

N° d'ordre : 935

50376
1981
224

50376
1981
224

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

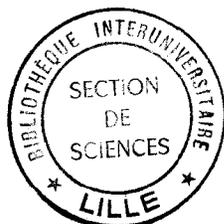
pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

Mention : Chimie Organique

par

Jean-Louis COGEZ



HYDROGÉNATION DES NITRILES TRANSALKYLATION DES AMINES SUR CATALYSEURS MÉTALLIQUES

Soutenu le 8 décembre 1981 devant la Commission d'Examen

MM.	H. SLIWA	Président
	M. PECQUE	Rapporteur
	J.P. BONNELLE	Examinateur
	J. BARBIER	Examinateur

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

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRUN.

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

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. CHAPOTON Alain	Electronique

M.	COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme	CORSIN Paule	Paléontologie
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M.	CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et Environnement
M.	CROSNIER Yves	Electronique
Mle	DACHARRY Monique	Géographie
M.	DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M.	DEGAUQUE Pierre	Electronique
M.	DELORME Pierre	Physiologie Animale
M.	DEMUNTER Paul	Sociologie
M.	DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M.	DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M.	DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mle	DESSAUX Odile	Spectroscopie de la Réactivité Chimique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	DHAINAUT André	Biologie Animale
Mme	DHAINAUT Nicole	Biologie Animale
M.	DORMARD Serge	Sciences Economiques
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M.	DUBOIS Henri	Spectroscopie Hertziennne
M.	DUBRULLE Alain	Spectroscopie Hertziennne
M.	DUEE Gérard	Géologie
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
Mme	EVRRARD Micheline	Chimie Appliquée
M.	FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M.	FONTAINE Hubert	Dynamique des Cristaux
M.	FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M.	GERVAIS Michel	Gestion
M.	GLORIEUX Pierre	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques
M.	GOBLOT Rémi	Algèbre
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GREVET Patrick	Sciences Economiques
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M.	HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M.	HOUDART René	Physique Atomique et Moléculaire
M.	JACOB Gérard	Informatique
M.	JACOB Pierre	Probabilités et Statistiques
M.	JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M.	JOURNEL Gérard	Spectroscopie Hertziennne
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mme	LECLERQ Ginette	Catalyse
Mle	LEGRAND Denise	Algèbre
Mle	LEGRAND Solange	Algèbre
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LEMAIRE Jean	Spectroscopie Hertziennne
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M.	LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCOUENEUX Robert	Physique Théorique
M.	LOSFELD Joseph	Informatique
M.	LOUAGE Francis	Electronique
M.	MACKE Bruno	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques

M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M ^{le} MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquées
M ^{me} N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M ^{le} PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie Animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie Structurale
M. RICHARD Alain	Biologie Animale
M. RIETSCH François	Physique des Polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
M ^{me} SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie Moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
M ^{le} SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie Alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VERBERT André	Biochimie
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
M ^{me} ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

Ce travail a été effectué au laboratoire de Catalyse Organique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dirigé par Monsieur M. PECQUE.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur M. PECQUE, Professeur, qui m'a accueilli dans son laboratoire. La bienveillance qu'il m'a accordée tout au long de mes études universitaires et leur aboutissant m'a profondément touché. J'ai pu apprécier sa rigueur scientifique, l'étendue de ses connaissances qui n'ont d'égales que ses qualités humaines.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie Monsieur H. SLIWA, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le Jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur J.P. BONNELLE, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, et Monsieur J. BARBIER, Professeur à l'Université de Poitiers, de bien vouloir juger ce travail.

Tous mes camarades de laboratoire, en particulier Monsieur G. RICHEL, m'ont apporté une aide précieuse tout au long de l'élaboration de ce travail. Je leur en suis reconnaissant.

Je tiens à associer, à ces remerciements, Madame N. STRATMANS, qui a su par sa diligence contribuer à la mise en forme de ce mémoire, ainsi que Messieurs P. VANDERHEYDEN et D. CLAYES pour la part active qu'ils ont prise aux différents niveaux de la réalisation de ce travail.

J'exprime ces derniers remerciements à tous ceux qui me sont chers. Qu'ils trouvent dans ce mémoire, l'expression de mon profond attachement.

CONCLUSION GÉNÉRALE:

Les réactions de condensation et de transalkylation des amines qui accompagnent l'hydrogénation des nitriles aliphatiques sur catalyseurs métalliques peuvent s'expliquer par un mécanisme passant par des intermédiaires gemdiamines adsorbés.

Une gemdiamine adsorbée peut évoluer de différentes manières :

- par élimination d'une amine,
- par permutation de l'atome d'azote adsorbé,
- par une substitution nucléophile intramoléculaire qui permet le passage d'une chaîne alkyle d'un atome d'azote sur l'autre,
- enfin, par des processus de coupure hydrogénante des liaisons C-N.

L'ensemble de nos observations expérimentales ne peut s'expliquer que par l'intervention simultanée de ces quatre réactions, chacune avec son poids propre, variable avec les conditions opératoires et la nature du catalyseur. La complexité du mécanisme global résulte de l'imbrication étroite de ces quatre types de processus.

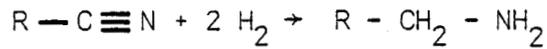
L'importance des gemdiamines intermédiaires n'avait pas échappée à VON BRAUN, qui a proposé le premier mécanisme cohérent d'hydrogénation condensation des nitriles. Cet auteur proposait déjà les voies d'évolution par élimination et par coupure hydrogénante.

Plus récemment, LASPEYRES mettait en évidence une réaction d'échange de chaîne s'expliquant elle-même par la succession de processus de condensation et d'élimination.

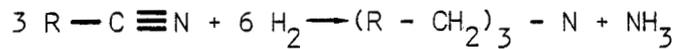
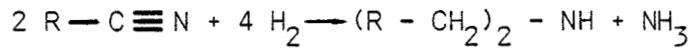
Notre contribution personnelle à la compréhension du mécanisme ne dément aucun des résultats antérieurs. Bien au contraire, elle les précise et les complète, en montrant la nécessité de l'échange des atomes d'azote adsorbés et en introduisant le processus nouveau de substitution nucléophile intramoléculaire.

I N T R O D U C T I O N

Le produit "normal" de l'hydrogénation catalytique d'un nitrile est l'amine primaire :

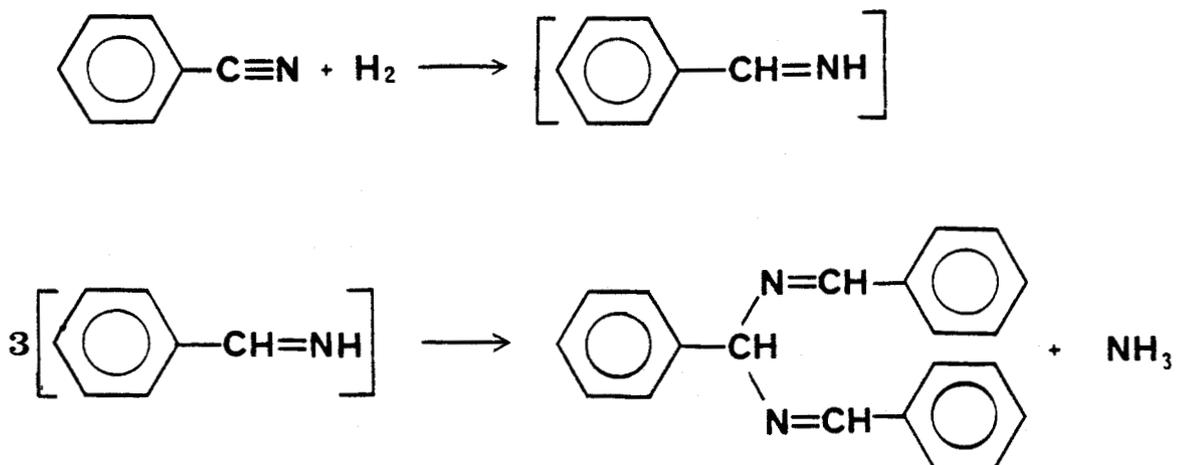


La réalité expérimentale est en fait bien plus complexe. L'hydrogénation s'accompagne de réactions de condensation et d'élimination d'ammoniac qui conduisent aux amines secondaire et tertiaire :

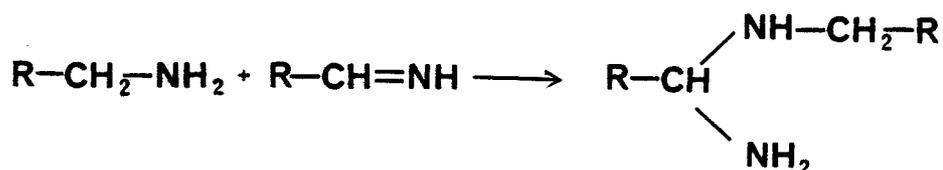
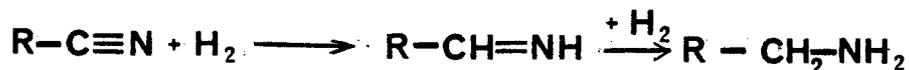


Diverses explications du mécanisme des condensations ont été proposées :

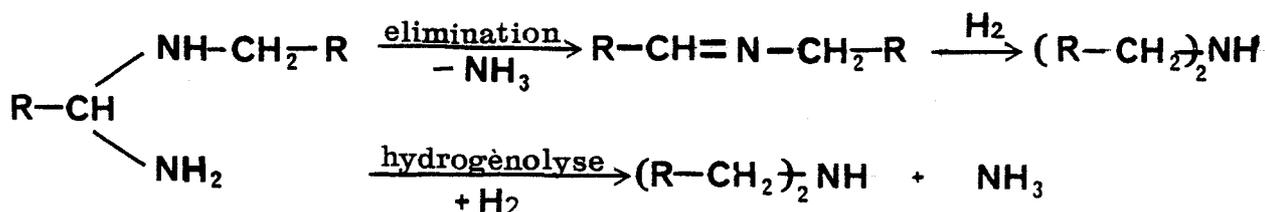
- La première en date (1920) est celle de MIGNONAC¹. La première étape de la condensation est une trimérisation de l'intermédiaire imine :



- Quelques années plus tard (1923), VON BRAUN² propose un autre mécanisme auquel se réfèrent pratiquement tous les travaux postérieurs et qui n'a jamais été sérieusement pris en défaut. Selon VON BRAUN, la formation d'amine secondaire résulte de la condensation de l'amine primaire sur l'intermédiaire imine :



VON BRAUN laisse le choix entre deux évolutions possibles du nouvel intermédiaire gemdiamine.

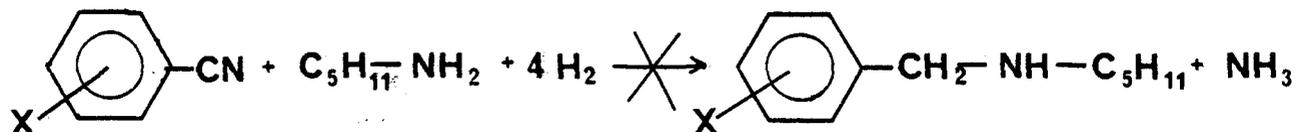


- Le mécanisme de VON BRAUN est contesté par MIGNONAC³ qui objecte que l'hydrogénation d'un mélange Benzonitrile-Aniline ne donne pas de BenzylPhénylamine

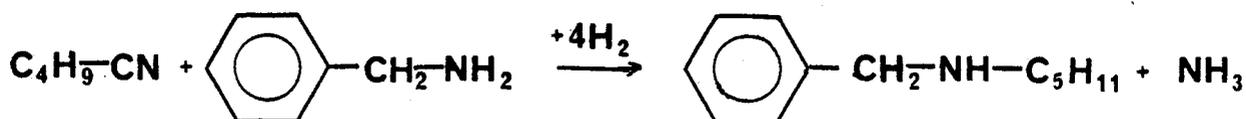


Ceci est peut-être dû au caractère particulier de l'aniline, amine aromatique peu basique et ne peut pas suffire pour infirmer le mécanisme de VON BRAUN.

- Une objection plus sérieuse est formulée longtemps après (1955) par JUDAY et ADKINS⁴. Les benzonitriles substitués hydrogénés en présence de pentylamine ne donnent pas de Benzyl Pentylamines,

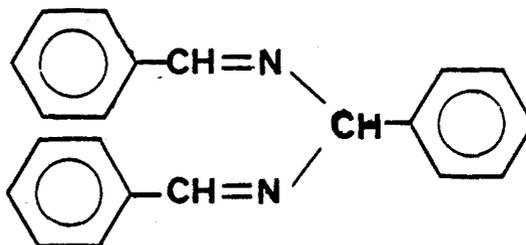


alors que l'opération inverse d'hydrogénation du Valéronitrile en présence de Benzylamine est utilisée pour la synthèse de la Benzyl Pentylamine.

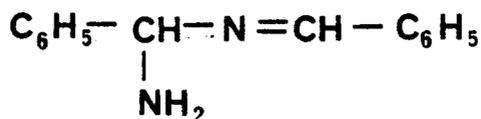


Les auteurs en concluent, qu'en série benzylique au moins, le mécanisme de VON BRAUN n'est pas entièrement satisfaisant.

Celui de MIGNONAC, non plus d'ailleurs, puisque l'hydrobenzamide (intermédiaire



invoqué par MIGNONAC) donne effectivement de la Benzyl Pentylamine lorsqu'il est hydrogéné en présence de Pentylamine. Ils proposent en conséquence un nouvel intermédiaire en série benzylique, le dimère d'imine :



(isomère de position de l'amidine $\phi\text{-CH=N-CH}_2\text{-}\phi$)

mais ils confirment leur accord avec le mécanisme de VON BRAUN, en ce qui concerne les nitriles aliphatiques.

- La controverse à propos de la série benzylique n'est alimentée pour l'instant que par des données expérimentales obtenues sur Nickel de Raney (travaux de VON BRAUN, MIGNONAC, JUDAY et ADKINS).

En 1970, RYLANDER et HASBROUCK⁵ reprennent le problème en l'étendant à une gamme de métaux : Pt, Pd, Rh. Ils mettent en évidence d'importants effets de la nature du métal, du support et du solvant. Ces effets peuvent aller jusqu'à inverser complètement les arguments développés par JUDAY et ADKINS. Malgré la qualité et l'abondance des informations expérimentales, le travail de RYLANDER et HASBROUCK contribue plutôt à démontrer la complexité du problème qu'à fournir des idées directrices pour éclairer le mécanisme d'hydrogénation du benzonitrile.

Notons cependant que RYLANDER et HASBROUCK approuvent à leur tour le mécanisme de VON BRAUN en série aliphatique.

Les nombreux paramètres influençant la sélectivité de l'hydrogénation catalytique des nitriles en amine primaire, secondaire ou tertiaire :

- nature du catalyseur
- pression d'hydrogène
- pression d'ammoniac
- nature du solvant, présence d'additifs, de réactifs des intermédiaires ou des produits...

ont fait l'objet d'études plus ou moins systématiques qui ont alimenté une abondante littérature et abouti au dépôt de nombreux brevets.

Nous ne reprenons pas ici l'énumération des articles déjà cités par M. LASPEYRES⁶ préférant renvoyer le lecteur à l'analyse bibliographique assez complète qu'il en donne. Nous citerons au cours de notre exposé, quand le besoin s'en fera sentir, les travaux les plus significatifs.

La plupart des études que nous venons de citer sont anciennes. Les moyens analytiques de l'époque ne permettaient pas en général de détecter, et encore moins de doser, les intermédiaires réactionnels. La mise en évidence de l'imine N alkylée, intermédiaire postulé par VON BRAUN est relativement récente (1967). On peut sans doute l'attribuer soit à RUSSO et Coll.⁷, soit à TASHIRO et Coll.⁸, qui vers la même époque, fournissent des courbes d'évolution de cet intermédiaire au cours de l'hydrogénation de nitriles ou de déshydrogénation d'amines.

Un travail préliminaire, mené en collaboration entre notre laboratoire et une équipe extérieure⁹, a montré tout le regain d'intrêt que les moyens analytiques modernes peuvent apporter à un réexamen des connaissances dans ce domaine.

L'analyse précise de mélanges réactionnels complexes, comprenant la résolution et le dosage des intermédiaires tels que les imines, le suivi cinétique des substrats, intermédiaires et produits apporte des informations bien plus substantielles qu'une simple analyse (souvent partielle) d'un mélange résultant d'une réaction interrompue avant son terme.

M. LASPEYRES⁶ reprend, dans notre laboratoire, l'étude de l'hydrogénation de nitriles gras sur nickel de Raney. Il opère sur des nitriles purs, sur des mélanges de nitriles ou sur des mélanges nitrile-amine primaire (de même squelette ou de squelette différent). Il suit cinétiquement l'évolution des réactions en travaillant dans des conditions particulièrement douces qui ménagent aux intermédiaires le maximum de chances de manifester leur présence. Il résout analytiquement des mélanges comportant jusqu'à deux nitriles différents (décane et dodécane nitrile), les amines primaires correspondantes, les trois amines secondaires symétriques ou mixtes et trois des imines N alkylées (les isomères alkyl-alkylidène ne sont pas résolus).

La "marque" analytique que constitue la différence de deux carbones entre les chaînes décyle et dodécyle permet de déterminer l'origine (nitrile ou amine primaire) des matériaux constitutifs des espèces condensées Imines ou Amines secondaires.

M. LASPEYRES montre, sans ambiguïté, que conformément au mécanisme de VON BRAUN, les premières molécules condensées proviennent de réactions entre une espèce nitrile partiellement hydrogénée et l'amine primaire préexistante (ou formée) dans le milieu.

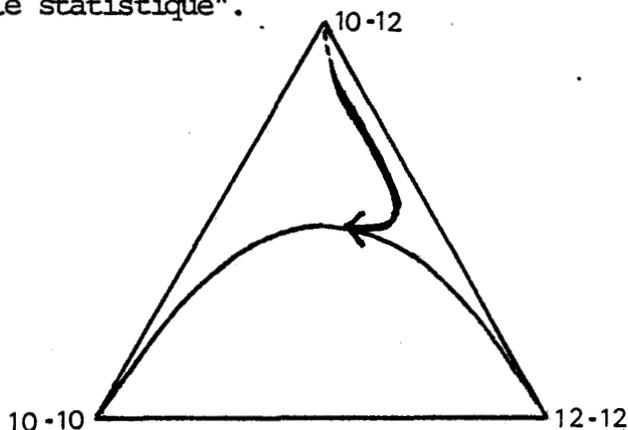
Fait très important, il met en évidence l'existence d'une réaction purement homogène d'échange de la chaîne alkyle d'une imine substituée avec celle d'une amine primaire.



La rapidité de cet échange l'amène même à douter partiellement de la validité de certains de ses résultats qui pourraient être faussés par l'évolution des prélèvements avant ou pendant l'analyse.

La réaction rapide d'échange de chaînes alkyles contribue largement à la "banalisation" des chaînes entre les différentes espèces chimiques. Assez rapidement, les chaînes alkyles "perdent le souvenir" de leur origine chimique (nitrile ou amine). M. LASPEYRES montre que la contribution des chaînes carbonées dans les espèces secondaires (Imines N alkylées, amines secondaires) tend finalement vers la répartition statistique prévue par la règle des coefficients du binôme appliquée à la composition décyle-dodécyle initiale.

Représentée dans un diagramme triangulaire (sommets : di-décyle, décyle-dodécyle, di-dodécyle), la répartition finale se situe sur une parabole qu'il appelle "parabole statistique".



Globalement, le travail de M. LASPEYRES confirme et précise le mécanisme de VON BRAUN.

Notre étude se situe dans le prolongement direct de celle menée par M. LASPEYRES.

Nous reprenons les mêmes substrats (série décyclique et dodécyclique) et le même protocole expérimental. Nous sommes amenés toutefois à perfectionner la technique analytique pour obtenir la résolution satisfaisante de mélanges réactionnels qui comportent, en plus des composés déjà vus par M. LASPEYRES, les quatre amines tertiaires.

L'axe de recherche que nous nous fixons est orienté vers l'étude des réactions de tertiarisation durant l'hydrogénation des nitriles ou durant la transalkylation d'amines.

Notre exposé s'articulera en trois parties principales :

- un approfondissement de la réaction d'échange de chaînes Imine-Amine ; nous établirons définitivement le caractère purement homogène de cette réaction et examinerons ses interférences possibles avec les réactions catalytiques.
- une revue des catalyseurs d'hydrogénation les plus courants du point de vue de leur sélectivité pour la production d'amine ter-

taire. Nous sélectionnerons le palladium pour son caractère très "tertiarisant".

- Une étude de la tertiarisation de mélanges d'amines secondaires ou de mélanges nitrile et amine secondaire, assortie de l'examen de la distribution des chaînes carbonées dans les produits tertiaires.
 - Nous montrerons, dans la discussion finale, que l'intermédiaire gemdiamine postulé par VON BRAUN suffit pour expliquer la totalité des observations expérimentales à condition qu'on lui reconnaisse quatre possibilités d'évolution :
 - l'élimination d'amine ou d'ammoniac
 - le transfert d'adsorption d'un atome d'azote sur l'autre
 - le transfert par substitution nucléophile intramoléculaire d'une chaîne alkyle
 - la coupure hydrogénante des liaisons C-N.
-

P R E M I E R E P A R T I E

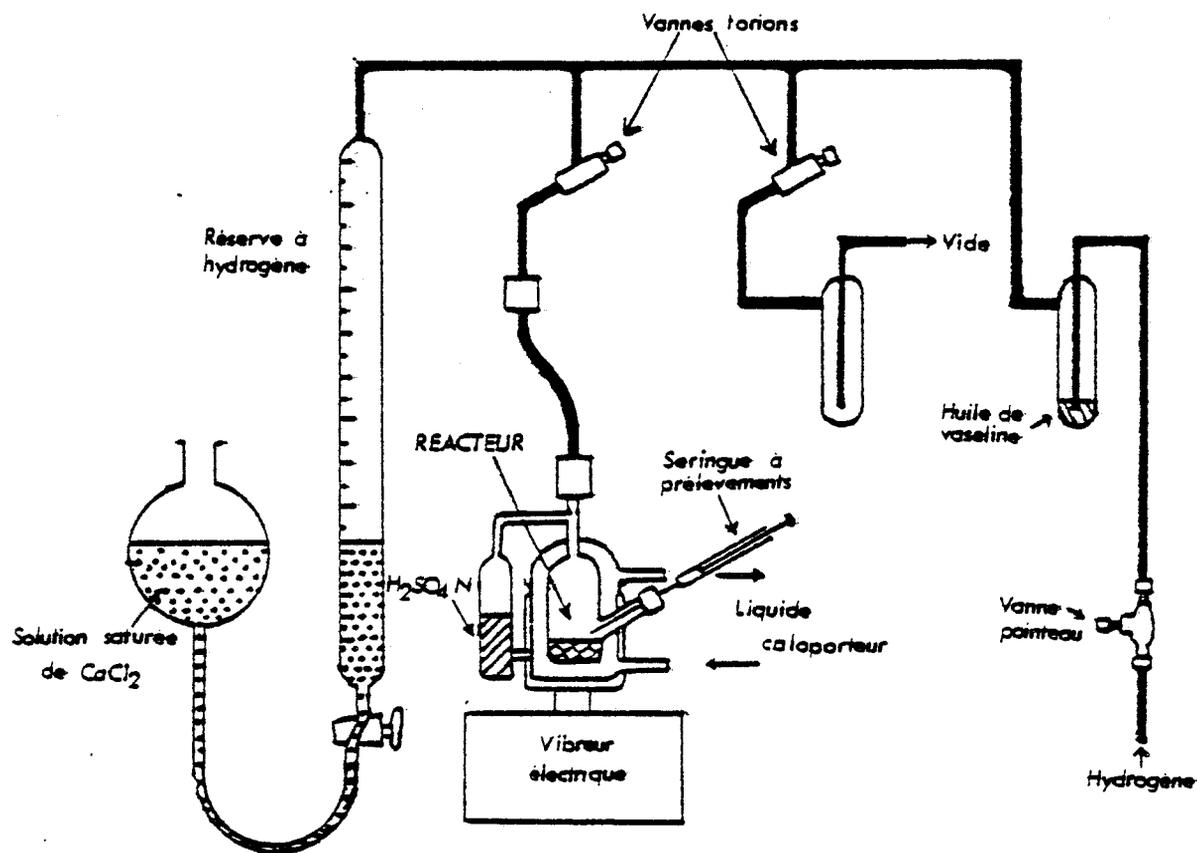


FIGURE 1

APPAREILLAGE



TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

I - APPAREILLAGE -

Les réactions d'hydrogénation et de transalkylation, menées à 130°C et sous pression atmosphérique, ont été effectuées dans un appareillage classique d'hydrogénation en phase liquide¹⁰, auquel nous avons apporté quelques modifications dépendantes de nos conditions opératoires (Voir Figure 1).

Le réacteur se compose d'une double enveloppe concentrique dans laquelle circule un liquide thermostaté. Issu de la chambre interne, un tube de prélèvement, obturé par une pastille de néoprène, permet la prise d'échantillon.

La réaction s'accompagne d'un dégagement d'ammoniac dont l'accumulation dans la phase gazeuse a pour effet de ralentir l'hydrogénation et d'en changer la sélectivité. Pour éviter cet effet de l'ammoniac, un barboteur à acide sulfurique est monté en parallèle avec le réacteur. LASPEYRES¹¹ a pu montrer l'efficacité de ce dispositif.

Le volume d'hydrogène consommé est lu par affleurement des niveaux dans la burette et la contre burette. Le liquide de garde est une solution saturée de CaCl_2 .

SUBSTRAT CONC. en MOLE/L	METAL poids en mg	SOLVANT	TEMP. en °C	P H ₂ en atmos.	CONS. cm ³ H ₂ mn ⁻¹
Hexadiene-1,5 ; 0,5	Pt/C 6	EtOH	20	1	1,4
Decanenitrile ; 2,5	Ni raney 22	C ₁₀ H ₁₈	140	0,76	3,7
Decanenitrile ; 1,3	Pt/C 11,6	C ₁₀ H ₁₈	130	0,8	2,5
Decyldecylidene-; imine 0,5	Pt/C 12,9	C ₁₀ H ₁₈	130	0,8	3,5
Decanenitrile ; 1,3	Pd/C 12,7	C ₁₀ H ₁₈	130	0,8	0,7
Decyldecylidene- 0,5 imine	Pd/C 12,9	C ₁₀ H ₁₈	130	0,8	9
Decanenitrile ; 1,3	Rh/C 18,8	C ₁₀ H ₁₈	130	0,8	2,4

TABLEAU 1



II - CATALYSEURS -

Nous utilisons pour notre étude des catalyseurs commerciaux : Platine sur charbon à 10% (MERCK), Rhodium sur charbon à 5% (JOHNSON MATTHEYS), Palladium sur charbon à 10% (JOHNSON MATTHEYS), Chromite de cuivre T 970 (GIRDLER) et des catalyseurs préparés au laboratoire : Nickel de Raney $W_4^{1,2}$ et Platine sur silice à 14% selon VAN DENHEUVEL^{1,3}.

Le Nickel de Raney évolue très vite dans les premières semaines qui suivent sa préparation, tant du point de vue activité que sélectivité. Nous n'utilisons ce catalyseur que trois mois au moins après sa préparation, temps au bout duquel ses propriétés sont sensiblement stabilisées.

Les catalyseurs sont conservés soit à l'étuve, soit dans un dessiccateur à $CaCl_2$.

La masse de l'échantillon de catalyseur utilisé pour chacun de nos essais est suffisamment faible pour nous garantir que la vitesse globale de la réaction n'est pas limitée par la vitesse de dissolution de l'hydrogène dans la phase liquide ou tout autre processus de transport de l'hydrogène.

Nous n'avons pas fait d'étude systématique de la vitesse en fonction de la masse de catalyseur, mais nous avons réuni dans le tableau (1) quelques exemples significatifs de vitesses obtenues dans des conditions d'agitation comparables pour divers métaux, substrats hydrogénables et solvants. L'éventail des vitesses est largement ouvert. Dans tous les cas pratiques, nous nous situons bien en deçà des valeurs extrêmes.

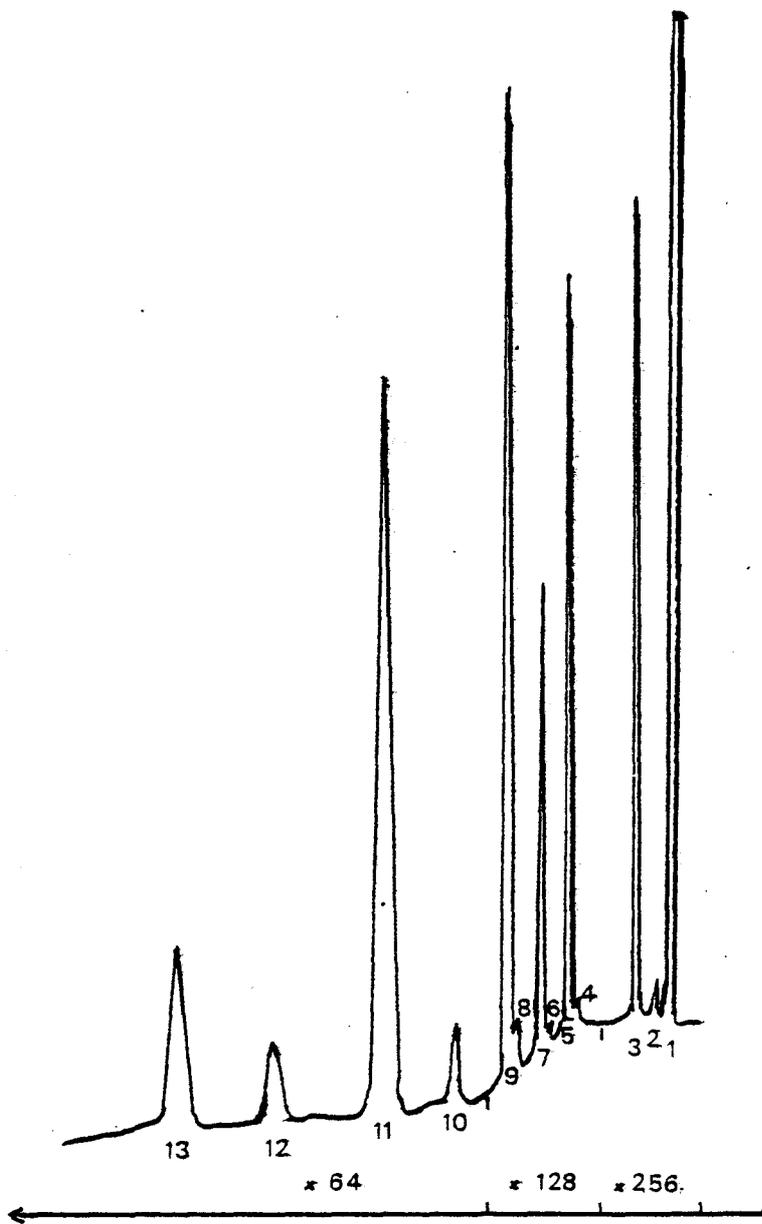
III - PROTOCOLE EXPERIMENTAL -

L'appareillage est purgé par quatre mises sous vide suivies d'un remplissage à l'hydrogène (qualité U AIR LIQUIDE) employé sans purification.

