\frac{1}{2}$ par rapport à l'hydrogène et donc au concept classique de l'hydrogène adsorbé à l'état dissocié.

2° - INTERMEDIAIRE D'HYDROGENATION :

Toutes nos expériences nous montrent, en plus du nitrile, composé de départ, et des amines primaire et secondaire attendues, l'existence d'un intermédiaire réactionnel I.

Cet intermédiaire peut, dans certains cas, constituer jusqu'à 60% (en chaînes alkyles) du mélange en réaction. Il lui a été attribué la structure d'une imine substituée (50).

Un doute au moins subsiste sur la structure de cet intermédiaire qui n'a pas été isolé du mélange et qui n'a jamais fait, jusqu'à présent, l'objet d'un dosage de l'élément azote.

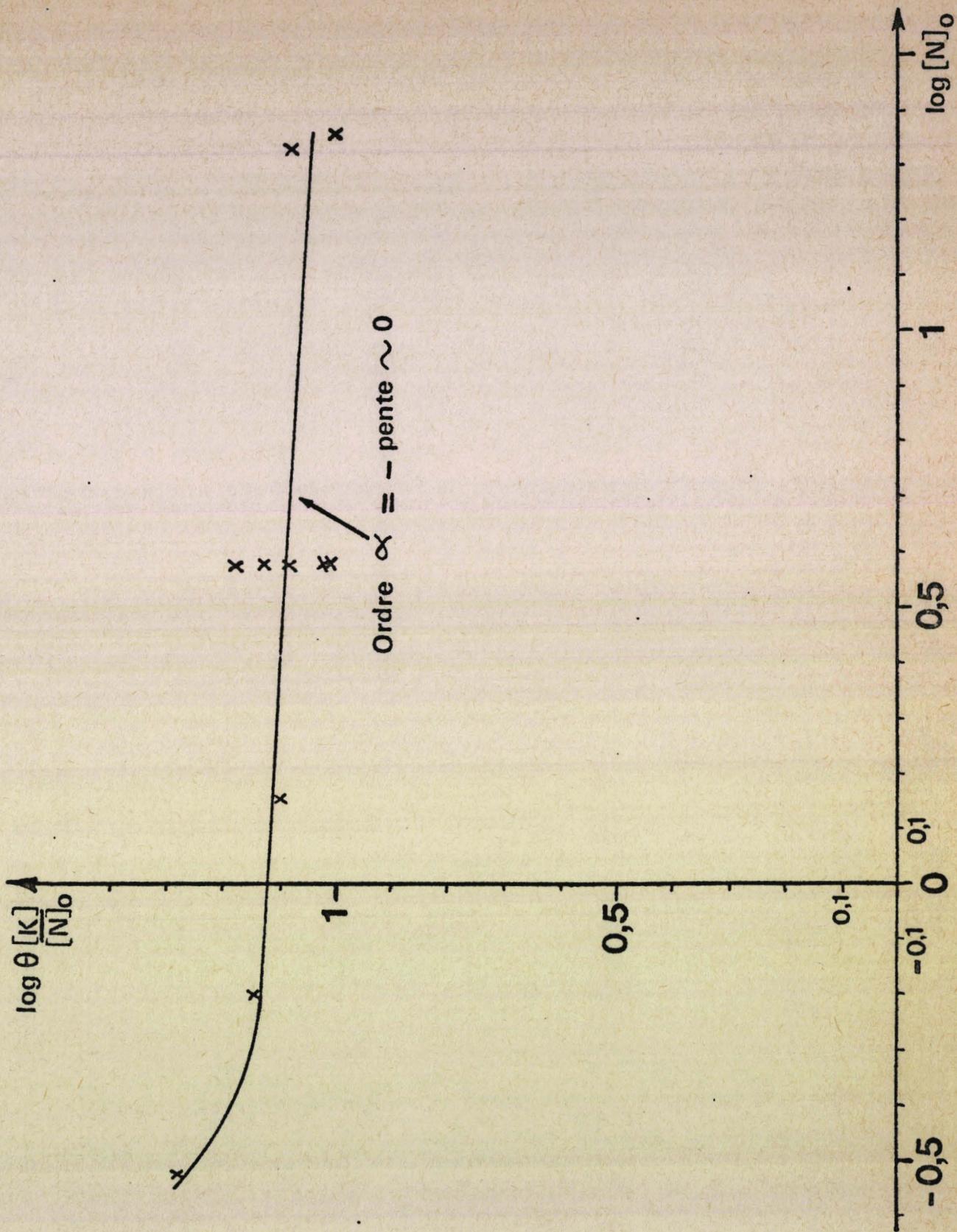


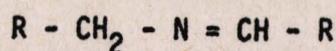
FIGURE 10

Ordre cinétique par rapport au nitrile

Notre montage expérimental, comportant un absorbeur à ammoniac, nous fournit le moyen de suivre (par dosage en retour de l'acide sulfurique de l'absorbeur) la quantité totale d'ammoniac dégagée par la réaction et, de ce fait, la stoechiométrie globale de l'azote.

Nous pouvons définir :

- La quantité d'ammoniac "Q NH₃ calculé", calculée en postulant la formule :



pour l'intermédiaire I et s'appuyant sur les résultats des dosages chromatographiques de cet intermédiaire.

- La quantité d'ammoniac "Q NH₃ mesuré", obtenue par dosage alcalimétrique de l'acide sulfurique de l'absorbeur.

La figure 11 montre la parfaite linéarité de Q NH₃ calculé en fonction de Q NH₃ mesuré. La pente (1,03) de la droite, très voisine de la valeur théorique 1, démontre la concomitance de trois conditions totalement indépendantes :

- l'efficacité de l'absorbeur qui capte la totalité de l'ammoniac dégagé,

- la validité de l'attribution de la formule brute de l'intermédiaire imine (en particulier la structure gem diamine R - CH - NH - CH₂ - R doit être exclue),



- la justesse de nos analyses chromatographiques.

Nous avons tenté (voir partie expérimentale) d'isoler l'imine N alcoylée par distillation sous pression réduite, puis chromatographie en phase liquide. Nous avons obtenu un échantillon (pureté 80% environ) dont le spectre I.R. montre la bande d'absorption déjà signalée à 1675 cm⁻¹.

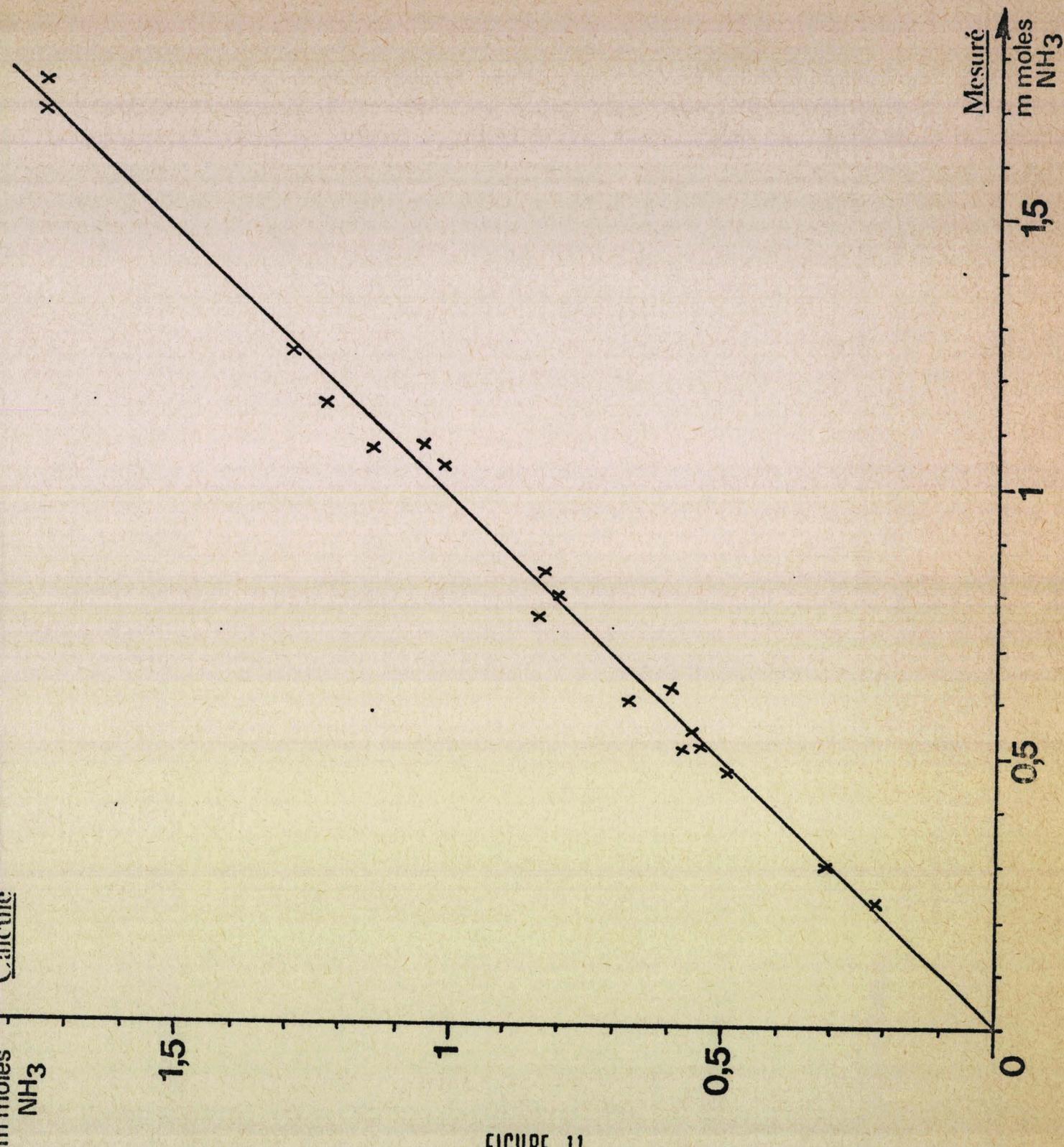


FIGURE 11

Quantité d'ammoniac calculée en fonction
de la quantité d'ammoniac mesurée



3° - TRAJECTOIRE REACTIONNELLE :

L'hydrogénation d'un nitrile N peut donner :

- de l'amine primaire P, produit "normal" attendu,
- des produits de condensation : l'amine secondaire S et l'intermédiaire imine I dont nous venons de signaler l'existence.

Nous n'observons jamais d'amine tertiaire (toutefois au terme d'une réaction prolongée bien au-delà de la durée normale nous avons pu déceler quelques % d'amine tertiaire T).

Le mélange en cours de réaction est donc, dans le cas général, un mélange quaternaire N, P, I, S, qui peut être décrit par un point représentatif dans un diagramme tétraédrique dont les sommets symbolisent les corps N, P, I et S purs.

L'évolution du mélange en cours de réaction correspond à un déplacement de son point représentatif, qui décrit une "trajectoire réactionnelle" dans le diagramme spatial. Cette représentation aboutit à décrire l'évolution du mélange indépendamment du temps considéré comme un paramètre.

La figure 12 tente de représenter en perspective l'allure générale d'une trajectoire décrite au départ d'une solution de nitrile pur.

Bien que d'exploitation directe difficile, le diagramme tétraédrique a le mérite de visualiser le phénomène hydrogénation-condensation de façon globale : partant de nitrile N pur, on forme d'abord de l'amine primaire P de manière prépondérante, mais très vite apparaît de l'imine qui tend à s'accumuler, tandis que la formation d'amine primaire ralentit. Dans le même temps l'amine secondaire S commence à apparaître progressivement.

Il faut atteindre des teneurs en nitrile faibles (points proches de la face P, S, I) pour que l'amine secondaire S se forme notablement au détriment de l'imine I.

Après le maximum d'imine, la trajectoire se situe pratiquement tout de suite dans la face P, S, I : l'hydrogénation de l'imine se poursuit, tandis que l'amine primaire P reste sensiblement stable.

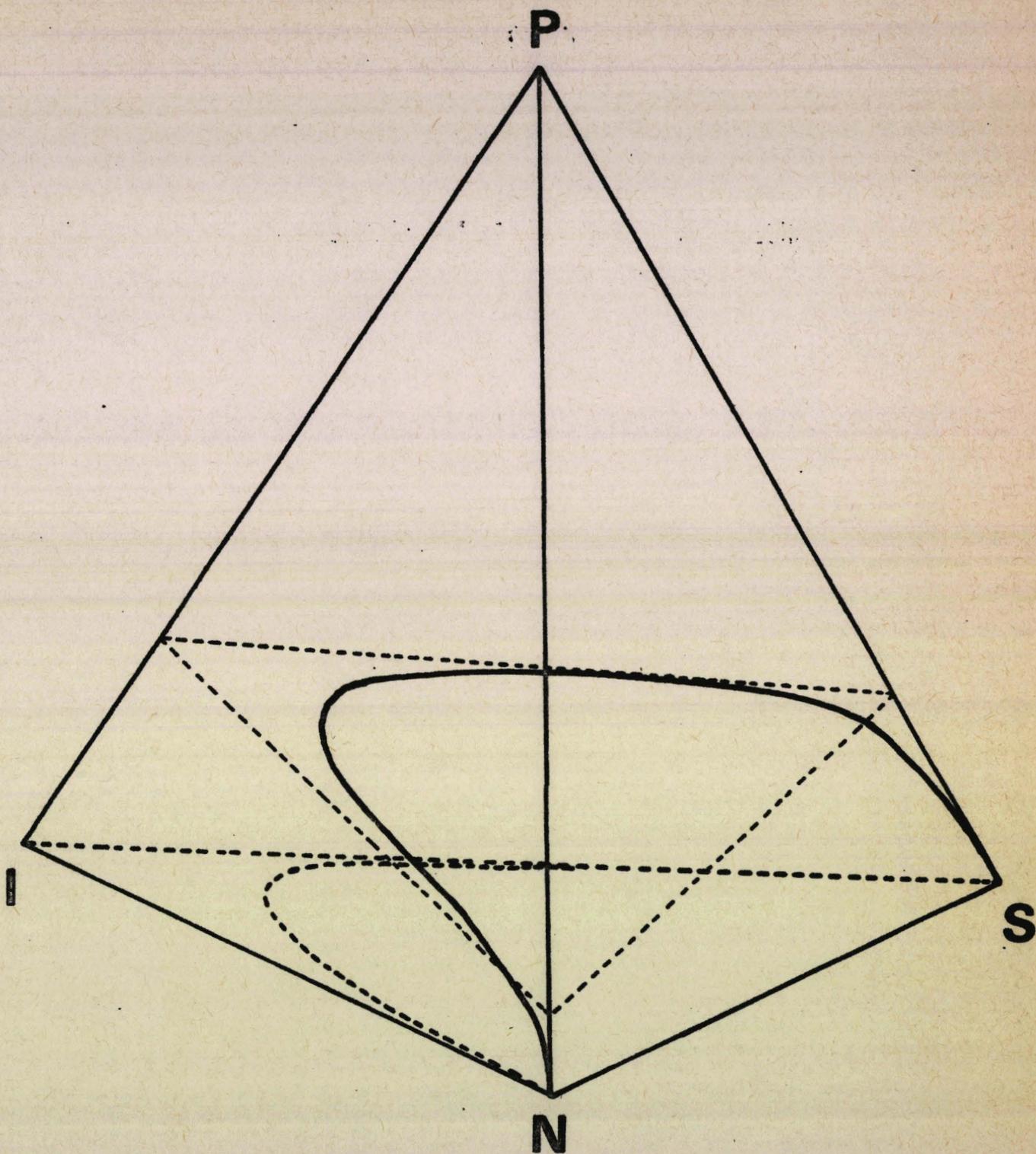
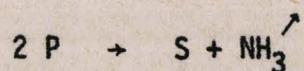


FIGURE 12

Trajectoire réactionnelle spatiale



La trajectoire se termine tangentiellement à l'arête PS : durant cette phase, la transalkylation :



s'effectue en présence de teneurs très faibles en imine.

Au-delà de son intérêt pour la visualisation de la trajectoire, un tel diagramme perspectif est totalement inexploitable sur le plan quantitatif.

L'exploitation plus poussée de nos données expérimentales nécessitera certains artifices tels que : cumul de deux composés, projections coniques sur une face du tétraèdre, aboutissant à des diagrammes triangulaires, donc à des figures planes.

4° - INFLUENCE DES PROPORTIONS NITRILE/CATALYSEUR/SOLVANT :

La réaction étudiée comporte des étapes d'hydrogénation, pour lesquelles la présence du catalyseur est indispensable, mais aussi des étapes de condensation (formation des produits secondaires I et S) pour lesquelles le rôle du catalyseur est, a priori, moins évident.

Nous envisageons donc de ne pas exclure la possibilité d'une réaction globale "hétéro-homogène" dont certaines étapes seraient catalytiques et d'autres se passeraient au sein du solvant en milieu homogène. Dans ce cas, il est possible que la forme de la trajectoire réactionnelle soit modifiée par la variation de paramètres tels que la concentration initiale $\{N\}_0$ en nitrile ou la proportion $\{K\}$ de catalyseur employée (quantité de catalyseur par unité de volume).

Nous effectuons deux séries d'expériences :

a) en gardant $\{N\}_0$ constant et en faisant varier la proportion de catalyseur $\{K\}$,

b) en gardant $\{K\}$ constant et en faisant varier la concentration initiale en nitrile $\{N\}_0$.

a) Influence des proportions de catalyseur :

Nous partons de solutions de capronitrile dans la décaline correspondant à $\{N\}_0 = 3,8$ mole/litre.

Nous utilisons des proportions de catalyseur variant de 14 ml/l   56 ml/l, mais respectant toujours la condition de non limitation par la dissolution de l'hydrogène (quantité de catalyseur inférieure à 23 μ l).

Nous ne détectons aucun effet sensible sur la forme même de la trajectoire. L'influence de la proportion de catalyseur n'est décelable que sur l'état d'avancement de la réaction en fonction du temps (voir le paragraphe 1^o,c), mais n'en modifie pas le cours général.

Il faut remarquer que, si dans le cas où une variation de $\{K\}$ entraîne une modification effective de la forme de la trajectoire il est nécessaire de conclure à l'hétéro-homogénéité de la réaction, par contre, l'invariance de la trajectoire avec $\{K\}$ ne permet pas de conclure sans ambiguïté : il n'est pas exclu que des étapes limitantes hétérogènes masquent les effets d'étapes homogènes rapides.

b) Influence de la concentration initiale en nitrile :

Nous gardons la proportion de catalyseur constante $\{K\} = 28$ ml/l et nous faisons varier la concentration initiale en nitrile.

La figure 13 montre la projection c nique de deux trajectoires réactionnelles, à partir du sommet P du tétraèdre sur sa face N I S. Ces trajectoires correspondent aux deux concentrations initiales :

$$\{N\}_0 = 3,8 \text{ mole/l}$$

$$\{N\}_0 = 0,76 \text{ mole/l}$$

On peut voir que la dilution de la solution entraîne une baisse sensible de la production d'imine : il est clair que la probabilité de rencontre sur le catalyseur, ou bien dans la phase fluide, de deux molécules "primaires" dont la soudure conduira aux produits "secondaires" (imine N alcoylée ou amine secondaire), est diminuée par la dilution de la solution. Ceci ne fait que traduire la nécessaire "bimol cularit " des réactions de condensation, qu'elles soient hétérogènes ou non.