Le catalyseur pesé au dixième de mg est mis en suspension dans un 1 cm^3 de Trans Décaline (l'isomère cis de la Décaline interfère chromatographiquement avec la Décylamine, ce qui oblige à utiliser l'isomère trans soigneusement purifié).

La suspension est introduite dans le réacteur à l'aide d'une seringue hypodermique, le catalyseur est préréduit sous agitation durant 15 minutes.

L'acide sulfurique N (3 cm^3) est introduit dans l'absorbeur.



- | | | |
|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 1 Trans Décaline | 2 Decylamine | 3 Decanenitrile |
| 4 DecylDecylidene imine | 6 DecylDodecylidene imine | 8 DodecylDodecylidene imine |
| 5 Didecyl amine | DodecylDecylidene imine | 9 Didodecyl amine |
| | 7 DecylDodecyl amine | |
| 10 Tri n Decyl amine | | 12 Didodecyl Decyl amine |
| 11 Didecyl dodecyl amine | | 13 Tri dodecyl amine |



FIGURE 2

En dernier lieu, la solution (2 cm^3) du substrat à hydrogéner dans la Trans Décaline est injectée, le volume d'hydrogène est initialisé à zéro.

Le début de la réaction est défini par la mise en marche de l'agitateur. Son avancement est suivi par lecture du volume d'hydrogène absorbé. La fréquence des prélèvements est réglée d'après la vitesse observée. Chaque prélèvement ($15 \mu\text{l}$), effectué à l'aide d'une microsiringue, oblige à arrêter l'agitation pendant un temps très court qui est déduit du temps global de la réaction.

IV - ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES -

Les prélèvements sont analysés en chromatographie de phase gazeuse par un appareil INTERSMAT IGC 15 à détection par ionisation de flamme.

La résolution chromatographique complète des mélanges réactionnels comportant de nombreux corps de nature chimique et de poids moléculaire très différent (du Décane à la Tridodécylamine) s'est avérée délicate.

Dans les conditions de régulation isotherme utilisées au début de notre travail, le temps de rétention de la Tridodécylamine atteignait 6 heures et fournissait un pic inexploitable. Nous avons donc été amenés à mettre au point l'analyse en programmation linéaire de température.

La figure (2) montre le chromatogramme d'un prélèvement au cours de l'hydrogénation du Dodécane nitrile en présence de la Didécylamine. La résolution d'un mélange réactionnel complet, amines tertiaires comprises, est ramenée à une heure.

La plupart des pics ont pu être identifiés grâce à des échantillons authentiques ; la réponse du détecteur est sensible au nombre de carbones et à la nature chimique du composé élué. Ceci nécessite l'introduction de coefficients d'étalonnage, d'autant plus différents de 1 que le composé élué et le composé choisi comme référence (Décylamine) sont chimiquement différents (nitrile, amine primaire, secondaire et tertiaire ou imine).

De nombreux étalons pondéraux binaires nous ont permis de déterminer la série de coefficients d'étalonnage (voir Partie Expérimentale). La précision de ce jeu de coefficients ainsi déterminés est attestée par la constatation suivante : l'évolution d'un mélange initial d'espèces comportant des chaînes décyle

(C 10) et dodécyle (C 12) peut être suivie jusqu'en son terme ultime (amines tertiaires) avec moins de 3% d'erreur sur les bilans séparés des radicaux C 10 et C 12, malgré leur ventilation en de nombreuses espèces.

V - PRÉSENTATION - EXPLOITATION DES RÉSULTATS -

A - NOMENCLATURE -

La nomenclature systématique devient assez vite lourde à manipuler lorsque l'on a affaire à la Didodécylodécylamine ou à la Décylodécylidène imine qui se transforme en Dodécylodécylidène imine avant de s'hydrogéner en Dodécylodécylamine..., il y a là de quoi dissuader le lecteur le plus attentif.

Convenons d'une notation abrégée très simple et tout aussi explicite que la notation systématique. On désignera chaque espèce par l'initiale de sa fonction chimique.

N = Nitrile

P = Amine Primaire

S = Amine Secondaire

T = Amine Tertiaire

I = Imine N alkylée $R-CH=N-CH_2-R'$

Y = Imine non substituée $\{R-CH=NH\}$

Si il est nécessaire de préciser la nature des chaînes carbonées d'un composé, on fera suivre son symbole d'un ou plusieurs nombres représentant le nombre de carbones de chacune de ses chaînes.

Par exemple :

N 10 = Décane Nitrile

P 12 = Dodécylamine

S 10-12 = Décylododécylamine

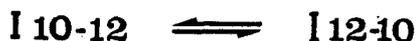
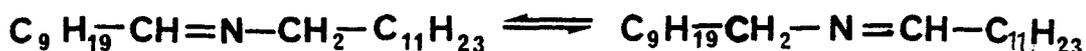
On utilisera même dans certains cas où il n'y a pas d'équivoque possible, des terminologies plus condensées du type :

S 22 = S 10-12

T 34 = Décyldidodécylamine (T 10-12-12)

Les imines N alkylées présentent une difficulté particulière : bien qu'on ne puisse pas les distinguer par notre méthode d'analyse, nous savons que nous pouvons avoir affaire à deux isomères de position.

Convenons, dans ce cas, que le premier nombre est relatif à la chaîne alkylidène et le second à la chaîne alkyle de l'imine :



mais dans la plupart des cas, la notation I 22 suffira pour désigner le mélange non résolu des deux isomères de position.

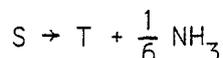
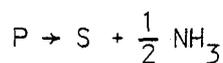
B - POURCENTAGES EN "CHAINES" -

La chromatographie répond, en gros, proportionnellement au nombre de carbones élués. L'aire des pics donne, en première approximation, le pourcentage en masse de chaque composant du mélange.

La réaction d'hydrogénation, dans la mesure où elle dégage de l'ammoniac (réactions de secondarisation et de tertiarisation), s'accompagne d'une réduction du nombre de molécules de la phase organique ; énoncer des résultats en % molaires n'aurait pas grand sens, donnerait une importance abusive aux espèces primaires et défavoriserait corrélativement les espèces condensées secondaires et tertiaires.

Nous préférons en conséquence énoncer nos résultats en "% en chaîne" : nombre de chaînes alkyle (ou alkylidène) d'une espèce chimique donnée présente dans un mélange d'espèces comportant au total 100 chaînes alkyle (ou alkylidène).

Énoncées en "chaînes" les stoechiométries des transalkylation s'écrivent :



(une seule chaîne alkyle est en jeu).

Si elle complique la stoechiométrie de l'azote, cette notation a l'avantage de simplifier considérablement la stoechiométrie des chaînes carbonées. La conservation du carbone, quelle que soit l'intensité des réactions de condensation se traduira toujours par :

$$\Sigma \% \text{ en chaîne} = 100$$

Le calcul des % en chaîne à partir des données chromatographiques et des coefficients de réponse du détecteur est détaillé dans la partie expérimentale.

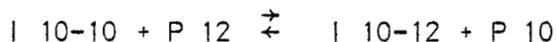
DEUXIEME PARTIE

C H A P I T R E I

COMPLÉMENTS SUR LA RÉACTION HOMOGÈNE D'ÉCHANGE DE CHAINES

I - MISE EN ÉVIDENCE DANS LES HYDROGÉNATIONS CROISÉES -

LASPEYRES⁶ a montré, qu'au cours d'hydrogénations "croisées" (N 10 en présence de P 12 par exemple), la distribution des amines primaires P 10 et P 12, ainsi que des espèces secondaires S 10-10, S 10-12, S 12-12, I 10-10, I 10 12, I 12-12 est compliquée par la réaction d'échange de chaînes :



Cette réaction s'effectue dans la phase fluide. Elle ne nécessite pas la présence du catalyseur d'hydrogénation (réaction homogène).

Apparemment, elle a même lieu à froid (température ambiante) par simple mélange des réactifs en solution. Elle est très rapide, quasi instantanée.

Cependant, LASPEYRES note lui-même que la preuve de l'évolution du mélange I 10-10 + P 12 ne peut se faire que par l'analyse chromatographique en phase gazeuse. Il est fort possible que, inerte à froid, le mélange n'évolue en fait qu'à chaud, à la faveur d'un séjour assez long dans les zones chaudes (injecteur 220°C, colonne 170°C) du chromatographe. S'il en est ainsi, la méthode d'analyse fausse elle-même ses propres résultats. Elle reste juste sur les pourcentages globaux de chacune des fonctions, ΣP , ΣS , ΣI , mais donne des

résultats erronés sur la répartition des chaînes alkyles dans les différentes espèces.

Nous avons repris l'étude de cette réaction homogène pour tenter de lever les objections posées par LASPEYRES.

II - LA REACTION A LIEU DANS LE CHROMATOGRAPHE -

Les expériences suivantes montrent que la réaction d'échange est suffisamment rapide pour avoir lieu dans les conditions habituelles d'analyse :

- A l'aide de deux seringues distinctes, on injecte simultanément dans le chromatographe une solution d'imine I 10-10 et une solution d'amine P 12 dans la Décaline.

Le chromatogramme obtenu montre sans ambiguïté la présence de

- . 32,5 % d'imine I 10-12
- . 10 % d'imine P 10

Le temps de séjour des réactifs dans l'injecteur et dans les premiers tronçons de la colonne est suffisant pour assurer la conversion :



- On injecte d'abord une solution d'imine I 10-10 puis, après deux minutes, on fait suivre une injection d'amine P 12. Vu les vitesses d'élution de ces deux corps, l'amine primaire rattrape et dépasse l'imine. Ici encore on constate la présence à la sortie de la colonne de :

- . 1,3 % d'imine I 10-12
- . 0,5 % d'imine P 10

La réaction :



a eu lieu cette fois dans la colonne de chromatographie, entre espèces en phase gazeuse ou dissoutes dans la phase stationnaire.

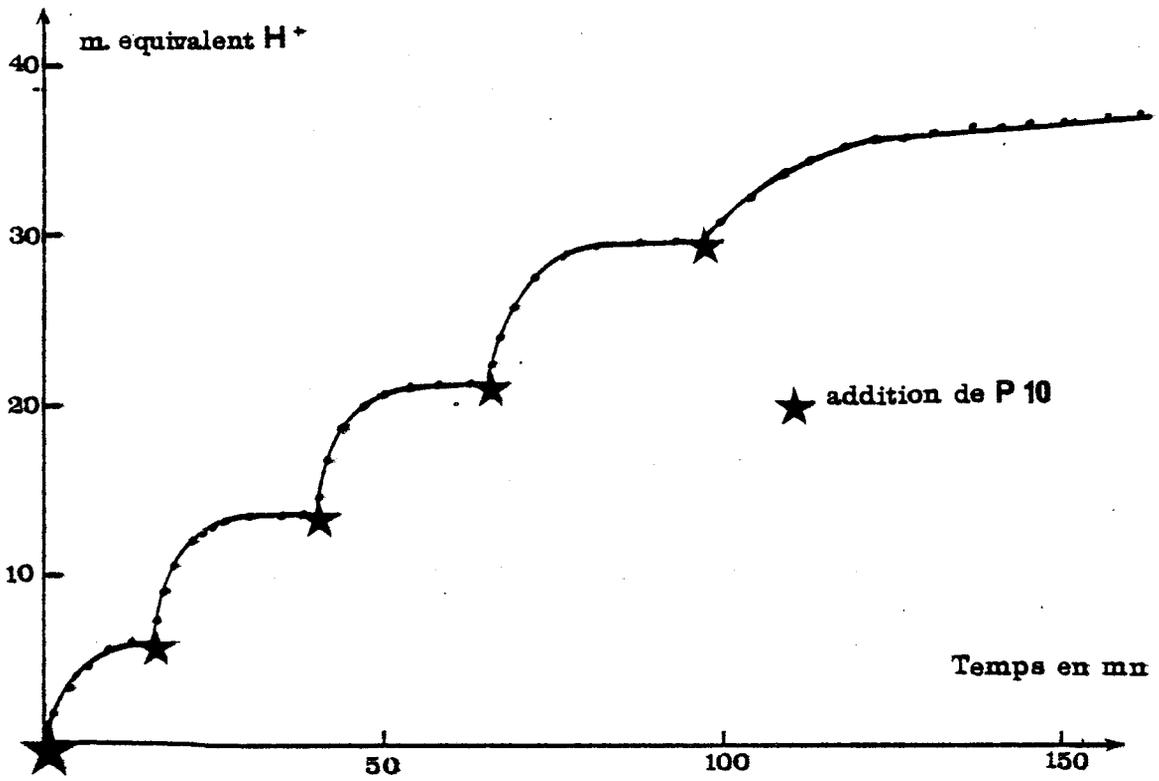


FIGURE 3

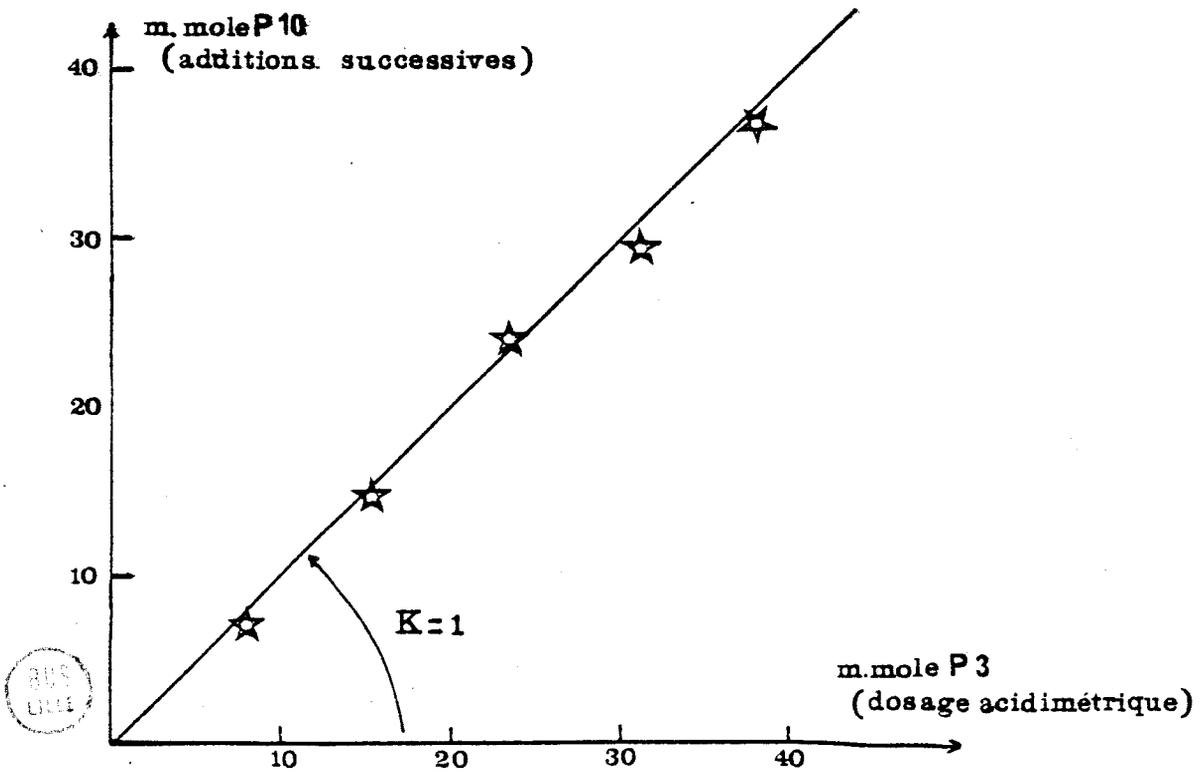
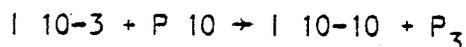


FIGURE 4

III - LA RÉACTION A NÉANMOINS LIEU À FROID -

Puisque les expériences précédentes montrent sans ambiguïté que les conditions de chromatographie en phase gazeuse sont suffisantes pour faire évoluer un mélange imine-amine primaire, nous cherchons à suivre la réaction par une méthode d'analyse "froide".

Nous préparons la Décylidène-propyl imine (I 10-3) que nous faisons réagir à température ambiante et dans la Décaline sur la Décylamine :



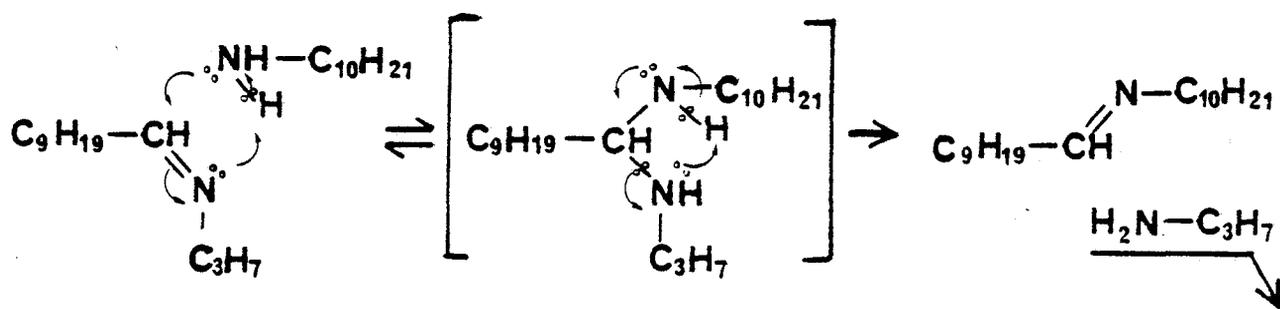
La propylamine volatile, balayée par un lent courant d'azote sec, est recueillie dans une solution titrée d'acide sulfurique qui est ajoutée au fur et à mesure de sa consommation (virage de l'hélianthine).

La figure (3) montre les milli équivalents d'acide neutralisé en fonction du temps et de plusieurs additions successives d'amine P 10.

La correspondance stoechiométrique entre la quantité de P 10 ajouté et de P 3 dégagé sur chaque palier de la courbe (3) est excellente (fig. 4).

Il ne fait plus aucun doute que la réaction d'échange de chaînes Imine-amine a lieu à froid, sans catalyseur, avec une vitesse élevée, probablement limité dans le cas présent par la vitesse de dégagement de la propylamine.

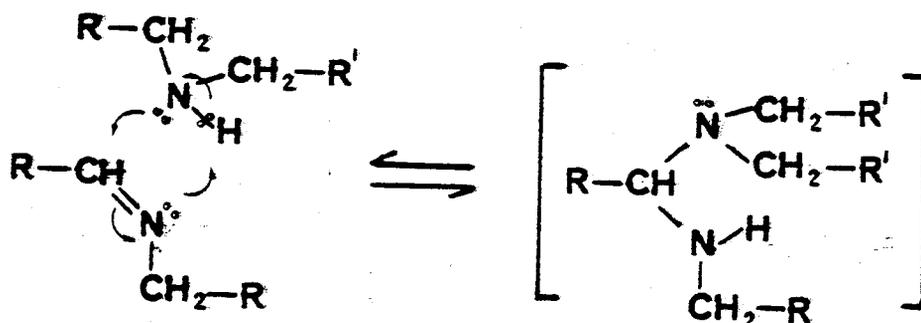
Nous confirmons d'autre part que, conformément au mécanisme proposé par LASPEYRES, c'est bien la chaîne alkyle (chaîne propyle) et non la chaîne alkylidène (chaîne décyle) qui s'échange :



IV - ECHANGE AVEC L'AMMONIAC ET LES AMINES SECONDAIRES -

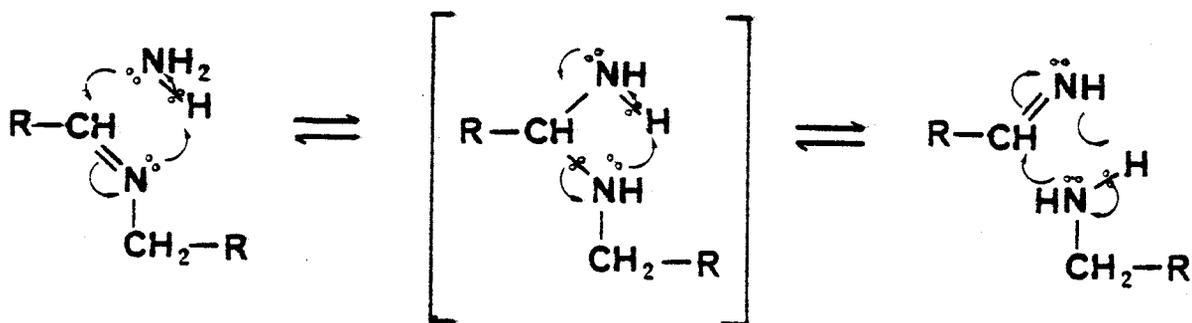
Le mécanisme ci-dessus nécessite que l'amine entrante et l'amine partante possèdent au moins 2H sur l'azote.

La réaction d'une amine secondaire sur l'imine ne peut se solder que par un bilan nul, au moins en l'absence de catalyseur capable de faire évoluer l'intermédiaire.



C'est bien ce que l'on observe expérimentalement : même à 150°C toute tentative de réaction entre l'imine I 10-10 et l'amine secondaire S 12-12 se solde par la polymérisation de l'imine, sans échange de chaîne décelable.

La réaction de l'ammoniac sur l'imine est par contre prévisible :

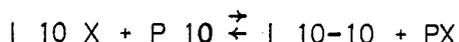


elle illustre la réversibilité de la formation de l'imine I par condensation d'une amine P sur l'imine non substituée à l'azote Y.

Le barbotage d'ammoniac sec dans une solution d'imine I 10-10 libère à froid l'amine P 10 qu'on peut mettre en évidence par chromatographie à côté d'un produit lourd dont le temps de rétention permet d'estimer la masse moléculaire aux environs de C 30 (trimère de l'imine Y 10 ?).

V - DISCUSSION - CONCLUSION -

Nous avons montré que l'équilibre d'échange :



est rapide dans de multiples conditions : à température ambiante en solution dans la Décaline, en phase gazeuse dans l'injecteur chromatographique et même dans la zone de migration dans la colonne

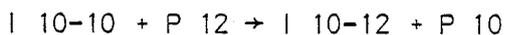
Cet équilibre rapide se superpose aux étapes catalytiques lors de l'hydrogénation de systèmes croisés (Décane nitrile en présence de Dodécylamine par exemple). Il est la cause principale de la "banalisation" des chaînes alkyles qui se distribuent entre les différentes espèces indépendamment de leur origine chimique (nitrile ou amine).

L'exploitation des systèmes croisés peut être suspectée puisque la méthode analytique elle-même peut modifier la répartition des chaînes.

Nous sommes dans l'incapacité pratique d'étudier thermodynamiquement cet équilibre :

- Le système I 10-10 + P 12, analysé par chromatographie en phase gazeuse peut donner des résultats faussés par les conditions d'analyse.
- Le système I 10-3 + P 10 est déplacé par neutralisation de l'amine volatile et évolue vers la réaction totale.
- L'étude du système I 10-10 + P 12 par chromatographie en phase liquide serait peut être la méthode idéale. Elle exigerait cependant en pratique (détection par absorption dans l'U.V.) que nos molécules soient modifiées par greffage d'un chromophore adéquat.

La réaction d'échange de chaînes :

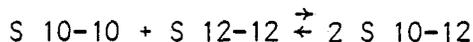


ne modifie que très peu les éléments de symétrie de l'imine et ne saurait s'accompagner de manifestations énergétiques élevées.

En absence de données thermodynamiques concernant les imines, il nous semble raisonnable de considérer que l'enthalpie de cette réaction est très faible. La position de l'équilibre d'échange de chaînes n'est que peu sensible à la température. Elle est principalement gouvernée par le terme entropique et correspond, pratiquement à toute température, à une distribution statistique des chaînes C 10 et C 12.

C'est ce que l'on observe expérimentalement dans tous les cas. De deux choses l'une, ou on admet l'explication ci-dessus basée sur l'athermicité de la réaction, ou on admet que tout à fait fortuitement nos conditions de chromatographie correspondent à la température d'inversion de l'équilibre.

Le cas est à rapprocher de la réaction de transalkylation des amines secondaires que nous rencontrerons plus loin :



Ici encore, expérimentalement, le système évolue vers une distribution statistique des chaînes. La stabilité thermodynamique de l'amine mixte S 10-12 ne semble pas être affectée par sa légère dissymétrie ou, en d'autres termes, l'échange d'une chaîne C 10 contre une chaîne C 12 dans une amine secondaire peut être considéré comme athermique. Les tables thermodynamiques^{14, 15} ne tiennent d'ailleurs pas compte de termes de dissymétrie.

En conclusion, la réaction homogène d'échange de chaînes entre imine et amine primaire explique la rapide redistribution des chaînes alkyle entre les différentes espèces chimiques présentes en cours d'hydrogénation d'un nitrile.

On peut considérer la différence de deux carbones entre les chaînes décyle et dodécyle comme une "marque" analytique ne modifiant que peu les propriétés cinétiques ou thermodynamiques des molécules dans lesquelles elle s'incorpore (la dissymétrie induite étant trop faible).

C H A P I T R E I I

HYDROGÉNATION DES NITRILES SUR DIFFÉRENTS CATALYSEURS

I - INTRODUCTION -

Tous les catalyseurs classiques d'hydrogénation (métaux de transition, oxydes mixtes,....) ont servi à des études d'hydrogénation des nitriles. Nous avons cité les plus importantes d'entre elles au chapitre introduction ^{4,5,6}.

Il ne saurait être question de les reprendre toutes en détail étant donné leur diversité et leur abondance. Il est d'ailleurs très difficile, voire impossible, de dégager des lois générales car les résultats publiés correspondent à un très large éventail de conditions opératoires (température, pression d'hydrogène, pression d'ammoniac, solvant, concentration...) et à une grande diversité de substrats (nitriles aliphatiques, nitriles aromatiques, ces derniers étant principalement représentés par la série benzylique), ce qui rend illusoire toute tentative de comparaison des résultats d'un auteur à l'autre.

Le plus souvent la réaction d'hydrogénation n'est pas suivie cinétiquement. Elle est arrêtée à un degré de conversion arbitraire, les produits sont analysés et considérés comme représentatifs de l'ensemble de la trajectoire réactionnelle. Les conditions d'analyse ne sont pas toujours suffisantes pour mettre en évidence certains intermédiaires de réaction (imines). Certaines pratiques expérimentales comme la distillation d'une amine primaire légère en fin de réaction peuvent même être suspectées de déplacer les équilibres imine-amine.

Sans chercher à faire une étude exhaustive du comportement des nitriles gras sur de nombreux catalyseurs, nous en avons sélectionné quelques uns parmi les plus fréquemment utilisés et les avons mis en oeuvre dans des conditions strictement normalisées :

- Substrat : Décane Nitrile
- Solvant : Transdécaline

(solvant et substrat provenant de la même fraction de distillation)

- Concentration : 1,3 mole/litre
- Température : 130°C
- Pression d'hydrogène : 0,8 atm

(imposée par la pression totale de 1 atm et la tension de vapeur du solvant)

- Pression d'ammoniac : c'est la pression résiduelle imposée par la vitesse de production et l'efficacité de l'absorbeur sulfurique.
- Masse de catalyseur : c'est le seul paramètre que nous n'avons pu garder constant.

L'activité en hydrogénation varie beaucoup d'un métal à l'autre. Nous ne pouvons exclure a priori certains effets d'empoisonnement auxquels tel métal serait plus sensible que tel autre. L'aire de la phase active dépend beaucoup de sa dispersion sur le support. Le Nickel de Raney se prête mal à une mesure pondérale. Nous utilisons des proportions de catalyseur faibles compatibles avec une vitesse de réaction raisonnable, permettant le tracé d'une trajectoire complète. Nous donnons dans chaque cas un aperçu de l'activité du catalyseur. Ces valeurs doivent être considérées comme comparatives et ne peuvent pas prétendre être des mesures d'activité dans l'absolu.