Projection conique

sur la face triangulaire N-I-S du tétraèdre

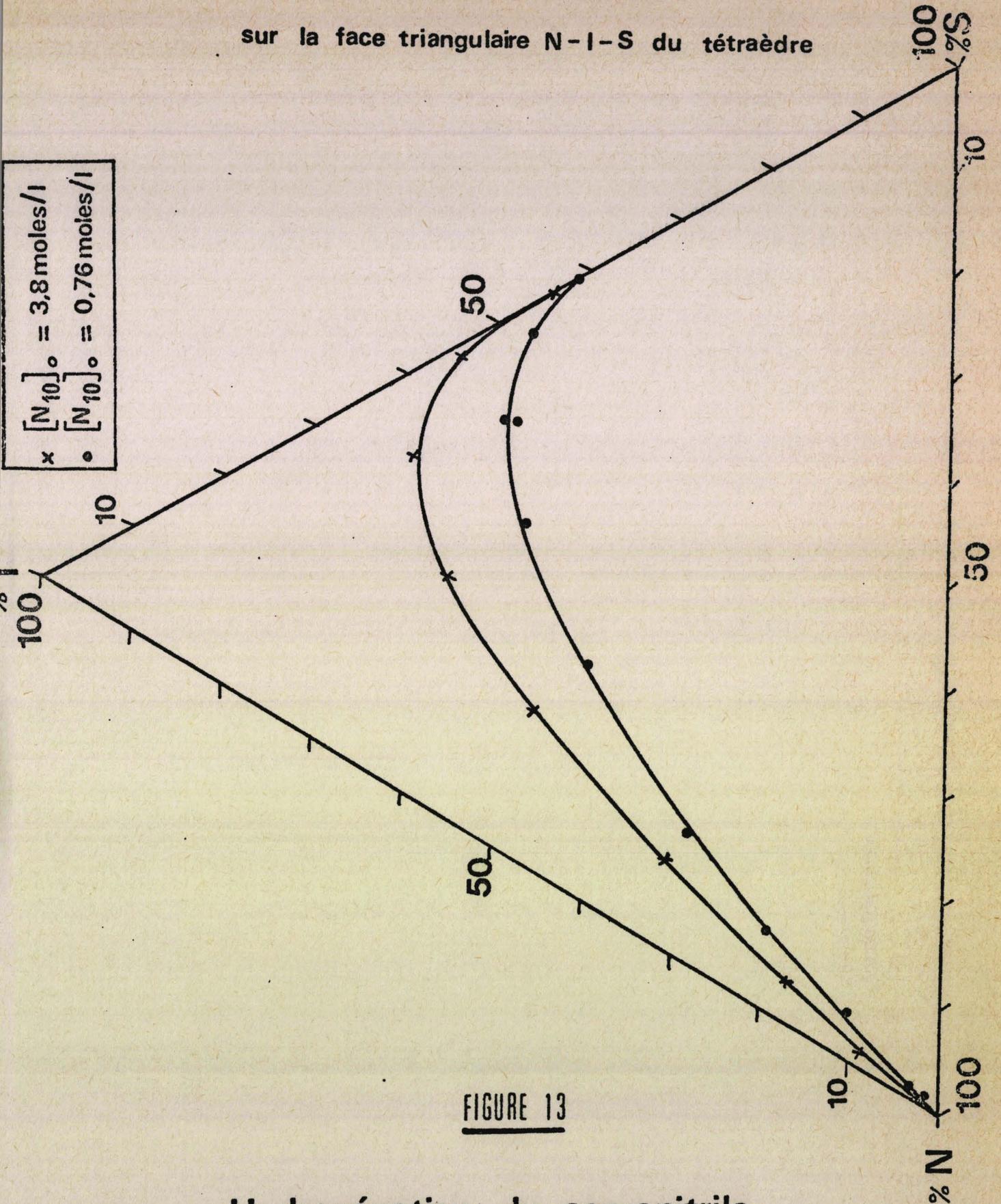


FIGURE 13

Hydrogénation du capronitrile :

influence de la concentration initiale en nitrile

BIIS
LILLE

Ce fait est encore plus sensible sur les courbes ρ (nombre moyen de chaînes alkyles par atome d'azote) en fonction du taux de réaction τ représentées à la figure 14 : ρ augmente beaucoup plus vite en solution concentrée qu'en solution diluée.

5° - INFLUENCE DE LA PRESSION D'HYDROGENE :

La pression d'hydrogène peut avoir une influence sur la formation d'intermédiaires participant aux réactions de condensation. On doit s'attendre à une modification de la forme de la trajectoire réactionnelle lorsque l'on fait varier la p_{H_2} . Qualitativement, on peut penser qu'une augmentation de p_{H_2} favorisera la formation du produit d'hydrogénation directe (amine primaire P) au détriment des produits secondaires (S et I).

C'est effectivement ce que l'on constate sur le diagramme (figure 15) qui représente $\rho = f(\tau)$ pour différentes pressions d'hydrogène : la condensation (ρ élevé) est d'autant plus forte que p_{H_2} est plus faible.

Le diagramme (figure 16) en projection cônica sur la face N, I, S montre de plus que les faibles p_{H_2} favorisent l'accumulation de l'espèce secondaire insaturée I.

B - HYDROGÉNATION D'UN NITRILE EN PRÉSENCE DE L'AMINE PRIMAIRE -

1° - BUT DE CETTE SERIE D'EXPERIENCES :

Tous les auteurs (2) s'accordent pour expliquer la formation d'amine secondaire par une étape d'addition de l'amine primaire, produit "normal", sur un intermédiaire d'hydrogénation du nitrile (l'aldimine par exemple).

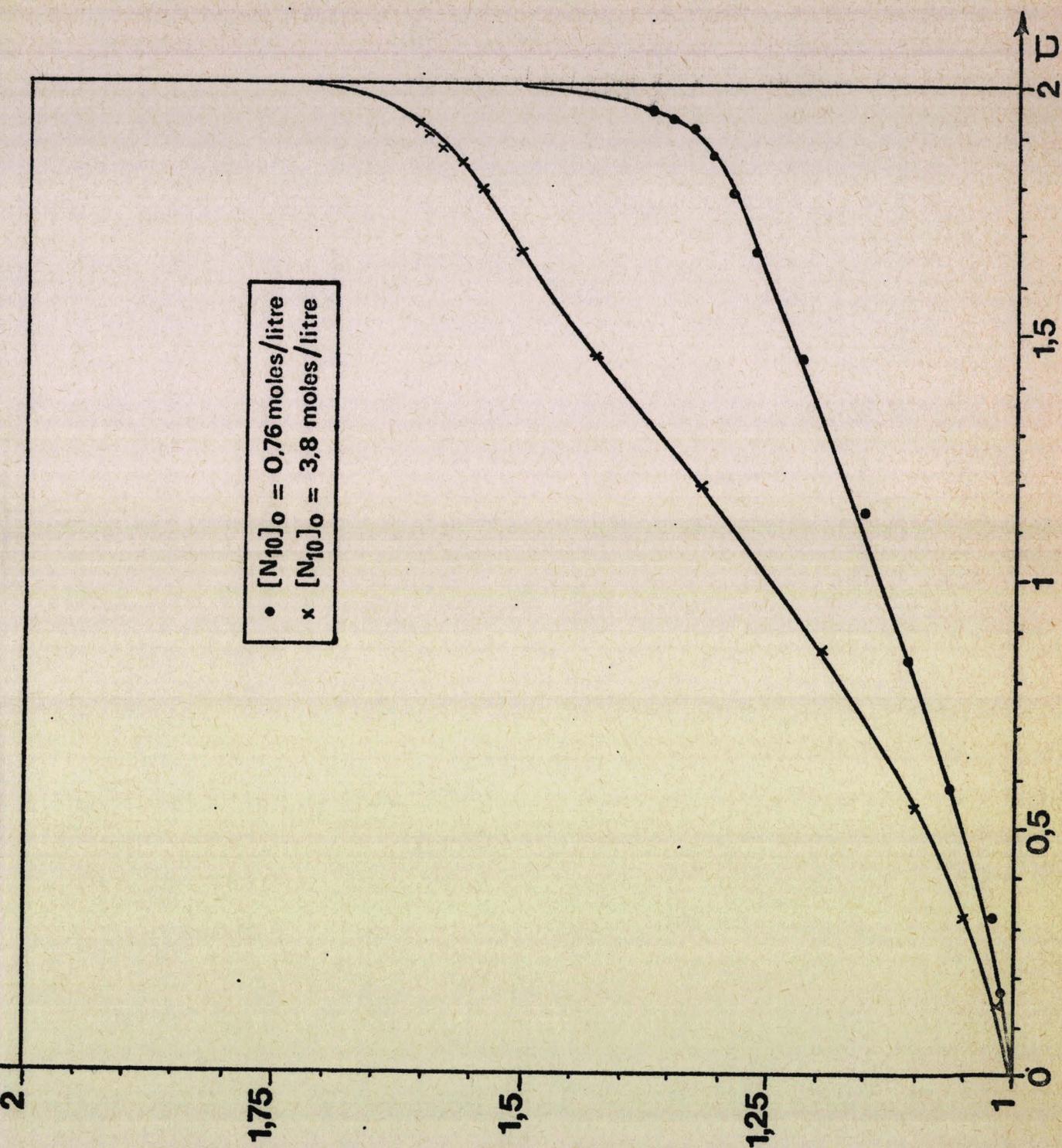


FIGURE 14

Hydrogénation du capronitrile :

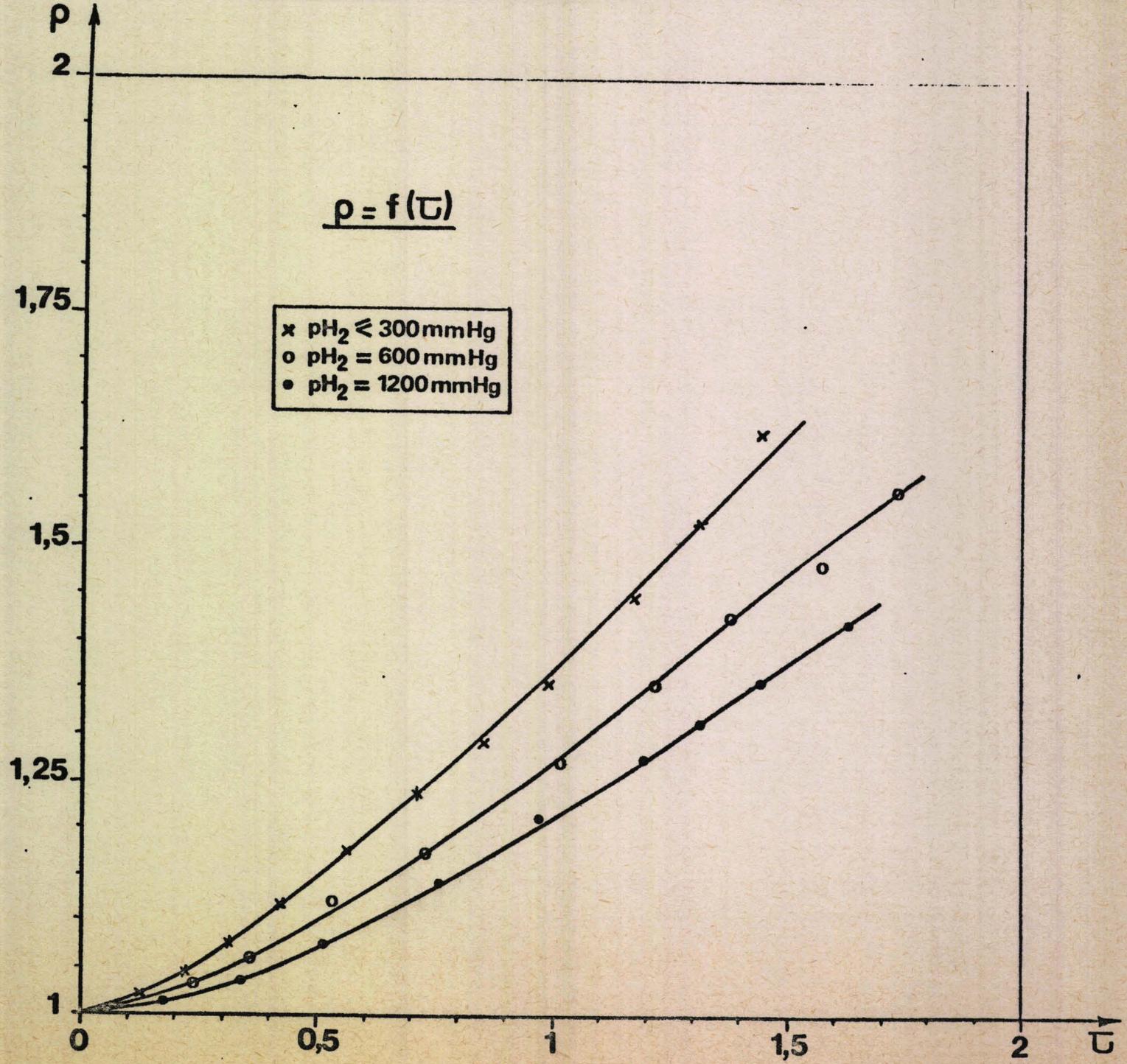
influence de la concentration initiale en nitrile sur $\rho = f(\tau)$



influence de la p_{H_2} sur $\rho = f(\tau)$

Hydrogénation du capronitrile :

FIGURE 15



Projection conique

sur la face triangulaire N - I - S du tétraèdre

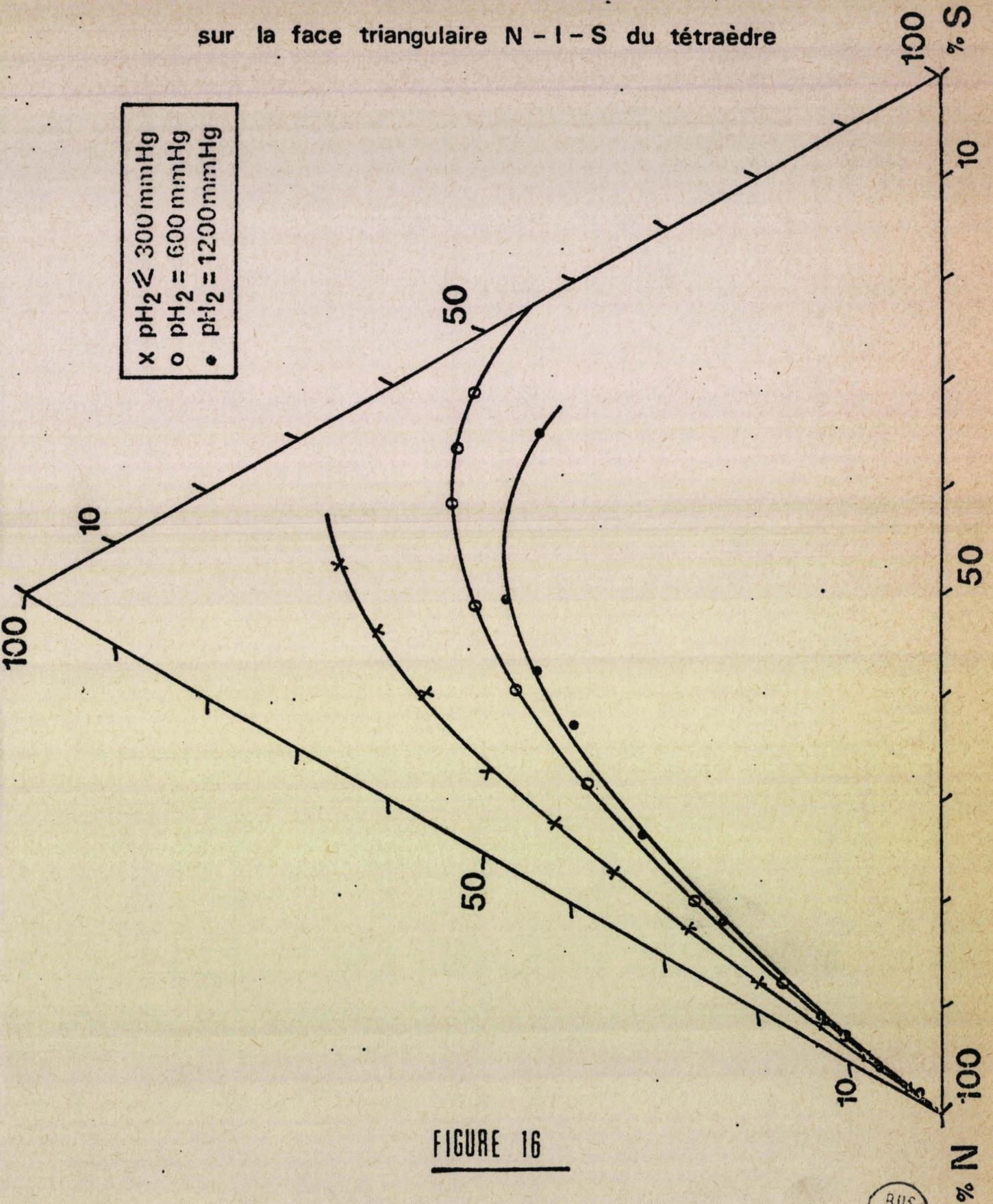


FIGURE 16

Hydrogénation du capronitrile :
influence de la p_{H_2}

BUS
LILLE

Qu'advient-il de la production d'amine secondaire lorsque le nitrile hydrogéné se trouve mélangé volontairement au départ avec l'amine primaire à laquelle il doit normalement donner naissance ?

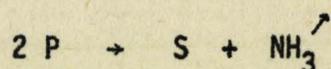
Divers mélanges capronitrile caprylamine répondront à cette question.

2° - ALLURE GENERALE DU PHENOMENE :

C'est dans le diagramme amine primaire produite (%P) en fonction du nitrile restant (%) N qu'elle est le mieux représentée (figure 17).

Le mélange N + P de départ est figuré par un point sur l'hypoténuse N - P. Le point représentatif évolue vers l'origine Σ des axes (qui représente le cumul des espèces secondaires $\Sigma = I + S$) en suivant ce que nous pouvons encore appeler une "trajectoire réactionnelle".

Le faisceau des courbes montre clairement que l'amine primaire introduite intentionnellement au départ ne reste pas inerte mais réagit. S'agit-il de la simple superposition d'une réaction de transalkylation :



à la réaction d'hydrogénation du nitrile ?

S'agit-il d'une réaction plus complexe dans le mécanisme de laquelle certaines étapes sont communes à la transalkylation de l'amine et à l'hydrogénation du nitrile ?

Notons, en remarquant la nette concavité de chaque trajectoire, que le rapport vitesse de disparition/vitesse de formation de l'amine primaire semble diminuer à mesure que le nitrile est consommé. Ceci est de nature à nous faire pencher vers la seconde hypothèse. L'hypothèse de la transalkylation "pure" serait, quant à elle, plus conforme à une concavité tournée vers le bas traduisant la compétition entre nitrile et amine primaire pour l'accès à la surface du catalyseur (la disparition du nitrile laissant un libre accès plus large à l'adsorption de l'amine).