Nous étudions les catalyseurs suivants :

- Ni de Raney W4
- "Chromite de Cuivre" GIRDLER T 970
- Rh/C à 5%
- Pt/C à 10%
- Pt/SiO₂ à 14%
- Pd/C à 10%

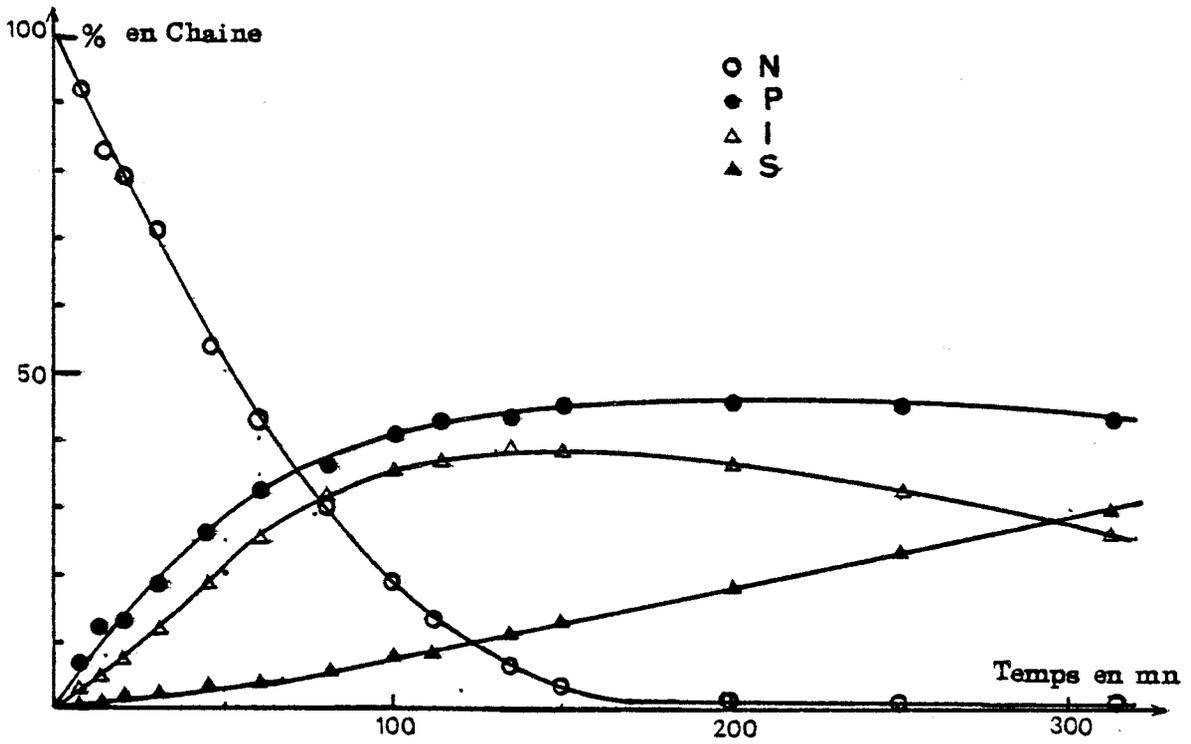


FIGURE 5

HYDROGÉNATION DU DECANENITRILE

sur Ni Raney W₄

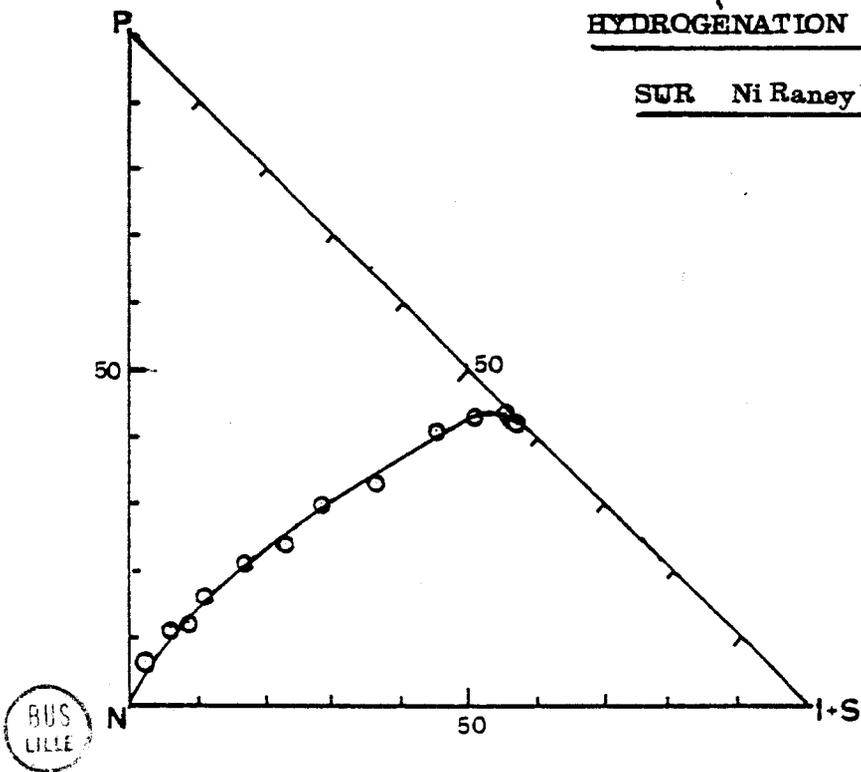


FIGURE 6

BUS LILLE

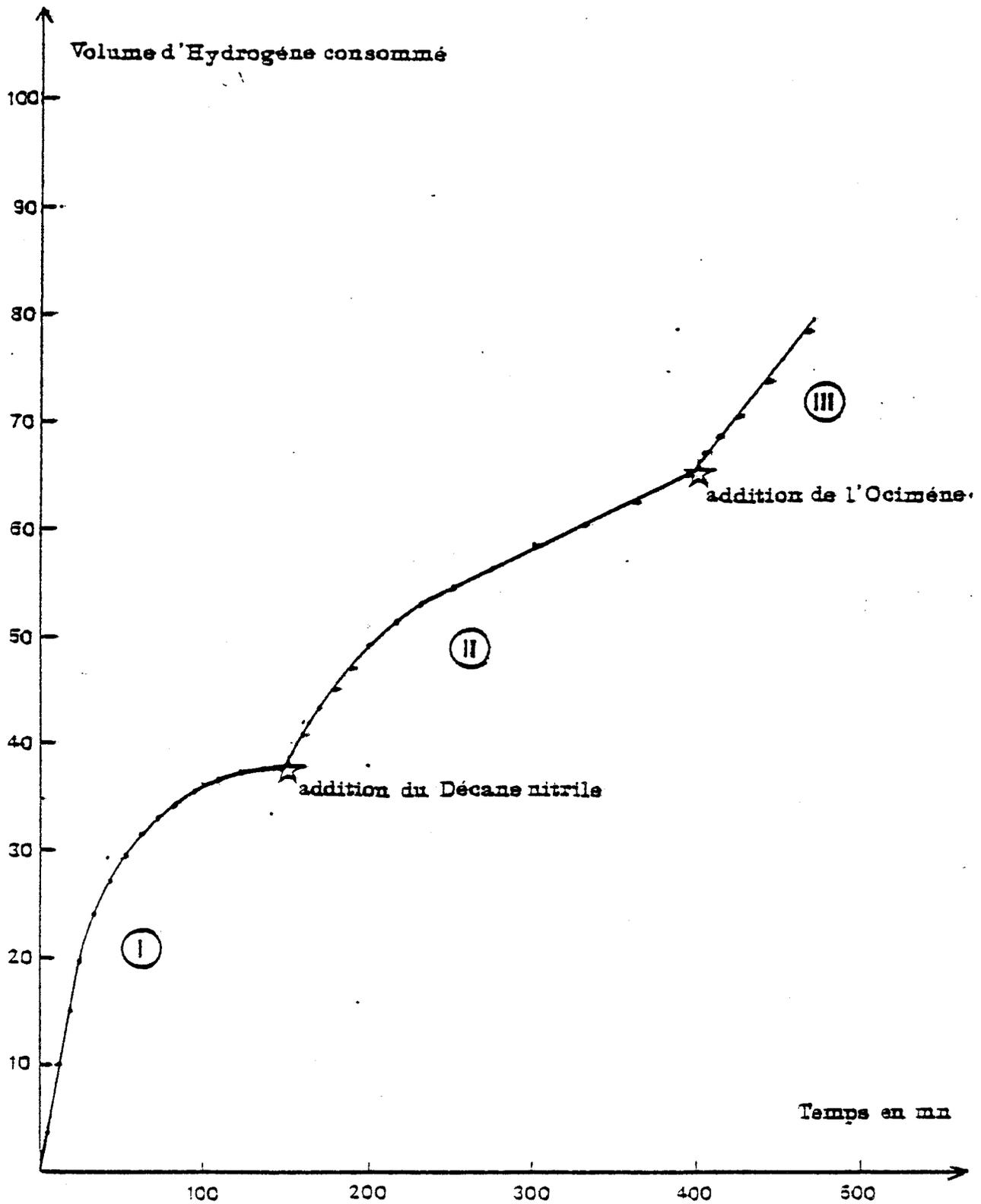


FIGURE 7

HYDROGENATION DU DECANENITRILE SUR
CHROMITE DE CUIVRE

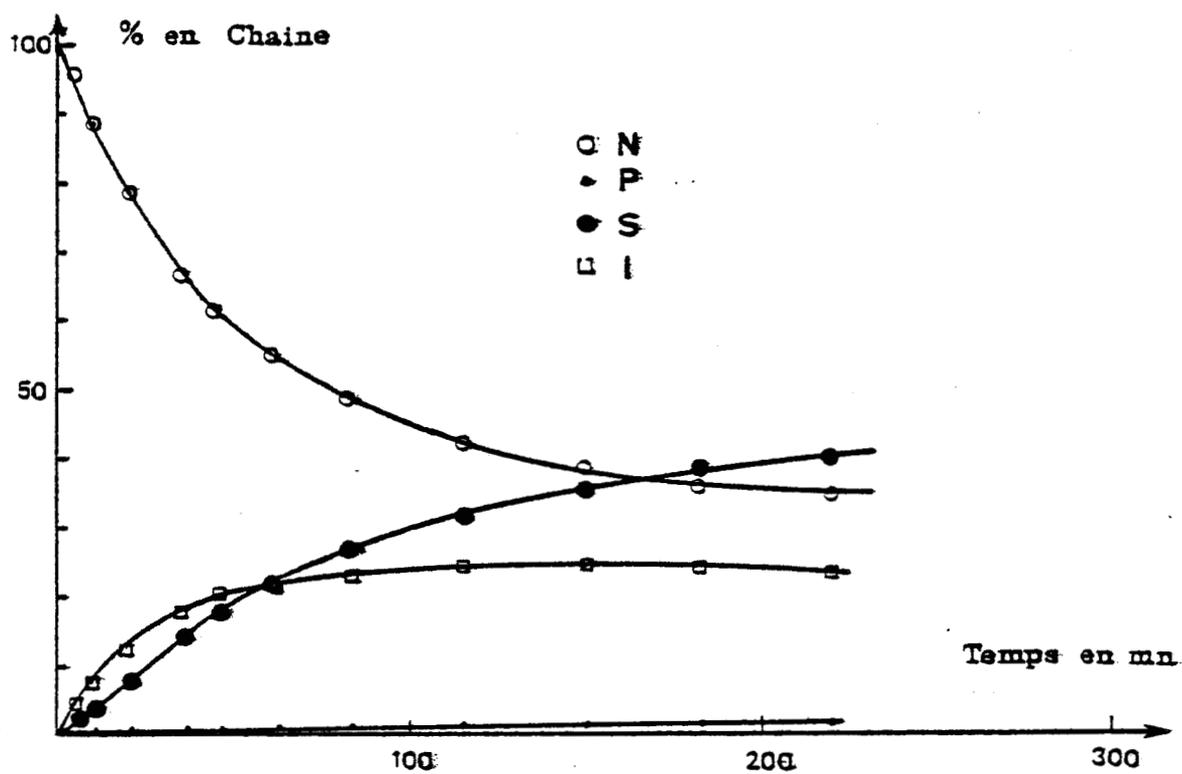


FIGURE 8

HYDROGENATION DU DECANENITRILE
SUR CHROMITE DE CUIVRE

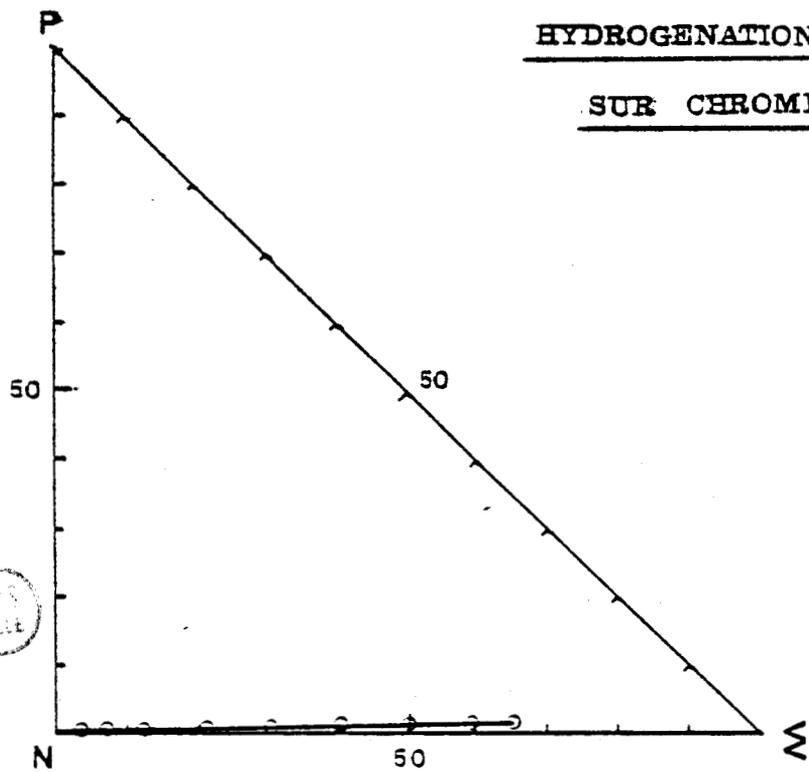
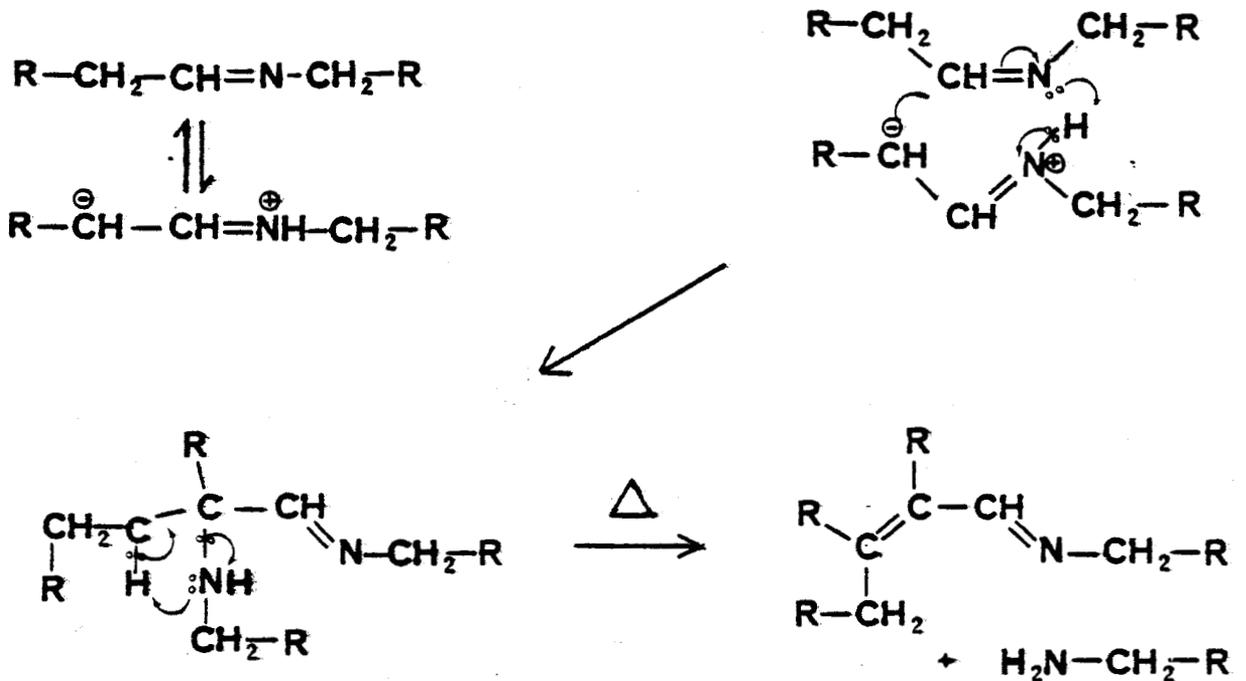


FIGURE 9

Il apparaît par contre des produits non attendus (maximum observé 5% au total), dont des produits lourds que leur temps de rétention permet d'affecter de la masse moléculaire C 30 et qui ne sont pas l'amine tertiaire. Des produits similaires sont couramment observés dans une imine de préparation ancienne dont ils sont sans doute des produits de polymérisation-dégradation¹⁸.



Remarquons qu'une fois encore nous nous trouvons dans le cas favorable où l'absence d'amine tertiaire permet de tracer un diagramme plan (figure 9). Ce diagramme N.P. Σ fait apparaître la sélectivité très basse pour l'amine primaire, sélectivité sans doute encore surestimée puisque P est formée en partie par dégradation de l'imine.

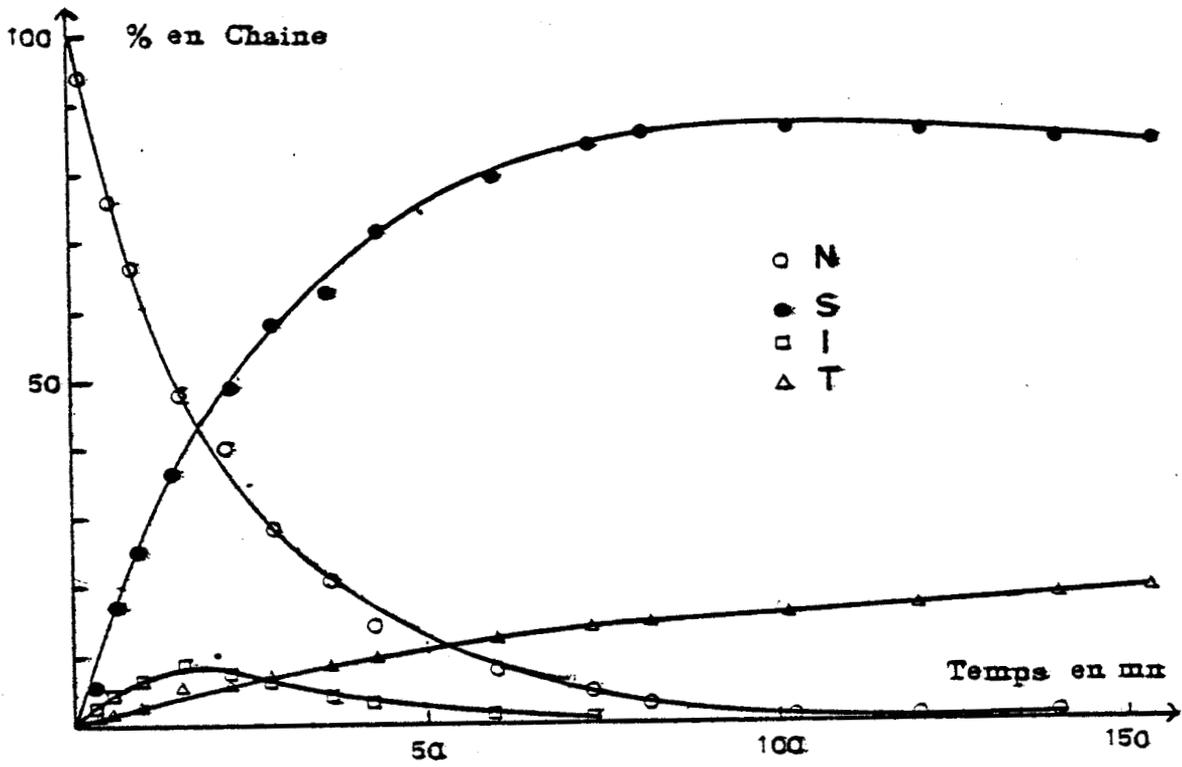


FIGURE. 10

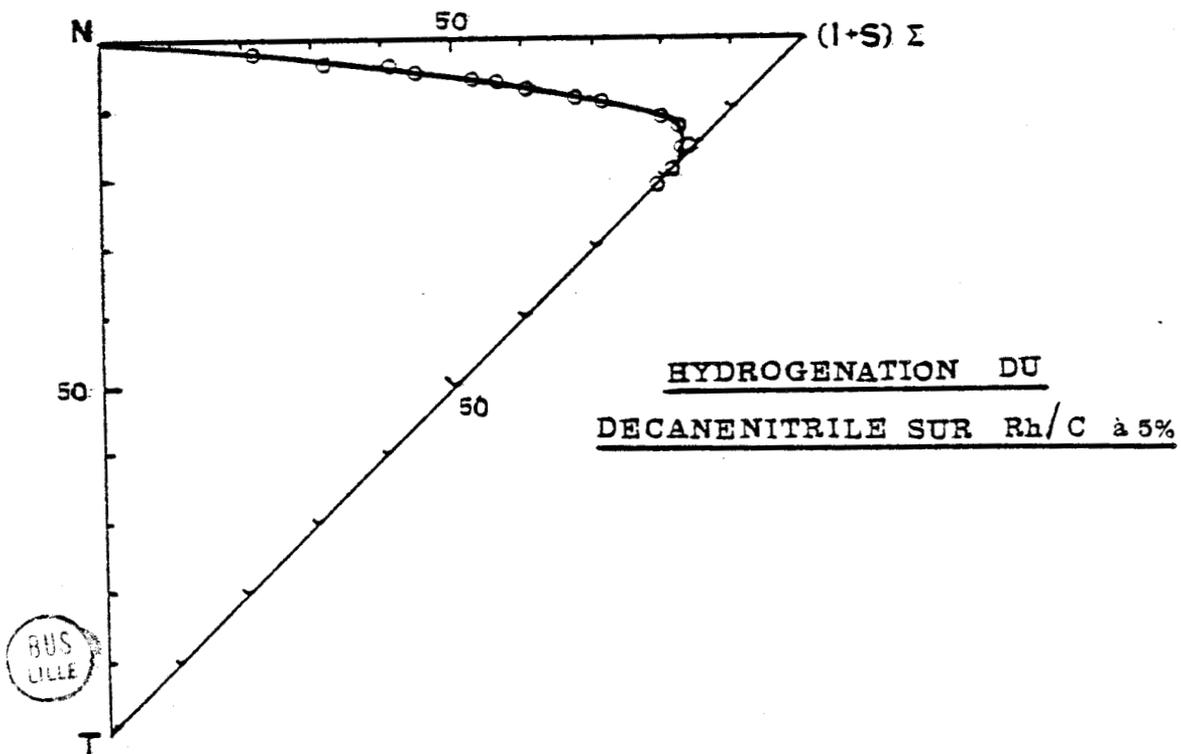


FIGURE 11

IV - RHODIUM SUR CHARBON -

Le rhodium est connu¹⁹ pour hydrogéner les nitriles avec une bonne sélectivité en amine secondaire. Le Rhodium sur charbon utilisé est à 5% de métal.

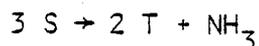
L'évolution du Décane nitrile sur Rh/C est représentée au cours du temps à la figure (10). L'activité du Rh/C est assez élevée : $105 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ CNTP/mm}$ et g de catalyseur.

L'amine primaire qui ne dépasse jamais 0,5% du mélange n'est pas représentée. Les produits principaux sont les produits secondaires :

- l'amine S qui culmine à 83%
- l'imine I qui culmine à 10%

L'amine tertiaire T est formée initialement et s'accumule lentement.

La dernière phase de la réaction ($t > 100 \text{ mn}$) durant laquelle le nitrile résiduel n'est plus présent qu'à l'état de traces, se caractérise par une très lente transalkylation :



L'extrême lenteur de cette réaction montre à l'évidence que la formation d'amine tertiaire en cours d'hydrogénation doit être attribuée à un tout autre mécanisme ou à la présence d'intermédiaires de l'hydrogénation (imine Y ou I ?).

L'absence quasi totale d'amine primaire P dans les produits nous autorise à représenter l'évolution du mélange indépendamment du temps dans un diagramme plan N Σ T. Ce diagramme met en évidence l'excellente sélectivité du Rhodium pour la formation de produits secondaires : $\left(\frac{d\Sigma}{dT}\right)_0 \approx 20$ (figure 11).

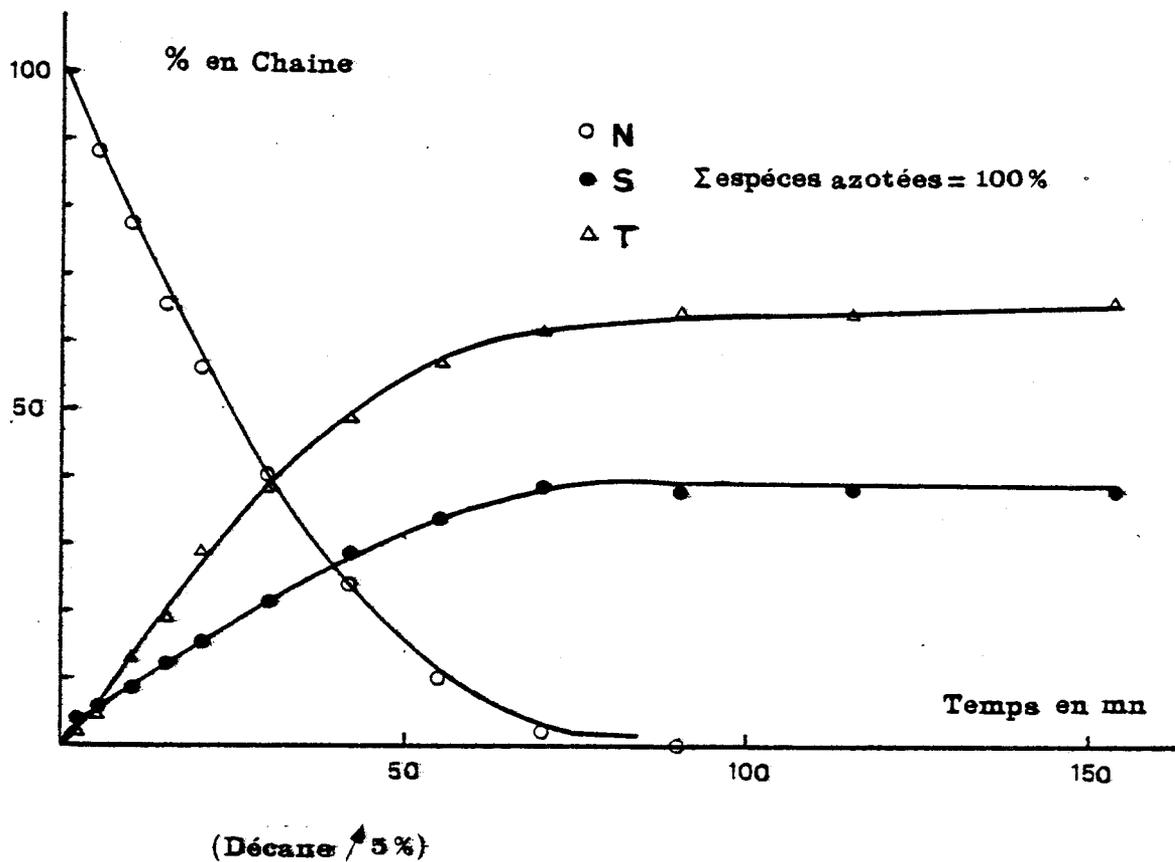


FIGURE 12

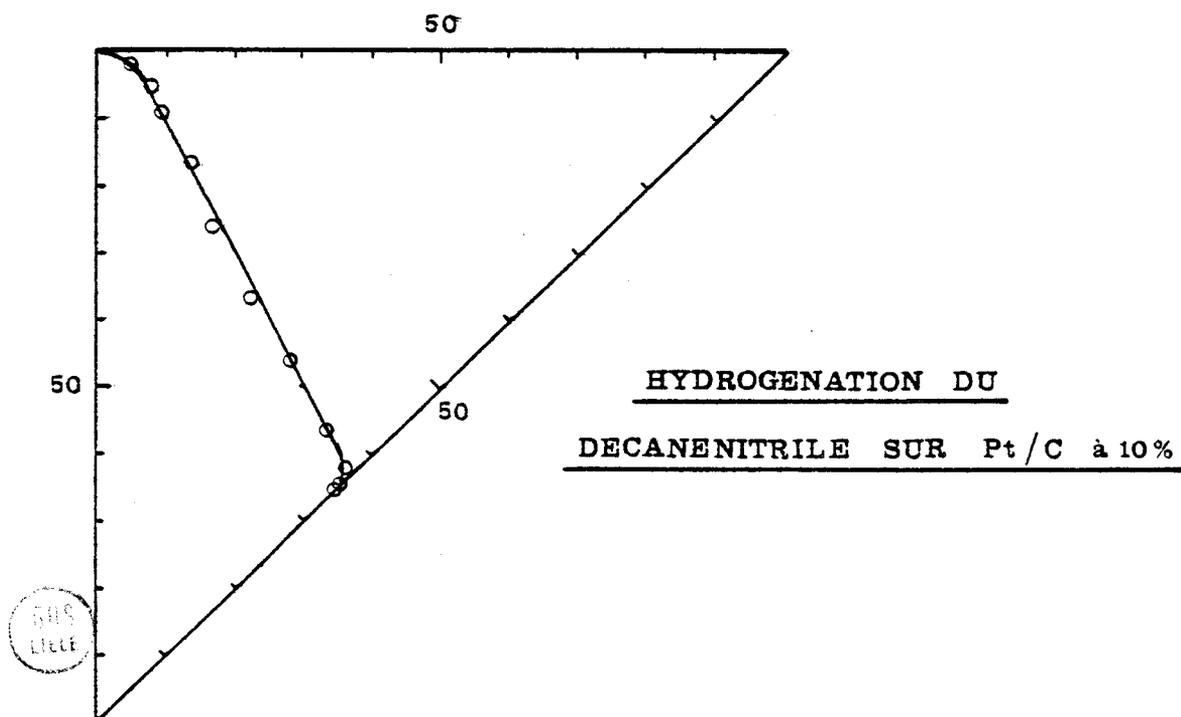


FIGURE 13

V - PLATINE SUR CHARBON

Alors que les catalyseurs à base de Platine interviennent dans de multiples réactions tant au laboratoire que dans l'industrie, il faut noter que l'utilisation du Platine est peu fréquente pour l'hydrogénation des nitriles.

L'activité d'un platine à 10% sur charbon est illustrée par la figure (12). On peut la chiffrer à $227 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ CNIP/mn}$ et g de catalyseur. A nombre d'atomes égal (à supposer que la dispersion du métal sur le support soit la même), le platine s'avère à peine plus actif que le rhodium.

La particularité la plus marquante du platine n'est pas représentée sur la figure (12) : lors de la phase d'hydrogénation du nitrile il apparaît du n décane, juste distingué chromatographiquement du solvant décaline et difficile à doser avec précision. Celui-ci atteint 5% du mélange et plafonne quand le nitrile a disparu. Son dosage étant imprécis, nous préférons ne pas en tenir compte dans les calculs et continuer à ramener à 100% de chaînes alkyles l'ensemble des espèces azotées.

Signalons que, dans les mêmes conditions opératoires, les décylamines des trois classes donnent aussi du n décane, mais seulement à l'état de traces à peine perceptibles. Dans nos conditions expérimentales, le n décane ne peut provenir que de la coupure C-N d'un intermédiaire d'hydrogénation.

Du point de vue sélectivité, le platine sur charbon ne donne pratiquement pas d'amine primaire (maximum 0,2%), pas plus que d'imine N substitué (maximum 0,5%). Ses seuls produits sont l'amine secondaire (38%) et l'amine tertiaire (61%).

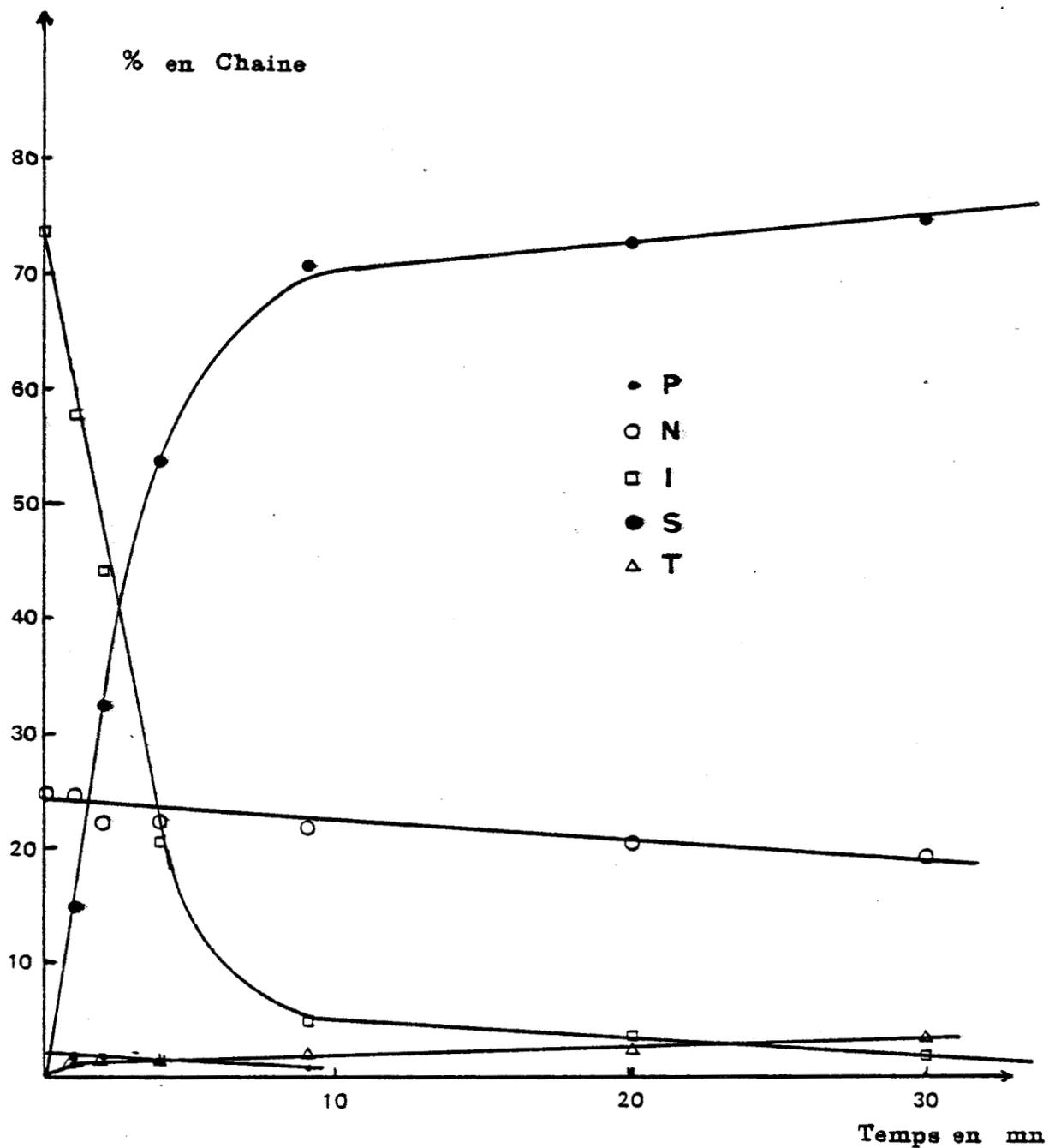
Après disparition totale du nitrile, on peut observer une très lente transalkylation $S \rightarrow T$ dont la stoechiométrie doit s'écrire :



puisque l'amine primaire P n'apparaît qu'à l'état de traces.

Le diagramme NET (13) nous permet d'apprécier la sélectivité. La sélectivité initiale $(\frac{dX}{dT})_0$ est mal définie, de l'ordre de 2, la sélectivité moyenne $(\frac{dY}{dT})_0$ est plus basse, de l'ordre de 0,7.

L'absence d'imine N substituée, d'observation courante sur les catalyseurs déjà étudiés, est aussi un fait remarquable sur platine. Deux interprétations sont possibles :



HYDROGENATION D'UN MELANGE IMINE-NITRILE SUR Pt/C

FIGURE 14



- l'imine ne se forme pas sur platine et dans ce cas d'autres intermédiaires de secondarisation devront être recherchés,
- l'imine est consommée très rapidement dès sa formation ; ceci suppose qu'elle peut entrer efficacement en compétition avec le nitrile pour l'adsorption sur la surface active.

C'est la seconde hypothèse qu'il faut retenir car l'hydrogénation d'un mélange I 10-10 et N 10 (figure 14) montre que l'imine disparaît initialement près de 100 fois plus vite que le nitrile.

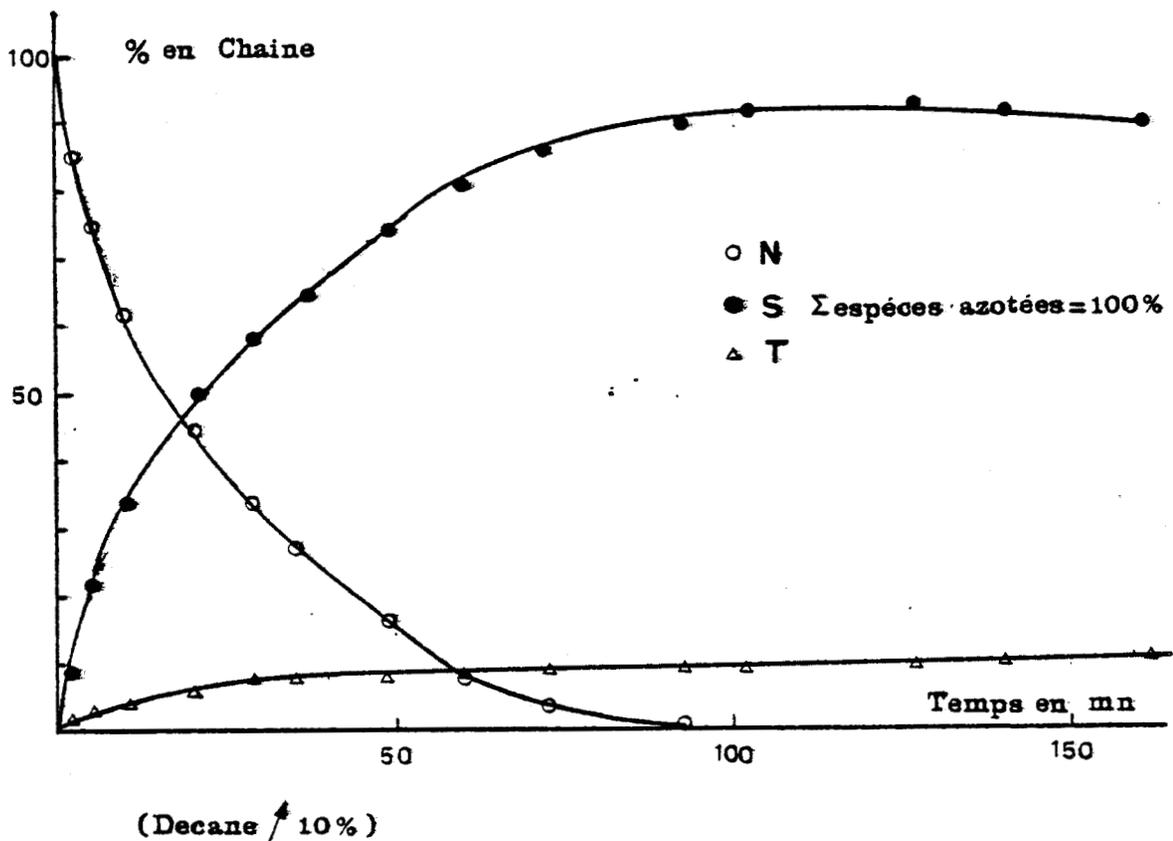


FIGURE 15

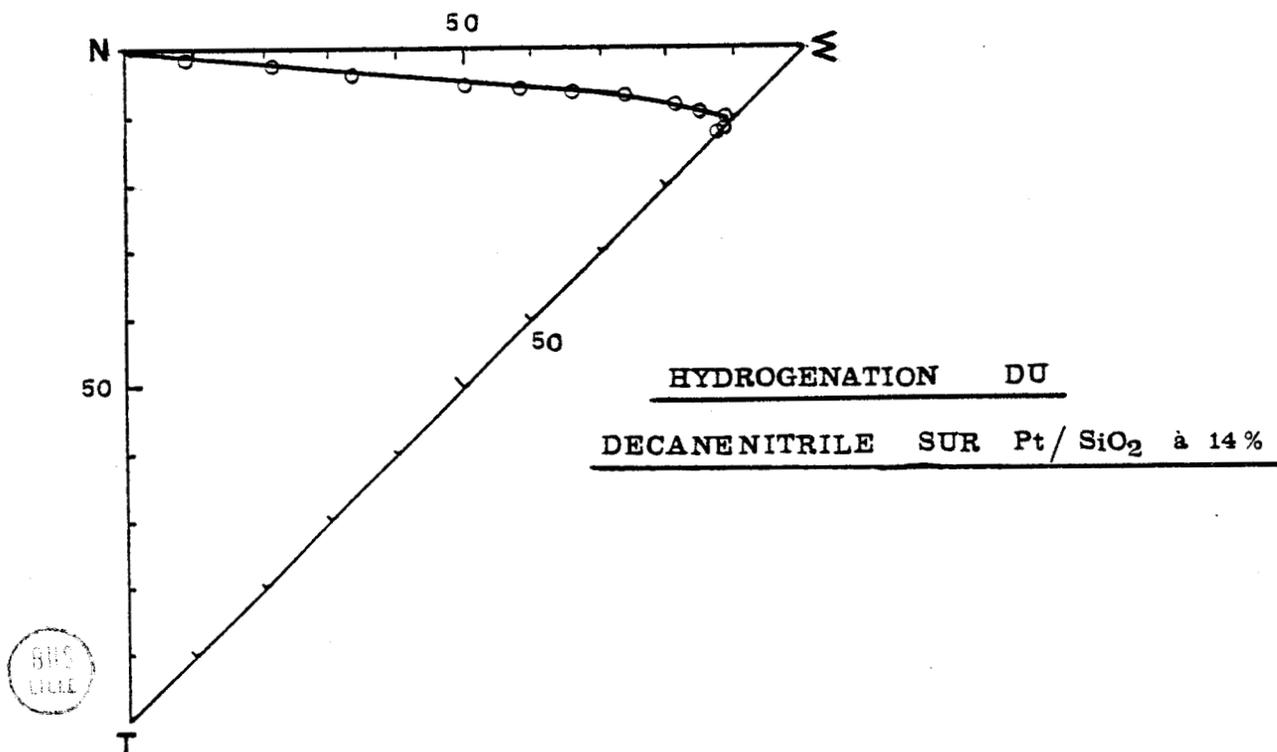


FIGURE 16

VI - PLATINE SUR SILICE -

A masse de platine égale, un platine sur silice à 14% de métal se montre deux fois moins actif que le platine sur charbon à 10% du paragraphe précédent.

Cette activité est illustrée par la figure (15), elle est égale à $160 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ C.N.T.P./minute et g de catalyseur.}$

En comparant les distributions de produits d'hydrogénation sur platine silice et sur Pt-charbon, on constate que :

- l'amine primaire P et l'imine I, toujours très peu abondantes, sont cependant plus visibles avec le support SiO_2 (respectivement 1 et 1,5% à leur maximum),
- le n Décane (non représenté sur la figure 15) est deux fois plus abondant (maximum $\approx 10\%$). Il n'apparaît que dans la phase d'hydrogénation du nitrile N et ne peut être attribué à une coupure de S et T.
- la sélectivité $(\frac{dE}{dT})_0 \approx 20$, mesurée sur la figure (16), rappelle celle observée pour le Rh/C, mais est extrêmement différente de la sélectivité moyenne observée pour le Pt/C.

Nous sommes en présence d'un exemple typique d'effet de support, le même métal présentant des sélectivités différentes selon la nature du support sur lequel il a été déposé.

Un effet semblable et d'amplitude remarquable a été noté par RYLANDER et Coll.¹⁹ pour le rhodium lors de l'hydrogénation du valéronitrile dans des conditions très différentes des nôtres (3,6 Bars H_2 , température ambiante, solvant méthanol, pression de NH_3 non précisée.

	P%	S%	T%
Rh/C	0	93	7
Rh/SiO ₂	13	87	0
Rh ₂ O ₃	23	77	0

Les auteurs ne tirent pas de conclusion de cet effet en ce qui concerne le mécanisme de réaction. Ils avancent plutôt l'idée du piégeage de poisons par certains supports. L'effet du support se double d'ailleurs dans ce cas d'un effet de solvant qui ajoute à la complexité du phénomène.

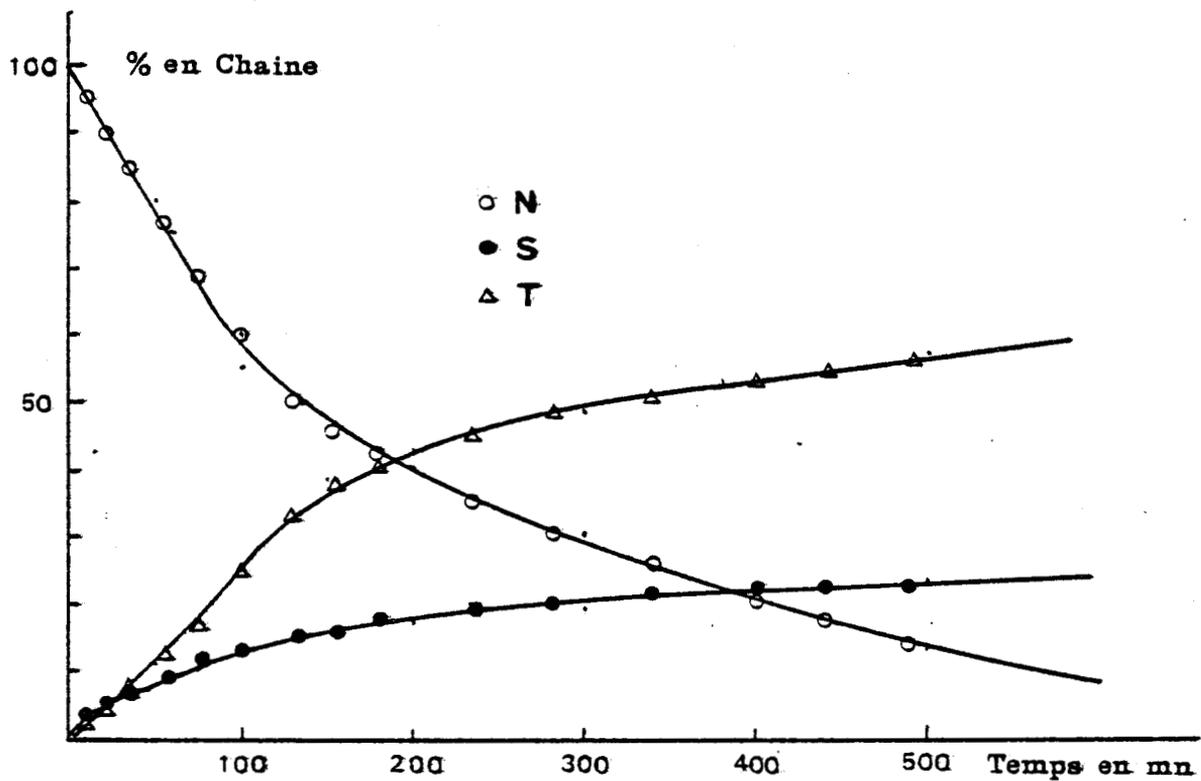


FIGURE 17

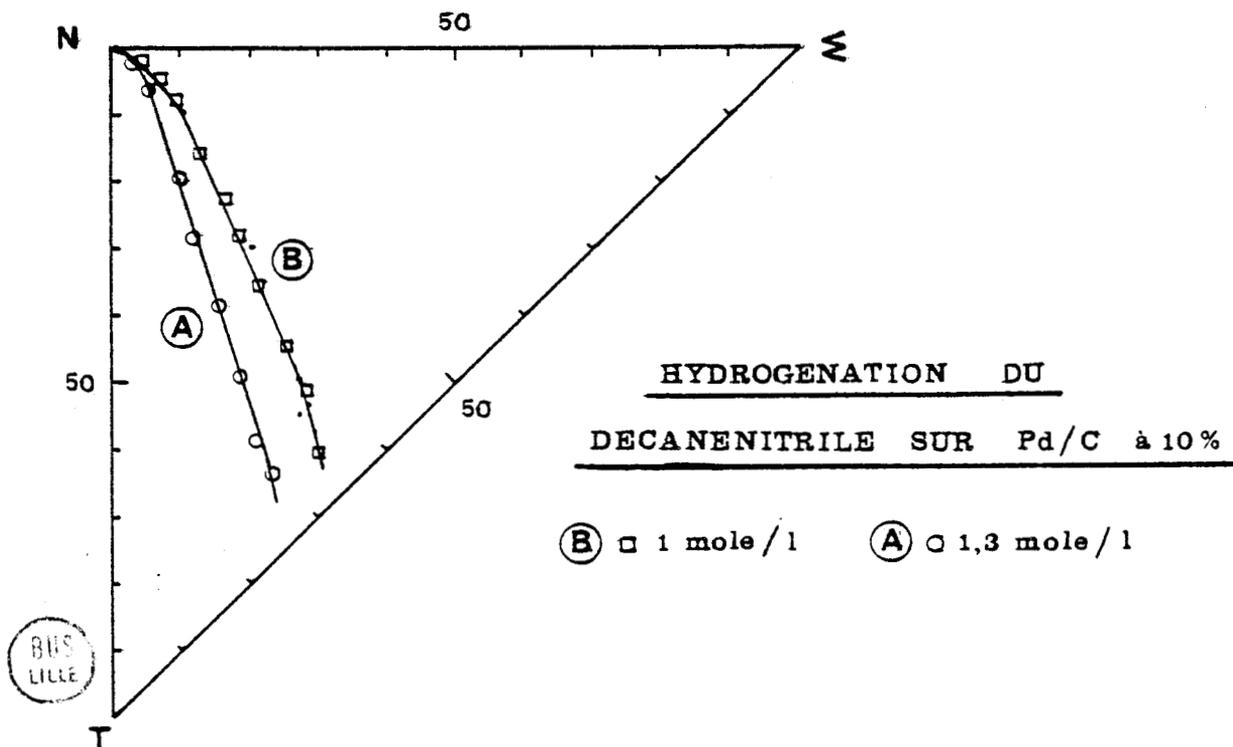


FIGURE 18

VII - PALLADIUM SUR CHARBON -

Nous accordons une attention particulière à ce catalyseur qui nous servira par la suite (voir chapitre suivant) à l'étude de la tertiarisation des amines secondaires.

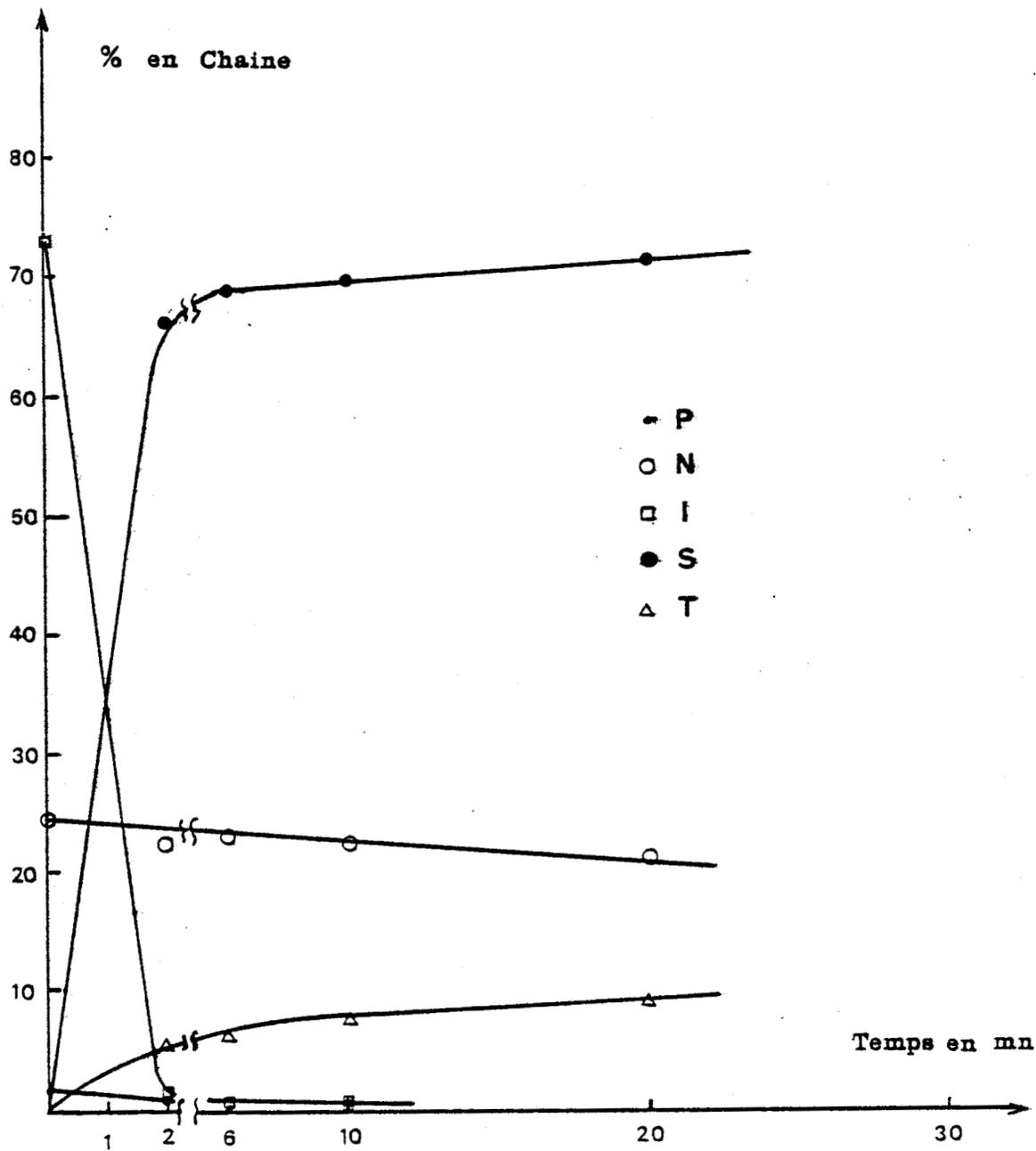
Le Pd/C à 10% de métal manifeste une activité médiocre : 50 cm³ H₂/minute et g. de catalyseur (nous verrons plus loin que l'activité, très sensible aux effets d'empoisonnement, est assez aléatoire pour ce catalyseur).

Par rapport aux platines supportés rencontrés précédemment, le palladium se distingue par l'absence de n Décane et s'en rapproche par le faible niveau en amine primaire P (maxi. 0,2%) et en imine I (0,5%). Les produits dominants sont l'amine secondaire et l'amine tertiaire. (Figure 17).

Le diagramme NZT (figure 18) donne pour sélectivité moyenne (courbe A) $(\frac{d\Sigma}{dT}) = 0,3$. De tous les catalyseurs que nous avons passés en revue, le Pd/C est celui qui donne le maximum d'amine tertiaire T. La courbe B de la figure (18) montre l'effet de la dilution du milieu sur la formation d'amine tertiaire. Comme on s'y attend qualitativement, une solution diluée de nitrile donne moins de produit de condensation T. LASPEYRES⁶ a fait la même constatation à propos de la formation d'amine secondaire à partir de nitrile sur Ni de Raney. Au plus le milieu est concentré, au plus les réactions de condensation sont favorisées.

L'absence d'imine I dans les produits peut s'expliquer comme pour le platine par son adsorption exclusive sur le catalyseur. La figure (19) montre l'extraordinaire vitesse de disparition de l'imine lors de l'hydrogénation d'un mélange nitrile-imine. L'inhibition de l'hydrogénation du nitrile par l'imine est très nette.

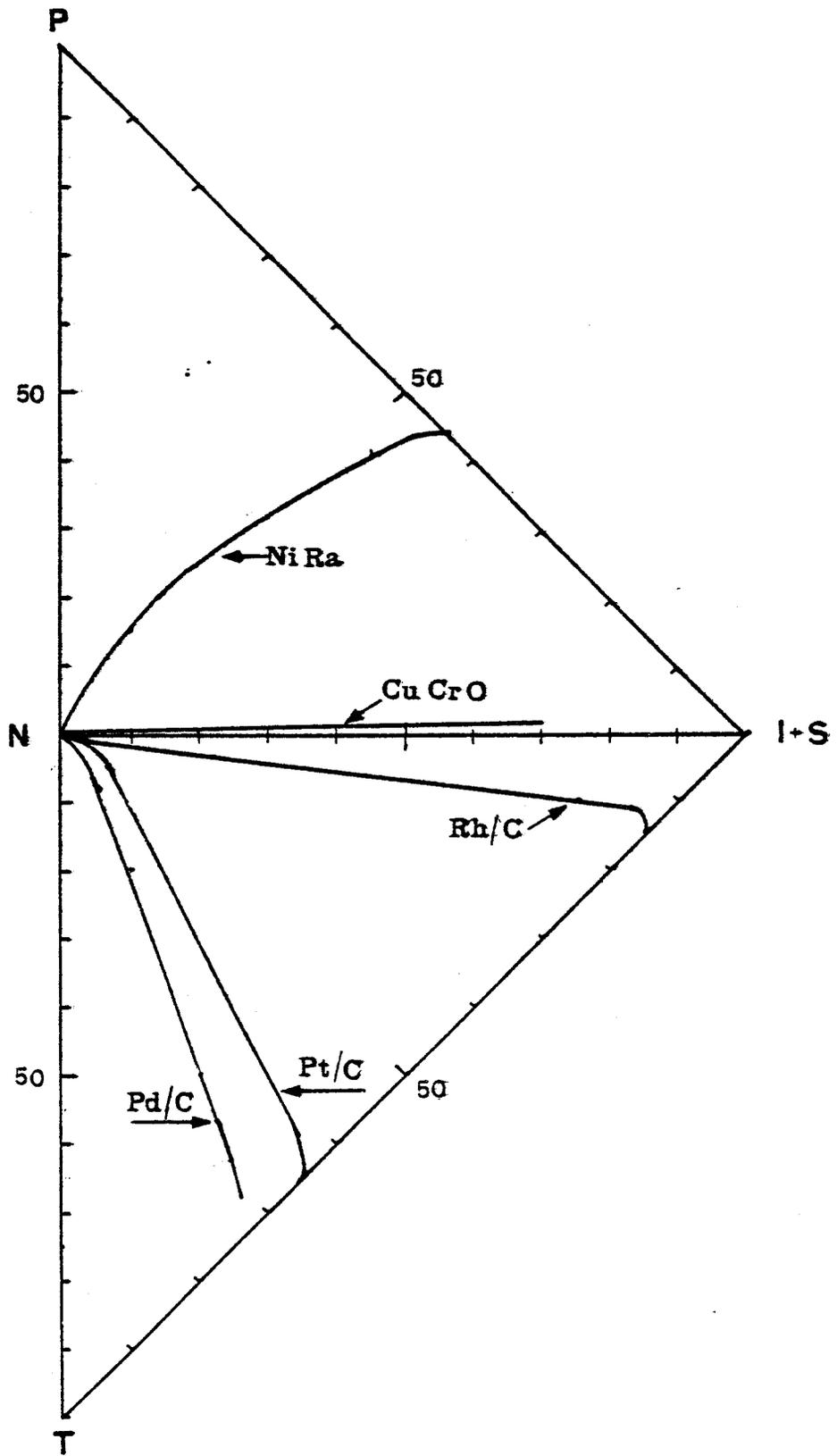
Remarque : L'activité du catalyseur Pd/C au cours du tracé de la trajectoire B s'est avérée plus forte que l'activité mesurée au cours de la trajectoire A. Comme on ne saurait conclure sur un si faible indice à un ordre négatif par rapport au nitrile, nous interprétons ce phénomène par la sensibilité du palladium à certains poisons introduits par le nitrile.



HYDROGENATION D'UN MELANGE IMINE-NITRILE SUR Pd/C

FIGURE 19





BUS
L1112

FIGURE 20

VIII - DISCUSSION ET CONCLUSION -

Les résultats exposés dans ce chapitre sont obtenus dans des conditions expérimentales strictement normalisées qui autorisent la comparaison directe des propriétés des différents catalyseurs.

La seule propriété pour laquelle des comparaisons seraient hasardeuses est l'activité du catalyseur qui ne dépend pas seulement de la nature du métal, mais de bien d'autres paramètres tels que la dispersion sur le support, l'aire métallique exposée...

Les différences essentielles entre les catalyseurs étudiés se situent au niveau de leur sélectivité, c'est-à-dire de la nature des produits formés. La sélectivité dépend de beaucoup de paramètres :

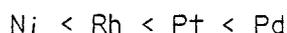
- La concentration du substrat joue en faveur des réactions de condensation et favorise la formation d'amines de classe élevée.
- La nature du support intervient comme le montre la comparaison du platine sur silice et du platine sur charbon.
- D'importants effets de solvant ont par ailleurs été notés dans la littérature⁵.
- Et enfin, la sélectivité varie avec le taux de conversion. C'est cet effet qui est mis en évidence dans le diagramme triangulaire indépendant du temps $N\Sigma P$ ou $N\Sigma T$.

A ce point de vue, le résultat le plus remarquable est qu'en pratique jamais nous n'observons simultanément les trois classes d'amines :

- sur nickel de Raney, par exemple, on observe la formation d'amine primaire sans la moindre trace de tertiaire
- sur les autres métaux (Rh, Pt, Pd), l'amine tertiaire est présente mais l'amine primaire ne dépasse jamais 1% des produits.

Cette circonstance particulièrement favorable nous dispense d'avoir à traiter des mélanges quaternaires qui seraient représentés dans des diagrammes N, Σ, P, T à trois dimensions. Toute trajectoire réactionnelle se situe sur la face $N\Sigma P$ ou $N\Sigma T$ du diagramme spatial (ou, en toute rigueur, en est très proche).