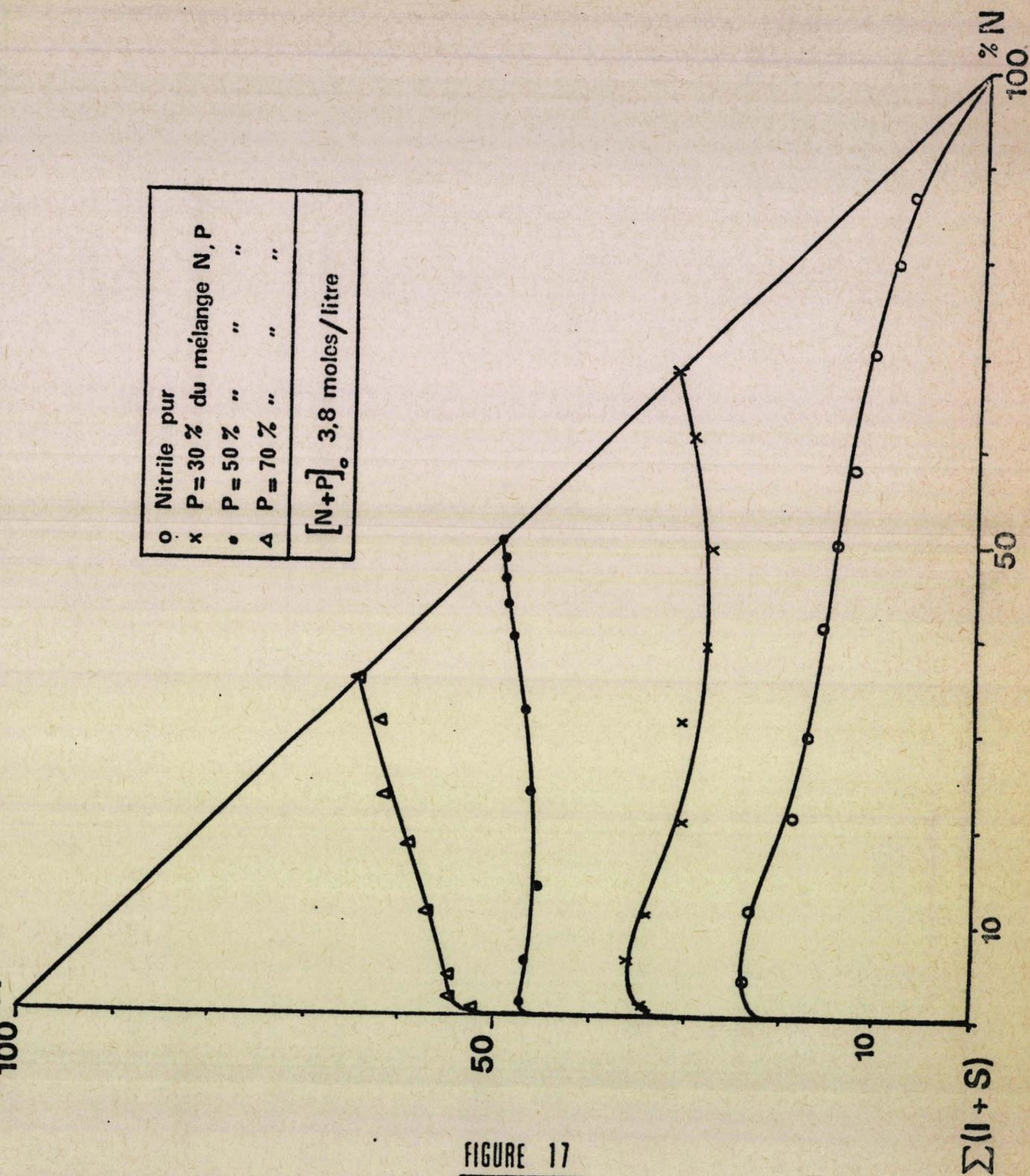


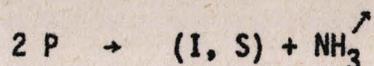
FIGURE 17

Hydrogénation du capronitrile :



influence d'une concentration initiale en amine 1^{ère}

Toutes les trajectoires se confondent en fin d'hydrogénation avec l'axe P-Σ; l'amine primaire restante évolue par transalkylation :



après disparition totale du nitrile. Nous avons déjà noté ce fait au départ de nitrile pur (voir A-3°).

Nous devons préciser, par la suite, le rôle que joue la transalkylation "directe" sur les produits d'hydrogénation du nitrile.

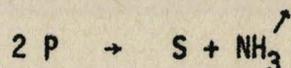
3° - PROPORTIONS D'IMINE FORMEE :

L'addition intentionnelle d'amine primaire à un nitrile soumis à l'hydrogénation se traduit par un accroissement de l'imine comme le montre la figure 18.

L'incorporation de l'amine primaire au nitrile en cours d'hydrogénation et l'augmentation du taux d'imine sont deux faits en corrélation directe.

C - TRANSALKYLATION DE L'AMINE PRIMAIRE -

Nous avons plusieurs fois utilisé le terme "transalkylation de l'amine" pour désigner une réaction que nous ne définissons que par son bilan stoechiométrique global :



Nous avons déjà envisagé la possibilité que le mécanisme de cette réaction ait une ou plusieurs étapes communes avec la réaction d'hydrogénation du nitrile et ne lui soit pas simplement juxtaposé.

sur la face triangulaire N-I-S du tétraèdre

| | |
|--|--------------------------|
| ○ | Nitrile pur |
| × | P = 30 % du mélange N, P |
| ● | P = 50 % " " |
| [N + P] ₀ = 3,8 moles/litre | |

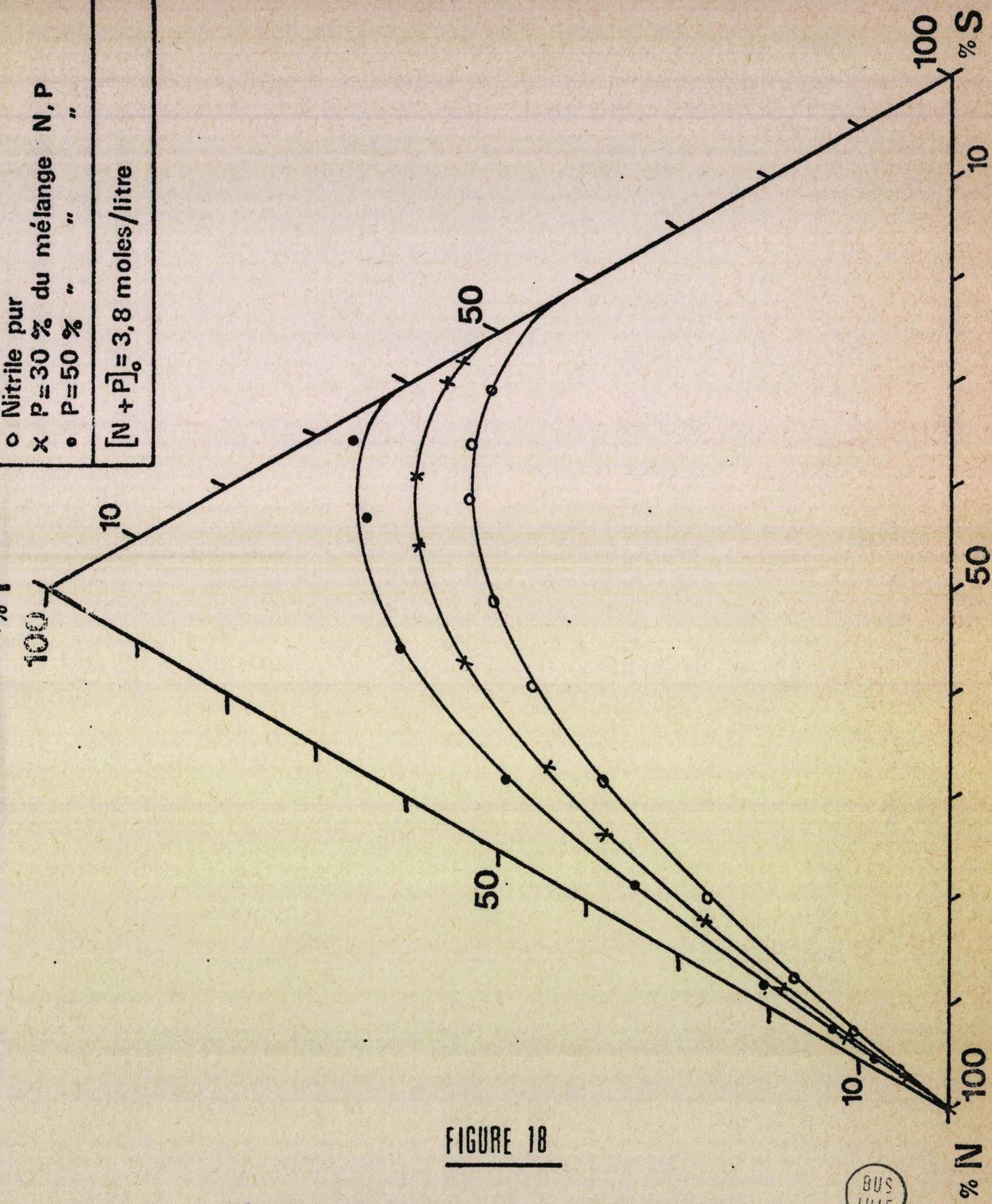


FIGURE 18

Hydrogénation du capronitrile :

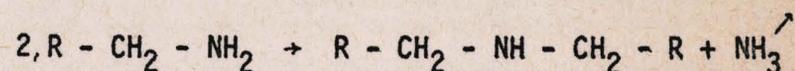
fluence d'une concentration initiale en amine primaire



L'imbrication entre "transalkylation" et hydrogénation est si étroite qu'il s'avère indispensable d'étudier, dans des conditions identiques à celles de l'hydrogénation du nitrile, la réaction de transalkylation de l'amine.

1° - NECESSITE DE L'HYDROGENE :

Le bilan stoechiométrique global de la réaction de transalkylation :



ne nécessite pas d'hydrogène.

L'hydrogène n'est peut être pas indispensable pour promouvoir cette réaction.

Une tentative de transalkylation de la caprylamine sur Ni de Raney et sous atmosphère d'azote est, cependant, vouée à l'échec : le système n'évolue pas. Ce fait semble confirmer ce qui a déjà été signalé (57).

Nous en déduisons que l'hydrogène est indispensable, au moins pour assurer l'activation du catalyseur.

2° - TRAJECTOIRE DE TRANSALKYLATION :

Au cours de la transalkylation de P₁₀ (3,8 mole/l de décaline à 140°C), en présence de Ni de Raney, sous 1 atm. d'hydrogène et dans l'appareillage muni d'un absorbeur à acide sulfurique destiné à garantir une pression partielle d'ammoniac constante et sensiblement nulle :

- on observe l'apparition intermédiaire d'imine I,
- on ne décèle aucune trace d'aucun autre intermédiaire, en particulier nitrile,
- on ne détecte pratiquement pas d'amine tertiaire.

La trajectoire de transalkylation s'inscrit donc entièrement dans la face P, I, S du diagramme tétraédrique et est susceptible d'une représentation plane directe (figure 19).

Trajectoire inscrite dans la face P, I, S

$[P]_0 = 3,8 \text{ moles/litre}$

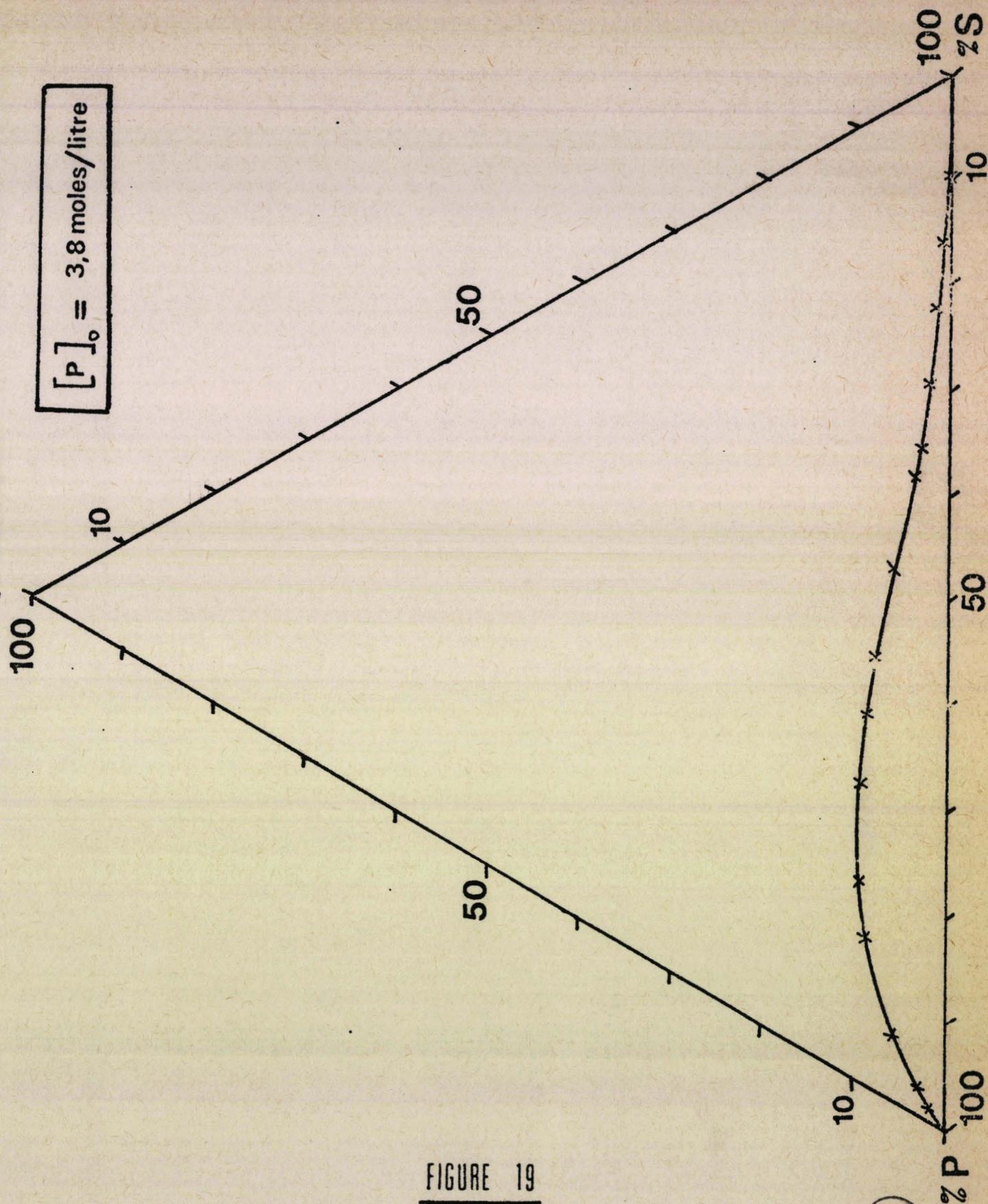


FIGURE 19

BUS LILLE

Transalkylation de la caprylamine pure

Il est remarquable que l'imine qui atteint des proportions non négligeables en début de transalkylation, disparaisse, pratiquement totalement, bien avant la fin de la réaction.

On peut se poser la question de savoir si l'imine est un intermédiaire indispensable de la transalkylation ou si son apparition transitoire n'est qu'un phénomène marginal. Nous tenterons de répondre à cette question à l'aide d'arguments cinétiques.

D - CONCLUSION DU CHAPITRE I -

Dans nos conditions opératoires (1 atm. H_2 , $140^\circ C$), le capronitrile s'hydrogène sur Ni de Raney en suivant une cinétique d'ordre sensiblement nul par rapport au nitrile et d'ordre voisin de $1/2$ par rapport à l'hydrogène.

Il conduit non seulement à l'amine primaire mais aussi, par l'intermédiaire de l'imine N alcoylée, à l'amine secondaire.

La structure imine attribuée à l'intermédiaire est étayée par un bilan précis de la stoechiométrie de l'azote.

La proportion de catalyseur n'intervient pas sur la nature des produits de la réaction, ce qui ne permet cependant pas d'écarter, a priori, l'hypothèse d'une réaction "hétéro-homogène". Par contre, l'augmentation de la concentration du substrat influe sur la nature des produits en favorisant les réactions de condensation, ce qui est conforme au concept de réaction bimoléculaire. La pression d'hydrogène a un effet contraire et favorise le produit d'hydrogénation directe.

L'addition initiale d'amine primaire au nitrile soumis à l'hydrogénation entraîne une augmentation des produits secondaires, en particulier de l'imine.

Dans des conditions opératoires identiques l'amine primaire pure transalkyle en donnant intermédiairement de l'imine.

Pour progresser dans l'étude de cette réaction complexe, il serait utile de pouvoir préciser à partir de quels "matériaux" se bâtissent les molécules condensées, donc de travailler avec des substrats, nitrile ou amine, dont l'un d'eux serait "marqué".

Le moyen le plus simple et le plus économique pour différencier deux chaînes carbonées est encore de les choisir avec des nombres d'atomes de carbone différents. C'est la solution que nous adoptons pour l'étude dont nous rendons compte au chapitre suivant.

--0000000--

CHAPITRE II

HYDROGÉNATIONS "CROISÉES"

--0000000--0000000--

Les réactions "croisées" que nous décrivons dans ce chapitre ont pour but de faire évoluer conjointement des substrats de fonction chimique différente et appartenant à des séries isologues voisines.

Cette technique doit nous permettre, comme nous l'avons exposé en conclusion du chapitre I, de préciser l'origine chimique des chaînes qui constituent par condensation entre elles les espèces secondaires.

La principale difficulté réside dans le choix de la "marque" qui permettra de suivre la destinée de telle ou telle chaîne alkyle en cours de réaction.

- Des chaînes très différentes, soit par leur structure soit par leur masse moléculaire, risquent de montrer des réactivités peu comparables.
- A l'inverse, des chaînes trop semblables nécessiteront une puissance de moyens d'analyse qui dépasse nos possibilités techniques (marquage au carbone 14...).

Nous sommes donc amenés à un compromis entre limite de résolution de notre moyen d'analyse et identité de réactivité des chaînes.

Les acides gras naturels, précurseurs des amines et nitriles gras, comportent toujours un nombre pair d'atomes de carbone. L'homologue naturel immédiatement supérieur du capronitrile (en C_{10}) est ainsi le lauronitrile (en C_{12}).

La comparaison directe des composés de ces deux familles nous a montré qu'il était possible, dans nos conditions d'analyse, de distinguer avec une bonne résolution les produits secondaires "symétriques" en $C_{10} - C_{10}$, $C_{12} - C_{12}$ et les produits "de croisement" (ou "mixtes") en $C_{10} - C_{12}$.

Les familles du capronitrile et du lauronitrile peuvent donc convenir si toutefois les réactivités entre homologues ne sont pas trop dissemblables.

C'est ce que nous cherchons à établir en comparant les réactivités respectives des nitriles N_{10} et N_{12} .

A - COMPÉTITION ENTRE CAPRONITRILE ET LAURONITRILE -

Le plus sûr moyen de comparer entre elles les réactivités de deux substrats lors d'une réaction catalytique, tout en s'affranchissant des difficultés liées à la reproductibilité des prises d'essai de catalyseur, à la présence d'éventuels poisons etc..., est encore de les faire réagir "en compétition" (58).

La figure 20, % de lauritrile (N_{12} restant) en fonction du % de capronitrile (N_{10} restant) en cours d'hydrogénation d'un mélange comportant initialement 50% de N_{10} et 50% de N_{12} (à la concentration totale de 3,8 moles/litre), montre que la trajectoire réactionnelle s'écarte peu de la droite d'équation :

$$\{N_{12}\} = K \{N_{10}\} \text{ avec } K = \frac{\{N_{12}\}_0}{\{N_{10}\}_0}$$

qui serait la trajectoire théorique correspondant à des réactivités identiques des deux nitriles.

L'écart constaté montre que le capronitrile a toutefois tendance à être plus réactif (une chaîne lourde entraîne une certaine "inertie" chimique).