Nous pouvons regrouper nos résultats dans la figure (20). La tendance à la condensation s'ordonne suivant :



ce qui est conforme aux données de RYLANDER et HASBROUCK¹⁹ pour l'hydrogénation du valéronitrile.

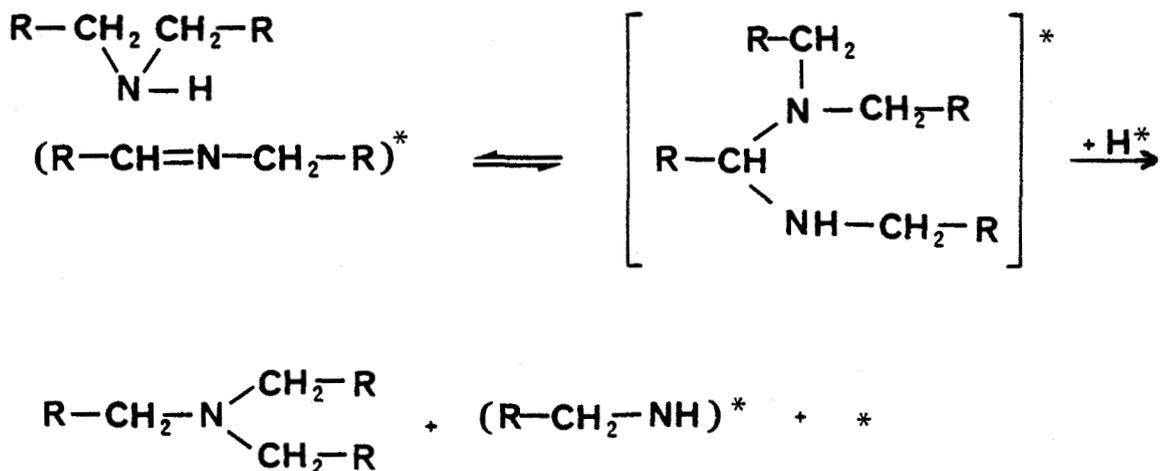
Le chromite de cuivre présente un comportement tout à fait original qui le situe à la charnière entre le nickel et le rhodium sur l'axe NΣ. S'il n'était son activité médiocre et sa tendance à provoquer la polymérisation de l'imine, le chromite de cuivre serait le catalyseur le plus recommandable pour hydrogéner sélectivement les nitriles aliphatiques en amine secondaire.

On remarque aussi que, plus il se forme d'amine tertiaire (Rh, Pt, Pd), moins on voit d'imine N substituée intermédiaire. Sur rhodium, l'imine I atteint encore un maximum de 10%, elle n'est plus qu'à peine décelable sur Pt et Pd qui sont les catalyseurs les plus "tertiarisants".

Nous avons pu montrer que l'absence d'imine peut s'interpréter cinétiquement par sa disparition nettement prioritaire sur celle du nitrile. Il s'agit sans doute d'un effet de compétition sur la surface métallique.

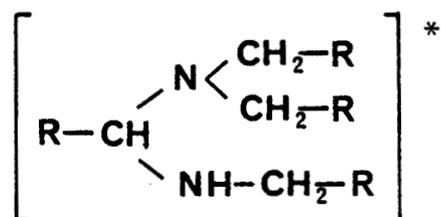
Reportons-nous à la figure (19) : pendant l'hydrogénation de l'imine (éviction du nitrile), on note une phase de formation accélérée d'amine tertiaire T. Cette phase correspond à la présence simultanée d'imine I 10-10 non consommée et d'amine secondaire S 10-10 déjà formée. Lorsque l'imine, presque totalement disparue, n'existe plus qu'à l'état quasi stationnaire, la vitesse de formation de l'amine tertiaire dépend alors de l'hydrogénation (très lente) du nitrile.

Il ne fait pas de doute que, bien qu'il puisse exister d'autres voies de tertiarisation, l'un des plus importantes est :



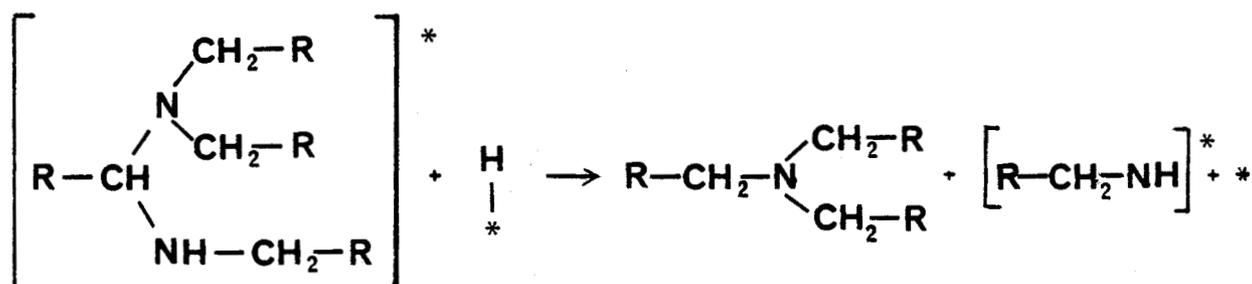
Nous savons (voir Chapitre I) que sans catalyseur un mélange I + S est inerte. Le symbole (*) rappelle, sans préjuger de la nature exacte des liaisons adsorbat-catalyseur, la nécessité de l'adsorption des espèces actives.

L'intermédiaire de tertiariation que nous proposons est une gemdiamine



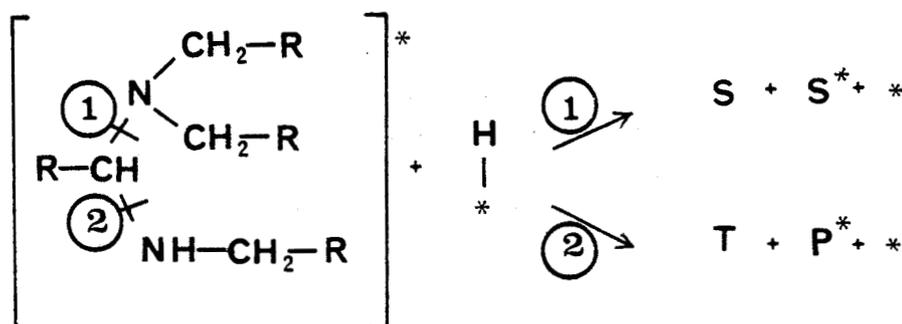
adsorbée. C'est transposé au stade de la tertiariation d'espèces secondaires, l'intermédiaire invoqué par VON BRAUN² pour expliquer la secondarisation des espèces primaires.

Cet intermédiaire ne peut évoluer vers l'amine tertiaire que par coupure hydrogénante d'une liaison C-N :



Nous discuterons plus loin du sort du fragment primaire (NH-CH₂-R)* qui n'apparaît pas dans les produits parce qu'il reste adsorbé.

Le pouvoir hydrogénéolysant du catalyseur vis-à-vis des liaisons C-N conditionne d'une certaine manière la formation d'amine tertiaire T. Il faut cependant se méfier de toute tentation de relier le "caractère hydrogénéolysant" et le "caractère tertiariant" d'un catalyseur sans considérer la sélectivité des deux coupures possibles (1) et (2).



On retrouve cette notion de coupure hydrogénante de la liaison C-N dans la production de n Décane que nous observons sur platine.

Dans une revue consacrée à la coupure hydrogénante de la liaison C-N des amines, BOND²⁰ met en évidence le caractère hydrogénolysant du platine qui produit des alcanes. Le mécanisme proposé par BOND met en concurrence l'hydrogénolyse de C-N et la transalkylation des amines au niveau d'espèces adsorbées qui sont des amines plus ou moins déshydrogénées. Ces mêmes espèces peuvent être aussi bien considérées comme des intermédiaires de l'hydrogénation de nitrile ou d'imine.

La tertiarisation des espèces secondaires I ou S ne s'accompagne apparemment pas de formation d'espèces primaires selon la stoechiométrie simple $2 S \rightarrow T + P$. Il est donc nécessaire de recourir à une stoechiométrie globale du type $3 S \rightarrow 2 T + NH_3$. Il est évident qu'une stoechiométrie aussi complexe cache un mécanisme réactionnel à étapes multiples parmi lesquelles on retrouvera les réactions de condensation-élimination (échange de groupes alkyle) et les réactions de coupure hydrogénante des liaisons C-N.

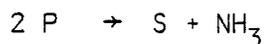
C'est notamment à une étude de la tertiarisation des espèces secondaires que nous consacrons le chapitre suivant.

CHAPITRE III

RÉACTIONS DE TERTIARISATION SUR Pd/C

I - INTRODUCTION -

Les réactions de transalkylation :

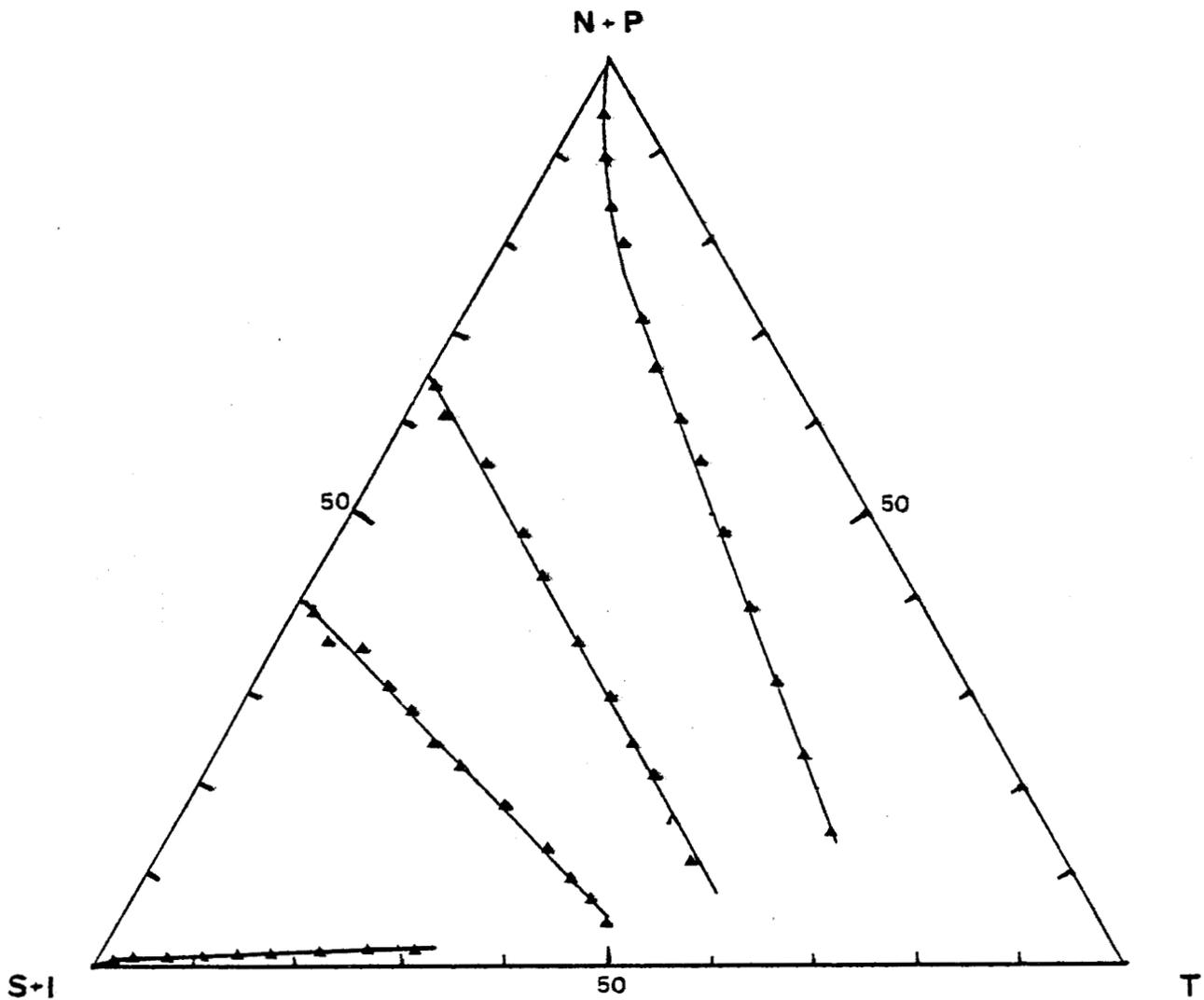


sont inséparables des réactions d'hydrogénation des nitriles et sont par ailleurs compliquées par les réactions d'échange de chaînes.

L'objet du présent chapitre est de présenter l'étude de la réaction de tertiarisation que nous abordons sous deux angles :

- formation d'amine tertiaire durant l'hydrogénation d'un nitrile,
- formation d'amine tertiaire dans les conditions d'hydrogénation, mais au départ d'amines secondaires.

Pour cette étude, nous avons retenu le catalyseur palladium sur charbon pour sa très bonne sélectivité en amine tertiaire et parce que, contrairement au platine, il ne provoque pas d'hydrogénolyse en alcanes.



HYDROGENATION DE MELANGES (N+S) SUR Pd C



FIGURE 21

II - HYDROGÉNATION D'UN NITRILE EN PRÉSENCE D'AMINE SECONDAIRE -

Le nitrile peut être hydrogéné en présence de l'amine secondaire de la même série (mélange décane-nitrile/didécylamine), c'est ce que nous appelons une hydrogénation en série isologue.

Il peut aussi être hydrogéné en présence d'une amine secondaire étrangère (par exemple : mélange dodécane-nitrile/didécylamine), c'est ce que nous appelons hydrogénation croisée. La technique des hydrogénations croisées est un moyen simple pour introduire une "marque" analytique permettant d'identifier l'origine des chaînes carbonées, matériaux constitutifs des produits tertiaires.

A - HYDROGENATION EN SERIE ISOLOGUE N 10 + S 10-10 -

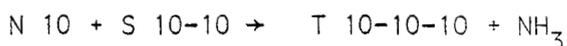
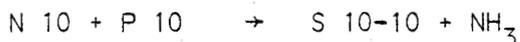
Plusieurs mélanges décane-nitrile/didécylamine en solution dans la trans décaline, en concentration constante de 1,3 chaînes alkyle par litre* sont hydrogénés sur Pd/C dans les conditions habituelles :

- température : 130°C
- pression totale : 1 atm.
- proportion de catalyseur constante

Les trajectoires réactionnelles correspondantes sont réunies dans le diagramme (21). Les sommets du triangle représentent respectivement les espèces primaires (nitrile plus les traces d'amine primaire, maximum 2% au départ d'amine secondaire pure), les espèces secondaires (didécylamine et imine N alcoylée toujours inférieure à 0,5%) et tertiaire.

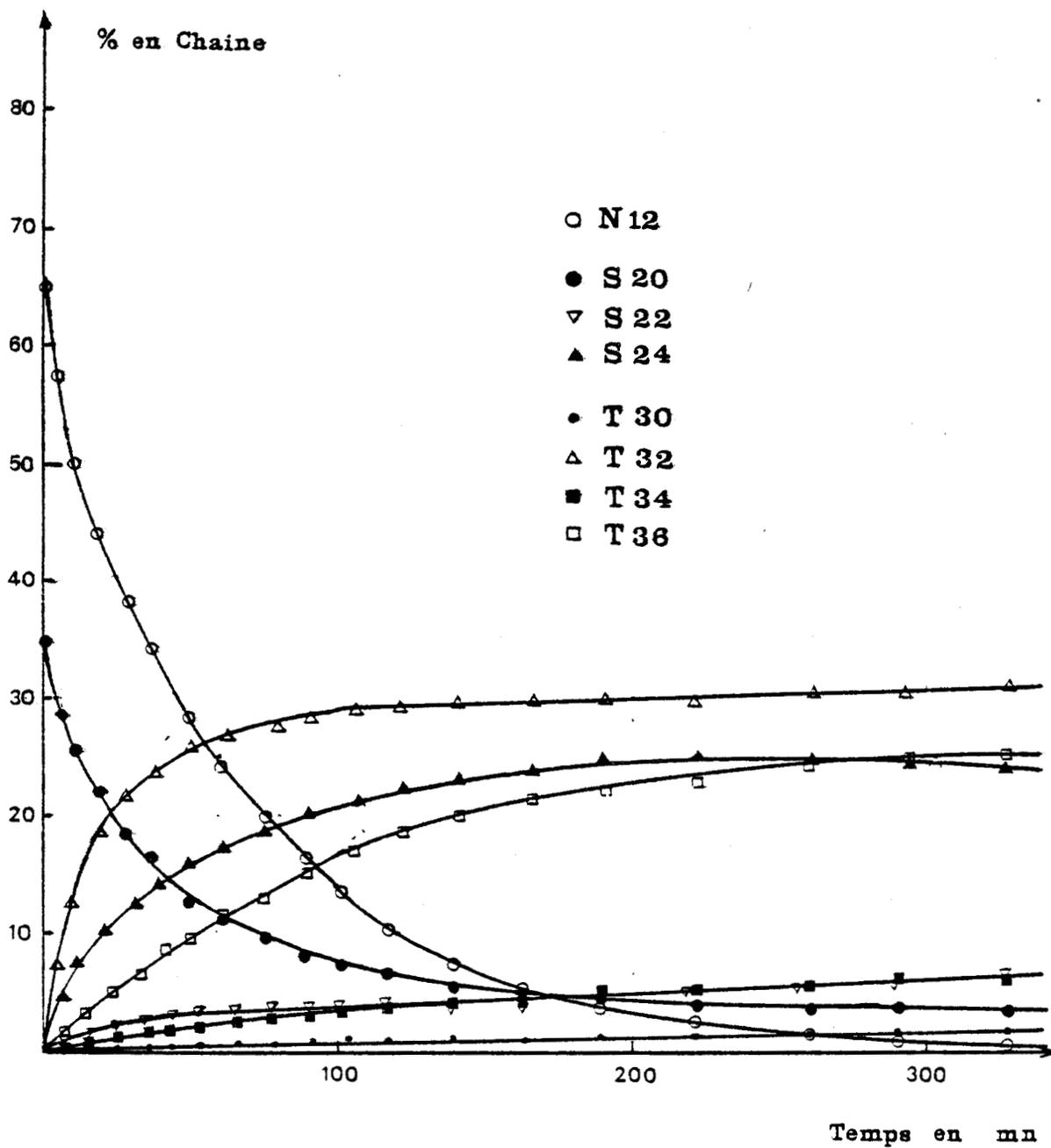
On peut comparer ce diagramme à celui présenté par LASPEYRES⁶ et relatif à l'hydrogénation du même nitrile, dans des conditions similaires mais sur nickel de Raney et en présence d'amine primaire cette fois.

Qualitativement, ces deux diagrammes sont identiques. Représentés sous la même forme, les deux réactions :



présentent de fortes analogies : la présence initiale d'amine (primaire ou secondaire) favorise les réactions de condensation en vue de la formation de l'amine.

* Une concentration constante en "chaînes" correspond ici à une concentration molaire globale variable.



HYDROGENATION D'UN MELANGE DODECANE +
DIDECYLAMINE SUR Pa/C

FIGURE 22



de classe supérieure (secondaire ou tertiaire). Cet effet est encore plus précis dans le cas des hydrogénations croisées.

B - HYDROGENATION CROISEE N 12 + S 10-10 -

Un mélange dodécane nitrile (65% en chaîne) et didécylamine (35%) est hydrogéné dans les mêmes conditions que les mélanges précédents. L'évolution du mélange (8 corps au total) est représentée en fonction du temps sur la figure (22).

L'amine secondaire introduite initialement (S 10-10) apparaît comme un réactif, l'amine provenant du nitrile (S 12-12) est par contre un produit de la réaction. Si on tient compte, de plus, de l'amine secondaire mixte qui se forme en faibles proportions (maximum 6%), l'ensemble des amines secondaires reste stationnaire comme le montrait déjà le diagramme précédent (mélange 63%-37% en série isologue). Pour de tels mélanges, l'amine secondaire en proportions constantes n'est que le résultat d'une balance entre sa formation et sa consommation.

Les chaînes alkyles, que nous distinguons par leur origine en notant :

N : chaîne C 12 provenant du nitrile N 12

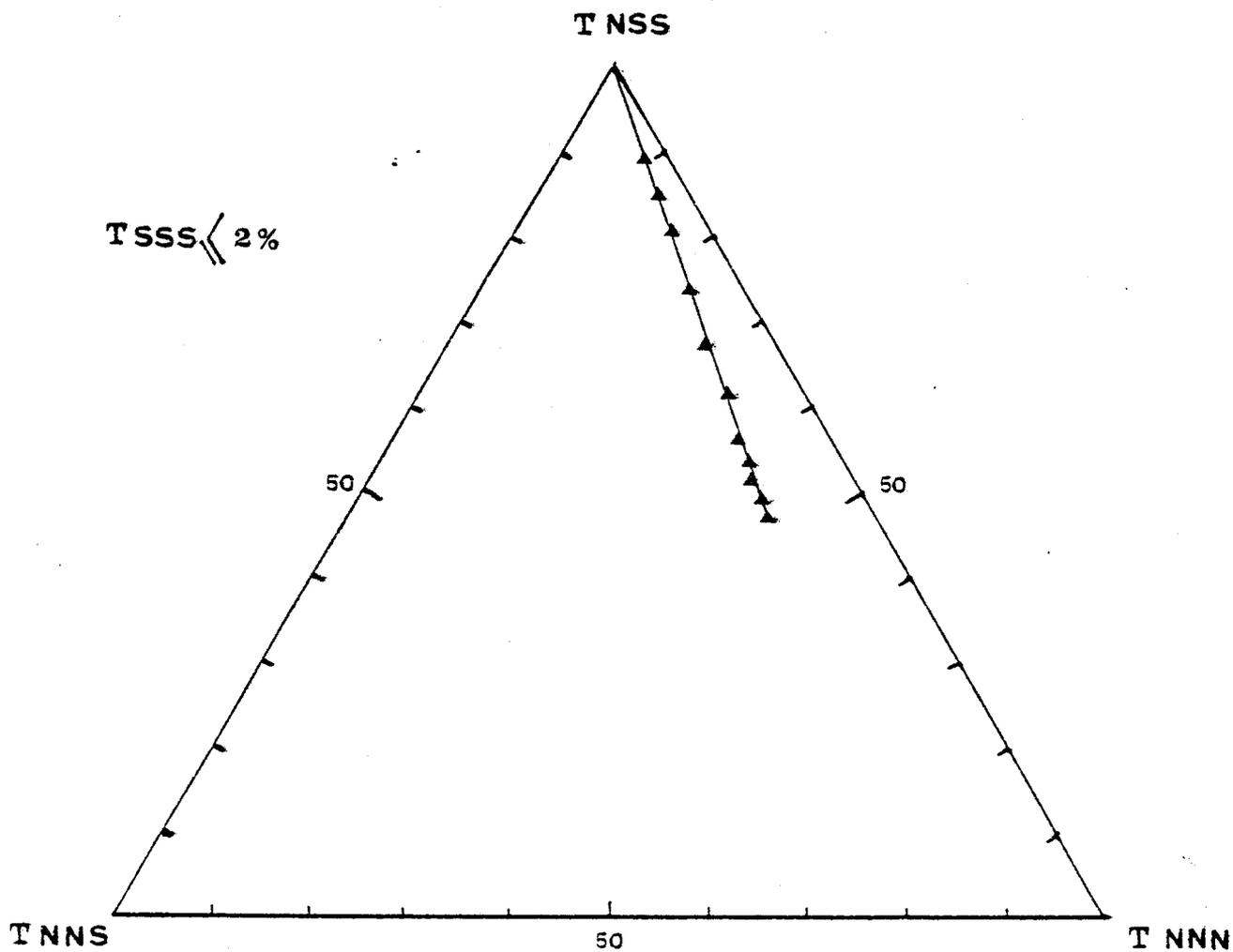
S : chaîne C 10 provenant de l'amine S 10-10

s'incorporent dans les amines tertiaires à des vitesses différentes suivant leur provenance. L'amine tertiaire de formation prédominante est l'amine T 10-10-12 autrement dit TSSN, provenant de la condensation d'une chaîne ex nitrile et de deux chaînes ex amine S (soit une molécule S). Vient ensuite l'amine T 12-12-12 (T NNN) provenant intégralement du nitrile.

L'amine T 12-12-10 (deux chaînes nitrile plus une demi-molécule de S 10-10, ou une chaîne nitrile plus une molécule de S 10-12) plafonne à 6-7%. Enfin, la quatrième espèce : T 10-10-10, qui proviendrait uniquement de S 10-10 initiale, n'apparaît que très lentement (pas plus de 2% au bout de 6 heures).

Le mélange des quatre amines tertiaires se résume donc en pratique à un mélange ternaire si on exclut les traces de T SSS. Ce qui nous permet, avec une bonne approximation, le tracé d'un diagramme triangulaire plan (figure 23).

Au cours de la réaction, les espèces tertiaires formées évoluent à partir d'un point initial qui s'extrapole exactement au sommet T NSS. La première molécule d'amine tertiaire qui est produite, résulte donc de la condensation d'une molécule d'amine S 10-10 présente initialement dans le milieu avec une espèce dérivant du nitrile.



HYDROGENATION DE N12-S2020 : % T32 + T34 + T36 = 100



FIGURE 23

A ce point de vue, le mécanisme de la formation des amines tertiaires au cours de l'hydrogénation du nitrile sur Pd présente une similitude remarquable avec la formation des amines secondaires sur Nickel de Raney, telle que l'a décrite LASPEYRES⁹.

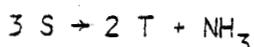
On remarquera enfin que, durant la phase d'hydrogénation du nitrile, les amines secondaires n'ont que peu tendance à échanger leurs chaînes puisqu'il se forme que très peu d'amine mixte S 10-12.

Le paragraphe suivant montrera que l'évolution du mélange ne s'arrête pas avec la disparition du nitrile, mais se poursuit très lentement en direction de la tertiarisation complète.

III - TRANSALKYLATION DES AMINES SECONDAIRES -

Le mécanisme de la formation des amines tertiaires au cours de l'hydrogénation d'un nitrile sur Palladium est, comme nous venons de le voir, lié à la condensation d'amines secondaires sur des espèces "primaires" dérivant du nitrile.

Or, après disparition totale du nitrile ou en absence de nitrile initial, les amines secondaires continuent d'évoluer en donnant des amines tertiaires et de l'ammoniac avec une cinétique beaucoup plus lente et selon une stoechiométrie globale :



qui ne fait pas apparaître d'espèces primaires et qui est sans nul doute très éloignée des processus réactionnels élémentaires.

Nous étudions, dans ce paragraphe, la transalkylation des amines secondaires. L'exemple étudié est une transalkylation "croisée" :

Didécylamine	54% en chaîne
Didodécylamine	46% en chaîne

Toutes nos conditions opératoires sont les mêmes que celles des hydrogénations nitriles.

La première caractéristique de ces réactions est leur extrême lenteur comparée à la vitesse d'hydrogénation du nitrile. Il faut souvent attendre plusieurs dizaines d'heures pour obtenir une évolution significative du mélange. Les amines primaires ne dépassent jamais 2% du mélange global, on note cependant leur présence constante.

On assiste simultanément à :

- l'échange des chaînes entre les amines secondaires,
- la réaction de tertiarisation,
- l'évolution de la distribution de chaînes C 10 et C 12 dans les amines tertiaires.

A - ANALYSE DES MELANGES AMINES SECONDAIRES ET TERTIAIRES -

Les amines tertiaires d'élution très lente nous ont obligés à mettre au point une technique chromatographique en programmation de température. Lors d'un transalkylation croisée, comme celle que nous exposons ici, nous avons à prendre en compte 7 composés principaux :

AMINES SECONDAIRES	S 10-10 (S 20) S 10-12 (S 22) S 12-12 (S 24)		SUBSTRATS DE DEPART
AMINES TERTIAIRES	T 10-10-10 (T 30) T 10-10-12 (T 32) T 10-12-12 (T 34) T 12-12-12 (T 36)		

auxquels s'ajoutent en faibles quantités d'autres corps tels que : imines I, amines primaires P. Chacune de ces espèces est affectée d'un coefficient d'éta-lonnage (voir Partie Expérimentale).

Pour être autorisé à tirer des conclusions d'une telle manipulation et en particulier pour tirer argument de la répartition des chaînes C 10 et C 12 entre les différentes espèces, nous devons tout d'abord nous assurer que nos conditions de chromatographie (analyse proprement dite et calculs d'exploitation) nous garantissent la conservation simultanée des chaînes C 10 et des chaînes C 12.

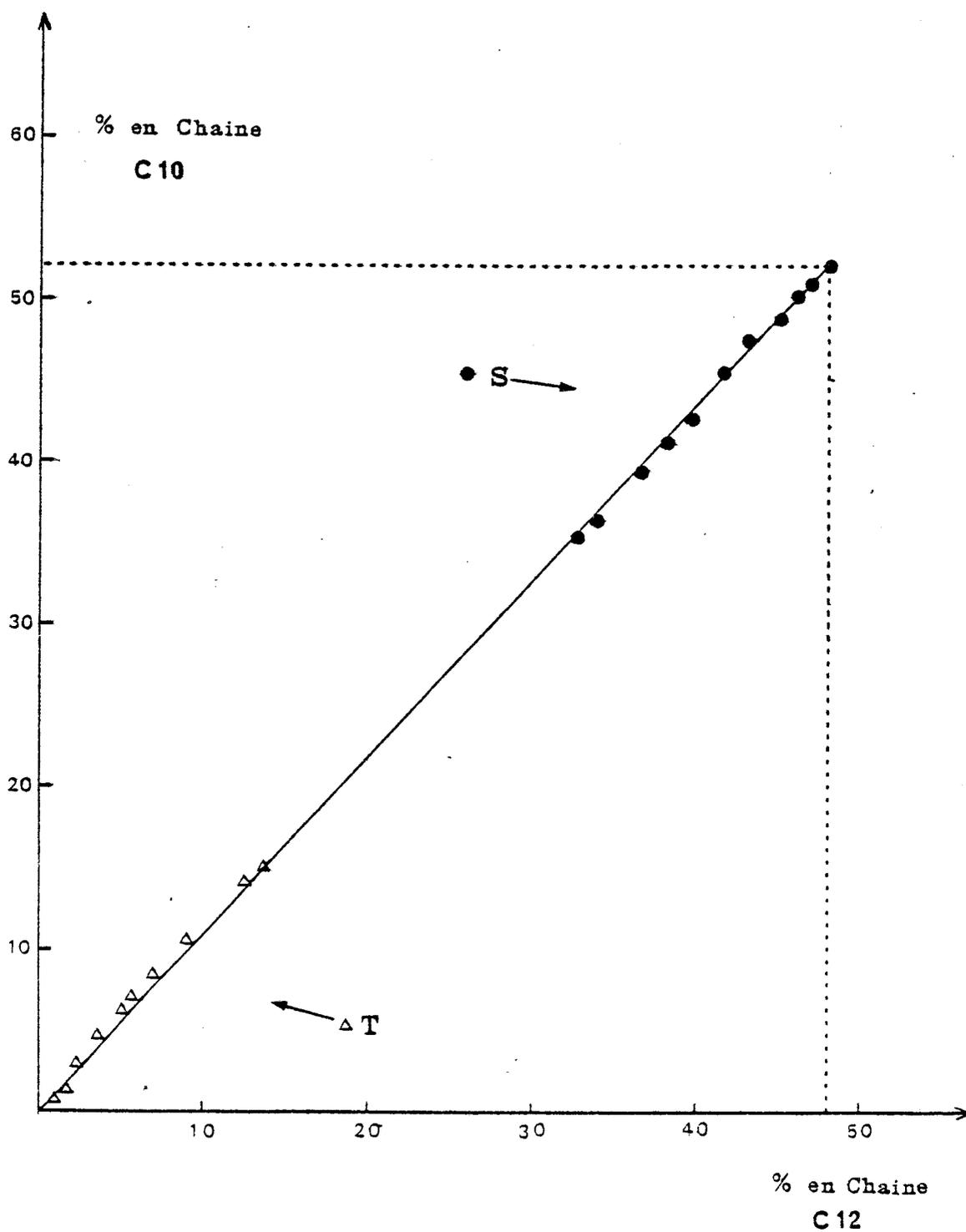
Sur la figure (24) on porte sur un même graphique :

- % en chaînes C 10 en fonction de % en chaînes C 12 dans les amines tertiaires :

$$(T 30 + \frac{2}{3} T 32 + \frac{1}{3} T 34) = f(\frac{1}{3} T 32 + \frac{2}{3} T 34 + T 36)$$

- % en chaînes C 10 en fonction de % en chaînes C 12 dans les amines secondaires :

$$(S 20 + \frac{1}{2} S 22) = f(\frac{1}{2} S 22 + S 24)$$



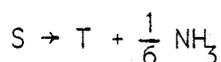
REPARTITION DES CHAINES C10 ET C12 DANS
LES AMINES SECONDAIRES ET TERTIAIRES

FIGURE 24

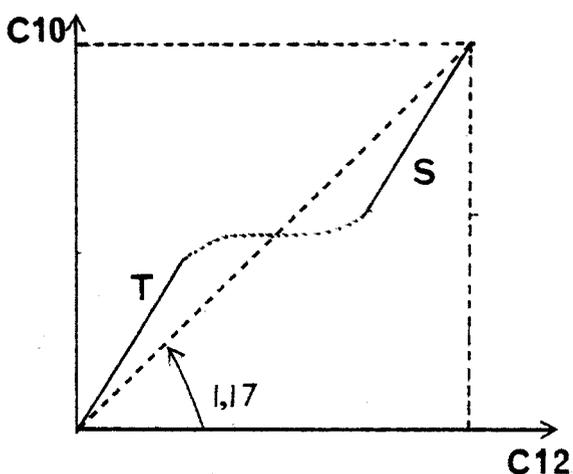
L'ensemble des points s'aligne correctement sur une droite unique de pente 1,17 qui est le rapport S 20/S 24 de départ.

Ce diagramme montre deux choses :

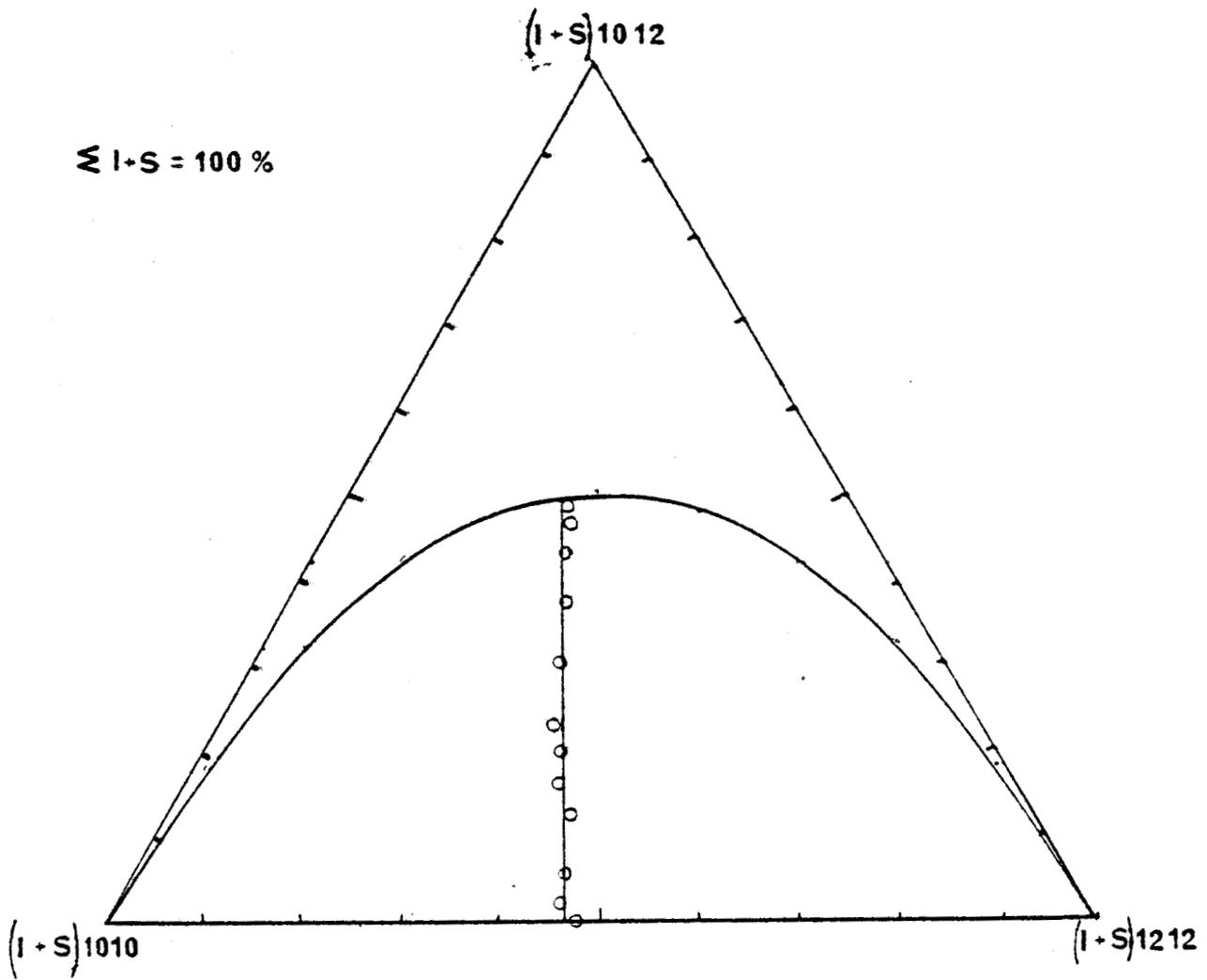
- La justesse de nos analyses, puisque chaque chaîne alkyle qui disparaît des amines secondaires, se retrouve dans l'ensemble des amines tertiaires. Cette constatation vérifie a posteriori la cohérence de notre jeu de coefficients d'étalonnage et illustre la stoechiométrie de la réaction de tertiarisation exprimée "en chaîne" :



- L'identité de la réactivité des chaînes C 10 et des chaînes C 12 : supposons que les chaînes C 10 soient beaucoup plus réactives que les chaînes C 12 ; les chaînes C 10 s'accumulent dans les amines tertiaires dont la composition C 10/ C 12 sera supérieure à 1,17 et inversement le rapport C 10/C 12 sera déficitaire dans les amines secondaires. Cette remarque est illustrée par la figure ci-dessous :



La figure (24) montre que l'on est loin de ce cas, bien qu'une faible tendance à l'accumulation des chaînes C 10 dans les amines tertiaires se fait jour, à la limite de la dispersion expérimentale d'ailleurs. Réactivité un peu plus grande de S 20 ? Surévaluation chromatographique aux bas pourcentages ? Nous tiendrons compte de cette remarque plus loin.



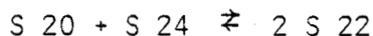
REPARTITION INTERNE DANS LES ESPECES (I+S)



FIGURE 25

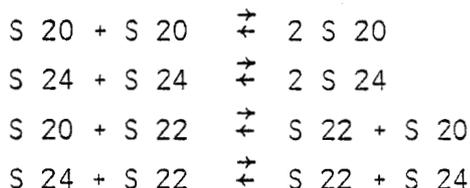
B - ECHANGE DE CHAINES ENTRE AMINES SECONDAIRES -

Au départ d'un mélange S 20/S 24, on voit apparaître de l'amine secondaire mixte S 22 :



Rappelons (voir paragraphe précédent) que l'apparition d'amine mixte restait très limitée lors de l'hydrogénation croisée de mélanges (N+S).

Il est clair que, parallèlement à cette réaction, se déroulent à des vitesses comparables les réactions à bilan stochiométrique nul :



On peut donc parler globalement d'une réaction de "secondarisation" des amines secondaires dont nous comparerons la vitesse à celle de la "tertiarisation" de ces mêmes amines.

Nous nous intéressons pour l'instant à la distribution des chaînes C 10 et C 12 entre les trois amines secondaires. Le diagramme triangulaire de la figure (25) montre la trajectoire du point représentatif du mélange ramené à 100% des amines secondaires (auxquelles on a cumulé les traces d'imines correspondantes). Cette trajectoire est une verticale, ce qui traduit (propriété géométrique du triangle équilatéral) que le rapport :

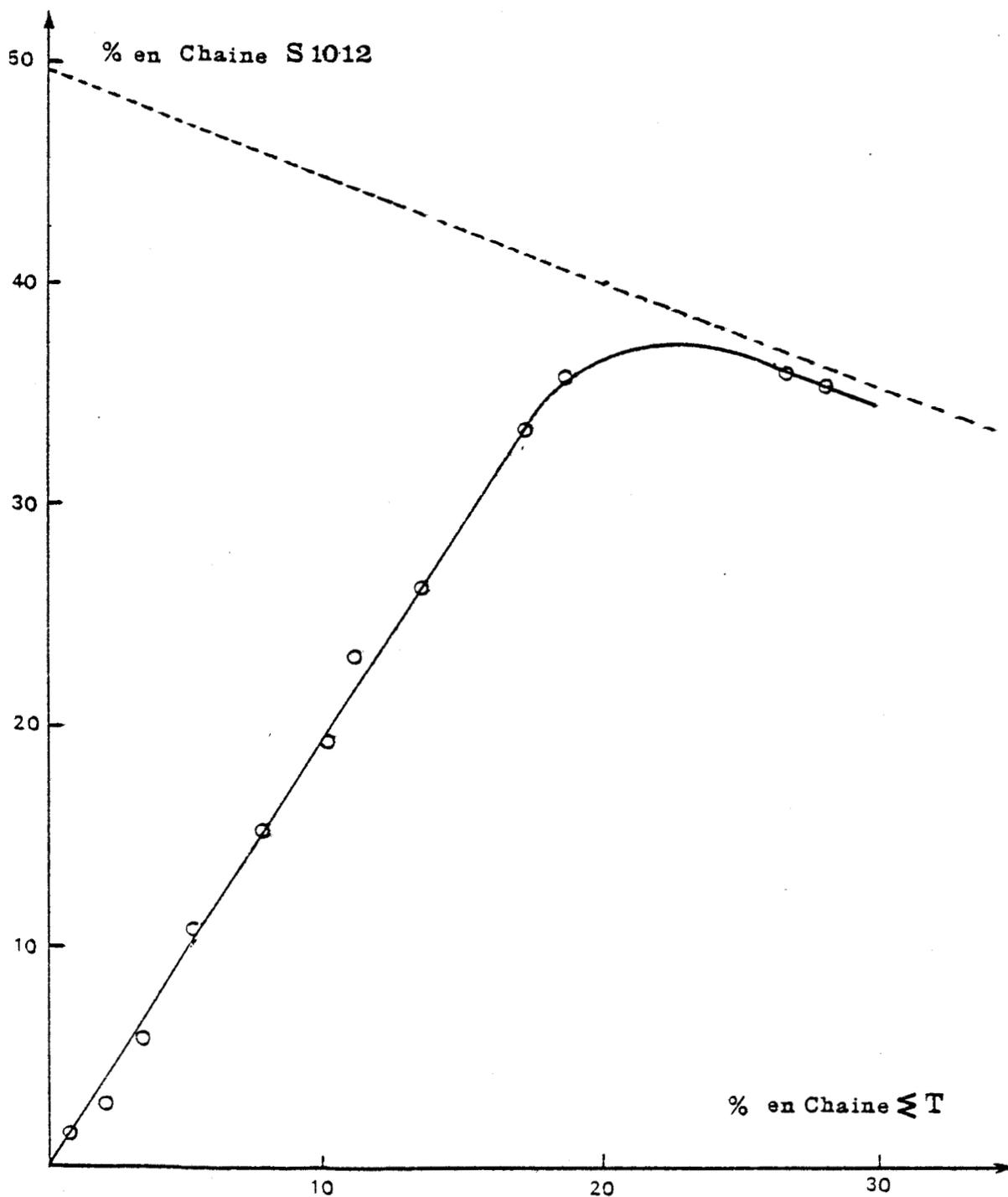
$$\frac{\% C\ 10\ \text{dans l'ensemble des } S}{\% C\ 12\ \text{dans l'ensemble des } S} = Cte = 1,17$$

C'est une autre manière d'exprimer que les chaînes C 10 et C 12 "tertiarisent" à la même vitesse (voir paragraphe précédent). Le mélange des amines secondaires ne tend pas à s'enrichir relativement en l'une ou l'autre des chaînes C 10 et C 12. Tout en gardant sa composition interne C 10/C 12 constante, le mélange des amines secondaires évolue vers une répartition statistique, prévue par la règle des coefficients du binôme :

$$S\ 10-10 = \frac{1,17^2}{(1 + 1,17)^2} = 0,291$$

$$S\ 10-12 = \frac{1 \times 1,17}{(1 + 1,17)^2} = 0,497$$

$$S\ 12-12 = \frac{1^2}{(1 + 1,17)^2} = 0,212$$



PRODUCTION DE L'AMINE MIXTE EN FONCTION
DE LA PRODUCTION DES AMINES TERTIAIRES



FIGURE 26

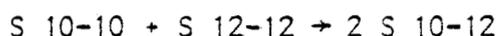
Le point le plus élevé, observé sur la trajectoire, se situe bien sur la parabole statistique définie par LASPEYRES.

C - VITESSES COMPAREES DE SECONDARISATION ET TERTIARISATION

La tertiarisation d'une amine secondaire est la réaction :



La "secondarisation" d'une amine secondaire est une réaction qui passe le plus souvent inaperçue et qui n'est révélée que par la réaction d'échange :



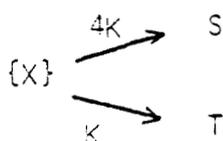
à laquelle s'ajoutent les échanges à bilan nul qu'il faut cependant compter dans le calcul de la vitesse globale de "secondarisation". Sur la figure (26) nous portons la formation de l'amine secondaire mixte S₁₀₋₁₂ en fonction de la formation globale (ΣT) des amines tertiaires. Ce diagramme nous permet de comparer les vitesses de "secondarisation" et de "tertiarisation". Nous limitons l'exploitation du diagramme à la zone linéaire initiale : le rapport $\frac{\% S_{10-12}}{\% \Sigma T}$ reste constant, voisin de 2 durant cette phase de la réaction.

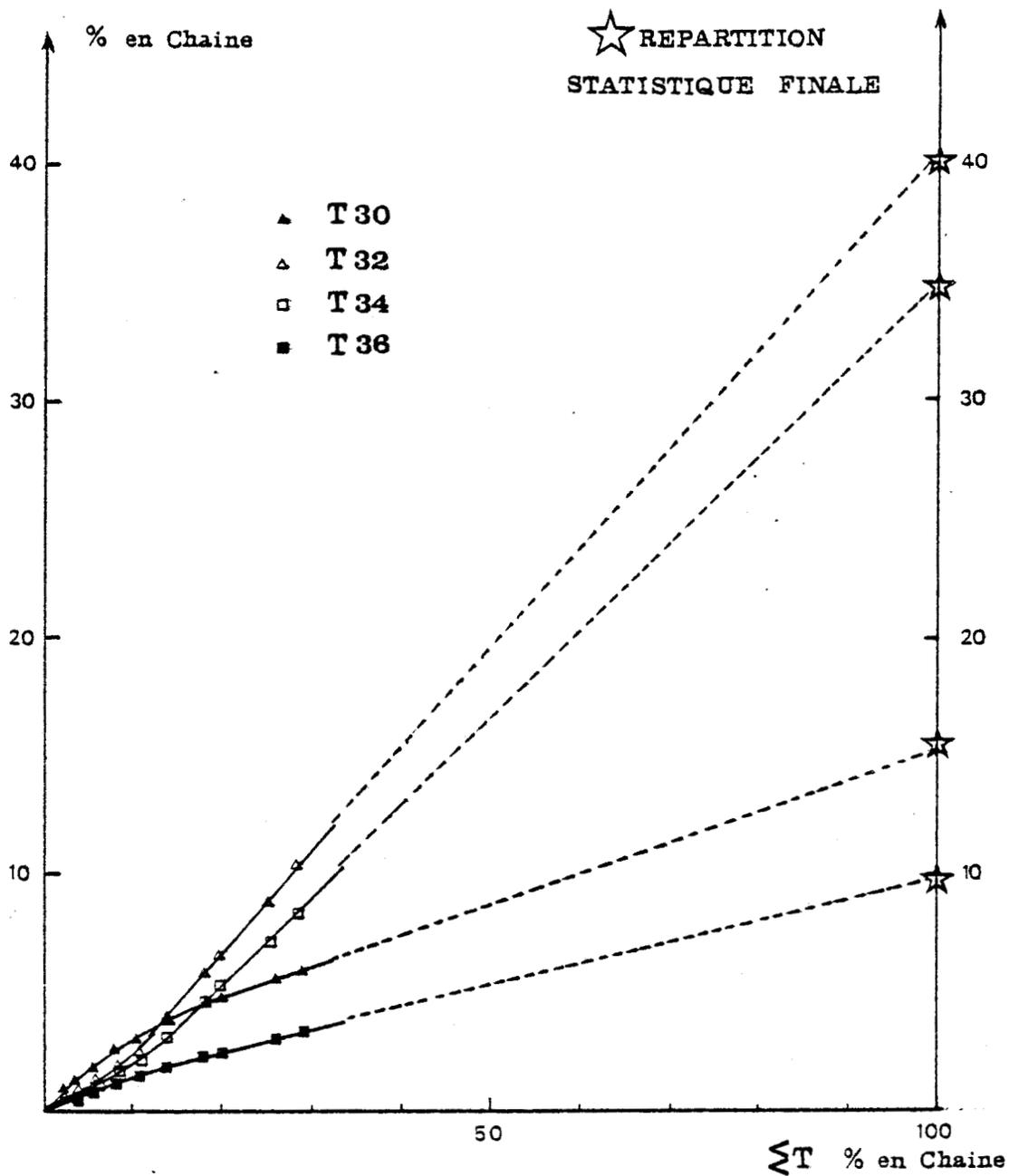
Quel que soit le mécanisme de formation de l'amine secondaire mixte S₁₀₋₁₂, elle ne peut résulter initialement que de la rencontre de S₁₀₋₁₀ (ou de fragments C₁₀) et de S₁₂₋₁₂ (ou de fragments C₁₂) à la surface du catalyseur. La probabilité de cette rencontre est comme le produit des abondances respectives des chaînes C₁₀ et C₁₂ dans le mélange initial. La formation de S₁₀₋₁₂ à t₀ est donc proportionnelle à $\frac{2 \times 1,17}{(1 + 1,17)^2} = 0,497$ alors que la vitesse initiale des réactions à bilan nul est proportionnelle à $\frac{1,17^2 + 1^2}{(1 + 1,17)^2} = 0,503$ (règle des coefficients du binôme).

La formation de S₁₀₋₁₂ ne révèle dans ce cas que la moitié de la vitesse globale de "secondarisation" des amines secondaires. Nous en concluons que :

$$\frac{\text{Vitesse } 3 S \rightarrow 3 S}{\text{Vitesse } 3 S \rightarrow 2 T} \cong 4$$

Contrairement à ce que l'on a observé durant l'hydrogénation croisée N₁₂ + S₁₀₋₁₀ (paragraphe précédent), on voit qu'ici l'échange de chaînes entre amines secondaires procède plus rapidement que la tertiarisation. La secondarisation et la tertiarisation sont des réactions parallèles nécessitant le passage par un intermédiaire commun :





EVOLUTION DE LA REPARTITION INTERNE DES
TERTIAIRES EN FONCTION DE LEUR PRODUCTION



FIGURE 27

D - REPARTITION DES CHAINES DANS LES AMINES TERTIAIRES -

Les amines tertiaires se bâtissent à partir des matériaux disponibles dans les substrats de départ, c'est-à-dire à partir des chaînes décyle et des chaînes dodécyle.

a) Distribution finale :

La réaction de tertiarisation étant très lente, nous n'en avons jamais atteint le terme. Nous estimons donc la distribution des chaînes par extrapolation dans le diagramme (27) qui représente les % en chaînes de chacune des amines tertiaires en fonction de ΣT, somme des amines tertiaires en % (ou encore taux de tertiarisation).

Malgré toute la subjectivité d'une telle extrapolation, il est clair que les amines tertiaires, dès les taux de tertiarisation de 20 à 30%, ne peuvent plus évoluer que vers des valeurs très voisines de :

ΣT = 100	T 30 = 15,7%	(% en chaîne)
	T 32 = 40,2%	
	T 34 = 34,3%	
	T 36 = 9,8%	

qui sont les valeurs prévues pour une distribution purement statistique des chaînes alkyles.

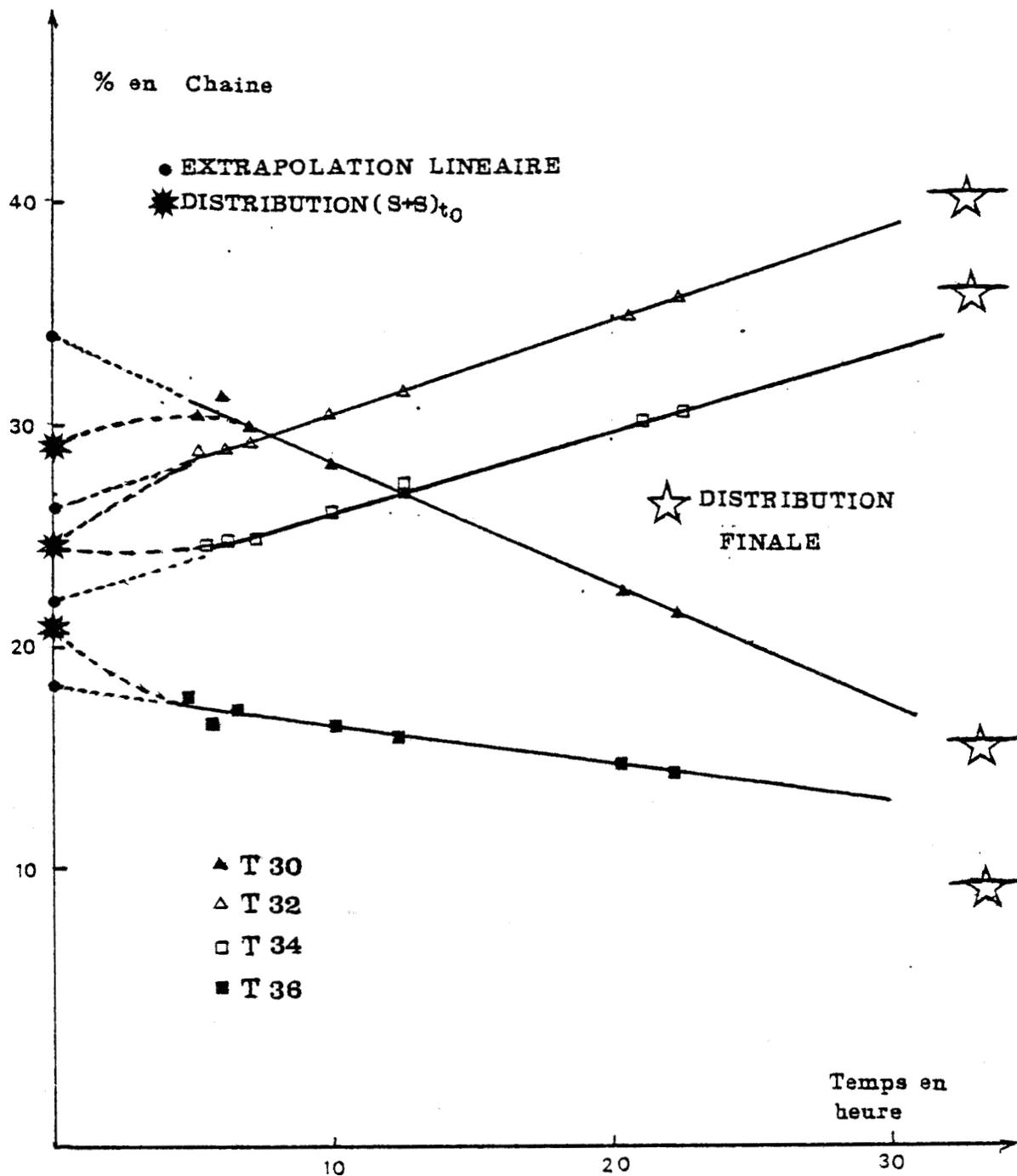
$$T_{30} : \frac{1,17^3}{(1 + 1,17)^3} = 0,157$$

$$T_{32} : \frac{3 \times 1,17^2}{(1 + 1,17)^3} = 0,402$$

$$T_{34} : \frac{3 \times 1,17 \times 1^2}{(1 + 1,17)} = 0,343$$

$$T_{36} : \frac{1^3}{(1 + 1,17)} = 0,098$$

On retrouve ici la notion dont nous avons débattue lors de la discussion du Chapitre I : la réaction d'échange d'une chaîne C 10 contre une chaîne C 12 dans une amine tertiaire s'accompagne d'effets énergétiques négligeables. En conséquence, les chaînes se répartissent au hasard entre les 4 amines différentes. Ici encore, la différence C10-C12 joue uniquement le rôle de "marque" analytique.



EVOLUTION DE LA REPARTITION INTERNE DES
TERTIAIRES ($\Sigma T = 100\%$) EN FONCTION DU TEMPS



FIGURE 28

b) Distribution initiale :

L'examen du diagramme (27) montre, qu'initialement (et ceci est beaucoup plus sensible en fonction du temps qu'en fonction du taux de tertiari- sation), la répartition des chaînes dans les amines tertiaires est très différente de ce qu'elle est au point final. Il n'est qu'à regarder la T 30 produite initia- lement dans les proportions les plus abondantes et passant par la suite au troi- sième rang.

Pour mieux mettre en évidence la distribution des quatre amines tertiaires au début de leur formation, nous choisissons un nouveau type de re- présentation. Nous ramenons l'ensemble des amines tertiaires à 100% et repré- sentons la part de chacune d'elles en fonction du temps (Figure 28).

L'extrapolation au temps nul des quatre courbes obtenues (sen- siblement linéaires) doit être interprétée avec prudence étant donné le coeffi- cient d'amplification appliqué aux écarts expérimentaux.

Une extrapolation linéaire conduit à la distribution initiale suivante :

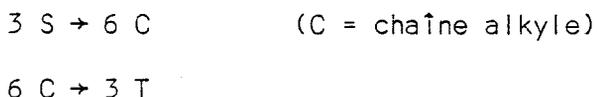
- T 30 = 33%
- T 32 = 27%
- T 34 = 22%
- T 36 = 18%

Pour justifier cette distribution, nous envisageons successive- ment plusieurs jeux d'hypothèses :

- α) Mécanisme par dissociation totale des amines secondaires.
- β) Rencontres de trois amines secondaires à la surface du cata- lyseur.
- γ) Rencontres de deux amines secondaires à la surface du cata- lyseur.

Mécanisme α : On suppose qu'une amine secondaire adsorbée est scindée en deux fragments (dont l'un comporte l'atome d'azote) et qu'en conséquence les chaînes alkyles reprennent pour un temps leur indépendance. Dans une étape ultérieure, trois de ces chaînes se recombinent au hasard pour former une amine tertiaire.

En faisant abstraction de la stoechiométrie de l'azote, la tertiarisa- tion peut se schématiser par :



Il est superflu de démontrer que, dans cette hypothèse, les amines tertiaires seraient formées d'emblée dans les proportions thermodynamiques finales.

$$(T\ 30)_0 = 15,7\%$$

$$(T\ 32)_0 = 40,2\%$$

$$(T\ 34)_0 = 34,3\%$$

$$(T\ 36)_0 = 9,8\%$$

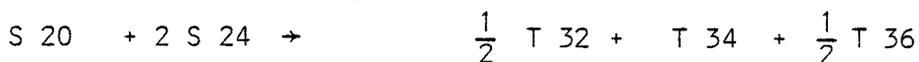
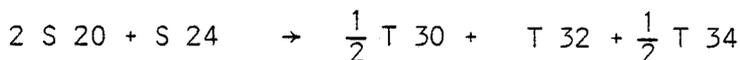
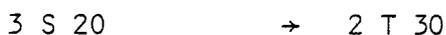
Les droites du diagramme (28) seraient des horizontales. Il est évident que le mécanisme α ne peut pas être retenu.

Mécanisme β : Il est peu vraisemblable a priori puisqu'il suppose la rencontre de trois molécules d'amines secondaires sur le même site catalytique ou sur des sites voisins.