La figure 21 traduit la trajectoire précédente conformément à la théorie de la compétition (58). Le rapport de compétition ou rapport des réactivités des deux nitriles se mesure par la pente de la droite expérimentale :

$$\frac{\text{Réactivité du lauritrile}}{\text{Réactivité du capronitrile}} = 0,7$$

Les résultats de l'analyse chromatographique de toutes les espèces chimiques décelables en cours d'hydrogénation ont déjà été présentés à la figure 5 qui nous a servi à illustrer la complexité maximum des mélanges réactionnels que nous avons eu à résoudre : outre les deux nitriles et les deux amines primaires, nous rencontrons les espèces secondaires suivantes : (I pour imine, S pour amine secondaire)

| | |
|---------------|---------------|
| $I_{10} - 10$ | $S_{10} - 10$ |
| $I_{10} - 12$ | $S_{10} - 12$ |
| $I_{12} - 12$ | $S_{12} - 12$ |

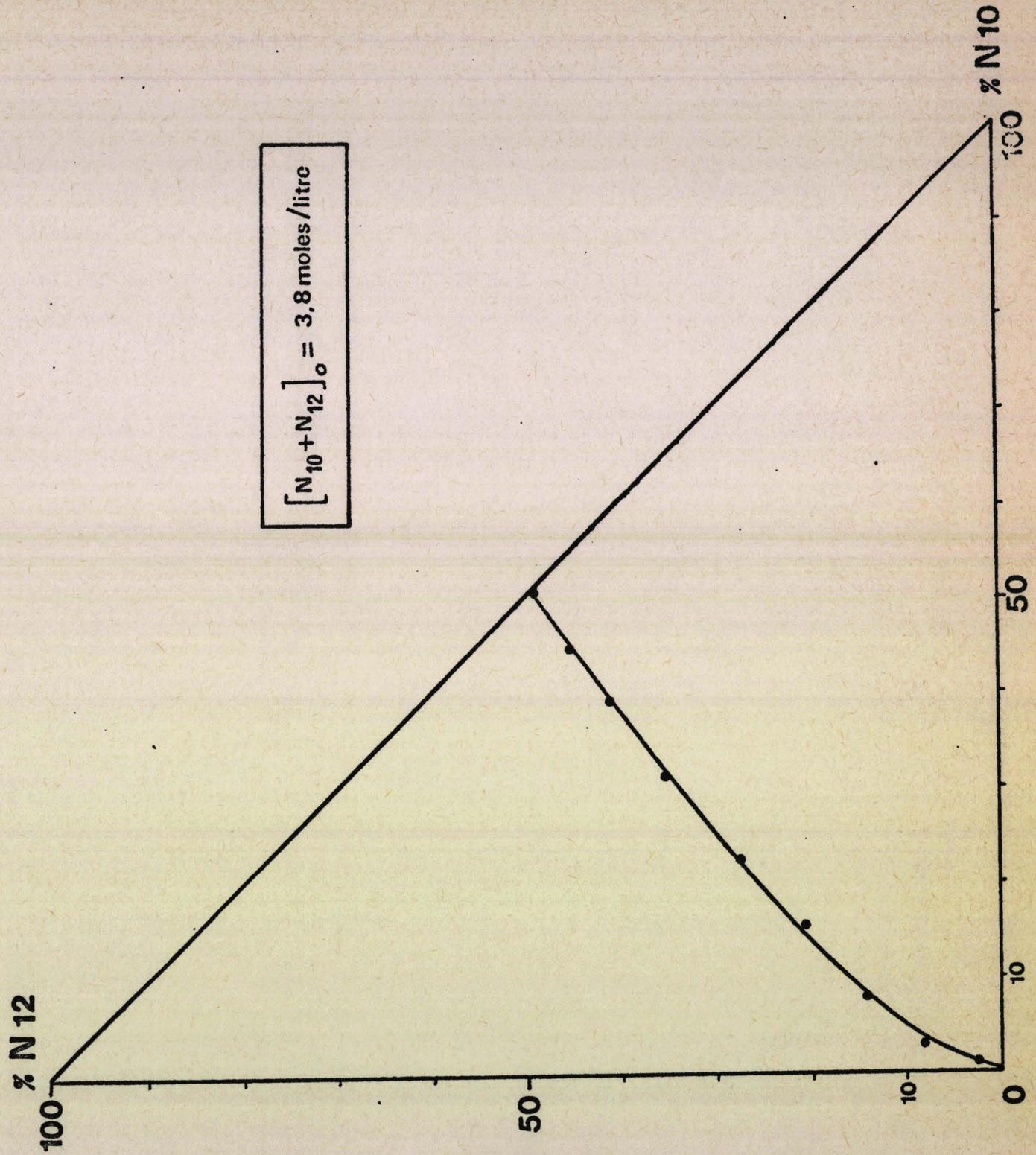


FIGURE 20

Hydrogénation en compétition du
capronitrile et du lauritrile



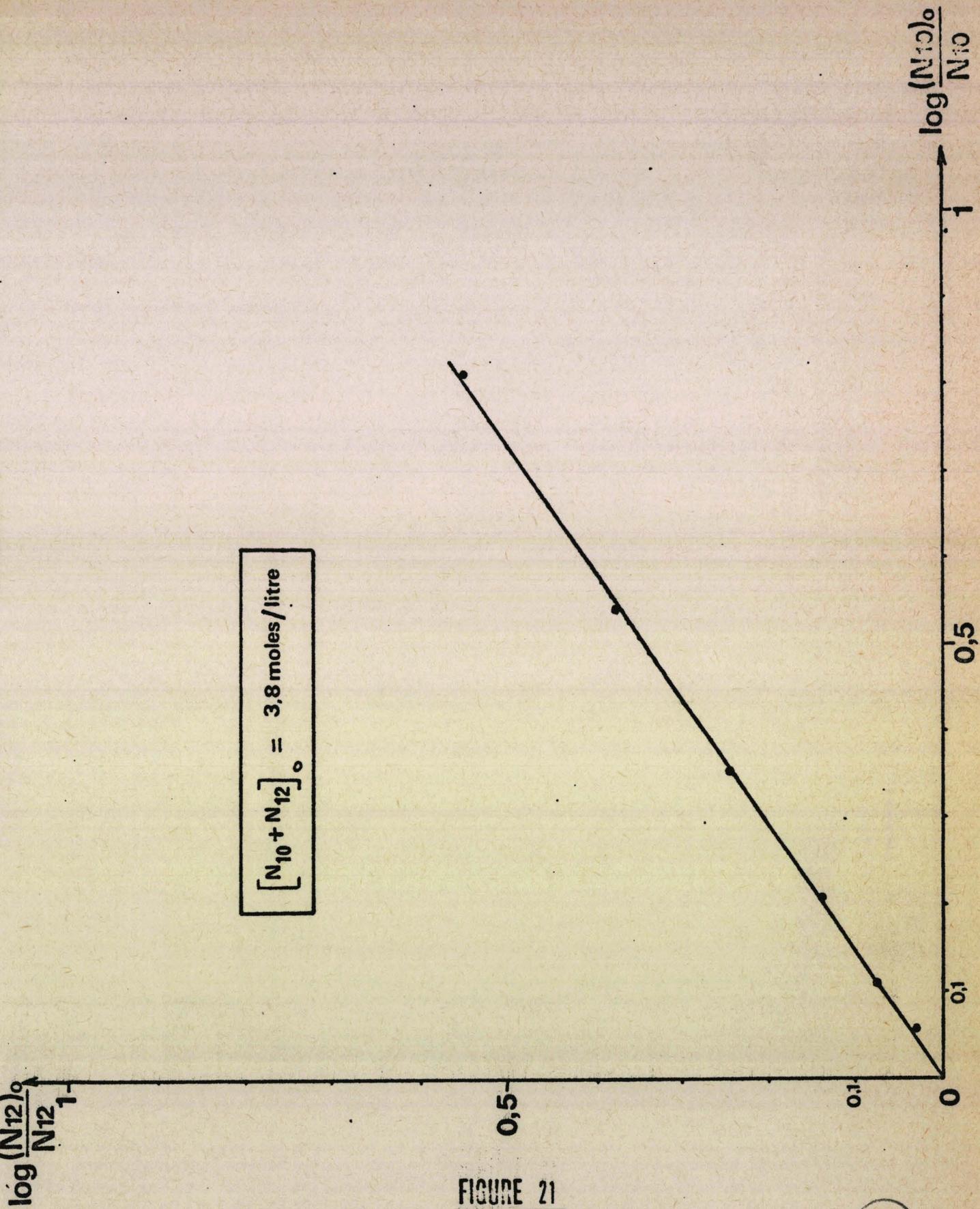
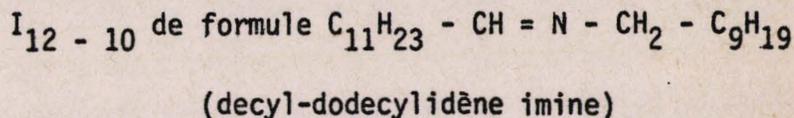
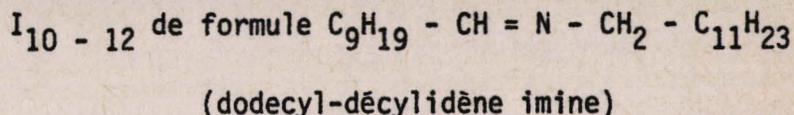


FIGURE 21

Hydrogénation compétitive



Notons que les imines "croisées" devraient présenter deux isomères de position :



(Sans compter d'éventuelles formes syn et anti.)

Ces isomères d'imines ne sont pas résolus par notre méthode d'analyse.

L'hydrogénation de N_{10} et N_{12} en compétition conduit donc à des mélanges réactionnels pratiquement résolus du point de vue analytique et montre que les réactivités des chaînes C_{10} et C_{12} sont raisonnablement voisines. De ce fait, nous nous satisferons pour la suite d'une distinction des chaînes alkyles portant sur une différence de deux carbones, entre les séries caprylique et laurylique.

B - MÉLANGES DE NITRILE ET D'AMINE PRIMAIRE -

Deux séries d'expériences ont été comparées entre elles :

- celles où le capronitrile (N_{10}) est hydrogéné en présence de laurylamine (P_{12}),
- celles où le lauronitrile (N_{12}) est hydrogéné en présence de caprylamine (P_{10}).

Les résultats de telles expériences peuvent s'interpréter à deux niveaux différents :

- 1° - Une interprétation globale se contentant d'abord d'examiner la nature chimique des différentes espèces présentes en cours de réaction, sans chercher à pénétrer la nature des chaînes alkyles qui constituent chaque espèce.
- 2° - Une étude plus précise de la répartition et de la provenance des différentes chaînes alkyles à l'intérieur de chaque espèce.

1° - INTERPRETATION GLOBALE -

Le premier niveau d'approche consiste à examiner globalement les sommes suivantes :

$$P = P_{10} + P_{12}$$

$$I = I_{10-10} + I_{10-12} + I_{12-12}$$

$$S = S_{10-10} + S_{10-12} + S_{12-12}$$

(le seul nitrile observable est celui qui était présent au départ).

Si on ne cherche pas à distinguer la nature des chaînes qui constituent les différentes espèces chimiques, les hydrogénations croisées ($N_{10} + P_{12}$) ou ($N_{12} + P_{10}$) ne font que reproduire, à des différences négligeables près, les résultats que nous avons établis en série isologue (Chapitre I).

A titre d'exemple, la figure 22 résume, sous la forme ρ (nombre moyen de chaînes alkyles par atome d'azote) en fonction du taux d'hydrogénation τ , l'allure générale de l'avancement des réactions de condensation en regard de l'hydrogénation pour les quatre mélanges initiaux suivants :

| | |
|----------------|--------------------------------------|
| N_{10} (65%) | P_{12} (35%) |
| N_{10} (68%) | P_{10} (32%)..... (Cf. Chapitre I) |
| N_{12} (70%) | P_{10} (30%) |
| N_{12} (70%) | P_{12} (30%)..... (Cf. Chapitre I) |

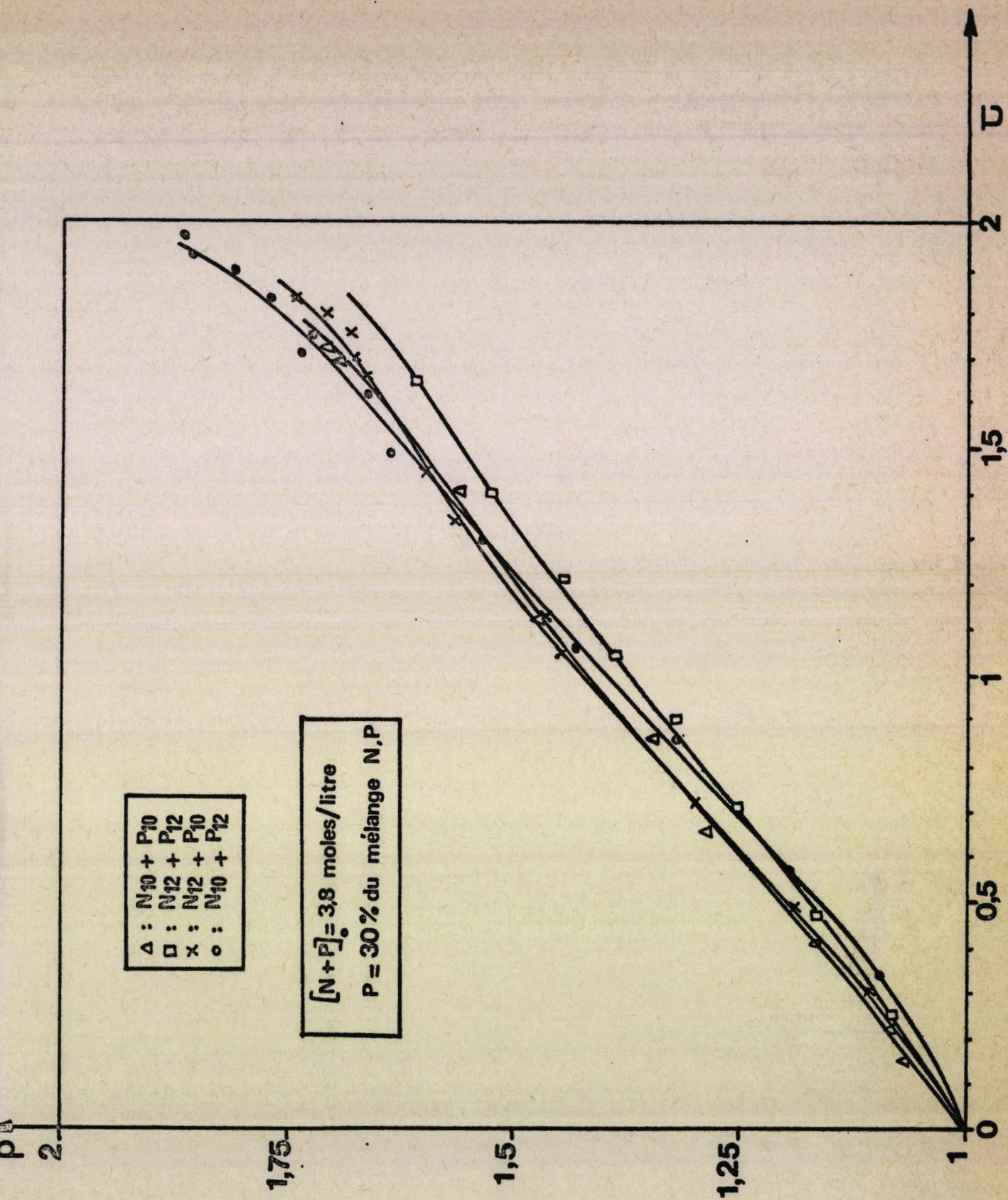


FIGURE 22



Hydrogénation d'un mélange nitrile - amine

On constate que les différences de comportement des quatre systèmes sont réellement mineures. Nous en déduisons que, pour les modèles choisis, le comportement d'un nitrile en mélange avec une amine est sensiblement indifférent à la nature même de l'amine. Ceci nous assure qu'aucune des chaînes alkyle C_{10} ou C_{12} ne peut être à l'origine d'une quelconque singularisation des molécules (hormis du point de vue analytique).

2° - REPARTITION DES CHAINES -

a) Dans les amines primaires :

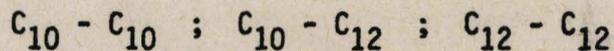
Pour situer le problème de la répartition et de l'origine des chaînes alkyles présentes à un instant donné dans une espèce chimique donnée, nous prendrons l'exemple de l'hydrogénation du caponitrile N_{10} en présence de laurylamine P_{12} . A mesure que N_{10} est hydrogéné, l'amine correspondante P_{10} apparaît mais en même temps l'amine P_{12} préexistante est consommée. Les amines primaires sont donc bien simultanément formées et consommées durant cette phase de la réaction comme on peut s'en rendre compte à la figure 23.

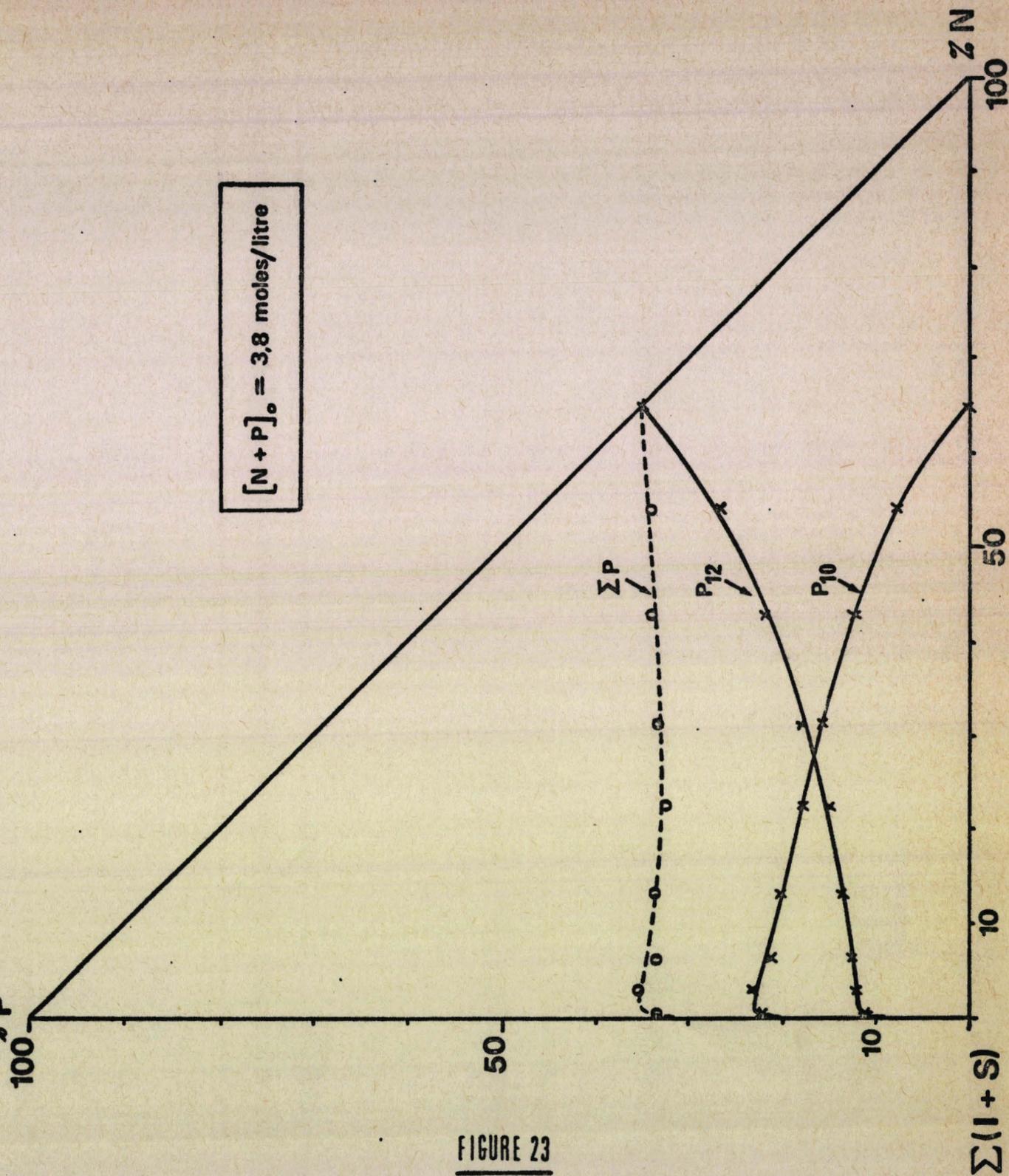
Nous y avons représenté la disparition de P_{12} et l'apparition de P_{10} , ainsi que la somme $\epsilon P = P_{10} + P_{12}$ des deux amines primaires que l'on pourra comparer à la figure 17 : on comprend maintenant beaucoup mieux comment les fluctuations de l'amine primaire résultent d'une combinaison entre sa formation et sa consommation.