Nous l'envisageons cependant puisque formellement c'est lui qui obéit le mieux à la stoechiométrie globale de la tertiarisation, dans laquelle n'apparaissent pas d'espèces primaires :



En détaillant les probabilités de rencontre entre les amines secondaires, on aboutit aux stoechiométries suivantes :



a et b étant les proportions respectives en chaînes C 10 et C 12 (rapport S 20/S 24 initial) les proportions prévues sont :

$$T\ 30 : a^3 + \frac{3}{4} a^2 b$$

$$T\ 32 : \frac{3}{2} a^2 b + \frac{3}{4} a b^2$$

$$T\ 34 : \frac{3}{4} a^2 b + \frac{3}{2} a b^2$$

$$T\ 36 : \frac{3}{4} a b^2 + b^3$$

Soit avec $a = 0,54$ et $b = 0,46$, on devrait trouver :

$$(T 30)_O = 25,8\%$$

$$(T 32)_O = 28,7\%$$

$$(T 34)_O = 27,2\%$$

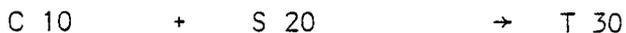
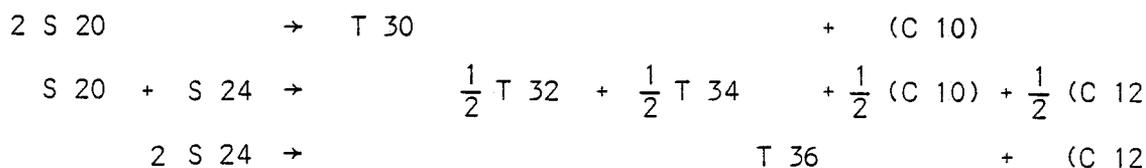
$$(T 36)_O = 18,3\%$$

Expérimentalement, compte tenu de l'incertitude introduite par la méthode d'extrapolation, on pourrait à la rigueur accorder quelque crédit au mécanisme β s'il n'était son invraisemblance à l'échelle microscopique.

Mécanisme γ : Deux amines secondaires se rencontrent à la surface du catalyseur et donnent naissance à une amine tertiaire. Il reste une chaîne alkyle non utilisée. Ce "résidu" primaire" reste adsorbé puisqu'il n'apparaît pas dans la phase fluide. Il réagira dans un deuxième temps avec une troisième molécule S pour former une deuxième molécule T et boucler le bilan stoechiométrique :



On détaille ci-après le sort des chaînes alkyles d'un mélange S 20, S 24 en faisant apparaître intermédiairement les résidus primaires C 10 et C 12 :



Les probabilités composées des deux étapes conduisent à la distribution :

$$\begin{aligned} T 30 &: a^2 \\ T 32 &: b a \\ T 34 &: a b \\ T 36 &: b^2 \end{aligned}$$

conforme aux coefficients du binôme $(a + b)^2$ à condition de distinguer les produits ba et ab qui symbolisent la dissymétrie T 10-10-12, T 10-12-12.

Avec le mécanisme γ , les contraintes stoechiométriques (coefficient 2/3 entre les amines tertiaires et secondaires) n'empêchent donc pas de traduire la tertiarisation par une succession de rencontres binaires.

Pour $a = 0,54$, $b = 0,46$, on peut prévoir la distribution initiale :

$$\begin{aligned} (T 30)_0 &= 29,1\% \\ (T 32)_0 &= 24,8\% \\ (T 34)_0 &= 24,8\% \\ (T 36)_0 &= 21,3\% \end{aligned}$$

L'écart entre cette statistique calculée et l'extrapolation linéaire des points expérimentaux n'est que de quelques %. On remarque que les espèces surestimées expérimentalement sont les espèces riches en chaînes C 10 (T 10-10-10, T 10-10-12). On a déjà signalé (paragraphe A) la légère tendance, d'origine probablement analytique, à la surestimation des chaînes C 10 dans les amines tertiaires aux bas taux de tertiarisation.

Le mécanisme γ est, des trois mécanismes généraux que nous avons envisagés, celui qui est tout à la fois le plus vraisemblable sur le plan microscopique et le plus conforme à la distribution initiale expérimentale des amines tertiaires.

IV - DISCUSSION - CONCLUSION -

La résolution analytique complète de mélanges comportant à la fois les trois amines secondaires, les quatre amines tertiaires et le cas échéant les nitriles correspondants aux squelettes Décane et Dodécane, fournit le moyen d'étudier la distribution des chaînes carbonées entre ces différentes espèces.

Différant entre elles par deux carbones qui jouent le rôle de "marque analytique", les chaînes Décyle et Dodécyle permettent d'identifier la provenance des matériaux qui participent à l'élaboration des différents produits de la réaction. La dissymétrie introduite par la "marque" est négligeable au plan thermodynamique.

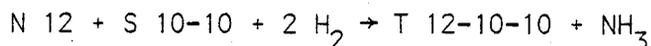
L'analogie remarquable entre les comportements des mélanges :



accrédite l'idée que l'alkylation de l'azote des amines résulte conformément au mécanisme de VON BRAUN d'une condensation de l'amine sur un intermédiaire d'hydrogénation du nitrile.

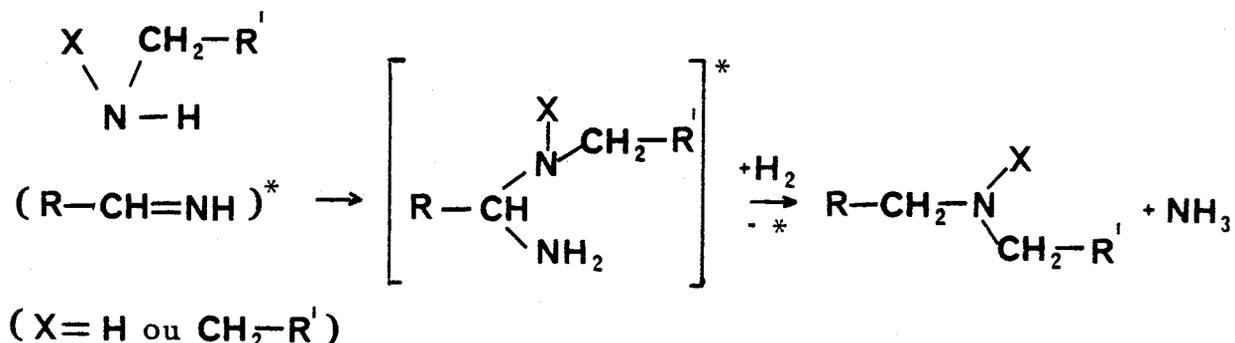
Les premières molécules d'amine secondaire formées proviennent pour une chaîne (C 12) du nitrile, pour l'autre chaîne (C 10) de l'amine étrangère introduite artificiellement dans le milieu.

Nous retrouvons, une étape plus loin, la même situation avec :

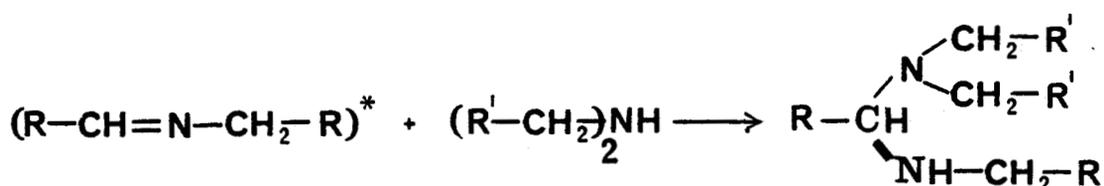
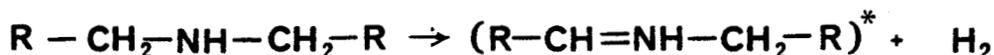


lors de l'hydrogénation de mélanges Décane nitrile et Didodécylamine : une seule chaîne alkyle provenant du nitrile (C 12) participe initialement à l'élaboration des amines tertiaires.

Ces deux résultats concordent si l'intermédiaire ex nitrile responsable des condensations est l'imine Y^* adsorbée :

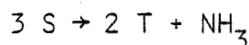


La transalkylation d'amines secondaires dans les conditions d'hydrogénation mais en l'absence de nitrile initial est très lente : le nitrile n'est plus là pour assurer, par l'hydrogénation partielle, la génération de l'espèce Y*. Les étapes de condensation font alors appel à l'imine N alkylée adsorbée (R-CH=N-CH₂-R)* générée par déshydrogénation d'un des substrats :

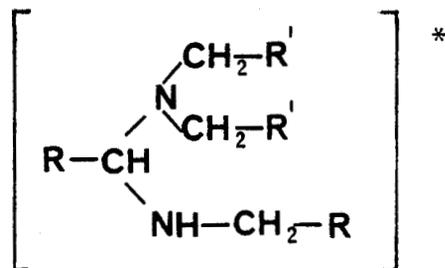


l'hydrogénolyse de la liaison CH=N de l'intermédiaire peut expliquer la formation d'amine tertiaire.

Le fragment primaire résultant n'est pas décelable analytiquement par ses produits de désorption. Il reste probablement adsorbé (sous forme Y*) avant de subir à son tour l'attaque d'une molécule d'amine secondaire. Cette manière de voir n'est en tout cas pas incompatible avec la distribution expérimentale initiale des amines tertiaires (mécanisme γ). Elle a de plus l'avantage de rendre compte d'une manière simple de la complexité de la stoechiométrie globale.



Il reste un point obscur : la formation d'amine secondaire mixte S 10-12 par croisement des amines symétriques S 10-10 et S 12-12. C'est une réaction rapide par rapport à la tertiarisation des mêmes substrats (environ 4 fois plus rapide). Elle ne peut pas s'expliquer par une simple hydrogénolyse de l'intermédiaire gem-diamine adsorbée :



Un mécanisme permettant le transfert d'un atome d'azote sur l'autre d'une des deux chaînes alkyle $R' - CH_2 -$ doit obligatoirement précéder l'hydrogénolyse.

Nous proposerons, lors de la discussion finale, une explication de ce dernier phénomène.

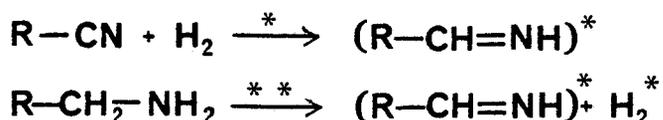
TROISIEME PARTIE

DISCUSSION GÉNÉRALE

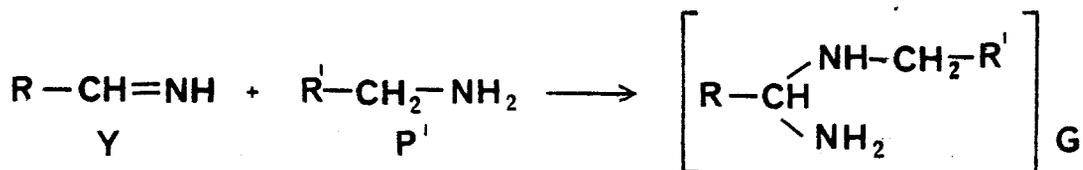
L'hydrogénation des nitriles s'accompagne toujours de réactions de condensation des produits.

Depuis VON BRAUN, aucun fait expérimental n'est venu infirmer l'hypothèse de l'addition de l'amine formée (primaire ou secondaire) sur un intermédiaire nitrile partiellement hydrogéné (imine Y ou imine substituée I) pour produire l'amine de classe supérieure (secondaire ou tertiaire).

Réciproquement, la transalkylation des amines s'explique bien par un mécanisme qui recoupe largement celui de l'hydrogénation des nitriles et qui n'en diffère que par l'étape de génération des espèces insaturées Y ou I :



La discussion du mécanisme global se centre donc sur les propriétés d'additivité des imines Y ou I (adsorbées ou non) vis-à-vis des amines et sur les possibilités d'évolution de l'adduct intermédiaire :



La gendiamine G n'est jamais décelable analytiquement dans le mélange réactionnel :

- soit qu'elle n'est pas stable en phase désorbée, ce qui est, à de rares exceptions près, la règle pour les gendiamines dont les atomes d'azote ne sont pas totalement substitués^{21,2}

- soit encore que son existence à l'état plus ou moins stable et ses possibilités d'évolution soient limitées à la phase adsorbée lorsqu'elle est générée en présence d'un catalyseur. Il faut souligner que, lorsque VON BRAUN a proposé initialement la gemdiamine comme intermédiaire de secondarisation (1923), la nécessité de liaison chimique substrat-catalyseur (concept de chimisorption) n'était pas clairement établie (Postulat de Taylor 1933).

Le problème de l'adsorption ou de la non adsorption de l'imine N substituée I se pose clairement car I est une espèce stable en phase fluide, pouvant atteindre des concentrations importantes. Pour l'imine non substituée Y, le problème est un peu différent puisque cette imine ne peut pas s'accumuler dans la phase fluide sous peine de polymérisation rapide (cf. la formation de trimères d'imine par action de NH_3 sur I -Chapitre I-). L'imine Y reste adsorbée sur le catalyseur, ou se fait piéger par les amines dès sa désorption (état désorbé quasi stationnaire de niveau très faible).

Quoi qu'il en soit, une imine adsorbée conduira, par réaction sur une amine, à une gemdiamine G adsorbée.

Une imine désorbée donnera, elle, une gemdiamine désorbée dont les possibilités d'évolution sont sans doute différentes.

Que sont exactement les intermédiaires gemdiamines ?

Comment se forment-ils ?

Quelles sont leurs possibilités d'évolution (avec ou sans catalyseur d'hydrogénation) ?

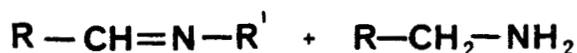
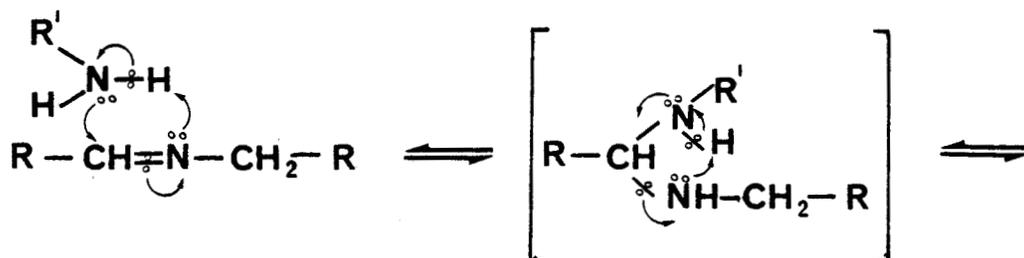
Autant de questions auxquelles nous allons tenter de répondre à la lumière de nos résultats expérimentaux en respectant le principe d'économie des hypothèses et en recherchant l'unicité de mécanisme hydrogénation des nitriles/transalkylation des amines.

Nous envisageons successivement :

- la formation des gemdiamines et la réaction inverse d'élimination,
- les autres réactions que peuvent subir ces espèces, parmi lesquelles :
 - . des réactions résultant de la permutation de l'atome d'azote adsorbé,
 - . des réactions de substitution nucléophile intramoléculaire,
 - . des réactions d'hydrogénolyse de liaison C-N.

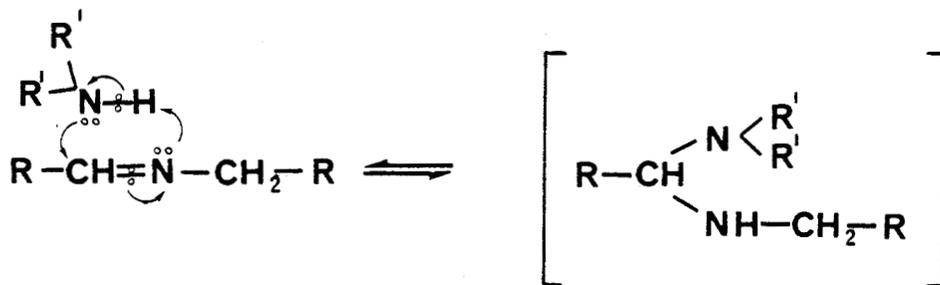
I - FORMATION - ELIMINATION -

- En phase fluide, hors la présence de tout catalyseur d'hydrogénation, l'intermédiaire gemdiamine apparaît comme nécessaire pour expliquer l'échange de la chaîne alkyle d'une imine avec celle d'une amine primaire (Voir Chapitre I = réaction de la décylamine sur la décylidène-propylamine).

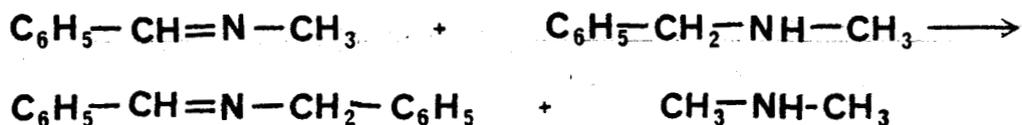


Dans cet exemple, l'échange de chaînes n'est possible que parce que l'amine entrante est primaire et qu'elle possède de ce fait deux atomes d'hydrogène sur l'azote.

Dans le cas d'une amine secondaire, aucune réaction ne peut être mise en évidence car la gemdiamine intermédiaire ne peut évoluer qu'en restituant les réactifs qui l'ont formée.



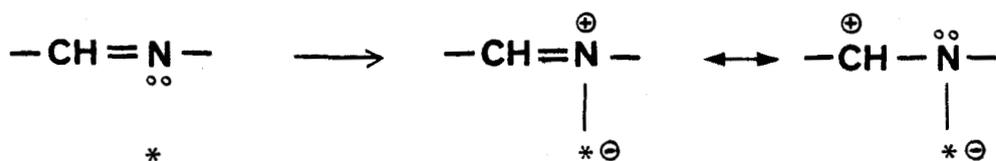
Signalons cependant que nous avons trouvé une exception dans la littérature²³. Il s'agit de :



réaction purement thermique au cours de laquelle ce n'est pas un proton mais une chaîne méthyle qui a été transférée d'un atome d'azote sur l'autre. Il est vrai que, dans ce cas, la conjugaison de l'imine produite et la volatilité de l'amine éliminée favorisent thermodynamiquement la réaction.

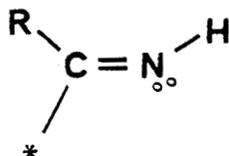
- Le même mécanisme se retrouve pour les imines (substituées ou non) adsorbées sur le catalyseur.

Si on admet qu'une imine adsorbée engage à un degré quelconque le doublet libre de son atome d'azote dans la (les) liaison(s) de coordinence avec le catalyseur.



L'adsorption de l'imine ne peut que renforcer le caractère électrophile du carbone fonctionnel.

On objectera cependant que d'autres types d'adsorption des imines peuvent intervenir comme par exemple le modèle d'adsorption dissociatif défendu par ORANSKAY et Coll.²⁴.



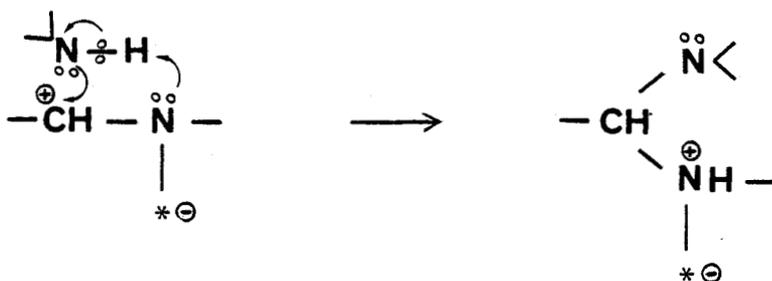
(nitrile en cours d'hydrogénation sur Pt observé par spectroscopie I.R.).

Du point de vue strictement chimique, une telle espèce adsorbée n'est que peu modifiée par rapport à la même molécule à l'état libre en phase fluide. Rien ne vient renforcer le caractère électrophile du carbone fonctionnel mais, hormis la gêne stérique introduite par la présence du catalyseur, rien ne vient non plus la contrecarrer.

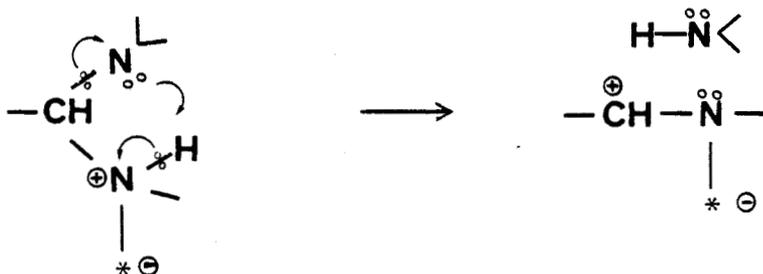
- Lors de son addition sur l'imine, l'amine est-elle ou non adsorbée ? On a peine à imaginer des espèces aussi volumineuses que les imines et amines grasses adsorbées sur des sites catalytiques voisins (pourquoi pas sur le même site ?) convenablement orientées pour permettre la réaction d'addition.

D'autre part, l'addition réclame le caractère nucléophile de l'amine. Ce caractère ne peut être que contrarié par l'adsorption qui mobilisera à un titre ou à un autre le doublet de l'azote. L'hypothèse de l'attaque d'une amine adsorbée sur une imine adsorbée semble donc assez peu vraisemblable.

La formation d'une gemdiamine adsorbée s'explique mieux par l'attaque d'une imine adsorbée par une amine venant de la phase fluide selon un mécanisme de type Rideal²⁵.



Cette formation est réversible :



Si on admet l'addition selon un mécanisme de type Rideal, on doit aussi admettre que l'amine éliminée est mise en liberté dans la phase fluide sans passer par l'état adsorbé (principe de microréversibilité).

Il faut remarquer que les deux azotes d'une gemdiamine adsorbée n'ont pas les mêmes propriétés : l'un d'eux (provenant de l'amine) possède un doublet libre "actif", l'autre adsorbé (provenant de l'imine) a déjà utilisé ce doublet pour se lier au site catalytique. Seul le premier est capable de récupérer un proton et en conséquence de redonner l'amine initiale. L'ensemble addition-élimination se solde par un bilan nul.

La réaction d'échange de chaîne alkyle, rapide sur l'imine désorbée, n'est pas possible directement sur l'imine adsorbée.

L'intermédiaire gemdiamine doit donc être capable d'évoluer par d'autres processus qui expliqueront la formation des autres produits.

II - PERMUTATION DES ATOMES D'AZOTE -

Nous avons déjà distingué dans la gemdiamine :

- L'atome d'azote plus ou moins impliqué dans l'adsorption qui provient de la partie imine adsorbée et qui ne dispose plus de l'entière liberté de son doublet électronique.
- L'atome d'azote "libre" provenant de la partie amine, qui n'est pas a priori lié par coordinence au catalyseur (mécanisme de Rideal) et qui a gardé sa réactivité vis-à-vis du proton.

La gemdiamine une fois formée, les deux atomes d'azote sont maintenant tous deux à proximité immédiate de la surface active et se trouvent en situation de compétition pour l'adsorption.

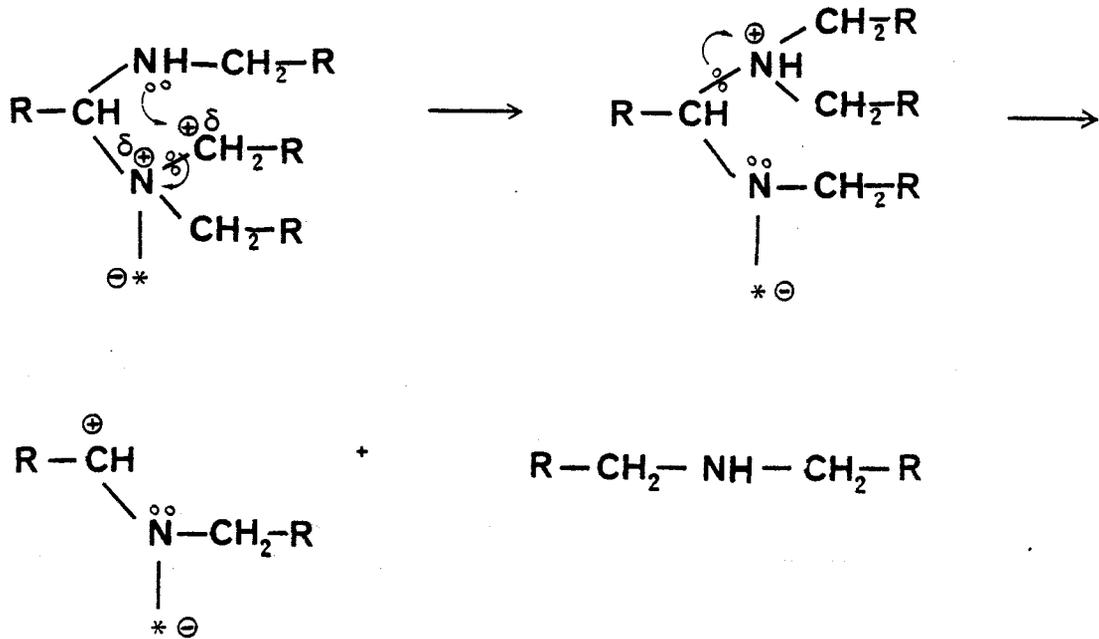


La permutation des atomes d'azote ouvre la voie à de nouveaux produits de réaction. Pour la réaction d'élimination par exemple, en notant N* l'atome d'azote adsorbé :

III - SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE INTRAMOLÉCULAIRE -

Certains faits expérimentaux, que nous discuterons un peu plus loin, imposent un troisième type d'évolution possible pour la gemdiamine adsorbée.

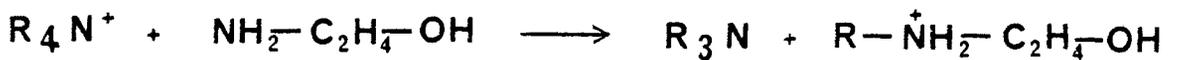
Il s'agit d'une réaction de substitution nucléophile intramoléculaire faisant appel à des propriétés électrophiles du carbone en α d'un azote tertiaire adsorbé.



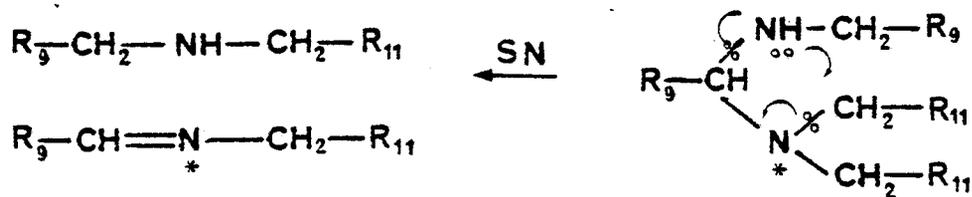
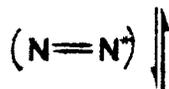
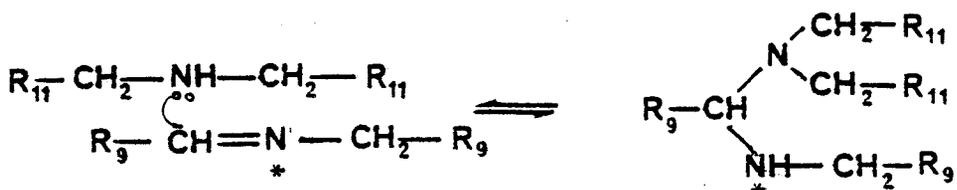
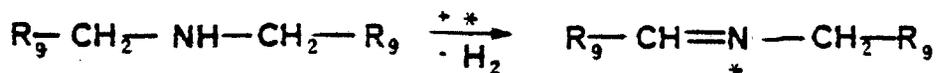
En fin de compte, c'est une chaîne alkyle qui est passée d'un azote sur l'autre et non plus un proton puisque l'azote adsorbé en est dépourvu.

Cette réaction suppose un caractère acido-basique marqué de la liaison catalyseur-substrat.

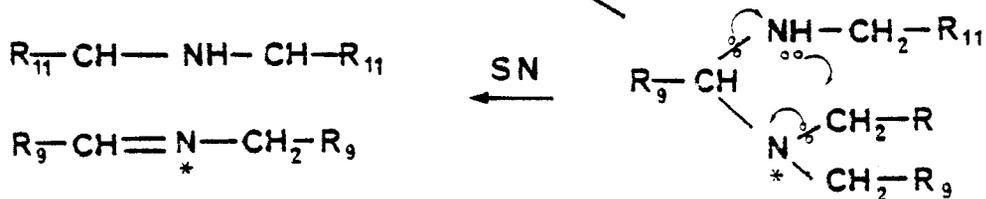
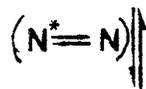
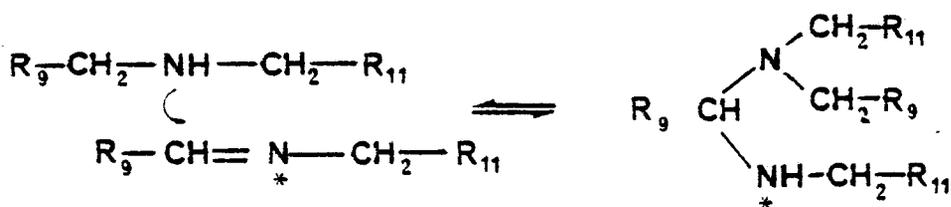
On trouve, dans la littérature^{23,26}, des exemples de réactions semblables en phase homogène :



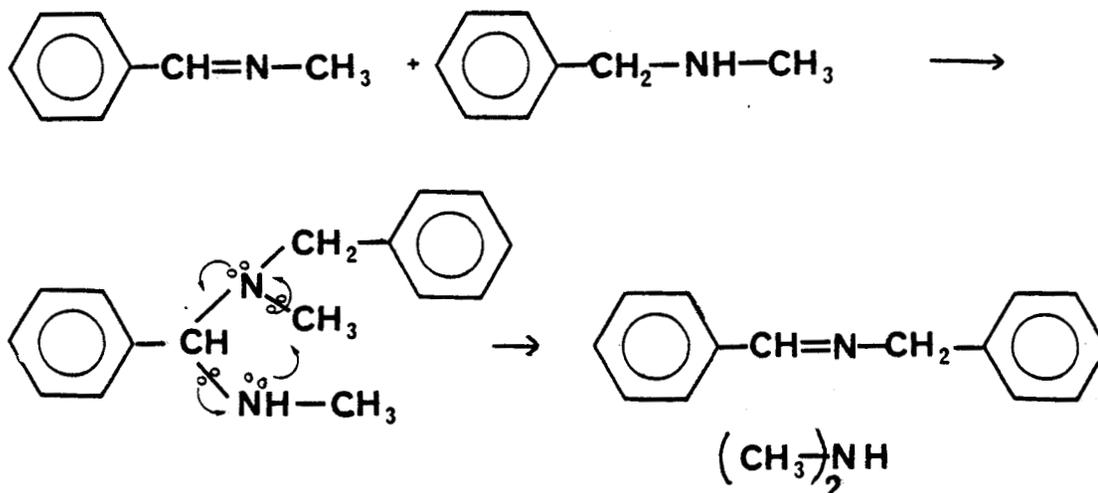
ou encore, exemple déjà cité plus haut, le transfert d'un groupe méthyle dans :



SCHEMA 1



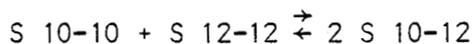
SCHEMA 2



sans qu'aucun catalyseur, semble-t-il, ne soit nécessaire.