La figure 24 présente, de la même manière, ce qui se passe en cours d'hydrogénation d'un mélange $N_{12} + P_{10}$.

b) Dans les produits secondaires :

En cours d'hydrogénation croisée, des chaînes alkyles de provenance différentes (amine primaire ou nitrile) se condensent pour donner des produits secondaires (imines N alcoylées ou amines secondaires), qu'on peut caractériser par la nature du couple de chaînes qui les constitue :





Hydrogénation d'un mélange
capronitrile - laurylamine



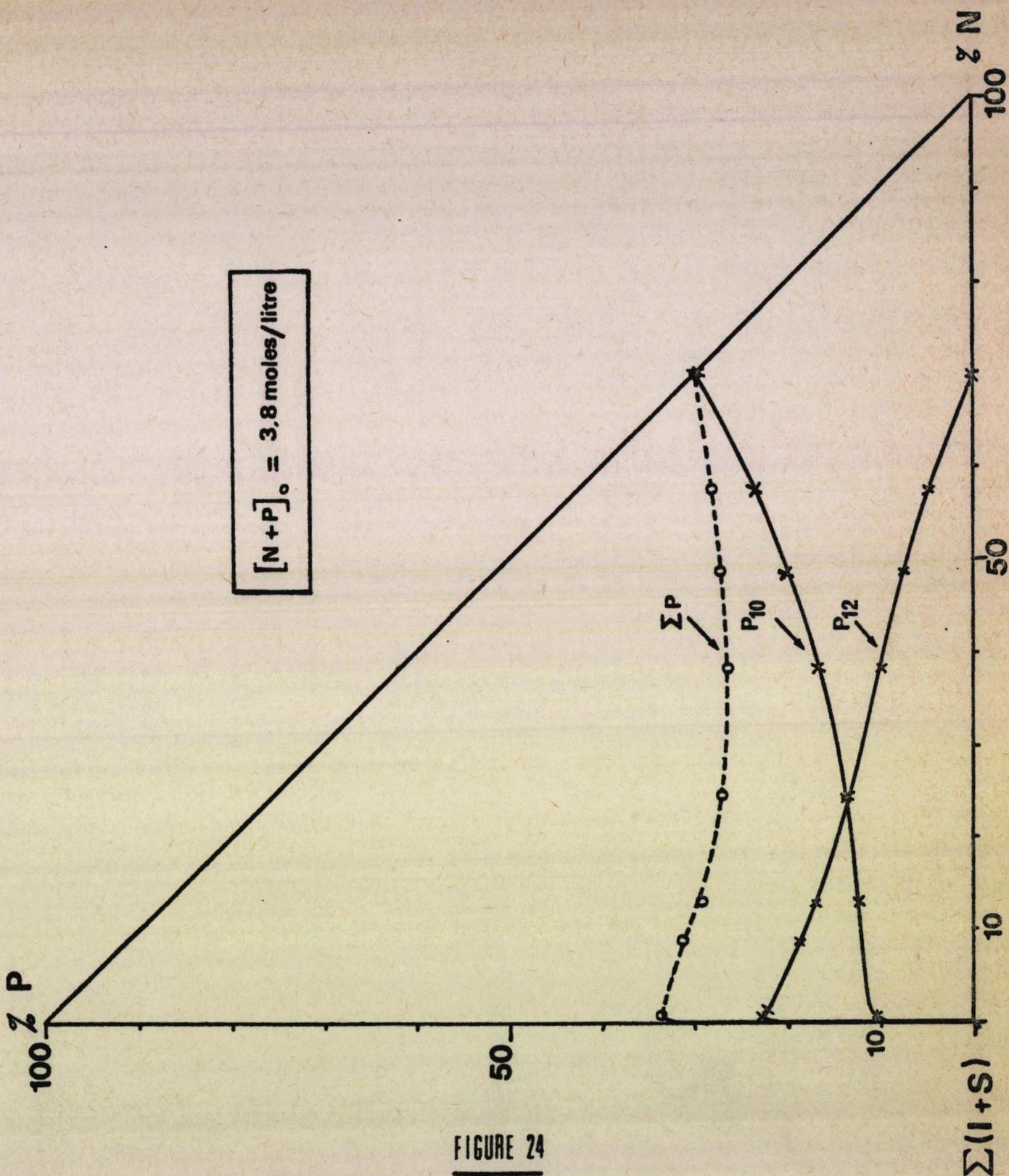


FIGURE 24

Hydrogénation d'un mélange

lauronitrile - caprylamine



Le bilan complet des chaînes alkyles doit donc comparer entre elles les proportions relatives de :

$$\Sigma_{10-10} = I_{10-10} + S_{10-10}$$

$$\Sigma_{10-12} = I_{10-12} + S_{10-12}$$

$$\Sigma_{12-12} = I_{12-12} + S_{12-12}$$

En identifiant les ϵ , non plus par les nombres d'atomes de C, mais par l'origine chimique (N ou P) des chaînes, on notera :

Σ_{PP} si les deux chaînes proviennent de l'amine P initialement introduite

Σ_{NN} si elles proviennent toutes deux du nitrile N

Σ_{PN} si elles proviennent l'une du nitrile N et l'autre de l'amine P.

En ramenant à chaque instant à 100% la somme de tous les produits secondaires

$$\Sigma_{N-N} + \Sigma_{P-P} + \Sigma_{P-N} = 100$$

le mélange de produits secondaires peut être décrit par un point dans un diagramme triangulaire dont chaque sommet représente respectivement les espèces Σ_{NN} , Σ_{PN} , Σ_{PP} "pures".

Dans l'hypothèse où les chaînes ignoreraient parfaitement leur origine P ou N, elles se retrouveraient réparties entre les trois espèces Σ d'une manière absolument statistique.

Si par exemple, à un instant donné

p chaînes P

n chaînes N

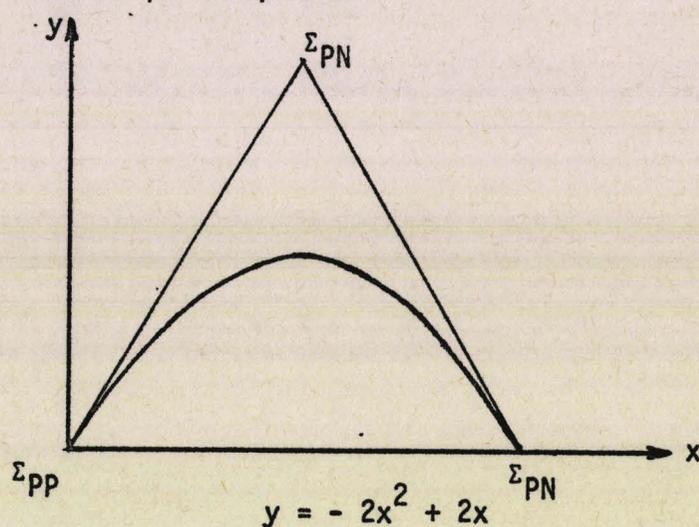
se sont combinées de manière purement statistique pour donner au total (p + n) chaînes sous les trois formes Σ , chacune des formes Σ peut être prévue par la règle des coefficients du binôme :

$$\Sigma_{NN} = \frac{n^2}{p+n}$$

$$\Sigma_{PN} = \frac{2np}{p+n}$$

$$\Sigma_{PP} = \frac{p^2}{p+n} \quad (\Sigma \% \text{ en chaînes})$$

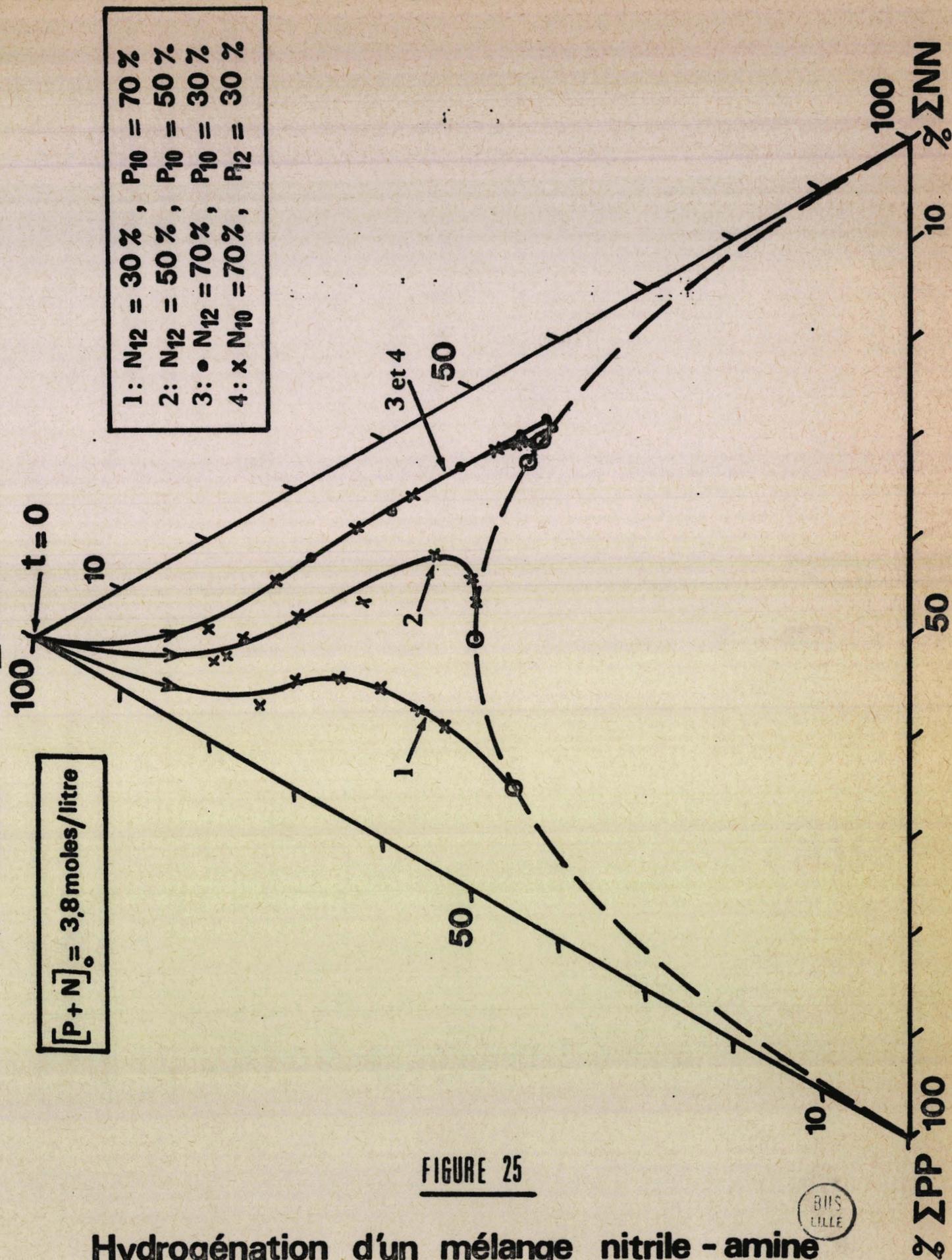
Pour $\Sigma_{NN} + \Sigma_{PP} + \Sigma_{PN} = n + p = 100$, tout mélange parfaitement statistique sera représenté dans le diagramme Σ_{NN} , Σ_{PN} , Σ_{PP} par un point situé sur la parabole statistique d'équation:



La figure 25 présente ce type de diagramme. Les points expérimentaux qui y sont portés s'écartent en général beaucoup de la répartition statistique, comme il fallait s'y attendre. L'évolution du mélange d'espèces secondaires en cours d'hydrogénation suit une courbe complexe qui se situe entièrement au-dessus de la parabole statistique.

Les quatre trajectoires (dont deux correspondent à deux mélanges initiaux "symétriques" $N_{10} + P_{12}$ et $N_{12} + P_{10}$ et sont parfaitement confondues) prennent toutes leur origine au sommet Σ_{PN} et évoluent en direction d'un point final situé sur la parabole statistique et déterminé par la composition du mélange $N + P$ initial.

Il faut se reporter aux courbes d'évolution des produits en fonction du temps pour s'apercevoir que la répartition des chaînes est déjà proche de la statistique, alors que les amines secondaires ne représentent encore qu'une faible partie du mélange Σ .



BIS LILLE

Hydrogénation d'un mélange nitrile - amine

Répartition des espèces condensées: PP, PN, NN

En anticipant quelque peu sur la discussion de nos résultats, il apparaît déjà clairement que :

1° - La première molécule condensée formée résulte du couplage d'une espèce dérivée du nitrile avec une espèce dérivée de l'amine préexistante (ou cette amine elle-même).

2° - En cours de réaction les chaînes alkyles primitivement différenciées par leur origine chimique se "banalisent", c'est-à-dire oublient progressivement leur provenance pour tendre vers un comportement purement statistique.

Ceci nous fait penser qu'à un stade quelconque du mécanisme une ou plusieurs étapes réactionnelles réversibles doivent permettre l'échange des fonctions chimiques entre les chaînes. Nous allons chercher à mettre ces échanges en évidence.

C - ECHANGES ENTRE IMINE ET AMINE -

Le nitrile n'échange pas sa fonction chimique avec une amine puisque nous n'observons jamais d'autre nitrile que celui initialement introduit.

Si les réactions d'échange évoquées plus haut se produisent réellement, elles ne peuvent intéresser qu'un intermédiaire ou un produit de la réaction.

Nous avons remarqué que la "banalisation" des chaînes est déjà fort avancée avant que les amines secondaires ne deviennent prépondérantes. Ceci laisse penser que les imines peuvent jouer un rôle important au niveau des hypothétiques réactions d'échange.

Les expériences suivantes vont nous le confirmer :

1° - ECHANGES EN PRESENCE DE CATALYSEUR :

Nous hydrogénons, dans les conditions habituelles, le capronitrile N₁₀ pur. Lorsque les imines N alcoylées I₁₀₋₁₀ culminent (le nitrile a alors pratiquement disparu), nous injectons la laurylamine P₁₂. Le premier échantillon

de catalysat, prélevé moins d'une minute après l'injection d'amine, montre à l'analyse :

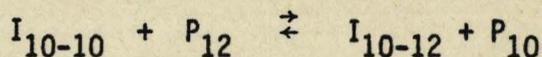
- l'apparition immédiate d'imine N alcoylée mixte I_{10-12} ,
- la disparition de la quantité correspondante d'imine I_{10-10} ,
- simultanément, un accroissement brutal des proportions en amine primaire P_{10} , compensé par une disparition de la quantité équivalente d'amine P_{12} injectée.



Le nouveau mélange ainsi obtenu continue d'évoluer beaucoup plus lentement par hydrogénation des imines, tandis que peu à peu apparaît de l'imine symétrique I_{12-12} .

La brutale discontinuité provoquée par l'injection d'amine P_{12} est très visible sur la figure 26.

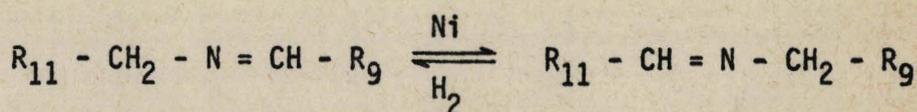
Il semble bien, qu'après avoir atteint pratiquement instantanément l'état d'équilibre du système,



le milieu continue d'évoluer par hydrogénation suivant un comportement classique.

L'apparition lente de l'imine I_{12-12} montre que sa formation nécessite plus que la réaction d'échange rapide des chaînes. Nous en déduisons que l'imine I_{10-10} n'a la faculté d'échanger qu'une chaîne sur deux : par exemple, elle pourrait échanger sa chaîne alkyle mais non sa chaîne alkyldène (voir chapitre Discussion).

La formation d'imine I_{12-12} est subordonnée à une isomérisation préalable sur le catalyseur



L'imine isomère peut alors échanger sa chaîne alkyle en C_{10} contre une chaîne en C_{12} provenant de P_{12} .

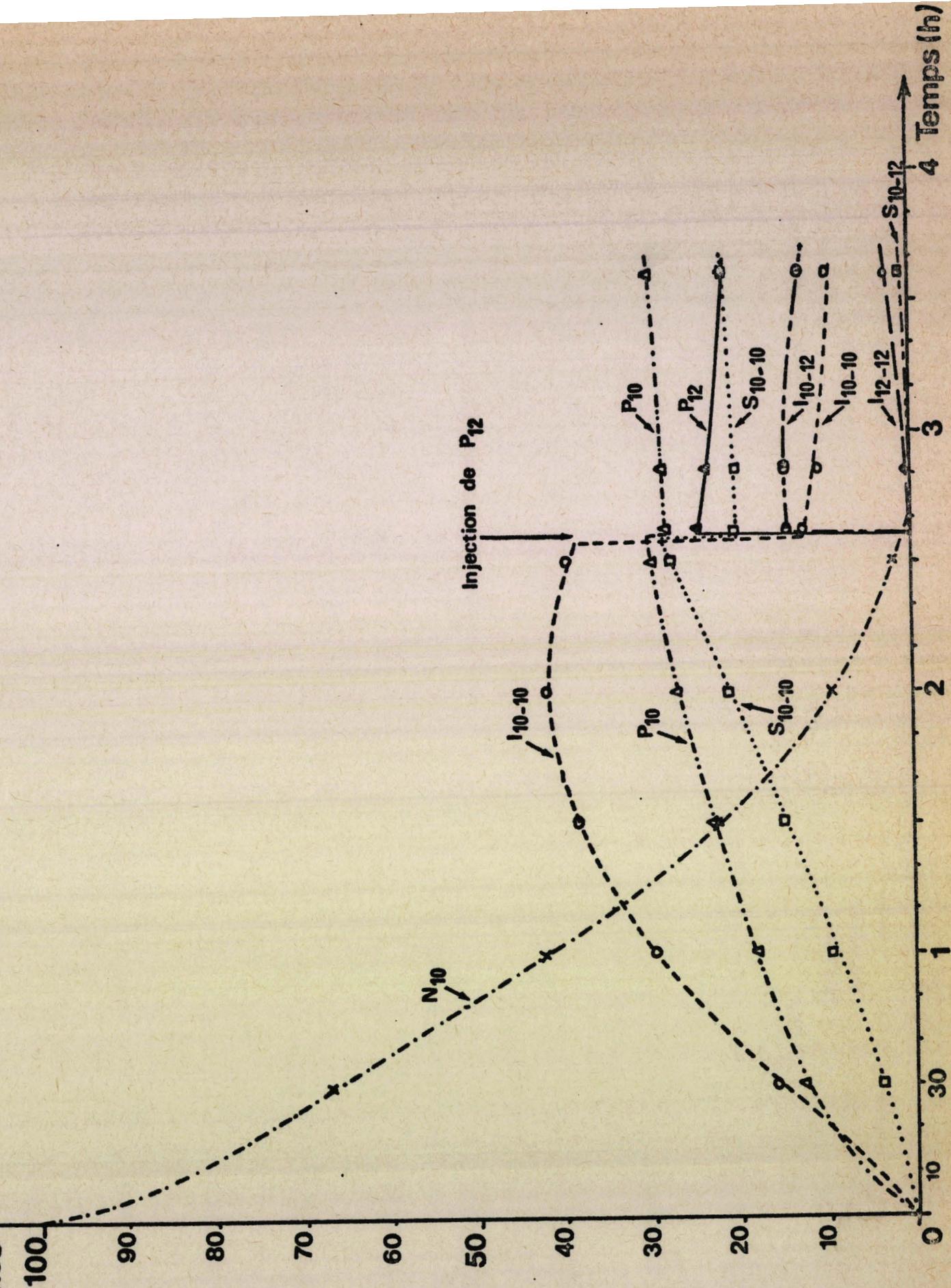


FIGURE 26



Addition de laurylamine

en cours d'hydrogénation du capronitrile

On peut s'interroger sur l'activité extraordinaire manifestée par le Nickel de Raney vis-à-vis de la réaction d'échange. Une autre hypothèse qui vient immédiatement à l'esprit est que le catalyseur n'intervient pas dans cette réaction.

2° - ECHANGE EN L'ABSENCE DE CATALYSEUR :

Nous reproduisons l'expérience précédente à ceci près, qu'avant d'injecter la laurylamine, nous filtrons le catalyseur et plaçons le liquide sous atmosphère d'azote.

Le même phénomène instantané se reproduit :



puis plus rien n'évolue faute de catalyseur, en particulier on ne voit pas apparaître d'imine I_{12-12} .

L'absence de catalyseur n'a cependant nullement gêné ou même ralenti la réaction d'échange.

3° - VALIDITE DES ANALYSES :

La rapidité extrême avec laquelle le système $I_{10-10} + P_{12}$ se met à l'équilibre, nous oblige à nous poser les deux questions suivantes :

- Le fait de prélever du liquide en réaction à des fins d'analyse a pour premier effet d'abaisser brusquement la température de l'échantillon de 140°C à l'ambiante. L'effet de "trempe" est-il suffisant pour nous garantir que l'échantillon garde suffisamment longtemps la composition qu'il avait à 140°C?
- L'analyse chromatographique amène l'échantillon prélevé à une température de 200°C dans l'injecteur du chromatographe. L'effet de dilution quasi instantanée par le gaz vecteur est-il suffisant pour garantir là encore que l'échantillon n'aura pas le temps d'évoluer ?

Nous mélangeons à température ambiante une solution riche en imine I_{10-10} provenant d'une hydrogénation partielle du nitrile N_{10} (après filtration du catalyseur) et une solution d'amine P_{12} et analysons le mélange quelques minutes après sa constitution.

Si l'analyse nous conduit à constater qu'il n'est pas apparu d'imine I_{10-12} mixte, nous pouvons affirmer que simultanément :

- la réaction $I_{10-10} + P_{12} \rightarrow I_{10-12} + P_{10}$ est lente à froid (et que la "trempe" des prélèvements est satisfaisante),

- le temps de séjour des produits dans l'injecteur chromatographique est insuffisant pour faire évoluer le système.

A l'inverse, si nous constatons que le système a effectivement évolué (apparition d' I_{10-12}), nous ne pourrions pas préciser si cette évolution a eu lieu à froid, en quelques minutes, ou dans l'injecteur chromatographique. Nous devons douter à la fois de l'efficacité de la trempe des prélèvements et de la justesse des moyens d'analyse.

Nous réalisons cet essai : l'analyse ne laisse aucun doute sur l'apparition immédiate d' I_{10-12} . Nous sommes donc dans le cas où aucune conclusion ne peut être tirée.

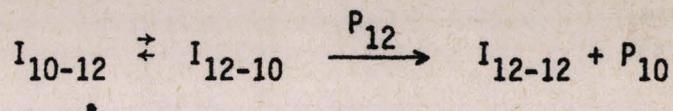
Est-ce à dire qu'il est nécessaire d'imaginer que la réaction d'échange imine-amine ne se produirait que dans l'injecteur chromatographique à 200°C et serait négligeable à froid où même à 140°C dans le réacteur ?

Cette éventualité extrême doit être écartée car nous avons la preuve que la réaction d'échange se produit effectivement dans le réacteur en cours d'hydrogénation :

- Un mélange $I_{10-10} + P_{12}$ effectué, hors la présence du catalyseur, ne laisse jamais apparaître d'imine I_{12-12} .

- Par contre, le même mélange pratiqué dans le réacteur, en présence de catalyseur, et dans les conditions d'hydrogénation, laisse apparaître lentement l'imine I_{12-12} symétrique : cette imine n'a pu prendre naissance que dans le réacteur par une suite d'étapes qui implique une isomérisation de position de la double liaison de l'imine.

Si l'injecteur de chromatographie peut, à la rigueur, être le siège de la réaction $I_{10-10} + P_{12} \rightarrow I_{10-12} + P_{10}$, il ne peut être rendu responsable de la suite de réactions.



qui nécessite, pour l'étape d'isomérisation, la présence du catalyseur.

Ceci montre bien que l'imine mixte I_{10-12} était déjà présente dans le réacteur avant toute opération de prélèvement et d'analyse. Nous pouvons donc affirmer qu'en cours d'hydrogénation la réaction homogène rapide d'échanges de chaînes entre imine et amine a bien lieu.

Il reste néanmoins que l'extrême rapidité de cette réaction nous oblige à invalider la représentativité de nos échantillons prélevés qui évoluent à froid.

Nos analyses sont donc à coup sûr entachées d'erreur avant même qu'il soit nécessaire de mettre en cause le moyen d'analyse lui-même.

Plusieurs essais d'injection chromatographique, pratiqués avec des températures d'injecteur variant de 200°C à 280°C montrent d'ailleurs que ce dernier paramètre n'a qu'une influence négligeable sur le résultat de l'analyse.

Nous veillerons par la suite à n'utiliser qu'avec circonspection les résultats des analyses des trois imines N alcoylées et des deux amines primaires. Leurs sommes respectives sont conservées, mais leurs distributions internes sont probablement fausses, en ce sens qu'elles correspondent à un état d'équilibre qui n'est pas caractéristique de la température du réacteur.

Les réserves prudentes, que nous tenons à exprimer quant à la validité de nos résultats d'analyse, ne doivent pas inciter à rejeter en bloc nos résultats et les conclusions que nous serons amenés à en tirer.

L'analyse de systèmes isologues ne peut être mise en cause puisque la réaction d'échanges rapides s'y manifeste par un bilan nul.

Les hydrogénations "croisées" ne peuvent être suspectées que dans la mesure où nous tenterions d'exploiter la répartition interne des différents produits.

Reprenons l'exemple de la figure 25 : les trajectoires qui y figurent sont probablement inexactes, mais leurs points initial et final (qui ne dépendent pas de l'analyse interne des trois imines) restent rigoureux.

Il en est de même des résultats représentés à la figure 23 : les valeurs numériques de P_{12} et P_{10} , qui nous ont servi à tracer les courbes, sont probablement inexactes. Cependant, la courbe $\Sigma_p = P_{12} + P_{10}$ reste valide, de même qu'il reste certain que l'amine P_{10} se forme tandis que l'amine P_{12} est au contraire consommée.

D - CONCLUSION DU CHAPITRE II

Les hydrogénations "croisées" n'ont d'intérêt que dans la mesure où les conditions d'analyse permettent de distinguer :

- les amines primaires préexistantes et formées
- la distribution interne des différentes espèces mixtes (I et S).

Il est souhaitable de plus, pour ne pas compliquer encore une réaction déjà complexe, que les substrats utilisés appartiennent à des séries suffisamment voisines pour présenter des réactivités semblables.

A ces points de vue, les séries ducapronitrile et du lauronitrile sont très satisfaisantes.

Tant qu'on se contente d'interpréter des résultats globaux, en ne tenant compte que du phénomène global et en ignorant les problèmes de répartition des espèces de même nature chimique, mais de poids différents, on ne fait que confirmer les résultats établis au chapitre I.

Au deuxième stade d'interprétation, en examinant comment se répartissent entre elles les différentes espèces de même nature chimique, on a pu montrer que :

- l'amine primaire est en même temps un produit d'hydrogénation du nitrile et aussi un "réactif" qui est consommé pendant cette phase de la réaction,
- que les chaînes alkyles se "banalisent" très vite, c'est-à-dire se répartissent entre espèces condensées indépendamment de leur origine chimique nitrile ou amine.

C'est ce phénomène de banalisation rapide qui nous a le plus intrigué, et qui nous a conduit à mettre en évidence une réaction très rapide d'échange de chaînes entre imines N alcoylées et amines primaires. Cette réaction est homogène et ne nécessite en aucune façon la présence du catalyseur d'hydrogénation. Nous discuterons plus en détail de l'importance mécanistique de cette réaction homogène au chapitre suivant. Notons seulement que, si elle est signalée par ailleurs, c'est à propos de substrats n'appartenant pas à la famille aliphatique grasse et lors de réactions n'ayant, a priori, aucun rapport direct avec le problème de l'hydrogénation des nitriles.

L'existence de cette réaction établit sans équivoque le caractère "hétéro-homogène" de l'hydrogénation des nitriles. On peut s'étonner que ce point particulier n'ait jamais attiré l'attention des nombreux auteurs qui ont étudié le problème.

Il faut dire qu'il s'agit d'une réaction dont le bilan stoechiométrique est en général nul (hydrogénations en série isologue) et qu'il faut, pour la mettre en évidence, non seulement posséder le moyen de doser en cours d'hydrogénation l'imine N alcoylée, mais encore de distinguer au cours d'hydrogénations "croisées" les trois imines.

On peut déplorer néanmoins que la rapidité de la réaction homogène soit telle qu'elle entraîne inévitablement une incertitude sur la validité des résultats d'analyse. Cette incertitude n'infirme cependant pas la totalité des résultats et n'interdit pas d'en tirer certaines conclusions.

--0000000--

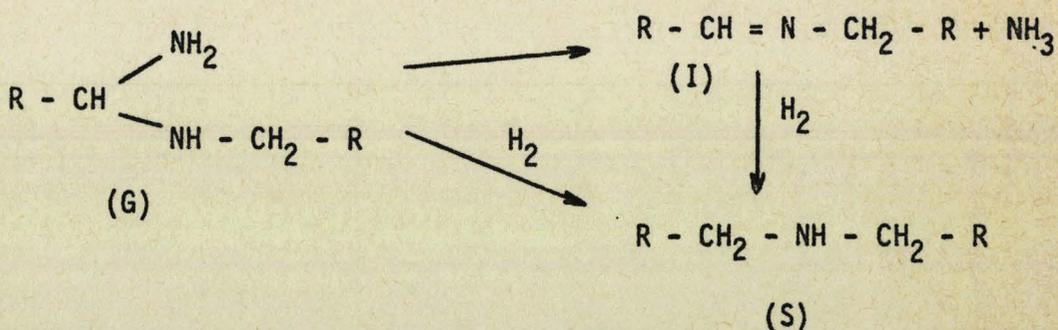
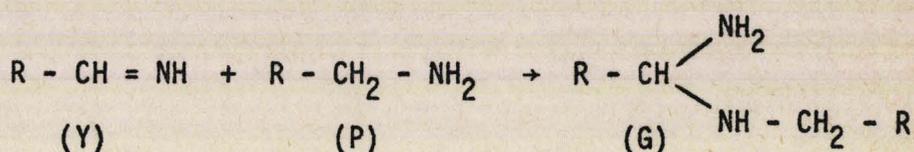
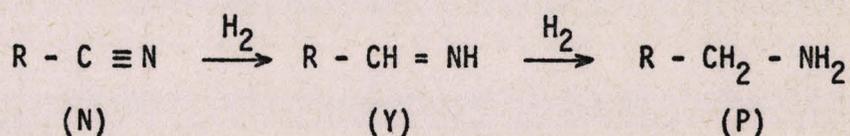
TROISIEME PARTIE

DISCUSSION

--0000000--

A - LE MÉCANISME DE VON BRAUN -

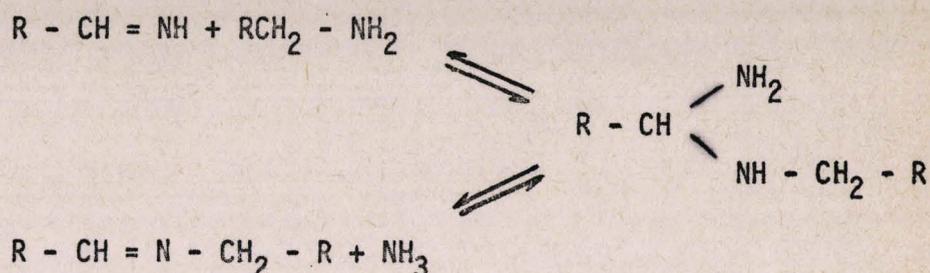
La complexité de la réaction d'hydrogénation catalytique des nitriles est déjà figurée par le schéma du mécanisme proposé par Von Braun (2) et habituellement repris par la totalité des auteurs.



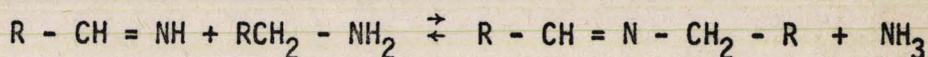
Ce mécanisme, qui nous paraît être un excellent point de départ de discussion, comporte cependant quelques lacunes ou imprécisions dont la plus importante est sans conteste l'absence totale d'indication en ce qui concerne la nature adsorbée ou non adsorbée des différentes espèces chimiques.

Il nécessite de plus quelques aménagements mineurs comme la réversibilité de l'étape d'hydrogénation de l'aldimine non substituée (Y), qui est indispensable pour expliquer la transalkylation des amines primaires (P) lorsqu'elles ont accès au catalyseur.

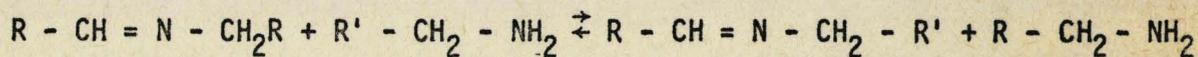
Il faudrait de plus préciser le rôle de la gem diamine (G) dont la propriété d'éliminer de l'ammoniac implique probablement la réversibilité de formation :



Présentée sous cette forme, la gem diamine apparaît comme un intermédiaire de l'équilibre :

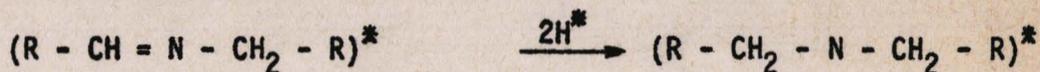
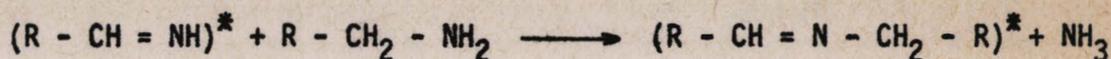
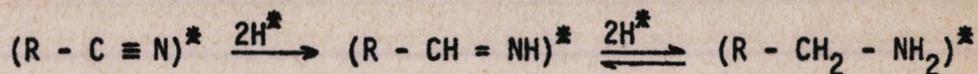


qui n'est qu'un cas particulier de la réaction d'échange de chaînes



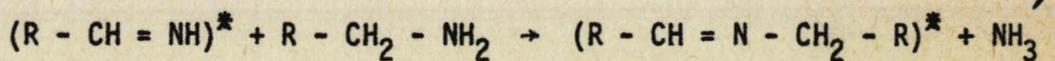
dont nous avons souligné l'importance et le caractère non catalytique. Est-il indispensable d'envisager que cette gem diamine subisse l'hydrogénolyse directe en amine secondaire, ce qui implique son adsorption en compétition avec le nitrile et ses produits de filiation ? On conçoit l'utilité que présente la possibilité d'une telle hydrogénolyse tant que l'imine N alcoylée n'a pas été mise directement en évidence : c'est le processus indispensable pour expliquer la formation d'amine secondaire. A l'inverse on ne comprend pas comment le défaut d'imine N alcoylée dans les intermédiaires de réaction puisse être contourné par l'existence d'une tout aussi hypothétique gem diamine : faut-il en déduire que cette gem diamine échappe à l'analyse parce qu'elle est totalement adsorbée ? Pourquoi alors ne serait-ce pas le cas de l'imine N alcoylée ? La réponse à cette question réside toujours dans l'ambiguïté de l'état des espèces, adsorbées ou non.

Compte tenu des conceptions que nous avons actuellement de l'adsorption, nous traduirons le schéma de Von Braun par : (* espèces adsorbées)



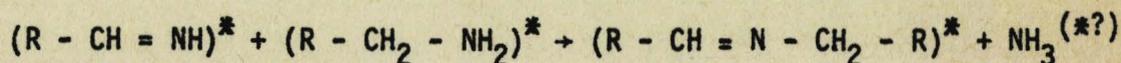
Chacune des espèces adsorbées recouvre une fraction de la surface du catalyseur d'autant plus grande que sa constante d'adsorption, selon Langmuir, est plus grande mais aussi et surtout selon que ses partenaires lui en laissent la possibilité (théorie de l'adsorption en compétition). Ainsi, les amines peuvent fort bien être totalement exclues de l'adsorption tant qu'existent des espèces insaturées telles que nitrile, aldimine, imine N alcoylée. De même, l'adsorption du nitrile et éventuellement de ses produits de filiation directe (aldimine) peuvent inhiber dans une certaine mesure l'adsorption des imines I.

L'étape réactionnelle



écrite sous cette forme, suppose que nous ayons opté pour un mécanisme particulier alors que plusieurs sont envisageables.

1° - Les deux entités réagissent à l'état adsorbé :



Ceci nous paraît invraisemblable pour deux raisons essentielles :

- l'amine primaire n'a que peu accès au catalyseur tant qu'existent des espèces insaturées comme nous le montrerons plus loin dans l'étude cinétique de la transalkylation pure,
- il est peu probable que deux espèces aussi encombrantes stériquement soient adsorbées sur des sites suffisamment voisins et en bonne orientation, pour réagir entre elles.

2° - L'aldimine $R - CH = NH$ est adsorbée et l'amine primaire l'attaque par la phase fluide selon un mécanisme de Rideal (59). Ce mécanisme est déjà plus probable : il ne nécessite ni l'adsorption simultanée des deux réactifs, ni la désorption de l'aldimine dont on ne décèle pas la présence dans la phase fluide. C'est ce mécanisme que nous avons fait figurer dans le schéma réactionnel.

3° - On peut imaginer que l'aldimine se désorbe pour réagir immédiatement dans la phase fluide avec l'amine primaire libre. Ceci n'est pas impossible puisqu'on est en droit d'attendre de l'aldimine non substituée à l'azote une réactivité encore plus grande que celle des aldimes N substituées. Cette capture rapide de l'aldimine dès sa désorption serait l'explication du niveau très bas de son état quasi-stationnaire.

Nous n'avons pas pour l'instant d'argument solide pour privilégier le mécanisme 2° plutôt que le mécanisme 3°.

Nous écartons délibérément la gem diamine que nous considérons comme un intermédiaire fugace de la réaction d'addition-élimination de l'amine sur l'aldimine, comme nous ne tenons pas compte de la réversibilité de cette réaction du fait de l'élimination de l'ammoniac. Raisonant à propos d'une réaction en série isologue, nous ne tenons pas compte de la réaction homogène rapide d'échanges de chaînes qui se solde par un bilan stœchiométrique nul.

B - ETUDE CINÉTIQUE -

En faisant, à partir d'un schéma réactionnel, les hypothèses cinétiques classiques en catalyse hétérogène, nous tentons une approche cinétique de la réaction. Les hypothèses de base sont :

- Les équilibres d'adsorption-désorption sont rapides et obéissent à un isotherme de la forme Langmuir généralisée.

L'adsorption d'un corps A dont la concentration molaire est $\{A\}$ lui permet de recouvrir la fraction de surface θ_A :

$$\theta_A = \frac{\lambda_A \{A\}}{F(\theta)}$$

où F_θ est une fonction du recouvrement total, la même à chaque instant pour tous les corps présents,

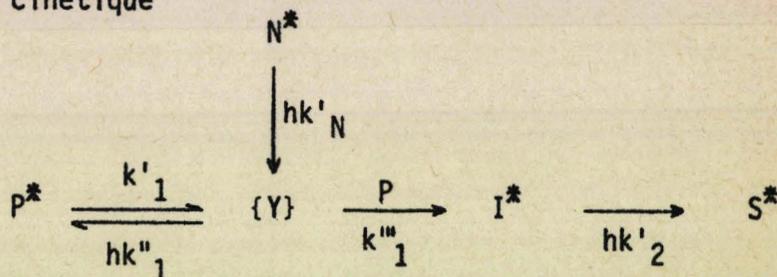
λ_A représente la constante d'adsorption du corps A.