Dans notre cas nous n'avons jamais observé d'échange entre imine N alkylée et amine secondaire en l'absence de catalyseur (cf. Chapitre I), ce qui montre que la substitution nucléophile interne n'intervient que sur la gendiamine adsorbée.

Seule la réaction de substitution nucléophile intramoléculaire (SN) succédant à une permutation des azotes permet d'expliquer la formation d'amine secondaire mixte par rencontre bimoléculaire de deux substrats secondaires :



Le mécanisme de cette réaction est illustré ci-contre (schéma I).

Remarquons en passant que la réaddition de S 10-12 formée sur l'imine I 10-12 adsorbée conduit à des gendiamines différentes des intermédiaires précédents et n'est pas à proprement parler la simple réaction inverse (schéma II).

Tout autre mécanisme de formation de S 10-12 à partir du mélange S 10-10 + S 12-12 implique à un certain moment la séparation des paires des chaînes et leur réappariement ultérieur.

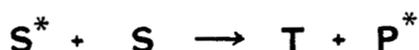
A moins de postuler, contre toute évidence, que l'échange de chaînes des amines secondaires passe par un autre mécanisme que leur tertiarisation, cette dernière procéderait alors obligatoirement selon le mécanisme α que nous avons pu infirmer au chapitre III.

A notre connaissance, une telle réaction de substitution nucléophile interne n'a jamais été proposée comme composante des réactions de transalkylation.

IV - HYDROGÉNOLYSE DES LIAISONS C-N -

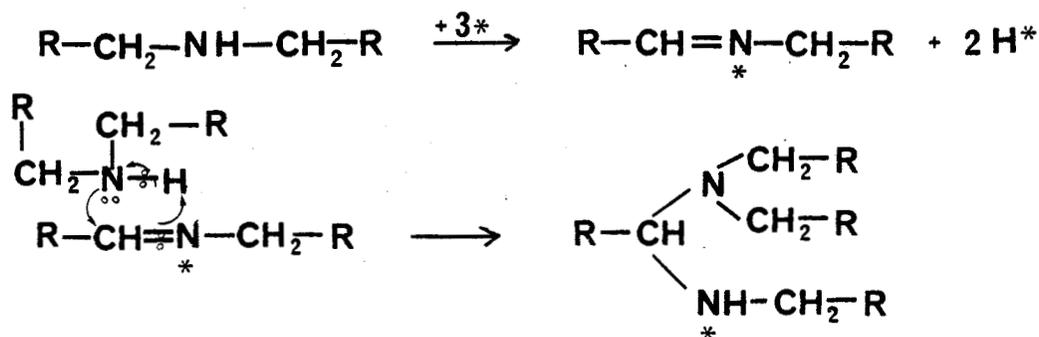
Aucune des réactions que nous avons écrites jusqu'à présent ne permet pas la formation d'amines tertiaires.

Des trois grands types de mécanismes de tertiarisation envisagés au chapitre III, c'est le mécanisme γ qui est le plus vraisemblable, compte tenu de l'évolution de la distribution des chaînes dans les amines tertiaires. Rappelons la stoechiométrie globale de ce mécanisme :

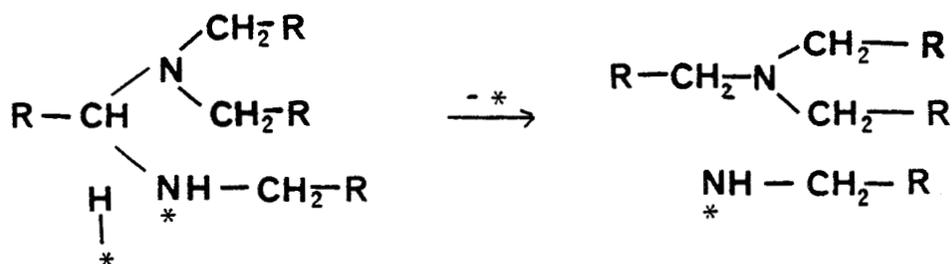


où S représente une entité secondaire (S ou I) adsorbée ou non.

On peut développer ce mécanisme en faisant apparaître le complexe adsorbé intermédiaire gemdiamine :



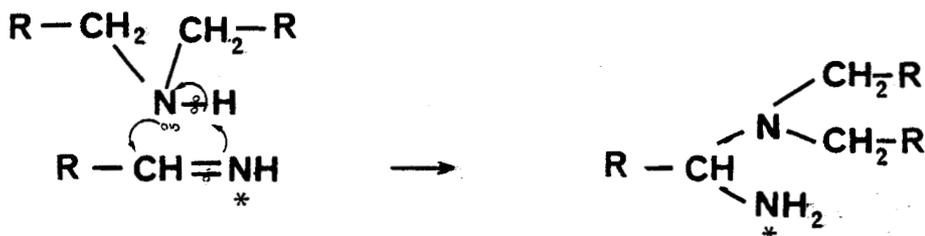
C'est à ce stade de la réaction que l'amine tertiaire peut être formée par coupure hydrogénante de la liaison C fonctionnel $-N^*$.



Le fragment primaire reste adsorbé sous la forme que nous symbolisons par $\text{NH} - \text{CH}_2 - \text{R}$, mais qui peut être une forme plus proche d'une imine Y^* adsorbée ou évoluer vers cette imine :



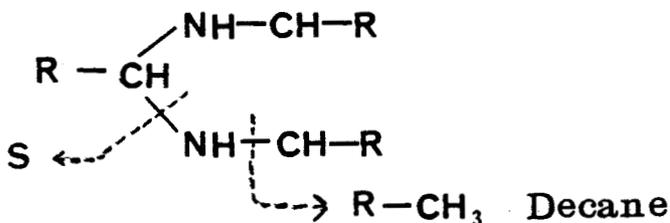
et qui réagira ultérieurement avec une autre molécule d'amine secondaire :



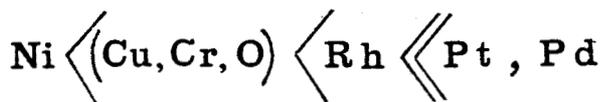
Cette dernière espèce, entre autres possibilités, peut à son tour être hydrogénolysée en NH_3 et amine tertiaire.

Il s'agit là du cours normal des réactions d'hydrogénolyse durant la transalkylation. La liaison C-N coupée est celle du carbone gemdiaminé.

On note cependant des exceptions sur platine : la formation de n Décane montre que la coupure hydrogénante peut être moins sélective. Par exemple :



Le pouvoir tertiarisant d'un catalyseur est directement lié à sa capacité de couper les liaisons C-N* des gemdiamines.



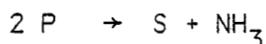
Puisqu'elles procèdent à partir du même intermédiaire adsorbé gemdiamine, il est tout à fait normal que tertiarisation (hydrogénolyse) et échange de chaînes entre amines secondaires (SN intramoléculaire) apparaissent cinétiquement comme des réactions parallèles. L'hydrogénolyse est lente vis-à-vis de la SN intramoléculaire (quatre fois plus lente), sans doute parce que nous opérons sous de faibles pressions d'hydrogène.

Il n'est pas certain, cependant, qu'une augmentation de la pression d'hydrogène favoriserait la formation d'amine tertiaire.

Deux cas sont à distinguer :

- On hydrogène un nitrile et assurément la pression de H₂ favorise l'hydrogénation rapide des intermédiaires insaturés et minimise les réactions de condensation .
- On transalkyle une amine : la pression d'hydrogène risque d'inhiber l'étape initiale de déshydrogénation de cette amine, mais elle améliore aussi les conditions d'hydrogénolyse.

Les réactions de transalkylation pure :



sont stoechiométriquement indépendantes de l'hydrogène. Elles nécessitent cependant, du point de vue mécanistique, des étapes de déshydrogénation et d'hydrogénation-hydrogénolyse. Il est bien hasardeux de préjuger de l'influence de la pression d'hydrogène sur leur cinétique sans en avoir fait l'étude expérimentale.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les réactions de condensation et de transalkylation des amines qui accompagnent l'hydrogénation des nitriles aliphatiques sur catalyseurs métalliques peuvent s'expliquer par un mécanisme passant par des intermédiaires gemdiamines adsorbés.

Une gemdiamine adsorbée peut évoluer de différentes manières :

- par élimination d'une amine,
- par permutation de l'atome d'azote adsorbé,
- par une substitution nucléophile intramoléculaire qui permet le passage d'une chaîne alkyle d'un atome d'azote sur l'autre,
- enfin, par des processus de coupure hydrogénante des liaisons C-N.

L'ensemble de nos observations expérimentales ne peut s'expliquer que par l'intervention simultanée de ces quatre réactions, chacune avec son poids propre, variable avec les conditions opératoires et la nature du catalyseur. La complexité du mécanisme global résulte de l'imbrication étroite de ces quatre types de processus.

L'importance des gemdiamines intermédiaires n'avait pas échappée à VON BRAUN, qui a proposé le premier mécanisme cohérent d'hydrogénation condensation des nitriles. Cet auteur proposait déjà les voies d'évolution par élimination et par coupure hydrogénante.

Plus récemment, LASPEYRES mettait en évidence une réaction d'échange de chaîne s'expliquant elle-même par la succession de processus de condensation et d'élimination.

Notre contribution personnelle à la compréhension du mécanisme ne dément aucun des résultats antérieurs. Bien au contraire, elle les précise et les complète, en montrant la nécessité de l'échange des atomes d'azote adsorbés et en introduisant le processus nouveau de substitution nucléophile intramoléculaire.

QUATRIEME PARTIE

CHAPITRE I

ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES

I - GARNISSAGE ET COLONNE -

Le garnissage se compose de Chromosorb W (NAW) imprégné de Carbowax 20 M (7,5% en poids) et de Potasse (7,5% en poids). La potasse assure la basicité du support chromosorb en vue du dosage des amines.

Le support chromosorb est imprégné par une solution méthanolique de KOH et de carbowax 20 M. L'addition de 60 cm³ de solution sur 30g de support se fait lentement, tout en agitant doucement. Le mélange homogénéisé devient pâteux. On termine l'évaporation complète du solvant dans une étuve à 70°C. Le mélange sec est tamisé. La partie retenue pour la confection de la colonne correspond à des ouvertures de mailles de 0,100 à 0,080 mm (module 20 et 21 norme AFNOR).

La colonne déjà formée est remplie par aspiration à l'aide d'une pompe à palette. L'intensité du vide est augmentée au fur et à mesure du remplissage. La méthode permet d'éviter une trop grande dispersion de la taille des grains du support (brisures des grains à l'évaporateur rotatif ou lors du remplissage de la colonne par tassement sous vibrations).

Le conditionnement se fait en deux temps ; une heure à 100°C puis une nuit à 220°C (température maximum d'utilisation de la phase stationnaire) avec un débit de gaz porteur (N₂) correspondant à nos conditions d'analyses.

II - CONDITIONS OPÉRATOIRES -

- Colonne : Longueur 2,50 m
Diamètre intérieur 1/8 pouce
3,6g de support imprégné
- Programmation du four : (palier à 120°C pendant 3 mn , montée 20°C/mn, durée 5 mn, arrêt 220°C).
- Température de l'injecteur : 230°C
- Température du détecteur : 230°C
- Pression d'entrée du gaz porteur : 1,3 Bar réglé à 120°C (montée à 1,65 Bar durant la programmation)
- Volume injecté : 0,1 µl

III - TEMPS DE RÉTENTION (EN SECONDES) -

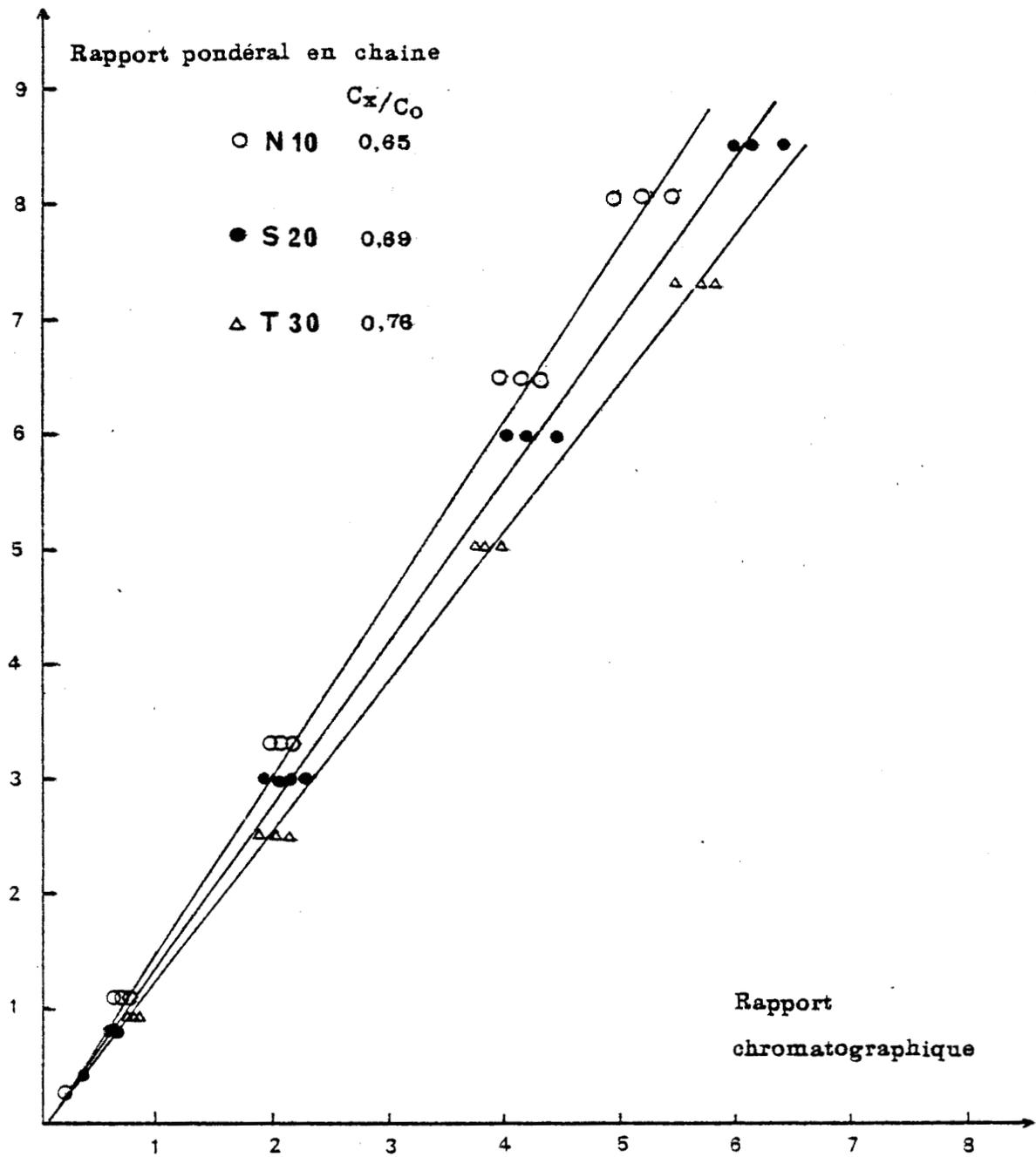
<u>Décane</u> : 52		<u>Trans décaline</u> : 58
<u>P 10</u> : 118		<u>P 12</u> : 171
<u>N 10</u> : 185		<u>N 12</u> : 253
<u>I 10-10</u> : 538	<u>I 10/12</u> : 741	<u>I 12-12</u> : 1083
<u>S 10-10</u> : 565	<u>S 10-12</u> : 782	<u>S 12-12</u> : 1122
<u>T 30</u> : 1354	<u>T 32</u> : 1907	<u>T 34</u> : 2802
		<u>T 36</u> : 4220

IV - COEFFICIENTS D'ÉTALONNAGE -

La réponse du détecteur à ionisation de flamme est proportionnelle à la masse de carboné élué. L'aire du pic est assimilée au produit hauteur par temps de rétention. Le coefficient d'étalonnage à introduire doit donc tenir compte à la fois de la réponse spécifique de l'hétéroatome N et de l'approximation faite sur l'aire géométrique du pic.

Par convention, on attribue le coefficient de réponse $C_0 = 1$ à la décylamine, référence commune repérée ci-après par les variables indicées 0.

Le coefficient d'étalonnage C_x correspondant à un composé X (indice x) est déterminé par analyse d'une série de 5 mélanges binaires (X + décylamine) confectionnés par pesée des corps purs. Il est tiré de l'équation :



DROITES D'ETALONNAGE POUR LA SERIE DECYLIQUE

FIGURE 29



$$\frac{m_o \cdot n_o \cdot M_x}{m_x \cdot n_x \cdot M_o} = \frac{C_o}{C_x} \frac{h_o t_o}{h_x t_x}$$

où m_i = masse connue par pesée

M_i = masse molaire

n_i = nombre de chaîne alkyle par molécule (entier 1, 2 ou 3) ..

h_i = hauteur du pic

t_i = temps de rétention

et dont le premier membre représente le rapport pondéral en chaînes :

$$\frac{\text{nombre de chaînes décyle dans P 10}}{\text{nombre de chaînes alkyle 10 ou 12 dans X}}$$

et le second, le rapport des aires de pics (rapport chromatographique) corrigé du rapport d'étalonnage C_o/C_x . Le rapport C_o/C_x est tiré par regression linéaire de la droite.

rapport pondéral en chaînes = f(rapport chromatographique)

Trois exemples pratiques sont montrés à la figure 29. Dans le cas où on ne dispose pas du corps X à l'état pur, la détermination de C_x peut se faire par interpolation (cas des amines mixtes), par exemple pour X = S 10-12 :

$$C_x = \frac{C S 24 + C S 20}{2}$$

Aucune imine I n'étant disponible à l'état rigoureusement pur, les imines ont fait l'objet d'aucun étalonnage, ce qui revient à leur attribuer un coefficient $C_x = 1$. Il faut remarquer que ceci n'entraîne aucune perturbation majeure dans les résultats d'analyse.

Le tableau ci-après résume les valeurs des coefficients trouvés.

:	:	:	:
: P 10 : 1	: N 10 : 0,65	: S 10-10 : 0,69:	: T 30 : 0,76 :
:	:	: I 10-10 : 1	:
:	:	:	: T 32 : 0,83 :
:	:	: S 10-12 : 0,59:	:
:	:	: I 10-12 : 1	:
:	:	:	: T 34 : 0,89 :
: P 12 : 0,90	: N 12 : 0,77	: S 12-12 : 0,48:	:
:	:	: I 12-12 : 1	: T 36 : 0,96 :
:	:	:	:
:	:	:	:

CHAPITRE II

PRODUITS ET PRÉPARATIONS

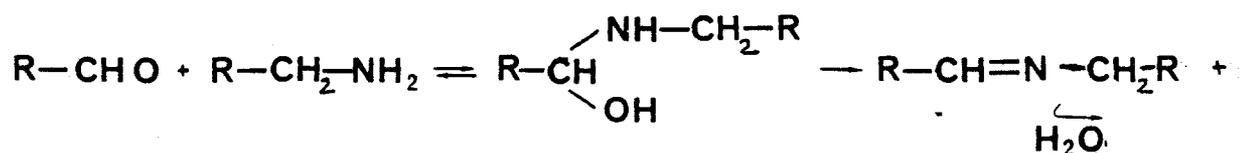
I - HYDROCARBURES -

La plupart des produits utilisés sont commerciaux.

- SOLVANT : Le solvant utilisé est la Trans décaline MERK rectifiée (Eb 760 = 188°C) et séchée sur tamis moléculaire 4 Å.
- AMINES PRIMAIRES : La Décylamine est fournie par MERK, la Dodécylamine par PROCHINOR.
- NITRILES : Le Décane nitrile est fourni par FLUKA, le Dodécane nitrile par ALDRICH. Les nitriles sont rectifiés et séchés sur tamis moléculaire 4 Å.
- AMINES SECONDAIRES : La Didécylamine et la Didodécylamine sont fournies par PROCHINOR.
- AMINES TERTIAIRES : La Tri(n)écylamine est fournie par SOCHIBO. La Tri(n)Dodécylamine est fournie par EASTMAN KODAK.

II - SYNTHÈSE DES IMINES -

La méthode de synthèse des imines est inspirée de celle de TIOLLAIS²⁷:



On ajoute doucement l'aldéhyde sur l'amine primaire à température ambiante. Dans notre exemple, la réaction est très peu exothermique. Un solide blanc se forme au fur et à mesure de l'addition (sans doute l'aminoalcool intermédiaire). Il tend à s'accumuler si bien, qu'à la fin de l'addition un léger chauffage est nécessaire pour le décomposer.

Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, l'eau décante (dans le cas de l'addition de la Décylamine sur le Décanal, le phénomène est très lent). Le mélange réactionnel est séché sur KOH puis sur de la baryte anhydre pendant une nuit pour déplacer complètement l'équilibre de formation de l'imine. Celle-ci est distillée sous vide et conservée au congélateur.

A - PROPYL DECYLIDENE IMINE -

La réaction se fait sur des quantités égales au quart de mole (rapport stoechiométrique). 39,1g de Décanal sont ajoutés doucement à 14,8g de Propylamine. A la fin de l'addition, une partie de l'eau est éliminée dans une ampoule à décanter. Le mélange est séché (KOH puis baryte), puis distillé.

Rdt. = 65% Eb₁₄ = 115°C d_{19°C} = 0,792

- Spectre infra-rouge :

$\nu_{C=N} = 1670 \text{ cm}^{-1}$ aigue et intense

$\nu_{(CH_2)_n} = 718 \text{ cm}^{-1}$ aigue

$n \geq 4$

B - DECYL DECYLIDENE IMINE -

La réaction se fait sur des quantités égales au dixième de mole, soit 15,6g de Décanal ajoutés à 15,7g de Décylamine. A la fin de l'addition et après redissolution complète de l'amino alcool, le mélange réactionnel est séché puis distillé.

Rdt. = 59% Eb_{0,7} = 163-165°C d_{20°} = 0,787

- Spectre infra-rouge :

$\nu_{C=N} = 1670 \text{ cm}^{-1}$ aigue et intense

$\nu_{(CH_2)_n} = 718 \text{ cm}^{-1}$ aigue

$n \geq 4$

Remarque : Le résidu de distillation révèle à la chromatographie un grand nombre d'espèces lourdes (masses moléculaires estimées en C 30) coïncidant avec les espèces lourdes formées sur chromite de cuivre (voir page 24).

III - NICKEL DE RANEY W4 -

Dans un bécher de 1 l, 63,3g de soude sont dissous dans 250 cm³ d'eau, après refroidissement de cette solution, 50g d'alliage de Raney (Ni-Al) PROLABO sont ajoutés par petites portions.

Le milieu réactionnel doit être agité et sa température maintenue en-dessous de 25°C. On laisse reposer une nuit en chauffant légèrement, on ajoute deux fois de l'eau jusqu'au volume d'origine pour disperser le catalyseur. Le liquide surnageant est éliminé par siphonage.

Le lavage du Nickel de Raney jusqu'à neutralité des eaux de lavage est très long (30 fois). Le transfert dans un solvant organique se fait par l'intermédiaire de l'alcool à 95°C, puis de l'alcool absolu. Le dernier intermédiaire est le cyclohexane qui permet l'élimination de l'alcool sans consommer une trop grande quantité de Trans Décaline.

Le caractère pyrophorique du catalyseur oblige à le stocker en suspension sous cyclohexane. Ce catalyseur est utilisé plusieurs mois après sa préparation lorsque ses propriétés sont stabilisées.

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

- 1 G. MIGNONAC
C.R. Acad. Sci. 171, 114 (1920).
- 2 J. VON BRAUN, G. BLESSING et F. ZOBEL
Ber. 56B, 1988 (1923).
- 3 G. MIGNONAC
Ann. de Chim. 8, 225 (1934).
- 4 R. JUDAY et M. ADKINS
J. amer. Chem. Soc. 77, 4559 (1955).
- 5 P. RYLANDER et L. HASBROUCK
Engelhard. Ind. 11, 19 (1970).
- 6 M. LASPEYRES
Thèse de Spécialité, Lille, n° 620 (1976).
- 7 G. RUSSO et A. DI LORENZO
La Chimica e l'Industria 7, 697 (1967).
- 8 M. TASHIRO, S. MITSUNO et M. ITO
Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, 7, 567 (1967).
- 9 J. TRACEY, G. DUFAU, M. PECQUE et Coll.
Travaux non publiés, Lille.
- 10 J.E. GERMAIN
Catalyse Hétérogène, Dunod Editeur, Paris (1959).
- 11 M. LASPEYRES
D.E.A., Lille (1974).

- 12 A.A. PAVLIC et M. ADKINS
J. amer. Chem. Soc. 68, 1471 (1946).
- 13 F.A. VAN DENHEUVEL
Anal. 28, 362 (1956).
- 14 D.W. VAN KREVELEN et M.A.G. CHERMIN
Chem. Eng. Sci. 1, 66 (1951).
- 15 O. JANZ
Thermodynamic Properties of Organic Compounds, Academic Press, New-York and London (1967).
- 16 F.S. ADJAKLY
Thèse de Docteur Ingénieur, Lille, n° 184 (1976).
- 17 D. DEMARCO
Thèse de Spécialité, Lille, n° 748 (1979).
- 18 R. TIOLLAIS
C.R. Acad. Sci. 236, 1798 (1953).
- 19 P. RYLANDER, L. HASBROUCK et I. KARPENTO
Ann. N.Y. Acad. Sciences, 214, 100 (1973).
- 20 G.C. BOND
Catalysis by Metals, Academic Press, New-York and London (1962).
- 21 H. ZONDLER et W. PFLEIDERER
Helv. 58, 2247 (1975).
- 22 Y. LE FLOC'H, J.M. MORVAN et A. BRAULT
Bull. Soc. Chim. France, II 157 (1980).
- 23 N. YOSHIMURA, I. MORITANI, T. SHINAMURA et S.I. MURASHI
J. amer. Chem. Soc. 95, 3038 (1973).
- 24 O.M. ORANSKAYA, V.N. FILIMONOV et Ya. E. SHMULYAKOVSKII
Kinet. Katal. 11, 727 (1970).
- 25 E.K. RIDEAL
Chemistry and Industry 62, 335 (1943).
- 26 F. HÜNIG et J. BARON
Chem. Ber. 90, 403 (1957).
- 27 R. TIOLLAIS
Bull. Soc. Chim. France 708 (1947).

T A B L E D E S M A T I E R E S

	<u>PAGE</u>
I N T R O D U C T I O N.....	1
<u>PREMIERE PARTIE</u> : METHODE EXPERIMENTALE ET ANALYTIQUE.....	8
I - APPAREILLAGE.....	9
II - CATALYSEURS.....	10
III - PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	10
IV - ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES.....	11
V - PRÉSENTATION, EXPLOITATION DES RÉSULTATS.....	12
A - NOMENCLATURE.....	12
B - POURCENTAGES EN CHAINE.....	13
 <u>DEUXIEME PARTIE</u> : RESULTATS	
<u>CHAPITRE I</u> : COMPLÉMENTS SUR LA RÉACTION HOMOGENE D'ÉCHANGE DE CHAINES.....	14
I - MISE EN ÉVIDENCE DANS LES HYDROGÉNATIONS CROISÉES.....	14
II - LA RÉACTION A LIEU DANS LE CHROMATOGRAPHE.....	15
III - LA RÉACTION A NÉANMOINS LIEU À FROID.....	16
IV - ECHANGE AVEC L'AMMONIAC ET LES AMINES SECONDAIRES.....	17
V - DISCUSSION, CONCLUSION.....	18

<u>CHAPITRE II</u> : HYDROGÉNATION DES NITRILES SUR DIFFÉRENTS CATALYSEURS.....	20
I - INTRODUCTION.....	20
II - NICKEL DE RANEY.....	22
III - CHROMITE DE CUIVRE.....	23
IV - RHODIUM SUR CHARBON.....	25
V - PLATINE SUR CHARBON.....	26
VI - PLATINE SUR SILICE.....	28
VII - PALLADIUM SUR CHARBON.....	30
VIII - DISCUSSION ET CONCLUSION.....	31
 <u>CHAPITRE II</u> : RÉACTIONS DE TERTIARISATION SUR Pd/C.....	 35
I - INTRODUCTION.....	35
II - HYDROGÉNATION D'UN NITRILE EN PRÉSENCE D'AMINE SECONDAIRE.....	36
A - HYDROGENATION EN SERIE ISOLOGUE.....	36
B - HYDROGENATION CROISEE.....	37
III - TRANSALKYLATION DES AMINES SECONDAIRES.....	38
A - ANALYSE DES MELANGES AMINES SECONDAIRES ET TERTIAIRES.....	39
B - ECHANGE DE CHAINES ENTRE AMINES SECONDAIRES.....	41
C - VITESSES COMPAREES DE SECONDARISATION ET DE TERTIARISATION.....	42
D - REPARTITION DES CHAINES DANS LES AMINES TERTIAIRES.....	43
a) Distribution finale.....	43
b) Distribution initiale.....	44
IV - DISCUSSION, CONCLUSION.....	48

.../...

	<u>PAGE</u>
<u>TROISIEME PARTIE</u>	51
DISCUSSION GÉNÉRALE.....	52
I - FORMATION, ELIMINATION.....	54
II - PERMUTATION DES ATOMES D'AZOTE.....	57
III - SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE INTRAMOLÉCULAIRE.....	59
IV - HYDROGÉNOLYSE DES LIAISONS C-N.....	61
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	64
<u>QUATRIEME PARTIE</u>	66
<u>CHAPITRE I</u> : ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES.....	67
I - GARNISSAGE ET COLONNE.....	67
II - CONDITIONS OPÉRATOIRES.....	68
III - TEMPS DE RÉTENTION.....	68
IV - COEFFICIENTS D'ÉTALONNAGE.....	68
<u>CHAPITRE II</u> : PRODUITS ET PRÉPARATIONS.....	70
I - HYDROCARBURES.....	70
II - SYNTHÈSE DES IMINES.....	70
A - PROPYL DECYLIDENE IMINE.....	71
B - DECYL DECYLIDENE IMINE.....	71
III - NICKEL DE RANEY W4.....	72
BIBLIOGRAPHIE.....	73