- Les réactions superficielles sont d'ordre 1 par rapport aux espèces adsorbées. Les espèces non adsorbées réagissent selon un ordre égal à leur molécularité.

- La pression d'hydrogène est constante et son incidence sur les étapes d'hydrogénation sera traduite par un facteur h.

1° - CAS GENERAL :

Le schéma cinétique



se traduit par les équations :

$$\frac{d\{N\}}{dt} = - hk'_N \theta_N$$

$$\frac{d\{P\}}{dt} = - k'_1 \theta_P + \theta_Y (hk''_1 - k'''_1 P)$$

$$\frac{d\{I\}}{dt} = k'''_1 P \theta_Y - hk'_2 \theta_I$$

et
$$\frac{d\{S\}}{dt} = hk'_2 \theta_I$$

L'état stationnaire de l'aldimine Y, espèce indosable, se traduit par la loi de conservation de la masse globale :

$$\frac{d\{N\} + d\{P\} + d\{I\} + d\{S\}}{dt} = 0$$

$$\text{d'où } \theta_Y = \frac{hk'_N \theta_N + k'_1 \theta_P}{hk''_1}$$

En portant, dans le système d'équations initiales, la valeur calculée de θ_Y et les différents θ exprimés grâce à l'isotherme d'adsorption, on obtient :

$$F_\theta \frac{d\{N\}}{dt} = - hk'_N \theta_N \{N\}$$

$$F_\theta \frac{d\{P\}}{dt} = - \frac{k'_1 k'''_1 \lambda_P}{hk''_1} \{P\}^2 + hk'_N \lambda_N \{N\} - k_1 k'_1 k_N \lambda_P \{N\} \{P\}$$

$$F_\theta \frac{d\{I\}}{dt} = \frac{k'_1 k'''_1 \lambda_P}{hk''_1} \{P\}^2 - hk'_2 \lambda_I \{I\} + k_1 k'_1 k_N \lambda_P \{N\} \{P\}$$

$$F_\theta \frac{d\{S\}}{dt} = hk'_2 \lambda_I \{I\}$$

dont l'écriture se simplifie en posant :

$$\delta = \frac{t}{F(\theta)} \quad \frac{dt}{F_\theta} = d\delta$$

$$\text{et } k_N = hk'_N \lambda_N \quad , \quad k_1 = \frac{k'_1 k'''_1 \lambda_P}{hk''_1}$$

$$k_2 = hk'_2 \lambda_I \quad , \quad k_3 = k'_1 \lambda_P k_1 k_N$$

$$\text{Il vient : } \frac{d\{N\}}{d\delta} = - k_N \{N\}$$

$$\frac{d\{P\}}{d\delta} = - k_1 \{P\}^2 + k_N \{N\} - k_3 \{N\} \{P\}$$

$$\frac{d\{I\}}{d\delta} = k_1 \{P\}^2 - k_2 \{I\} + k_3 \{N\} \{P\}$$

$$\frac{d\{S\}}{d\delta} = k_2 \{I\}$$

Nous devons renoncer à intégrer le système d'équations différentielles obtenu car on peut montrer, en éliminant le paramètre δ , que

$$\frac{d\{P\}}{d\{N\}} = \frac{k_1}{k_N} \frac{\{P\}^2}{\{N\}} - 1 + \frac{k_3}{k_N} \{P\}$$

est de la forme :

$$\frac{dy}{dx} = y^2(fx) + \frac{k_3}{k_N} y - 1$$

dont l'intégration n'est possible que si on en connaît une solution particulière (équation de Riccati).

2° - CAS DE LA TRANSALKYLATION DES AMINES PRIMAIRES :

Tout ce que nous pouvons faire, c'est limiter nos ambitions au cas particulier où

$$\{N\} = 0$$

c'est-à-dire au cas où, en l'absence ou après disparition complète du nitrile, on assiste à la transalkylation de l'amine P conjointement à l'hydrogénation de l'imine N alcoylée I.

Le système d'équations se simplifie relativement :

$$\frac{d\{P\}}{d\delta} = -k_1 \{P\}^2$$

$$\frac{d\{I\}}{d\delta} = k_1 \{P\}^2 - k_2 \{I\}$$

$$\frac{d\{S\}}{d\delta} = k_2 \{I\}$$

L'expression de $\{P\}$ est simple :

$$\{P\} = \frac{\{P\}_0}{1 + \{P\}_0 k_1 \delta}$$

L'expression de $\{I\}$ est beaucoup plus complexe et ne peut s'écrire que sous forme d'un développement en série que nous limitons au 3ème terme :

$$\{I\} = \{I\}_0 + \left[a\{P\}^2 + 2a^2\{P\}^3 + 6a^3\{P\}^4 \right] - \left[a\{P\}_0^2 + 2a^2\{P\}_0^3 + 6a^3\{P\}_0^4 \right] \exp \frac{\{P\} - \{P\}_0}{a\{P\}_0\{P\}}$$

avec
$$a = \frac{k_1}{k_2} = \text{constante}$$

Cette expression, à condition de trouver la valeur numérique convenable de la constante a , peut être utilisée pour calculer point par point les valeurs de :

$$\{I\} = f(\{P\})$$

au départ de n'importe quel mélange I, P, S ne contenant pas ou plus de nitrile.

En passant aux fractions molaires :

$$i = \frac{\{I\}}{C}$$

$$p = \frac{\{P\}}{C} \quad \text{où } C \text{ est la concentration molaire totale}$$

à l'instant t (n'oublions pas que C n'est pas une constante car les molécules se condensent), il vient en posant $b = aC = \frac{k_1}{k_2} C$:

$$i = i_0 + (bp^2 + 2b^2p^3 + 6b^3p^4 + \dots) - (bp_0^2 + 2b^2p_0^3 + 6b^3p_0^4 + \dots) \exp \frac{p - p_0}{bp_0p}$$

En particulier, au départ d'amine P pure ($p_0 = 1, i_0 = 0$) cette expression permet de décrire les variations de i au cours de la transalkylation :

$$i = (bp^2 + 2b^2p^3 + 6b^3p^4) - (b + 2b^2 + 6b^3) \exp \frac{p - 1}{bp}$$

L'exploitation rigoureuse de cette expression est difficile car $b = aC$ varie en cours de transalkylation comme le nombre total de moles :

$$b_0 = aC_0 > b > b_{\text{final}} = \frac{aC_0}{2}$$

On peut cependant déterminer, par approches successives, une valeur moyenne de b qui peut être confrontée aux résultats expérimentaux.

La figure 27 montre les variations de I (% molaire de I) en fonction de S (% molaire de S) au cours de la transalkylation de la caprylamine P pure à la concentration $C_0 = 3,8$ moles/litre.

Nous avons porté, outre les points expérimentaux, des points calculés suivant la formule ci-dessus avec la valeur moyenne $b = 0,06$.

On voit que l'accord théorie-expérience est assez satisfaisant et qu'en particulier la théorie prévoit ce que nous avons déjà constaté (Chapitre I, C,2°): la désorption de l'imine I est importante en début de réaction, mais décroît très vite pour atteindre des valeurs très basses bien avant la fin de la transalkylation. Ceci est dû à la formation de l'imine I proportionnellement au carré de la concentration de l'amine P présente (réaction bimoléculaire). La valeur de a :

$$a = \frac{k_1}{k_2} = \frac{b}{C_0} = \frac{0,06}{3,8} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mole}^{-1} \text{ l}$$

est faible, ce qui dénote que la réaction $P \xrightarrow{k_1} \text{(intermédiaires adsorbés)}$ est lente devant la réaction d'hydrogénation de l'imine $I \xrightarrow{k_2} S$. Ceci se vérifie très bien sur la figure 28 où l'on peut constater que l'hydrogénation de l'imine I en amine secondaire S (après disparition du capronitrile de départ) s'effectue pour des teneurs en amine primaire P sensiblement constantes (trajectoire réactionnelle quasiment parallèle à l'axe $I S$).

k_1 et k_2 étant des constantes de vitesse de processus globaux qui intègrent les étapes d'adsorption, on peut traduire ce fait par une faible adsorption de l'amine P en présence de composés insaturés plus fortement adsorbables comme l'imine I .

Les implications cinétiques du schéma réactionnel simplifié, que nous proposons, résistent bien à la confrontation avec les données expérimentales. On voit que les imines I suffisent pour expliquer la formation des amines secondaires S sans qu'il ne soit nécessaire d'avoir recours à l'hydrogénolyse directe d'un intermédiaire gem-diamine G .

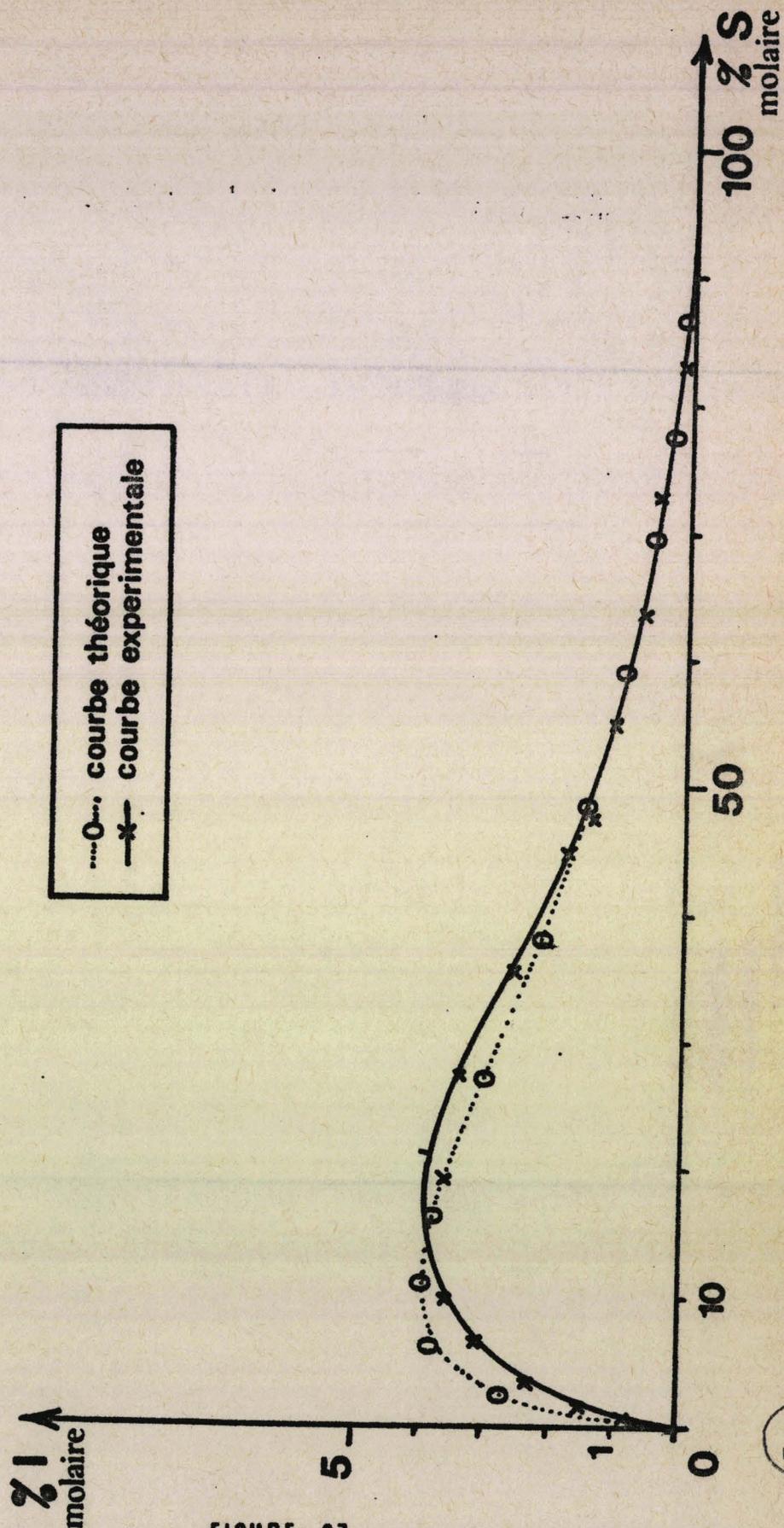


FIGURE 27

Transalkylation de la caprylamine pure

I = Imine substituée
P = Amine 1ère
N = Nitrile
S = Amine 2ème

• Concentration du capronitrile : 3,8 moles/litre

○ Cas de la transalkylation pure de l'amine 1ère P

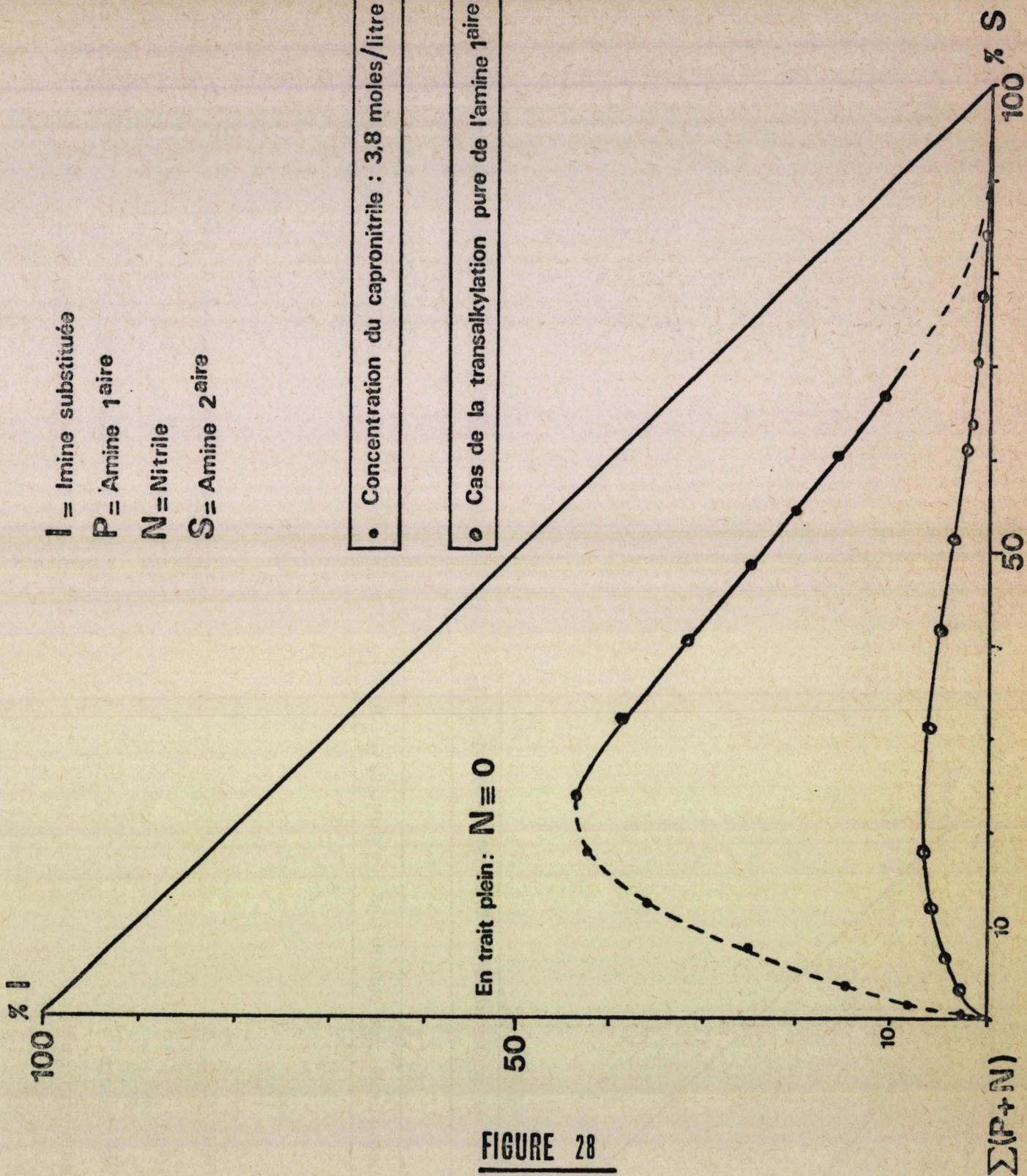


FIGURE 28

BUS LILLE

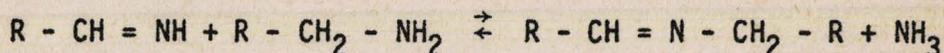
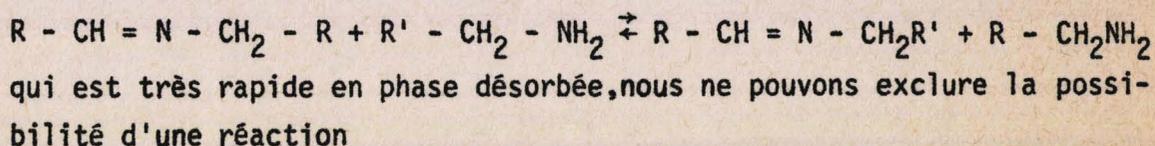
Hydrogénation du capronitrile :
 évolution de l'imine substituée

3° - VALIDITE DU MECANISME DE TYPE RIDEAL :

Un point cependant reste obscur : l'état adsorbé ou désorbé de l'aldimine Y lors de l'attaque de l'amine.

Nos équations cinétiques postulent un mécanisme de Rideal. Un mécanisme purement homogène, dans lequel l'aldimine serait consommée dans la phase fluide à mesure de sa désorption (vitesse proportionnelle à $\{P\} \theta_Y$), aboutit au même jeu d'équations cinétiques, et on ne peut donc pas conclure.

Pour de simples raisons d'analogie, avec la réaction



entre espèces désorbées. On s'attend de la part de l'aldimine non substituée à une très grande réactivité, donc à un très bas niveau de son état quasi stationnaire. Sa production par hydrogénation du nitrile et sa forte adsorbabilité lui garantissent malgré tout une part non négligeable de la surface du catalyseur.

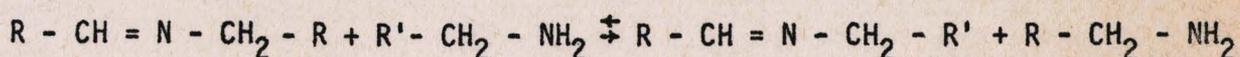
C - LA RÉACTION HOMOGÈNE D'ÉCHANGE DES CHAÎNES -

Dès le début de notre travail nous avons refusé d'écarter, a priori, l'éventualité d'une réaction dont certaines étapes se dispenseraient du catalyseur (réaction hétéro-homogène).

Nous avons fait remarquer (Chapitre I) que l'invariance de la trajectoire réactionnelle avec les proportions de catalyseur ne constitue pas une preuve d'une réaction purement hétérogène, puisqu'un ensemble de processus homogènes rapides limité par une ou plusieurs étapes catalytiques lentes peut présenter le même effet.

L'incertitude dans laquelle nous sommes, à propos de l'état (adsorbé ou non) de l'aldimine Y qui réagit avec une amine, en est une illustration.

Les hydrogénations de mélanges nitrile plus amine isologue ne laissent pas non plus soupçonner l'intervention d'étapes homogènes, mais pour une toute autre raison : les réactions homogènes se soldent par un bilan stoéchiométrique nul. Nous avons souligné, dans la conclusion du chapitre II, l'ensemble des conditions qui se sont trouvées réunies pour nous permettre de mettre en évidence l'intervention de processus homogènes rapides :



Il faut pour cela :

- Travailler dans des conditions de réaction (température, concentration du substrat, pression d'hydrogène, absence d'ammoniac...) telles que l'intermédiaire imine N alcoylée puisse s'accumuler en proportions notables. A cet égard, nos conditions sont de très loin beaucoup plus "douces" que celles qui sont décrites dans l'abondante littérature traitant de l'hydrogénation catalytique des nitriles.
- Posséder le moyen analytique, non seulement de détecter la présence de cette imine, mais encore de la doser et de suivre ses variations en cours de réaction. Le travail préliminaire (50), dont nous avons connaissance et qui avait résolu ce problème, nous a été fort utile.
- Pouvoir suivre, en cours d'hydrogénation de systèmes "croisés" (dont l'un des substrats se distingue de l'autre par une "marque" qui peut être tout simplement une différence du nombre de carbones), l'évolution des différentes espèces que nous avons désignées par les symboles PP, PN, NN.

L'intervention de telles réactions dans le processus d'hydrogénation catalytique des nitriles ne semble pas avoir été explicitement décrite. Cependant, certaines étapes du mécanisme de Von Braun, nous l'avons vu, préfigurent déjà des réactions similaires dont malheureusement le caractère homogène ou hétérogène n'est jamais discuté.

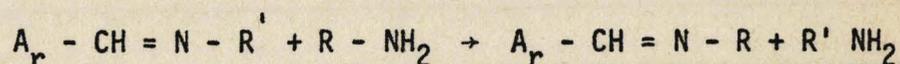
Une mention doit être faite des travaux qui utilisent certains réactifs ou solvants réactifs, dans le but de "piéger" certains intermédiaires ou orienter la réaction :

Paal et Gërüm (43) obtiennent le benzaldéhyde en hydrogénant le benzonitrile en milieu hydroalcoolique, hydrolysant l'aldimine intermédiaire.

A. Gaiffe (42) bloque encore des aldimines intermédiaires d'hydrogénation de nitriles aromatiques par des réactifs tels que la phénylhydrazine.

Ces réactions, qui font appel à des propriétés bien connues de la double liaison C = N, interfèrent avec la réaction catalytique, mais il semble bien que le rôle du catalyseur se borne alors à celui d'un simple "générateur" d'aldimine et que la réaction de capture soit homogène.

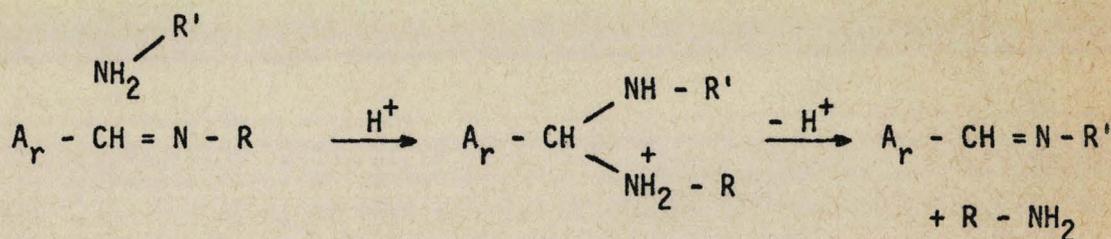
Il faut quitter le domaine de la catalyse hétérogène et les études d'hydrogénation de nitriles ou de transalkylation d'amines pour trouver, dans des travaux de synthèse organique pure, des références à des réactions du type général :



Sheehan et Grenda (60) proposent une méthode de protection de la fonction amine primaire de la L-valine durant une étape de synthèse de peptides. Le blocage fonctionnel est assuré par la formation d'une liaison imine avec le chloro-5 salicylaldéhyde :

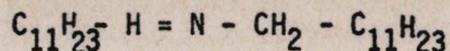


Les auteurs signalent qu'au cours de l'étape suivante de réaction sur un ester glycolique, ils observent un clivage avec libération de la valine qu'ils interprètent par :

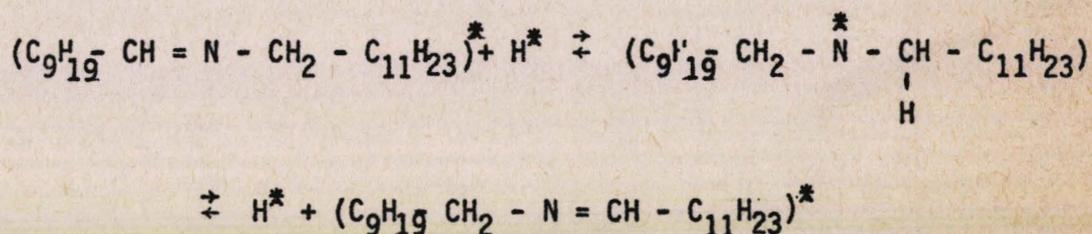


On remarquera que ce mécanisme suppose l'intervention d'une catalyse acide.

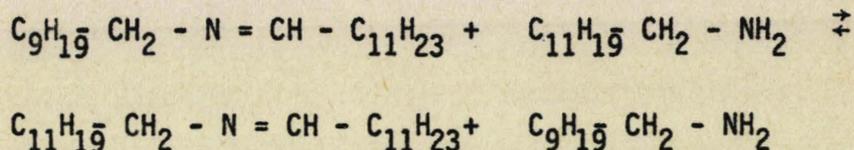
Il n'apparaît jamais, dans ces conditions, d'imine :



L'apparition de ce dernier produit nécessite un séjour prolongé du substrat au contact du catalyseur en présence d'hydrogène. Nous pensons que sa formation nécessite une étape d'isomérisation de position de la double liaison C = N, qui procède par un mécanisme d'hydro-isomérisation :



L'isomère $C_9H_{19} - CH_2 - N = CH - C_{11}H_{23}$ se désorbe et peut à son tour participer aux réactions d'échange et échanger cette fois sa chaîne en C_{10} :



On peut regretter que nos moyens d'analyse ne nous permettent pas de distinguer les deux isomères de position de l'imine mixte pour mettre directement en évidence l'étape d'isomérisation.

C O N C L U S I O N .

G E N E R A L E

Des travaux préliminaires ayant permis de mettre en évidence et de doser les imines N alcoylées, intermédiaires postulés du mécanisme de Von Braun de l'hydrogénation catalytique des nitriles, nous avons jugé utile de reprendre ce thème d'étude.

Les travaux postérieurs à ceux de Von Braun s'en réclament tous et ne leur ont jamais opposé aucun fait expérimental discordant. Cependant, la possibilité technique de suivre en cours d'hydrogénation l'évolution d'un intermédiaire important est de nature à inciter à de nouvelles investigations.

Nous avons pris soin d'opérer dans des conditions de réaction particulièrement douces pour accroître nos chances de saisir et de suivre les intermédiaires.

Dans une première partie du travail, nous avons hydrogéné des nitriles gras purs ou en mélange avec l'amine primaire correspondante et étudié dans les mêmes conditions la réaction de transalkylation de l'amine primaire.

Dans la seconde partie, nous avons traité des systèmes mixtes dans lesquels le sort des différentes espèces chimiques initiales pouvait être suivi grâce à une faible différence dans la nature des squelettes carbonés.

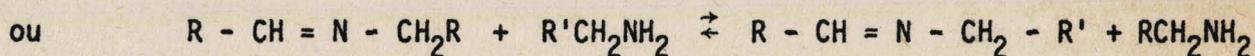
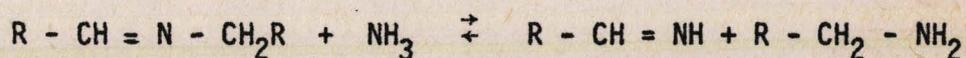
Pour l'essentiel, nos résultats sont en parfait accord avec le mécanisme proposé par Von Braun, auquel nous suggérons cependant d'apporter quelques modifications ou précisions :

- au niveau du schéma réactionnel lui-même :

- . en tenant compte de la réversibilité de certaines étapes comme l'hydrogénation de l'aldimine, ce qui permet de généraliser le mécanisme à la transalkylation des amines,
- . en supprimant l'étape d'hydrogénéolyse directe d'une gem diamine, puisque l'hydrogénation de l'imine N alcoylée suffit pour rendre compte de la formation d'amine secondaire.

- au niveau beaucoup plus fondamental de l'état d'adsorption des espèces réactionnelles :

- . l'adsorption est indispensable pour les espèces qui subissent des processus d'hydrogénation, de déshydrogénation ou d'hydroisomérisation,
- . par contre, la mise en évidence d'une réaction d'échange rapide des chaînes alkyles entre les espèces imine N alcoylée et amine primaire, réaction qui se passe au sein du liquide et même sans présence de catalyseur, nous permet d'affirmer que toute réaction du type



est de nature homogène.

Le seul doute que nous ayons encore concerne l'aldimine $R - CH = NH$ qui n'a peut-être pas le temps de se désorber avant d'être attaquée par les amines. Il serait probablement intéressant d'examiner plus particulièrement ce point en opérant sous pression d'ammoniac et en cherchant à mettre l'aldimine directement en évidence dans la phase fluide.

--0000000--

QUATRIEME PARTIE

PARTIE EXPERIMENTALE

--0000000--

A - CATALYSEUR -

Notre catalyseur est un Nickel de Raney W-4 (53) conservé sous solvant (décaline) du fait de ses propriétés pyrophoriques.

Dans un bécher de 1000 ml :

- 6,33g de soude dans 250 ml d'eau : solution refroidie à 10°C.
- Addition de 50g d'alliage de Raney (Ni - Al) PROLABO par petites portions et en agitant tout en gardant $T^{\circ} < 25^{\circ}\text{C}$.

Laisser reposer une nuit en chauffant légèrement. Ajouter deux fois de l'eau jusqu'au volume d'origine et aspirer le liquide surnageant.

Afin de disperser le catalyseur, ajouter une solution de 10g de soude dans 100 ml d'eau, agiter, puis aspirer la solution.

Laver à l'eau distillée jusqu'à neutralité de l'eau de lavage, puis 10 fois encore afin d'éliminer toute trace d'alcali.

Lavages répétés avec de l'alcool à 95°, puis avec de l'alcool absolu, puis avec du cyclohexane et enfin avec de la décaline.

Nous utilisons ce catalyseur plusieurs mois après sa préparation : il possède alors une activité peu variable dans le temps.

B - HYDROCARBURES -

1° - SOLVANT :

Le solvant utilisé est la trans décaline (MERCK) Eb₇₆₀ : 188°C.

2° - NITRILES :

Ils proviennent de deux sources :

- caponitrile fourni par MERCK
- lauronitrile fourni par PROCHINOR (Sté Pierrefite-Auby).

Nous les utilisons après rectification et séchage prolongé sur tamis moléculaire.

3° - AMINES :

La caprylamine est fournie par MERCK et la laurylamine est fournie par PROCHINOR.

4° - ECHANTILLONS CHROMATOGRAPHIQUES :

Les produits d'hydrogénation des nitriles sont identifiés à l'aide d'échantillons authentiques :

- les deux amines précédentes
- la didécylamine et la didodécylamine fournies par PROCHINOR.

C - ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES -

1° - PHASE STATIONNAIRE :

Certains produits étant difficilement séparables, nous avons dû préparer un grand nombre de colonnes avant de pouvoir définir les caractéristiques de celle permettant la meilleure résolution des produits.

La phase stationnaire se compose de Chromosorb P imprégné par 7,5% de Carbowax 20 M et 7,5% de potasse.

- Préparation : Dans un bêcher, muni d'un agitateur magnétique, mélanger une solution de 3g de carbowax 20 M dans 50 ml de méthanol avec une solution de 3g de potasse dans 50 ml de méthanol. Ajouter ensuite 40g de chromosorb P. Chasser le solvant à l'évaporateur rotatif, puis placer à l'étude pendant une journée.

Le colonne, dont l'efficacité est très sensible au manque de régularité du tassement de la phase stationnaire, doit être régulièrement agitée lors de son remplissage.

2° - CONDITIONS EXPERIMENTALES :

- . Colonne : longueur 2m, diamètre 1/8 pouce, 4,1g de phase stationnaire.
- . Température du four : 200°C

- . Température de l'injecteur : 230°C
- . Pression du gaz porteur : 1,5 bar
- . Débit d'azote : 26 ml/mn
- . Volume injecté : 0,1 µl

Nota : La "réponse" du détecteur est sensiblement linéaire en fonction du volume injecté jusqu'à 0,1 µl d'injection. De plus, certains produits étant peu volatils la durée d'injection doit être maintenue constante à un total de 2S.

3° - TEMPS DE RETENTION :

- . Décaline : 48 S
- . Décylamine P₁₀ : 69 S
- . Dodécylamine P₁₂ : 112 S
- . Capronitrile N₁₀ : 122 S
- . Lauronitrile N₁₂ : 213 S
- . Décyl décylidène imine I₁₀₋₁₀ : 530 S
- . Di décyl amine S₁₀₋₁₀ : 610 S
- . Décyl dodécylidène imine I₁₂₋₁₀
- . Dodécyl décylidène imine I₁₀₋₁₂ } 980 S
- . N décyl dodécylamine S₁₀₋₁₂ : 1110 S
- . Dodécyl dodécylidène imine I₁₂₋₁₂ : 1820 S
- . Di dodécyl amine S₁₂₋₁₂ : 2060 S

D - SPECTRE INFRA-ROUGE DE L'IMINE N ALCOYLÉE -

Un échantillon enrichi en imine N alcoylée par distillation sous pression réduite et sous azote est analysé au moyen d'un spectrographe I.R. BECKMAN.

Le spectre I.R. représenté figure 29 met en évidence la bande d'absorption attribuable à la fonction imine vers 1670 cm^{-1} .

--0000000--

B I B L I O G R A P H I E

--0000000--

- (1) G. MIGNONAC
C.R. Acad. Sci., 1920, 171, 114.
- (2) J. VON BRAUN, G. BLESSING et F. ZOBEL
Ber., 1923, 56 B, 1988.
- (3) KRNAK FRANTIZEK
Czech., 1975, n° 158.074 ; Chem. Abstr., 1976, 84, 1100 d.
- (4) WADDLETON NORMAN
Brit., 1973, n° 1.321.981 ; Chem. Abstr., 1973, 79, 91574.
- (5) J. BOLL
Fr., 1971, n° 2.063.378 ; Chem. Abstr., 1972, 76, 85378.
- (6) G. SPECKEN
U.S., 1970, n° 3.574.754 ; Chem. Abstr., 1971, 75, 5221.
- (7) D. NOWAK et W. JERZYKIEWIEN
Przem. Chem., 1970, 49, 664.
- (8) G. REUTENAUER et C. PAQUOT
Ind. Corps Gras, 1946, 2, 336.
- (9) L. HOFFMAN et R. GUERTIN
Fr., 1967, n° 1.490.929.

- (10) WHITMORE, MOSHER, ADAMS, TAYLOR, CHAPIN, WEISEL et YENKO
J. amer. chem. Soc., 1944, 66, 725.
- (11) E. SCHWOEGLER et H. ADKINS
J. amer. chem. Soc., 1939, 61, 3499.
- (12) W. CAROTHERS et G. JONES
J. amer. chem. Soc., 1925, 47, 3051.
- (13) S. MURAHASHI et A. NISHIO
J. pharm. Soc. Japan, 1953, 73, 977.
- (14) GULEVITSCH
Ber., 1924, 57, 1645.
- (15) P. RYLANDER et L. HASBROUCK
Engelhard Ind., 1970, 11, 19.
- (16) L. FREIDLIN et T. SLADKOVA
Vysokomolekul. Soedin., 1962, 229
Chem. Abstr., 1965, 62, 11672.
- (17) YAKOBASHIVILI et CHEGOLYA
Tr. Gruz. Politekh. Inst., 1968, 5, 38.
- (18) L. FREIDLIN et T. SLADKOVA
Izy. Akad. Nauk. SSSR, 1962, 336.
- (19) K. YOICHI et F. YASUSHI
Japan, 1974, n° 47.303 et 47.304 ;
Chem. Abstr., 1974, 81, 119917.
- (20) A. BALANDIN et N. VASYUNINA
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1955, 105 , 981.
- (21) R. STOICA et A. LUPU
Rev. Chimica, 1963, 14, 137.
- (22) GOULD, JOHNSON et FERRIS
J. Org. Chem., 1960, 25, 1658.

- (23) M. FREIFELDER et R. HASBROUCK
J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 696.
- (24) R. DIFFENBACH
Fr., 1973, n° 2.149.987.
- (25) YAKUSHKIN
Khim. Prom., 1966, 42, 493.
- (26) SOKOL'SKI et BIZHANOV
Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR, 1960, 2, 101.
- (27) SOKOL'SKI et BIZHANOV
Tr. Inst. Khim. Nauk. SSR, 1961, 7, 68.
- (28) D. SZABO
Bel., 1963, n° 635.132 ; Chem. Abstr., 1964, 61, 10595.
- (29) TYUTYUNNIKOV, ZELENAYA, BASOV, GUSHCHIN et KONOVALOV
Khim. Prom., 1971, 47, 415.
- (30) MAXTED
J. chem. Soc., 1921, 225.
- (31) CSUROS et PETRO'
Acta. Chim. Acad. Sci. Hung., 1959, 20, 129.
- (32) YAMANAKA, TAYA, TAKAGI et NISHIMURA
Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, 1960, 54, 225.
- (33) S. SAKAKIBARA, S. TAKASHIMA et S. KOMORI
J. chem. Soc. Japan, 1953, 56, 497.
- (34) GREENFIELD
Ind. Eng. Chem., 1967, 6, 142.
- (35) T. KAMETANI et Y. NOMURA
J. pharm. Soc. Japan, 1954, 889.

- (36) RHÔNE-POULENC
Brit., 1941, n° 536.940 ; Chem. Abstr., 1942, 36, 1331.
- (37) T. SHINICHI
Japan, 1970, n° 7.032.410 ; Chem. Abstr., 1971, 74, 53023.
- (38) TOYO RAYON Co.
Fr., 1967, n° 1.530.809.
- (39) G. MIGNONAC
Fr., 1927, n° 647.090.
- (40) HARTUNG
J. amer. chem. Soc., 1928, 50, 3370.
- (41) KINDLER, PESCHKE et BRANDT
Ber., 1935, 68, 2241.
- (42) A. GAIFFE
Chim. Ind. (PARIS), 1965, 93 (3), 259.
- (43) PAAL et GERUM
Ber., 1909, 42, 1553.
- (44) P. RYLANDER, L. HASBROUCK et I. KARPENTO
Ann. N.Y. Acad. Sciences, 1973, 214, 100.
- (45) M. TASHIRO et S. MITSUNO
Yuki Gosei Kazaku Kyokai Shi, 1967, 25, 567.
- (46) R. JUDAY et H. ADKINS
J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 4559.
- (47) J.P. CATRY et J. JUNGERS
Bull. Soc. Chim., 1964, 2317.
- (48) A. DI LORENZO et G. RUSSO
J. of Gaz Chromatographie, 1968, 6, 509.

- (49) K. KINDLER, G. MELAMED et D. MATTHIES
Ann., 1961, 644, 23.
- (50) J. TRACEY, G. DUFAU, M. PECQUE et Coll.
Travaux non publiés, LILLE.
- (51) K. KINDLER
Ann., 1931, 485, 113.
- (52) J.E. GERMAIN
Catalyse Hétérogène, Dunod Editeur, PARIS, 1959.
- (53) PAVLIC et ADKINS
J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 1471.
- (54) PETROV et FASMAN
Zh. primkl. Kim. SSSR, 1974, 47, 896.
- (55) U. RYOICHI, I. MASAYOSKI et K. RYONEI
Japan, 1974, n° 7.422.313 ; Chem. Abstr., 1975, 82, 90486.
- (56) RITTER
Thèse STRASBOURG, 1927.
- (57) T. AGAWA, S. SAEGUSA, H. MATSUI et S. KOMORI
Yukagaku, Jap., 1965, 14, 556.
- (58) R. MAUREL et J. TELLIER
Bull. Soc. Chim., 1968, 4191.
- (59) E.K. RIDEAL
Chemistry and Industry, 1943, 62, 335.
- (60) J.C. SHEEHAN et V.J. GREEDA
J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 2418.
- (61) R. CANTAREL et F. SOUIL
C.R. Acad. Sci., 1958, 246, 1436.
- (62) R. CANTAREL et J. GUENZET
Bull. Soc. Chim., 1960, 1549.